

N° d'ordre : 2895

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**  
**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

par Sandrine THIBAUD-DARTIGUES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : CHIMIE DES POLYMERES

\*\*\*\*\*

**SUPPORTS POLYMERES SOLUBLES : UNE APPROCHE DE  
L'INFLUENCE DE LA CHAÎNE SUR LA REACTIVITE  
D'HYDROGENOSTANNANES**

\*\*\*\*\*

Soutenue le 8 décembre 2004

Après avis de : **MM.** S. ZARD, Directeur de Recherche CNRS  
B. AMEDURI, Directeur de Recherche CNRS

*Rapporteurs*

Devant la commission d'examen formée de :

**MM.** T. TOUPANCE, Professeur à l'Université de Bordeaux I  
A. SOUM, Professeur à l'Université de Bordeaux I  
S. ZARD, Directeur de Recherche CNRS  
B. AMEDURI, Directeur de Recherche CNRS  
B. MAILLARD, Directeur de Recherche au CNRS  
**MME** L. MOINE, Chargée de Recherche CNRS

*Président  
Rapporteur  
Examineurs*

- 2004 -



*A mon époux Frédéric,*

*à ma fille Marie,*

*à mes parents,*

*à tous ceux qui me sont chers.*



# Remerciements

*J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique de Bordeaux. Je tiens à remercier Monsieur **J.P. Desvergne**, directeur actuel du LCOO de m'avoir accueillie pendant ces trois années.*

*Je remercie vivement Monsieur **B. Améduri**, directeur de recherche au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Monsieur **S. Z. Zard**, directeur de recherche au Laboratoire de Synthèse Organique de l'Ecole Polytechnique m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, je tiens à lui adresser mes sincères remerciements.*

*Le Professeur **T. Toupance** du LCOO a bien voulu juger cette étude, je le remercie pour l'intérêt qu'il y a porté et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Que Le Professeur **A. Soum** du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Physique de Bordeaux trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur **B. Maillard**, directeur de recherche au LCOO de Bordeaux et Madame **L. Moine**, chargée de recherche dans ce même laboratoire, qui ont dirigé ce travail et m'ont fait bénéficier de leurs larges compétences scientifiques. Travailler avec eux fut un grand plaisir et une expérience très enrichissante. Je tiens à leur exprimer ma sincère reconnaissance.*

*Je tiens à remercier également **J.C Lartigue** et **M. Pétraud** du CESAMO pour les caractérisations RMN des polymères, le LCPO pour m'avoir prêtée le matériel nécessaire*

*afin de réaliser les mesures viscosimétriques de ces polymères, **O. Babot** du LCOO qui a réalisée les analyses thermiques ainsi que **Marc Birot** et **Fabrice Forlini** pour m'avoir aidé à résoudre les quelques difficultés informatiques que j'ai pu rencontrer...*

*Que toutes les personnes du groupe matériaux du LCOO trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'esprit de travail dans la bonne humeur qu'ils ont créé au cours de ces trois années.*

*Je tiens à remercier particulièrement **Marie Degueil** pour sa constante sollicitude et son aide amicale qui m'ont permis d'avancer dans mon travail et pour m'avoir soutenue moralement tout au long des ces trois années et surtout à la fin...Je n'oublie pas non plus le soutien d'**Odile Babot** et de **Marie-Claude Rasle**. Je garde un bon souvenir de nos nombreuses discussions. Ces moments ont largement contribué à créer une ambiance de travail agréable...*

*Il y a encore de nombreuses personnes que je remercie pour tous les moments que nous avons passé ensemble : **Gaëlle, Pascal, Svetlana, Laurent, Marie-Thérèse, Olivier, Mélanie, Hicham, Mervyn...***

*Que le Professeur **I. Ando** de l'Institut de Technologie de Tokyo, qui m'a accueilli au sein de son équipe pendant deux mois, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie tout particulièrement **Frédéric**, mon mari, pour ses encouragements et son soutien tout au long de mes études. Je lui dois une partie de ce que je suis aujourd'hui...Je n'oublie pas notre petite **Marie** qui « a subit » l'écriture de ce manuscrit. Merci à tous les deux pour le soutien morale que vous m'avez apportée au cours de cette période un peu difficile.*

## Sigles et abréviations

PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PRTA	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome Plus connu sous son nom anglais ATRP
TRAF	Transfert réversible par addition/fragmentation Plus connu sous son nom anglais RAFT
P4VP	Poly(4-vinylpyridine)
PCV	Poly(chlorure de vinyle)
PS	Polystyrène
PE	Polyéthylène
PEG	Poly(éthylèneglycol)
PEI	Poly(éthylèneimine)
PAAM	Polyacrylamide
PVam	Poly(vinylamine)
PVNF	Poly(N-vinyl-formamide)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
p-GMA	Poly(glycidylméthacrylate)
PI	Polyisoprène
$\beta$ -CD	$\beta$ -cyclodextrine
ADN	Acide désoxyribonucléique
PPY	Pyrrolidinopyridine
TEDETA	N,N,N',N'-tétraéthyl-diéthylène-triamine
PMDETA	Pentaméthyl-diéthylène-triamine
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
AIBN	Azo-bis-isobutyronitrile
EA	Ethanolamine
CN	Cyclohexamine
HAN	Hexaméthylamine
BZA	Benzylamine
4H4MB	4-hydroxy-4'-méthoxybiphényle

MMA	Méthacrylate de méthyle
CMP	Carboxyméthylpullulane
DVB	Divinylbenzène
BVPB	Bis-1-4-(4-vinylphénoxy)but-2-ène
R	Alkyle
Bu	Butyle
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DCB	Dichlorobenzène
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultraviolet
RX	Rayon X
IR	Infrarouge
RMN	Résonance magnétique nucléaire
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
DDL	Diffusion de la lumière
DSC	Analyse microcalorimétrique différentielle
DP <sub>n</sub>	Degré de polymérisation
CPG	Chromatographie phase gazeuse
C*	Concentration critique d'enchevêtrement
D	Coefficient de diffusion
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse

# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b>	<b>15</b>
<b>PARTIE I GENERALITES</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre 1 : Effets des supports polymère solubles sur la réactivité de fonctions greffées.</b>	<b>21</b>
I - Morphologie de la macromolécule	21
I-1) La conformation.	21
I-2) Le solvant	23
I-2-1) Influence de la compacité de la pelote statistique	23
I-2-2) Changement et évolution de la conformation	24
I-3) La tacticité	26
II - Influence de la chaîne sur les fonctions réactives	27
II-1) La gêne stérique	27
II-1-1) Structure linéaire	27
II-1-2) Structure ramifiée	30
II-1-3) Incorporation d'un bras espaceur	32
II-2) Le microenvironnement	34
III - Influence des groupes voisins	39
III-1) Les interactions	39
III-1-1) Interactions électrostatiques	39
III-1-2) Interactions hydrophobes	41
III-2) Les effets stériques	43
IV - Etude des propriétés de polymères chimiquement modifiés : influence des groupes latéraux	45
IV-1) Changement de solubilité	45
IV-2) Changement de conformation induit par les groupements latéraux	46
IV-2-1) Interactions hydrophobes	46
IV-2-2) Liaisons hydrogène	48
IV-2-3) Interactions aromatiques	50
IV-3) Influence des groupes latéraux sur la température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> )	55
V - Conclusion	57
<b>Chapitre 2 : Les polymérisations radicalaires contrôlées</b>	<b>59</b>
I - Le principe	59
II - Les principaux systèmes	60
II-1) Utilisation de radicaux stables	60
II-2) Transfert Réversible par Addition/Fragmentation (TRAF)	61
II-3) Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (PRTA)	61

III - La PRTA”	62
III-1) L’amorceur	64
III-2) Le complexe métal de transition/ligand	65
III-3) Le monomère	65
III-4) Le solvant	66
III-5) La température et le temps de réaction	66
IV - Détermination expérimentale des rapports de réactivité	66
V - Conclusion	70
<b>Chapitre 3 : Les hydrures stanniques en synthèse organique</b>	<b>71</b>
I - Les réactifs supportés	71
I-1) Les supports insolubles ”	72
I-2) Les supports solubles	73
II - Les hydrures d’étain supportés	73
II-1) Les hydrures d’étain supportés sur polymères insolubles	73
II-2) Les hydrures d’étain supportés sur polymères solubles	81
III - Conclusion	82
<b>PARTIE II   SYNTHESE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE COPOLYMERES</b>	
<b>STYRENE/ACETOXYSTYRENE</b>	<b>83</b>
I - Copolymères linéaires styrène/acétoxystyrène	85
I-1) Etude cinétique	86
I-2) Synthèse et caractérisation de copolymères	87
I-2-1) Caractérisation des copolymères par CES	88
I-2-2) Détermination de la proportion des unités monomères acétoxystyrène	88
I-2-3) Détermination de la distribution des unités monomères acétoxystyrène	89
II - Greffage des fonctions hydrogénostannanes	93
II-1) Poly(styrène-co-4-prop-2-ényloxystyrène)	93
II-1-1) Synthèse	93
II-1-2) Caractérisation	94
II-2) Poly(styrène-co-4-[3-(chlorodibutylstannyl)-propanoxy]-styrène)	97
II-2-1) Synthèse	98
II-2-2) Caractérisation	99
II-2-3) Poly(styrène-co-4-[3-(méthyldibutylstannyl)-propanoxy]-styrène)	101
II-3) Poly(styrène-co-4[3-(dibutylstannyl)-propanoxy]styrène)	103
II-3-1) Synthèse	103
II-3-2) Caractérisation	104
III - Conclusion	107

**PARTIE III ETUDE DE LA REACTION DE CYCLISATION DU 6-BROMOHEX-1-ENE PAR DES FONCTIONS HYDRURE D'ETAIN SUPPORTEES SUR POLYMERES SOLUBLES** **109**

I - Réduction du 6-bromohex-1-ène par Bu <sub>3</sub> SnH	111
I-1) Etude théorique de la réduction	113
I-1-1) Disparition du dérivé bromé	113
I-1-2) Formation des carbures	116
I-2) Etude expérimentale de la réduction	118
I-2-1) Cinétique de disparition du 6-bromohex-1-ène	120
I-2-2) Cinétique de formation des carbures	123
II - Réduction du 6-bromohex-1-ène par un hydrure d'étain supporté sur des chaînes polymère de masses molaires différentes	124
II-1) Cinétique de disparition du 6-bromohex-1-ène	128
II-2) Cinétique de formation des carbures	134
III - Réduction du 6-bromohex-1-ène par un hydrure d'étain supporté sur des chaînes polymère ayant des taux de fonctionnalisation différents	136
III-1) Cinétique de disparition du 6-bromohex-1-ène	138
III-2) Cinétique de formation des carbures	140
IV - Conclusion	141

**PARTIE IV CORRELATION ENTRE LA STRUCTURE DU SUPPORT MACROMOLECULAIRE ET LA REACTIVITE DES HYDROGENOSTANNANES SUPPORTES** **143**

I - Propriétés en solution des supports polymère	146
I-1) Polymères « allyle »	146
I-1-1) Détermination de la viscosité intrinsèque par capillarité	146
I-1-2) Etude par chromatographie d'exclusion stérique triple détection (CES <sup>3</sup> )	148
I-2) Etude des polymères « stanniques »	149
I-2-1) Etude des polymères –SnMe	150
I-2-2) Etude viscosimétrique des polymères–SnCl par capillarité	153
I-2-3) Etude par DSC des polymères allyliques et « stanniques »	156
I-2-4) Etude par résonance magnétique nucléaire des polymères « stanniques »	157
II - Corrélation entre le comportement des supports en solution et la réactivité des hydrures stanniques supportés	162
II-1) Influence de la longueur de chaîne	162
II-2) Influence du taux de fonctionnalisation	169
III - Conclusion	173

**CONCLUSION** **175**

<b>PARTIE V</b>	<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>179</b>
I - Synthèse et modification chimique des supports polymère P1 à P6		181
I-1) Polymérisations		181
I-1-1) Polymérisation par PRTA		181
I-2) Modification chimique du copolymère		184
I-2-1) Synthèse du poly(styrène-co-4-prop-2-enyloxystyrène), P1-Allyl		184
I-2-2) Synthèse du poly(styrène-co-4-[3-chlorodibutylstannyl]-propanoxy]-styrène), P1-SnCl		185
I-2-3) Synthèse du poly(styrène-co-4-[3-(dibutylstannyl)-propanoxy]-styrène) P1-SnH		188
II - Réaction de réduction du 6-bromohex-1-ène par P1-SnH		189
II-1-1) Mode opératoire général		189
II-1-2) Etude des produits de réaction		189
III - Techniques analytiques		190
III-1) Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)		190
III-2) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)		191
III-3) Chromatographie par exclusion stérique (CES)		191
III-4) Chromatographie en phase gazeuse		192
III-5) Viscosimétrie par capillarité		192
III-6) Analyse enthalpique différentielle (DSC)		192
<b>PARTIE VI</b>	<b>ANNEXES</b>	<b>193</b>
I - La viscosité		195
I-1) Généralités		195
I-2) Relations entre la viscosité et la masse molaire d'un polymère		197
I-3) Détermination de la concentration critique d'enchevêtrement : $C^*$		198
II - La chromatographie d'exclusion stérique triple détection (CES <sup>3</sup> )		200
III - Résonance magnétique nucléaire haute résolution : détermination des temps de relaxation $T_1$ en <sup>13</sup> C		207
III-1) Théorie		207
III-2) Détermination expérimentale des temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ )		208

# **INTRODUCTION**



# Introduction

Les industries chimiques s'orientent de plus en plus vers des méthodes de production basées sur la chimie propre. Dans ce contexte, la récupération et la régénération des catalyseurs et réactifs par l'intermédiaire de supports insolubles se sont largement développées limitant ainsi la contamination environnementale<sup>1</sup>. Cependant, l'emploi de réactifs greffés sur de tels supports, comparé aux réactifs non greffés, se traduit, entre autre, par des cinétiques de réaction beaucoup plus lentes qu'en milieu homogène. Dans le but de remédier à cet inconvénient majeur, les recherches se sont orientées vers le développement de nouveaux supports polymère solubles afin de restaurer des conditions homogènes<sup>2</sup>. Toutefois, les utilisateurs de ces derniers assimilent trop souvent le support à la petite molécule en omettant le lien créé par le polymère entre les fonctions. De ce fait, l'efficacité des réactifs greffés ou leur sélectivité peut différer, dans certains cas, de leurs homologues libres en solution. De subtils changements du squelette polymère (nature, taille, taux de greffage,...) peuvent avoir de profondes répercussions sur l'activité du réactif greffé. Ainsi, tout comme en phase solide, certains inconvénients sont encore présents (accessibilité réduite des fonctions, problème de solvation). La combinaison des avantages des supports insolubles et solubles nécessite donc une meilleure connaissance des polymères en solution. L'association de ces connaissances avec celle de la synthèse organique peut permettre d'optimiser les conditions de réaction en solution macromoléculaire.

Par ailleurs, les hydrures d'étain sont largement utilisées en chimie organique car ils représentent un « réservoir » de radicaux pour les réactions radicalaires en chaîne compte tenu de la faiblesse de la liaison  $\text{-SnH}$ . L'hydrure de tributylétain,  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , reste le réactif de choix lors des réactions radicalaires et notamment lors de la réduction des composés halogénés (RX). Cette réaction après formation du radical stannyle  $\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet$ , conduit à la formation d'une espèce transitoire radicalaire  $\text{R}^\bullet$  qui va arracher un hydrogène à une molécule de  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  pour donner l'espèce réduite correspondante RH. Dans le cas où le dérivé halogéné est le 6-bromohex-1-ène, le radical hex-5-ényle formé peut évoluer différemment selon les conditions de réaction. En présence d'une source d'hydrogène proche, le transfert d'hydrogène sera favorisé et donnera le produit de réduction directe : l'hex-1-ène. Sinon, le radical hex-5-ényle

---

<sup>1</sup> A. Akelak, D.C. Sherrington *Chem.Rev.* **81**, 557-589, (1981)

<sup>2</sup> D.J. Gravert, K.D. Janda *Chem.Rev.* **97**, 489-499, (1997)

va se réarranger par cyclisation pour conduire au méthylcyclopentane. Ainsi, le mécanisme radicalaire de cette réaction fait apparaître une compétition entre le transfert d'hydrogène et la cyclisation. Elle constitue donc une bonne réaction test pour notre étude. En effet, il nous sera possible, à travers l'analyse des produits de réaction (hex-1-ène et méthylcyclopentane), d'appréhender l'influence de la structure des supports sur la réaction de réduction et par conséquent sur la réactivité des hydrures stanniques supportés.

La première partie de ce travail, consistera en la préparation des supports polymère solubles greffés par des fonctions hydrure stannique. La voie de synthèse sera choisie de telle sorte à obtenir des supports de structure parfaitement définie. A chaque étape de l'élaboration, les macromolécules obtenues seront parfaitement caractérisées afin de s'assurer de l'homogénéité structurale des supports. Au cours de la deuxième partie, ces polymères portant les fonctions hydrure d'étain seront utilisés pour la réduction du 6-bromohex-1-ène. Nous étudierons deux aspects de la réaction : l'efficacité globale à travers la disparition du dérivé bromé et l'efficacité du transfert d'hydrogène des  $-SnH$  grâce à la formation des carbures. Dans la troisième partie, l'étude physico-chimique de solutions polymères (viscosimétrie, CES et RMN haute résolution) sera réalisée dans le but de tenter d'établir une corrélation entre la structure du support polymère et le déroulement de la réaction.

# **Partie I Généralités**



# **Chapitre 1 : Effets des supports polymère solubles sur la réactivité de fonctions greffées.**

La modification chimique de macromolécules permet l'obtention de nouvelles classes de polymères, ceux-ci ne pouvant être préparés directement à partir des monomères fonctionnels correspondants. Ainsi, au cours de ces dernières années, l'application de réactions de la chimie organique classique a conduit à des nouvelles macromolécules inédites<sup>3</sup>. La présence de la chaîne polymère dans le milieu réactionnel peut mener à des cinétiques et des mécanismes différents de ceux observés dans les réactions homologues mettant en jeu des petites molécules. Plusieurs revues<sup>4,5,6</sup> rapportent les principales réactions de la chimie organique appliquées aux systèmes macromoléculaires et étudient l'influence de la chaîne sur la réactivité des fonctions supportées. En effet, en plus des facteurs usuels qui peuvent affecter une réaction dans le cas des petites molécules, il faut tenir compte des effets dus à la présence du polymère dans le milieu.

## **I - Morphologie de la macromolécule**

### **I-1) La conformation.**

En solution, l'organisation spatiale des chaînes de polymère c'est-à-dire leur conformation dépend de la structure covalente locale (nature et orientation relative des segments de chaînes et des groupes latéraux) mais aussi d'interactions intramoléculaires à grandes distances ou d'interactions intermoléculaires par exemple avec un solvant. Pour des raisons de répulsion / attraction électrostatique entre les groupements portés par les différents segments élémentaires et / ou à cause de leur encombrement, certaines conformations locales, sont énergétiquement favorisées : les conformations transoïdes T ( $\phi_i = 0^\circ$ ) et les conformations gauches  $G^+$ ,  $G^-$  ( $\phi_i = \pm 120^\circ$ ) (Schéma I-1).

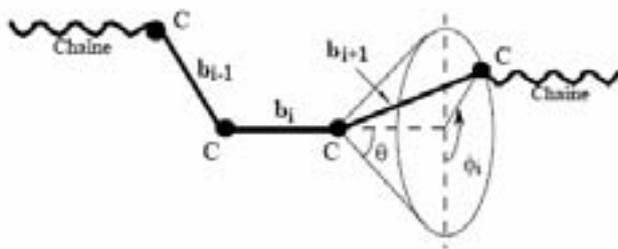
---

<sup>3</sup> G. Odian « *La Polymérisation* », Polytech. (3<sup>rd</sup> Ed.), Paris, (1994), **Chap. 9**, 751-808

<sup>4</sup> Sherrington D.C. « *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* », Wiley-Interscience (Eds.), New-York, (1988), **vol 14**, 101-169

<sup>5</sup> Maréchal. E. « *Comprehensive Polymer Science* », Pergamon Press (Eds.), New-York, (1989), vol 6, **Chap. 1**, 24-47

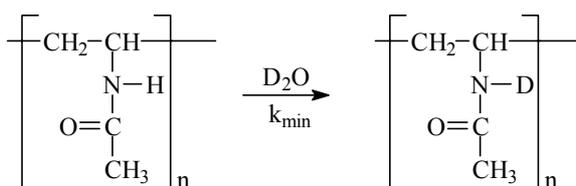
<sup>6</sup> Soutif J.C., Brosse J.C. *Reactive Polymer* **13**, 1-26, (1990)



**Schéma I-1 : Représentation schématique de l'organisation spatiale d'une macromolécule.**

En ne considérant que ces seules trois conformations locales, une chaîne de degré de polymérisation  $DP_n = 100$  peut posséder jusqu'à  $3^{100}$  macroconformations moléculaires possibles. A une échelle de temps très longue par rapport au temps caractéristique d'une rotation élémentaire, la chaîne va donc adopter une multitude de conformations dont l'enveloppe constitue la pelote statistique.

Cette fluctuation de conformation, que subit la chaîne de polymère, peut limiter l'efficacité de réactions sur les groupements fonctionnels portés par celle-ci. Dans deux études similaires portant sur l'échange isotopique du poly(N-isopropylacrylamide)<sup>7</sup> et du poly(N-vinylacétamide)<sup>8</sup> (Schéma I-2) avec  $D_2O$ , les auteurs, ont constaté une forte diminution de la constante de vitesse  $k_{min}$  par rapport à leurs analogues de petites tailles (Tableau I-1).



**Schéma I-2 : Réaction d'échange isotopique de l'hydrogène de la poly(N-vinylacétamide).**

	$k_{min}$ ( $sec^{-1}$ )	$k_{pol.} / k_{amide}$
Isopropylpropionamide	$2,5 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-2}$
Poly(isopropylacrylamide)	$5,0 \times 10^{-5}$	
N-Méthylacétamide	$8,3 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2}$
Poly(N-vinylacétamide)	$4,0 \times 10^{-4}$	

**Tableau I-1 : Comparaison des constantes de vitesse  $k_{min}$  entre les polymères et les amides à  $T = 25^\circ C$ .**

<sup>7</sup> Scarpa J.S., Mueller D.D., Klotz I.M. *J. Am. Chem. Soc.* **24**, 6024-6030, (1967)

<sup>8</sup> Hvidt A., Corett R. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5546- 5550, (1970)

Scarpa et coll.<sup>7</sup> attribuent cette différence à une déstructuration du solvant à proximité du polymère ce qui aurait pour conséquence de changer sa constante diélectrique. Hvidt et coll.<sup>8</sup>, sans toutefois désapprouver cette théorie, suggèrent plutôt que les fluctuations conformationnelles de la chaîne de polymère limitent l'accessibilité des fonctions amide vis-à-vis du solvant. Selon cette hypothèse, le rapport  $k_{\text{poly}}/k_{\text{amide}}$  est une réactivité moyenne des fonctions greffées par rapport aux fonctions libres. Ainsi, les fonctions propionamides et acétamides greffées seraient respectivement trente fois moins et vingt fois moins réactives qu'à l'état libre.

## I-2) Le solvant

Une chaîne polymère dans un bon solvant a une forte tendance à s'auto-éviter. En effet, la thermodynamique favorise le contact des unités monomères avec le solvant, ce qui équivaut à une répulsion entre ces unités. En mauvais solvant, les interactions unités monomères/solvant ne sont plus déterminantes et chaque chaîne occupe un volume moyen plus restreint. Un cas particulier intervient lorsqu'à une température donnée, les unités monomères n'éprouvent de préférence particulière ni pour les molécules du solvant ni pour d'autres unités monomères de la chaîne : ce sont les conditions  $\theta$  (Schéma I-3).

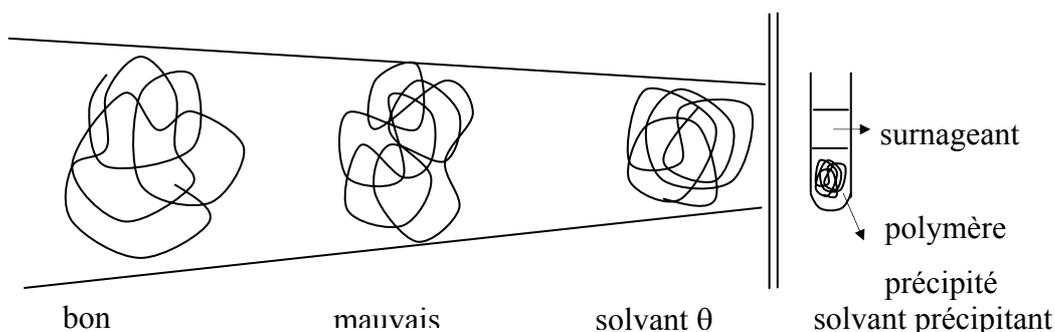


Schéma I-3 : Représentation schématique des états de solvation d'une chaîne polymère.

### I-2-1) Influence de la compacité de la pelote statistique

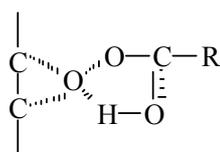
Le choix du solvant lors de la modification chimique des groupements latéraux d'une chaîne polymère est donc dans un premier temps imposé par la nature de son squelette. Un solvant médiocre peut restreindre l'accessibilité des fonctions et ainsi limiter les vitesses de réaction. Un exemple typique de cet effet est celui de l'hydrolyse des esters phénoliques

catalysée par la pyridine<sup>9</sup>, tous deux étant liés à des polymères de polyacrylamides mais sur des chaînes différentes. Dans l'eau, qui est un bon solvant du squelette, la constante apparente de vitesse  $k_2$  est du même ordre de grandeur que celle de l'unité monomère  $k_2^0$  ( $k_2/k_2^0$  proche de 1). Par contre, lorsque l'hydrolyse est effectuée dans l'éthylène glycol qui est un moins bon solvant du squelette, la constante de vitesse  $k_2$  diminue fortement ( $k_2/k_2^0 < 0,4$ ) et cet effet s'accroît avec l'augmentation des longueurs de chaînes. Seuls les groupements se situant à la périphérie des pelotes peuvent réagir alors que ceux situés à l'intérieur restent inaccessibles au catalyseur.

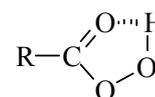
Le même phénomène a été observé lors de la réaction d'époxydation des doubles liaisons du polybutadiène<sup>10</sup>. Dans le mélange dioxane/chloroforme (1/2, V/V) à 40 °C, la constante de vitesse est deux fois plus élevée que dans le cas du dioxane seul. Dans les conditions de réaction, le dioxane est un solvant  $\theta$  du polymère alors que le mélange avec le chloroforme, d'après les études viscosimétriques réalisées, permettrait un meilleur déploiement des chaînes. En plus de ce phénomène, les auteurs ont également montré que le peroxyde, dans le dioxane seul, avait tendance à former des liaisons hydrogène intermoléculaires (I) peu favorables à la formation du complexe de transition avec la double liaison (II). L'addition de chloroforme casse cet agencement (I) pour favoriser cette fois-ci la création de liaisons hydrogène intramoléculaires (III) plus favorables à la constitution du complexe de transition.



(I)



(II)



(III)

C'est donc l'addition de ces deux phénomènes qui est à l'origine d'une meilleure efficacité du système en présence de chloroforme.

### I-2-2) Changement et évolution de la conformation

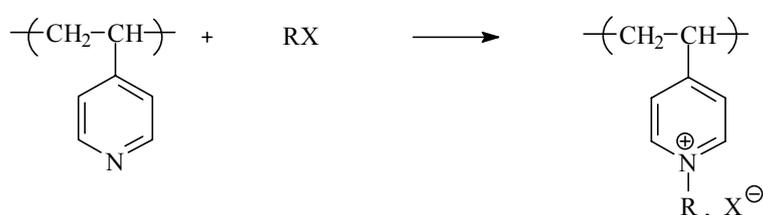
L'effet du solvant peut induire un changement de conformation plus prononcé que la simple expansion de la pelote statistique. Ainsi, les poly( $\alpha$ -alkylglutamate) adoptent une

<sup>9</sup> Cho J-R., Morawetz H. *Macromolecules* **6**, 628-631, (1973)

<sup>10</sup> Huang W-K., Hsiue G-H., Hou W-H. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **26**, 1867-1883, (1988)

conformation régulière hélicoïdale dans le diméthylformamide ou le diméthylacétamide : solvant hélicogène qui stabilise l'hélice par liaison hydrogène. Lors de l'aminolyse des fonctions esters latérales de tels polymères par Noskovà et coll.<sup>11</sup>, l'étude cinétique a montré que la réaction était beaucoup plus rapide dans les pelotes que dans les segments réguliers hélicoïdaux. En effet, ces zones stabilisées par des liaisons hydrogène avec le solvant sont plus résistantes à la réaction d'aminolyse.

Avec le degré d'avancement de la réaction, la conformation du polymère peut évoluer et changer ainsi l'accessibilité de ses groupements latéraux. Cet effet a été largement étudié dans le cas de la quaternisation de la poly(4-vinylpyridine)(P4VP)<sup>12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20</sup>(Schéma I-4).



**Schéma I-4: Réaction de quaternisation de la 4-PVP**

Boucher et coll.<sup>14, 15, 16</sup> ont constaté lors de la quaternisation de la P4VP avec différents agents alkylants dans le sulfolane, un ralentissement de la cinétique après 15% de conversion. Cette inflexion de la cinétique correspond à un changement de viscosité qui passe par un maximum à ce taux de modification<sup>15</sup>. La création de groupes pyridinium force la chaîne à se déployer par répulsions électrostatiques ce qui conduit à une bonne accessibilité des groupements latéraux et à une cinétique de quaternisation similaire à celle de la pyridine seule. Après 15% de conversion, une diminution rapide de la viscosité est observée en raison d'une baisse de la qualité du solvant vis-à-vis du polymère chargé. Les chaînes adoptent alors une conformation compacte. L'accessibilité de ces groupes pyridine étant réduite, leur

<sup>11</sup> Noskovà D., Kotva R., Rypàcek F. *Polymer* **29**, 2072-2075, (1988)

<sup>12</sup> Brown H.C., Cahn A. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1715-1723, (1955)

<sup>13</sup> Morcellet-Sauvage J., Loucheux C. *Makromol. Chem.* **179**, 315-331(1975)

<sup>14</sup> Boucher E.A., Mollett C.C. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* **15**, 283-289, (1977)

<sup>15</sup> Boucher E.A., Khosravi-Babadi E., Mollet C.C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **75**, 1728-1735, (1979)

<sup>16</sup> Boucher E.A., Mollet C.C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* **78**, 75-88, (1982)

<sup>17</sup> Navarro-Rodriguez D., Frère Y., Gramain Ph. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **30**, 2587-2594, (1992)

<sup>18</sup> Frère Y., Gramain P. *Macromolecules* **25**, 3184-3189, (1992)

<sup>19</sup> Lucas C., Avram E., Holerca M.N. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A33**, 233-246, (1996)

<sup>20</sup> Chovino C., Gramain P. *Macromolecules* **31**, 7111-7114, (1998)

probabilité de réagir avec un agent alkylant diminue fortement. Gramain et coll.<sup>20</sup>, dans une étude récente, ont confirmé ce changement de conformation lors de la réaction par diffusion de la lumière.

### I-3) La tacticité

Millàn et coll.<sup>21,22,23,24</sup>, à travers leur recherche sur le poly(chlorure de vinyle) (PCV), ont largement étudié l'influence de la tacticité sur la réactivité. Ils ont montré lors de la substitution du PCV par différents nucléophiles que seule une fraction de ses unités pouvait réagir quelles que soient les conditions de réaction. En raison de l'encombrement stérique du nucléophile, seuls les groupes CHCl les plus accessibles peuvent réagir. La réaction se fait donc uniquement sur le groupe CHCl central appartenant soit à une triade isotactique (mm) de tétrades mmr, soit à une triade hétérotactique (rm) de pentades rrmr (Schéma I-5).

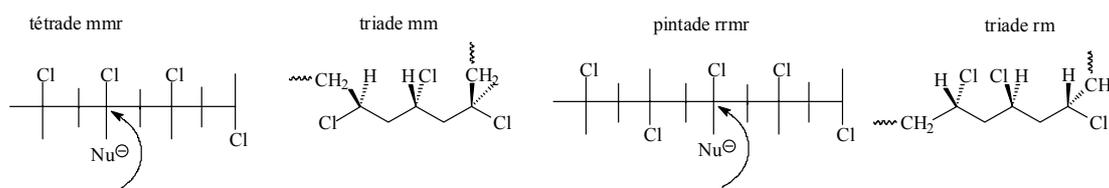


Schéma I-5 : Substitution du PCV par un nucléophile.

Les auteurs ont observé que les triades isotactiques (mm) disparaissaient les premières lors de l'étude cinétique. En effet, les atomes de Cl sur les unités voisines de celle où se fait la réaction, sont au maximum de distance possible du site d'attaque. Pour des taux d'avancement plus élevés, les triades hétérotactiques (rm) commencent à réagir. Cette discrimination vis-à-vis de la microstructure s'accroît avec la taille des nucléophiles<sup>23,24</sup>. Récemment, ces mêmes auteurs ont élargi leur recherche sur l'influence de la tacticité sur la réactivité du PCV à d'autres réactions comme le greffage radicalaire<sup>25</sup> et la chloration du squelette polymère<sup>26</sup>. Dans les deux cas, les résultats ont mis en évidence un mécanisme stéréosélectif mettant en jeu les triades iso- et hétérotactiques.

<sup>21</sup> Millàn J., Martínez G., Jimeno M.L. *Eur. Polym. J.* **27**(6), 483-486, (1991)

<sup>22</sup> Guarrotxena N., Martínez G., Millàn J. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **34**, 2563-2574, (1996)

<sup>23</sup> Martínez G., García C., Guarrotxena N., Millan J. *Polymer* **40**, 1507-1514 (1999)

<sup>24</sup> Martínez G., Millàn J. *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1709-1717, (2000)

<sup>25</sup> Martínez G., de Santos E., Millan J.L. *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 2592-2600, (2001)

<sup>26</sup> Martínez G., Millan J., Contreras J. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **41**, 508-519, (2003)

Ainsi, nous venons de voir que la forme plus ou moins compacte de la macromolécule, c'est-à-dire sa conformation, agit directement sur l'accessibilité des fonctions supportées et donc sur leur réactivité. Le choix du solvant de la réaction est alors important car il influence fortement la conformation des polymères. Les interactions polymère/solvant peuvent également évoluer au cours de la réaction par transformation des fonctions réactives. Cela induit un changement de conformation qui peut soit favoriser soit limiter l'avancement de la réaction selon l'accessibilité des groupements latéraux. Ces phénomènes sont propres aux réactions impliquant des polymères puisqu'ils sont associés à un paramètre propre à la chimie des polymères : la conformation.

## **II - Influence de la chaîne sur les fonctions réactives**

### **II-1) La gêne stérique**

#### **II-1-1) Structure linéaire**

La chaîne polymère peut gêner l'accessibilité de ses groupes fonctionnels latéraux et donc perturber le déroulement de la réaction. Dans l'étude précédemment citée portant sur la solvolysse de fonctions ester de phényle catalysée par la pyridine, tous deux greffés sur des polyacrylamides (§ I-2-1), Morawetz<sup>9</sup> a observé une diminution de la constante de vitesse  $k_2$  avec l'augmentation de la longueur des chaînes de polymère. Des résultats similaires ont été obtenus, dans une étude plus récente, sur le transfert de HCl d'un polyméthacrylate contenant une faible proportion d'aminostyrène vers un copolymère de (N,N-diméthylamine)éthyl méthacrylate dans le toluène à 7 °C (Tableau I-2)<sup>27</sup>.

PMMA-AS	Masse molaire		$k_2 \cdot 10^{-4} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
	PMMA-AS	PMMA-DMA	
21 000	21 000	53 000	70, 1 +/- 4,2
41 000	41 000	53 000	52,4 +/- 2,0
280 000	280 000	53 000	32,0

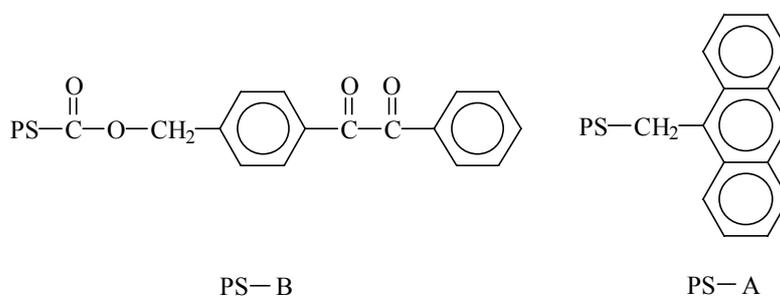
**Tableau I-2 : Influence de la longueur de chaîne sur la constante de vitesse du transfert de HCl.**

L'efficacité des réactions entre deux réactifs supportés sur polymère dépend de l'interpénétration mutuelle des pelotes. Dans le cas où l'interpénétration est limitée, seules les

<sup>27</sup> Wang Y., Morawetz H. *Macromolecules* **23**, 1753-1760, (1990)

fonctions de surface des pelotes seront accessibles vis à vis de la réaction alors que les autres fonctions seront piégées au centre de la macromolécule pendant un temps donné. Dans le cas du transfert de HCl, avec l'augmentation des longueurs de chaînes, les groupements latéraux impliqués sont de plus en plus isolés à l'intérieur de la pelote ce qui réduit la probabilité de rencontre entre deux fonctions portées par des chaînes différentes. Par conséquent, la vitesse de réaction  $k_2$  diminue quand la masse molaire des supports polymère augmente (Tableau I-2).

Mita et coll.<sup>28,29,30</sup> ont réalisé plusieurs études de phosphorescence entre une molécule de 1,2-diphényl-éthane-1,2-dione (benzile) fixée ou non sur une chaîne polystyrène (PS) et des groupements anthracènes fixés sur polymère (Schéma I-6).



**Schéma I-6 : Molécules de 1,2-diphényl-éthane-1,2-dione (PS-B) et d'anthracène (PS-A) fixées sur des PS.**

En régime dilué, la réaction entre l'anthracène greffé et une molécule libre de benzile, dans le benzène, conduit à une constante de désactivation ( $k_q$ ) deux fois moins importante que dans le cas de la réaction modèle avec les petites molécules (benzile et 9-méthylanthracène) (Tableau I-3)<sup>28</sup>. Les auteurs attribuent cette différence à la gêne stérique de la chaîne qui limite l'accessibilité des groupes réactifs vis-à-vis des petites molécules.

Dans le cas où les deux réactifs sont greffés sur polymère,  $k_q$  diminue encore et cela s'accroît avec la longueur de chaîne qui évolue selon  $k_q = P^{-0,32}$  ( $P = DP_n = 23$  à 740) (Tableau I-3).

<sup>28</sup> Horie K., Mita I. *Polym. J.* **9**, 201-208, (1977)

<sup>29</sup> Horie K., Mita I. *Intermacromolecular Reactions of Polystyrene* **11**, 1175-1179, (1978)

<sup>30</sup> Mita I., Horie K., Takeda M. *Macromolecules* **14**, 1428-1433, (1981)

réactifs		$k_q / k_{q0}$
benzile	9-méthylantracène	1,0
benzile	PS25-A	0,46
benzile	PS71-A	0,41
PS23-B	PS25-A	0,30
PS60-B	PS71-A	0,22
PS660-B	PS740-A	0,12

**Tableau I-3 : Valeurs des constantes de vitesse de phosphorescence  $k_q$  à  $T = 30$  °C dans le benzène.**

Un an plus tard, ces auteurs réalisent la même étude mais cette fois-ci en mauvais solvant (cyclohexane et butanone) avec des PS de longueurs de chaînes variables ( $P = 23$  à  $3900$ )<sup>29</sup>. D'après leur théorie, la réaction devrait être défavorisée en bon solvant dû au volume exclu des pelotes qui limite le recouvrement entre les chaînes. Par contre, en mauvais solvant, le volume exclu étant réduit, le recouvrement devrait être supérieur favorisant ainsi les probabilités de rencontre entre le benzile et l'antracène. Pour des valeurs de DPn inférieures à  $10^3$  la constante de désactivation  $k_q$ , affranchie des facteurs de viscosité du solvant et de température, est plus grande dans les mauvais solvants que dans les bons solvants comme prédit par les auteurs (Tableau I-4). Cependant, cet effet s'inverse pour des valeurs de DPn supérieures à  $10^3$ .

		coefficient d'extension			$k_q \eta_0 / T$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
DPn du PS-B	DPn du PS-A	benzène	butanone	cyclohexane	benzène	butanone	cyclohexane
23	25	1,19	1,02	1,01	2,40	3,00	3,00
660	740	1,58	1,09	1,03	0,87	0,92	0,94
2600	3300	1,88	1,17	1,06	0,53	-	0,35

**Tableau I-4 : Valeurs de  $k_q \eta_0 / T$  pour la réaction entre PS-B et PS-A dans le benzène, la butanone et le cyclohexane.**

La densité des pelotes, pour des valeurs de DPn  $< 10^3$ , est peu dépendante du solvant comme cela est traduit par les valeurs proches des coefficients d'extension qui représentent le rapport entre le volume hydrodynamique d'une pelote en bon solvant et celui d'une pelote dans son état non perturbé (Tableau I-4). La mobilité des espèces greffées sera donc similaire dans le benzène, la butanone et le cyclohexane. Par contre, l'interpénétration des pelotes en bon solvant est inférieure en raison de l'augmentation des forces répulsives entre segment polymère/polymère (volume exclu bon solvant  $>$  volume exclu mauvais solvant). Dans ces conditions, la rencontre entre deux espèces greffées sur des polymères différents est défavorisée ce qui se traduit expérimentalement par des valeurs plus faibles de  $k_q$  dans le benzène. Pour des DPn  $> 10^3$ , la densité des pelotes en mauvais solvant étant plus importante,

la mobilité des espèces greffées à l'intérieur de celles-ci est fortement diminuée. L'interpénétration entre les deux macromolécules sera alors réduite, limitant le phénomène de phosphorescence ( $k_q$  plus faible).

### II-1-2) Structure ramifiée

Frank et coll.<sup>31</sup> ont élargi l'étude de l'influence de la chaîne sur la réactivité des fonctions greffées aux structures arborescentes plus denses (Schéma I-7). Pour cela, comme Mita et coll.<sup>28,29</sup> précédemment, ils se sont intéressés au phénomène de phosphorescence entre des groupements pyrènes greffés sur des polystyrènes (PS) ramifiés, et le nitrobenzène dans un premier temps, puis avec des entités  $-NO_2$  fixées sur un PS linéaire dans un second temps. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la réaction homologue où les pyrènes sont greffés sur un PS linéaire.

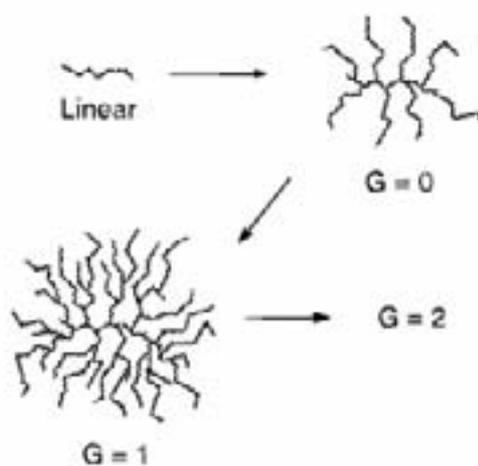


Schéma I-7 : Représentation de la synthèse d'une structure arborescente.

Les valeurs de  $k_q$  obtenues avec le nitrobenzène et les groupements pyrènes greffés sur des structures ramifiées diminuent au fur et à mesure que le nombre de génération de la structure arborescente augmente (Tableau I-5). La valeur du coefficient de diffusion ( $D$ ) suit la même évolution. Cela traduit une diffusion de plus en plus restreinte des petites molécules avec l'augmentation de la densité du polymère ce qui limite la réaction.

<sup>31</sup> Frank S.R., Merkle G., Gauthier M. *Macromolecules* **30**, 5397-5402, (1997)

Echantillon Pyrène	$k_q \cdot 10^{-10} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$D \cdot 10^5 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
PS linéaire	$4,3 \pm 0,2$	5,2
PS-G0	$1,2 \pm 0,1$	1,5
PS-G2	$1,0 \pm 0,1$	1,2
PS-G3	$0,9 \pm 0,1$	1,1

**Tableau I-5 : Constantes de désactivation  $k_q$  et coefficients de diffusion  $D$  obtenus avec le nitrobenzène et des groupements pyrène sur des PS ramifiés.**

Dans le cas où l'espèce nitrée est fixée sur une chaîne de PS linéaire, la non linéarité de la loi de Stern-Volmer<sup>32</sup> ( $I/I_0 = f([\text{NO}_2])$ ), suggère qu'une partie des fonctions chromophores est inaccessible en raison d'une interpénétration partielle des deux polymères. Après correction de la loi, par l'introduction d'un terme traduisant la fraction de fonctions accessibles, une diminution des valeurs de  $k_q$  dans le sens linéaire > G1 > G3 est observée (Tableau I-6). De la même façon que précédemment, la structure de plus en plus dense du polymère défavorise le phénomène de phosphorescence par une augmentation de la gêne stérique.

Echantillon Pyrène	$k_q \text{ corrigé} \cdot 10^{-11} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
PS linéaire	$6,7 \pm 0,6$
PS-G1	$1,9 \pm 0,2$
PS-G3	$1,3 \pm 0,1$

**Tableau I-6 : Constante de désactivation  $k_q$  obtenue avec  $\text{NO}_2$  sur un PS linéaire et des groupements pyrène sur des PS ramifiés.**

Ces valeurs de  $k_q$  corrigées sont supérieures à celles obtenues avec le nitrobenzène libre. Si l'on suppose, à juste titre, que le coefficient de diffusion du nitrobenzène est supérieur à celui du PS portant les entités  $-\text{NO}_2$ ,  $k_q$  du polymère devrait être plus faible. Dans le cas où les  $-\text{NO}_2$  sont fixés sur le PS, leur répartition dans le milieu n'est pas homogène, il existe des zones de concentration élevée à l'intérieur de la pelote polymère et des zones de concentration nulle à l'extérieur de celle-ci. Ainsi, le phénomène de phosphorescence entre les entités  $-\text{NO}_2$  greffées et les espèces pyrène est lié à un effet de concentration locale des groupes réactifs  $-\text{NO}_2$ . Cette concentration locale est bien supérieure à la concentration en nitrobenzène dans le milieu.

<sup>32</sup> Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges C. « *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* », Wiley-Interscience (Eds.), New- York, (1988), vol 11, 133.

### II-1-3) Incorporation d'un bras espaceur

La chaîne polymère limite donc la réactivité des fonctions supportées à travers une accessibilité réduite des réactifs due à la nature macromoléculaire du système. Cependant, il est possible de limiter la gêne stérique de la chaîne par l'ajout de bras espaceur entre la fonction réactive et la chaîne principale.

Dans le domaine pharmaceutique, de nombreux auteurs<sup>33,34</sup> rapportent l'utilisation d'un espaceur pour permettre le relargage de molécules bioactives par attaque enzymatique. En effet, si un groupe latéral est situé très près de la chaîne, celle-ci peut gêner l'attaque du réactif particulièrement s'il est volumineux comme les enzymes. Un bras espaceur peut également permettre une meilleure accessibilité vis-à-vis d'un récepteur comme dans le cas de l'étude de Davis<sup>35</sup> sur la synthèse de nouveaux vecteurs de gène à base de  $\beta$ -cyclodextrine ( $\beta$ -CD) greffées par l'intermédiaire d'un chaînon espaceur de longueur variable sur des polycations (Schéma I-8).

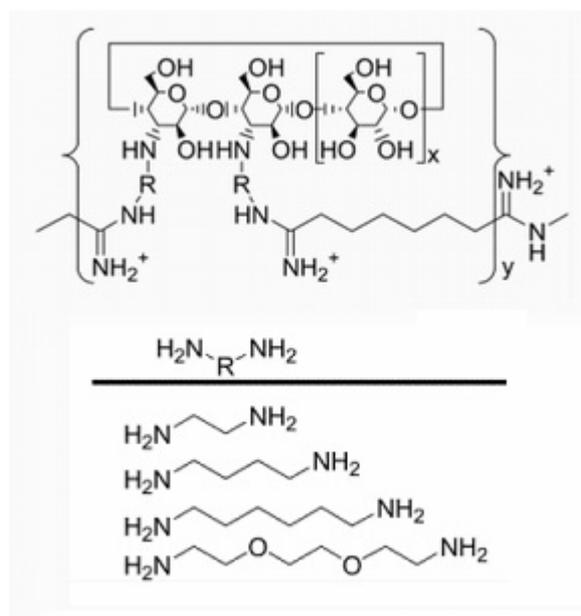


Schéma I-8 : Polycations fonctionnalisés par la  $\beta$ -CD.

L'efficacité du transfert de gène est meilleure quand la longueur de la chaîne alkyle « R » augmente, c'est à dire lorsque la distance entre le polycation et la chaîne polymère principale

<sup>33</sup> Caldwell G., Neuse E.W., Perlwitz A.G. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **66**, 911-919, (1997)

<sup>34</sup> Neuse E. W. *Macromol. Symp.* **172**, 127-138, (2001)

<sup>35</sup> Popielarski S.R., Mishra S., Davis M.E. *Bioconjugate Chem.* **14**, 672-678, (2003)

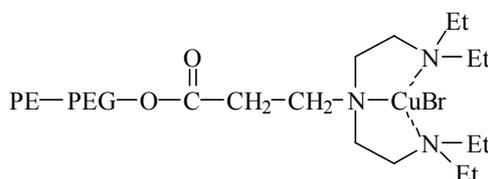
est élevée. Quand les  $\beta$ -CD sont trop proches de la chaîne principale («R» = C<sub>2</sub>), leur encombrement empêche l'approche des plasmides d'ADN et donc défavorise l'efficacité du transfert.

Dans le domaine de la catalyse, Zhu et coll.<sup>36</sup> ont également montré l'apport de l'insertion de groupement espaceur entre la chaîne polymère et une fonction latérale. Lors de la polymérisation radicalaire contrôlée du méthacrylate de méthyle, l'espèce catalytique, la N,N,N',N'-tétraéthyl-diéthylène-triamine (TEDETA), est greffée sur un polyéthylène (PE) linéaire. Les résultats des polymérisations ainsi réalisées, montrent une diminution de l'efficacité du catalyseur avec un accroissement du DPn du PE qui se traduit par une baisse de la constante de vitesse apparente de polymérisation (Tableau I-7).

Unités de PE	Unités de PEG	$k_{app} (kp[P']) \times 10^3$
2	0	4,2
16	0	1,8
25	0	0,66
16	10	3,0
25	4	2,0

**Tableau I-7 : Constante de vitesse apparente de la polymérisation du MMA par PRTA selon les supports utilisés.**

Les auteurs attribuent ceci à une conformation compacte du PE dans le toluène, solvant de polymérisation, qui piège les bouts de chaîne « catalytiques » au cœur de la pelote les rendant peu accessibles. L'insertion de chaînon de polyéthylène glycol (PEG) (Schéma I-9) favorise la solvataion de la pelote dans le toluène et améliore la mobilité des bouts de chaînes réactifs qui sont donc plus disponibles pour la réaction.



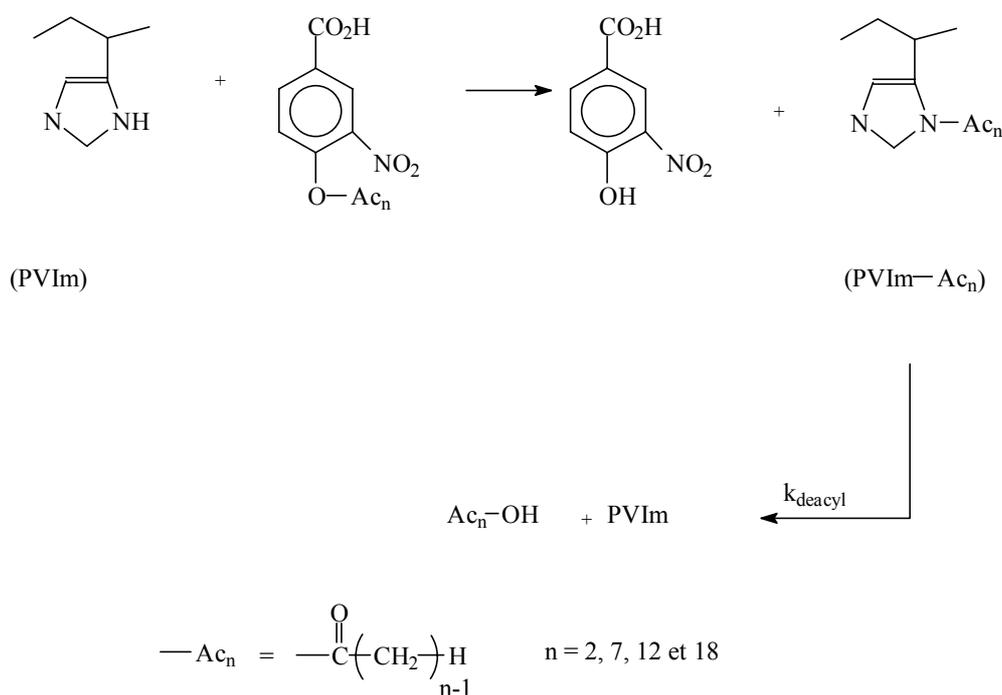
**Schéma I-9 : TEDETA greffée sur un polyéthylène.**

<sup>36</sup> Shen Y., Zhu S. *Macromolecules* **34**, 8603-8609, (2001)

Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de  $k_{app}$  (Tableau I-7) et d'un meilleur contrôle de la polymérisation.

## II-2) Le microenvironnement

L'efficacité d'une réaction est parfois améliorée par l'utilisation de réactifs supportés sur polymère à travers la formation de microdomaines. Cela a pu être observé lors de l'hydrolyse des fonctions ester de l'acide 3-nitro-4-acyloxybenzoïque catalysée par la N-acylpoly[4-(5)-vinylamidazole] (Schéma I-10)<sup>37,38</sup>.



**Schéma I-10 : Hydrolyse des fonctions ester de l'acide 3-nitro-4-acyloxybenzoïque catalysée par la N-acylpoly[4-(5)-vinylamidazole].**

Dans une première étude, Overberger et coll.<sup>37</sup> ont remarqué une meilleure efficacité du catalyseur macromoléculaire par rapport au catalyseur homologue de petite taille, l'imidazole, et notent l'importance des liaisons apolaires engendrées par l'utilisation de la N-acylpoly[4-(5)-vinylamidazole] sur l'évolution de la réaction. En effet, il a été observé une auto-accelération de celle-ci qui se traduit par une augmentation de la constante de vitesse apparente avec la conversion ( $k_{obsd} = 0,022 \text{ min}^{-1}$  à 10% de conversion et  $k_{obsd} = 0,126 \text{ min}^{-1}$  à 90%). Dans une seconde étude<sup>38</sup>, ils expliquent cela par le fait que la réaction passe par un intermédiaire stable acétylé qui est à l'origine de la formation de microdomaines apolaires

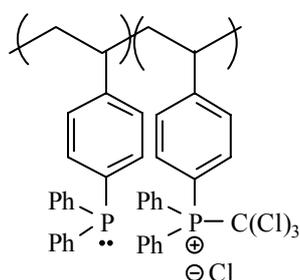
dans lesquels sont attirés, de par leurs chaînes alkyles, les molécules de substrats. Dès lors, la réaction est favorisée comme cela est montré par une accélération de celle-ci. Ceci n'est valable que dans le cas où la taille du chaînon alkyle du groupe acyloxy des substrats est suffisamment importante.

La formation de microdomaines a également été observée lors de la réaction de chloration d'alcool en présence de triphénylphosphine fixée sur un PS<sup>39</sup>. Pour des conditions de réactions équivalentes, le rendement est largement supérieur (2 à 5 fois selon le substrat) à celui de la réaction homologue avec la phosphine libre correspondante (Tableau I-8).

substrat	Température (°C)	Temps (h)	Rendement (%)	
			phosphine	PS-Phosphine
octan-1-ol	60	2	15	30
3-phénylpropan-1-ol	40	4	4	19
alcool benzylique	60	2	32	60

**Tableau I-8 : Réactions avec différents substrats dans le tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>).**

Les auteurs expliquent cette différence par le fait que la réaction passe par un intermédiaire, un sel de phosphonium, qui augmente l'hydrophilie du polymère (Schéma I-11). En effet, la présence de ces sels sur le polymère dans un environnement proche de celui-ci change la polarité du milieu créant alors des microdomaines polaires dans lesquels sont attirés les molécules de substrats (ROH). La réaction est alors favorisée contrairement au cas des petites molécules où les charges formées sont dispersées dans le milieu réactionnel.



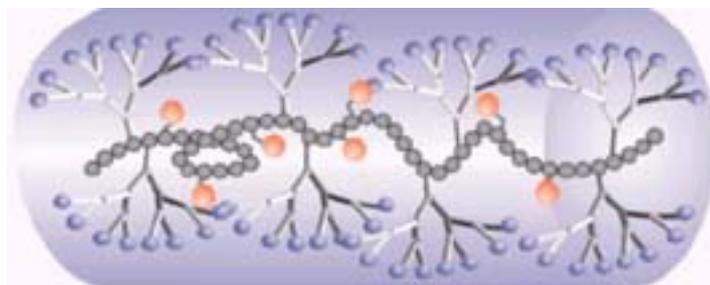
**Schéma I-11: Intermédiaire de la réaction de chloration des alcools en présence de triphénylphosphine fixée sur PS.**

<sup>37</sup> Overberger C.G., Glowaky R.C. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6008-6013, (1973)

<sup>38</sup> Overberger C.G., Glowaky R.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6014-6021, (1973)

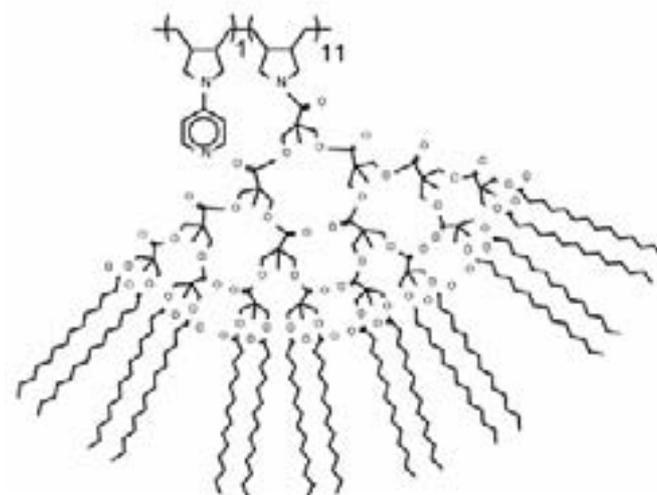
<sup>39</sup> Harrison C.R., Hodge P., Hunt B.J., Khoshdel E., Richardson G. *J. Org. Chem.* **48**, 3721-3728, (1983)

Fréchet et coll.<sup>40,41,42</sup> ont montré dans plusieurs études, qu'il était possible de modifier la réactivité d'un catalyseur par son encapsulation à l'intérieur d'un nanoenvironnement dendritique (Schéma I-12). En effet, le volume intérieur d'un dendrimère hautement branché peut fournir un environnement unique, différent de celui offert par le solvant.



**Schéma I-12 : Représentation d'un polymère dendritique branché portant des groupes catalytiques encapsulés.**

Un copolymère portant à la fois des unités catalytiques pyrrolidinopyridine (PPY) et des dendrons de type polyesters terminés par de longues chaînes alkyles (Schéma I-13) a été synthétisé dans le but de créer un environnement favorable à la catalyse de l'estérification d'un alcool tertiaire, le linalol, par l'anhydride pivalique<sup>42</sup>.



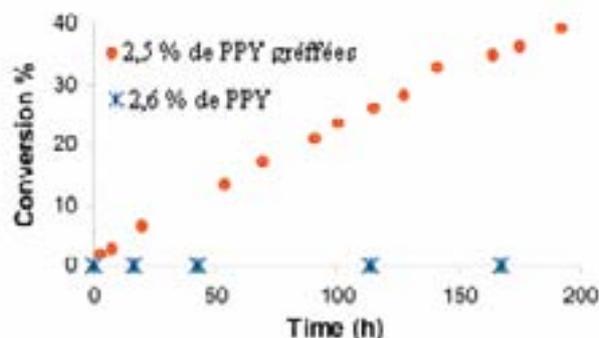
**Schéma I-13 : Copolymère portant des unités pyrrolidinopyridine et des dendrons polyesters terminés par des chaînes alkyles.**

<sup>40</sup> Piotti M.E., Rivera F., Bond R., Hawker C.J., Fréchet J.M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9471-9472, (1999)

<sup>41</sup> Hecht S., Fréchet J.M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6959-6960, (2001)

<sup>42</sup> Liang O.C., Helms B., Hawker C.J., Fréchet J.M.J. *Chem. Com.* 2524-2525, (2003)

Les sites catalytiques (PPY), directement liés à la chaîne principale du polymère, sont piégés à l'intérieur de la macromolécule par les dendrons. Le polymère final offre un gradient de polarité depuis des amines ou amides polaires vers des dendrons polyesters moins polaires puis de longues chaînes alkyles apolaires qui terminent l'ensemble. Les résultats de la catalyse, montre une meilleure efficacité dans le cas où les sites sont greffés sur polymère, avec un rendement de 40%, que dans le cas de la réaction homologue où les PPY sont libres avec une conversion du linalol qui ne dépasse pas 2% (Figure I-1).



**Figure I-1 : Comparaison de l'estérification du linalol avec l'anhydride pivalique catalysée par la PPY libre et catalysée par la PPY greffée.**

La polarité à l'intérieur du dendrimère peut probablement aider à diminuer l'énergie de l'état de transition formé par le substrat complexé. De plus, la macromolécule agit comme un « concentrateur » de molécules dans lequel le substrat est attiré, celui-ci ayant plus d'affinité avec l'environnement polaire offert par le dendrimère qu'avec le cyclohexane, solvant de la réaction.

Des effets de « microdomaine » ont également été mis en évidence en recherche biologique où les propriétés des macromolécules sont largement mises à profit pour mimer les enzymes. Ainsi, le polyéthylèneimine (PEI) a montré des propriétés intéressantes en tant que modèle d'enzyme, et en particulier après modification, a prouvé son efficacité dans le domaine de la catalyse<sup>43,44</sup>. Breslow et coll.<sup>45,46</sup> se sont intéressés, dans cette voie, à la transamination d'acide-amino (la pyridoxamine) par un acéto-acide (l'acide pyruvique) qui est

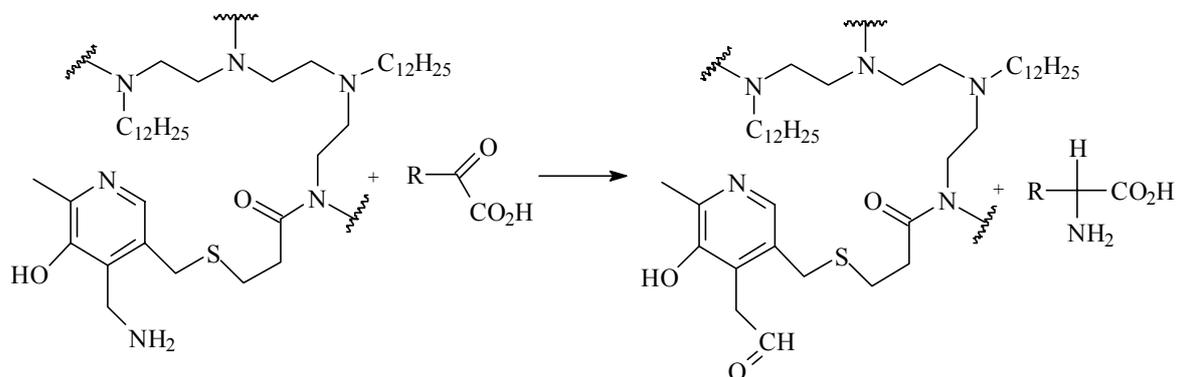
<sup>43</sup> Johnson T.W., Klotz I.M. *Macromolecules* **7**, 149-153, (1974)

<sup>44</sup> Suh J. *Synlett* 1343-1363, (2001)

<sup>45</sup> Liu L., Breslow R. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4978-4979, (2002)

<sup>46</sup> Liu L., Rozenman M., Breslow R. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12660-12661, (2002)

la voie principale de transfert d'azote dans les systèmes biologiques. La pyridoxamine a été greffée sur le PEI portant des groupements alkyle en C<sub>12</sub> (Schéma I-14).



**Schéma I-14 : Transamination de la pyridoxamine par l'acide pyruvique.**

La réaction avec l'acide pyruvique est réalisée à  $T = 30\text{ °C}$  et  $\text{pH} = 5$ . La constante de vitesse de formation de l'alanine, produit de la réaction, est supérieure d'un facteur  $10^4$  dans le cas où l'amine est greffée sur le PEI ( $(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ ) par rapport à la réaction homologue où la pyridoxamine est libre dans le milieu ( $(1,8 \pm 0,6) \times 10^{-6}\text{ min}^{-1}$ ). De plus, dans une étude complémentaire à  $\text{pH} = 7$ , une augmentation de la longueur des chaînes alkyle s'accompagne d'une accélération de la réaction (Tableau I-9).

chaînes alkyles	Facteur d'accélération / pyridoxamine libre
C1	160
C3	180
C6	500
C9	100
C12	2300
C15	2500
C18	2500

**Tableau I-9 : Facteur d'accélération de la transamination (par rapport à la pyridoxamine libre) en fonction de la longueur de la chaîne alkyle greffée,  $\text{pH} = 7$  et  $T = 30\text{ °C}$ .**

Les auteurs attribuent la différence observée entre la réaction avec la pyridoxamine libre et greffée à la présence des chaînons alkyle sur le PEI. Le caractère hydrophobe de ces groupes alkyle est à l'origine de la création d'une cavité moins hydrophile que le milieu aqueux de réaction, favorable à la réaction. Cet effet croît avec la longueur des chaînes alkyle sur le PEI.

### **III - Influence des groupes voisins**

La réactivité d'espèces greffées sur polymère est complexe à prédire car une évolution de celle-ci est souvent observée au cours de la réaction. Outre les effets de chaînes précédemment cités, des effets induits par la présence de groupes voisins ayant déjà réagi au voisinage immédiat de l'espèce greffée peuvent également avoir une influence sur la réactivité de celle-ci.

#### **III-1) Les interactions**

##### **III-1-1) Interactions électrostatiques**

Les effets d'interactions électrostatiques ont largement été étudiés à travers l'hydrolyse des fonctions amide de poly(acrylamides)<sup>47,48,49,50,51</sup>. Ainsi, Morawetz<sup>50</sup> lors de l'hydrolyse basique de la poly(acrylamide) (PAAM) et du poly(acide acrylique-co-acrylamide) dans une solution aqueuse de NaOH (0,2N) à T = 53 °C, observe une diminution du rapport  $k/k_0$  (  $k$  : constante de vitesse de l'hydrolyse basique d'un poly(acide acrylique-co-acrylamide),  $k_0$  : constante de vitesse initiale de l'hydrolyse basique d'un poly(acide acrylique-co-acrylamide) non chargée) quand la fraction de résidus monomères portant une charge négative ( $\alpha$ ) augmente (Figure I-2).

---

<sup>47</sup> Deuel H., Hutschnecker K., Solms K. *Elektrochem.* **57**, 172-178, (1953)

<sup>48</sup> Katchalsky A., Feitelson J. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **13**, 385-392, (1954)

<sup>49</sup> Higuchi M., Senju R. *Polym. J.* **3**, 370-377, (1972)

<sup>50</sup> Sawant S., Morawetz H. *Macromolecules* **17**, 2427-2431, (1984)

<sup>51</sup> Halverson F., Lancaster J.E., O'Connor M.N. *Macromolecules* **18**, 1139-1144, (1985)

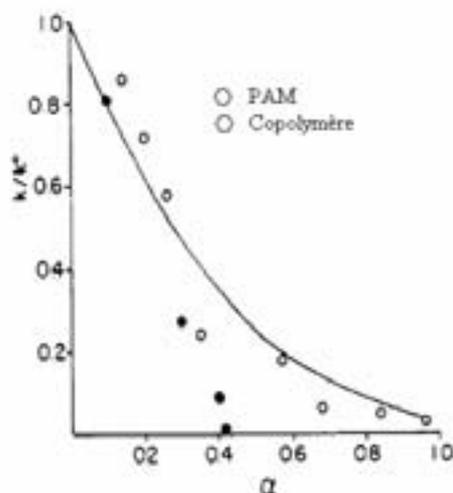
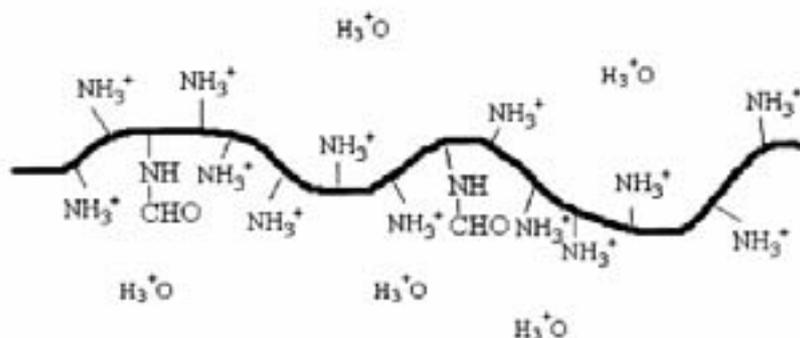


Figure I-2 : Evolution du rapport  $k/k_0$  en fonction du taux d'ionisation des résidus monomère.

Ils attribuent cette décroissance de  $k/k_0$  à des effets de répulsion électrostatique entre les ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) et les groupements latéraux chargés négativement du polymère. La perte de vitesse de la réaction est plus abrupte avec l'homopolymère. De par sa structure, pour une conversion identique, la proportion de fonctions amide entourées de deux résidus ionisés ( $-\text{COO}^-$ ) sera plus importante que dans le copolymère. A travers la caractérisation par RMN  $^{13}\text{C}$  des séquences d'un PAAM hydrolysé, Halverson<sup>51</sup> a montré que dans le cas d'une hydrolyse en milieu acide la réaction est favorisée, cette fois, par les attractions électrostatiques entre les ions  $\text{H}^+$  et le polymère partiellement ionisé par des charges négatives.

Récemment, l'intérêt suscité par la poly(vinylamine) (PVAm), obtenue par hydrolyse du poly(N-vinyl-formamide) (PVNF), a entraîné le désir de mieux comprendre le mécanisme de cette réaction. L'hydrolyse basique des fonctions amide permet une réaction complète alors que la réaction en milieu acide conduit à une conversion limitée<sup>52</sup>. En milieu acide, quand un groupe voisin d'une fonction amide est hydrolysé, il se transforme en une espèce cationique ( $\text{NH}_3^+$ ). Des charges positives sont alors introduites sur la chaîne polymère. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, les fonctions amide n'ayant pas réagi se retrouvent encadrées entre les ammoniums. Les répulsions électrostatiques entre le polycation et les  $\text{H}_3\text{O}^+$  empêchent l'approche de ces derniers à proximité du polymère limitant ainsi la conversion de la réaction d'hydrolyse (Schéma I-15).

<sup>52</sup> Gu L., Zhu S., Hrymak A.N. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 3412-3419, (2002)



**Schéma I-15: Représentation schématique des répulsions électrostatiques du PNVF en milieu acide.**

Ces observations ont été appuyées par une seconde étude<sup>53</sup> sur la synthèse et la fonctionnalisation d'un poly(N-vinylalkylamide) nécessitant lors des étapes préliminaires l'hydrolyse du PNVF. Cette réaction effectuée dans une solution de HCl (0,5N) à T=100 °C est limitée à une conversion de 85 %.

### III-1-2) Interactions hydrophobes

Des effets de groupes voisins ont également été mis en évidence à travers l'étude de la cinétique de fonctionnalisation du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) par des amines de structure variée<sup>54,55,56</sup>. Les auteurs, afin de mieux comprendre la nature de ces effets utilisent le concept de Keller<sup>57,58</sup> où chaque fonction peut avoir trois constantes de vitesse différentes :  $k_0$  pour une fonction ester qui n'est pas voisine de fonctions ayant déjà réagit,  $k_1$  et  $k_2$  pour des fonctions esters étant voisines de une et deux fonctions amides respectivement (Schéma I-16). A partir des valeurs de  $K$  ( $k_1/k_0$ ) et  $L$  ( $k_2/k_0$ ), une accélération de la réaction avec l'éthanolamine (EA) ( $K>1$ ,  $L>1$ ) a été observée lors de l'ajout de dichlorobenzène (DCB) dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), solvant de réaction, alors que, dans le DMSO pur, l'évolution de la réaction traduit un léger effet retard ( $K<1$ ,  $L<1$ ) (Tableau I-10).<sup>54</sup>

<sup>53</sup> Yamamoto K., Imamura Y., Nagatomo E., Serizawa T., Muraoka Y., Akashi M. *J. Appl. Polym. Sci.* **89**, 1277-1283, (2003)

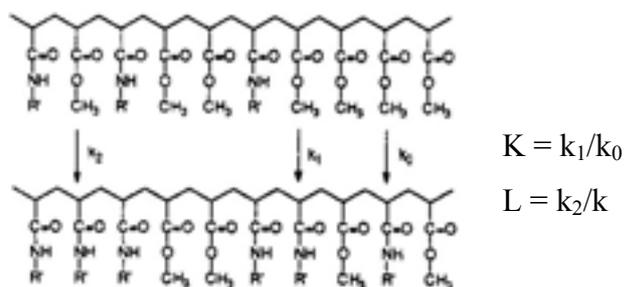
<sup>54</sup> Yu Y., Brown G.R. *Macromolecules* **25**, 6658-6663, (1992)

<sup>55</sup> Yu Y., Brown G.R. *Macromolecules* **27**, 7121-7126, (1994)

<sup>56</sup> Yu Y., Brown G.R. *Macromolecules* **27**, 7127-7132, (1994)

<sup>57</sup> Keller J.B. *J.Chem.Phys.* **38**, 325-328, (1963)

<sup>58</sup> Keller J.B. *J.Chem.Phys.* **37**, 2584-2587, (1962)



**Schéma I-16 : Représentation de la modification d'un groupe ester ayant zéro, un, ou deux groupes voisins amide, par une amine R'NH<sub>2</sub>.**

L'addition de DCB diminue la polarité du milieu réactionnel. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, le polymère, qui devient de plus en plus hydrophile par l'insertion de fonctions amide sur sa chaîne, va s'agréger en piégeant les molécules d'EA au sein de sa pelote où le milieu est devenu plus polaire qu'à l'extérieur. Des interactions polaires s'établissent alors entre les molécules d'EA et les groupes amide du polymère. La concentration effective, dans le voisinage d'un groupe méthoxy ayant un ou deux groupes voisins ayant réagi va donc croître et la réaction s'accélérer.

DMSO/DCB	K		L	
	EA	HAN	EA	HAN
1 : 0	0,93	1,55	0,85	2,1
2 : 1	1	1,35	1	1,6
1 : 1	1,8	1,35	3,8	1,6

**Tableau I-10 : Paramètres cinétiques de la fonctionnalisation du PMMA par EA à T = 110 °C et HAN à T = 130 °C.**

Dans le cas de la réaction du PMMA avec la N-hexylamine (HAN)<sup>55</sup>, la réaction dans le DMSO pur est cette fois accélérée (Tableau I-10) contrairement à l'EA. Les groupements apolaires hexyle greffés sur la chaîne de PMMA partiellement fonctionnalisée favorisent l'adsorption des molécules de HAN depuis le milieu réactionnel vers le domaine polymère par interactions hydrophobes. La concentration effective en réactif dans le voisinage proche des groupes méthoxy est donc accrue ce qui se traduit par une accélération de la réaction.

### III-2) Les effets stériques

Les effets de groupes voisins dus aux interactions spécifiques qui s'établissent entre le polymère partiellement fonctionnalisé et les molécules libres dans le milieu sont en compétition avec les effets d'encombrement stérique.

Ainsi, lorsque la fonctionnalisation du PMMA est réalisée avec la cyclohexylméthylamine (CN)<sup>55</sup>, un effet retard de la réaction est observé dû à la gêne occasionnée par les molécules CN immobilisées sur la chaîne polymère limitant l'approche d'une nouvelle molécule vers une fonction ester encadrée par une ou deux unités monomères ayant déjà réagi. Bien que des interactions hydrophobes là aussi existent, la gêne stérique occasionnée par la taille du cycle est prédominante ce qui se traduit par des valeurs de K et L inférieures à l'unité (Tableau I-11).

amine	T (°C)	K	L
HAN	110	1,32	1,5
CN	110	0,81	0,42
BZA	140	0,90	3,0

*Tableau I-11 : Valeurs de K et L pour la fonctionnalisation du PMMA, DMSO/DCB (v/v, 1/1).*

La compétition entre ces deux effets est parfaitement illustrée par la réaction entre le PMMA et la benzylamine (BZA) dans un mélange DMSO/DCB (v/v, 1/1) à T = 140 °C (Tableau I-11)<sup>55</sup>. Dans un premier temps la gêne stérique induite par les molécules de BZA est prédominante limitant la réaction d'une fonction ester voisine d'une unité ayant déjà réagi (K=0,9). Par la suite, les interactions hydrophobes deviennent prépondérantes et donc favorisent l'approche et la réaction entre la BZA et une unité monomère encadrée de deux unités ayant déjà réagi (L=3).

Dans le cas de la réaction entre les fonctions époxy d'un poly(glycidylméthacrylate) (p-(GMA)) et le 4-hydroxy-4'-méthoxybiphényl (4H4MB) une faible réactivité par rapport à la réaction homologue avec le GMA a été observée (Schéma I-17)<sup>59,60</sup>.

<sup>59</sup> Soutif J.C., Mouity-Moussounda F., Brosse J. *Makromol. Chem.* **184**, 2467-2469, (1983)

<sup>60</sup> Navarro-Rodriguez D., Rodriguez-Gonzalez F.J., Romero-Garcia J., Jimenez-Regalado E.J., Guillon D. *Eur. Polym. J.* **34**, 1039-1045, (1998)



## **IV - Etude des propriétés de polymères chimiquement modifiés : influence des groupes latéraux**

L'insertion de groupes latéraux sur un polymère s'accompagne souvent d'un changement des propriétés. En effet, suivant la nature des groupes greffés, une faible proportion suffit parfois à modifier totalement ces propriétés, à l'état solide et/ou en solution, ce qui d'ailleurs est largement mis à profit dans la recherche de nouveaux polymères. Un certain nombre d'outils a été utilisé pour déterminer l'influence de ces modifications. De nombreux articles mentionnent des changements de propriétés induits par l'ajout de groupements latéraux sur un polymère, mais seulement quelques exemples significatifs seront décrits dans ce paragraphe.

### **IV-1) Changement de solubilité**

L'insertion de groupements latéraux en faible proportion peut changer l'affinité d'un polymère pour un solvant. Stigers et coll.<sup>61</sup> ont ainsi modifié le caractère hydrophobe d'un poly(3-hydroxyalkanoate) fonctionnalisé latéralement par 9 % molaire de fonctions alcène par transformation de ces dernières en fonctions acide. L'incorporation de groupements hydrophiles sur la chaîne permet une meilleure solubilisation dans des solvants plus polaires comme des mélanges acétone / H<sub>2</sub>O (Tableau I-12).

solvant	91/9 alcène	91/9 acide
chloroforme	+	+
acétone	-	+
10% H <sub>2</sub> O / acétone	-	+
THF	+	+
10 % H <sub>2</sub> O / THF	-	+
15 % H <sub>2</sub> O / THF	-	+
20 % H <sub>2</sub> O / THF	-	-
eau	-	-

- : insoluble, + : soluble

***Tableau I-12: Solubilité du poly(3-hydroxyalkanoate) avant et après modification.***

Hayakawa et coll.<sup>62</sup> ont également observé des changements de solubilité suite à l'insertion d'entités -CF<sub>3</sub> sur un polyphényacétylène. L'insertion de celles-ci sur la chaîne

<sup>61</sup> Stigers D.J., Tew G.N. *Biomacromolecules* **4**, 193-195, (2003)

<sup>62</sup> Hayakawa Y., Terasawa N., Sawada H. *Polymer* **42**, 4081-4086, (2001)

polymère augmente son affinité avec les solvants polaires tels : l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'éther, le tétrahydrofurane et la diméthylformamide. Par contre, dans l'acétonitrile et le méthanol, la macromolécule est faiblement soluble en raison du caractère hydrophobe de la chaîne principale.

Il a été montré, à travers ces deux exemples, que la solubilité d'un polymère dépend de la nature de la chaîne principale mais également de la nature des groupements latéraux. En effet, ces derniers, même en faibles proportions, peuvent être à l'origine de changements significatifs des affinités polymère/solvant.

## **IV-2) Changement de conformation induit par les groupements latéraux**

### **IV-2-1) Interactions hydrophobes**

Selon la nature des groupes latéraux introduits, la chaîne de polymère peut subir des changements de conformation. Cela a été très largement étudié dans le cas des polymères associatifs<sup>63,64,65,66</sup> où l'incorporation de chaînons hydrophobes en faible proportion sur un squelette hydrophile induit un changement des propriétés en solution très important par rapport au polymère précurseur. Afin de minimiser leurs contacts avec l'eau, ces groupes hydrophobes ont tendance à s'associer en microdomaines intra ou intermoléculaires selon que l'on se trouve en deçà ou au-delà de la concentration critique C\*.

En milieu dilué, les associations intramoléculaires prédominent le plus souvent. Elles provoquent un repliement des chaînes et la viscosité intrinsèque des polymères modifiés est plus faible que celle des précurseurs tandis que la constante d'Huggins k' augmente.

$$[\eta]_{\text{red}} = [\eta] + k'[\eta]^2 C + \dots$$

Cette constante renseigne sur l'état de solvation du polymère en solution : elle prend une valeur d'autant plus faible que les interactions polymère/solvant sont prépondérantes par rapport aux interactions attractives interchaînes.

---

<sup>63</sup> Ezzell S., McCormick C.L. *Macromolecules* **25**, 1881-1886, (1992)

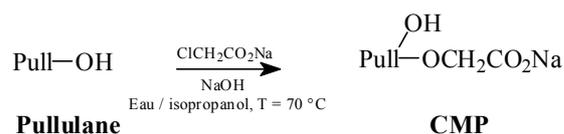
<sup>64</sup> Ezzell S., Hoyle C.E., Creed D., McCormick C.L. *Macromolecules* **25**, 1887-1895, (1992)

<sup>65</sup> Bataille I. Thèse de doctorat, Univ. de Rouen, Rouen (1998)

<sup>66</sup> Jiménez-Regalado E.J., Cadenas-Pliego G., Pérez-Alvarez M., Hernández-Valdez Y. *Polymer* **45**, 1993- 2000, (2004)

Dans les travaux de Bataille<sup>65</sup> portant sur l'étude des propriétés en solution aqueuse de dérivés alkylés de carboxyméthylpullulane (CMP) (Schéma I-18), les grandeurs viscosimétriques  $[\eta]$  et  $k'$  ont été déterminées aux différentes étapes de la synthèse (Tableau I-13).

Carboxyméthylation :



Addition de chaînes alkyle

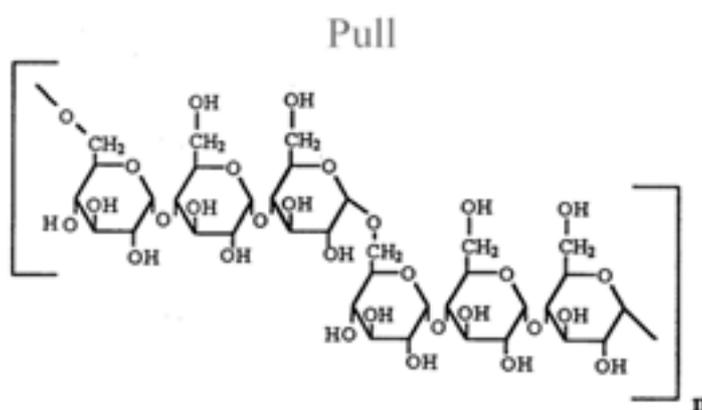
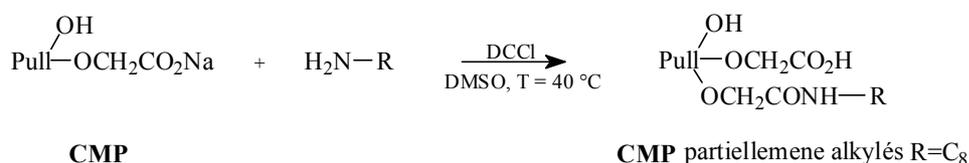


Schéma I-18 : Modification chimique du pullulane.

	$[\eta]$ (mL/g)	$k'$
pullulane	60	1,00
CMP	230	0,24
CMP 4% C <sub>8</sub>	206	0,16
CMP 8% C <sub>8</sub>	194	0,16

Tableau I-13 : Grandeurs viscosimétriques  $[\eta]$  et  $k'$ .

La viscosité intrinsèque du CMP est bien supérieure à celle du pullulane précurseur neutre. L'augmentation de la viscosité après carboxyméthylation résulte de la combinaison de deux effets complémentaires : la présence de fonctions carboxyméthyle sur les cycles anhydroglucose augmente le volume de la pelote du fait de l'encombrement stérique. De plus, les répulsions électrostatiques entre les groupements chargés forcent la chaîne à se déployer. La diminution de  $k'$  montre que l'incorporation de charges améliore la solubilisation de la macromolécule en milieu aqueux et favorise son extension.

L'ajout de chaînes alkyle en  $C_8$  provoque une diminution du volume hydrodynamique. Des associations hydrophobes intramoléculaires induisent un repliement compact des chaînes de polymère. Les auteurs n'expliquent pas les valeurs de  $k'$  dans ce cas ci. Elles ne vont pas dans le sens attendu puisque les polymères amphiphiles devraient développer des interactions polymère/polymère et conduire à des valeurs de  $k'$  supérieures.

Regalado et coll.<sup>66</sup>, dans une étude récente, ont étudié l'effet de la taille et de la localisation de groupes latéraux hydrophobes greffés sur des polyacrylamides (PAAM). L'insertion de groupements latéraux alkyle en  $C_6$  n'induit pas de changement significatif sur la rhéologie en solution du PAAM quelque soit le domaine de concentration car ils sont trop courts pour avoir un effet remarquable. Par contre, l'insertion d'un chaînon en  $C_8$  s'accompagne d'une augmentation rapide de la viscosité par rapport au PAAM précurseur lorsque les chaînes commencent à s'interpénétrer au dessus de  $C^*$ . Le polymère associatif tend à former un réseau tridimensionnel.

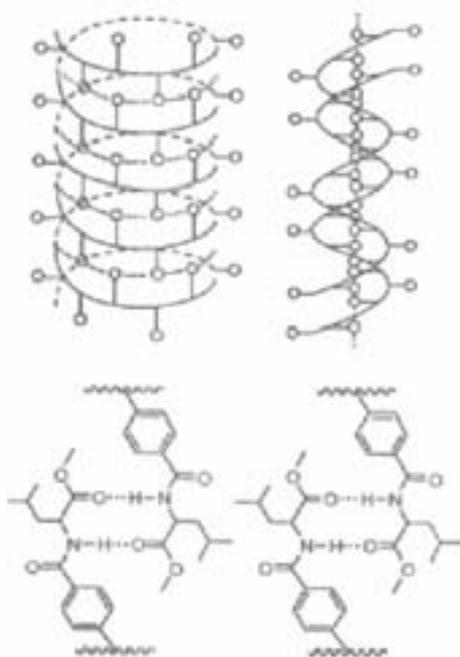
Dans le cas où les polymères sont téléchéliques, les interactions intermoléculaires se produisent très tôt conduisant à une  $C^*$  inférieure à celle du PAAM précurseur. Au-delà de cette concentration critique, la viscosité des solutions de polymères téléchéliques croît très rapidement relativement à celle des solutions de polymères précurseurs ou des polymères homologues greffés latéralement. En effet, le volume occupé par les polymères téléchéliques interpénétrés, du fait de l'organisation spatiale que leur confère les interactions intermoléculaires, est largement supérieur à celui occupé par les polymères greffés latéralement qui adoptent des structures plus compactes.

#### **IV-2-2) Liaisons hydrogène**

Dans les exemples précédemment cités, la conformation d'un polymère en solution est modifiée par l'insertion d'une faible proportion de groupements latéraux hydrophobes

induisant des interactions apolaires. Il existe également en solution des structures supramoléculaires, hautement organisées, qui sont stabilisées par des liaisons non-covalentes intra et interchaînes, les plus fréquentes étant les liaisons hydrogène.

Tang et coll.<sup>67</sup> ont ainsi mis en évidence une structure en hélice suite à la modification d'un polyphénylacétylène par des groupes pendants L-valine capable de former des liaisons hydrogène. L'introduction d'un autre acide aminé, la L-leucine, sur un polyphénylacétylène, dans sa forme ester puis acide (après hydrolyse), conduit également à un arrangement en hélice<sup>68</sup>. Les groupes latéraux voisins ne peuvent être localisés dans le même plan pour des raisons stériques et doivent effectuer une rotation dans un sens favorable afin de pouvoir s'agencer les uns par rapport aux autres. Ceci génère une force qui conduit les segments de chaînes à former une spirale. Cet arrangement est stabilisé par la présence de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires (Schéma I-19).



**Schéma I-19 : Représentation des liaisons H intermoléculaires stabilisant la structure en hélice**

<sup>67</sup> Li B.S., Cheuk K.K.L., Ling L., Chen J., Xiao X., Bai C., Tang B.Z. *Macromolecules* **36**, 77-85, (2003)

<sup>68</sup> Cheuk K.K.L., Lam J.W.Y., Chen J., Lai L.M., Tang B.Z. *Macromolecules* **36**, 5947-5959, (2003)

La valeur du pouvoir rotatoire,  $[\alpha]_D^{20} = 826,1^\circ$ , de ce copolymère permet de confirmer l'organisation en hélice de la chaîne. En effet, il a été montré qu'une chaîne polymère avec une conformation en hélice génère un fort pouvoir rotatoire<sup>69</sup>. D'autre part, la stabilisation de cette structure par les liaisons hydrogène, a été mise en évidence par une étude RMN <sup>1</sup>H.

L'organisation de la macromolécule dépend du solvant dans lequel se trouve celle-ci. En effet, dans les solvants polaires les liaisons hydrogène entre les chaînes sont diminuées au profit des liaisons polymère/solvant ce qui peut empêcher la formation d'hélice.

De plus, il a été montré que l'insertion d'un groupe alkyle en C<sub>10</sub> entre la L-leucine et la chaîne principale empêche la formation de l'hélice. Les auteurs attribuent ceci à l'espacement introduit entre la L-leucine et la chaîne principale qui induit un plus grand degré de liberté aux groupements latéraux ce qui permet de diminuer la gêne stérique entre les L-leucine voisines.

#### IV-2-3) Interactions aromatiques

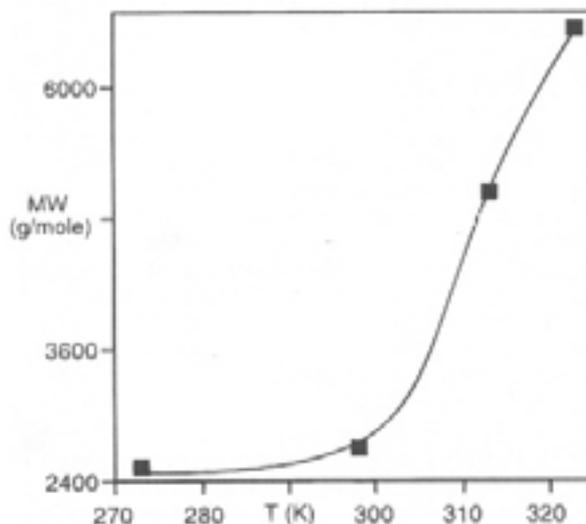
Lorsque les polymères sont modifiés par des groupements latéraux aromatiques, des interactions dites  $\pi$ - $\pi$  peuvent être engendrées entre ceux-ci. Ce type d'interactions est responsable de nombreux phénomènes observés sur les propriétés des polymères en chimie mais également en biologie<sup>70</sup>, à travers la reconnaissance des protéines. Il participe aussi à la stabilisation de systèmes biopolymères et à la mise au point de nouveaux matériaux. Dans ce dernier cas, Rotello et coll.<sup>71</sup> synthétisent un polystyrène fonctionnalisé par des groupements anthracène. La proportion de ces derniers introduite sur le PS est de 50% et le nombre d'unité monomère de 20. Une étude par fluorescence met en évidence une décroissance de l'émission quand la température passe de 270 K à 330 K. De la même façon, une étude complémentaire par chromatographie d'exclusion stérique (CES) de la masse molaire,  $M_w$ , en fonction de la température montre une transition abrupte à 300 K. (Figure I-3)

---

<sup>69</sup> Pu L. *Chem. Rev.* **98**, 2405-2494, (1998)

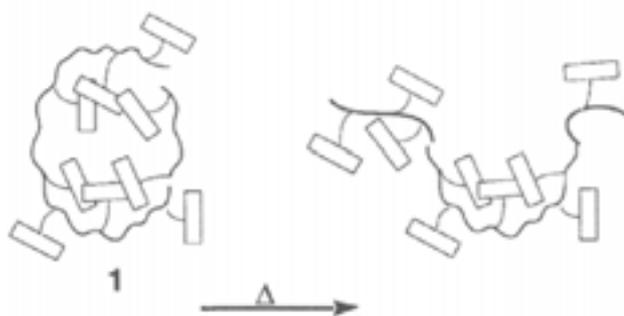
<sup>70</sup> Hunter C.A. *Chem. Soc. Rev.* **23**, 101-109, (1994)

<sup>71</sup> Ilhan F., Gray M., Blanchette K., Rotello V.M. *Macromolecules* **32**, 6159-6162, (1999)



**Figure I-3 : Evolution de la masse, en équivalent PS, du copolymère en fonction de la température.**

Les auteurs attribuent cette transition à un dépliement de la chaîne dû à la rupture des interactions  $\pi$ - $\pi$  sous l'effet de la température et notent qu'une faible diminution du nombre d'interactions suffit à déstabiliser grandement le système (Schéma I-20).



**Schéma I-20 : Déploiement de la chaîne par rupture thermique des interactions  $\pi$ - $\pi$ .**

L'analyse de ce copolymère par diffraction des RX<sup>72</sup> va dans le sens des observations précédentes. En effet, les résultats obtenus traduisent pour le copolymère modifié une agglomération de chaînes denses, induite par les interactions  $\pi$ - $\pi$ , ce qui n'est pas observé avec le PS précurseur.

L'insertion de groupements mésogènes sur une chaîne polymère lui confère des propriétés tout à fait particulières par la formation de mésophases (nématique ou smectique) à

<sup>72</sup> Shenhar R., Sanyal. A., Uzun O., Rotello V.M. *Macromolecules* **37**, 92-98, (2004)

travers l'organisation des chaînes pendantes, induites par des interactions  $\pi$ - $\pi$  (Schéma I-21). Ces polymères dits à cristaux liquides s'organisent comme des cristaux et s'écoulent comme un fluide.

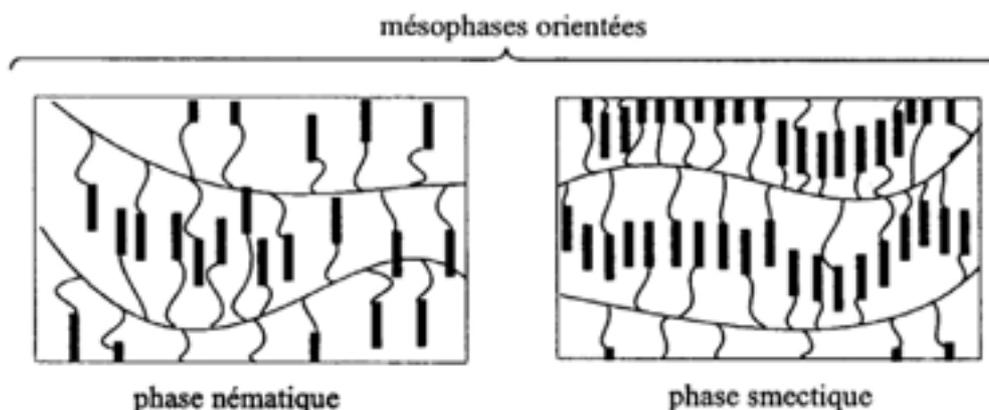


Schéma I-21 : Mésophase dans un polymère cristal-liquide à groupes mésogènes latéraux.

La nature du polymère, du mésogène, ainsi que la longueur de l'espaceur entre ce groupe et la chaîne sont des paramètres déterminants dans la formation des mésophases, c'est à dire dans l'organisation des chaînes mais également sur leur dynamique. L'insertion, sur des polyméthacrylate de groupements 4-hydroxy-4'-décyloxy-azobenzène (PMADe) d'une part, et de 4-hydroxy-4'-méthyloxy-azobenzène (PMAM) d'autre part, entraîne la formation d'organisations différentes<sup>73</sup>. La caractérisation de ces dernières par diffraction des rayons X aux grands angles montre que les groupements mésogènes du PMADe sont hautement interpénétrés alors que dans le cas du PMAM ceux-ci adoptent une organisation tête-tête (Schéma I-22).

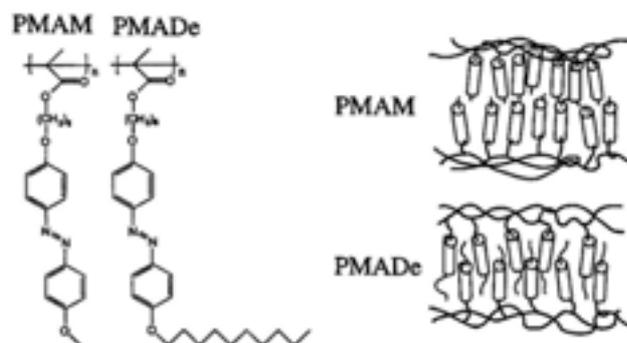


Schéma I-22 : Représentation schématique de l'organisation des groupes latéraux pour le PMAM et le PMADe.

<sup>73</sup> Clingman S.R., Mao G., Ober C.K., Colby R.H., Brehmer M., Zentel R., Bignozzi M., Laus M., Angeloni A., Gillmor J.R. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* **37**, 405-411, (1999)

L'étude de l'évolution du coefficient de diffusion,  $D^*$ , en fonction de la température traduit une limitation des conformations possibles pour la chaîne principale du PMADe. Cette dernière est confinée entre les plans occupés par les groupes pendants ce qui diminue la mobilité par rapport à un polymère flexible ordinaire (PS, PMMA). Dans le cas du PMAM, les chaînes semblent moins restreintes dans leurs mouvements mais la mobilité reste inférieure à celle d'un polymère flexible. Les auteurs attribuent ces différences observées sur la diffusion entre le PMADe et PMAM, à une mobilité limitée des groupes pendants dans le cas où ceux-ci sont interpénétrés par rapport à une organisation tête-tête.

Dans le but, d'obtenir un polymère conducteur, Ciardelli et coll.<sup>74</sup> ont inséré des groupements mésogènes de type stilbène sur des polysiloxanes. Selon la nature du substituant sur le stilbène, les interactions qui gouvernent l'organisation des chaînes pendantes et donc les propriétés du polymère sont modifiées. Dans le cas d'un groupe cyano, les interactions dipolaires qui s'exercent avec le groupe alkoxy stilbène favorisent la séparation entre la chaîne polymère et la phase des chaînons pendants organisés ( $d = 42,5 \text{ \AA}$ ). Dans le cas d'un O-Bu, l'organisation des chaînes pendantes est stabilisée par l'enchevêtrement entre le cœur mésogène et l'espaceur flexible conduisant à une distance entre deux chaînes polymère réduite ( $d = 36,5 \text{ \AA}$ ) (Schéma I-23).

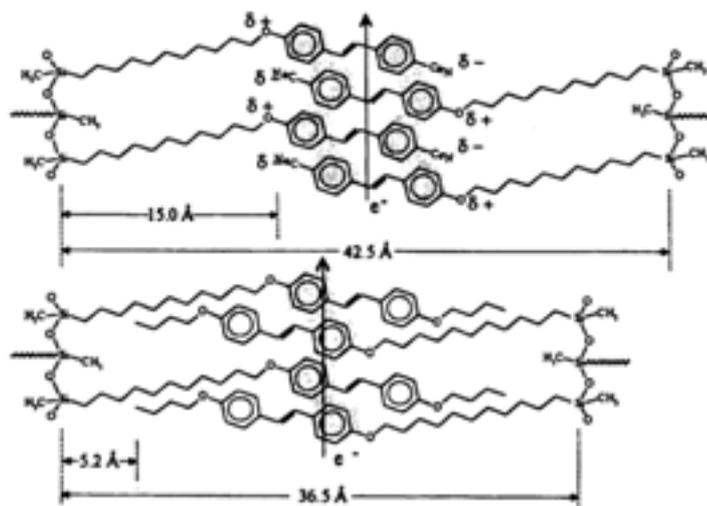
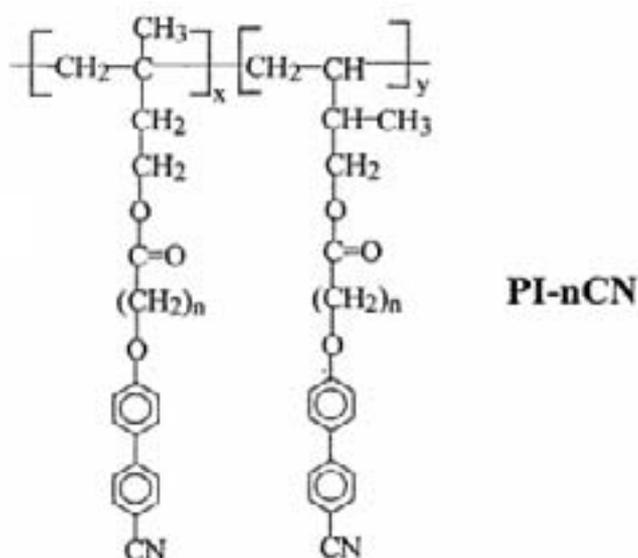


Schéma I-23 : Représentation de l'organisation des groupes mésogènes substitués

<sup>74</sup> Castelvetro V., Ciardelli F., Fischer H., Karasz F. *Polym. Int.* **39**, 37-46, (1996)

La nature du groupe pendant mésogène est donc un facteur important dans l'organisation des chaînes et peut causer d'important changement dans la mobilité et la diffusion des chaînes polymère.

Il a été également montré que la longueur du chaînon séparant la chaîne principale du groupe mésogène joue un rôle majeur dans l'organisation des chaînes. Le degré d'ordre des mésophases est d'autant plus élevé que l'espaceur est grand comme cela a été décrit par Han et coll.<sup>75</sup> lors d'une étude sur l'influence de la taille des chaînon méthylène (n=5, 7 et 11) séparant des acides [n-[(4-cyanobiphényl)oxy]alkyl]-carboxylique de la chaîne principale d'un polyisoprène (PI) (Schéma I-24).



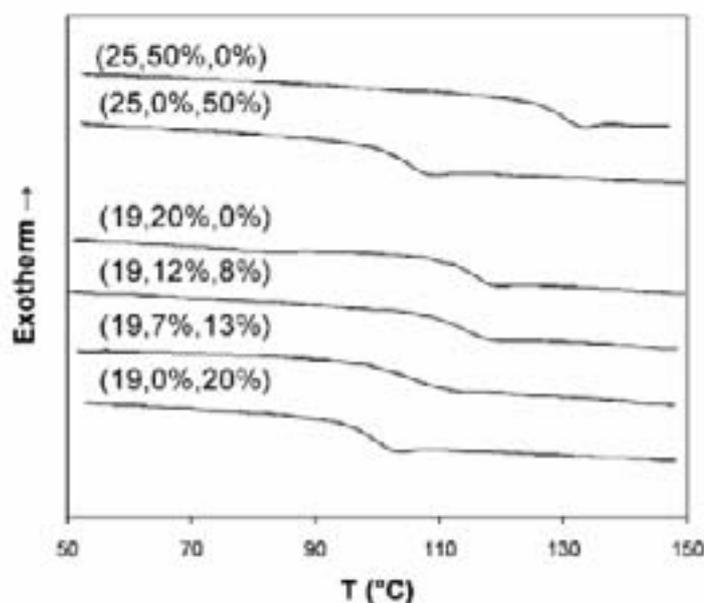
**Schéma I-24 : Acide [n-[(4-cyanobiphényl)oxy]alkyl]-carboxylique séparé de la chaîne polyisoprène par des chaînon méthylène.**

Le PI-5CN adopte une organisation nématique alors que les PI-7CN et PI-11CN une organisation smectique plus ordonnée. Plus la taille de l'espaceur est grande plus les forces mésogènes, interactions  $\pi$ - $\pi$ , sont importantes comme cela a été montré par les auteurs à travers une étude du comportement rhéologique. Pour n=7 et 11, un découplage entre la chaîne polymère principale et les groupes mésogènes favorise un meilleur arrangement de ces derniers et donc la formation de phases plus ordonnées. Les 5 unités méthylène du PI-5CN, bien que formant une mésophase nématique, ne sont pas suffisantes pour un découplage effectif entre le PI et les groupes mésogènes ce qui rapproche en partie son comportement rhéologique de celui d'un polymère flexible classique.

### IV-3) Influence des groupes latéraux sur la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>)

Un polymère amorphe à l'état solide est caractérisé par sa température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>). A T < T<sub>g</sub>, le polymère est dans un état vitreux caractérisé par l'absence de mouvement des segments de chaînes. Seules les vibrations des liaisons et les rotations des substituants de la chaîne principale peuvent se produire. A T ≥ T<sub>g</sub>, le polymère passe d'un état vitreux rigide à un état caoutchouteux caractérisé par des mouvements de segments de chaînes. L'insertion de groupements latéraux s'accompagne généralement d'une variation de la température de transition vitreuse dont les origines sont variées.

Dans le cas d'un poly(styrène-co-chlorométhylstyrène), Rotello et coll.<sup>72</sup> ont observé une augmentation de T<sub>g</sub> quand le taux de substitution des atomes de chlore des unités CMS par des entités anthracènes augmente (Figure I-4).



Notation : (DPn, Anth%,CMS%)

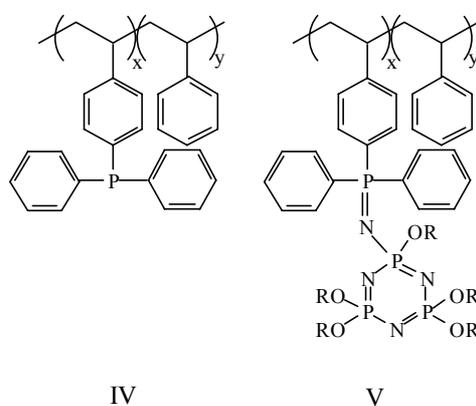
**Figure I-4 : Courbes de DSC du copolymère statistique PS/(S-Anth/CMS).**

Les auteurs attribuent cette croissance de la T<sub>g</sub> à une gêne stérique causée par la taille et la rigidité des groupements anthracène mais également à une cohésion interchaîne induite par des interactions π-π entre les groupes anthracène et les groupes phényle du PS.

<sup>75</sup> Lee K.M., Han C.D. *Macromolecules* **36**, 8796-8810, (2003)

Une réduction significative de la flexibilité des chaînes, s'accompagnant d'une augmentation de la Tg, a été aussi observée par Safa<sup>76</sup> suite à la substitution d'atome de chlore par des groupements trisyle sur des polystyrènes contenant 30% d'unités CMS.

Des observations similaires sont rapportées par Hartle et coll.<sup>77</sup> qui ont étudié la combustibilité de polymères PS et polyméthacrylate de méthyle (PMMA) portant des groupements phosphorés. En effet, le copolymère issu de la polymérisation entre le styrène et la diphenyl-p-styrylphosphine (IV, Schéma I-25), conduit à un copolymère statistique dont la Tg est supérieure à celle du PS. Ils notent que celle-ci augmente avec la proportion d'unité diphenyl-p-styrylphosphine (Tableau I-14).



**Schéma I-25 : Représentation chimique du poly(styrène-co-diphényl-p-styrylphosphine) (IV) et du poly(styrène-co-diphényl-p-styrylphosphine) avec insertion d'un trimère cyclique phosphazène (V).**

	Tg <sup>a)</sup> (°C)		
	Groupes latéraux (%)		
	0	11	100
IV	98 (PS)	112	117
V (R =-C6H5)	-	85	69
V (R =-CH2CF3)	-	83	59

a) déterminée par analyse enthalpique différentielle.

**Tableau I-14 : Transition vitreuse du PS et dérivés.**

La taille et la rigidité des phosphines portées par le monomère sont responsables de l'augmentation de la Tg. Dans un second temps, l'insertion de trimère cyclique phosphazène (V, Schéma I-25), substitué par la fluoroalkoxyphosphinimine d'une part, et par la aryloxy

<sup>76</sup> Safa D.K., Babazadeh M., Namazi H., Mahkam M., Asadi M.G. *Eur. Polym. J.* **40**, 459-466, (2004)

<sup>77</sup> Allock H.R., Hartle T.J., Taylor J.P., Sunderland N.J. *Macromolecules* **34**, 3896-3904, (2001)

phosphinimine d'autre part, s'accompagne d'une diminution de la Tg qui est attribuée à une augmentation du volume libre du système.

Dans le cas où la copolymérisation a lieu avec le méthacrylate de méthyle, et non le styrène, la présence des groupes triphényle phosphine ne modifie pas la Tg par rapport à celle du PMMA. Par contre, l'insertion de seulement 10% de trimère cyclique phosphagène, s'accompagne d'une diminution de la Tg d'environ 35 °C.

## **V - Conclusion**

Les réactions sur polymères solubles ont des comportements différents des réactions homologues mettant en jeu les petites molécules. Les mécanismes et les cinétiques de telles réactions sont difficiles à élucider en raison du caractère macromoléculaire du système et des propriétés particulières auxquelles il est associé.

La conformation en solution du support polymère, qui dépend des affinités polymère/solvant, gouverne en partie l'accessibilité des fonctions réactives et donc l'efficacité d'une réaction. Toutefois, il a été observé que la modification chimique des groupements latéraux pouvait être à l'origine d'une évolution de la conformation et donc de la réactivité des fonctions greffées.

De plus, une longueur de chaîne élevée du support peut également limiter l'accessibilité des fonctions par une gêne stérique de celle-ci. L'utilisation de bras espaceur est parfois une bonne alternative. Dans le cas des structures denses, ramifiées, les fonctions greffées ont la plupart du temps une réactivité inférieure à celle des fonctions greffées sur le polymère homologue linéaire. Cependant, si la taille et/ou la densité des macromolécules est plutôt un facteur limitant, il existe des cas où le support est à l'origine de la formation d'un espace favorable à la réaction.

En raison du greffage des fonctions réactives sur la chaîne, il importe dans l'étude de telles réactions de prendre en considération les effets de groupes voisins. Lorsqu'ils sont d'origine stérique ces derniers limitent la réaction, mais dans le cas d'interactions favorables, ils peuvent favoriser cette dernière.

En fait, la réactivité des fonctions supportées est le résultat de la combinaison de tous ces paramètres qui interagissent plus ou moins les uns sur les autres et qui sont plus ou moins prédominants suivant les conditions. La difficulté de tels systèmes provient du fait que les propriétés de la macromolécule évoluent généralement en cours de réaction. Afin d'élucider qu'elle évolution celle-ci peut subir, il importe de connaître les changements qu'induisent la

modification chimique ou l'insertion de groupements latéraux sur un polymère tels que les changements de solubilité, de conformations... Pour cela, nous disposons d'un certain nombre de techniques qui permettent la détermination de grandeurs caractéristiques propres au polymère précurseur et modifié en solution et à l'état solide. Il ressort de la plupart de ces études que la proportion de groupements latéraux insérés ou modifiés même à de très faibles taux, modifie considérablement les propriétés d'un polymère.

A travers cette étude bibliographique, nous avons mis en avant la difficulté de compréhension des réactions supportées sur polymères solubles et l'intérêt de connaître les changements de propriétés entre un polymère précurseur et modifié, afin de pouvoir établir une corrélation structure-réactivité.

## Chapitre 2 : Les polymérisations radicalaires contrôlées

La synthèse de polymères de structures bien définies devient un aspect de plus en plus important en raison d'un désir croissant de préparer des matériaux avec de nouvelles et de meilleures propriétés physiques. L'intérêt que suscitent les polymérisations contrôlées est donc tout à fait légitime.

### I - Le principe

Dans les polymérisations radicalaires dites classiques, les polymères produits présentent une certaine hétérogénéité de masse en raison de la forte proportion des réactions de terminaison. Afin de limiter ces dernières, l'idée a été d'introduire dans le milieu réactionnel une entité capable de réagir avec les radicaux par terminaison réversible. Il s'établit alors un équilibre entre espèces actives et « dormantes » (non propageantes) (Schéma I-26).

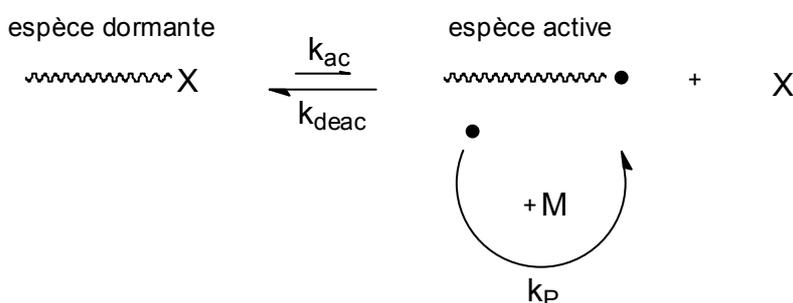


Schéma I-26 : Processus d'activation/désactivation réversible entre espèces dormantes et actives.

L'existence de cet équilibre permet de diminuer fortement la concentration en radicaux dans le milieu. Le risque que deux radicaux se rencontrent pour terminer est donc très faible ( $v_t = k_t[M^\bullet]^2$ ). Il est bien évident que les réactions de terminaison « symétriques » sont impossibles à éliminer totalement : on ne peut qualifier dès lors une telle polymérisation de « vivante » mais on doit lui préférer le terme de « polymérisation radicalaire contrôlée » (PRC).

Les conditions requises pour l'établissement du contrôle sont donc les suivantes :

- ✚ Les réactions de terminaison doivent être négligeables pour ne pas affecter la croissance des chaînes.
- ✚ La réaction d'amorçage doit être rapide devant celle de la propagation afin que toutes les chaînes croissent à la même vitesse.
- ✚ La vitesse d'échange entre espèces dormantes et espèces actives doit être plus élevée que la vitesse de propagation.

Les conséquences qui découlent d'un tel concept sont les suivantes :

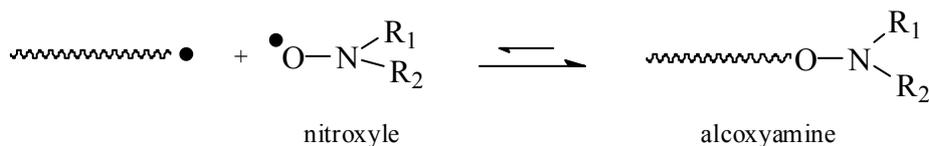
- ✚ La conversion  $\ln([M_0]/[M])$  varie de façon linéaire avec le temps de réaction. Cela témoigne de la stabilité des centres actifs tout au long de la polymérisation.
- ✚ La masse molaire linéaire en nombre,  $M_n$ , varie linéairement avec le taux de conversion.
- ✚ Il existe une bonne corrélation entre le degré de polymérisation théorique  $DP_{n_{th}}$  et le rapport des concentrations monomère/amorceur ( $[M]_0/[A]_0$ ).
- ✚ L'indice de polymolécularité ( $I_p = M_w/M_n$ ) est faible ( $I_p < 1,5$ ).
- ✚ Un nouvel ajout de monomère sur un polymère synthétisé préalablement de manière contrôlée donne lieu à l'extension des chaînes polymères conduisant aussi à l'obtention de copolymères à blocs.

## **II - Les principaux systèmes**

Trois méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) se sont réellement imposées au cours de la dernière décennie. Toutes sont fondées sur l'équilibre dynamique entre espèces dormantes et espèces actives décrit précédemment.

### **II-1) Utilisation de radicaux stables**

Cette approche est fondée sur l'aptitude de radicaux persistants du type nitroxyle à piéger réversiblement le centre actif radicalaire de la chaîne en croissance (Schéma I-27).

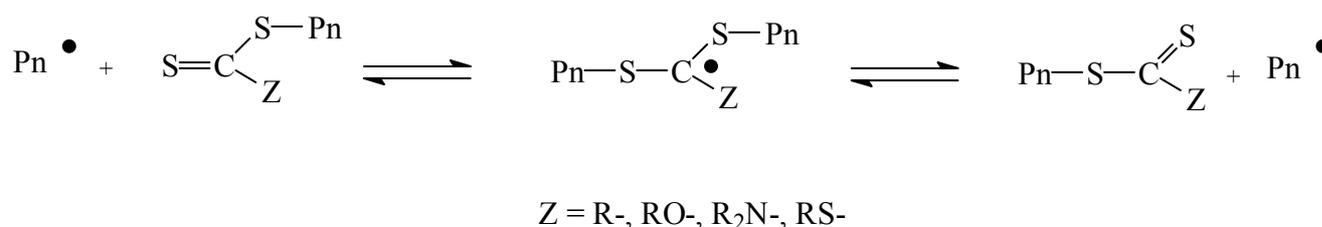


**Schéma I-27 : Processus d'activation/désactivation réversible entre espèces dormantes et actives dans le cas d'une PRC utilisant les nitroxyde.**

Elle permet de maîtriser la polymérisation radicalaire de monomères styréniques acryliques, de diènes et des monomères de type acrylamide.

## II-2) Transfert Réversible par Addition/Fragmentation (TRAF)

Cette seconde approche repose sur l'utilisation de composés porteurs de groupements thiocarbonylthio (S=C-S) comme agents de contrôle de la polymérisation (Schéma I-28)<sup>78</sup>.



**Schéma I-28 : Processus d'activation/désactivation réversible entre espèces dormantes et actives dans le cas d'un TRAF.**

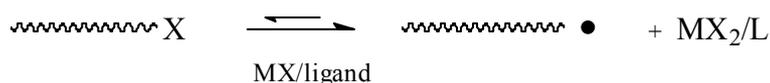
Ce procédé se distingue des autres car il permet de polymériser une grande variété de monomères incluant notamment les monomères porteurs de groupements fonctionnels (fonction acide, hydroxyle, amine ...). Dans le cas où les agents de transfert sont des xanthates on parlera de « macromolecular design via the interchange of xanthates » (MADIX)<sup>79</sup>.

## II-3) Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (PRTA)

Cette dernière approche fait appel à l'utilisation de complexes organométalliques pour créer et désactiver les radicaux suivant le principe de la réaction de Kharach (Schéma I-29).

<sup>78</sup> Le T.P., Moad G., Rizzardo E., Thank S. H. (*Du Pont de Nemours and Compagny*), **PCT WO 98/01478**, Jan 1 (1998)

<sup>79</sup> Corpart P., Charmot D., Biadatti T., Zard S., Michelet D. (*Rhodia*) **PCT WO98/58974**, Dec 30 (1998)



**Schéma I-29 : Processus d'activation/désactivation réversible entre espèces dormantes et actives dans le cas d'une PRTA.**

Pour notre étude, nous nous sommes uniquement intéressés à ce dernier procédé. Nous allons donc le décrire de façon un peu plus précise.

### **III - La PRTA<sup>80,81,82,</sup>**

L'idée de transposer le principe de l'addition radicalaire procédant par transfert d'atome (ARTA) à un processus de polymérisation a été proposée indépendamment par deux équipes, celle de Sawamoto<sup>83</sup> avec des complexes de Ruthénium et celle de Matyjaszewski<sup>84,85</sup> avec des systèmes catalytiques à base de cuivre.

Dans ce procédé, l'espèce dormante est un composé ω-halogéné qui peut être réduit par un complexe métallique pour conduire à un radical R• (espèce active) après transfert de l'halogène. Ce faisant le complexe métallique s'oxyde par capture de l'halogène. Pendant sa durée de vie, le radical R• va consommer du monomère et former l'espèce active RM•. Cette nouvelle espèce va réagir sur le complexe métallique oxydé M<sub>t</sub><sup>n+1</sup>X<sub>2</sub> et régénérer le complexe sous sa forme réduite M<sub>t</sub><sup>n</sup>X. Ce dernier peut réagir de nouveau avec RX et promouvoir ainsi un nouveau cycle rédox (Schéma I-30).

<sup>80</sup> Coessens V., Pintauer T., Matyjaszewski K. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 337-377, (2001)

<sup>81</sup> Matyjaszewski K., Xia J. *Chem. Rev.* **101**, 2921-2990, (2001)

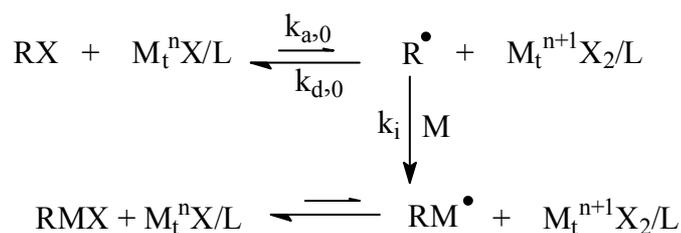
<sup>82</sup> Matyjaszewski K. *ACS Symposium Series* **854**, 2-9, (2003)

<sup>83</sup> Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. *Macromolecules* **28**, 1721-1723, (1995)

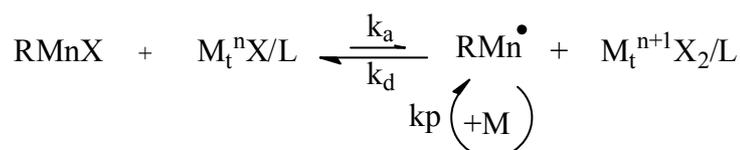
<sup>84</sup> Wang J.S., Matyjaszewski K. *Macromolecules* **28**, 7901-7910, (1995)

<sup>85</sup> Wang J.S., Matyjaszewski K. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5614-5616, (1995)

### Amorçage



### Propagation



### Terminaison



Schéma I-30 : Mécanisme de la PRTA.

En supposant un amorçage rapide, une faible proportion de réactions de terminaison et un état quasi stationnaire des radicaux, la PRTA peut être décrite par les équations suivantes :

$$\text{Keq} = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[\text{RM}^\bullet][\text{M}_t^{n+1}\text{X}_2]}{[\text{RMX}][\text{M}_t^n\text{X}]}$$

$$V_p = k_p [\text{RM}^\bullet] [\text{M}] = k_p \text{Keq} \frac{[\text{RX}]_0 [\text{M}_t^n\text{X}]}{\text{M}_t^{n+1}\text{X}_2} [\text{M}] = k_{app} [\text{M}]$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\ln \frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]} = k_{app} \times t$$

Si le système est contrôlé (équilibre d'échange Keq rapide, concentration constante en radicaux), la vitesse de propagation est une fonction du 1<sup>er</sup> ordre en monomère. La représentation graphique de  $\ln ([\text{M}]_0/[\text{M}]) = f(t)$  doit alors être une droite de pente  $k_{app}$ .

Les principaux facteurs influençant les deux paramètres de contrôle ( $K_{eq}$  et la concentration  $[R^{\bullet}]$ ) sont d'après les équations cinétiques précédentes :

- ✚ la nature de l'amorceur,
- ✚ la nature du complexe métal de transition/ligand,
- ✚ la force de la liaison halogène-métal du désactiveur  $M_i^{n+1}X_2/L$ ,
- ✚ le monomère,
- ✚ le solvant,
- ✚ la température.

### III-1) L'amorceur

Les principaux types d'amorceurs utilisés sont les halogénures d'alkyles (R-X). Pour obtenir une distribution des masses molaires homogène, la liaison R-X ne doit pas être trop forte pour que l'atome d'halogène puisse migrer facilement et de façon sélective vers le métal de transition. Ainsi, les fluorures d'alkyle ne peuvent être utilisés car la liaison est trop forte, et la coupure homolytique difficile.

Le brome et le chlore sont les plus utilisés et donnent un bon contrôle de la polymérisation notamment avec le styrène.

Pour l'iode, la polymérisation est bien contrôlée avec les acrylates<sup>86</sup> et également avec le styrène quand il est associé à un système catalytique à base de ruthénium ou de rhénium<sup>87,88</sup>.

Les amorceurs dont la partie R possèdent un substituant activant sur le carbone en  $\alpha$  c'est-à-dire les aryle ou carbonyle de même que les groupements allyle, permettent un amorçage rapide et quantitatif et sont donc de bons candidats pour la PRTA.

L'amorceur définit les fonctions terminales portées par le polymère. Ainsi, il est possible de redémarrer une polymérisation et de construire des architectures particulières. Par exemple des blocs, en redémarrant une polymérisation sur un polymère difonctionnel ou monofonctionnel. Celui-ci joue en fait le rôle de macro-amorceur.

---

<sup>86</sup> Davis K., O'Malley J., Paik H., Matyjaszewski K. *Polym.Prep.* **40**, 470 (1999)

<sup>87</sup> Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto, M. *Macromolecules* **32**, 2420-2424 (1999)

<sup>88</sup> Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto, M. *Macromolecules* **33**, 6746-6751 (2000)

### **III-2) Le complexe métal de transition/ligand**

Le choix du système catalytique est très important dans la PRTA car il gouverne l'équilibre entre les espèces dormantes et réactives. Il doit donc répondre à un certain nombre de critères :

- ✚ Le transfert redox du complexe doit être monoélectronique pour permettre la réaction de transfert d'atome mais ne doit pas être un acide de Lewis trop fort pour éviter l'ionisation des groupes terminaux.
- ✚ Le métal doit avoir une affinité marquée pour l'atome d'halogène porté par l'espèce dormante mais pas d'affinité pour un atome d'hydrogène ou les radicaux alkyle pour ne pas induire des réactions secondaires de  $\beta$ -élimination.
- ✚ Le ligand doit complexer le métal relativement fortement. Cette complexation permet d'améliorer la solubilité du système catalytique mais aussi d'augmenter le potentiel d'oxydation du métal (par effets stériques et électroniques). Ceci facilite la rupture des liaisons C-X portées par l'amorceur puis par les chaînes en croissance.

Les métaux de transition utilisés dans les systèmes catalytiques sont : le molybdène, le chrome, le rhénium, le ruthénium, le fer, le rhodium, le nickel, le palladium et le cuivre. Le cuivre est le métal qui offre le plus de possibilités tant il est versatile et peu coûteux.

La première polymérisation par PRTA avec un système catalytique au cuivre date de 1995<sup>85</sup>. De nombreux ligands ont été associés au cuivre tel que les phénantrolines et ses dérivés des terpyridines substituées et des pyridineimines. L'utilisation des amines aliphatiques multibranches a fortement réduit leurs coûts et augmenté la vitesse de polymérisation sans pour autant limiter le contrôle.

### **III-3) Le monomère**

Les monomères polymérisés par PRTA sont les dérivés du styrène, des (méth)acrylates, des (méth)acrylamides et l'acrylonitrile, qui contiennent des substituants capables de stabiliser l'espèce radicalaire propageante. Pour exemple, le styrène et ses dérivés ont été polymérisés en utilisant des systèmes catalytiques à base de cuivre de fer de ruthénium et de rhénium. Cependant, la majorité des travaux rapportés utilise le cuivre.

La constante d'équilibre ( $K_{eq} = (K_a/K_d)$ ) est propre à chacun des monomères. Celle-ci gouvernant la vitesse de polymérisation du système, nous aurons des polymérisations plus ou moins lentes suivant le monomère utilisé. En effet, si l'équilibre est trop lent, la

polymérisation sera également lente. Inversement, si l'équilibre est trop rapide, la polymérisation sera rapide et probablement accompagnée de réactions de terminaison.

Ainsi, il faut, suivant le monomère polymérisé par PRTA, ajuster le système pour avoir un bon contrôle. Pour cela le choix du système catalytique associé est important.

#### **III-4) Le solvant**

La PRTA peut se faire en masse, en solution ou en milieu hétérogène. Dans les solvants les plus usuels, nous trouvons le benzène, le toluène, la diméthylformamide et l'eau. La liste n'étant pas exhaustive, beaucoup d'autres solvants ont été utilisés pour différents monomères. L'utilisation d'un solvant s'impose lorsque le polymère formé n'est pas soluble dans le monomère. Il doit être choisi de façon à limiter les réactions de transfert au solvant et il faut également tenir compte des interactions qui peuvent avoir lieu entre le système catalytique et le solvant.

#### **III-5) La température et le temps de réaction**

Une élévation de température a pour conséquence d'augmenter la vitesse de propagation mais également la vitesse d'échange entre les espèces dormantes et réactives. Donc, un meilleur contrôle est observé bien que les réactions de transfert et autres réactions secondaires soient favorisées. Une augmentation de la température s'accompagne également d'une meilleure solubilisation du catalyseur mais, en contre partie il peut se produire un peu de décomposition. A forte conversion la vitesse de propagation diminue fortement alors que celle de terminaison ne subit pas de modification significative. Ceci est d'autant plus marqué, que les masses molaires visées sont élevées. Dans ce cas, une conversion de 95% est la limite à ne pas dépasser pour observer un indice de polymolécularité correct.

### **IV - Détermination expérimentale des rapports de réactivité<sup>89,90</sup>**

Dans le cas d'une copolymérisation radicalaire, les monomères  $M_1$  et  $M_2$  réagissent en fonction de leur rapport de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  définis par  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  et  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  (avec  $k_{ij}$  = constante de vitesse de propagation du radical  $M_i^\bullet$  sur les monomères  $M_j$ )

---

<sup>89</sup> G. Odian « *La Polymérisation* », Polytech. (3<sup>rd</sup> Ed.), Paris, (1994), **Chap. 6**, 496-577

L'équation de copolymérisation s'écrit :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]/[M_2] + 1}{r_2[M_2]/[M_1] + 1}$$

**Équation I-1**

$[M_1]$  : concentration du monomère  $M_1$  à un temps  $t$

$[M_2]$  : concentration du monomère  $M_2$  à un temps  $t$

$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$  : rapport molaire en unités répétitives  $M_1$  et  $M_2$  incorporées à chaque instant dans le copolymère.

En pratique une série de copolymères est synthétisé en faisant varier les valeurs de  $[M_1]$  et de  $[M_2]$ . La composition des copolymères formés est déterminée à un faible taux de conversion (typiquement inférieur à 10 %) de façon à avoir :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2}$$

avec  $m_1$  et  $m_2$  nombre de mole de 1 et 2 inséré dans le copolymère à  $t$ .

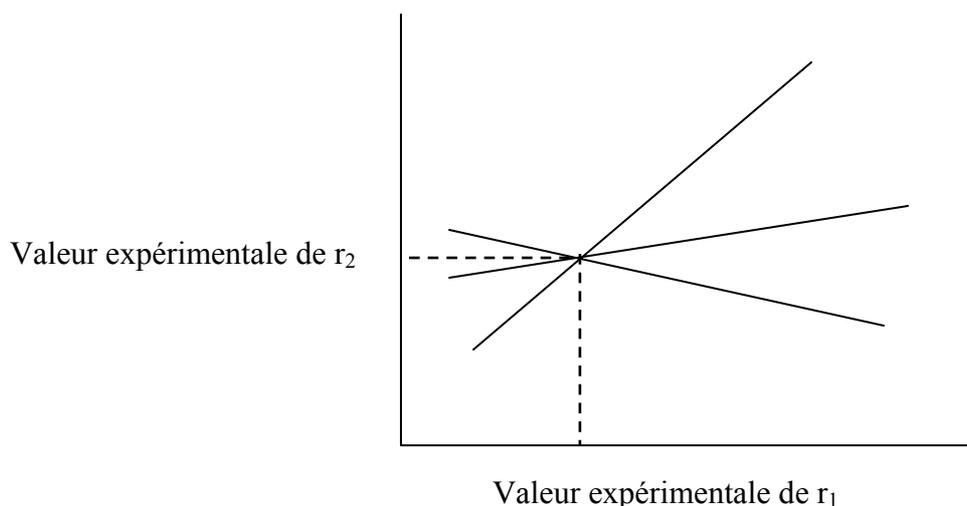
Les rapports de réactivités peuvent alors être déterminés d'après les valeurs des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ , définis par Mayo et Lewis (1945) après linéarisation de l'Équation I-1 sous la forme :

$$r_2 = r_1 \alpha + \beta$$

avec 
$$\alpha = \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \frac{m_2}{m_1} \quad , \quad \beta = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{m_2}{m_1} - 1 \right)$$

---

<sup>90</sup> Dumas P., Hurtrez G., Riess G. « *Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie Macromoléculaire* », GFP (Ed.), (1997), Vol 3, **Chap 3**, p257-310.



**Figure I-5 : Détermination des rapports de réactivité, méthode Mayo-Lewis.**

Pour chacun des copolymères synthétisés, une droite est obtenue. L'intersection de l'ensemble de ces droites permet d'obtenir une valeur de  $r_1$  et  $r_2$ . (Figure I-5) En pratique, il est difficile de déterminer les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  par cette méthode car celles-ci sont fréquemment dispersées.

Une autre méthode graphique de détermination des rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  a été proposée par Fineman et Ross <sup>91</sup> en 1950 (Figure I-6) :

$$X = r_1 Y + r_2$$

$$\text{avec } Y = \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \frac{m_2}{m_1}, \quad X = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{m_2}{m_1} - 1 \right)$$

---

<sup>91</sup> Fineman M., Ross S.D. *J. Polym. Sci.* **5**, 259, (1950)

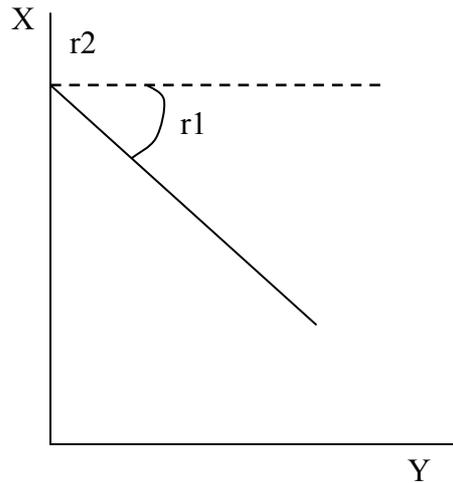


Figure I-6 : Détermination des rapports de réactivité, méthode Fineman-Ross.

En 1975, Kelen et Tüdös<sup>92</sup> proposent un changement de variables afin d'obtenir une meilleure distribution des point X, Y. Cette fois-ci, l'équation est linéarisée sous la forme :

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\varepsilon + \frac{r_2}{\alpha}$$

avec  $\eta = \frac{X}{\alpha + Y}$  ,  $\varepsilon = \frac{Y}{\alpha + Y}$  ,  $\alpha = \sqrt{Y_{\max} \times Y_{\min}}$

La distribution des unités monomères dans un copolymère dépend des valeurs des rapports de réactivité :

🌈 La copolymérisation est « idéale » lorsque que le produit des réactivités est égal à 1 ( $r_1 \times r_2 = 1$ ). Dans ce cas, les espèces actives  $M_1$  et  $M_2$  s'additionnent avec la même probabilité avec l'un des deux monomères, ce qui se traduit par :

$$\frac{k_{11}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{22}} = 1$$

Le polymère obtenu est statistique, c'est-à-dire que les unités monomères s'insèrent de façon aléatoire le long de la chaîne polymère.



<sup>92</sup> Kelen, T., Tüdös F., Turcsanyi B., Kennedy J.P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **15**, 3047, (1977)

- ✚ Dans le cas où les rapports de réactivité sont tous les deux égaux à zéro ( $r_1=0, r_2=0$ ), un centre actif  $M_1$  additionnera un monomère  $M_2$ . Inversement un centre actif  $M_2$  additionnera un monomère  $M_1$ . Ceci se traduit par :

$$k_{11} = k_{22} = 0.$$

Le polymère obtenu est alterné c'est-à-dire de type :



- ✚ Le cas général correspond à un produit des rapports de réactivité inférieur à 1 ( $r_1 \times r_2 < 1$ ). Le copolymère est statistique à «tendance alternée». L'alternance sera d'autant plus marquée que le produit de  $r_1$  et  $r_2$  est petit ( $(r_1 \times r_2) \leq 10^{-4}$ )
- ✚ Il existe également un cas de figure où le polymère est séquencé. Les rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  sont supérieurs à 1 ( $r_1 > 1, r_2 > 1$ ). le copolymère obtenu comprend de longues séquences de monomères  $M_1$  et de longues séquences de monomères  $M_2$ .

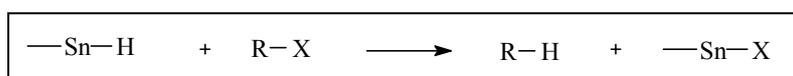


## V - Conclusion

Les polymérisations radicalaires contrôlées, et notamment la PRTA, mettent en jeu des systèmes relativement complexes. Cependant, les nombreuses études menées sur ce sujet ont permis la polymérisation contrôlée de monomères variés. Ainsi, un certain nombre de polymères aux propriétés spécifiques a pu être obtenu. L'amélioration et la mise au point de nouveaux systèmes restent à ce jour un domaine en large développement.

## **Chapitre 3 : Les hydrures stanniques en synthèse organique**

Dans le domaine de la synthèse organique<sup>93,94,95,96,97,98</sup> les hydrures d'étain sont fréquemment utilisés dans de nombreuses réactions radicalaires en raison de la faiblesse de la liaison Sn-H. Ils sont, en particulier, impliqués dans les réactions de réductions radicalaires (déhalogénéation, déamination, déhydroxylation ...) suivant la réaction :



Après formation de radicaux  $\text{R}_3\text{Sn}^\bullet$ , le radical va venir arracher l'atome X pour former une nouvelle liaison Sn-X. Le radical  $\text{R}^\bullet$  créé va arracher un hydrogène de l'hydrure d'étain pour conduire à l'espèce réduite RH.

L'hydrure de tributylétain,  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , est le réactif le plus couramment utilisé pour effectuer les réactions de réductions radicalaires<sup>97</sup> dans des conditions relativement douces. Cependant un inconvénient majeur lié à l'utilisation de ces hydrures d'étain est la séparation des résidus organostanniques du milieu réactionnel. Ce sérieux désavantage, en raison de la toxicité des composés stanniques, limite l'emploi de ces hydrures en synthèse organique.

### **I - Les réactifs supportés**

Depuis ces dernières années, l'utilisation des réactifs supportés a connu une expansion considérable en synthèse organique. Les supports peuvent être de type organique (solubles ou insolubles) ou de type inorganique. Les supports organiques, constitués majoritairement de polymères styréniques, sont obtenus par polymérisation de styrène et de divinylbenzène (agent réticulant). La plupart des supports inorganiques sont des solides amorphes tels que la

---

<sup>93</sup> Curran D.P., Jasperse C.P., Fevig T.F, *Chem. Rev.* **91**, 1237-1282, (1991)

<sup>94</sup> Neumann W.P. "*the Organic Chemistry of Tin*", Wiley-London, 155 (1967)

<sup>95</sup> Poller R.C. "*the Chemistry of Organotin Compounds*", Logos-London, 69 (1970)

<sup>96</sup> Mesch K.A., Kugele T.G *Journal of Vinyl Technology* **14**, 131-134, (1992)

<sup>97</sup> Evans C.J. "*Chemistry of Tin 2ndeEd.*", P.J. Smith-London, 442 (1990)

<sup>98</sup> Jousseau B., Pereyre M. "*Chemistry of Tin 2nd Ed.*", P.J. Smith-London, 290 (1990)

silice et l'alumine. Seuls les supports de type organique seront évoqués dans la suite de cette étude.

### **I-1) Les supports insolubles** <sup>99,100,101</sup>

Un support insoluble est un polymère réticulé c'est-à-dire obtenu par polymérisation en présence d'un agent réticulant (ex : le divinylbenzène). De tel polymère sont insolubles, cependant dans des solvants favorables, les réseaux peuvent gonfler pour former un gel. Le taux de réticulation, qui dépend de la quantité d'agent inséré, gouverne le degré de gonflement qui peut être atteint.

L'immobilisation de réactifs sur des supports insolubles présente plusieurs avantages :

- ✚ Les produits de réaction sont facilement séparés, isolés et purifiés, souvent par simple filtration.
- ✚ Les réactifs sont rendus non volatils lorsqu'ils sont greffés sur une macromolécule, ce qui les rend plus facile à manipuler.
- ✚ Un excès de l'espèce supportée peut être utilisé pour améliorer la cinétique ou la conversion sans aucun problème d'élimination de cet excès.
- ✚ Des espèces coûteuses peuvent être récupérées et régénérées.
- ✚ Dû à la simplification des étapes de purification, le procédé de synthèse peut être automatisé.

Cependant, l'utilisation de ces supports présente certains inconvénients :

- ✚ La synthèse du réactif supporté n'est pas toujours aisée.
- ✚ La réaction se déroulant en milieu hétérogène, la diffusion des réactifs solubles peut être gênée à l'intérieur du réseau, ce qui diminue la vitesse globale de réaction.
- ✚ Le suivi de la réaction est difficile.

---

<sup>99</sup> Dumartin G., Delmond B. "Solid State Organometallic Chemistry", J. Wiley and Sons Ltd, **Chap 9**, 445-471, (1999)

<sup>100</sup> Akelak A., Sherrington D.C *Chem. Rev.* **81**, 557-587, (1981)

<sup>101</sup> Sherrington D.C. *Chem. Com.*, 2275-2286, (1998)

## **I-2) Les supports solubles**<sup>102</sup>

Dans le but de travailler en milieu homogène et ainsi limiter les problèmes de diffusion des réactifs, des supports solubles ont été synthétisés. Ils sont généralement préparés par polymérisation radicalaire de solutions monomères en présence d'un amorceur. Le suivi de la réaction peut se faire facilement par les méthodes classiques de caractérisation comme la spectroscopie RMN <sup>1</sup>H (sans clivage du squelette polymère). Cependant ce type de support n'est pas encore très développé car la séparation des produits de réaction est moins facile qu'avec les supports insolubles. En général, elle se fait par précipitation, micro ou ultrafiltration, ce qui est moins commode que la filtration simple pour les résines réticulées.

## **II - Les hydrures d'étain supportés**

Depuis les années 1970, plusieurs auteurs ont proposé la synthèse d'hydrure d'étain greffé sur des supports polymère, dans le but de limiter la toxicité des hydrures stanniques, de les séparer facilement des produits de réaction et de les réutiliser après régénération.

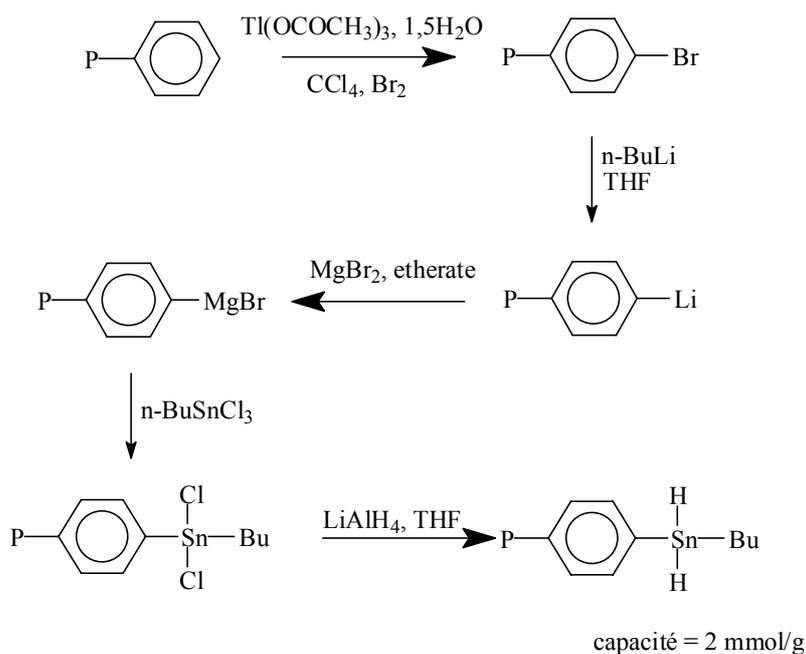
### **II-1) Les hydrures d'étain supportés sur polymères insolubles**

Weinshenker et coll.<sup>103</sup> ont été les premiers en 1975 à préparer un polymère fonctionnalisé en greffant une fonction dihydrure d'étain directement sur le noyau aromatique d'un polystyrène commercial : l'Amberlite XE 305. C'est un polystyrène macroporeux réticulé avec 12% de divinylbenzène (Schéma I-31).

---

<sup>102</sup> Gravert D.J., Janda K.D *Chem. Rev.* **97**, 489-509, (1997)

<sup>103</sup> Weinshenker N.M., Crosby G.A., Wong J.Y. *J. Org. Chem.* **40**, 1966-1971, (1975)

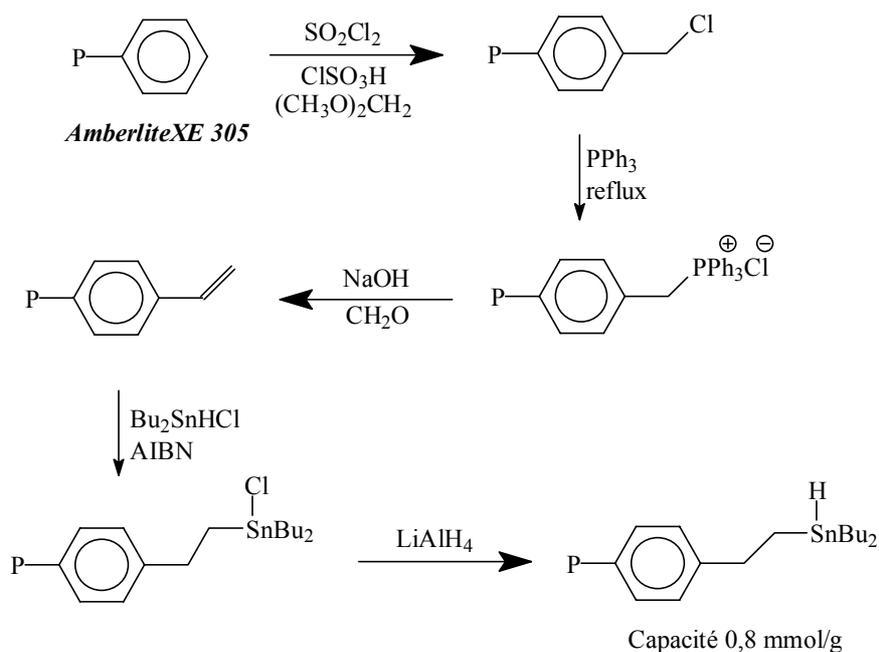


**Schéma I-31 : Fonctionnalisation de l'Amberlite XE 305 par une fonction dihydrure d'étain.**

La liaison phényl-étain étant très sensible lors des réactions de réduction d'aldéhydes, de cétones et d'halogénures d'alkyles, des réactions secondaires ont lieu et entraînent la formation d'oxydes d'étain ou de liaisons Sn-Sn ou Sn-O-Sn. Cela a pour conséquence de limiter la régénération du support, le nombre de groupes Sn-H actifs diminuant à chaque cycle.

En 1987, le même support a été utilisé par Miller et Hershberger<sup>104</sup>, mais cette fois-ci un bras espaceur entre le noyau aromatique et la fonction -SnH a été ajouté dans le but de stabiliser la liaison carbone-étain et limiter les réactions secondaires (Schéma I-32).

<sup>104</sup> Miller B.L. and Hershberger J.W. *J. Polym. Sci., part C, Polym. Letters* **25**, 219-221, (1987)

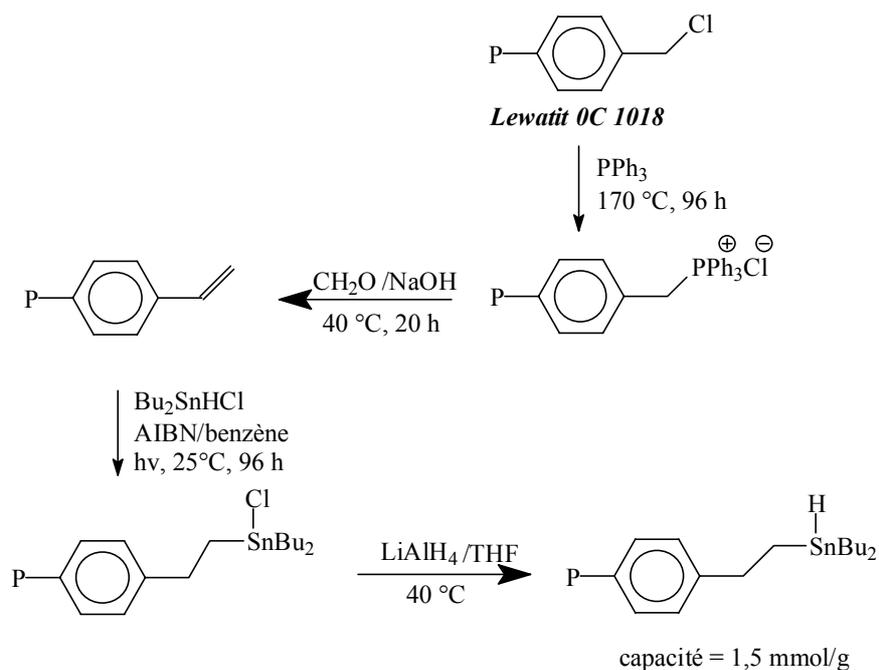


**Schéma I-32 : Fonctionnalisation de l'Amberlite XE 305 par une fonction dihydrure d'étain avec ajout d'un bras espaceur entre le noyau aromatique et la fonction  $-SnH$ .**

La réduction du 1-iodoundécane a été étudiée avec ce nouveau support et aucune baisse significative de son efficacité n'a été observée après trois cycles réaction/recyclage.

Neumann et coll.<sup>105</sup>, en 1990, reprirent le même concept que Miller<sup>104</sup> en greffant les hydrures d'étain sur deux supports commerciaux : l'Amberlite XE 305 et la Lewatit OC 1018 (terpolymère chlorométhylstyrène/styrène/divinylbenzène (50/44/6) macroporeux). La fonctionnalisation de ces polymères se fait en 5 étapes et 4 étapes respectivement (Schéma I-32, Schéma I-33) :

<sup>105</sup> Gerigk U., Gerlach M., Neumann W.P., Vieler R., Weintritt V. *Synthesis*, 448-452, (1990)



**Schéma I-33 : Greffage de fonctions hydrures stanniques sur l'Amberlite XE 305 et sur la Lewatit OC 1018.**

Les modifications des supports commerciaux en supports réactifs semblent être plus efficaces avec la Lewatit qu'avec l'Amberlite. Pourtant d'après les procédés de synthèse de ces deux résines, les fonctions  $\text{CH}_2\text{Cl}$  devraient être plus accessibles dans le cas de l'Amberlite. Or, seulement 15 % de ces dernières conduisent au greffage de l'étain dans le cas de ce support, contre 60 % dans le cas du Lewatit. Dans les travaux suivants, le groupe de Neumann<sup>106,107,108,109,110,111,112,113</sup> reste assez flou quant au choix du polymère. Cependant tout porte à croire qu'il s'agit de l'Amberlite, malgré les meilleurs rendements de fonctionnalisation obtenus avec la Lewatit. La réaction de chlorométhylation a tout de même été optimisée pour aboutir à des capacités de l'ordre de 1,2-1,4 mmol/g.

Ce support a été testé dans plusieurs réactions radicalaires<sup>107</sup> : déhalogénéation, déamination, déhydroxylation des alcools secondaires ainsi que dans le cas de la réaction de Stille<sup>108</sup>, de Barton Mc Combie<sup>109,110</sup>, et lors de la formation des tropones<sup>111</sup>. De bons

<sup>106</sup> Gerlach M., Jördens F., Kuhn H., Neumann W.P., Peterseim M. *J. Org. Chem.* **56**, 5971-5972, (1991)

<sup>107</sup> Neumann W.P. *J. Organomet. Chem.* **437**, 23-39, (1992)

<sup>108</sup> Kuhn H., Neumann W.P. *Synlett* 123-124, (1994)

<sup>109</sup> Neumann W.P., Peterseim M. *Synlett* 801-802, (1992)

<sup>110</sup> Enders D., Hundertmark T., Jegelka U., Scharfbillig I. *Eur. J. Org. Chem.*, 2839-2849, (1998)

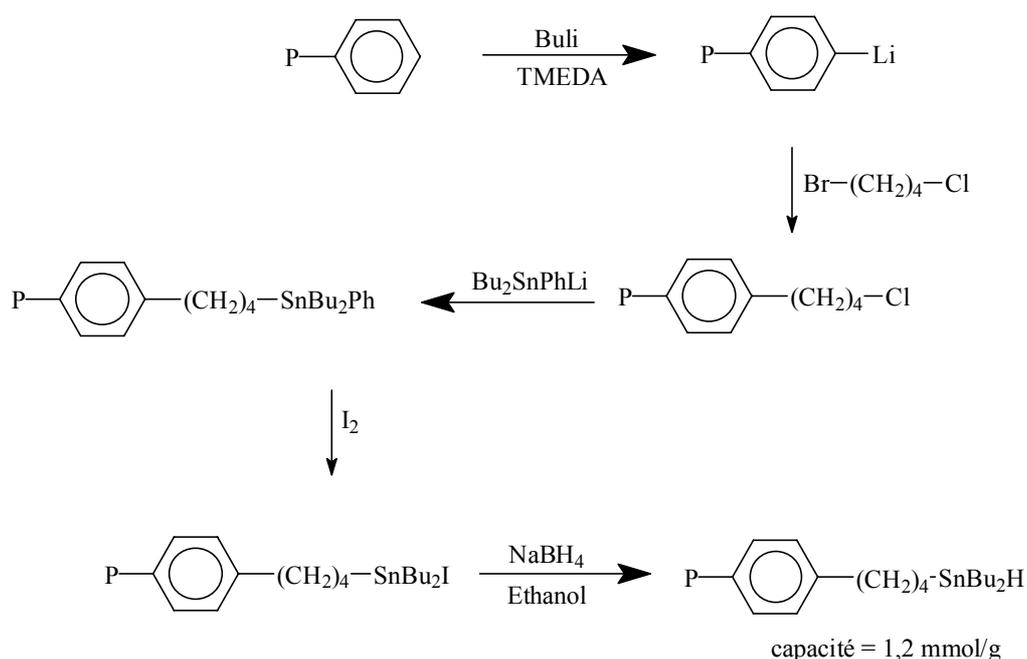
<sup>111</sup> Dygutsch D.P., Neumann W.P., Peterseim M. *Synlett*, 363-365, (1994)

<sup>112</sup> Bokelmann C., Neumann W.P., Peterseim M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 3165-3166, (1992)

<sup>113</sup> Neumann W.P., Peterseim M. *React. Polym.* **20**, 189-205, (1993)

rendements ont été obtenus et les polymères ont pu être recyclés sans baisse notable de leurs efficacités et de leurs capacités.

En 1993, Dumartin et coll. ont préparé un nouvel hydrure stannique greffé sur l'Amberlite XE 305<sup>114,115</sup> Contrairement aux travaux précédents<sup>106,107,108,109,110,111,112,113</sup>, le choix d'un bras espaceur suffisamment long (n=4) a été fait pour obtenir une meilleure ressemblance avec Bu<sub>3</sub>SnH. La fonctionnalisation du support se fait en 5 étapes (Schéma I-34) :



**Schéma I-34 : Greffage de fonctions hydrure stannique sur l'Amberlite XE 305 avec ajout d'un bras espaceur alkyle n = 4.**

Ces polymères possèdent des capacités (~ 1,2 mmol /g) comparables à celles obtenues par Neumann<sup>106</sup> (1,0-1,5 mmol/g). Ces supports ont été testés sur des réactions de réduction d'halogénoalcane avec de bons rendements (~ 60-98%). Les polymères ont pu être régénérés et réutilisés plusieurs fois mais les auteurs ont observé une diminution progressive de leurs capacités jusqu'à une valeur de 0,5 mmol/g après 4 recyclages. Ils expliquent cette baisse par la formation de liaisons Sn-Sn lors de la réduction des réactifs supportés en hydrure d'étain. Des résultats similaires ont été obtenus lors de la réduction de 3-iodo-5-cholestène en 5-

<sup>114</sup> Ruel G., The N.K., Dumartin G., Delmond B., Pereyre M. *J. Organomet. Chem.* **444**, C18-C20, (1993)

<sup>115</sup> Dumartin G., Ruel G., Kharboutli J., Delmond B., Connil M.F., Jousseau B., Pereyre M. *Synlett*, 952-954, (1994)

cholestène<sup>115,116</sup>. Les rendements obtenus sont comparables à ceux de Bu<sub>3</sub>SnH en solution : respectivement 60% et 75%. Mais la quantité de groupes Sn-H par gramme de polymère diminue comme précédemment<sup>106</sup> de 50%.

Plus récemment Dumartin et coll.<sup>117,99</sup> ont utilisé leur support pour étudier l'influence de la longueur du bras espaceur. Ils ont testé deux structures différentes : le polymère développé par Neumann<sup>106</sup>(C) et leur polymère avec un bras espaceur plus long (D) (Schéma I-35), lors de la réaction de réduction du 1-bromoadamantane.

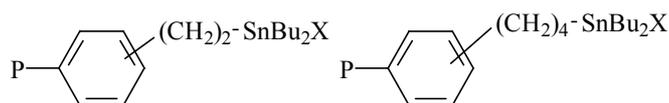


Schéma I-35 : Supports développés par Neumann<sup>106</sup> (C) et Dumartin<sup>117,99</sup> (D).

Dans les mêmes conditions, le second polymère D (n=4) montre une meilleure efficacité (94% de rendement contre 40% pour C). Les auteurs expliquent cette différence par une accessibilité plus limitée des réactifs stanniques greffés sur des bras espaceurs plus courts. De plus le polymère peut être réutilisé sans perte significative de sa réactivité : le rendement en adamantane passe de 97% à 95% après 5 cycles de réduction. Ils ont aussi évalué la pollution des résidus stanniques lors de la réduction du 1-bromoadamantane par des analyses ICP-MS. Lorsque le système Bu<sub>3</sub>SnCl/NaBH<sub>4</sub> est utilisé, la teneur en résidus d'étain est de 15,2 10<sup>4</sup> ppm alors qu'avec le système polymère D/ NaBH<sub>4</sub> elle n'est que de 34 ppm. Avec le polymère C, la pollution est plus importante : elle est de 1975 ppm. D'après Dumartin<sup>117,99</sup>, cela est probablement dû à la position homobenzilyque de l'étain dans la chaîne. L'élimination du radical Bu<sub>2</sub>Sn<sup>•</sup>Cl serait à l'origine de cette pollution (Schéma I-36).

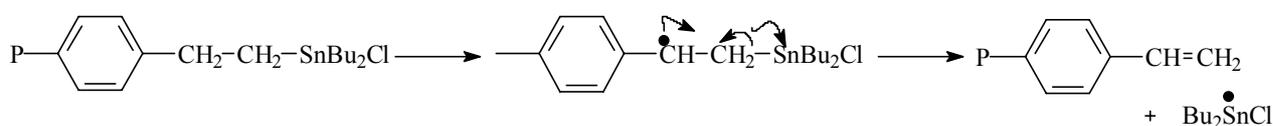


Schéma I-36 : Elimination du radical Bu<sub>2</sub>Sn<sup>•</sup>Cl par fragmentation due à la position homobenzilyque de l'étain.

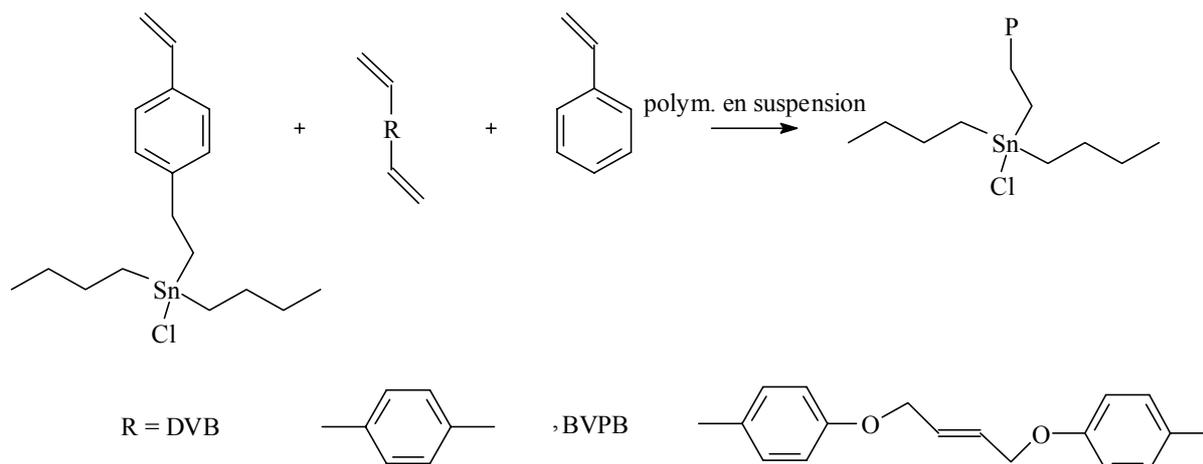
Ce phénomène n'a pas lieu avec le polymère D car la chaîne est plus longue et le radical benzylique, s'il se forme, ne subit pas de fragmentation. Cependant après trois utilisations, la

<sup>116</sup> Ruel G., Dumartin G., Delmond B., Lalere B., Donard, O. Pereyre M., *Appl. Organom. Chem* **9**, 591-595, (1995)

<sup>117</sup> Dumartin G., Pourcel M., Delmond B., Donard O., Pereyre M. *Tetrahedron. Lett.* **39**, 4663-4666 (1998)

pollution d'étain augmente jusqu'à 600 ppm. Les auteurs expliquent ce phénomène par la dégradation de la surface du polymère.

En 1999, une stratégie différente a été adoptée par Chemin et coll.<sup>118,119</sup>. Au lieu de partir d'un support insoluble commercial qui va être modifié par la suite, les auteurs ont synthétisé des chlorures d'étain supportés par copolymérisation d'un monomère fonctionnel (Schéma I-37).



**Schéma I-37 : Chlorures d'étain supportés par copolymérisation avec un monomère fonctionnel.**

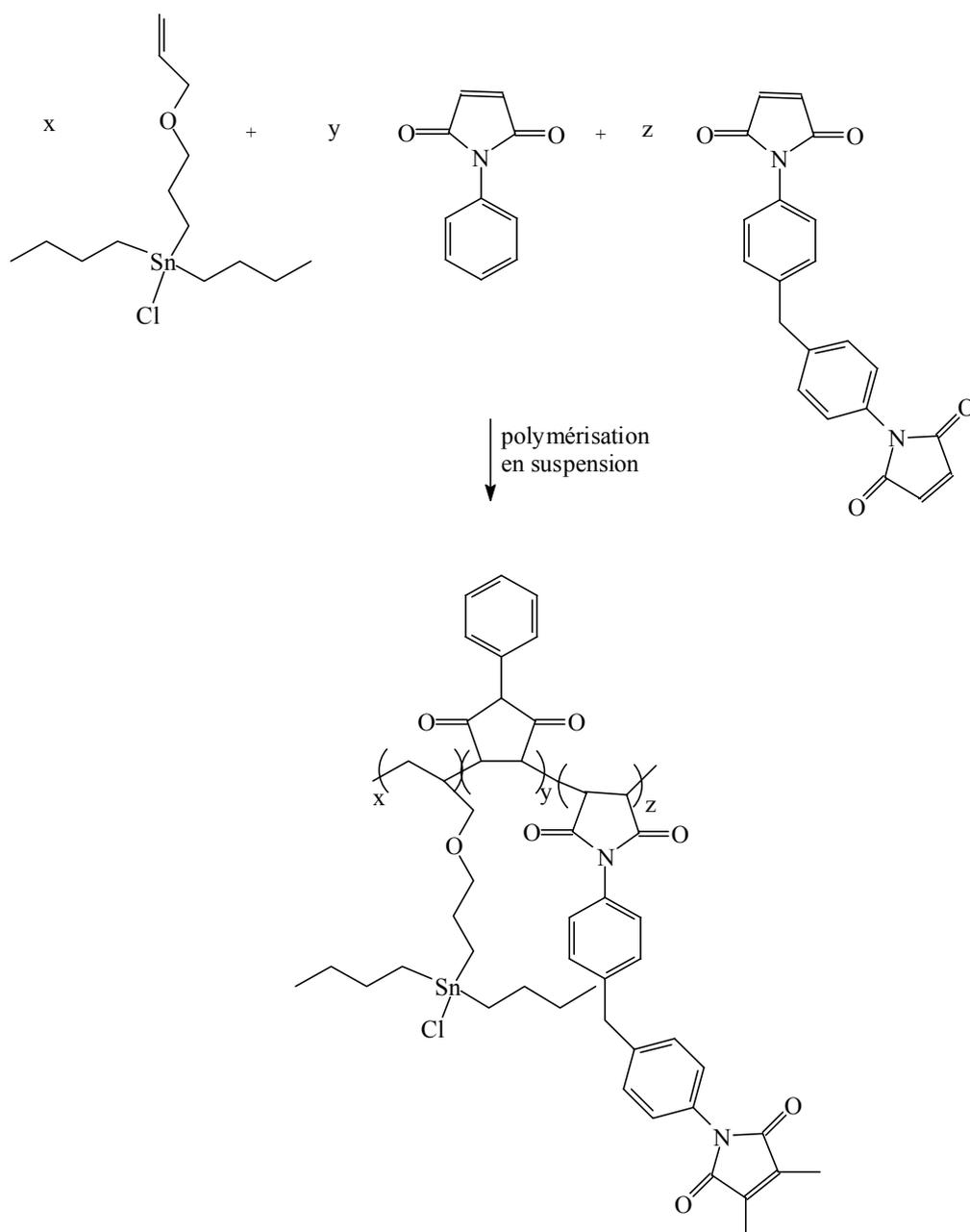
Cette technique permet de contrôler la capacité des polymères en fonction  $-SnH$ . Différentes structures de supports ont été testées lors de la réduction du 1-bromoadamantane. Il ressort de cette étude que la structure de l'agent réticulant (divinylbenzène (DVB) ou bis-1-4-(4-vinylphénoxy)but-2-ène (BVPB)), utilisé lors des polymérisations, va influencer la réactivité du support. De façon générale, les polymères synthétisés à partir du BVPB sont plus réactifs que ceux obtenus avec le DVB. Les auteurs expliquent cette différence par un meilleur gonflement, dans une large gamme de solvants, des supports préparés avec le BVPB comme agent réticulant. Les résultats obtenus montrent une bonne réactivité et des rendements comparables à ceux obtenus avec  $Bu_3SnH$  en solution.

En gardant la même stratégie, Chemin et coll.<sup>120</sup> ont synthétisé de nouveaux supports macroporeux à structure non styrénique. Ils ont effectué la copolymérisation radicalaire d'un monomère d'éther d'allyle organostannique et de maléimides (Schéma I-38).

<sup>118</sup> Chemin A., Deleuze H., Maillard B. *Eur. Polym. J.* **34**, 1395-1404, (1998)

<sup>119</sup> Chemin A., Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux 1, (1999)

<sup>120</sup> Chemin A., Deleuze H., Maillard B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 137-142, (1999)



**Schéma I-38 : Synthèse d'un support macroporeux à structure non styrénique.**

Ils ont testé l'efficacité du support lors de la réduction du 1-bromoadamantane. De manière générale, ces polymères possèdent une réactivité similaire aux supports styréniques. L'étude de la stabilité des fonctions supportées a été effectuée sur huit cycles de réaction/recyclage. Les auteurs ont observé une perte de 20% de la capacité. Ce phénomène proviendrait de la haute température de la réaction ( $T = 95\text{ °C}$ ). L'abrasion des billes lors de l'agitation peut aussi expliquer cette baisse.

## II-2) Les hydrures d'étain supportés sur polymères solubles

La plupart des supports insolubles impliquent l'utilisation de réactifs d'étain en excès. De plus, les temps de réaction sont plus longs en raison de la réaction se faisant en milieu hétérogène.

Enholm et coll.<sup>121,122</sup>, en 1999, pour pallier ces inconvénients, ont préparé des halogénures d'étain supportés sur des polystyrènes (PS) non réticulés (Schéma I-39). Le support est préparé par l'hydrostannylation d'un éther d'allyle supporté en utilisant la méthode d'Imori<sup>123</sup>.

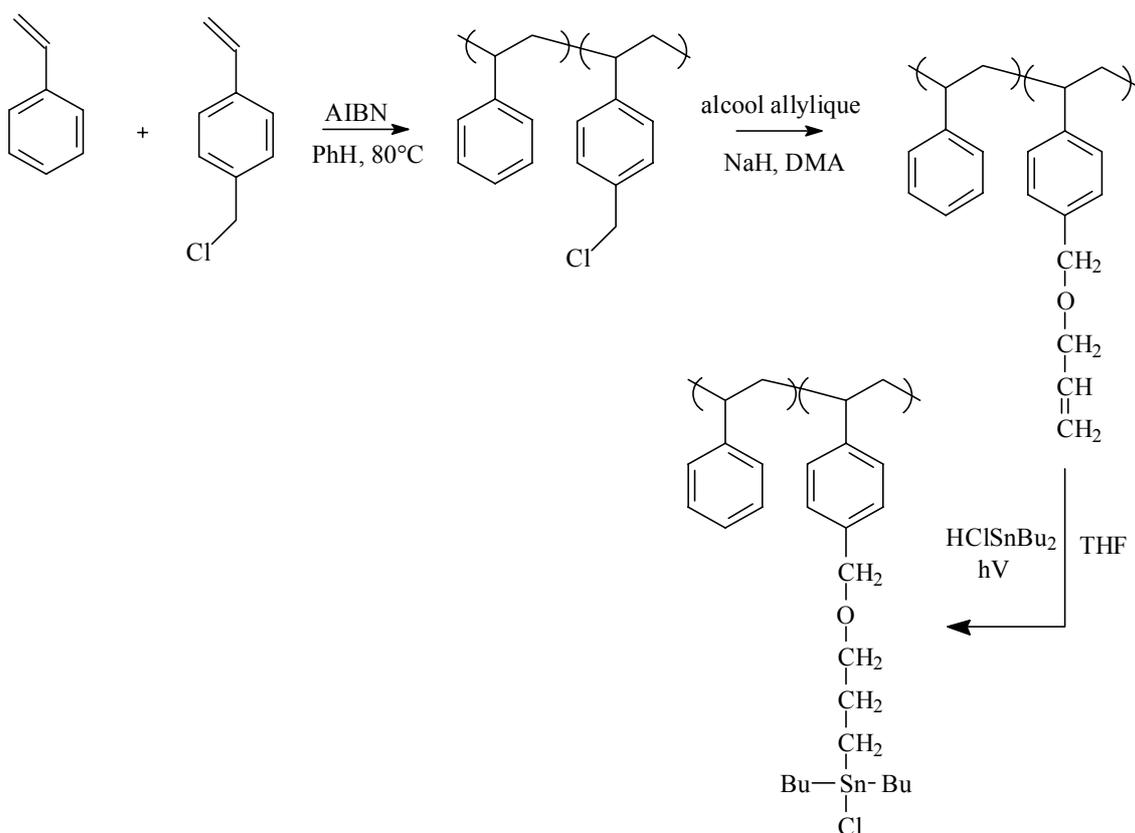


Schéma I-39 : Préparation d'hydrures d'étain supportés sur des PS non réticulés.

Leurs travaux se basent sur la préparation de polymères ayant une capacité en fonctions réactives contrôlée par l'introduction de proportions spécifiques en monomères. Ils cherchent ainsi à optimiser le nombre de sites actifs en faisant varier la concentration en monomère fonctionnel (de 3 à 50%). Les meilleurs résultats sont obtenus avec un rapport styrène/p(chlorométhyl)-styrène 2 : 1, c'est-à-dire avec une capacité de 33 %. Lorsque la

capacité dépasse 33 %, le polymère devient gélatineux et il est difficile à précipiter. Il faut donc faire un compromis pour avoir de bonnes propriétés de précipitation ainsi que pour atteindre un nombre de sites actifs optimum.

Ils ont testé l'efficacité de leur copolymère lors de la réduction d'halogénures d'alkyle variés. Cette réaction s'effectue avec de bons rendements (60-96%).

Cependant, pas ou peu de détails sont donnés sur l'étape de récupération et le recyclage du support.

### **III - Conclusion**

L'utilisation de résines polymère en tant que support d'hydrures stanniques permet de les séparer facilement des produits de réaction limitant ainsi la présence de composés stanniques toxiques dans ces derniers. De plus, il est éventuellement possible, suite à leur récupération, de les régénérer pour ensuite les réutiliser. Par contre, le fait de se trouver en conditions hétérogènes réduit souvent les cinétiques de réaction et conduit à des réactions incomplètes.

Afin de palier ces inconvénients, l'utilisation de supports polymère soluble a commencé à se développer.

---

<sup>121</sup> Enholm E.J., Gallagher M.E., Moran K.M., Lombardi J.S., Schulte J.P. *Org. Lett* **1**, 689-691(1999)

<sup>122</sup> Enholm E.J., Schulte J.P. *Org.Lett.* **1**, 1275-1277, (1999)

<sup>123</sup> Imori T., Lu V., Cai H., Tilley T.D. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9931- 9940(1995)

**Partie II Synthèse et modification  
chimique de copolymères  
styrène/acétoxystyrène**



Le but de notre recherche est de comprendre quel effet peut avoir une chaîne polymère sur la réactivité en solution de fonctions hydrure stannique supportées sur celle-ci. Cela implique que les polymères utilisés comme support doivent être de structures parfaitement définies afin de pouvoir établir une corrélation structure/réactivité.

Dans un premier temps, les supports polymère ont été synthétisés par une technique de polymérisation radicalaire contrôlée conduisant à des structures définies. Le styrène et l'acétoxystyrène ont été choisis comme unités constitutives des polymères car ils donnent un polymère à squelette polystyrène relativement inerte vis-à-vis de la plupart des réactions chimiques impliquées dans notre étude. L'acétoxystyrène permettra, dans un second temps, le greffage des fonctions hydrogénostannanes (-SnH) que nous avons choisi d'étudier. Nous pourrons ainsi comparer nos résultats de réactivité avec ceux de  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  en solution.

## **I - Copolymères linéaires styrène/acétoxystyrène**

Dans le but d'obtenir des copolymères styrène/acétoxystyrène de structures définies, c'est-à-dire de masse molaire et de composition connues avec une distribution de ces masses homogène, les techniques de synthèse par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) nous semblaient les plus indiquées en raison de leur facilité de mise en œuvre comparée à celles des polymérisations vivantes par voie ionique. La littérature rapporte deux voies principales pour la synthèse de poly(acétoxystyrène) par PRC. La première est la polymérisation radicalaire en présence de radicaux nitroxyyles utilisant le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) comme piègeur de radicaux. A 110 ° C et en masse, la polymérisation conduit à des poly(acétoxystyrène) ayant des indices de polymolécularité faibles ( $I_p < 1,5$ )<sup>124</sup>. La seconde voie est la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (PRTA). Celle-ci, se déroule en masse à une température de 90 ° C et conduit également à des poly(acétoxystyrène) de distribution de masse homogène ( $I_p < 1,3$ )<sup>125</sup>. La synthèse de poly(styrène-co-acétoxystyrène), par ces deux voies de PRC, a également été décrite<sup>126, 127</sup>. Les copolymérisations ont lieu en masse à des températures de 130°C pour la polymérisation utilisant le TEMPO, et de 110°C pour celle par PRTA. Les copolymères obtenus ont des indices de polymolécularité faibles ( $I_p < 1,5$ ). La PRTA se déroulant à une température plus

---

<sup>124</sup> Barclay G.G., Hawker C.J., Ito H., Orellana A., Malenfant P.R.L., Sinta R.F. *Macromolecules* **31**, 1024-1031, (1998)

<sup>125</sup> Gao B., Chen X., Ivan B., Kops J., Batsberg W. *Macromol. Rapid. Commun.* **18**, 1095-1100, (1997)

<sup>126</sup> Barclay G.G., King M., Sinta R. *Polym. Prepr.* **38**, 902-905, (1997)

<sup>127</sup> Gao B., Chen X., Ivan B., Kops J., Batsberg W. *Polym. Bull.* **39**, 559-565, (1997)

modérée et conduisant à des indices de polymolécularité plus faibles a donc été choisie pour synthétiser les copolymères nécessaires à notre étude.

Nous avons décidé de travailler avec le système d'amorçage suivant : bromoéthylbenzène/CuBr/PMDETA (Schéma II-1). Contrairement au cas d'Ivan et coll.<sup>127</sup>, qui utilisent la bipyridine comme ligand, nous avons sélectionné la pentaméthyl-diéthylène triamine (PMDETA) qui permet de synthétiser des polymères de faibles indices de polymolécularité avec des vitesses de polymérisation plus rapides<sup>128</sup>.

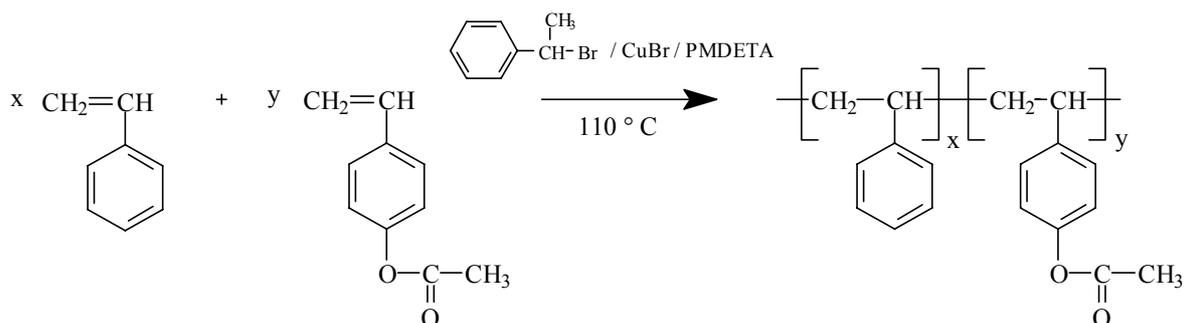
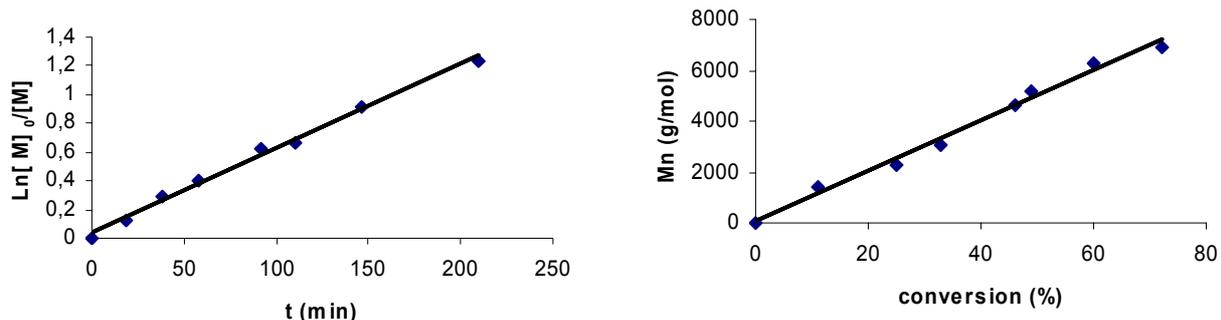


Schéma II-1 : Copolymérisation par PRTA du styrène et de l'acétoxystyrène.

### I-1) Etude cinétique

Afin de vérifier le caractère contrôlé de la copolymérisation du styrène et de l'acétoxystyrène dans les conditions sélectionnées, une étude cinétique a été réalisée lors de la synthèse d'un poly(styrène-co-acétoxystyrène) de DPn théorique 100 contenant 20% en mole d'acétoxystyrène.

<sup>128</sup> Xia, J., Matyjaszewky K. *Macromolecules* **30**, 7697-7700, (1997)



**Figure II-1 : Etude cinétique de la copolymérisation styrène/acétoxystyrène**  
 $([M]_0 = [\text{styrène}]_0 + [\text{acétoxystyrène}]_0)$ .

Les courbes  $\text{Ln}([M]_0/[M]) = f(t)$  et  $M_n = f(\text{conversion})$  (Figure II-1) sont des droites passant par l'origine<sup>129</sup>. La linéarité de la courbe  $M_n = f(\text{conversion})$  nous permet de dire que les réactions de transfert sont négligeables. De ce fait, on peut considérer que le système de polymérisation choisi, conduit bien à un poly(styrène-co-acétoxystyrène) linéaire de longueur de chaîne bien définie.

Compte tenu de ces résultats positifs, nous n'avons pas jugé utile d'effectuer, dans la suite de notre travail, cette étude cinétique pour tous les copolymères synthétisés avec des proportions en acétoxystyrène et des rapports  $[M]/[Am]$  variables. En effet, le but étant d'obtenir des polymères de structure et de composition définies, nous avons considéré qu'une distribution homogène des longueurs de chaînes ( $I_p < 1,2$ ) était un critère de contrôle suffisant.

## **I-2) Synthèse et caractérisation de copolymères**

Plusieurs copolymères, dans lesquels nous avons fait varier le rapport initial  $[M]/[Am]$  afin d'obtenir des masses molaires différentes, ont été synthétisés. La proportion initiale styrène/acétoxystyrène a également été modifiée dans plusieurs échantillons. Ceci a été réalisé dans le but d'étudier par la suite la réactivité des fonctions  $-SnH$  fixées sur nos polymères en fonction de la masse molaire mais également du taux de fonctionnalisation (Tableau II-1).

<sup>129</sup> Voir Partie I, Chapitre 2, §-I

	[Sty] / [Acsty] / [Am]	Mn théo. (g.mol <sup>-1</sup> )	DPn théo.	Mn <sup>a</sup> exp. (g.mol <sup>-1</sup> )	DPn exp.	Ip <sup>a</sup>	Acétoxystyrène <sup>b</sup> (% molaire)
P1	80 / 20 / 2	5 800	50	8 500	73	1,10	19
P2	80 / 20 / 1	11 600	100	12 300	106	1,12	19
P3	80 / 20 / 0,2	57 800	500	71 600	619	1,18	19
P4	70 / 30 / 1	12 200	100	16 000	132	1,14	29
P5	90 / 10 / 1	11 000	100	15 900	145	1,06	9
P6	98 / 2 / 1	10 500	100	15 800	150	1,10	3

a) déterminé par CES triple détection dans le toluène, b) déterminé par RMN <sup>1</sup>H.

**Tableau II-1 : Conditions de polymérisation et caractérisations des poly(styrène-co-acétoxystyrène).**

### I-2-1) Caractérisation des copolymères par CES

Les masses molaires ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) triple détection dans le toluène. Quel que soit le copolymère, les masses obtenues sont supérieures aux masses théoriques. Des réactions de terminaison par couplage de chaînes se sont certainement produites, ce qui a pour conséquence d'augmenter les masses molaires. Toutefois, ces réactions de terminaison ne doivent intervenir que modérément car les indices de polymolécularité restent dans tous les cas faibles (inférieurs à 1,2).

### I-2-2) Détermination de la proportion des unités monomères acétoxystyrène

La proportion d'acétoxystyrène présente dans le copolymère a été mesurée par RMN <sup>1</sup>H du polymère précipité (Figure II-2) à partir du rapport de l'intégration relative des signaux des -CH<sub>3</sub> de la fonction acétoxy à 2,0 ppm et celle du massif des hydrogènes aromatiques entre 6,0-7,0 ppm<sup>130</sup>.

<sup>130</sup> Voir partie V, § I-1-1

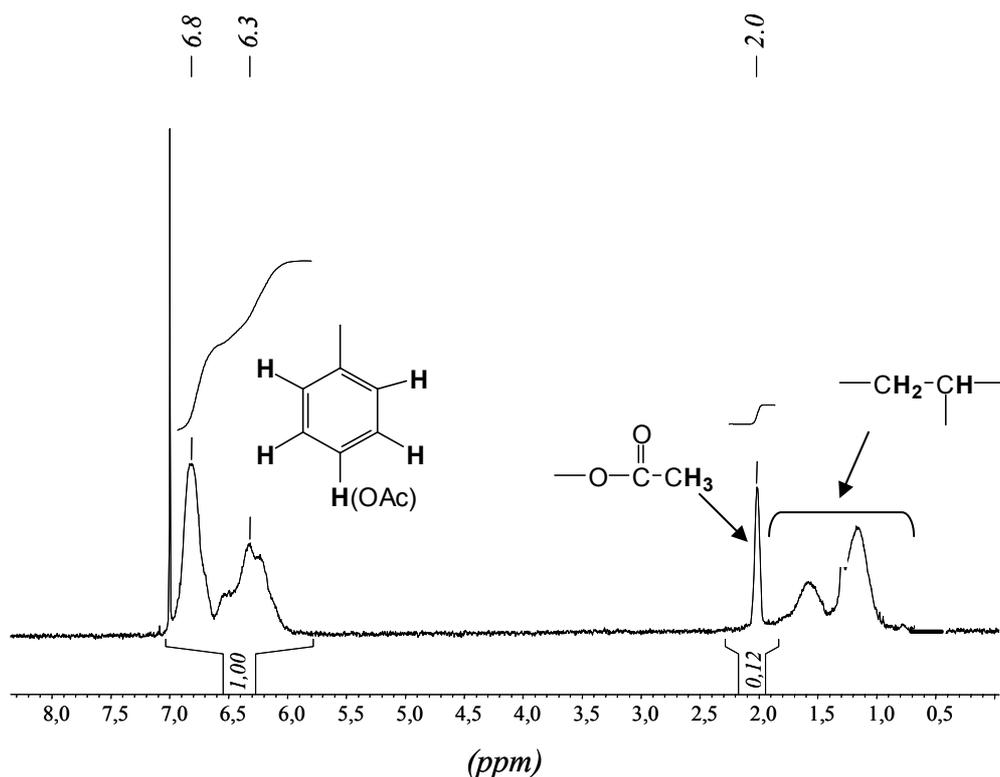


Figure II-2 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du poly(styrène-co-acétoxystyrène) P2, (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Dans tous les cas, les proportions initiales en monomères introduites lors de la polymérisation ont été retrouvées (Tableau II-1).

### I-2-3) Détermination de la distribution des unités monomères acétoxystyrène

La distribution des unités monomères acétoxystyrène, dans la chaîne polymère, dépend de la valeur des rapports de réactivité du styrène ( $r_{\text{Sty}}$ ) et de l'acétoxystyrène ( $r_{\text{Ac}}$ ). Dans le but de les déterminer, des poly(styrène-co-acétoxystyrène) ont été synthétisés en faisant varier les proportions de styrène et d'acétoxystyrène. Les polymérisations ont été stoppées à un temps  $t$  qui correspond à une conversion en monomère inférieure à 20 % de façon à avoir

$$\frac{d[\text{Sty}]}{d[\text{Ac}]} = \frac{\text{sty}}{\text{ac}}.$$

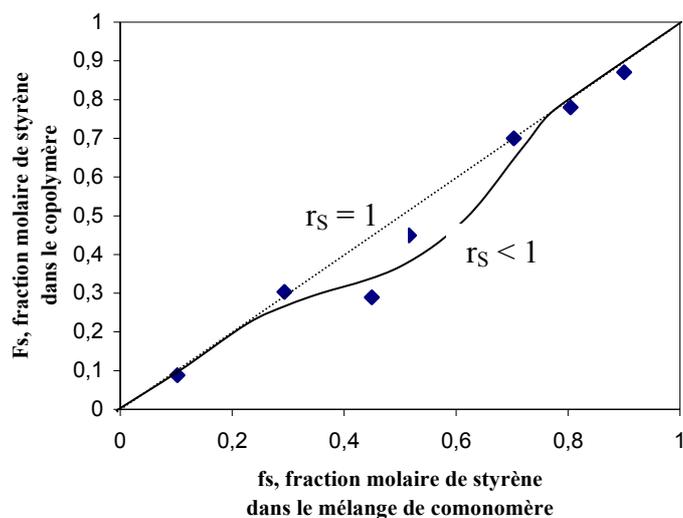
Les quantités de monomères insérées dans le copolymère sont déterminées par RMN  $^1\text{H}$ . Les résultats sont regroupés dans le Tableau II-2.

Styrène/Acétoxystyrène (%)	Nombre de moles de monomères initial à t = 0		Nombre de moles dans le copolymère à t	
	$n_S \cdot 10^3$ (mol.)	$n_{Ac} \cdot 10^3$ (mol.)	$n_S \cdot 10^3$ (mol.)	$n_{Ac} \cdot 10^3$ (mol.)
90/10	24,8	2,81	1,68	0,25
80/20	21,00	5,29	4,72	1,33
70/30	18,00	7,60	1,61	0,69
50/50	11,40	11,30	2,11	2,59
40/60	8,69	13,00	1,91	4,69
30/70	5,83	14,00	0,30	0,69
10/90	1,92	17,00	0,10	1,03

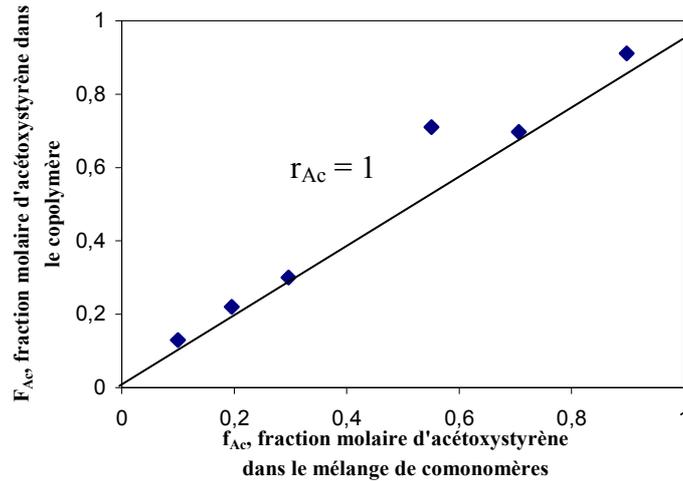
$n_S$  : nombre de moles initial de styrène,  $n_{Ac}$  : nombre de moles initial d'acétoxystyrène,  $n_s$  : nombre de moles de styrène dans le copolymère,  $n_{ac}$  : nombre de moles d'acétoxystyrène dans le copolymère.

**Tableau II-2 : Détermination des rapports de réactivité de  $r_{Ac}$  et  $r_{Sty}$ .**

A partir de ces valeurs, les diagrammes de composition du copolymère styrène/acétoxystyrène ont été tracés (Figure II-3, Figure II-4).



**Figure II-3 : Variation de la composition instantanée du copolymère  $F_s$  en fonction de la composition instantanée du mélange de comonomères  $f_s$**



**Figure II-4** Variation de la composition instantanée du copolymère  $F_{Ac}$  en fonction de la composition instantanée du mélange de comonomères  $f_{Ac}$

Les courbes obtenues montrent que la valeur du coefficient de réactivité du styrène est inférieure à 1 et que celle de l'acétoxystyrène de l'ordre de 1. Cela signifie que le site actif issu du styrène additionnera préférentiellement le monomère acétoxystyrène alors que le site actif issu de l'acétoxystyrène réagit aussi bien avec un monomère styrène qu'un monomère acétoxystyrène.

Les valeurs des ces coefficients de réactivités  $r_{Sty}$  et  $r_{Ac}$  ont alors été déterminées par les méthodes de Fineman -Ross (F-R) et de Kelen-Tüdös (K-T) compte tenu de la difficulté d'obtenir des valeurs significatives par la méthode de Mayo-Lewis<sup>131</sup>.

✚ Fineman-Ross :

$$X = r_{Sty} Y + r_{Ac}$$

$$\text{avec } Y = \left( \frac{[M_{Sty}]}{[M_{Ac}]} \right)^2 \frac{m_{Ac}}{m_{Sty}}, \quad X = \frac{[M_{Sty}]}{[M_{Ac}]} \left( \frac{m_{Ac}}{m_{Sty}} - 1 \right)$$

✚ Kelen-Tüdös :

$$\eta = \left(r_{Sty} + \frac{r_{Ac}}{\alpha}\right)\varepsilon + \frac{r_{Ac}}{\alpha}$$

avec  $\eta = \frac{X}{\alpha + Y}$  ,  $\varepsilon = \frac{Y}{\alpha + Y}$  ,  $\alpha = \sqrt{Y_{max} * Y_{min}}$

Les droites correspondant à l'équation de Mayo-Lewis linéarisée selon F-R et selon K-T sont représentées respectivement Figure II-5 et Figure II-6.

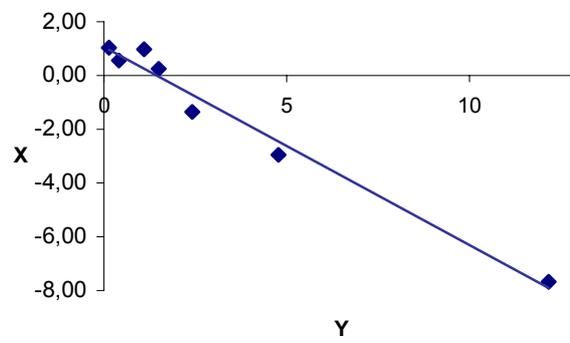


Figure II-5 : Détermination expérimentale de  $r_{Sty}$  et  $r_{Ac}$  par la méthode de Fineman-Ross.

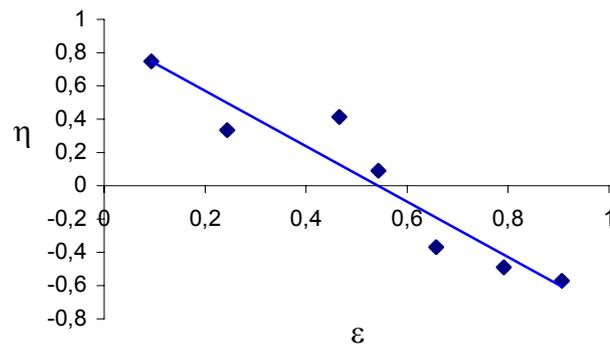


Figure II-6 : Détermination expérimentale de  $r_{Sty}$  et  $r_{Ac}$  par la méthode de Kelen-Tüdös.

<sup>131</sup> Voir Partie I, Chapitre 2, §-IV

Les résultats sont regroupés dans le Tableau II-3 :

	$r_{Ac}$	$r_{Sty}$	$r_{Ac} \times r_{Sty}$
Fineman-Ross	1,02	0,75	0,76
Kelen-Tudos	1,11	0,80	0,88

*Tableau II-3 : Rapports de réactivité  $r_{Ac}$  et  $r_{Sty}$  déterminés par la méthode de Fineman-Ross et Kelen-Tüdös.*

Les valeurs des coefficients de réactivité obtenues confirment les observations faites à partir des diagrammes de composition. Le produit de ces coefficients de réactivité ( $r_{Sty} \times r_{Ac}$ ) est inférieur à 1. Nous pouvons donc conclure que le copolymère obtenu avec ces deux monomères sera donc un copolymère statistique.

## **II - Greffage des fonctions hydrogénostannanes**

La modification chimique de la fonction acétoxy en entité allylique permet par hydrostannation de cette dernière d'obtenir un copolymère porteur de fonctions  $-SnCl$ . Celles-ci seront réduites en  $-SnH$  dans un dernier temps pour conduire au copolymère désiré.

### **II-1) Poly(styrène-co-4-prop-2-ényloxystyrène)**

#### **II-1-1) Synthèse**

L'introduction de la double liaison allylique s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, l'hydrolyse basique (KOH/H<sub>2</sub>O, 5éq.) des fonctions esters du polymère dans le tétrahydrofuranne (THF) conduit à des fonctions phénolate de potassium. Deux équivalents de bromure d'allyle sont alors additionnés sur le copolymère « déprotégé » pour donner par substitution nucléophile le poly(styrène-co-4-prop-2-ényloxystyrène) (Schéma II-2).

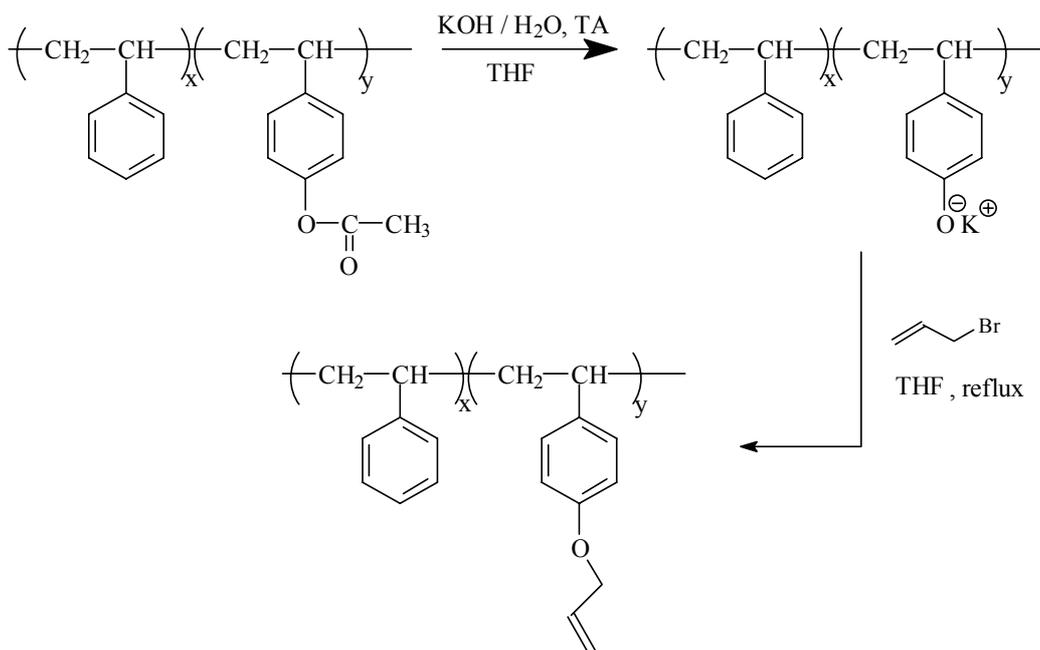


Schéma II-2 : Synthèse du poly(styrène-*co*-4-prop-2-ényloxystyrène).

### II-1-2) Caractérisation

Les copolymères précédemment synthétisés ont été modifiés suivant le même mode opératoire. L'analyse IR des copolymères obtenus montre la disparition complète de la bande carbonyle à  $1764 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au CO de la fonction acétoxy, ce qui signifie que la réaction de déprotection a été totale. La caractérisation par RMN  $^1\text{H}$  confirme ce résultat par l'absence du signal à 2,0 ppm attribué au méthyle de la fonction acétoxy (Figure II-7).

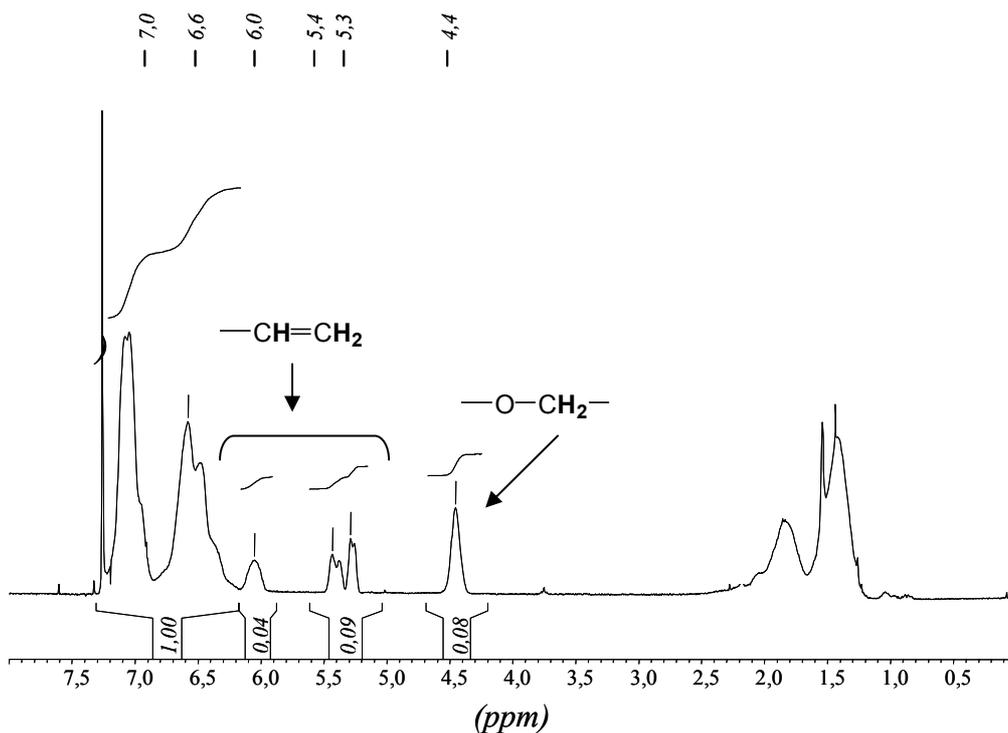


Figure II-7 : spectre RMN  $^1\text{H}$  du poly(styrène-co-4-prop-2-ényloxystyrène), P1 allyl, (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

L'incorporation de l'entité éther d'allyle sur la chaîne macromoléculaire se traduit par l'apparition de quatre nouveaux signaux à 4,4 ppm, 5,3 ppm, 5,4 ppm et 6,0 ppm caractéristiques du groupement allyle. Grâce aux intégrations relatives, la composition des poly(styrène-co-4-prop-2-ényloxystyrène) a été calculée<sup>132</sup> et comparée à celle des copolymères précurseurs. Dans tous les cas, cette composition reste constante, aux erreurs près, ce qui confirme que la conversion a été totale (Tableau II-4). Celle-ci étant déterminée par RMN $^1\text{H}$ , nous attribuons les différences observées aux imprécisions inhérentes à la technique d'analyse.

La masse molaire  $M_n$  et l'indice de polymolécularité ont été déterminés par CES triple détection dans le toluène. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II-4.

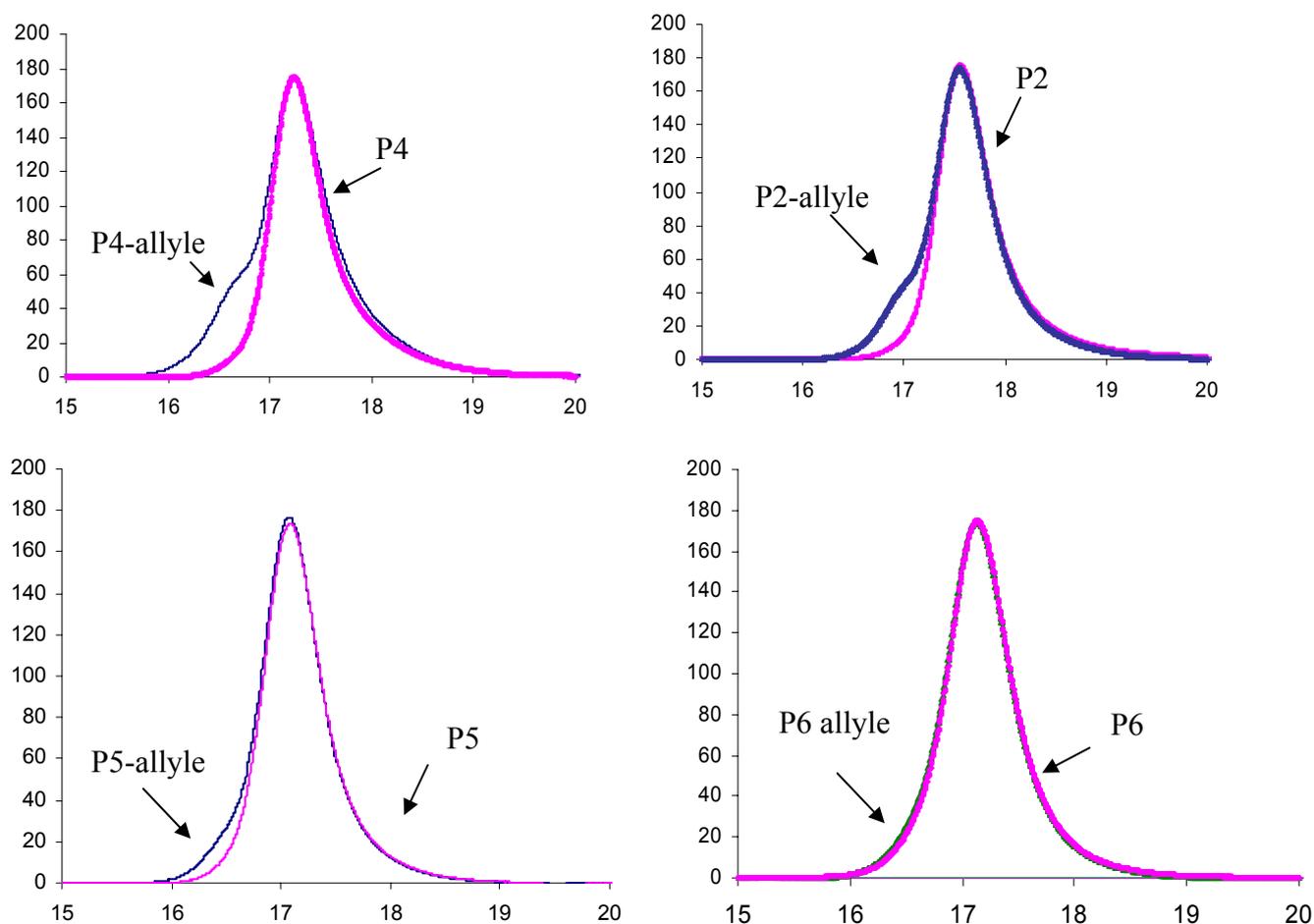
<sup>132</sup> Voir partie V, § I-2-1

	% fonctions allyle <sup>a)</sup>	Mn exp (g.mol <sup>-1</sup> ) <sup>b)</sup>	I <sub>p</sub> <sup>b)</sup>
P1 allyl	21 %	8 800	1,15
P2 allyl	19 %	13 600	1,16
P3 allyl	18 %	74 100	1,22
P4 allyl	27 %	16 100	1,23
P5 allyl	8%	17 100	1,09
P6 allyl	2%	16 200	1,10

a) déterminé par RMN <sup>1</sup>H, b) déterminé par CES triple détection dans le toluène.

**Tableau II-4 : Caractérisation des poly(styrène-co-4-prop-2-ényloxystyrène).**

Les masses molaires obtenues sont légèrement supérieures à celles des copolymères précurseurs. Pourtant la masse molaire de l'acétoxystyrène (M=162 g/mol) est très proche de celle du dérivé styrénique portant la fonction allyle (M=160g/mol). La superposition des chromatogrammes du copolymère précurseur avec le copolymère modifié montre l'apparition d'un léger épaulement dans le domaine des fortes masses molaires (Figure II-8).



**Figure II-8: Superposition des chromatogrammes des polymères précurseurs allyliques P2, P4, P5 et P6 obtenus par CES triple détection dans le toluène (détecteur RI).**

Cet épaulement est particulièrement marqué pour le copolymère P4-allyle avec 30% de fonctionnalisation puis s'atténue pour les copolymères modifiés à 20% (P2-allyle) et 10 % molaire (P5-allyle). Dans le cas du copolymère P6-allyle ayant seulement 2% d'unités acétoxystyrène, ce phénomène n'a pas été observé. Cet épaulement traduit vraisemblablement la présence de réactions secondaires de couplage au cours de la réaction de modification justifiant les légères augmentations des masses molaires et des indices de polymolécularité.

Un phénomène similaire a été rapporté dans plusieurs articles<sup>133,134,135,136</sup> lors de la déprotection des fonctions phénol des homo- et co-polymères d'acétoxystyrène. Les auteurs attribuent cet épaulement à des réactions de couplages interchaînes dues à des oxydations phénoliques et des réactions de gélification qui interviendraient durant la déprotection de la fonction acétoxy. Toutefois, la proportion de chaînes couplées est faible car cela n'a que peu d'influence sur l'indice de polymolécularité ( $I_p \sim 1,2$ ). Ces réactions de couplage ne modifient donc pas de façon considérable les caractéristiques de nos échantillons qui possèdent toujours une distribution homogène des longueurs de chaîne. Ceci est confirmé par l'observation d'un taux de fonctionnalisation constant entre les polymères précurseurs et modifiés. Le comportement des polymères en solution ne sera donc pas ou peu altéré par la présence de cette faible proportion de polymères de plus fortes masses molaires.

## **II-2) Poly(styrène-co-4-[3-(chlorodibutylstannyl)-propanoxy]-styrène)**

L'introduction du réactif stannique fait appel à une réaction d'hydrostannation. Dans le cas d'un système mettant en jeu des petites molécules<sup>137</sup>, la réaction s'effectue généralement en présence d'un amorceur, l'AIBN, à une température de 80-110 °C. Avec ce système macromoléculaire, les conditions n'ont pas permis l'introduction de la fonction -SnCl. Nous nous sommes donc appuyés sur les travaux d'Enholm<sup>138</sup> qui a irradié le milieu réactionnel avec une lampe UV pour favoriser l'addition sur le polymère (Schéma II-3).

---

<sup>133</sup> Arshady R., Kenner G.W., Ledwith A. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12**, 2017-2025, (1974)

<sup>134</sup> Arichi S., Sakamoto N., Yoshida M., Himuro S. *Polymer* **27**, 1761-1767, (1986)

<sup>135</sup> Barclay G.C., Hawker C.J., Ito H., Orellane A., Malenfant P.R.L., Sinta R.F. *Macromolecules* **31**, 1024-1031, (1998)

<sup>136</sup> Chen X., Jankova K., Kops J., Batsberg W. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **37**, 627-633, (1999)

<sup>137</sup> Davis A.G. "Organotin Chemistry", Wiley-London (Eds), (2004), **chap 4**, p56

<sup>138</sup> Enholm E.J., Schulte J.P. *Org.Lett.* **1**, 1275-1277, (1999)

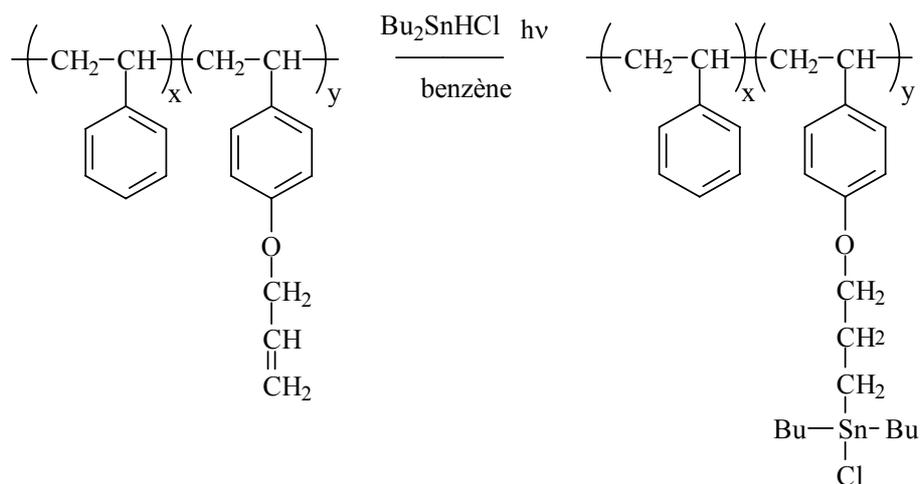


Schéma II-3 : Synthèse du poly(styrène-*co*-4-[3-(chlorodibutylstannyl)-propanoxy]-styrène).

### II-2-1) Synthèse

Dans un premier temps, la réaction a été réalisée suivant les conditions décrites par Enholm<sup>138</sup>. Celles-ci n'ont pas permis d'atteindre les 100% de modification des groupes allyle. En effet, une décomposition partielle des réactifs stanniques, sous l'effet de la chaleur induite par la lampe UV, a été observée. Un système de refroidissement par ventilation a donc été utilisé.

Plusieurs essais ont alors été réalisés pour mettre au point les conditions permettant d'obtenir une conversion de 100% tout en optimisant le nombre d'équivalents de réactifs stanniques. Nous avons fait varier le temps de réaction, le nombre d'équivalents de Bu<sub>2</sub>SnHCl et la concentration massique en polymère (Tableau II-5).

Essai	Temps (h)	Equivalents de Bu <sub>2</sub> SnHCl par rapport aux fonctions allyle	Concentration massique en polymère g/L	Conversion <sup>a)</sup> (%)
1	4,5	10	22	21
2	4,5	10	44	50
3	8	10	22	100
4	8	6,5	44	86
5	8	6,5	88	100
6	8	3,3	88	61
7	8	3,3	220	100

a) déterminée par RMN <sup>1</sup>H

**Tableau II-5 : Conditions de la réaction d'hydrostannation des fonctions allyliques (20 % molaire) supportées sur polymère (Dpn = 100).**

Une transformation totale des groupes allyle est observée pour un temps de réaction de 8h, une concentration massique en polymère de 220g/L et avec 3,3 équivalents de Bu<sub>2</sub>SnHCl. Le nombre d'équivalents du réactif stannique doit être limité car les composés organostanniques rendent la purification du polymère difficile. En effet, ils sont connus pour être difficile à éliminer du milieu<sup>139</sup>.

### II-2-2) Caractérisation

L'analyse RMN <sup>1</sup>H des copolymères obtenus montre la disparition complète des signaux à 5,3 ppm, 5,4 ppm et 6,0 ppm attribués aux protons du groupe allyle. L'incorporation du chaînon –SnBu<sub>2</sub>Cl sur la chaîne macromoléculaire se traduit par le déplacement du signal correspondant aux 2 protons du groupement –CH<sub>2</sub> en α de l'oxygène de 4,4 ppm à 3,8 ppm (Figure II-9).

<sup>139</sup> Voir Partie I, Chapitre 3

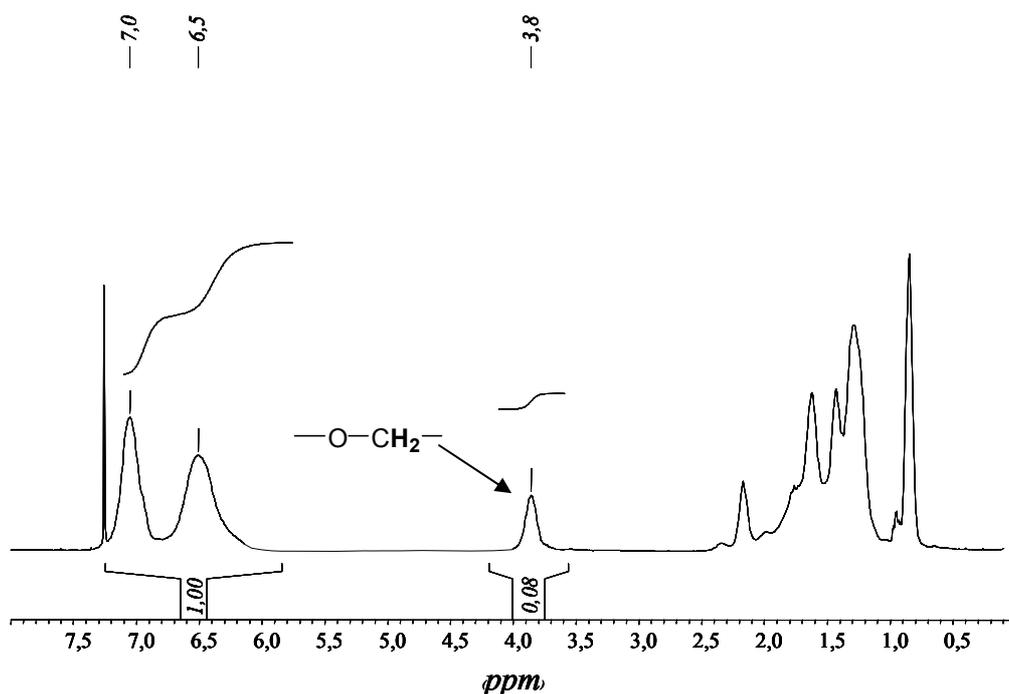


Figure II-9 : RMN  $^1\text{H}$  poly(styrène-co-4-[3-(chlorodibutylstannyl)-propanoxy]-styrène), P2-SnCl, (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Grâce aux intégrations relatives, la composition des poly(styrène-co-4-[3-(chlorodibutylstannyl)-propanoxy]-styrène) a été calculée<sup>140</sup> et comparée à celle des copolymères modifiés par la fonction allyle (Tableau II-6).

	% -SnCl <sup>a)</sup>	% fonctions allyle <sup>a)</sup>
P1 -SnCl	18	21
P2 -SnCl	19	19
P3 -SnCl	18	18
P4 -SnCl	30	27
P5 -SnCl	8	8
P6 -SnCl	3	2

a) déterminé par RMN  $^1\text{H}$ , b) pourcentage de motifs allyle dans les copolymères.

Tableau II-6 : Pourcentage de motifs -SnCl comparé au pourcentage de motifs allyle dans les copolymères.

Dans tous les cas, le taux de fonctionnalisation est sensiblement égal entre le polymère précurseur et le polymère modifié. Celui-ci étant déterminé par RMN  $^1\text{H}$ , nous attribuons les différences observées aux imprécisions liées à la technique d'analyse.

L'analyse RMN  $^{119}\text{Sn}$  des copolymères montre la présence d'un signal unique à 98 ppm caractéristique d'un atome d'étain portant trois groupes alkyle et lié à un atome de chlore<sup>141</sup> ce qui signifie que la modification a bien eu lieu sur le polymère et que nous avons très vraisemblablement éliminé les impuretés d'origine stannique.

Le calcul des masses molaires par CES, dans le toluène, des copolymères stanniques n'a pas pu être effectué en raison de problèmes d'interactions avec les colonnes. En effet, les polymères ont été entièrement retenus sur celles-ci. Les échantillons ont été testés sur des colonnes de même nature mais provenant d'un fournisseur différent (Waters) dans le toluène et le THF. De la même façon que précédemment, tout le polymère a été retenu. Malgré le caractère « inerte » des résines, il semblerait que le polymère réagisse avec le support. Afin de pouvoir tout de même caractériser les échantillons, la fonction  $-\text{SnCl}$  a été méthylée obtenant ainsi une entité moins réactive.

### II-2-3) Poly(styrène-*co*-4-[3-(méthylidibutylstannyl)-propanoxy]-styrène)

La méthylation des composés halogénés stanniques a largement été exploitée et est facile de mise en œuvre<sup>142</sup>. L'introduction du groupement méthyle s'effectue en additionnant 1,5 équivalents de chlorure de méthylmagnésium ( $\text{MeMgCl}$ ) dans une solution de copolymère dans le THF (Schéma II-4).

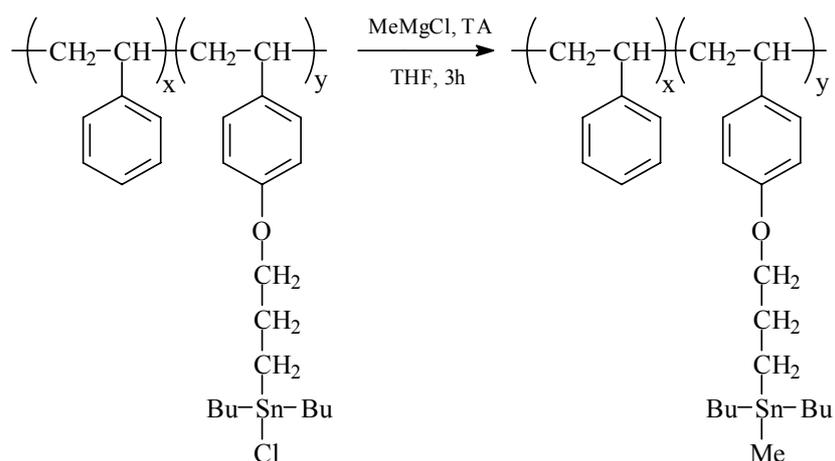


Schéma II-4 : Synthèse du poly(styrène-*co*-4-[3-(méthylidibutylstannyl)-propanoxy]-styrène).

<sup>140</sup> Voir partie V, § I-2-2-b

<sup>141</sup> Davies A.G. "Organotin Chemistry", Wiley-Interscience (Eds.), London, (2004), **Chap 2**, 21

<sup>142</sup> Davies A.G. "Organotin Chemistry", Wiley- Interscience.(Eds), London, (2004), **Chap 5**, 69

Les copolymères porteurs de la fonction  $-\text{SnCl}$  ont été modifiés suivant le même mode opératoire. L'analyse RMN  $^{119}\text{Sn}$  montre que 100 % des fonctions  $-\text{SnCl}$  ont été transformées en raison de la disparition complète du signal à 98 ppm et de l'apparition du signal à -4 ppm caractéristique d'un étain tétra-alkylé<sup>141</sup>.

L'analyse chromatographique de ces copolymères, par CES triple détection dans le toluène, a été réalisée cette fois sans difficulté. Les résultats sont reportés dans le Tableau II-7.

	$M_n^a$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p^a$	DPn -SnMe, (DPn -allyle)
P1 -SnMe	12 300	1,31	75 (76)
P2 -SnMe	25 500	1,33	157 (118)
P3 -SnMe	112 500	1,22	694 (697)
P4 -SnMe	27 400	1,27	140 (133)
P5 -SnMe	14 400	1,22	107 (102)
P6 -SnMe	18 100	1,26	163 (154)

a)déterminés par CES triple détection dans le toluène

**Tableau II-7 : Caractérisation des polymères porteurs de chaînons  $\text{SnBu}_2\text{Me}$  par CES triple détection dans le toluène.**

Les masses molaires des copolymères «  $-\text{SnMe}$  » sont largement supérieures à celles des polymères « allylique ». En fait, la masse molaire de l'unité styrénique -SnMe ( $M_n = 408$  g/mol) est bien supérieure à celle de son homologue allylique ( $M_n = 160$  g/mol). Cette augmentation de masse se répercute sur la masse molaire moyenne en nombre du copolymère. Afin d'avoir un meilleur critère de comparaison de l'évolution des copolymères avant et après la réaction d'hydrostannation, nous avons calculé les longueurs de chaîne moyennes selon les équations suivantes :

✚ Pour le polymère porteur du groupe allyle :

$$DPn_{\text{allyl}} = \frac{Mn_{\text{exp, allyl}}}{(M_S \times F_S) + (M_{\text{allyl}} \times F_{\text{allyl}})}$$

Avec :

- ✓  $M_S$  : masse molaire du styrène (104 g/mol),
- ✓  $M_{\text{allyl}}$  : masse molaire du styrène portant le groupe allyle (162 g/mol),
- ✓  $F_S$  : fraction molaire des unités de styrène,  $F_{\text{allyl}}$  : fraction molaire des unités allyliques déterminées par RMN  $^1\text{H}$ .

✚ Pour le polymère porteur de l'entité –SnMe :

$$DPn_{SnMe} = \frac{Mn_{exp, SnMe}}{(M_S \times F_s) + (M_{SnMe} \times F_{SnMe})}$$

Avec :

- ✓  $M_{SnMe}$  masse molaire styrène portant l'entité -SnMe (408 g/mol),
- ✓  $F_{SnMe}$  fraction molaire des unités portant l'entité -SnMe déterminée par RMN  $^1H$ .

Nous observons (Tableau II-7) que les degrés de polymérisation des polymères porteurs de l'entité –SnMe sont équivalents à ceux des polymères porteurs de la fonction allylique sauf pour l'échantillon P2. Cette différence est difficile à expliquer car elle n'intervient que sur un seul des copolymères modifiés. Par contre, nous pouvons remarquer (Tableau II-7) une augmentation générale des indices de polymolécularité d'environ 1,2 à 1,3. Ces indices résultant de deux réactions consécutives sur les copolymères allyliques, nous ne pouvons pas attribuer cette augmentation directement à la réaction d'hydrostannation. Toutefois, ces indices restent encore suffisamment faibles ( $I_p < 1,3$ ) pour nous permettre par la suite de réaliser notre étude structure/réactivité des fonctions hydrogénostannanes sur polymère.

### II-3) Poly(styrène-co-4[3-(dibutylstannyl)-propanoxy]styrène)

De nombreuses méthodes permettent la réduction des halogénostannanes<sup>143</sup>. Les conditions utilisées pour les petites molécules ont été adaptées au cas des réactifs greffés sur une chaîne polymère.

#### II-3-1) Synthèse

La réduction de la fonction –SnCl s'effectue dans un mélange eau/ THF en présence de 30 équivalents de NaBH<sub>4</sub> à température ambiante (Schéma II-5). En fait, la réaction avec les analogues de petite taille est très peu efficace dans le THF. Elle se fait généralement dans le glyme<sup>143</sup>. Les polymères étudiés étant insolubles dans ce solvant, nous avons donc utilisé le THF et pallier le manque d'efficacité de la réaction par un excès de NaBH<sub>4</sub>. La présence

---

<sup>143</sup> Davies A.G. "Organotin Chemistry", Wiley-Interscience (Eds), London, (2004), **Chap 15**, 244

d'eau permet de solubiliser le NaBH<sub>4</sub>, ce co-solvant se trouve en quantité très minoritaire devant la quantité de THF pour ne pas faire précipiter les polymères.

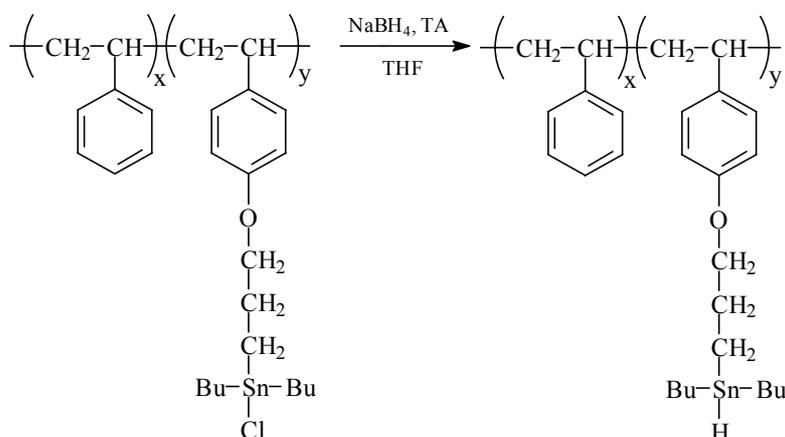


Schéma II-5 : Poly(styrène-*co*-4-[3-(dibutylstannyl)-propanoxy]-styrène).

### II-3-2) Caractérisation

L'analyse RMN <sup>1</sup>H montre l'apparition d'un nouveau signal à 5,1 ppm caractéristique des fonctions –SnH (Figure II-10). Les intégrations relatives permettent de déterminer la proportion de fonctions –SnH par rapport au –CH<sub>2</sub> en α de l'oxygène à 3,7 ppm. Dans tous les cas, un rapport de 0,85 pour 2 a été obtenu. Toutefois, la réduction a été totale. En effet, il faut prendre en compte l'existence des pics satellites (<sup>117</sup>Sn et <sup>118</sup>Sn) du signal de résonance de la fonction –SnH correspondant à 15 % de la totalité du signal (<sup>119</sup>Sn correspond à 85 % des signaux de résonance de l'étain)

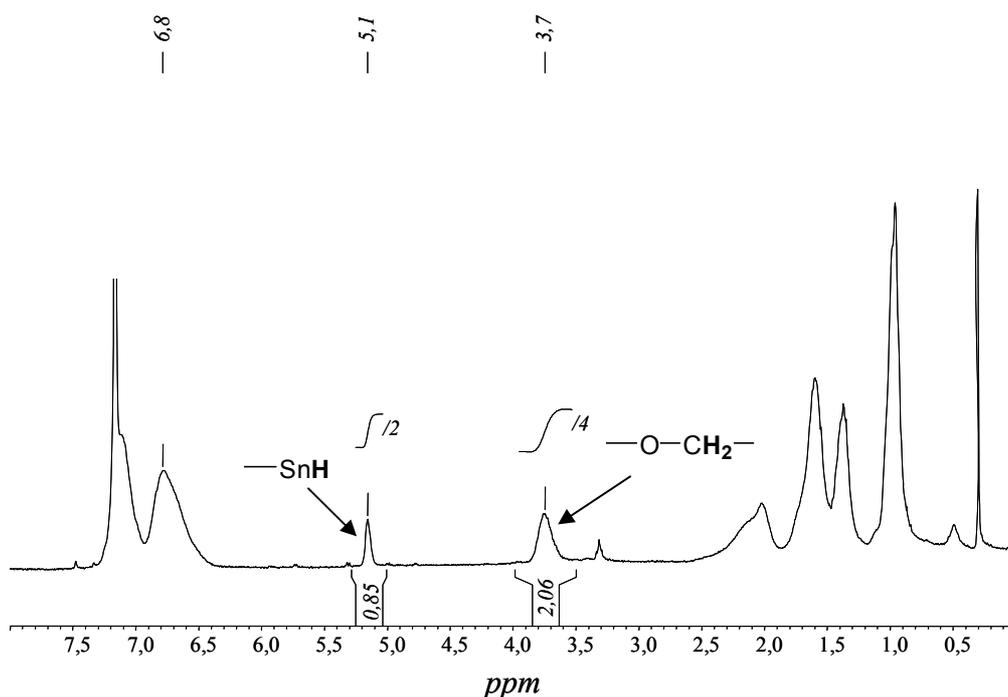


Figure II-10 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du poly(styrène-co-4-[3-(dibutylstannyl)-propanoxy]-styrène), P2-SnH, (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Les polymères  $-\text{SnH}$  n'ont pas pu être caractérisés par CES triple détection dans le toluène. En effet, des interactions entre les fonctions  $-\text{SnH}$  du polymère et les colonnes doivent se produire, retenant partiellement celui-ci. Des essais ont été réalisés avec un appareil de CES conventionnelle dans le THF équipé de colonnes d'un autre fournisseur (Waters). Seuls deux polymères (P1 et P2) ont été ainsi caractérisés. Les masses molaires obtenues sont regroupées dans le Tableau II-8.

	$\text{Mn}^{\text{a}}$ exp allyle	$\text{Ip}^{\text{a}}$ allyle	$\text{Mn}^{\text{a}}$ exp SnH	$\text{Ip}^{\text{a}}$ -SnH
P1	6 300	1,3	7 300	1,2
P2	9 900	1,3	9 200	1,2

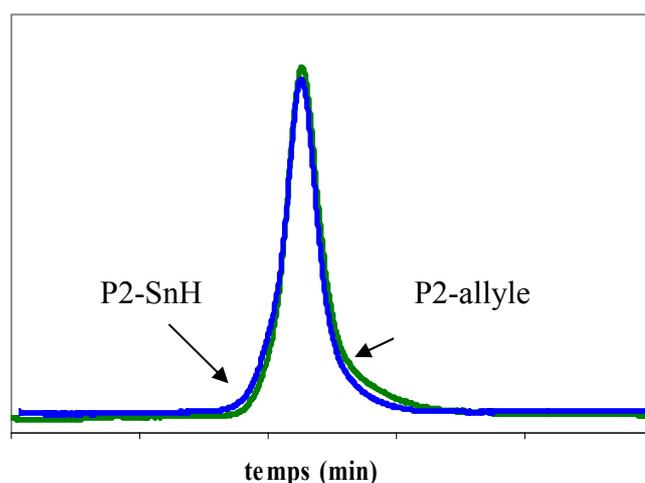
a) Déterminés par CES conventionnelle dans le THF en équivalent PS.

Tableau II-8 : Caractérisation de copolymères allyle et  $-\text{SnH}$  par CES conventionnelle.

Les masses molaires obtenues par CES conventionnelle sont calculées en équivalents PS à partir d'une courbe d'étalonnage, reliant le temps d'éluion à la masse molaire  $\text{Mn}$ , établie à partir d'étalons PS linéaires. Elles sont donc relatives et non réelles. Cette méthode ne tient pas compte de la taille de la macromolécule en solution. Or, celle-ci a une influence directe

sur le temps de rétention et donc sur le calcul de  $M_n$ . Ainsi, les valeurs des  $M_n$  obtenues pour P1-allyle et P2-allyle par CES conventionnelle sont inférieures à celles observées pour les mêmes polymères par CES triple détection. Elles sont sous-estimées de par la présence des groupements latéraux modifiant la nature chimique du PS. Cependant, si les masses sont fausses, l'allure du chromatogramme est significative de la conservation de l'intégrité d'une macromolécule.

Les chromatogrammes des polymères P2-allyle et P2-SnH ont donc été superposés pour contrôler l'absence de réactions secondaires durant l'étape de la réduction de la fonction  $-SnCl$  (Figure II-11).



**Figure II-11 : Superposition des chromatogrammes du polymère P2-allyle et P2-SnH obtenus par CES dans le THF (détecteur RI).**

Les chromatogrammes des deux polymères avant et après modification sont identiques et se superposent parfaitement. La présence d'un épaulement pour le polymère P2-SnH n'a pas été observée. Un résultat similaire a été enregistré avec le polymère P1. Donc, cela nous laisse supposer que l'étape de réduction de la fonction  $SnCl$  n'est pas accompagnée de réactions secondaires remarquables qui modifieraient la structure et les propriétés en solution des copolymères synthétisés. Les polymères fonctionnalisés  $-SnH$  sont donc de structure bien définie.

### **III - Conclusion**

Dans un premier temps, nous avons mis au point la synthèse de copolymères statistiques de styrène/acétoxystyrène par PRTA. Il a été contrôlé que la distribution de masse des polymères obtenus était homogène et que la proportion d'unités acétoxystyrène insérées dans le copolymère correspondait bien à la quantité initiale introduite.

Les copolymères obtenus étant de structure parfaitement définie, des fonctions hydrure stannique ont pu être greffées par modification chimique de la fonction acétoxy en trois étapes :

- ✚ Saponification de l'ester suivie du greffage d'un groupe allyle,
- ✚ Hydrostannation de cette dernière permettant l'obtention de la fonction organostannique halogénée -SnCl,
- ✚ Réduction de -SnCl en fonction hydrure stannique.

Après chacune de ces étapes, il a été contrôlé, par CES et RMN  $^1\text{H}$ , que l'intégrité de la macromolécule était conservée.

Ainsi, des copolymères fonctionnalisés par des hydrures stanniques, de longueur de chaînes différentes d'une part, et porteur d'un taux de réactifs variable d'autre part ont pu être obtenus par cette voie. La structure de chacun de ces supports polymère étant parfaitement définie, ces derniers vont être utilisés pour effectuer la réduction du 6-bromohex-1-ène afin d'étudier la réactivité des fonctions greffées suivant la structure du support utilisé.



**Partie III Etude de la réaction de  
cyclisation du 6-bromohex-1-ène par des  
fonctions hydrure d'étain supportées sur  
polymères solubles**



Les polymères linéaires de structure définie, comportant des fonctions hydrure stannique latérales, vont maintenant être utilisés pour réaliser la réduction d'un dérivé bromé, le 6-bromohex-1-ène. Une étude comparative de leur réaction avec celle réalisée à partir de l'hydrure de tri-n-butylétain ( $\text{Bu}_3\text{SnH}$ ) permettra d'identifier l'influence de la chaîne polymère sur la réactivité des fonctions supportées. Cette réaction, largement étudiée<sup>144</sup>, a déjà été utilisée pour établir une corrélation structure/réactivité dans le cas de « fonctions » hydrures stanniques supportées sur polymères insolubles<sup>145</sup>. Le mécanisme radicalaire de cette réaction fait apparaître une compétition entre le transfert et la cyclisation (Schéma III-1) au niveau du radical hex-5-ényle. Ainsi les quantités de méthylcyclopentane et d'hex-1-ène formées traduiront l'efficacité du transfert d'hydrogène par les Sn-H, celle-ci pouvant être influencée par l'existence d'environnements différents des fonctions. Les résultats des dosages de l'hex-1-ène et du méthylcyclopentane pourront être utilisés, dans l'hypothèse d'une réaction en solution homogène, pour tenter de déterminer les constantes de vitesse de transfert des divers réactifs supportés. Nous devrions pouvoir ainsi estimer l'influence des caractéristiques des réactifs supportés (masse molaire de la macromolécule support et taux de fonctionnalisation) sur les réactions auxquelles ils participent.

### **I - Réduction du 6-bromohex-1-ène par $\text{Bu}_3\text{SnH}$**

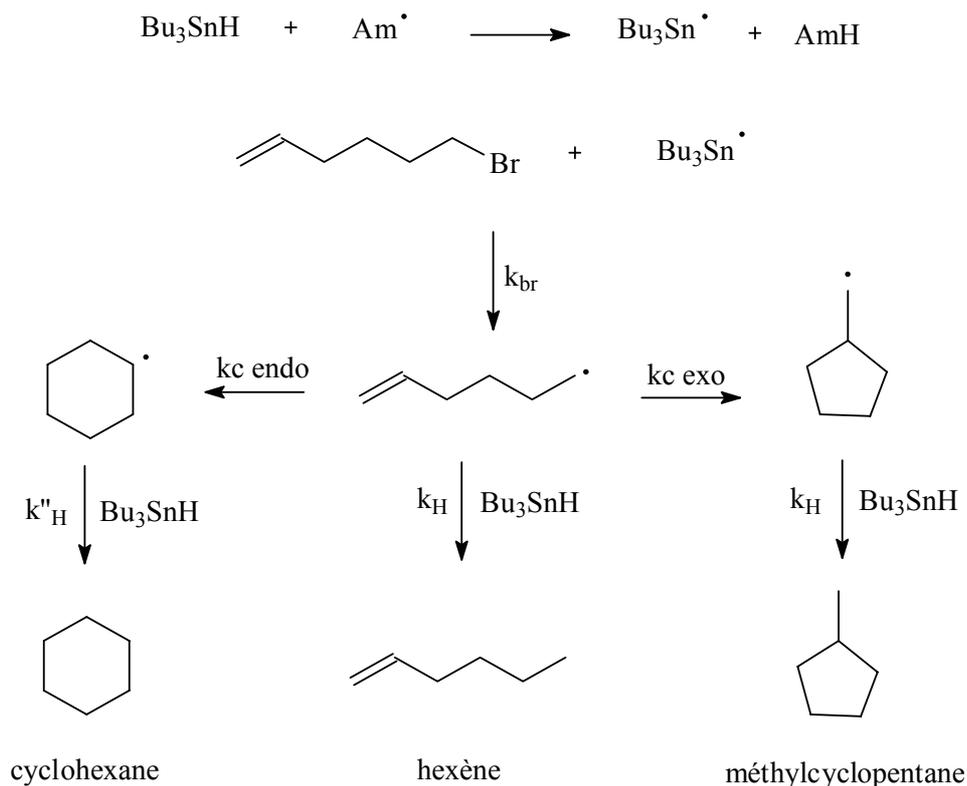
La constante de vitesse absolue d'arrachement d'hydrogène à l'hydrure de tri-n-butylétain a été déterminée par des expériences de photolyse éclair<sup>146</sup>. La réduction du 6-bromohexène par  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , a permis à partir de cette valeur, d'obtenir la constante de vitesse absolue de cyclisation du radical hex-5-ényle<sup>146</sup> en se basant sur le mécanisme réactionnel décrit par le Schéma III-1.

---

<sup>144</sup> Beckwith AL.J. *Tetrahedron* **37**, 3073, (1981).

<sup>145</sup> Chemin A. Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I, (1999)

<sup>146</sup> Chatgialloglu C., Ingold K.U., Scaiano J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7739-7742, (1981).



**Schéma III-1 : Mécanisme de la réduction du 6-bromohex-1-ène par  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .**

La décomposition d'un amorceur dans la solution d'hydruure de tri-n-butylétain se traduit par la formation de radicaux  $\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet$ . Ceux-ci vont réagir avec le 6-bromohex-1-ène pour donner des radicaux hex-5-ényle pouvant :

- ✚ former l'hex-1-ène, produit de réduction directe, par transfert d'hydrogène avec  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .
- ✚ se cycliser en radical cyclopentylméthyle pour conduire, dans un second temps, au méthylcyclopentane par transfert d'hydrogène avec  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .
- ✚ se réarranger en radical cyclohexyle pour former par arrachement d'hydrogène du cyclohexane. Ce réarrangement se produit de façon minoritaire en raison des interactions orbitales moins favorables dans l'état de transition de formation du radical cyclohexyle que celles existant dans celui conduisant au radical cyclopentylméthyle.

### I-1) Étude théorique de la réduction

Cette réduction, quelque soit le chemin réactionnel pris (formation d'hex-1-ène, cyclohexane ou méthylcyclopentane), se fait par un mécanisme de réaction en chaîne. Dans ces conditions, la vitesse de disparition du dérivé bromé est :

$$-d[\text{RBr}]/dt = k_{\text{Br}} \cdot [\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet] \cdot [\text{RBr}]$$

#### Équation III-1

$$\text{soit : } -d[\text{RBr}]/[\text{RBr}] = k_{\text{Br}} \cdot [\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet] \cdot dt$$

#### Équation III-2

### I-1-1) Disparition du dérivé bromé

Dans une première hypothèse, nous allons considérer que les terminaisons radicalaires se font par couplage de radicaux tri-n-butylstannyle. Dans un état quasi-stationnaire, la vitesse de production des radicaux sera égale à celle de leur disparition, soit :

$$2\alpha \cdot k_d \cdot [\text{AIBN}] = 2 \cdot k_r \cdot [\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet]^2$$

#### Équation III-3

$\alpha$  étant l'efficacité de l'amorçage par l'AIBN,  $k_d$  sa constante de vitesse de décomposition et  $k_r$  la constante de vitesse de recombinaison des radicaux  $\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet$ .

La concentration quasi-stationnaire en radicaux stannyle sera donc :

$$[\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet] = (\alpha \cdot k_d / k_r \cdot [\text{AIBN}])^{0,5}$$

#### Équation III-4

Le remplacement de la valeur de  $[\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet]$  par sa valeur dans l'Équation III-2 conduit à la relation suivante :

$$-d[\text{RBr}]/[\text{RBr}] = k_{\text{Br}} (\alpha \cdot k_d / k_r \cdot [\text{AIBN}])^{0,5} \cdot dt$$

#### Équation III-5

Compte tenu de la faible vitesse de décomposition de l'AIBN ( $k_d = 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ )<sup>147</sup>, seul 1 % de l'amorceur sera décomposé au bout de 3300 s de chauffage. Nous pouvons considérer

---

<sup>147</sup> Filliatre C., Maillard B., Villenave J.J. *Thermochimica Acta* **33**, 99-106 (1979)

que la concentration en AIBN reste constante pendant cette durée et l'Équation III-5 peut donc être intégrée facilement pour donner :

$$\ln([\text{RBr}]/[\text{RBr}]_0) = -k_{\text{Br}} \cdot (\alpha \cdot k_d/k_r \cdot [\text{AIBN}])^{0,5} \cdot t$$

#### Équation III-6

La variation de  $\ln([\text{RBr}]/[\text{RBr}]_0)$  en fonction du temps doit donc être une droite dont la pente  $a$  est égale à  $-[k_{\text{Br}} \cdot (\alpha \cdot k_d/k_r \cdot [\text{AIBN}])]^{0,5}$ .

L'efficacité de l'amorçage par l'AIBN est généralement considérée comme égale à 50% ( $\alpha = 0,5$ )<sup>148</sup>. La constante de vitesse  $k_{\text{Br}}$  est seulement connue à 27 °C ( $k_{\text{Br}} = 2,6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>149</sup> alors que celle de la décomposition de l'AIBN a pu être estimée à 60 °C à partir des données de la littérature<sup>147</sup> ( $k_d = 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ). La constante de terminaison des radicaux non encombrés de petite taille est généralement estimée à  $k_r = 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>150</sup>. Dans ces conditions, il est possible d'estimer la valeur théorique de la pente de la droite liant  $\ln([\text{RBr}]/[\text{RBr}]_0)$  à  $t$  (Tableau III-1).

$[\text{SnH}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{AIBN}]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$a$ (10 <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
0,1	0,01	-10
0,05	0,005	-7
0,025	0,025	-5

Tableau III-1: Valeur théorique de la pente de la droite  $\ln([\text{RBr}]/[\text{RBr}]_0) = f(t)$

Dans l'hypothèse d'une disparition des radicaux par couplage des radicaux alkyle R• (cyclopentylméthyle et/ou hex-5-ényle) et d'une concentration quasi-stationnaire de ceux-ci, comme précédemment dans le cas des radicaux stannyle, il est possible de déterminer celle-ci :

$$[\text{R}\bullet] = (\alpha \cdot k_d/k_r \cdot [\text{AIBN}])^{0,5}$$

#### Équation III-7

<sup>148</sup> Odian G. «Principles of Polymerization» Wiley-Interscience (Eds.), New-York, (1994), **Chap3**, 257

<sup>149</sup> Ingold K.U., Lusztyk J., Scaiano J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 342-348 (1984).

<sup>150</sup> Ingold K.U. «Free Radical», Wiley-Interscience, New-York, (1973), Vol 1, **Chap2**, 43

L'hypothèse d'une concentration quasi-stationnaire des radicaux tri-n-butylstannyle est traduite par les relations suivantes :

$$-d[\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet]/dt = k_H \cdot [\text{Bu}_3\text{SnH}] \cdot [\text{R}\bullet] - k_{Br} \cdot [\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet] \cdot [\text{RBr}] = 0$$

$$\text{soit } [\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet] = k_H/k_{Br} \cdot [\text{Bu}_3\text{SnH}]/[\text{RBr}] \cdot [\text{R}\bullet]$$

#### Équation III-8

L'utilisation de concentrations équivalentes d'hydrure stannique et de dérivé bromé entraîne une simplification de l'Équation III-8 pour donner :

$$[\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet] = k_H/k_{Br} \cdot [\text{R}\bullet]$$

#### Équation III-9

La combinaison des Équation III-7 et Équation III-9 permettra d'estimer la concentration en radicaux tri-n-butylstannyle :

$$[\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet] = k_H/k_{Br} \cdot (\alpha \cdot k/k_r \cdot [\text{AIBN}])^{0,5}$$

#### Équation III-10

Dans ces conditions nous voyons que l'Équation III-2 liant la concentration en dérivé bromé et le temps peut s'écrire :

$$-d[\text{RBr}]/[\text{RBr}] = k_H(\alpha \cdot k_d/k_r \cdot [\text{AIBN}])^{0,5} \cdot dt$$

#### Équation III-11

pour conduire après intégration à :

$$\ln([\text{RBr}]/[\text{RBr}]_0) = -k_H(\alpha \cdot k_d/k_r \cdot [\text{AIBN}])^{0,5} \cdot t$$

#### Équation III-12

Nous avons vu précédemment que la concentration en AIBN peut être considérée comme constante pour des temps de réaction inférieurs à 3300 s. Compte tenu des valeurs de ces constantes à 60°C ( $k_H = 4,4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $k_d = 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ;  $k_r = 10^9 \text{ s}^{-1}$ )<sup>147,149,150</sup>, il est possible de déterminer la valeur théorique a de la pente de la droite  $\ln([\text{RBr}]/[\text{RBr}]_0) = a \cdot t$  (Tableau III-2).

[SnH] <sub>0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	[AIBN] (mol.L <sup>-1</sup> )	a (10 <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
0,1	0,01	-1,7
0,05	0,005	-1,2
0,025	0,0025	-0,8

Tableau III-2 : Valeurs théoriques de la pente de la droite  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$ .

### I-1-2) Formation des carbures

Nous allons maintenant considérer les vitesses de formation des carbures :

🚦 vitesse de formation du méthylcyclopentane :

$$\frac{d[MCP]}{dt} = k_H[MCP^\bullet][Bu_3SnH]$$

Équation III-13

🚦 vitesse de formation de l'hexène :

$$\frac{d[HEX]}{dt} = k_H[HEX^\bullet][Bu_3SnH]$$

Équation III-14

La vitesse de formation des radicaux cyclopentylméthyle s'écrit :

$$\frac{d[MCP^\bullet]}{dt} = k_c \text{exo}[HEX^\bullet] - k_H[MCP^\bullet][Bu_3SnH]$$

Équation III-15

Or, la concentration de ces radicaux est considérée comme constante tout au long de la réaction, donc :

$$\begin{aligned} \frac{d[MCP^\bullet]}{dt} = 0 &\Rightarrow k_c \text{exo}[HEX^\bullet] = k_H[MCP^\bullet][Bu_3SnH] \\ \Leftrightarrow [MCP^\bullet] &= \frac{k_c \text{exo}[HEX^\bullet]}{k_H[Bu_3SnH]} \end{aligned}$$

Équation III-16

En remplaçant [MCP•] dans l'Équation III-13 :

$$\frac{d[\text{MCP}]}{dt} = k_{\text{c exo}}[\text{HEX}^*]$$

**Équation III-17**

La combinaison des Équation III-14 et Équation III-17 conduit à :

$$\frac{d[\text{MCP}]}{d[\text{HEX}]} = \frac{k_{\text{c exo}}}{k_{\text{H}} [\text{Bu}_3\text{SnH}]}$$

**Équation III-18**

En considérant que la formation de cycles à 6 chaînons est négligeable, nous avons :

$$[\text{Bu}_3\text{SnH}]_0 = [\text{Bu}_3\text{SnH}] + [\text{MCP}] + [\text{HEX}]$$

**Équation III-19**

$$\text{soit } d[\text{HEX}] = -d[\text{Bu}_3\text{SnH}] - d[\text{MCP}]$$

En remplaçant  $d[\text{HEX}]$  par sa valeur dans l'Équation III-18 :

$$\frac{-d[\text{MCP}]}{d[\text{MCP}] + d[\text{Bu}_3\text{SnH}]} = \frac{k_{\text{c exo}}}{k_{\text{H}} [\text{Bu}_3\text{SnH}]} \Leftrightarrow d[\text{MCP}] = \frac{\frac{-k_{\text{c exo}}}{k_{\text{H}}} d[\text{Bu}_3\text{SnH}]}{\frac{k_{\text{c exo}}}{k_{\text{H}}} + [\text{Bu}_3\text{SnH}]}$$

**Équation III-20**

En intégrant l'Équation III-20, nous avons :

$$[\text{MCP}] = \frac{k_{\text{c exo}}}{k_{\text{H}}} \left[ \ln \left( \frac{k_{\text{c exo}}}{k_{\text{H}}} + [\text{Bu}_3\text{SnH}]_0 \right) - \ln \left( \frac{k_{\text{c exo}}}{k_{\text{H}}} + [\text{Bu}_3\text{SnH}] \right) \right]$$

**Équation III-21**

La constante  $k_{\text{H}}$  peut être déterminée à partir du rapport  $k_{\text{c exo}}/k_{\text{H}}$  (avec  $k_{\text{c exo}} = 8,34 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ )<sup>146</sup> par résolution graphique de l'Équation III-21 en posant  $x = k_{\text{c exo}}/k_{\text{H}}$ . L'abscisse du point d'intersection des courbes décrites par les Équation III-22 et Équation III-23 donne la valeur de  $x$ .

$$y = \frac{[\text{MCP}]}{x}$$

**Équation III-22**

$$y = \ln(x + [\text{Bu}_3\text{SnH}]_0) - \ln(x + [\text{Bu}_3\text{SnH}])$$

**Équation III-23**

Il est également possible de déterminer  $k_H$  à partir de la concentration d'hex-1-ène obtenue à partir de celle du méthylcyclopentane (Équation III-21). En considérant le bilan en atomes d'hydrogène transférés aux radicaux soit :

$$[\text{Bu}_3\text{SnH}]_0 - [\text{Bu}_3\text{SnH}] = [\text{MCP}] + [\text{HEX}]$$

**Équation III-19**

En remplaçant [MCP] par sa valeur dans Équation III-19, la concentration instantanée en hex-1-ène est obtenue :

$$[\text{HEX}] = -\frac{kc \text{ exo}}{k_H} \ln\left(\frac{kc \text{ exo}}{k_H} + [\text{Bu}_3\text{SnH}]_0\right) - \ln\left(\frac{kc \text{ exo}}{k_H} + [\text{Bu}_3\text{SnH}]\right) + [\text{Bu}_3\text{SnH}]_0 - [\text{Bu}_3\text{SnH}]$$

**Équation III-24**

La difficulté de mesurer la concentration d'hydrure d'étain (Sn-H) lorsque l'on opérera avec les réactifs supportés, nous a amenés à étudier la réaction en mesurant l'évolution des concentrations de méthylcyclopentane, d'hex-1-ène et de 6-bromohex-1-ène en fonction du temps. En effet, compte tenu du fait que l'on travaille avec des quantités stœchiométriques des deux réactifs et qu'une « fonction » hydrogénostannane entraîne la disparition d'une molécule de dérivé bromé, nous avons  $[\text{SnH}] = [\text{RBr}]$ . Dans ces conditions, il nous paraissait important de réaliser la même étude dans le cas de l'hydrure de tri-n-butylétain en vue de valider celle-ci mais aussi de définir un protocole expérimental.

## **I-2) Etude expérimentale de la réduction**

Un premier essai a été effectué en utilisant six solutions identiques placées dans des flacons hermétiques de petits volumes. A chaque temps de réaction choisi, un des flacons est sorti du bain thermostaté et gelé dans l'azote liquide ; après réchauffement à température ambiante, le contenu est injecté en chromatographie phase gazeuse (CPG) pour doser les

produits de réaction. Il a été observé une disparition aléatoire du 6-bromohex-1-ène sans que l'on puisse en connaître l'origine exacte. Dans un deuxième essai, des prélèvements ont été effectués sous azote sur une solution unique, pour conduire à des résultats plus homogènes. C'est donc cette méthodologie que nous avons décidé d'utiliser par la suite.

Le 6-bromohex-1-ène sera mis à réagir avec un équivalent de  $Bu_3SnH$ , un équivalent d'octane (étalon interne) et 0,1 équivalent d'AIBN dans le benzène à  $T=60^\circ C$ . La disparition du 6-bromohex-1-ène et l'apparition de l'hex-1-ène (Hex) et du méthylcyclopentane (MCP) seront suivies par CPG. Les réductions seront effectuées avec des concentrations en  $-SnH$  de 0,1 M, 0,05 M et 0,025 M.

Les Tableau III-3, Tableau III-4 et Tableau III-5 rassemblent les dosages des divers produits.

Temps ( $10^2$ .s)	[BrHex] ( $10^{-2}$ .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] ( $10^{-2}$ .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] ( $10^{-2}$ .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	9,97	0	0	0	-
<b>6</b>	<b>5,62</b>	<b>44</b>	<b>2,49</b>	<b>1,61</b>	<b>97</b>
<b>12</b>	<b>4,90</b>	<b>51</b>	<b>3,51</b>	<b>1,48</b>	<b>99</b>
<b>18</b>	<b>3,17</b>	<b>68</b>	<b>4,31</b>	<b>1,48</b>	<b>90</b>
35	2,45	75	4,19	1,11	78
<b>48</b>	<b>1,87</b>	<b>81</b>	<b>6,00</b>	<b>1,48</b>	<b>94</b>
72	2,02	80	5,21	1,36	86

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-3 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec  $Bu_3SnH$ ,  $[SnH]_0 = 0,1M$  (benzène,  $T = 60^\circ C$ ).**

Temps ( $10^2$ .s)	[BrHex] ( $10^{-2}$ .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] ( $10^{-2}$ .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] ( $10^{-3}$ .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	5,42	0	0	0	-
<b>6</b>	<b>2,46</b>	<b>55</b>	<b>1,99</b>	<b>4,95</b>	<b>91</b>
15	1,16	79	1,65	6,81	64
<b>27</b>	<b>0,72</b>	<b>87</b>	<b>3,92</b>	<b>6,19</b>	<b>97</b>
<b>42</b>	<b>0,58</b>	<b>89</b>	<b>4,03</b>	<b>6,19</b>	<b>96</b>

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-4 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec  $Bu_3SnH$ ,  $[SnH]_0 = 0,05M$  (benzène,  $T = 60^\circ C$ ).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-3</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-3</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	2,39	0	0	0	-
6	2,28	4,5	2,17	0,59	107
12	1,52	36	6,79	1,19	97
18	1,28	46,5	9,51	1,48	99
30	0,73	70	14,1	1,48	96
48	0,62	74	15,8	1,48	98
72	0,48	80	17,1	1,48	98
198	0,38	84	20,4	1,78	109

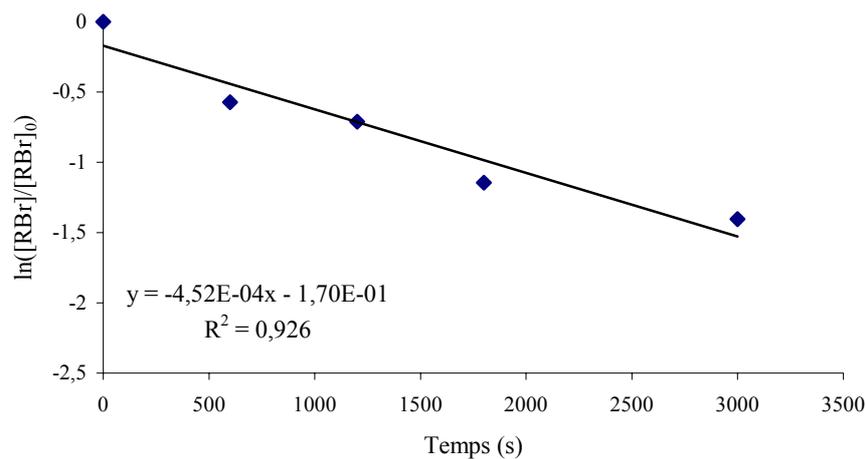
a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex]) / [BrHex]_0$

**Tableau III-5 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec  $Bu_3SnH$ ,  $[SnH]_0 = 0,025M$  (benzène,  $T = 60$  °C).**

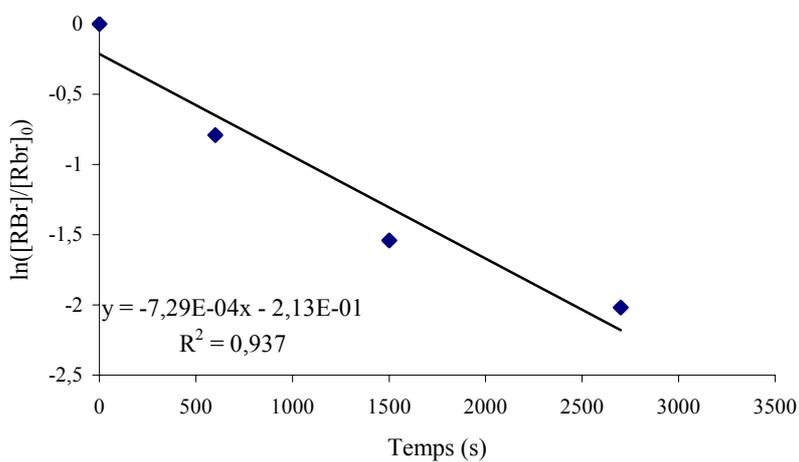
Aux trois concentrations étudiées, la réaction n'est pas totale après deux heures puisque la conversion du dérivé bromé ne dépasse pas 90% malgré la présence d'hydruure d'étain résiduel. Toutefois, la réaction n'avance plus de manière significative. On constate par ailleurs pour certains prélèvements que le bilan en produits est incomplet. La méthodologie utilisée, c'est-à-dire le prélèvement d'un certain volume du milieu réactionnel, gel de l'échantillon et dosage ultérieurement, est vraisemblablement responsable de ceci. Il semble que dans certains cas, il y ait une perte des produits de réaction, certainement en raison de la volatilité des carbures formés dans la réduction du dérivé bromé. Compte tenu des points d'ébullition des divers composés et des conditions de prélèvement des échantillons, il paraît raisonnable de considérer que ces mauvais résultats sont dus à une perte des produits les plus légers (hex-1-ène et méthylcyclopentane) plutôt qu'à celle du 6-bromohex-1-ène. Dans ces conditions, nous considérerons tous les résultats des dosages du dérivé bromé mais ne prendront en compte les mesures du méthylcyclopentane que lorsque les bilans réactionnels sont supérieurs ou égaux à 90%.

### I-2-1) Cinétique de disparition du 6-bromohex-1-ène

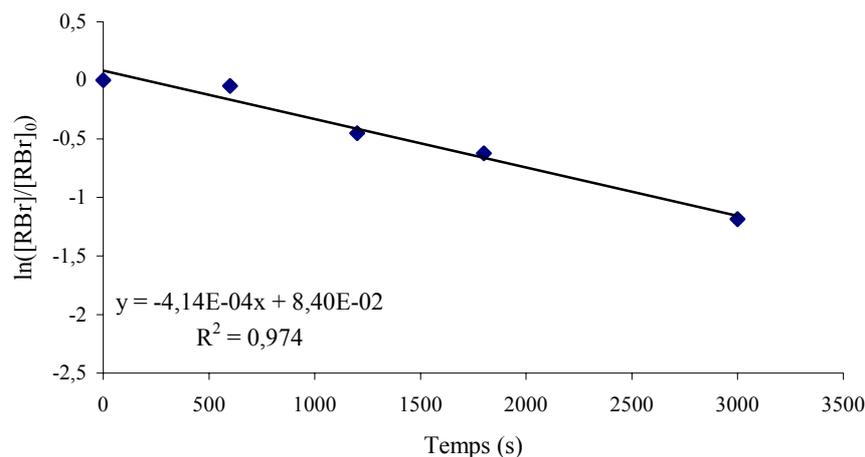
Les Figure III-1, Figure III-2 et Figure III-3 représentent la variation de  $\ln([RBr]/[RBr]_0)$  en fonction du temps pour des temps inférieurs à 3300 s, afin de pouvoir considérer que la concentration d'AIBN reste constante au cours de la réaction.



**Figure III-1 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour  $Bu_3SnH$  avec  $[SnH]_0 = 0,1 M$ , (benzène,  $T = 60^\circ C$ ).**



**Figure III-2 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour  $Bu_3SnH$  avec  $[SnH]_0 = 0,05 M$ , (benzène,  $T = 60^\circ C$ ).**



**Figure III-3 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour  $Bu_3SnH$  avec  $[SnH]_0 = 0,025 M$ , (benzène,  $T = 60\text{ }^\circ C$ ).**

La première observation à faire sur ces représentations graphiques est qu'une droite est bien obtenue à partir des résultats expérimentaux (Figure III-1, Figure III-2, Figure III-3) si l'on considère les points correspondant à des temps de réaction inférieurs à 3300 s. Ceci montre que l'on devrait pouvoir utiliser ces droites pour comparer l'efficacité des hydrures d'étain supportés dans la réduction de dérivés bromés.

Il eut été intéressant d'identifier, dans les produits de réaction, les dimères des radicaux responsables de la terminaison radicalaire dans la réaction en chaîne, à savoir l'hexabutyldiétain (produit du couplage des radicaux tributylstannyle), le 1,2-dicyclopentyl éthane et/ou le dodéca-1,11-diène (produits des couplages symétriques des deux principaux radicaux alkyle), en vue de comparer les valeurs théoriques et expérimentales de la pente de la droite traduisant la variation de  $\ln([RBr]/[RBr]_0)$  en fonction du temps. Si de l'hexabutyldiétain a été identifié dans les produits de réaction, il est difficile de savoir s'il s'est formé au cours de la réaction car celui-ci existe à l'état de traces dans l'hydrure de tri-n-butylétain initial. Par ailleurs, aucun pic n'est observé sur le chromatogramme pour des temps de rétention correspondant à des carbures à 12 atomes de carbone. La comparaison des valeurs absolues théoriques et expérimentales des pentes des droites montre que les valeurs expérimentales plaident en faveur de l'existence de terminaisons entre radicaux alkyle plutôt qu'entre radicaux stannyle mais qu'il existe un facteur de l'ordre de 10 entre celles-ci. Il importe toutefois de rappeler qu'un certain nombre d'approximations a été effectuée et que les calculs font intervenir plusieurs constantes de vitesse de réactions élémentaires dont les valeurs ne sont pas connues avec une très grande précision. On doit aussi noter la faible variation observée pour les valeurs expérimentales, déterminées à des concentrations

différentes d'hydrure d'étain, ce qui permet de situer les limites de l'influence d'un tel paramètre relativement aux résultats expérimentaux.

### I-2-2) Cinétique de formation des carbures

L'analyse des résultats obtenus lors des divers dosages fait apparaître une formation beaucoup plus importante de méthylcyclopentane que d'hex-1-ène. Dans ces conditions, il vaudra mieux effectuer la détermination de la constante de vitesse de transfert par l'hydrogénostannane à partir des concentrations du composé cyclique et du dérivé bromé en résolvant graphiquement l'équation III-21. Toutefois, nous voyons que le bilan sur la partie « hex-1-ényle », pour certains échantillons, est inférieur à 90 %. Ces valeurs ne pourront donc pas être utilisées pour déterminer la constante de vitesse de transfert d'hydrogène. L'exploitation des résultats des dosages sélectionnés (valeurs en italique gras dans les Tableaux III-3, Tableau III-4, et Tableau III-5), a permis de déterminer les valeurs expérimentales de la constante de transfert  $k_H$  à partir desquelles nous avons calculé la moyenne à chaque concentration (Tableau III-6).

	[SnH] <sub>0</sub> = 0,1 M		[SnH] <sub>0</sub> = 0,05 M		[SnH] <sub>0</sub> = 0,025 M	
	Temps (10 <sup>2</sup> .s)	$k_H$ (10 <sup>6</sup> .M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Temps (10 <sup>2</sup> .s)	$k_H$ (10 <sup>6</sup> .M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Temps (10 <sup>2</sup> .s)	$k_H$ (10 <sup>6</sup> .M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
	6	8,5	6	8,3	6	NC
	12	6,2	15	NC	12	NC
	18	7,4	27	7,6	18	7,6
	35	NC	42	7,6	30	7,6
	48	6,6	ND	ND	48	7,6
	72	NC	ND	ND	72	6,9
	ND	ND	ND	ND	198	7,6
$k_H$ moyen (10 <sup>6</sup> .M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	<b>7,2 ± 1,3</b>		<b>7,8 ± 0,5</b>		<b>7,4 ± 0,6</b>	

NC : valeur non considérée, ND : valeur non déterminée.

**Tableau III-6 : Valeurs de  $k_H$  de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec  $Bu_3SnH$  (benzène,  $T = 60$  °C).**

Aux incertitudes près, les valeurs de  $k_H$  sont du même ordre de grandeur pour les trois concentrations étudiées. Ce résultat, peu surprenant car la valeur de  $k_H$  doit être indépendante de la concentration initiale en  $-SnH$ , donne une certaine crédibilité à notre approche, et permet, par la détermination de la moyenne, en prenant en compte toutes les valeurs, de proposer une valeur unique pour la constante de transfert d'hydrogène de  $Bu_3SnH$  à un radical

alkyle primaire  $[(7,4 \pm 1,2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ . Toutefois, si l'on compare celle-ci à celle retenue dans la littérature<sup>146</sup>  $k_H = 4,4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , on voit qu'elle est deux fois plus élevée. Même s'il n'est pas possible d'expliquer actuellement un tel écart, la valeur de  $k_H$ , ainsi déterminée, paraît pouvoir être utilisée, sans risque majeur, dans la suite de ce travail pour appréhender l'influence du support sur la réactivité de la fonction hydrure d'étain. Elle sera comparée à celles qui seront obtenues dans les mêmes conditions pour les réactifs greffés sur polymère. Cet essai pourrait en outre permettre d'avoir une meilleure estimation de la valeur de la constante de vitesse de transfert réelle des réactifs greffés en multipliant la valeur déterminée par notre méthode, par un facteur correctif égal au rapport 4,4/7,4.

## **II - Réduction du 6-bromohex-1-ène par un hydrure d'étain supporté sur des chaînes polymère de masses molaires différentes**

Nous allons aborder l'étude de l'influence des caractéristiques intrinsèques du support sur la réactivité des hydrures d'étain supportés lors de la réduction du 6-bromohex-1-ène, à diverses concentrations avec des polymères de masses molaires différentes mais contenant « 20 % molaire » de motifs  $-\text{SnH}$ . L'analyse des résultats des dosages des produits de réaction se fera de la même manière qu'avec  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  en vue de comparer ces résultats entre eux. Les conditions de réaction seront identiques à celles utilisées dans l'étude décrite avec  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  : solution dans le benzène, concentrations initiales en  $-\text{SnH}$  greffé 0,025, 0,05 et 0,1 mol/L ; un équivalent d'hydrogénostannane, un équivalent de 6-bromohex-1-ène, un équivalent d'octane et 0,1 équivalent d'AIBN par rapport aux fonctions  $-\text{SnH}$  ;  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'utilisation de telles concentrations en espèces réactives se traduira par l'introduction d'une quantité beaucoup plus importante de matière dans la solution lors de la réaction avec le polymère (Tableau III-7). Ceci peut avoir des conséquences importantes, notamment une possible inhomogénéité du milieu, une diffusion limitée des radicaux dans le milieu, ...

Concentration initiale en $-\text{SnH}$ (mol/L)	Concentration massique de polymère (g/L)	Concentration massique de $\text{Bu}_3\text{SnH}$ (g/L)
0,1	82	29
0,05	41	14
0,025	20	7

*Tableau III-7 : Concentration massique.*

Les résultats des divers dosages des produits sont rassemblés dans les Tableau III-8 à Tableau III-16.

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	9,86	0	0	0	-
<b>6</b>	<b>5,92</b>	<b>40</b>	<b>2,10</b>	<b>1,33</b>	<b>95</b>
<b>12</b>	<b>3,24</b>	<b>67</b>	<b>4,10</b>	<b>1,69</b>	<b>92</b>
18	2,68	73	4,54	1,33	87
30	1,97	80	3,99	0,85	69
48	1,13	88,5	4,98	0,86	71
72	0,85	91,5	4,21	0,72	59

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-8 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P1 (DPn = 50), [SnH]<sub>0</sub> = 0,1 M, (benzène, T = 60 °C).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	10,30	0	0	0	-
6	5,24	49	2,00	1,70	87
12	2,98	71	3,56	1,82	81
18	1,56	85	5,01	2,07	84
<b>30</b>	<b>0,57</b>	<b>94,5</b>	<b>6,57</b>	<b>2,19</b>	<b>90</b>
48	0,42	96	5,01	1,58	68
72	0,42	96	5,35	1,70	72

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-9 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P2 (DPn = 100), [SnH]<sub>0</sub> = 0,1 M, (benzène, T = 60 °C).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	13,5	0	0	0	-
6	7,00	48	1,62	2,12	79
14	4,82	64	3,48	1,74	74
26	2,33	83	4,48	1,49	61
32	2,02	85	3,23	0,75	44
39	1,40	90	5,85	1,62	66
48	1,40	90	4,48	0,87	50
57	1,24	91	4,35	0,99	49
72	1,09	92	5,10	1,24	55

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-10 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P3 (DPn = 500), [SnH]<sub>0</sub> = 0,1 M, (benzène, T = 60 °C).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-3</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	4,98	0	0	0	0
<b>6</b>	<b>3,13</b>	<b>38</b>	<b>0,67</b>	<b>6,70</b>	<b>91</b>
12	2,35	54	1,23	2,44	78
22	2,06	59	1,84	4,27	89
<b>30</b>	<b>1,49</b>	<b>71</b>	<b>2,46</b>	<b>4,27</b>	<b>90</b>
<b>48</b>	<b>0,99</b>	<b>80</b>	<b>3,35</b>	<b>4,88</b>	<b>99</b>
72	0,78	85	1,90	4,27	64

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-11 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P1 (DPn = 50), [SnH]<sub>0</sub> = 0,05 M, (benzène, T = 60 °C).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-3</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	4,95	0	0	0	-
<b>6</b>	<b>3,38</b>	<b>32</b>	<b>0,67</b>	<b>4,20</b>	<b>90</b>
<b>12</b>	<b>2,18</b>	<b>56</b>	<b>1,92</b>	<b>5,40</b>	<b>94</b>
<b>18</b>	<b>1,35</b>	<b>73</b>	<b>2,70</b>	<b>6,60</b>	<b>95</b>
30	0,60	88	3,18	5,40	87
48	0,30	94	3,06	6,00	80
<b>72</b>	<b>0,37</b>	<b>92,5</b>	<b>3,96</b>	<b>6,00</b>	<b>100</b>
<b>198</b>	<b>0,45</b>	<b>91</b>	<b>3,48</b>	<b>5,40</b>	<b>90</b>

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-12 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P2 (DPn = 100), [SnH]<sub>0</sub> = 0,05 M, (benzène, T = 60 °C).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-3</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	4,86	0	0	0	0
7	<b>3,06</b>	<b>37</b>	<b>0,84</b>	<b>4,78</b>	<b>90</b>
<b>12</b>	<b>1,94</b>	<b>60</b>	<b>1,73</b>	<b>7,17</b>	<b>90</b>
18	1,42	71	2,09	5,38	83
<b>25</b>	<b>0,75</b>	<b>85</b>	<b>3,29</b>	<b>4,19</b>	<b>92</b>
<b>71</b>	<b>0,30</b>	<b>94</b>	<b>3,59</b>	<b>5,98</b>	<b>92</b>
86	0	100	3,53	5,38	84

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-13 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P3 (DPn = 500), [SnH]<sub>0</sub> = 0,05 M, (benzène, T = 60 °C).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-3</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	2,43	0	0	0	0
<b>6</b>	<b>1,72</b>	<b>29</b>	<b>0,46</b>	<b>2,15</b>	<b>98</b>
<b>12</b>	<b>1,51</b>	<b>38</b>	<b>0,66</b>	<b>2,15</b>	<b>98</b>
<b>18</b>	<b>1,34</b>	<b>45</b>	<b>0,82</b>	<b>2,15</b>	<b>98</b>
30	0,96	60	1,05	1,44	89
48	0,75	69	1,22	1,08	86
<b>72</b>	<b>0,50</b>	<b>79</b>	<b>1,65</b>	<b>1,08</b>	<b>93</b>

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-14 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P1 (DPn = 50), [SnH]<sub>0</sub> = 0,025 M, (benzène, T = 60 °C).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-3</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	2,82	0	0	0	-
<b>6</b>	<b>2,07</b>	<b>26,5</b>	<b>0,51</b>	<b>3,01</b>	<b>102</b>
<b>12</b>	<b>1,62</b>	<b>42,5</b>	<b>0,79</b>	<b>2,41</b>	<b>94</b>
<b>18</b>	<b>1,17</b>	<b>58,5</b>	<b>1,26</b>	<b>2,41</b>	<b>95</b>
<b>30</b>	<b>0,79</b>	<b>72</b>	<b>1,66</b>	<b>2,11</b>	<b>94</b>
48	0,41	85	1,81	1,51	84
72	0,30	89	1,75	1,51	78
198	0,19	93	1,48	1,20	63

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-15 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P2 (DPn = 100), [SnH]<sub>0</sub> = 0,025 M, (benzène, T = 60 °C).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L-1)	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-3</sup> .mol.L-1)	[Hex] (10 <sup>-3</sup> .mol.L-1)	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	2,24	0	0	0	0
6	1,42	37	0,60	2,39	101
13	1,20	47	0,77	2,69	100
19	0,90	60	0,93	2,39	92
29	0,56	75	1,46	2,09	100
38	0,30	87	1,58	1,49	91
48	0,11	95	1,76	1,49	90
60	0,15	93	1,88	1,79	99
74	0	100	2,36	2,09	115

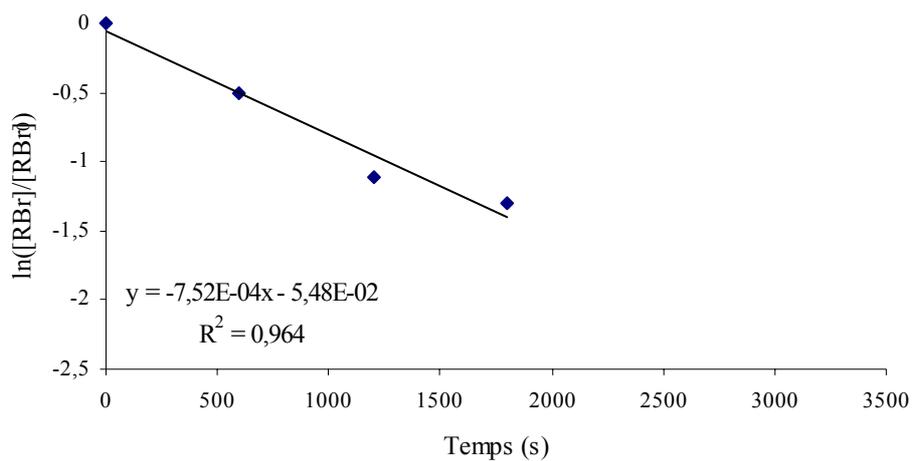
a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-16 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P3 (DPn = 500), [SnH]<sub>0</sub> = 0,025M, (benzène, T = 60 °C).**

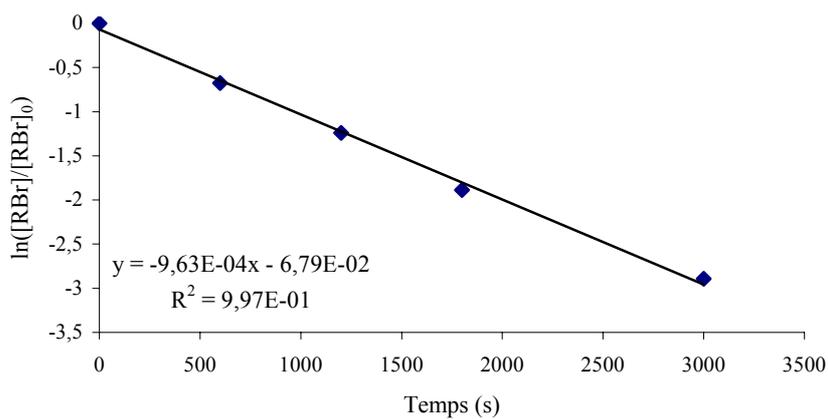
En tout premier lieu, nous devons noter, dans certains cas, la conversion incomplète du 6-bromohex-1-ène lors de la réduction par les hydrures d'étain supportés, comme cela avait été le cas avec le tri-n-butylstannane. Il importe de souligner là aussi l'obtention d'un bilan incomplet pour la partie « hexényle » sur certains prélèvements. Seules les mesures correspondant à des bilans supérieurs à 90 % seront donc prises en compte.

### **II-1) Cinétique de disparition du 6-bromohex-1-ène**

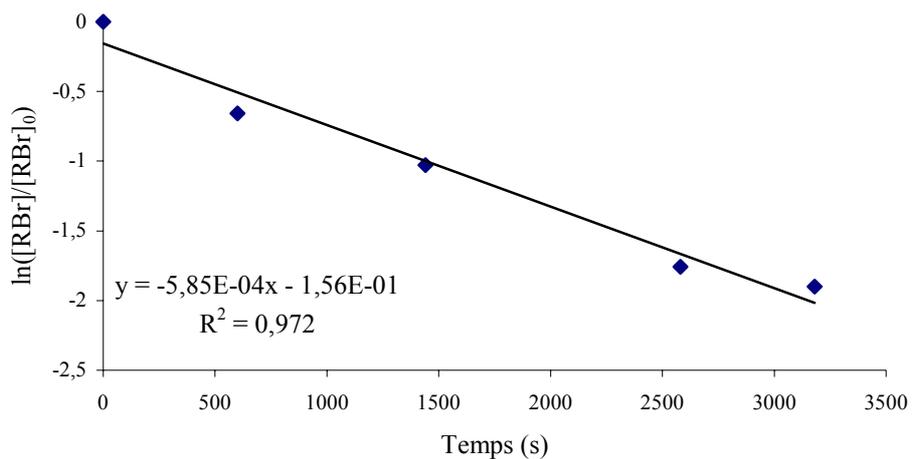
Comme pour l'hydruire de tri-n-butylétain, nous avons tout d'abord réalisé la représentation de  $\ln([RBr]/[RBr]_0)$  en fonction du temps pour tous les dosages effectués (Figure III-4 à Figure III-12).



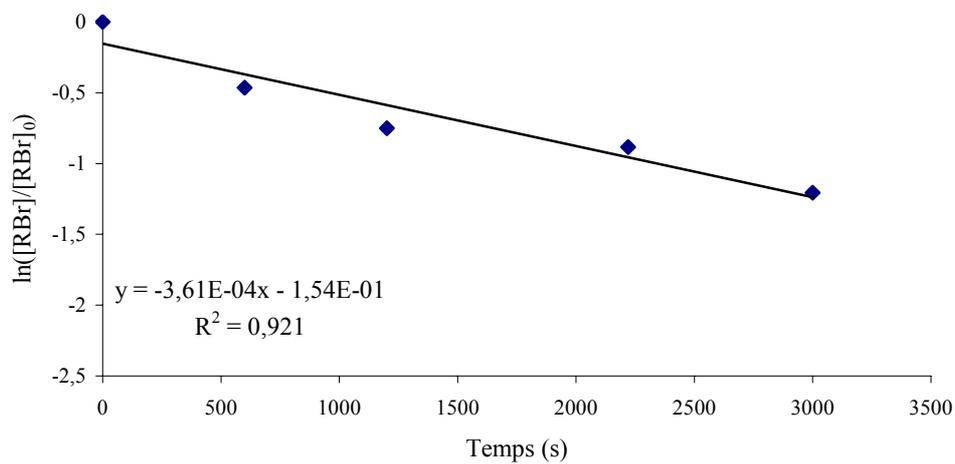
**Figure III-4 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P1 (DPn = 50),  $[SnH]_0 = 0,1$  M, (benzène, T = 60 °C).**



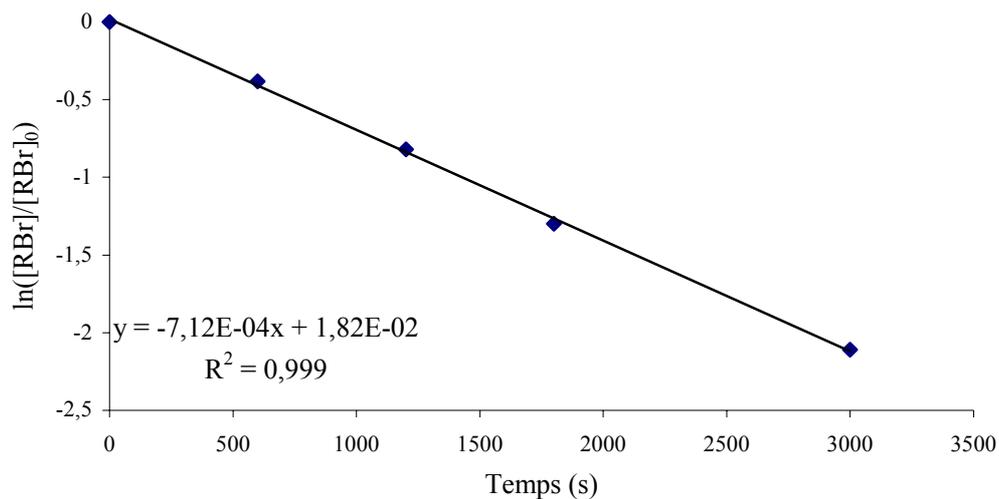
**Figure III-5 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P2 (DPn = 100),  $[SnH]_0 = 0,1$  M, (benzène, T = 60 °C).**



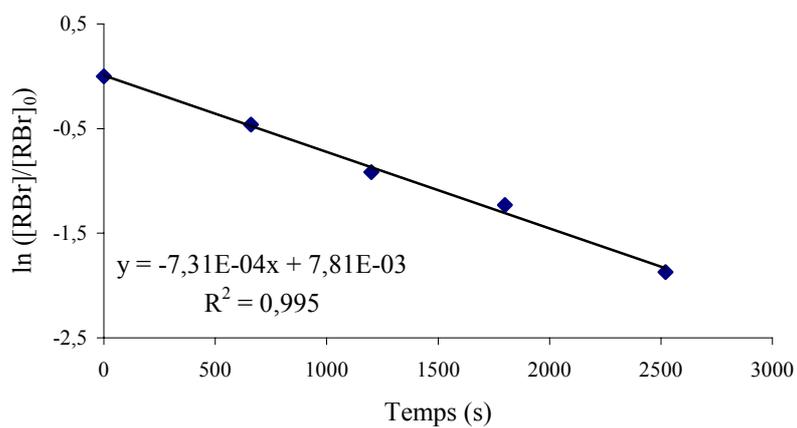
**Figure III-6 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P3 (DPn = 500),  $[SnH]_0 = 0,1$  M, (benzène, T = 60 °C).**



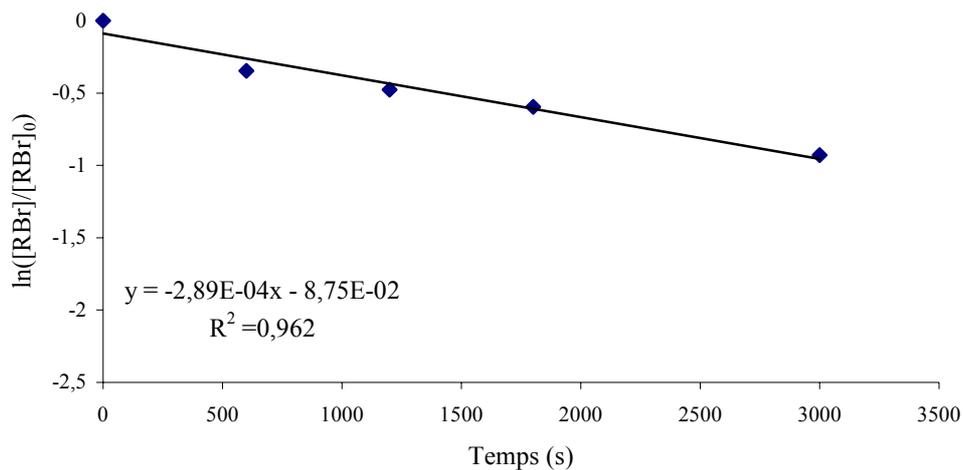
**Figure III-7 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P1 (DPn = 50),  $[SnH]_0 = 0,05$  M, (benzène, T = 60 °C).**



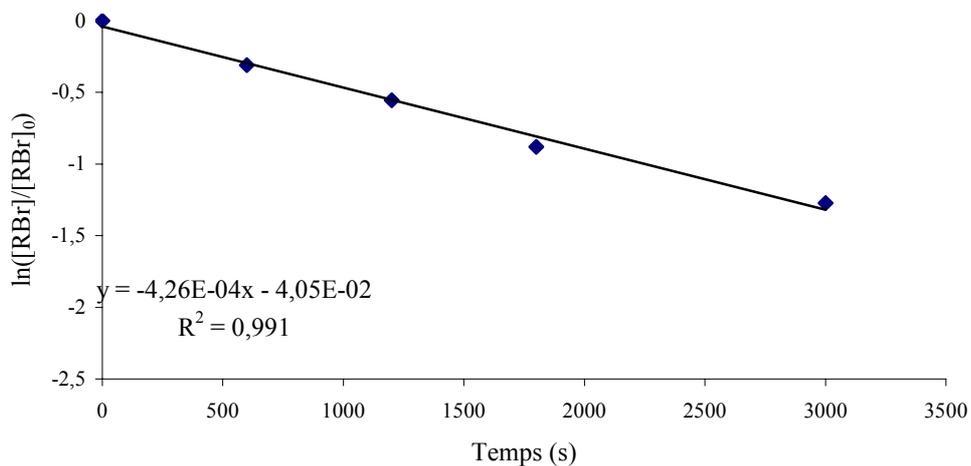
**Figure III-8 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P2 (DPn = 100),  $[SnH]_0 = 0,05$  M, (benzène, T = 60 °C).**



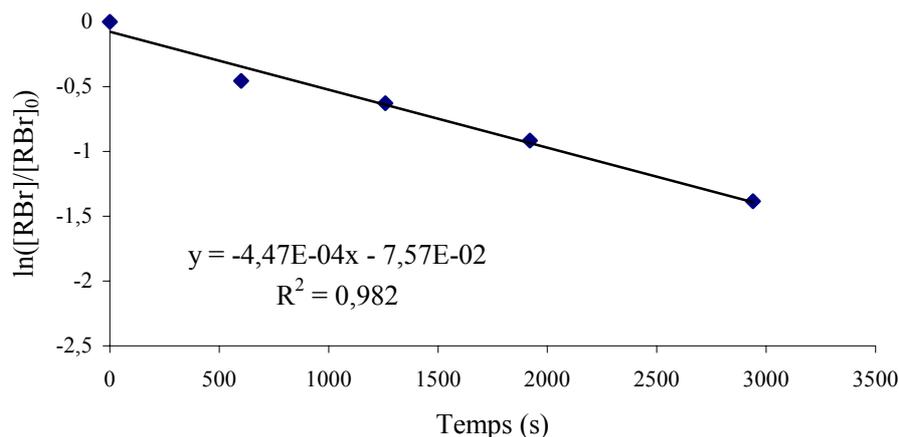
**Figure III-9 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P3 (DPn = 500),  $[SnH]_0 = 0,05$  M, (benzène, T = 60 °C).**



**Figure III-10 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P1 (DPn = 50),  $[SnH]_0 = 0,025$  M, (benzène, T = 60 °C).**



**Figure III-11 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P2 (DPn = 100),  $[SnH]_0 = 0,025$  M, (benzène, T = 60 °C).**



**Figure III-12 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P3 (DPn = 500),  $[SnH]_0 = 0,025$  M, (benzène, T = 60 °C).**

Nous voyons que celles-ci sont bien des droites, comme nous l'attendions, en ne considérant que les valeurs obtenues pour des temps de réaction inférieurs à 3300 s. Une première remarque est relative à l'effet de la concentration en réactif supporté. En effet, pour un même polymère, la diminution de la concentration en réactif entraîne une diminution de la valeur absolue de la pente a (Tableau III-17).

	$[SnH]_0 = 0,1$ M a ( $10^{-4} \cdot s^{-1}$ )	$[SnH]_0 = 0,05$ M a ( $10^{-4} \cdot s^{-1}$ )	$[SnH]_0 = 0,025$ M a ( $10^{-4} \cdot s^{-1}$ )
P1, DPn = 50	7,5	3,6	2,9
P2, DPn = 100	9,6	7,1	4,3
P3, DPn = 500	5,8	7,3	4,5
Bu <sub>3</sub> SnH	4,5	7,3	4,1

**Tableau III-17 : Valeurs expérimentales de la valeur absolue de la pente de la droite  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$ .**

Si l'on se réfère à l'étude théorique, une telle variation de a avec la concentration en AIBN est attendue (voir Tableau III-1 et Tableau III-2). Dans le cas de l'hydrure de tri-n-butylétain, il n'y avait pas cette même progression puisque la valeur absolue obtenue pour la concentration intermédiaire était supérieure aux deux autres, ces dernières se situant entre  $4,1 \cdot 10^{-4} s^{-1}$  et  $7,3 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ . Toutefois, sur la base de ces analyses, il paraît difficile de conclure à un comportement très différent entre les divers réactifs supportés d'une part, mais aussi, d'autre part entre ceux-ci et l'hydrure de tri-n-butylétain, au regard des écarts enregistrés. Il semble que ni la concentration en réactif, ni la longueur de la chaîne du support n'influence de manière significative la disparition du dérivé bromé.

## II-2) Cinétique de formation des carbures

Afin de poursuivre par l'exploitation des résultats des dosages du méthylcyclopentane nous allons admettre que le polymère est totalement soluble dans le milieu et qu'il y a libre diffusion des espèces dans celui-ci. Dans ces conditions, nous pouvons calculer les valeurs des constantes de transfert d'hydrogène par l'hydrogénostannane supporté à partir des concentrations de ce carbure cyclique et du dérivé bromé précurseur. Les valeurs de  $k_H$  calculées à partir des solutions de concentrations différentes pour les divers réactifs supportés sont rapportées dans le Tableau III-18. Comme précédemment, nous avons effectué à partir des valeurs expérimentales de  $k_H$  le calcul de la valeur moyenne. Les moyennes des valeurs cohérentes des  $k_H$  sont rassemblées dans le Tableau III-19 avec celles de l'hydrure de tri-n-butylétain.

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	$k_H$ (10 <sup>6</sup> .M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )								
	[SnH] <sub>0</sub> = 0,1 M		[SnH] <sub>0</sub> = 0,05 M			[SnH] <sub>0</sub> = 0,025 M			
	P1 DPn=50	P2 DPn=100	P1 DPn=50	P2 DPn=100	P3 DPn=500	P1 DPn=50	P2 DPn=100	P3 DPn=500	
6-7	9,6	NC	NC	<b>20,1</b>	NC	<b>21,0</b>	<b>18,4</b>	<b>15,7</b>	
12-14	<b>8,6</b>	NC	NC	<b>9,8</b>	<b>15,5</b>	<b>17,5</b>	<b>19,6</b>	<b>11,2</b>	
18-19	NC	NC	ND	<b>7,8</b>	NC	<b>17,5</b>	<b>13,1</b>	<b>13,8</b>	
25-26	ND	ND	ND	ND	<b>6,5</b>	ND	ND	ND	
29-30	NC	<b>7,8</b>	<b>13,1</b>	NC	ND	NC	<b>9,8</b>	NC	
38-39	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<b>17,8</b>	
48	NC	NC	<b>5,2</b>	NC	ND	NC	NC	NC	
71-72	NC	NC	NC	<b>6,5</b>	<b>8,7</b>	<b>10,5</b>	NC	NC	
198	ND	ND	ND	<b>9,8</b>	ND	ND	NC	ND	

ND : valeur non déterminée, NC : valeur non considérée

**Tableau III-18 : Valeurs de  $k_H$  lors de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P1, P2 et P3 (benzène, T = 60 °C).**

[SnH] <sub>0</sub> (M)	$k_H$ moyen (10 <sup>6</sup> .M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )			
	P1	P2	P3	Bu <sub>3</sub> SnH
	DPn = 50	DPn = 100	DPn = 500	
0,1	9,1 ± 0,5	7,8	ND	7,2 ± 1,2
0,05	9,1 ± 3,9	10,8 ± 9,3	10,2 ± 5,2	7,8 ± 0,5
0,025	16,6 ± 6,1	15,2 ± 5,4	14,6 ± 3,4	7,4 ± 0,6

**Tableau III-19 : Valeurs moyennes de  $k_H$  lors de la réduction du 6-bromohex-1-ène pour P1, P2, P3 et Bu<sub>3</sub>SnH (benzène, T = 60 °C).**

Si l'on considère les valeurs calculées dans les diverses conditions nous pouvons remarquer que, contrairement au cas de la réaction effectuée avec la petite molécule d'hydrure les constantes de vitesse de transfert des hydrogénostannanes supportés varient avec la concentration de réactifs. Une constante de vitesse étant, par principe, indépendante de la concentration, ceci traduit vraisemblablement une perturbation du milieu par l'addition d'une quantité importante de matière lorsque l'on opère à forte concentration « macroscopique » d'hydrogénostannane. L'hypothèse d'un milieu homogène dans lequel les espèces réactives diffusent librement ne serait alors pas respectée, et par conséquent les valeurs des constantes de vitesse déterminées à partir des dosages de méthylcyclopentane et de dérivé bromé pour les réactions effectuées dans de telles conditions ne seraient pas significatives. Cependant, compte tenu des incertitudes estimées sur ces valeurs, nous pouvons considérer que pour une même concentration en réactif (et donc en polymère) elles sont du même ordre. Dès lors, il paraît raisonnable de penser qu'il n'y a pas d'influence significative de la longueur de la chaîne du polymère sur le transfert d'hydrogène par les fonctions hydrure d'étain.

Les perturbations apportées au milieu par l'addition du support devraient être d'autant plus faibles que la concentration en réactif supporté est la plus basse. S'il en est ainsi, l'augmentation de la constante de vitesse calculée à partir des concentrations en méthylcyclopentane et 6-bromohex-1-ène montre que l'on a certainement la superposition de plusieurs phénomènes. Il importera donc d'étudier de plus près les propriétés de telles solutions de réactifs supportés.

Si maintenant nous considérons les valeurs obtenues lors des essais effectués à partir des solutions de concentration 0,025 M en réactif stannique, nous voyons que les constantes de vitesse ainsi déterminées sont plus élevées que celles de l'hydrure de tri-n-butylétain. Compte tenu de la même nature des substituants de l'atome d'étain dans les réactifs supportés et la petite molécule, il paraît difficile d'attribuer cela à un effet électronique. Le greffage de la fonction réactive sur le polymère se faisant par un atome situé en  $\delta$ , il est difficile d'imaginer un effet stérique plus faible au niveau de l'accès de la fonction dans le polymère que dans la petite molécule. Dès lors pour expliquer cette augmentation, il faut considérer l'existence d'une concentration locale des fonctions réactives plus élevée dans le cas des réactifs supportés, en raison du lien existant entre plusieurs fonctions portées par la même chaîne.

### **III - Réduction du 6-bromohex-1-ène par un hydrure d'étain supporté sur des chaînes polymère ayant des taux de fonctionnalisation différents**

Compte tenu de la mise en évidence d'une influence plus importante de la présence de la chaîne polymère sur la réactivité apparente de la fonction hydrogénostannane dans la réduction du 6-bromohex-1-ène à des concentrations 0,1M dans l'étude précédente, nous allons aborder l'étude de l'influence du taux de fonctionnalisation à une telle concentration macroscopique de réactif. Pour cela, nous allons effectuer cette réduction avec des polymères de même longueur de chaîne ( $DP_n = 100$ ) et contenant 30 % (P4), 20 %, (P2), 10 % (P5) et 2 % (P6) molaire de fonctions. Les conditions de réactions sont identiques à celle de l'étude en fonction de la longueur de la chaîne : un équivalent d'hydrogénostannane, un équivalent de 6-bromohexène, un équivalent d'octane et 0,1 équivalent d'AIBN en solution dans le benzène à  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ . L'utilisation de polymères ayant des taux de fonctionnalisation variables implique, que, pour une même concentration initiale en  $[\text{SnH}]$ , la concentration massique en en réactif dépend du support utilisé et est bien supérieure à la concentration massique en  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (Tableau III-20) ce qui peut conduire à une inhomogénéité du milieu ou à une diffusion des réactifs limités.

	Taux de fonctionnalisation (%)	Concentration massique du réactif (g / L)
P4	30	63
P2	20	83
P5	10	129
P6	2	375
$\text{Bu}_3\text{SnH}$	-	29

*Tableau III-20 : Concentration massique en réactif pour les réductions réalisées à une concentration en hydrure de 0,1 M.*

Les résultats des divers dosages des produits sont rassemblés dans les Tableau III-21, Tableau III-22 et Tableau III-23.

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	10,8	0	0	0	-
<b>6</b>	<b>5,86</b>	<b>46</b>	<b>2,27</b>	<b>1,71</b>	<b>91</b>
<b>12</b>	<b>3,38</b>	<b>69</b>	<b>5,97</b>	<b>2,13</b>	<b>106</b>
<b>18</b>	<b>2,49</b>	<b>77</b>	<b>6,25</b>	<b>1,71</b>	<b>96</b>
<b>28</b>	<b>1,78</b>	<b>83,5</b>	<b>7,67</b>	<b>2,42</b>	<b>110</b>
<b>52</b>	<b>1,78</b>	<b>83,5</b>	<b>8,10</b>	<b>1,99</b>	<b>110</b>

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-21 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P4 (70/30), [SnH]<sub>0</sub> = 0,1 M, (benzène, T = 60 °C).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	10,5	0	0	0	-
<b>8</b>	<b>4,63</b>	<b>56</b>	<b>3,58</b>	<b>1,66</b>	<b>94</b>
<b>17</b>	<b>1,92</b>	<b>82</b>	<b>5,49</b>	<b>2,04</b>	<b>90</b>
<b>28</b>	<b>1,76</b>	<b>8</b>	<b>5,62</b>	<b>2,04</b>	<b>90</b>
<b>44</b>	<b>1,60</b>	<b>85</b>	<b>5,87</b>	<b>2,04</b>	<b>90</b>
53	1,60	85	5,62	1,92	87
<b>66</b>	<b>1,60</b>	<b>85</b>	<b>5,75</b>	<b>2,04</b>	<b>89</b>

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-22 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P5 (90/10), [SnH]<sub>0</sub> = 0,1 M, (benzène, T = 60 °C).**

Temps (10 <sup>2</sup> .s)	[BrHex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	[MCP] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	[Hex] (10 <sup>-2</sup> .mol.L <sup>-1</sup> )	Bilan <sup>a)</sup> (%)
0	10,1	0	0	0	-
3	5,59	45	1,74	1,49	87
<b>7</b>	<b>2,95</b>	<b>71</b>	<b>1,99</b>	<b>4,23</b>	<b>91</b>
<b>16</b>	<b>1,09</b>	<b>89</b>	<b>2,11</b>	<b>5,97</b>	<b>93</b>
31	0,00	100	2,11	6,09	81

a)  $([MCP]+[Hex]+[BrHex])/[BrHex]_0$

**Tableau III-23 : Dosage des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P6 (98/02), [SnH]<sub>0</sub> = 0,1 M, (benzène, T = 60 °C).**

Comme dans les études précédentes nous voyons qu'après deux heures de réaction, le 6-bromohex-1-ène n'est pas totalement consommé (sauf pour le polymère P6 contenant 2 % de fonctions greffées), la réaction semblant à un certain moment ne plus se poursuivre malgré la présence dans le milieu d'une quantité importante d'amorceur. Les résultats des dosages des divers produits font apparaître, là encore, des bilans incomplets pour certains prélèvements.

Les règles de sélection des résultats pris en compte seront les mêmes que dans les études précédentes.

### III-1) Cinétique de disparition du 6-bromohex-1-ène

Le traitement de ces valeurs a été réalisé de la même manière que précédemment, à savoir la représentation de la variation de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour des valeurs de t inférieures à 3300 s.

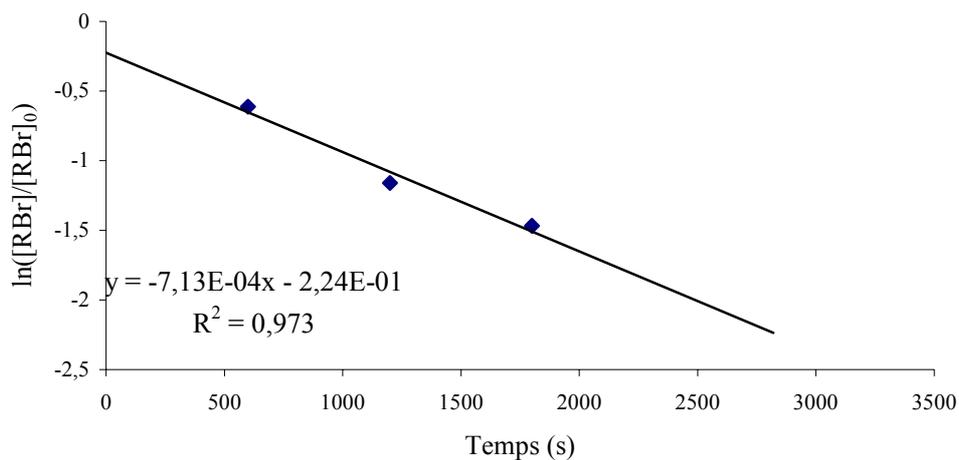


Figure III-13 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P4 (70/30),  $[SnH]_0 = 0,1M$ , (benzène, T = 60 °C).

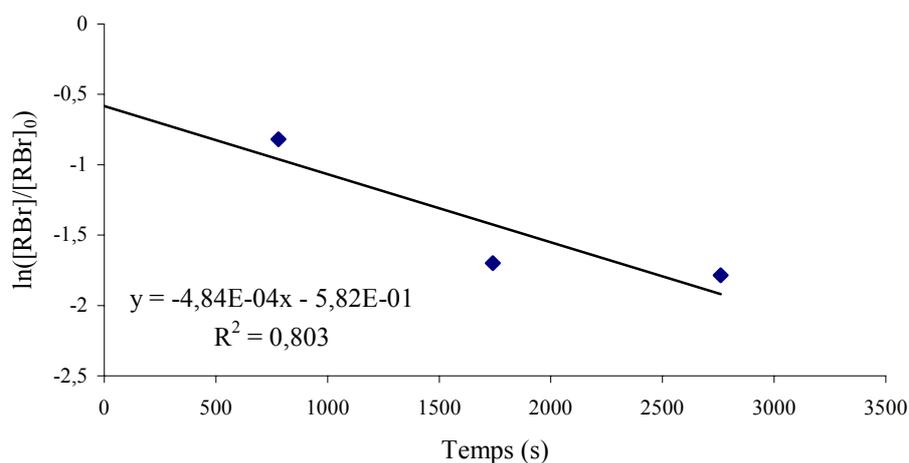
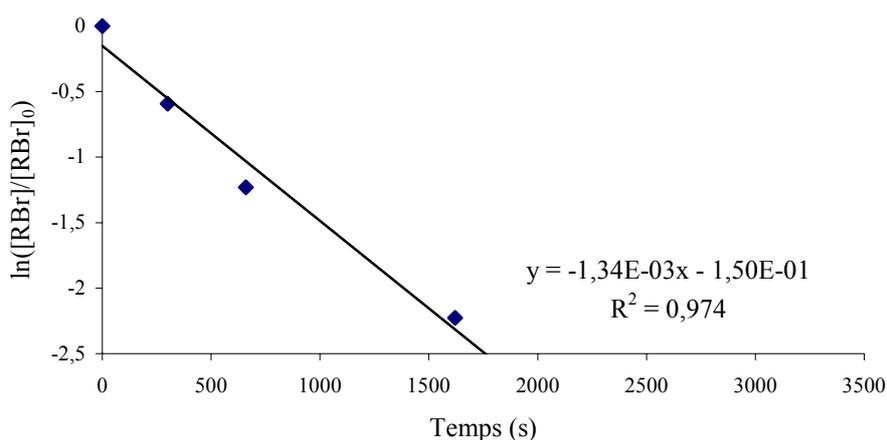


Figure III-14 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P5 (90/10),  $[SnH]_0 = 0,1 M$ , (benzène, T = 60 °C).



**Figure III-15 : Représentation graphique de  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$  pour P6 (98/02), avec  $[SnH]_0 = 0,1$  M, (benzène,  $T = 60$  °C).**

Là encore, ces représentations sont des droites dont les valeurs absolues des pentes sont reportées dans le Tableau III-24. Comme dans les essais précédents les valeurs obtenues sont supérieures à celle de l'hydrure de tri-n-butylétain mais nous n'observons pas de variation continue des valeurs de  $a$  avec l'augmentation du taux de fonctionnalisation. Toutefois, compte tenu du faible coefficient de corrélation obtenu avec P5 nous devons rejeter la valeur de  $a$  ainsi obtenue. Dans ce cas là, il semblerait qu'il y ait une augmentation continue de  $a$  avec la diminution du taux de greffage. Pour avoir une même concentration « macroscopique » des fonctions dans le milieu, la « quantité » de support introduite augmentera quand le taux de fonctionnalisation diminuera. Ce paramètre perturbera de façon significative le milieu, en particulier en raison de l'augmentation de la viscosité de la solution affectant ainsi la diffusion des espèces. Par ailleurs, plus le taux sera élevé, plus la concentration « locale » de fonctions réactives sera importante, comme l'ont montré les essais de l'étude précédente. Il importera donc d'en savoir un peu plus sur les caractéristiques des solutions de ces réactifs supportés.

	P4	P2	P5	P6	Bu <sub>3</sub> SnH
	70/30	80/20	90/10	98/2	
$a$ ( $10^{-4} \cdot s^{-1}$ )	7,13	9,6	4,8	13,4	4,5

**Tableau III-24 : Valeurs expérimentales de la valeur absolue de la pente de la droite  $\ln([RBr]/[RBr]_0) = f(t)$ .**

### III-2) Cinétique de formation des carbures

Bien que l'on ne puisse assurer que les réductions sont réalisées dans les conditions où il est possible d'exploiter les dosages du méthylcyclopentane et du 6-bromohex-1-ène pour déterminer, à partir de ceux-ci, la constante de vitesse de transfert d'hydrogène par l'hydrogénostannane supporté, nous avons décidé d'effectuer ces calculs. Les valeurs expérimentales de ces constantes  $k_H$  sont rassemblées dans le Tableau III-25.

P4, 70/30		P5, 90/10		P6, 98/2	
Temps ( $10^2.s$ )	$k_H$ . ( $10^6.M^{-1}.s^{-1}$ )	Temps ( $10^2.s$ )	$k_H$ ( $10^6.M^{-1}.s^{-1}$ )	Temps ( $10^2.s$ )	$k_H$ ( $10^6.M^{-1}.s^{-1}$ )
6	12,8	8	8,7	3	NC
12	4,4	17	8,7	7	37,0
18	4,4	28	9,1	16	54,2
28	3,5	44	7,8	31	NC
52	2,6	53	NC	ND	ND

NC : valeur non considérée ND : valeur non déterminée.

**Tableau III-25 : Valeurs de  $k_H$  de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P4, P5, et P6 avec  $[SnH]_0 = 0,1M$ , (benzène,  $T = 60$  °C).**

	P4, 70/30	P2, 80/20	P5, 90/10	P6, 98/2	Bu <sub>3</sub> SnH
$k_H$ moyen ( $10^6.M^{-1}.s^{-1}$ )	$4,1 \pm 0,6$	7,8	$8,6 \pm 0,7$	$46,0 \pm 0,7$	$7,4 \pm 1,2$

**Tableau III-26 : Valeurs moyennes de  $k_H$  de la réduction du 6-bromohex-1-ène avec P4, P2, P5, P6 et Bu<sub>3</sub>SnH, (benzène,  $T = 60$  °C).**

L'analyse des résultats rapportés dans le Tableau III-26 montre une très grande variation de la valeur expérimentale de la constante de vitesse « apparente » avec le taux de fonctionnalisation du support, augmentant de manière très significative au fur et à mesure que diminue ce taux. Une valeur enregistrée pour P4 plus faible que celle obtenue avec l'hydrure de tri-n-butylétain semble remettre en cause l'hypothèse d'une concentration locale plus élevée dans les hydrures d'étain supportés. Cette observation peut résulter des liens existant entre deux fonctions, à moins que la conformation de la macromolécule ou l'existence d'agrégats joue aussi un rôle sur l'accessibilité à celle-ci. Il en est de même si l'on considère l'existence d'une constante de transfert beaucoup plus élevée avec le réactif supporté P6 de taux de fonctionnalisation très faible. Comme nous l'avons indiqué plus haut on peut considérer que l'ensemble de ces valeurs expérimentales des  $k_H$  traduit une influence du taux de fonctionnalisation du polymère et/ou de la quantité de polymère présent dans le milieu, du

fait de sa solubilité dans le solvant ou de son impact sur la viscosité du milieu. Il importe donc maintenant, si l'on veut avoir une étude un peu plus fine des paramètres du support sur la réactivité des fonctions, d'étudier d'un peu plus près les solutions de ces réactifs supportés d'un point de vue physique.

#### **IV - Conclusion**

La réduction du 6-bromohex-1-ène par des hydrures stanniques supportés sur polymères linéaires solubles a mis en évidence une perturbation du milieu induite par la nature macromoléculaire du système. Compte tenu de cette observation les valeurs déterminées pour la constante de transfert  $k_H$  suivant les lois cinétiques établies pour un système homogène habituel ( $Bu_3SnH$ ) peuvent ne pas être valables. Toutefois, elles peuvent être comparées entre elles pour une même concentration initiale en  $-SnH$  et donc rendre compte de l'influence de la structure du support sur le déroulement de la réaction. Dans ce contexte, il a été possible de mettre en évidence un effet marqué du taux de fonctionnalisation des supports alors que la longueur de chaîne de ces derniers ne semble pas avoir d'influence majeure.

En fait, la superposition de plusieurs effets (viscosité du milieu, concentration locale élevée, affinité polymère/solvant...) peut certainement expliquer de tels comportements. Dans le but d'appréhender de quelle façon le polymère agit sur la réduction du dérivé bromé, il importe à ce stade, d'étudier les propriétés du support polymère en solution dans les conditions de réaction (benzène,  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ). Par cette voie, il nous sera possible entre autre d'estimer l'organisation spatiale de la macromolécule dans le milieu et son évolution au cours de la réaction.



**Partie IV Corrélation entre la structure du support macromoléculaire et la réactivité des hydrogénostannanes supportés**



La réduction du 6-bromohex-1-ène a été réalisée par des hydrures stanniques greffés sur des polymères linéaires solubles. La réaction se déroule donc en milieu apparemment homogène comme c'est le cas avec  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ . Toutefois, il a été observé au chapitre précédent des différences de comportement entre la réaction « supportée » et celle en « solution » qui incombent probablement à la nature macromoléculaire du support. De plus, l'étude de la réaction avec des supports de structure variée, longueur de chaîne d'une part et taux de greffage d'autre part, a révélé un effet marqué de la proportion de  $-\text{SnH}$  portée par le polymère. Une macromolécule a des propriétés en solution propre à sa nature (conformation, rayon de giration...). Il importe donc de déterminer celles-ci dans les conditions où la réduction est conduite, afin de comprendre comment le support agit sur le déroulement de la réaction.

Dans un premier temps, l'étude des polymères précurseurs « allyle » a été réalisée afin de servir par la suite de référence pour analyser l'effet de l'insertion de l'entité stannique sur le comportement en solution du support polymère.

Dans un second temps, les supports portant le réactif  $-\text{SnH}$  n'ayant pu être analysés compte tenu de la faible stabilité de la liaison  $\text{Sn-H}$ , les propriétés des polymères homologues  $-\text{SnMe}$  ont été étudiées. En effet, nous avons supposé raisonnablement que la nature chimique de ces deux entités étant proches, elles induiraient le même effet sur la chaîne polymère dans les conditions étudiées.

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction les entités  $-\text{SnH}$  se transforment en entités  $-\text{SnBr}$ . La différence chimique entre celles-ci peut conduire à une évolution du comportement du support en solution. Ainsi, l'étude du polymère  $-\text{SnCl}$ , chimiquement proche du polymère  $-\text{SnBr}$  et intermédiaire de réaction dans l'obtention des  $-\text{SnH}$  supportés, a été envisagée.

L'ensemble de ces données devrait pouvoir, dans une dernière partie, nous permettre d'une part de comprendre pourquoi l'insertion de la macromolécule dans le milieu de réaction perturbe cette dernière et d'autre part de relier le déroulement de la réaction observé à la structure du support utilisé.

## I - Propriétés en solution des supports polymère

### I-1) Polymères « allyle »

#### I-1-1) Détermination de la viscosité intrinsèque par capillarité

La viscosité intrinsèque des polymères de longueurs de chaîne croissantes (P1, P2, P3) d'une part et portant une quantité variable de groupes allyle (P4, P5, P6) d'autres part a été déterminée par capillarité et comparée à celle d'un polystyrène (PS) de référence. Le solvant utilisé est le toluène et la température d'analyse est de 60 °C. Ces conditions ont été choisies car elles sont proches de celles utilisées lors de la réaction de cyclisation du 6-bromohex-1-ène (benzène, T = 60 °C). Les valeurs de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  et de la constante d'Huggins  $k'$  sont regroupées dans le Tableau IV-1.

	Fonctions <sup>a)</sup> (%)	DPn	Mn <sup>b)</sup> (g/mol)	$[\eta]$ (dL/g)	$k'$ <sup>c)</sup>
P1-Allyl	21	76	8 800	0,064 ± 0,005	0,74 ± 0,10
P2-Allyl	20	123	14 200	0,117 ± 0,002	0,40 ± 0,06
P3-Allyl	18	640	73 300	0,427 ± 0,034	0,65 ± 0,34
P4-Allyl	27	141	16 800	0,121 ± 0,002	0,31 ± 0,06
P5-Allyl	8	140	13 800	0,122 ± 0,001	0,37 ± 0,02
P6-Allyl	2	164	17 300	0,128 ± 0,001	1,16 ± 0,11
PS	-	100	10 200	0,093 ± 0,001	0,33 ± 0,02

a) déterminés par RMN <sup>1</sup>H, b) déterminées par CES triple détection dans le toluène à T = 60 °C, c)  $k' = (\text{pente}) / [\eta]^2$ .

**Tableau IV-1 : Valeurs de la viscosité intrinsèque,  $[\eta]$ , et du coefficient d'Huggins,  $k'$ , pour les polymères P1 à P6 et du PS, dans le toluène à T = 60 °C.**

Les viscosités intrinsèques mesurées pour les polymères P1, P2 et P3 augmentent dans le sens P1 < P2 < P3 en accord avec l'évolution de leurs masses molaires. De plus, cette croissance suit la relation empirique de Mark-Houwink ce qui signifie qu'ils peuvent être assimilés à des chaînes linéaires flexibles. Le PS de référence, de longueur de chaîne égale à 100, a une viscosité intrinsèque intermédiaire à P1 et P2.

Les polymères P2, P4, P5 et P6 portant respectivement 20%, 27%, 8% et 2% molaire de groupes allyle, ont des viscosités intrinsèques voisines ( $[\eta] \sim 0,12$  dL/g) et légèrement supérieures à celle du PS de référence en raison d'une longueur de chaîne légèrement supérieure.

Donc, la présence des entités allyle n'a pas d'effet apparent sur la viscosité intrinsèque du polymère qui suit les lois établies pour les polymères linéaires classiques tel que le PS.

La constante de Huggins  $k'$ , qui renseigne sur les affinités polymère/solvant a été déterminée (Tableau IV-1). Il n'existe pas de référence dans la littérature à la température d'analyse choisie pour le PS ( $T = 60\text{ °C}$ ) mais à  $T \sim 35\text{ °C}$ , les valeurs sont de l'ordre de  $0,3^{151}$  ce qui signifie que le toluène est un bon solvant du polymère qui adopte une conformation type pelote statistique<sup>152</sup>. A  $60\text{ °C}$ , la valeur de  $k'$  obtenue expérimentalement pour le PS est de  $0,33$  qui est proche de la valeur de la littérature à  $T = 35\text{ °C}$ .

Les valeurs  $k'$  calculées pour les polymères P2, P4 et P5 sont du même ordre de grandeur ce qui signifie que le toluène est un bon solvant du PS et de ces dérivés allyliques à cette température. Dans le cas des copolymères P1 de longueur de chaînes la plus faible ( $DP_n=76$ ), et P6 le plus faiblement modifié (2%), des valeurs anormalement hautes ont été obtenues. Leurs structures chimiques ne différant pas des autres dérivés, cette différence pourrait être attribuée à des imprécisions de mesure ou à la présence de sels résiduels issus de l'étape de modification de la fonction acétoxy en entité « allyle ». Suivant le polymère étudié, les valeurs  $k'$  sont associées à des incertitudes importantes comme avec P3. Il importera donc de confirmer les affinités polymère/solvant par une autre technique. Toutefois, il est raisonnable de penser que, compte tenu des valeurs de  $k'$  du PS de référence et de celles des macromolécules modifiées, la présence des groupes allyle affecte peu les interactions polymère/solvant.

Le greffage des entités « allyle » n'a donc pas d'influence sur le comportement des copolymères étudiés ( $76 < DP_n < 640$ ,  $2 < \% \text{ allyle} < 30\%$ ) qui est comparable à celui d'un PS homologue. Afin de compléter et de confirmer ces observations, les polymères sont par la suite analysés par voie chromatographique.

---

<sup>151</sup> Brandrup J., Immergut E.H., « *Polymer Handbook* », Wiley, (1989), **Chap VII**, 183-203.

<sup>152</sup> Voir annexe §-I-2

### I-1-2) Etude par chromatographie d'exclusion stérique triple détection (CES<sup>3</sup>)

Cette technique d'analyse, grâce à ses méthodes de détection<sup>153</sup>, fournit des informations sur les propriétés hydrodynamiques du polymère analysé telles la viscosité intrinsèque, les constantes de Mark-Houwink (a, K), le rayon hydrodynamique, le rayon de giration. Les conditions d'analyse sont similaires à celles utilisées lors de l'étude viscosimétrique (toluène, T = 60 °C). Les données enregistrées sont rassemblées dans le Tableau IV-2.

	Fonctions <sup>a)</sup> (%)	DPn	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	R <sub>H</sub> (nm)	[η] <sup>b)</sup> (dL/g)	a <sup>b)</sup>
P1-Allyl	21	76	8 800	9 300	2,39	0,089 ± 0,002	0,53 ± 0,05
P2-Allyl	20	123	14 200	17 600	3,02	0,128 ± 0,006	0,55 ± 0,03
P3-Allyl	18	640	73 300	88 700	7,76	0,358 ± 0,001	0,66 ± 0,02
P4-Allyl	27	141	16 800	21 400	3,24	0,105 ± 0,001	0,56 ± 0,03
P5-Allyl	8	140	13 800	15 700	2,97	0,109 ± 0,005	0,64 ± 0,02
P6-Allyl	2	164	17 300	18 600	3,39	0,135 ± 0,001	0,61 ± 0,00
PS	-	100	-	10 200	2,65	0,115	-

a) déterminés par RMN 1H, b) déterminées sur au moins 3 mesures.

**Tableau IV-2 : Caractérisation des polymères P1 à P6 et du PS par CES triple détection dans le toluène à T = 60 °C.**

Les valeurs des viscosités intrinsèques obtenues par cette voie sont voisines de celles déterminées par capillarité, validant ainsi ces dernières. Pour les polymères P1 à P3, elles suivent la même évolution croissante de P1 à P3. Le rayon hydrodynamique, R<sub>H</sub>, lié à la masse molaire du polymère et à sa viscosité intrinsèque ( $V_H \propto M \times [\eta]$ ), évolue de 2,4 à 7,8 nm pour une augmentation de masse de 10 000 à 80 000 g/mol.

<sup>153</sup> Voir annexe, §-III

Pour P4, P2, P5, et P6 la détermination des  $R_H$  conduit à des valeurs similaires ( $R_H \sim 3,2$  nm). Le pourcentage de fonctions allyle sur le squelette polystyrène n'influence donc pas la taille de la macromolécule.

La taille des polymères étudiés étant trop petite, aucune valeur de  $R_g$  réelle ne peut être obtenue par cette voie. En effet, comme cela a été précédemment décrit la valeur du rayon de giration est déterminée par diffusion de la lumière à partir de la dépendance angulaire avec le RALS et le LALS. Or, si les particules sont trop petites ( $< 10-15$ nm), il n'y a pas de dépendance angulaire<sup>153</sup>. Donc, l'étude du rapport  $R_g/R_h$  pouvant permettre d'élucider la conformation des macromolécules dans le toluène à  $T = 60$  °C n'est malheureusement pas applicable à notre cas d'étude. Cependant, il est possible de prévoir la conformation à partir des constantes de Mark-Houwink ( $a, K$ ). Les polymères analysés ayant des indices de polymolécularité faible ( $I_p < 1,3$ ) le diagramme de M-H est représenté sur un faible domaine de masse et par conséquent  $\alpha$  (pente de la droite  $\ln[\eta] = f(\ln M_w)$ ) est déterminé avec une certaine imprécision dont il faudra tenir compte dans nos interprétations. Dans ce contexte, il est raisonnable de considérer que les valeurs de  $a$  sont voisines de 0,6 ce qui signifie que les macromolécules dans le toluène ( $T = 60$  °C) adoptent une conformation en pelote entre un état non perturbé (solvant  $\theta$ ,  $a = 0,5$ ) et un état perturbé (bon solvant,  $a = 0,8$ ). Une valeur de  $a = 0,7$  est rapportée dans la littérature pour le PS dans le toluène mais à  $T \sim 35$  °C<sup>151</sup>.

L'ensemble des informations obtenues par les deux voies d'analyse a permis de montrer que le polymère porteur de fonctions allyle, quelle que soit la longueur de chaîne ou le taux de fonctions greffées, dans des domaines de longueur de chaîne allant d'un  $DP_n = 76$  à un  $DP_n = 640$  et d'un taux de greffage de 2 % à 30 %, a un comportement similaire à un PS linéaire homologue.

## **I-2) Etude des polymères « stanniques »**

L'étude des polymères portant les fonctions  $-\text{SnMe}$  a donc été réalisée compte tenu de la faible stabilité de la liaison Sn-H. Ainsi, il sera possible d'estimer le comportement en solution du support polymère portant le réactif.

Dans un second temps, l'analyse des polymères  $-\text{SnCl}$  a été effectuée dans le but d'appréhender une possible évolution des propriétés du support au cours de la réaction suite à la transformation successive des entités  $-\text{SnH}$  en entités  $-\text{SnBr}$ .

## I-2-1) Etude des polymères –SnMe

### I-2-1-a) Détermination de la viscosité intrinsèque par capillarité

L'étude viscosimétrique par capillarité a été réalisée avec les polymères –SnMe de P1 à P6 (Tableau IV-3).

	Fonctions <sup>a)</sup> (%)	DPn	Mn <sup>b)</sup> (g/mol)	[ $\eta$ ] <sup>c)</sup> dL/g	k' <sup>c)</sup>
P1-SnMe	18	88	14 000	0,072 ± 0,003	1,03 ± 0,53
P2-SnMe	19	179	29 100	0,092 ± 0,000	1,08 ± 0,00
P3-SnMe	18	672	106 700	0,313 ± 0,034	0,82 ± 0,40
P4-SnMe	30	185	36 300	0,075 ± 0,011	1,88 ± 1,09
P5-SnMe	8	201	25 900	0,083 ± 0,014	1,21 ± 0,94
P6-SnMe	3	188	21 200	0,097 ± 0,011	2,19 ± 1,12
PS-SnMe	-	100	10 200	0,093 ± 0,001	0,33 ± 0,02

a) déterminées par RMN <sup>1</sup>H, b) déterminées par CES triple détection dans le toluène à T = 60 °C, c) déterminées sur au moins 3 mesures.

**Tableau IV-3 : Valeurs de la viscosité intrinsèque, [ $\eta$ ], et du coefficient d'Huggins, k', pour les polymères P1 à P6 et du PS, dans le toluène à T = 60 °C.**

Les mesures des temps d'écoulement se sont révélées difficiles avec une reproductibilité limitée. Malgré la filtration des échantillons, il est possible que la présence des résidus stanniques ou magnésiens, issus des étapes de synthèse, perturbe les mesures. Ceci, pourrait expliquer que les valeurs de la viscosité intrinsèque soient associées à des incertitudes relativement élevées et que celles de la constante d'Huggins k' soient inexploitables. En effet, ces dernières sont aberrantes (k' > 1) pour la plupart des polymères analysés.

Afin de déterminer la viscosité intrinsèque avec plus de précision, les polymères ont été également analysés par CES triple détection dans le toluène à T = 60 °C.

### I-2-1-b) Etude des polymères –SnMe par CES triple détection

Les polymères –SnMe P1 à P6 ont été analysés par CES triple détection dans les conditions (toluène, T = 60 °C) mimant celles utilisées lors de la réaction de réduction du 6-bromohex-1-ène (Tableau IV-4).

	Fonctions (%) <sup>a)</sup>	DPn	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	R <sub>H</sub> (nm)	[η] <sup>b)</sup> (dL/g)	a <sup>b)</sup>
P1-SnMe	18	88	14 000	18 400	2,69	0,074 ± 0,001	0,50 ± 0,01
P2-SnMe	19	179	29 100	33 100	3,44	0,085 ± 0,001	0,70 ± 0,01
P3-SnMe	18	672	106 700	132 100	8,31	0,285 ± 0,001	0,61 ± 0,03
P4-SnMe	30	185	36 300	45 900	3,49	0,074 ± 0,007	0,88 ± 0,05
P5-SnMe	8	201	25 900	28 600	3,27	0,088 ± 0,001	0,80 ± 0,08
P6-SnMe	3	188	21 200	24 100	3,45	0,113 ± 0,001	0,64 ± 0,01
PS	-	100	10 200	10 200	2,65	0,115	-

a) déterminé par RMN 1H, b) déterminées sur au moins 3 mesures.

**Tableau IV-4 : Caractérisation des polymères P1 à P6 –SnMe et du PS par CES triple détection dans le toluène à T = 60 °C.**

Les valeurs obtenues par CES pour la viscosité intrinsèque des polymères –SnMe P1 à P6 sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par capillarité mais avec une meilleure précision.

Comme cela a déjà été observé avec les polymères allyliques, la viscosité intrinsèque et donc le volume hydrodynamique croient logiquement avec la masse molaire des polymères–SnMe.

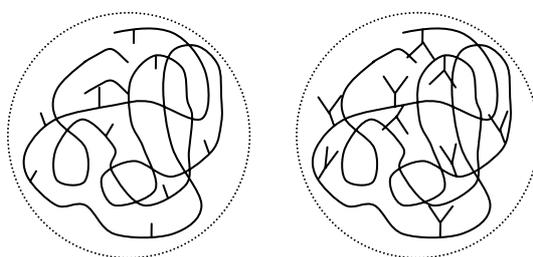
La transformation des entités allyle en entités –SnMe implique une augmentation de la masse molaire de la chaîne polymère qui est d'autant plus marquée que le nombre de groupements introduits est élevé. Malgré cet état de fait, la viscosité intrinsèque des polymères modifiés est plus faible que celle des polymères précurseurs. La densité étant inversement proportionnelle à la viscosité intrinsèque<sup>154</sup>, cela signifie que les macromolécules stanniques ont une densité plus élevée que celle de leurs précurseurs allyliques.

<sup>154</sup> Voir annexe §-I-3

$$[\eta]_{\text{allyl}} \propto \frac{1}{\rho_{\text{allyl}}} \geq [\eta]_{\text{SnMe}} \propto \frac{1}{\rho_{\text{SnMe}}}$$

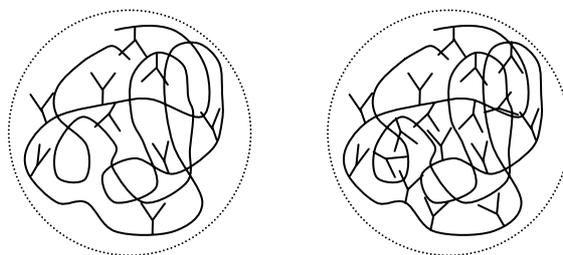
$$\Leftrightarrow \rho_{\text{allyl}} \leq \rho_{\text{SnMe}}$$

Dans ces conditions, il est aisé de comprendre que le remplacement d'un groupement allylique ( $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $M = 57 \text{ g/mol}$ ) par un chaînon volumineux portant un atome d'étain ( $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SnBu}_2\text{Me}$ ,  $M = 305,7 \text{ g/mol}$ ) conduise à une densification de la pelote (Schéma IV-2).



**Schéma IV-1 : Représentation schématique de la densification d'une macromolécule par insertion de groupements latéraux volumineux.**

Une augmentation de la proportion de groupes latéraux, pour un polymère de longueur de chaîne égale, conduit à une diminution de la viscosité intrinsèque. Ceci signifie que plus la quantité d'entités  $-\text{SnMe}$  insérée est élevée, plus la densité de la pelote augmente. Ce phénomène, non observé dans le cas des polymères précurseurs, est lié à la taille des groupements latéraux stanniques qui remplissent de plus en plus les espaces libres dans la pelote (Schéma IV-2).



**Schéma IV-2 : Représentation schématique de l'accroissement de la densité de la macromolécule avec l'augmentation de groupements latéraux insérés.**

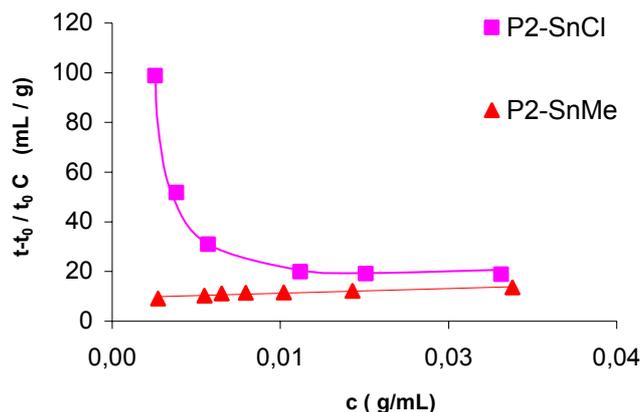
Les valeurs de la constante de Mark-Houwink  $a$ , pour les polymères P1 à P3, sont équivalentes à celles de leurs polymères précurseurs. Nous pouvons donc penser à ce niveau que l'insertion d'une proportion égale des chaînons stanniques sur les polymères de longueur de chaîne variable ( $88 < DP_n < 672$ ) ne modifie pas ou peu les interactions des unités monomères avec le solvant. Dans le cas des polymères P2, P4, P5 et P6 les valeurs de  $a$  semblent tendre vers 0,8 quand la quantité de  $-SnMe$  greffée augmente ce qui traduit une amélioration des affinités polymère/solvant. Ceci pourrait être le résultat de répulsions stériques qui s'exercent entre les groupements latéraux défavorisant les interactions polymère/polymère. Cependant, compte tenu des incertitudes liées aux valeurs de  $a$ , il faut rester prudent en ce qui concerne cette interprétation.

En résumé, le greffage d'entité stannique sur les groupes allyle, pour des polymères, de longueur de chaîne comprises entre  $DP_n = 88$  et  $DP_n = 672$  et un taux de greffage inférieure à 30 %, conduit à une densification de la structure essentiellement due à la taille des groupes pendants stanniques. Les affinités polymère/solvant semblent être « favorisées » avec l'augmentation de la proportion de  $-SnMe$  introduite, ce qui pour autant ne modifie pas de façon significative la conformation en pelote de la macromolécule.

### **I-2-2) Etude viscosimétrique des polymères-SnCl par capillarité**

Afin de mettre en évidence une éventuelle évolution des propriétés en solution du support polymère au cours de la réduction du 6-bromohex-1-ène par les hydrures stanniques, l'étude des polymères porteurs des entités  $-SnCl$  a été réalisée.

Le polymère P2-SnCl, ne suit pas la loi d'Huggins contrairement au P2-SnMe (Figure IV-1).



**Figure IV-1 : Evolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les polymères P2-SnCl et P2-SnMe.**

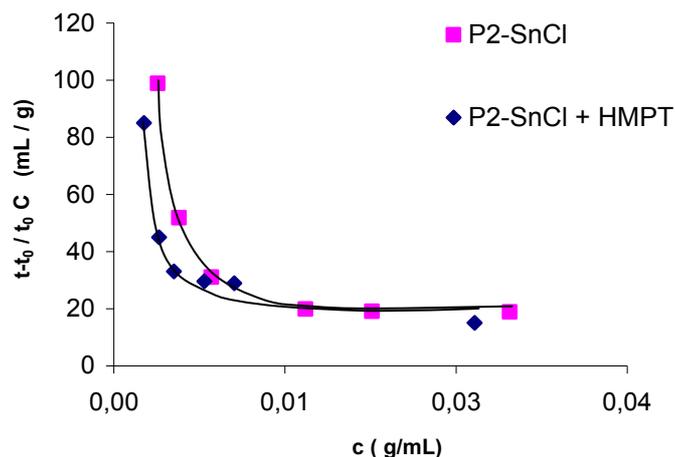
En effet, la viscosité réduite augmente de façon notable lorsque la solution est diluée. Il en est de même pour tous les autres polymères porteurs d'entités  $-\text{SnCl}$ . Pour expliquer cette anomalie de comportement, nous avons pensé dans un premier temps à la formation d'interactions dipolaires entre les différents  $-\text{Sn-Cl}$ . En effet, Davies<sup>155</sup> rapporte que les organoétains halogénés  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$  s'auto-associent à l'état solide et que ces complexes tendent à se dissocier en solution en oligomères, dimères ou monomères.

Bien que ces interactions ne semblent pas exister en solution pour les petites molécules (excepté pour  $-\text{SnF}$ ), aucune étude n'a été réalisée avec des chloroétains greffés sur polymère. La proximité dans l'espace et un environnement différent pourrait éventuellement favoriser les interactions.

Afin de rompre ces interactions, si elles existent, de l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), connu pour être un bon complexant de l'étain<sup>156</sup>, a été additionné au solvant d'analyse ( $V_{\text{toluène}}/V_{\text{HMPT}}$ , 95/5). La RMN de l'étain  $^{119}\text{Sn}$ , avant et après ajout d'HMPT, montre un déplacement du signal de 95 ppm à 54 ppm indiquant que l'espèce stannique a bien été complexée. Cependant, lors de l'étude viscosimétrique de P2-SnCl dans le mélange toluène/HMPT une évolution similaire à celle obtenue dans le toluène seul a été observée (Figure IV-2).

<sup>155</sup> Davies A.G. "Organotin Chemistry", Wiley-London, **chap 11**, 172, (2004)

<sup>156</sup> Van Der Kelen G.P., Van Der Berghe E.V., Verdonck L. « Organotin Compounds », Dekker-New York, vol.4, **Chap. 3**, 120, (1971)



**Figure IV-2 : Evolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les polymères P2-SnCl et P2-SnCl + HMPT.**

Il semble donc que l'origine de ce comportement viscosimétrique « anormal » ne soit pas due à la formation d'interactions SnCl---SnCl.

Pour essayer de mieux comprendre ce phénomène, de nombreux essais ont été réalisés avec nos échantillons (allyle et SnCl) et des polystyrènes standard commerciaux sur des viscosimètres différents. Tous ces essais nous amènent à penser qu'il se fait vraisemblablement un dépôt de polymère sur les parois du capillaire via la formation de liaisons Sn-O-Si. Cette réaction dans les conditions d'analyse doit être peu favorisée d'après les études faites sur des petites molécules du type  $R_3SnCl$ <sup>157</sup>. Toutefois, il suffit de la création d'un seul pont polymère-verre pour polluer le capillaire de façon définitive. Dans le but de prouver le dépôt d'étain sur les parois du capillaire, une expérience a été réalisée avec deux plaques de verre. La première est plongée dans une solution polymère -SnCl / toluène à  $T = 60$  °C pendant environ 12h (temps d'analyse viscosimétrique) et la deuxième uniquement dans le toluène à la même température pour servir de référence. L'analyse IR ne révèle pas la présence de bande dans la zone des  $700\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des Sn-O. Cependant, l'analyse par microscopie à balayage électronique montre un dépôt à la surface de la plaque de verre. Il est vraisemblable que la quantité de polymère stannique soit trop faible pour être détectée par IR.

<sup>157</sup> Toupance T., Jousseume B. travaux en cours de rédaction.

Il est raisonnable de penser que dans le cas de réaction de réduction du 6-bromohex-1-ène des effets similaires se produisent. Toutefois, ces derniers sont a priori négligeables, compte tenu du bilan massique en polymère enregistré en fin de réaction. En effet, la totalité du polymère est récupérée.

La nature du greffon (SnCl) sur le copolymère étudié empêche donc l'étude des propriétés en solution de ces derniers par cette technique d'analyse.

### I-2-3) Etude par DSC des polymères allyliques et « stanniques »

Dans le but de mettre en évidence d'éventuelles interactions de type SnCl---SnCl à l'état solide, comme cela a été décrit par Davis<sup>155</sup> dans le cas de petites molécules, la détermination des transitions vitreuses (Tg) des copolymères allyle (référence), -SnCl et SnMe a été réalisée.

Les Tg ont été mesurées par analyse enthalpique différentielle (DSC). Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV-5.

	Fonctions (%)	DPn	Tg (°C)		
			allyléther	-SnMe	-SnCl
P1	18	88	89	ND	57
P2	19	179	87	ND	62
P3	18	672	97	40	62
P4	30	185	98	25	80
P5	8	201	97	65	74
P6	3	188	105	48	59

ND :non déterminé.

*Tableau IV-5: Tg des copolymères aux différentes étapes de leur synthèse.*

La modification du groupement allyle par le groupement  $-(CH_2)_3-SnBu_2Me$  s'accompagne d'une baisse de la Tg d'environ 50 ° C. Un effet similaire a été obtenu suite à l'insertion d'un groupement alkyle en C<sub>8</sub> (Tg = 60 °C). Dans le cas où un groupe en C<sub>12</sub> est inséré, la diminution de la Tg est encore plus élevée (Tg = 50 °C). L'ensemble de ces résultats traduit un effet de taille du groupe pendant sur la Tg. En effet, l'augmentation de la taille des groupes pendants perturbe l'organisation des chaînes polymère, augmentant l'espace libre

entre chacune d'elles. Le système étant moins dense, l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement les chaînes est plus faible, se traduisant par des  $T_g$  plus basses. Ainsi, la diminution de la  $T_g$  entre le polymère portant le groupe allyle et -SnMe peut s'expliquer par la taille du groupement portant l'entité -SnMe qui est largement supérieure à celle du groupement allyle.

Lorsque le groupe méthyle est remplacé par un atome de chlore, la température de transition vitreuse augmente. Ceci pourrait être attribué à des interactions -SnCl--SnCl, comme cela a été montré par Davies<sup>155</sup> pour les petites molécules. En effet, les interactions augmentent la rigidité du système, un apport d'énergie supplémentaire est alors nécessaire pour rompre ces associations. Ceci se traduit par une augmentation de la température de transition vitreuse.

Donc, la diminution de la  $T_g$ , observée entre les polymères porteurs de la fonction allyle ou acétoxy et les polymères porteurs de la fonction  $-(CH_2)_3-SnBu_2Me$  traduit uniquement un effet de la taille des groupements latéraux. Alors que dans le cas du polymère portant l'entité -SnCl, la  $T_g$  obtenue est le résultat de deux effets opposés : d'une part un effet de taille favorisant la mobilité du système, et d'autre part des interactions rigidifiant celui-ci.

Dans le but de voir si ces interactions SnCl---SnCl persistent en solution, une analyse des temps de relaxation des carbones a été réalisée.

#### **I-2-4) Etude par résonance magnétique nucléaire des polymères « stanniques »<sup>158</sup>**

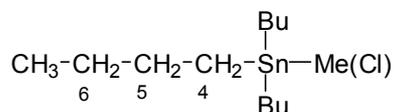
L'étude par RMN  $^{13}C$  des temps de relaxation  $T_1$  des polymères P1 à P6 -SnCl et -SnMe, devrait apporter des informations supplémentaires sur le comportement en solution des supports macromoléculaires mais également nous renseigner sur l'existence des interactions SnCl---SnCl. L'analyse est réalisée dans les conditions de la réaction de réduction du 6-bromohex-1-ène (benzène,  $T = 60\text{ }^\circ C$ ,  $[polymère] = 80\text{ g/L}$ ) en solution diluée. Seuls les temps de relaxation des carbones des  $-CH_2$  sont étudiés car les  $-CH_3$  relaxent toujours plus vite.

---

<sup>158</sup> Voir annexe §-III

#### I-2-4-a) Etude de $Bu_3SnCl$ et $Bu_3SnMe$

Dans un premier temps, les  $T_1$  des petites molécules modèles,  $Bu_3SnCl$  et  $Bu_3SnMe$ , ont été déterminés afin d'être utilisés par la suite comme référence (Tableau IV-6).



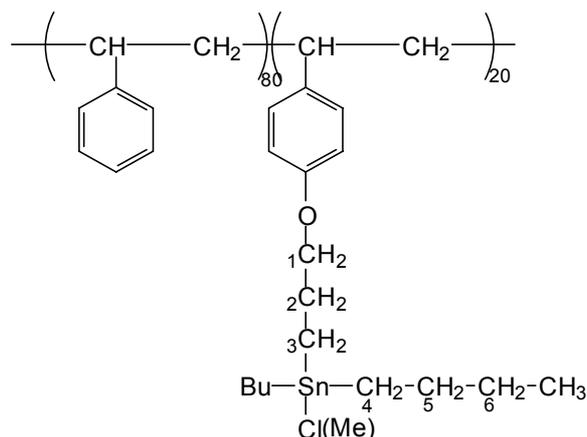
	$T_1$ (ms)		
	CH <sub>2</sub> (4)	CH <sub>2</sub> (5)	CH <sub>2</sub> (6)
$Bu_3SnMe$	575	594	579
$Bu_3SnCl$	502	541	644

**Tableau IV-6 : Temps de relaxation  $T_1$  obtenus par RMN  $^{13}C$  pour  $Bu_3SnMe$  et  $Bu_3SnCl$ , (benzène  $T = 60$  °C).**

Les temps de relaxation, rendant compte de la mobilité des carbones, déterminés avec l'organostannique halogéné sont inférieurs à ceux de  $Bu_3SnMe$ . Ces résultats étaient attendus en raison de l'effet quadrupolaire du chlore qui a pour effet une diminution des temps de relaxation.

#### I-2-4-b) Influence de la longueur de chaîne

Dans un second temps, les temps de relaxation des carbones des groupes butyle de  $-O-(CH_2)_3-Sn(Bu)_2Cl$  greffés sur les polymères P2 et P3 ont été déterminés dans les mêmes conditions, dans le but d'étudier l'influence de la longueur de chaîne sur la mobilité des chaînons latéraux (Tableau IV-7).



	T <sub>1</sub> (ms)		
	CH <sub>2</sub> (4)	CH <sub>2</sub> (5)	CH <sub>2</sub> (6)
Bu <sub>3</sub> SnCl	502	541	644
P3-SnCl, DPn = 500	84	149	256
P2-SnCl, DPn = 100	95	164	259

**Tableau IV-7 : Temps de relaxation T<sub>1</sub> obtenus par RMN <sup>13</sup>C pour les polymères P2-SnCl et P3-SnCl, (benzène T = 60 °C).**

Les temps de relaxation des carbones des groupes butyle greffés sur la chaîne polymère sont beaucoup plus faibles que ceux enregistrés avec Bu<sub>3</sub>SnCl. Ceci traduit une gêne stérique de la chaîne principale qui limite la mobilité des groupes pendants.

Les T<sub>1</sub> des carbones des polymères P2 et P3 sont du même ordre de grandeur, la longueur de la chaîne n'a donc pas ou peu d'influence sur la liberté de mouvement des chaînons latéraux.

La diminution des T<sub>1</sub> des carbones observée entre les groupes butyle de Bu<sub>3</sub>SnCl et ceux greffés sur le polymère est moins marquée entre Bu<sub>3</sub>SnMe et les polymères méthylés (Tableau IV-8). L'étude a été réalisée uniquement sur le polymère P2 compte tenu de l'influence non significative de la longueur de chaîne sur la mobilité des greffons.

	T <sub>1</sub> (ms)		
	CH <sub>2</sub> (4)	CH <sub>2</sub> (5)	CH <sub>2</sub> (6)
Bu <sub>3</sub> SnMe	575	594	579
P2-SnMe	256	392	487

**Tableau IV-8 : Temps de relaxation T<sub>1</sub> obtenus par RMN <sup>13</sup>C pour les polymères P2-SnMe et Bu<sub>3</sub>SnMe, (benzène T = 60 °C).**

Les chaînons latéraux portant l'entité  $-\text{SnMe}$  sont donc plus mobiles que dans le cas des entités  $-\text{SnCl}$ . Ce phénomène est sûrement le résultat d'interactions  $-\text{SnCl} \cdots \text{SnCl}$  comme cela a été précédemment montré avec l'analyse des petites molécules. De plus, la comparaison des polymères P2-SnMe et P2-SnCl, va dans le même sens. En effet, une diminution des temps de relaxation est enregistrée lorsque l'on passe du polymère chloré au polymère méthylé. Il semble que, compte tenu de l'écart observé entre les temps de relaxation des petites molécules homologues, l'effet quadrupolaire du chlore ne puissent expliquer à lui seul cette différence. Si l'on considère les résultats obtenus par DSC, il est probable que les interactions observées par Davies<sup>155</sup> sur les petites molécules à l'état solide et en solution se produisent également lorsque les entités stanniques sont greffées sur une chaîne polymère. L'existence de ces interactions va donc induire un repliement supplémentaire de la pelote comparé aux polymères porteurs des entités  $-\text{SnMe}$ . Cela se traduit par une diminution du volume hydrodynamique de la pelote polymère en solution lors de la réaction des fonctions hydrure d'étain avec le 6-bromohex-1-ène.

#### *I-2-4-c) Influence du taux de fonctionnalisation*

En raison de l'absence d'interactions du type  $-\text{SnMe} \cdots \text{SnMe}$ , il a été décidé d'étudier l'influence du taux de fonctionnalisation à partir des polymères  $-\text{SnMe}$  afin d'éliminer ce paramètre. Les valeurs enregistrées sont rassemblées dans le Tableau IV-9.

	% (-SnMe)	$T_1$ (ms)		
		$\text{CH}_2$ (4)	$\text{CH}_2$ (5)	$\text{CH}_2$ (6)
Bu <sub>3</sub> SnMe	-	575	594	579
P6-SnMe	3	260	420	491
P2-SnMe	21	256	392	487
P4-SnMe	30	230	353	407

**Tableau IV-9 : Temps de relaxation  $T_1$  obtenus par RMN  $^{13}\text{C}$  pour les polymères P4, P2, et P6  $-\text{SnMe}$ , (benzène  $T = 60$  °C).**

Quelle que soit la proportion d'entités greffées, une diminution des temps de relaxation des carbones des groupes butyle est enregistrée par rapport à Bu<sub>3</sub>SnMe. Ceci traduit l'influence de la chaîne polymère sur la mobilité des groupements latéraux comme cela a pu être observé au paragraphe précédent avec les polymères P1, P2 et P3.

L'augmentation de la proportion des entités  $-\text{SnMe}$  s'accompagne d'une diminution des temps de relaxation des carbones équivalents. Cela signifie que la mobilité des chaînons diminue quand le nombre de groupements latéraux par chaîne augmente. Ceci va dans le sens des résultats de viscosité intrinsèque qui montre que la densité à l'intérieur de la pelote augmente avec une proportion croissante de chaînons latéraux. Il est donc possible d'attribuer la diminution de mobilité des chaînons latéraux entre les polymères P6 à P4 à une gêne stérique induite par ces derniers.

Afin de se situer, dans le cas de P6, à la même concentration que lors de la réaction de réduction, les temps de relaxation ont été également déterminés à  $C = 375$  g/L (Tableau IV-10).

		$T_1$ (ms)		
C (g.L <sup>-1</sup> )		CH <sub>2</sub> (4)	CH <sub>2</sub> (5)	CH <sub>2</sub> (6)
P6, 98/2	82	260	420	491
P6, 98/2	375	218	353	399

**Tableau IV-10 : Temps de relaxation  $T_1$  obtenus par RMN <sup>13</sup>C pour les polymères P6-SnMe en fonction de la concentration massique en polymère, (benzène  $T = 60$  °C).**

L'ajout de polymère dans la solution s'accompagne d'une diminution des  $T_1$  des carbones équivalents. Ces résultats étaient attendus en raison de l'augmentation de la viscosité de la solution d'analyse qui réduit la mobilité globale du polymère dans le milieu.

En résumé, cette étude a montré que la modification des entités  $-\text{SnMe}$  en entités  $-\text{SnCl}$ , et par conséquent des entités  $-\text{SnH}$  en entité  $-\text{SnBr}$ , s'accompagnait vraisemblablement d'un repliement de la pelote polymère dans les conditions étudiées. De plus, elle confirme que l'insertion d'une quantité croissante de groupements latéraux  $-\text{SnMe}$  et donc  $-\text{SnH}$  conduit à une densification interne de la pelote. Comme attendu l'ajout de polymère dans le milieu entraîne une diminution de la mobilité des espèces réactives.

## **II - Corrélation entre le comportement des supports en solution et la réactivité des hydrures stanniques supportés**

Dans le paragraphe précédent, un certain nombre d'informations concernant le comportement des supports macromoléculaires en solution utilisés lors de la réduction du 6-bromohex-1-ène a été obtenu. L'étude a porté sur les polymères  $-\text{SnMe}$  et  $-\text{SnCl}$  dans le but d'une part d'appréhender le comportement en solution des supports portant le réactif  $-\text{SnH}$  et d'autre part de mettre en évidence un éventuel changement des propriétés hydrodynamiques de la macromolécule suite au remplacement des atomes d'hydrogène par ceux de brome au cours de la réaction. L'ensemble de ces données va être utilisé afin d'essayer de comprendre de quelle façon la nature macromoléculaire du support agit sur le déroulement de la réduction du 6-bromohex-1-ène.

Dans un premier temps, l'influence de la longueur de chaîne du support sera étudiée. Par la suite, le taux de fonctionnalisation de réactifs greffés sera considéré.

### **II-1) Influence de la longueur de chaîne**

Les méthodes de caractérisation des macromolécules conduisent aux propriétés intrinsèques des polymères analysés qui ne sont valables que dans le cas d'un régime dilué. En effet, les données obtenues sont traitées par de nombreuses équations établies dans le cas de solutions polymère diluées. Il importe donc de savoir si les réactions de réduction ont été effectuées dans de telles conditions. Dans ce contexte, la concentration critique d'enchevêtrement  $C^*$  a été déterminée pour chacun des supports polymère utilisés. Les techniques de détermination habituelles par viscosimétrie n'ont pu être appliquées dans notre cas, car elles nécessitent une quantité importante de polymère. Nous avons donc estimé  $C^*$  à partir de la viscosité intrinsèque des polymères  $-\text{SnMe}$  ( $C^* = 1/[\eta]$ ) (Tableau IV-11).

	[ $\eta$ ] <sup>a),b)</sup> (dL/g)	C* <sup>c)</sup> (g/L)	C <sup>d)</sup> (g/L)		
			[SnH] <sub>0</sub> = 0,025 M	[SnH] <sub>0</sub> = 0,05 M	[SnH] <sub>0</sub> = 0,1 M
P1-SnMe	0,073 ± 0,001	137 ± 2	20	41	82
P2-SnMe	0,088 ± 0,003	114 ± 4	20	41	82
P3-SnMe	0,299 ± 0,014	33 ± 2	20	41	-

a)déterminée par capillarité et CES, b)incertitudes déterminées sur deux mesures (capillarité + CES), c)incertitude = $\Delta[\eta]/[\eta]^2$ , d)concentration de polymère introduit lors de la réaction de cyclisation du 6-bromohex-1-ène.

**Tableau IV-11 : Valeurs des concentrations critiques d'enchevêtrement pour les polymères P1 à P3 -SnMe et valeurs des concentrations massiques en polymère utilisées lors de la réduction du 6-bromohex-1-ène.**

Les valeurs de la concentration critique d'enchevêtrement calculées pour les polymères P1 à P3 aux différentes concentrations en -SnH utilisées montrent que dans pratiquement chaque cas la réaction se déroule en milieu dilué en polymère ( $C < C^*$ ) c'est-à-dire que chaque macromolécule est isolée dans le milieu. A la concentration de 0,05 M, le polymère P3 se trouve à la limite de  $C^*$ . Toutefois, la transition entre les domaines dilué et semi-dilué n'étant pas abrupte, il est encore raisonnable de considérer que l'on se trouve en régime dilué. Ceci sera d'ailleurs confirmé ultérieurement. Dans ce domaine de concentration, d'après les résultats obtenus par CES et capillarité, la macromolécule adopte une conformation type pelote statistique relativement déployée ( $\alpha \sim 0,6$ ). L'augmentation de la longueur de chaîne de P1 à P3 induit un accroissement du rayon hydrodynamique sans toutefois perturber la mobilité des chaînons latéraux porteurs des entités stanniques (résultat de la RMN haute résolution). Par contre, cela devrait a priori s'accompagner d'une augmentation de la viscosité de la solution. Il nous a été impossible de déterminer expérimentalement cette dernière en raison de la quantité importante de produit nécessaire. Aussi, les valeurs des viscosités des solutions contenant P1, P2 ou P3 ont été estimées à partir de l'équation d'Huggins.

$$\eta_{\text{red}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 C = [\eta] + k'[\eta]^2 C$$

$$\Leftrightarrow \eta_{\text{sol}} = ([\eta] + k'[\eta]^2 C) \eta_0 C + \eta_0$$

#### Équation IV-1

- ✚ Les constantes d'Huggins  $k'$  pour les polymères P1 à P3 -SnMe étant peu fiables, il a été décidé de considérer pour le calcul la valeur correspondant à un PS dans le toluène ( $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>151</sup> :  $k'=0,4$ .
- ✚ Les viscosités intrinsèques sont celles déterminées par CES pour les polymères P1 à P3 -SnMe dans le toluène à  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  (Tableau IV-4).

La viscosité du toluène est de  $\eta_0 = 0,382$  cp à  $T = 60$  °C<sup>159</sup>.

	C = 0,025 M	C = 0,05M	C = 0,1 M
	$\eta_{\text{sol.}}$ (cp)	$\eta_{\text{sol.}}$ (cp)	$\eta_{\text{sol.}}$ (cp)
P1-SnMe	0,442	0,512	0,670
P2-SnMe	0,451	0,534	0,722
P3-SnMe	0,649	1,040	-

**Tableau IV-12 : Viscosité des solutions polymères utilisées lors de la réduction du 6-bromohex-1-ène.**

Les valeurs calculées montrent que, quelle que soit la concentration en polymère introduite en début de réaction, la viscosité de la solution reste faible (pour comparaison, le benzène a une viscosité de  $\eta = 0,392$  cp, l'eau de  $\eta = 0,652$  cp, le m-nitrotoluène de  $\eta = 1,12$  cp à la même température,  $T = 60$  °C). Il en est de même avec l'accroissement de la longueur de chaîne du support polymère. Il est important de noter à ce niveau que le calcul n'est qu'une estimation de la viscosité des solutions. Il permet seulement de nous faire une idée dans quelle zone de viscosité la réaction de réduction se produit et de l'ampleur des variations lors de l'augmentation de la concentration en support ou de la longueur de chaîne.

Il aurait été intéressant de pouvoir faire le même calcul avec les solutions de polymère SnCl mais au vu des problèmes rencontrés lors des mesures par CES ou par capillarité, il ne nous a pas été possible de déterminer la viscosité intrinsèque. Toutefois, à partir des résultats de RMN, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'interactions SnCl---SnCl. Ces dernières vont renforcer les interactions monomère/monomère au sein de la pelote au dépend de celles monomère/solvant. Ceci aura pour conséquence d'augmenter la densité interne de la pelote et donc de diminuer son volume hydrodynamique comparativement aux polymères SnMe.

$$V_{H, \text{ polymère -SnCl}} < V_{H, \text{ polymère -SnMe}}$$

Ces données caractéristiques du milieu réactionnel de nature macromoléculaire vont être maintenant utilisées pour tenter d'expliquer les résultats obtenus lors de la réduction du 6-bromohex-1-ène aussi bien au niveau de la disparition de ce dernier que de la constante de transfert d'hydrogène déterminée à partir de la formation des carbures (hex-1-ène, méthylcyclopentane).

<sup>159</sup> Assael M.J., Dalaouti N.K., Polimatidou S. *Int. J. Thermophys.* **20**, 1367-1377, (1999)

La disparition du dérivé bromé en fonction du temps s'écrit :

$$\ln\left(\frac{[\text{RBr}]}{[\text{RBr}]_0}\right) = -k_H \cdot \left(\alpha \cdot \frac{k_d}{k_r} \cdot [\text{AIBN}]\right)^{0,5} \cdot t$$

**Équation III-12**

on pose :

$$a = k_H \cdot \left(\alpha \cdot \frac{k_d}{k_r} \cdot [\text{AIBN}]\right)^{0,5}$$

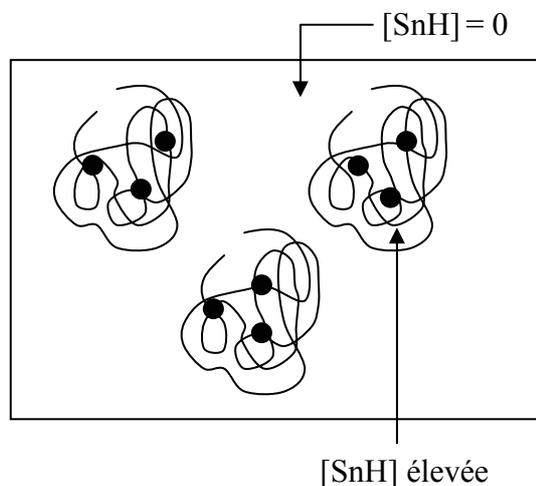
Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des valeurs de constante de transfert d'hydrogène  $k_H$  (Tableau IV-13).

[SnH] <sub>0</sub> (M)	$k_{H \text{ moyen}} (10^6 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$			
	P1 DPn = 50	P2 DPn = 100	P3 DPn = 500	Bu <sub>3</sub> SnH
0,025	16,6 ± 6,1	15,2 ± 5,4	14,6 ± 3,4	7,4 ± 0,6
0,05	9,1 ± 3,9	10,8 ± 9,3	10,2 ± 5,3	7,8 ± 0,5
0,1	9,1 ± 0,5	7,8	ND	7,2 ± 1,2

**Tableau IV-13 : Valeurs moyennes de  $k_H$  lors de la réaction du 6-bromohex-1-ène pour P1, P2, P3 et Bu<sub>3</sub>SnH.**

Comme il a été montré dans le chapitre précédent, les valeurs de  $k_H$  calculées varient avec la concentration en réactifs, contrairement au cas de la réaction effectuée avec la petite molécule Bu<sub>3</sub>SnH. Une constante de vitesse étant, par définition, indépendante de la concentration, le greffage de la fonction réactive sur le polymère induit donc une perturbation. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné (Partie III, II-2), il paraît difficile d'attribuer cela à une modification de la réactivité des fonctions greffées (même environnement électronique et stérique). Nous venons de voir que la viscosité de la solution ne fluctuait que faiblement lors de l'ajout du support et ce quelle que soit sa longueur de chaîne. Il est donc difficile d'attribuer ces variations sur les valeurs de  $k_H$  au seul fait de la viscosité. Toutefois, la conjonction de cette faible variation de viscosité et l'importance des incertitudes estimées pourraient laisser supposer que ces écarts enregistrés pour les constantes  $k_H$  sont virtuels. Cependant, l'existence du lien entre les diverses fonctions -SnH nous a amenés à nous

questionner sur l'existence d'une « hétérogénéité » du milieu au niveau microscopique. Cela se traduirait par l'intervention d'une concentration locale en fonctions SnH plus élevée dans le cas des réactifs supportés (Schéma IV-3).



**Schéma IV-3 : Représentation schématique de la concentration locale en fonctions réactives à l'intérieur et à l'extérieur de la pelote polymère.**

A partir des valeurs de la masse molaire et du rayon hydrodynamique des chaînes polymère (déterminés par CES), il est possible d'estimer le volume occupé par le polymère dans la solution.

$$V_{\text{pelote}} = \frac{4}{3} \pi R_H^3 \quad \text{et} \quad N_{\text{pelote}} = \frac{C \times Na}{M_w}$$

$$\text{donc } V_{\text{polymère}} = N_{\text{pelote}} \times V_{\text{pelote}}$$

Les valeurs sont regroupées dans le Tableau IV-14 :

	Mw (g/mol)	R <sub>H</sub> (nm)	V <sub>polym.</sub> (ml)		
			C = 0,025 M	C = 0,05 M	C = 0,1 M
P1-SnMe	18 400	2,69	53	106	212
P2-SnMe	33 100	3,44	62	124	248
P3-SnMe	132 100	8,31	219	438	-

**Tableau IV-14 : Détermination du volume occupé par les polymères P1 à P3 dans un litre de solution.**

A travers cette estimation, on remarque qu'une grande partie de la solution possède une concentration nulle en fonction réactive. Il existe donc des domaines de concentrations locales très élevées induisant une hétérogénéité au niveau microscopique. Les pelotes pourraient se

comporter comme des microréacteurs dans lesquels se déroulent la réaction. Compte tenu de la très faible durée de vie des radicaux hex-5-ényle ( $\tau = 1,2 \cdot 10^{-6}$  s) il paraît raisonnable de faire l'hypothèse que cette espèce disparaît avant d'être sortie de la pelote statistique. Dans ces conditions les constantes  $k_H$  précédemment reportées sont incorrectes car elles ont été calculées sur la globalité du volume de la solution. Or cette dernière n'étant pas homogène, la valeur de la concentration en fonction  $-\text{SnH}$  à considérer doit être ramenée au volume réellement occupé par celles-ci :

$$[-\text{SnH}]_{\text{cor.}} = \frac{n_{\text{SnH}}}{V_{\text{polym}}}$$

A partir de cette nouvelle valeur, les constantes de transfert d'hydrogène  $k_H$  ont été recalculées (Tableau IV-15).

[SnH] <sub>0</sub> (M)	$k_H$ ( $10^6 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )			
	P1	P2	P3	Bu <sub>3</sub> SnH
	DPn = 50	DPn = 100	DPn = 500	
0,025	1,20 ± 0,20	1,03 ± 0,24	4,24 ± 0,97	7,4 ± 0,6
0,05	1,03 ± 0,25	1,13 ± 0,39	3,72 ± 0,25	7,8 ± 0,5
0,1	1,85 ± 0,08	2,03	-	7,2 ± 1,2
$k_H$ moyen ( $10^6 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	1,34 ± 0,60	1,19 ± 0,84	4,07 ± 1,14	7,4 ± 1,2

**Tableau IV-15 : Valeurs moyennes de  $k_H$  corrigées lors de la réaction de réduction du 6-bromohex-1-ène pour P1, P2 et P3.**

Les valeurs de  $k_H$  corrigées pour un même polymère ne varient plus avec la concentration. Ceci signifie que le « modèle » consistant à considérer chaque macromolécule comme un microréacteur dans lequel se déroule la réaction traduit notre système, confortant l'hypothèse faite plus haut. Il est alors possible de calculer pour chacun des polymères P1, P2 et P3 une valeur moyenne de  $k_H$  à partir de l'ensemble des valeurs enregistrées aux différentes concentrations.

Quel que soit le polymère, P1, P2 ou P3 les valeurs de  $k_H$  enregistrées sont inférieures à celle de Bu<sub>3</sub>SnH. Ces résultats nous semblent plus cohérents que ceux obtenus avant correction du fait de la nature polymérique de notre système. En effet, la diffusion des réactifs à l'intérieur d'une pelote polymère est a priori plus difficile qu'en solution pure. Bien que le support soit un polymère « soluble », sa nature macromoléculaire induit donc des différences sur le déroulement de la réduction du 6-bromohex-1-ène comparé à Bu<sub>3</sub>SnH.

Les polymères P1 et P2 ont des constantes de transfert du même ordre de grandeur. Ceci n'est pas surprenant car ils présentent des caractéristiques physico-chimiques très proches. Par contre, la constante de transfert d'hydrogène du polymère P3 est quatre fois supérieure à celle de P1 et P2. Il apparaît difficile d'expliquer cette différence par une augmentation de la densité interne de la pelote due à une longueur de chaîne plus importante ( $DP_n \sim 670$  contre 88 et 180). En effet, d'après les résultats RMN, la mobilité des chaînons latéraux  $-SnMe$  n'est pas ou peu modifiée par l'accroissement du  $DP_n$ . Par ailleurs, nous avons vu précédemment que la modification des entités  $-SnMe$  en  $-SnCl$ , et donc a priori  $-SnH$  en  $-SnBr$ , induisait un repliement de la macromolécule en raison d'interactions  $SnCl \cdots SnCl$ . Il est donc raisonnable de penser que ces interactions sont à l'origine d'une évolution croissante de la densité de la pelote au fur et à mesure que la réaction évolue. La diffusion des réactifs va, par conséquent, décroître ce qui va défavoriser la réaction de transfert d'hydrogène. Toutefois, lors de ce repliement, la concentration locale en fonctions réactives  $-SnH$  va, elle, s'accroître ce qui aura un effet antagoniste. Le système macromoléculaire se modifiant au cours de la réaction, la valeur de  $k_H$  déterminée ainsi est donc erronée malgré les corrections effectuées. Cette constatation nous amène à nous interroger sur la validité des valeurs de  $k_H$  calculées pour les polymères P1 et P2. Il est difficile de répondre simplement à cette question. Cependant, à conversion égale, il est probable que l'influence des interactions  $-SnCl \cdots SnCl$  sur les volumes des pelotes P1 et P2 soit moins prononcée que pour P3, en raison d'une longueur de chaîne plus faible qui limite leur flexibilité et donc leur repliement. Les fluctuations de volume lors de l'avancement de la réaction étant plus restreintes, l'erreur commise sur les valeurs de  $k_H$  est d'autant plus faible. Nous pouvons donc considérer que ces dernières représentent une bonne estimation et rendent bien compte du système macromoléculaire.

Après avoir étudié l'évolution de  $k_H$  corrélée aux caractéristiques de la solution polymère, nous allons nous intéresser maintenant au deuxième paramètre « a » permettant la comparaison des supports. Les valeurs de « a » comme établi Équation III-12 varient en fonction de plusieurs paramètres :  $k_H$ ,  $\alpha$ ,  $k_d$ ,  $k_r$  et la concentration en AIBN. Compte tenu du fait que les réactions se passent très vraisemblablement dans les microréacteurs que sont les pelotes macromoléculaires nous allons analyser les évolutions de ces paramètres dans de telles conditions. Il est raisonnable de penser que la constante de décomposition  $k_d$  sera la même pour tous les essais. La solubilité de l'AIBN dans les pelotes macromoléculaires peut être considérée comme voisine pour l'ensemble des microréacteurs, tout au long de la réaction. Par ailleurs, la concentration en AIBN (Partie III, §-I-1-1)), est constante pour des

temps de réaction inférieurs à 3300 s (décomposition  $\leq 10\%$  de l'amorceur). L'évolution de l'efficacité de l'amorçage  $\alpha$  entre les différents microréacteurs obtenus avec les divers polymères est difficile à estimer. En effet, la concentration en  $-\text{SnH}$  de ces derniers varie d'un milieu à l'autre ainsi que le rapport  $[-\text{SnH}]/[\text{AIBN}]$ . La constante de recombinaison  $k_r$  dépend essentiellement de la viscosité. En résumé, compte tenu de ces observations, il est difficile de conclure sur l'évolution de la valeur de « a ».

## II-2) Influence du taux de fonctionnalisation

Comme au paragraphe précédent, il est nécessaire de définir le régime de concentration dans lequel a été réalisée la réduction du 6-bromohex-1-ène. Ainsi, il sera possible de savoir si les propriétés de la macromolécule déterminées précédemment en régime dilué sont celles à considérer dans les conditions de la réaction étudiée. La concentration critique d'enchevêtrement pour les polymères P4, P5 et P6 a donc été calculée (Tableau IV-16).

	Fonctions (%)	$[\eta]^a)$ (dL/g)	$C^* c)$ (g/L)	$C^d)$ (g/L)
P4-SnMe	30	$0,074 \pm 0,001$	$135 \pm 2$	63
P2-SnMe	18	$0,088 \pm 0,003$	$114 \pm 4$	82
P5-SnMe	8	$0,085 \pm 0,003$	$118 \pm 4$	129
P6-SnMe	2	$0,105 \pm 0,008$	$95 \pm 7$	375

a) déterminée par capillarité et CES, b) déterminée sur deux mesures (capillarité + CES) c)  $\Delta[\eta]/[\eta]^2$  d) concentration de polymère introduite lors de la réaction de réduction du 6-bromohex-1-ène.

**Tableau IV-16 : Valeurs des concentrations critiques d'enchevêtrement pour les polymères P4 à P6 -SnMe et, valeurs des concentrations massiques en polymère utilisées lors de la réduction du 6-bromohex-1-ène**

Dans le cadre de cette étude, les réactions de réduction du dérivé bromé ont été réalisées avec une concentration initiale en hydruure stannique de 0,1 M. Comme le montrent les valeurs de la concentration critique d'enchevêtrement, les réactions ont été effectuées dans différents domaines de concentration. Avec les polymères P2 et P4, la réaction se déroule en régime dilué ( $C < C^*$ ). Ceci signifie, compte tenu des résultats obtenus par CES, que chaque macromolécule est isolée dans le milieu sous forme d'une pelote statistique relativement étendue.

Le polymère P5 se trouve à la limite des régimes dilué/semi-dilué tout comme le polymère P3. Cependant, si on calcule le volume occupé par les chaînes de polymère dans ces conditions de réaction (Tableau IV-17), une valeur de 398 ml est déterminée. Il semble que l'on soit encore relativement éloigné de la zone d'enchevêtrement et que P5 se situe bien en

régime dilué. La concentration en polymère P6 est bien supérieure à sa concentration critique d'enchevêtrement. Ceci est confirmé par le calcul du volume occupé par le polymère qui serait de l'ordre de 1,6 L. Même si ce calcul est faux du fait de l'impossibilité pour la macromolécule d'adopter dans ce domaine de concentration une conformation type pelote statistique, cela rend bien compte que le système réactionnel est complètement rempli par le polymère contrairement aux cas précédents avec P2, P4 et P5.

La proportion en fonction hydrure étant différente pour chacun des polymères, afin d'avoir une concentration globale en  $-SnH$  identique de 0,1 M, cela nécessite d'ajuster la quantité de matière insérée dans le milieu. La masse de polymères introduite est croissante dans le sens  $P4 < P2 < P5 < P6$  ce qui conduit à une concentration massique allant de 63 g/L pour le polymère P4 à 375 g/L pour le polymère P6 ayant respectivement 30 % et 2 % de fonctions  $-SnH$  par chaîne polymère. Afin d'étudier l'impact de l'augmentation de la concentration massique sur la viscosité de la solution, une estimation a pu être réalisée avec les polymères P1 à P3, à partir de l'équation d'Huggins. La solution contenant le polymère P6 étant concentrée, il est impossible d'obtenir une valeur de la viscosité à partir de cette équation établie pour des solutions diluées. Les valeurs calculées sont rassemblées dans le Tableau IV-17.

	Fonction (%)	$\eta_{sol.}(cp)$	$V_{polym.}(mL)$
P4-SnMe	30	0,593	147
P2-SnMe	19	0,722	248
P5-SnMe	8	1,01	398

**Tableau IV-17 : Viscosité des solutions et volume de polymère occupé dans 1l de solution pour P4, P2 et P5.**

Les valeurs augmentent logiquement avec la concentration massique en polymère de P4 à P5. Cependant, celles-ci restent de l'ordre de la centipoise ce qui, comme cela a été montré dans le cas des polymères P1 à P3, est une viscosité faible. Donc, il ne semble pas que la viscosité de la solution soit un facteur agissant de façon importante entre les réactions de réduction du 6-bromohex-1-ène réalisées avec les différents polymères P4, P2 et P5.

La quantité de polymère introduite agit également sur le volume de la solution occupée par les macromolécules (Tableau IV-17). Ce dernier croît de P4 à P5 mais reste peu important par rapport au volume total de la solution ( $V < 400$  ml pour un litre de solution). Il existe donc des zones riches en hydrure stannique à l'intérieur des pelotes et des zones de concentration

quasi-nulle à l'extérieure de celles-ci. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la proportion de réactifs greffés est élevée c'est-à-dire notamment avec le polymère P4.

A partir de l'ensemble des données caractéristiques sur ces solutions polymères, il va être intéressant d'essayer de corréliser les différents résultats obtenus lors de la réduction du 6-bromohex-ène et la proportion de réactifs greffés sur un même support. Au paragraphe précédent, il a été montré qu'il était très difficile de relier la valeur de  $a$  à la nature macromoléculaire du système en raison des nombreux paramètres qui agissent sur celle-ci ( $\alpha$ ,  $k_d$ ,  $k_r$  et  $k_H$ ). Pour cette raison, seule la valeur de la constante de transfert  $k_H$ , issue de la formation des carbures, va être discutée. Dans un premier temps, la discussion portera sur les polymères P4, P2 et P5, pour lesquels la réaction se déroule en régime dilué, pour terminer par le polymère P6, associé à un domaine concentré.

Il a été mis en évidence, à travers la détermination du volume occupé par le polymère, des zones de concentration locale en réactifs très élevée, ce qui limite la validité des valeurs de  $k_H$  calculées à partir d'une distribution homogène des fonctions réactives dans la solution. De la même façon que dans le cas des polymères P1 à P3, la concentration en  $-\text{SnH}$  a été corrigée en prenant en compte le seul volume où les fonctions se situent réellement. Ceci a permis de recalculer les valeurs de  $k_H$  pour les polymères P4, P2 et P5 (Tableau IV-18).

	P5, 90/10	P2, 80/20	P4, 70/30	Bu <sub>3</sub> SnH
$k_H$ moyen ( $10^6 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$3,12 \pm 0,25$	$1,19 \pm 0,84$	$0,46 \pm 0,08$	$7,4 \pm 1,2$

**Tableau IV-18 : Valeurs moyennes de  $k_H$  corrigées pour la réaction de réduction du 6-bromohex-1-ène avec P4, P2, P5 et Bu<sub>3</sub>SnH.**

Les valeurs de  $k_H$  recalculées pour les polymères P4, P2 et P5 sont inférieures à celles de Bu<sub>3</sub>SnH traduisant une diffusion des réactifs réduite en raison de la viscosité de la solution à l'intérieur de la pelote. Cela est dû, comme cela a été montré précédemment, à la nature macromoléculaire du milieu dans lequel se déroule la réduction.

Lorsque le taux de fonctionnalisation augmente, une diminution de la constante de transfert est enregistrée. Il a été montré à travers l'analyse par CES que l'insertion des groupements latéraux en proportion croissante entraînait un abaissement de la viscosité intrinsèque de la pelote. Ceci traduit une augmentation de la densité de cette dernière. De

plus, les résultats RMN vont dans ce sens, puisqu'il a été noté une diminution de la mobilité des groupes latéraux du polymère P4 à P6. Cette augmentation de la densité interne de la macromolécule induit a priori une limitation de la diffusion des réactifs qui défavorise la réaction bimoléculaire de transfert.

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, la modification des entités  $-\text{SnH}$  en entités  $-\text{SnBr}$  favorise la formation d'interactions qui accroissent encore la densité de la pelote et donc la viscosité du milieu macromoléculaire. Il en résulterait une diminution de la valeur de  $k_H$ . Par contre, si la pelote se densifie son volume hydrodynamique va diminuer et induire une augmentation de la concentration en hydrure stannique favorisant cette fois la réaction de transfert. Il est difficile de savoir lequel de ces deux effets antagonistes est prédominant. Plus la proportion de réactifs greffés est importante, plus ces phénomènes seront marqués. Les valeurs de  $k_H$  corrigées, compte tenu de l'évolution de la concentration en  $-\text{SnH}$ , ne sont donc peut-être pas significatives. Toutefois, suite aux observations faites avec les polymères P1, P2 et P3, il est fort probable que la longueur de chaîne des polymères P4, P2 et P5 ( $DP_n \sim 190$ ) ne soit pas suffisamment élevée pour permettre un fort repliement de ces dernières. Les valeurs de  $k_H$  ainsi déterminées seraient alors proches de la réalité.

Dans le cas du support P6, le milieu réactionnel est complètement rempli par le polymère. Les chaînes macromoléculaires ne sont plus isolées les unes par rapport aux autres mais se retrouvent interpénétrées. La concentration en fonction  $-\text{SnH}$  devrait donc être homogène en tout point de la solution contrairement aux systèmes étudiés précédemment. Par ailleurs, la forte concentration massique en polymère introduite entraîne une augmentation de la viscosité du milieu. La diffusion des réactifs devraient donc en toute logique être ralentie, ce devrait défavoriser la réaction de transfert d'hydrogène. Or la valeur de  $k_H$  déterminée (Partie III, §-III-2) ( $k_H = (46 \pm 0,7)10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est très supérieure à celles des autres réactifs supportés sur polymère (P2, P4 et P5). Nous devrions alors envisager l'existence de microdomaine favorisant la rencontre d'un radical hex-5-ényle avec un  $-\text{SnH}$  dans le même environnement. Cependant, l'étude RMN de ce polymère en régime dilué d'une part et concentré d'autre part n'a pas montré l'existence de tels microdomaines. Dans ces conditions, il est difficile, sur la base d'un mécanisme radicalaire, d'expliquer la formation d'une quantité importante d'hex-1-ène. Puisqu'il y a formation de méthylcyclopentane, un autre mécanisme en compétition avec celui-ci doit être considéré, conduisant directement à l'hex-1-ène. Toutefois, une recherche bibliographique n'a pas permis de trouver de proposition allant dans ce sens. Des études complémentaires sur des réactions réalisées en milieu macromoléculaire à

des concentrations supérieures à la concentration critique d'enchevêtrement devront être effectuées en vue de tenter d'expliquer ces résultats.

### **III - Conclusion**

L'étude physico-chimique des solutions de polymère a permis de mettre en évidence une répartition non homogène au niveau microscopique des hydrures stanniques supportés dans le milieu réactionnel. Dès lors, il ne nous est plus possible de considérer le système dans sa globalité mais il faut le réduire au volume réellement occupé par le polymère et considérer les pelotes comme des microréacteurs individuels pour calculer les constantes de transfert d'hydrogène  $k_H$ . Les valeurs ainsi corrigées, indépendantes de la concentration en fonction réactive de la solution, sont toutes inférieures à celle de  $Bu_3SnH$ . Ceci traduit vraisemblablement des difficultés de diffusion des réactifs à l'intérieur des pelotes comparées à la diffusion en solution pure. Par ailleurs, nous avons également montré que l'accroissement des longueurs de chaîne des supports conduisait à une augmentation des valeurs de  $k_H$ . Cette évolution, à ce stade de nos recherches, est difficile à expliquer. Toutefois, il semblerait que la présence d'interaction  $SnBr---SnBr$  au sein des pelotes influence le déroulement de la réaction notamment avec les supports de plus forte masse. Le taux de fonctionnalisation des supports joue également un rôle sur les valeurs de  $k_H$ . En effet, plus le pourcentage de fonctions greffées s'accroît, plus la densité interne des pelotes augmente. Ceci se traduit au niveau de la réaction par une diminution des valeurs de  $k_H$  due à une diffusion des réactifs de plus en plus réduite à l'intérieure de celle-ci.

Dans le cas où la réaction est réalisée en régime concentré, un comportement particulier a été mis en évidence pour lequel il nous a été impossible à ce jour de donner une explication.



## **CONCLUSION**



## Conclusion

L'objectif de notre étude était d'étudier l'influence possible de la structure du support polymère sur le déroulement d'une réaction en chimie supportée. Ceci nous a conduits à préparer des supports polymère solubles, de structure définie de type polystyrène, par une polymérisation radicalaire par transfert d'atome. L'insertion des fonctions hydrure stannique, choisies comme réactif, a été réalisée sans altérer l'intégrité de la macromolécule. Ainsi des polymères fonctionnalisés de structure parfaitement définie ayant d'une part des longueurs de chaîne variables et d'autre part des taux de fonctionnalisation différents ont été obtenus.

Ces réactifs supportés ont été utilisés dans un deuxième temps pour effectuer la réduction du 6-bromohex-1-ène. La formation des carbures a mis en évidence une possible perturbation du milieu suite à la fixation des réactifs sur la macromolécule. Ceci se traduit par des valeurs différentes de la constante de transfert d'hydrogène  $k_H$  pour un même polymère selon la concentration initiale en  $-SnH$ , contrairement au cas de  $Bu_3SnH$ . Dans le cas où seul le taux de fonctionnalisation du polymère varie, un effet très marqué a été observé sur la valeur de  $k_H$ , notamment avec le support possédant le plus faible taux de fonctionnalisation.

Afin de mieux comprendre comment la macromolécule pouvait induire de tels effets sur la réaction, il nous paraissait indispensable de connaître les propriétés des solutions de polymère utilisées. Ceci nous a amenés à envisager, dans le cas où les réactifs étaient greffés, l'existence d'une répartition non homogène au niveau microscopique des fonctions réactives dans le milieu réactionnel. Il était alors nécessaire de ne plus considérer le système dans sa globalité mais de le réduire au volume réellement occupé par le polymère. Les valeurs de  $k_H$  ainsi corrigées sont alors indépendantes de la concentration en hydrure d'étain, ce qui est, par définition, attendu pour une constante de vitesse. De plus, en solution diluée, elles sont toutes inférieures à celle de  $Bu_3SnH$ , certainement en raison d'une diffusion plus difficile au sein de la pelote que dans la solution du réactif moléculaire. Par ailleurs, l'augmentation de la longueur de chaîne des supports s'accompagne d'un accroissement des valeurs de  $k_H$ . Cette évolution a été attribuée à l'apparition d'interactions  $SnBr \cdots SnBr$  au cours de la réaction qui favorisent un repliement supplémentaire de la macromolécule et donc modifient continuellement le volume de la pelote. Dans le cas où le taux de fonctionnalisation de la chaîne polymère augmente une diminution des valeurs de  $k_H$  a été enregistrée. Ceci pourrait résulter d'une augmentation de la densité interne des macromolécules, entraînant une modification de la diffusion des réactifs au sein de celles-ci.

En régime concentré, un comportement particulier a été observé ( $k_H \gg k_{HBu_3SnH}$ ). Il n'a pas été possible à ce jour d'expliquer celui-ci. Nous avons simplement émis l'hypothèse que dans de telles conditions, la réduction ne se déroulait peut être plus seulement par le mécanisme radicalaire en chaîne défini pour  $Bu_3SnH$ .

Ce travail a montré, que malgré le caractère soluble des supports utilisés, le milieu ne se comporte pas comme le système homologue mettant en jeu des petites molécules. En effet, le lien créé par la chaîne polymère entre les fonctions réactives induit une hétérogénéité au niveau microscopique de la solution. Une connaissance des propriétés du polymère va alors permettre de jouer sur ses paramètres structuraux (longueur de chaîne, taux de fonctionnalisation) dans le but d'améliorer les conditions de réaction pour palier aux inconvénients induits par sa présence. Toutefois, il est difficile d'avoir une idée précise de la façon dont se comporte le système compte tenu de la multiplicité des paramètres agissant sur celui-ci et de la possible évolution des propriétés du support au cours de la réaction. Ainsi, l'ensemble des données recueillies sur la nature du milieu réactionnel n'a pas permis de comprendre tous les phénomènes observés. Un certain nombre d'hypothèses ont été émises. En conséquence, une étude complémentaire sera nécessaire pour préciser certains points, compte tenu de la complexité du système. Cette thèse présente cependant une approche innovante de la chimie sur support soluble. Elle est l'amorce d'un travail qui permettra peut être dans le futur de choisir judicieusement le support polymère en fonction de la réaction à réaliser et par conséquent d'élargir leur domaine d'utilisation.

## **Partie V    Partie expérimentale**



## **I - Synthèse et modification chimique des supports polymère P1 à P6**

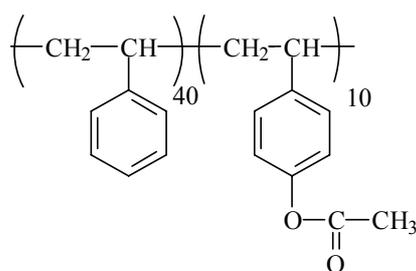
### **I-1) Polymérisations**

Le styrène (Aldrich), préalablement séché sur CaH<sub>2</sub>, et l'acétoxystyrène (Aldrich) sont distillés sous pression réduite au four à boules (Buchi). Le bromure de cuivre (CuBr) (Aldrich) est lavé dans une solution d'acide acétique glacial, 24 heures, avant d'être récupéré sur fritté puis séché sous vide au dessiccateur pendant 48 heures. Le bromoéthylbenzène (Lancaster) et la pentaméthyl-diéthylène triamine (Aldrich) sont utilisés en l'état, sans purification.

#### **I-1-1) Polymérisation par PRTA**

La méthode est décrite pour le polymère P1. La même procédure a été appliquée pour les polymères P2 à P6.

##### *I-1-1-a) Synthèse du poly(styrène-co-4-acétoxystyrène), P1 :*



0,185 g (1 mmole) de bromoéthylbenzène, 0,173 g (1 mmole) de PMDETA, 1,68 g (10,37 mmoles) d'acétoxystyrène et 4,32 g (41,54 mmoles) de styrène sont introduits dans un schlenck. On additionne alors 0,143 g (1 mmole) de CuBr puis la solution est dégazée par plusieurs cycles gel/vide/dégel. Le schlenck est alors rempli d'azote avant d'être plongé dans un bain d'huile thermostaté à T = 110 °C pendant environ deux heures. Le milieu réactionnel prend rapidement une coloration verte. Après 2 heures, le schlenck est refroidi sous l'eau puis la solution de polymère est dissoute dans CHCl<sub>3</sub> pour être filtrée sur silice afin d'éliminer les sels de cuivre. La solution est ensuite concentrée à l'évaporateur rotatif sous vide puis 5,2 g

de polymère P1 (44,98 mmoles, 87 % de rendement) sont récupérés sur fritté après précipitation dans l'éther de pétrole.

La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polymolécularité sont déterminés par CES dans le toluène à T = 35 °C :

$$\color{red}{\oplus} \text{ Mn} = 8\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\color{red}{\oplus} \text{ Ip} = 1,10$$

**RMN <sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) :** 7,3-6,3 (m, 4,8 H, CH aromatiques) ; 2,3 (s, 0,6H, CH<sub>3</sub>-CO) ; 2,2-1,2 (m, 3H, CH et CH<sub>2</sub> chaîne principale),

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) :** 169,5 (CO) ; 157,7, 145,4, 139,4, 128,2 127,8 125,8 et 121,5 (C aromatiques) ; 44,0 (CH<sub>2</sub> chaîne principale) ; 40,5 (CH chaîne principale) ; 19,6 (CH<sub>3</sub>-CO).

**DSC :** T<sub>g</sub> = 94 °C.

La composition du copolymère est déterminée par RMN <sup>1</sup>H selon l'équation :

$$\% \text{ acétoxystyrène} = [5I_{\text{ac}}/(I_{\text{ac}}+3I_{\text{ar}})] \times 100$$

avec I<sub>ac</sub> = aire du signal à 2,3 ppm correspondant aux protons -CH<sub>3</sub>CO

I<sub>ar</sub> = aire du signal de 6,3 ppm à 7,3 ppm correspondant aux protons aromatiques.

$$\color{red}{\oplus} \text{ \% acétoxystyrène} = 19 \%$$

Pour les cinétiques de polymérisation des prélèvements sont effectués sous azote puis filtrés sur silice. Le taux de conversion en monomère est estimé par RMN <sup>1</sup>H à partir de l'équation :

$$\text{Conversion (\%)} = (I_{\text{M}}/2)/(I_{\text{ar}}/4,8)$$

I<sub>M</sub> = l'aire du signal correspondant aux protons CH<sub>2</sub>=CH de 5,4 à 6,4 ppm des unités monomères non consommées.

I<sub>ar</sub> = l'aire du signal de 6,3 à 7,3 ppm correspondant à la totalité des protons aromatiques dans le milieu (polymère et monomère).

Le rapport  $[M]_0/[M]$ , correspondant au rapport de la concentration initiale en monomères (styrène et acétoxystyrène) sur la concentration instantanée en monomères, est estimé à partir de la conversion :

$$\frac{[M]_0}{[M]} = \frac{1}{\text{conversion (\%)} / 100}$$

*I-1-1-b) Détermination des rapports de réactivité :  $r_{Ac}$  et  $r_{Sty}$ .*

Nous effectuons une série de poly(styrène-co-acétoxystyrène) en faisant varier les valeurs de [styrène] et d'[acétoxystyrène]. Ici, seul le cas du polymère contenant 20% molaire d'acétoxystyrène initiale sera décrit. La méthode est la même quelque soit le rapport en concentration de monomères utilisés.

Comme pour la synthèse du copolymère P1, le bromoéthylbenzène (12,00 mg, 0,064 mmole), la PMDETA (10,30 mg, 0,059 mmole), l'acétoxystyrène (0,86 g, 5,29 mmoles), le styrène (2,20 g, 21,00 mmoles) et le CuBr (8,60 mg, 0,06 mmole) sont additionnés dans un schlenck. La solution est dégazée puis le schlenck sous azote est plongé dans un bain d'huile thermostaté à  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La polymérisation est stoppée après 2 heures. La solution de polymère est dissoute dans du  $\text{CHCl}_3$  puis filtrée sur silice. Le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif sous vide. 2,18 g de monomères sont récupérés sous forme d'un liquide incolore. Le polymère toujours dans la colonne de silice est récupéré en utilisant comme éluant le THF. La solution de polymère est concentrée à l'évaporateur rotatif sous vide conduisant à 620 mg de polymère sous forme d'un liquide visqueux incolore.

Les deux fractions obtenues (les monomères d'une part et le polymère d'autre part) sont analysées par RMN  $^1\text{H}$ . La conversion en polymère est estimée à partir de l'équation :

$$\text{conversion(\%)} = \frac{m_{\text{polymère}}}{m_{\text{initiale monomère}}}$$

avec  $m_{\text{polymère}}$  la masse de polymère obtenue et  $m_{\text{initiale monomère}}$  la masse de monomère introduite dans le schlenck.

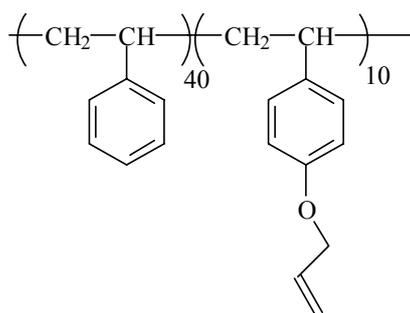
La proportion d'acétoxystyrène inséré dans le copolymère est déterminée à partir de la RMN  $^1\text{H}$  du polymère précipité à partir de l'équation :

$$\% \text{ acétoxystyrène} = [5I_{ac}/(I_{ac}+3I_{ar})] \times 100$$

## I-2) Modification chimique du copolymère

La potasse (KOH) (Fluka), le bromure d'allyle (Lancaster), l'hydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) (Avocado), le dichlorodibutylétain ( $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ ) (Acros), le chlorure de méthylmagnésium ( $\text{MeMgCl}$ ) en solution dans le THF ( $C = 3 \text{ M}$ ) (Aldrich) sont utilisés en l'état. La procédure est identique quelque soit le copolymère à modifier.

### I-2-1) Synthèse du poly(styrène-co-4-prop-2-ényloxystyrène), P1-Allyl



5g (8,65 mmoles de fonctions acétoxy) de copolymères P1 sont introduits dans un tricol 250 ml muni d'un réfrigérant puis dissous dans 100 ml de THF. La solution est placée sous courant d'azote. 2,42 g (5 équivalents) de KOH dissous dans un minimum d'eau distillée sont additionnés à la solution. Le mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante. Alors, 2,1 g (2 équivalents) de bromure d'allyle sont ajoutés puis la solution est portée au reflux pendant 12 heures. Le THF est évaporé à l'évaporateur rotatif sous vide. 4,55 g (91% de rendement) de polymère sont récupérés sur fritté, sous forme d'une poudre blanche, après précipitation dans l'éthanol.

La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polymolécularité sont contrôlés par CES dans le toluène à  $T = 35^\circ\text{C}$  :

$$\color{blue}{\oplus} \quad M_n = 8\,800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\color{blue}{\oplus} \quad I_p = 1,15$$

**RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) :** 7,3-6,3 (m, 4,8H, CH aromatiques) ; 6,1 (m, 0,2H, CH=) ; 5,3 (m, 0,2H,  $\text{CH}_2=$ ) ; 5,5 (m, 0,2H,  $\text{CH}_2=$ ) ; 4,5 (m, 0,4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ) ; 2,2-1,2 (m, 3H, CH and  $\text{CH}_2$  chaîne principale)

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) :** 156,8, 145,5, 138, 128,2, 127,5, 125,8 et 114,4 (C aromatiques), 133,9 (CH=) ; 117,6 (CH<sub>2</sub>=) ; 69,0 (CH<sub>2</sub>-O) ; 44,5 (CH<sub>2</sub> chaîne principale) ; 40,5 (CH chaîne principale).

**DSC :** T<sub>g</sub> = 94 °C.

La composition du copolymère P1-Allyl est calculée à partir de la RMN  $^1\text{H}$  selon l'équation :

$$\% \text{ groupes allyléther} = [5I_{\text{allyl}}/(I_{\text{allyl}}+2I_{\text{ar}})] \times 100$$

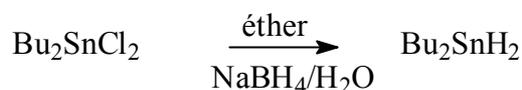
avec  $I_{\text{allyl}}$  = l'aire du signal à 5,3 ou 5,5 ppm correspondant à un proton =CH<sub>2</sub>

$I_{\text{ar}}$  = l'aire du signal de 6,3 à 7,3 ppm correspondant aux aromatiques

🚦 % motifs allyle = 21 %

## **I-2-2) Synthèse du poly(styrène-co-4-[3-chlorodibutylstannyl]-propanoxy)-styrène), P1-SnCl**

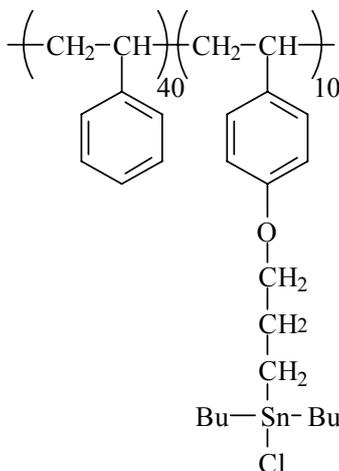
### *I-2-2-a) Synthèse du dibutylstannane*



5,5g (145 mmoles) de NaBH<sub>4</sub> sont introduits dans un tricol 250 ml muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté et sous courant d'azote. 100 ml d'eau distillée sont ajoutés et le milieu est refroidi par un bain eau-glace. 9 g (29,70 mmoles) de Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> dissous dans 100 ml d'éther sont additionnés, goutte à goutte, un dégagement gazeux se produit. La solution est agitée à température ambiante pendant 4 heures après la fin de l'addition. Alors, la phase organique (éthérée) est récupérée par décantation puis lavée deux fois à l'eau avant d'être séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis concentrée à l'évaporateur rotatif sous vide. 4.9 g de Bu<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> (21,12 mmoles, 70% de rendement) sont obtenus sous la forme d'une huile jaune pâle utilisée telle quelle pour l'hydrostannation.

**IR :**  $\nu_{\text{Sn-H}} = 1834 \text{ cm}^{-1}$

I-2-2-b) Synthèse du poly(styrène-co-4-[3-(chlorodibutylstannyl)-propanoxy]-styryène), P1-SnCl



4 g (6,94 mmoles de fonctions allylique) de copolymère P1-Allyl sont introduits dans un schlenck puis dissous dans 18 ml de benzène distillé, 3,41 g (11,25 mmoles, 1,6 équivalents) de  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  sont ensuite ajoutés. Le schlenck est purgé sous azote, tout en additionnant 2,6 g (11,11 mmoles, 1,6 équivalents) de  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ , puis rapidement fermé et irradié avec une lampe à vapeur de mercure de 400 W pendant 8 heures. La solution est alors filtrée sur un filtre WHATMAN (GF/B : rétention 1,0  $\mu\text{m}$ , diamètre 0,7 mm,) et le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif sous vide. 5,1 g (88 % de rendements) de polymère P1-SnCl sont récupérés sur fritté, sous forme d'une poudre grisâtre, après précipitation dans l'éthanol.

**RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) :** 7,2-6,2 (m, 4,8H, CH aromatiques), 3,9 (m, 0,4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2,3-0,7 (m, 7,4H, CH et  $\text{CH}_2$  chaîne principale et  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SnBu}_2$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) :** 154,0, 145,3, 134, 128,9, 127,9, 125,8 et 114,4 (C aromatiques) ; 70,6 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ) ; 40,0 ( $\text{CH}_2$  chaîne principale) ; 39,6 (CH chaîne principale) ; 28, 26,9 et 26,2 ( $\text{CH}_2$ ) ; 18,5 ( $\text{nPr-CH}_2\text{-Sn}$ ) ; 15,1 ( $\text{CH}_2\text{-Sn}$ ) ; 13,9 ( $\text{CH}_3$ )

**$^{119}\text{Sn}$  NMR** (111 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : +98,4 (Sn-Cl).

**DSC :**  $T_g = 57^\circ\text{C}$ .

La composition du copolymère est calculée à partir de la RMN  $^1\text{H}$  selon l'équation :

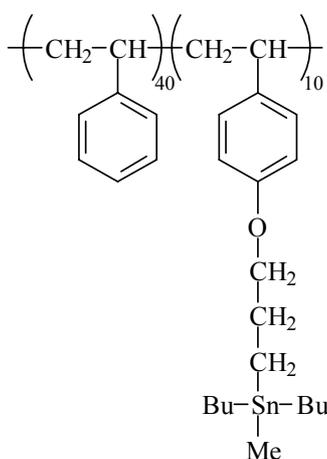
$$\% \text{ Sn-Cl group} = [5I_{\text{Sn}}/(I_{\text{Sn}}+2I_{\text{ar}})] \times 100$$

avec  $I_{\text{Sn}}$  = l'aire du signal à 3,9 ppm correspondant aux deux protons  $\text{CH}_2\text{-O}$

$I_{\text{ar}}$  = l'aire du signal de 6,3 à 7,2 ppm correspondant aux protons aromatiques

✚ % motifs  $\text{-SnCl}$  = 18 %

*I-2-2-c) Synthèse du poly(styrène-co-4-[3-(méthyl-dibutylstannyl)-propanoxy]-styryène), P3-SnMe*



0,8 ml d'une solution à 3 M de chlorure de méthylmagnésium dans le THF est introduite dans un tricol 50 ml muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté sous courant d'azote. 1g de polymère P1-SnCl dissous dans un minimum de THF est alors additionné sur le  $\text{MeMgCl}$ . Après 3 heures d'agitation à température ambiante, l'excès de  $\text{MeMgCl}$  est hydrolysé en ajoutant au milieu quelques gouttes d'eau distillée. La solution est alors introduite dans une ampoule à décanter puis le polymère est récupéré par extraction au toluène. Les phases organiques sont regroupées séchées sur  $\text{MgSO}_4$  puis concentrées à l'évaporateur rotatif sous vide. Le polymère obtenu est dissous dans le benzène pour être lyophilisé. 0,8 g de copolymère P1-SnMe (82 % de rendement) sont obtenus sous forme d'une poudre blanche.

La masse molaire moyenne et l'indice de polymolécularité sont déterminés par CES dans le toluène à  $T = 35^\circ\text{C}$ .

✚  $M_n = 12\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

✚  $I_p = 1,31$

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) :** 7,2-6,4 (m, 4,8H, CH aromatiques) ; 5,1 (s, 0,2H, Sn-Me) ; 3,8 (m, 0,4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ) ; 2,1-0,7 (m, 8H, CH et  $\text{CH}_2$  chaîne principale et  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SnBu}_2\text{Me}$ )

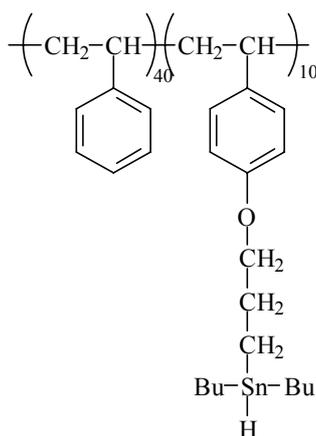
**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) :** 157,8, 145,3, 132,3, 128,1, 125,8 et 114,4 (C aromatiques) ; 71,2 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ) ; 43,5 ( $\text{CH}_2$  chaîne principale) ; 40,6 (CH chaîne principale) ; 29,35, 27,5 et 26,9 ( $\text{CH}_2$ ) ; 13,9 (nBu- $\text{CH}_3$ ) ; 9,79 (nPr- $\text{CH}_2\text{-Sn}$ ) ; 5,48 ( $\text{CH}_2\text{-Sn}$ ), -12,3 ( $\text{CH}_3\text{-Sn}$ )

**RMN  $^{119}\text{Sn}$  (111 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) :** -4,7 (Sn- $\text{CH}_3$ ).

**DSC :**  $T_g = \text{ND}$

### I-2-3) Synthèse du poly(styrène-co-4-[3-(dibutylstannyl)-propanoxy]-styrène)

#### P1-SnH



1,1 g de  $\text{NaBH}_4$  (28,95 mmoles) sont introduits dans un tricol 100 ml muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté sous courant d'azote, puis dissous dans un minimum d'eau et 5 ml de THF. 1 g (1,18 mmoles de fonctions  $-\text{SnCl}$ ) de polymère P1-SnCl dissous dans un minimum de THF est additionné goutte à goutte à la solution de  $\text{NaBH}_4$  refroidie par un bain « eau-glace ». A la fin de l'addition la solution est agitée à température ambiante pendant 4 heures. Alors la solution est versée directement dans une ampoule à décanter et le polymère est récupéré par extraction au toluène. Les phases organiques sont regroupées, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  puis concentrées à l'évaporateur rotatif sous vide. Le polymère est ensuite dissous dans du benzène pour lyophilisation. 0,77 g de polymère (80% de rendement) sont obtenus sous la forme d'un solide blanc.

**RMN <sup>1</sup>H (300MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) :** 7,3-6,4 (m, 4,8H, CH aromatiques) ; 5,1 (s, 0,2H, Sn-H) ; 3,7 (m, 0,4H, CH<sub>2</sub>-O) ; 2,4-0,4 (m, 7.4H, CH et CH<sub>2</sub> chaîne principale et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SnBu<sub>2</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) :** 158,1, 146,2, 138, 128,9, 127,9, 126,5 et, 114,9 (C aromatiques) ; 71,1 (CH<sub>2</sub>-O) ; 41,4 (CH<sub>2</sub> chaîne principale) ; 40,6 (CH chaîne principale) ; 30,6, 27,9 et 25 (CH<sub>2</sub>) ; 14,3 (CH<sub>3</sub>), 9 (nPr-CH<sub>2</sub>-Sn), 4,9 (CH<sub>2</sub>-Sn)

**RMN <sup>119</sup>Sn (111 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) :** -87,4 (Sn-H).

**DSC :** T<sub>g</sub> = ND.

## **II - Réaction de réduction du 6-bromohex-1-ène par P1-SnH**

Le 6-bromohex-1-ène (Fluka), l'octane (Acros) et l'AIBN (Acros) sont utilisés sans purification préalable. La méthode est la même pour les polymères P2-SnH à P6-SnH et Bu<sub>3</sub>SnH.

### **II-1-1) Mode opératoire général**

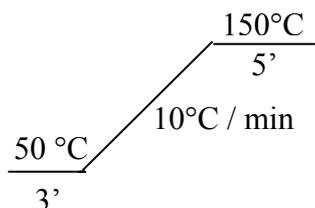
0,164 g (1 mmole) de 6-bromohex-1-ène, 0, 114 g (1 mmole) d'octane utilisé comme étalon interne et 0,016 g (0,1 mmole) d'AIBN sont introduits dans un schlenck et dissous dans 4 ml de benzène distillé. Un échantillon de cette solution est prélevé pour déterminer la quantité initiale de bromohexène. Dans un autre schlenck, 0,81 g (1 mmole de fonctions -SnH) de copolymère **P1-SnH** sont dissous dans 6 ml de benzène distillé. Les deux solutions sont dégazées par plusieurs cycles gel/vide/dégel puis la solution contenant le 6-bromohex-1-ène est introduite dans le schlenck à l'aide d'une cannule sous courant d'azote. La solution est alors immédiatement plongée dans un bain d'huile thermostaté à T = 60 °C. Des prélèvements, à l'aide d'une seringue, sont effectués sous azote à des intervalles de temps réguliers sur 2 heures. Ces prélèvements sont immédiatement gelés dans un bain d'azote liquide pour stopper instantanément la réaction.

### **II-1-2) Etude des produits de réaction**

Après décongélation à température ambiante une analyse par chromatographie en phase gazeuse est réalisée. Les produits de réaction sont identifiés par comparaison de leur temps de rétention, avec ceux d'échantillons authentiques.

Hex-1-ène (Avocado) : 2,9 min  
 Méthylcyclopentane (Avocado) : 3,2 min  
 Octane (Lancaster) : 6,5 min  
 6-bromohèx-1-ène (Fluka) : 9,8 min

Les temps de rétention indiqués sont ceux obtenus avec les conditions d'analyses suivantes :  
 Température de colonne :



Pression du gaz vecteur : 10 Psi.

Les dosages des quantités d'hex-1-ène et de méthylcyclopentane formées et de 6-bromohex-1-ène disparu ont été effectués par la méthode de l'étalon interne (octane : 6,4 min).

### **III - Techniques analytiques**

#### **III-1) Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{119}\text{Sn}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DPX 300 possédant une sonde multinoyaux à la fréquence respectivement de 300,1 MHz, 75,4 MHz et 111,9 MHz. Les analyses ont été effectuées en tube de 5 mm à température ambiante dans le chloroforme deutérié ( $\text{CDCl}_3$ ) ou le benzène deutérié ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS ( $\delta = 0$  ppm) en utilisant celui-ci ou le solvant deutérié comme référence interne :

Solvant deutérié	$\delta^1_{\text{H}}$ ( ppm)	$\delta^{13}_{\text{C}}$ ( ppm)
Chloroforme	7,3	77,7
Benzène	7,4	128,7

L' étude RMN des temps de relaxation en  $^{13}\text{C}$  (voir annexe §-III) a été réalisée sur un spectromètre Bruker DPX 400 à la fréquence de 100,5 MHz en tube de 10 mm à  $T = 50^\circ\text{C}$  à

partir d'un programme automatisant l'acquisition pour les mesures de  $T_1$ . Les principaux paramètres d'expérience sont les suivants :

D1, variable de micro-programme contenant le temps  $5T_1$  : 10 s

SW, largeur spectrale : 20 000 Hz

LB, valeur de la correction exponentielle : 2 Hz

NE, nombre d'expériences : 7

NS, nombre de scans : 1000

RD : temps d'attente pour que le spin soit relaxé ( $\sim 5T_1$ ) : 0

TD, nombre de points d'acquisition : 32 768

VDLIST, fichier de temps de mesure t : 10s, 6s, 2s, 1s, 0,5s, 0,1s et 0,05s.

### **III-2) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER PARAGON 1000. L'échantillon liquide est analysé en phase pure entre deux faces de chlorure de sodium.

### **III-3) Chromatographie par exclusion stérique (CES)**

Les polymères ont été analysés à l'aide d'un appareil VISCOTEK muni d'un dégazeur VE 7510, d'une pompe type 1122, d'une pré-colonne POLYMER LABORATORIES Plgel 10 $\mu$ m Guard, de deux colonnes POLYMER LABORATORIES Plgel 10 $\mu$ m MIXED-B LS, d'un détecteur triple TDA 302 (RI, viscosimètre, diffusion de la lumière 7° et 90°). L'appareil est relié à un ordinateur DELL sur lequel le logiciel Omniseq permet d'enregistrer et de traiter les données. Les échantillons analysés sont filtrés avant injection sur un filtre seringue de 13 mm de diamètre de chez WHATMAN constitué d'une membrane en PTFE (support polypropylène) et dont la limite de filtration est de 0,2  $\mu$ m.

Un appareil WATERS de CES dite conventionnel a également été utilisé. Il est équipé d'une pompe WATERS 150, de deux colonnes dans le THF et d'un système de double détection comportant un détecteur UV WATERS 486 et un réfractomètre WATERS 410. L'ensemble est piloté par le logiciel WATERS MILLENIUM (2.0) qui permet également le traitement des données. Les solutions de polymères dans le THF sont filtrées avant injection avec les filtres seringues décrits au paragraphe ci-dessus. Une courbe d'étalonnage est réalisée à partir d'étalon PS dont les masses s'étendent de 92 à 350 000 g/mol.

#### **III-4) Chromatographie en phase gazeuse**

Les dosages des produits de la réduction du 6-bromohex-1-ène ont été réalisés avec un appareil VARIAN 3800 couplé à un ordinateur sur lequel le logiciel STAR CHROMATOGRAPHY WORKSTATION nous a permis d'enregistrer les données. L'appareil est équipé d'une colonne capillaire DB5 (5% Ph) de 30 mètres de longueur avec un diamètre intérieur de 0,25 mm et une épaisseur du film de phase stationnaire de 0,25 µm. La pression en tête de colonne du gaz vecteur (azote) est égale à 10 psi et le détecteur est à ionisation de flamme (FID). Les dosages ont été effectués par la méthode de l'étalon interne.

#### **III-5) Viscosimétrie par capillarité**

Les mesures sont réalisées au moyen d'un viscosimètre de type UBBELHODE avec un capillaire de 36 mm de diamètre, relié à un appareil SCHOTT constitué d'un bain thermostat CT 52 et d'une pompe refulante AVS 350, le tout étant relié à un logiciel de pilotage et d'acquisition WINVISCO.

Les solutions mères des polymères analysés sont filtrées sur des filtres seringues (ROTH) de 13 mm de diamètre constitués d'une membrane en PTFE et dont le seuil de filtration est de 0,2 µm.

#### **III-6) Analyse enthalpique différentielle (DSC)**

L'analyse enthalpique différentielle a été réalisée dans le but de déterminer les valeurs des températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des polymères synthétisés. L'appareil utilisé est un DSC 7 PERKIN ELMER piloté par un logiciel multitâches PERKIN ELMER. 2 à 3 mg de polymère sous forme d'une poudre blanche sont pesés dans une cellule inox à joint caoutchouc. Les analyses sont alors effectuées, sous azote, en programmation de température allant de -50 °C à +200 °C, associée à un gradient de 20 °C/min.

## **Partie VI Annexes**



# Caractérisation des solutions polymères

## I - La viscosité

### I-1) Généralités

La viscosité d'un liquide ( $\eta$ ) est, par définition, proportionnelle au produit du temps d'écoulement ( $t$ ) d'un volume caractéristique par sa densité ( $\rho$ ) :

$$\eta \propto \rho \times t$$

Le cas de figure le plus simple est décrit par la loi de Newton qui identifie la viscosité à la pente de la droite représentant la variation de la contrainte de cisaillement ( $\sigma$ ) en fonction de la vitesse de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) :

$$\eta = \sigma \times \dot{\gamma}$$

Un tel liquide est appelé Newtonien, et sa viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement. Les solutions diluées de polymère sont considérées comme newtoniennes. Dans ce contexte, un certain nombre d'équations reliant la viscosité à la masse molaire d'un polymère a été établi.

La comparaison de la viscosité d'une solution polymère ( $\eta$ ), avec celle du solvant pur ( $\eta_0$ ) conduit à définir la viscosité relative ( $\eta_r$ ):

$$\eta_r = \eta/\eta_0$$

L'augmentation de viscosité que provoque l'addition d'un polymère est traduite par la viscosité spécifique ( $\eta_{sp}$ ) :

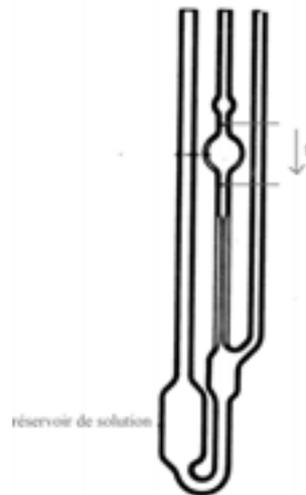
$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$$

La viscosité spécifique, normalisée en concentration, d'un polymère en solution est définie par la viscosité réduite ( $\eta_{\text{red}}$ ) qui à dilution infinie conduit à la viscosité intrinsèque ( $[\eta]$ ).

$$\eta_{\text{red}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 C$$

$$[\eta] = \left( \frac{\eta_{\text{sp}}}{C} \right) C \rightarrow 0$$

Cette dernière peut être obtenue à partir du temps ( $t$ ), mis par un volume défini de solution polymère pour s'écouler dans un capillaire en U type Ubbelohde (Schéma VI-1). Cette opération est répétée avec des solutions de concentration différentes.

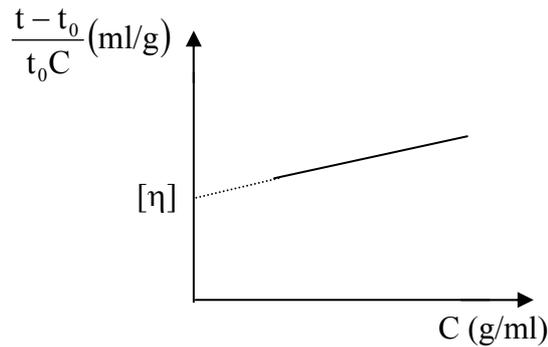


**Schéma VI-1 : représentation d'un viscosimètre en U de type Ubbelohde.**

En milieu dilué la densité des solutions polymères étant assimilée à celle du solvant ( $\rho = \rho_0$ ), il est alors possible d'écrire :

$$\eta_{\text{red}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 C \approx (t - t_0) / t_0 C$$

L'extrapolation à dilution infinie de la droite  $(t - t_0) / t_0 C = f(C)$ , qui correspond indirectement à la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, conduit alors à une valeur expérimentale de la viscosité intrinsèque du polymère (Figure IV-1)



**Figure VI-1 : Exemple d'extrapolation à concentration nulle de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration.**

### **I-2) Relations entre la viscosité et la masse molaire d'un polymère**

La viscosité intrinsèque est reliée à la masse molaire d'un polymère de manière empirique par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = KM^a$$

**Équation VI-1**

La valeur de  $a$  caractérise la forme que prend la macromolécule dans un solvant et à une température donnée. Ainsi pour des polymères en forme de pelote, les valeurs de  $a$  sont comprises entre 0,5 (pelote statistique à l'état non perturbé : conditions  $\theta$ ) et 0,8 (chaînes en solution dans un bon solvant) ;  $a$  vaut 0 pour des sphères dures et 2 pour des bâtonnets rigides.

En solution diluée, la viscosité d'une dispersion de particules sphériques s'écrit selon la formule d'Einstein :

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + \frac{5}{2} \phi_2 + \frac{7}{2} \phi_2^2 \dots \right] \Leftrightarrow \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \phi_2 + \frac{7}{2} \phi_2^2$$

**Équation VI-2**

Avec  $\phi_2 = V_2/V_1$  : fraction volumique des particules.

Or,  $V_2$  est égal au produit du nombre de particules ( $N_2$ ) par leur volume hydrodynamique ( $V_H$ ) :  $V_2 = N_2 \times V_H$ . En remplaçant  $V_2$  par sa valeur dans l'Équation VI-2 nous avons :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \left( \frac{N_2 \times V_H}{V_1} \right) + \frac{7}{2} \left( \frac{N_2 \times V_H}{V_1} \right)^2$$

**Équation VI-3**

La concentration en nombre de ces particules,  $N_2/V_1$ , est reliée à la concentration massique en polymère C par :

$$\frac{N_2}{V_1} = \frac{(C \times N_a)}{M_w}$$

En remplaçant  $N_2/V_1$  par sa valeur dans l'Équation VI-3 et en divisant tous les termes par la concentration C en polymère nous avons :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{5}{2} \left( \frac{V_H N_a}{M_w} \right) + \frac{7}{2} \left( \frac{V_H N_a}{M_w} \right)^2 C$$

**Équation VI-4**

A dilution infinie ( $C \rightarrow 0$ ) nous avons montré  $\eta_{\text{red}} = [\eta]$ , il est alors possible d'écrire :

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k' [\eta]^2 C$$

**Équation VI-5**

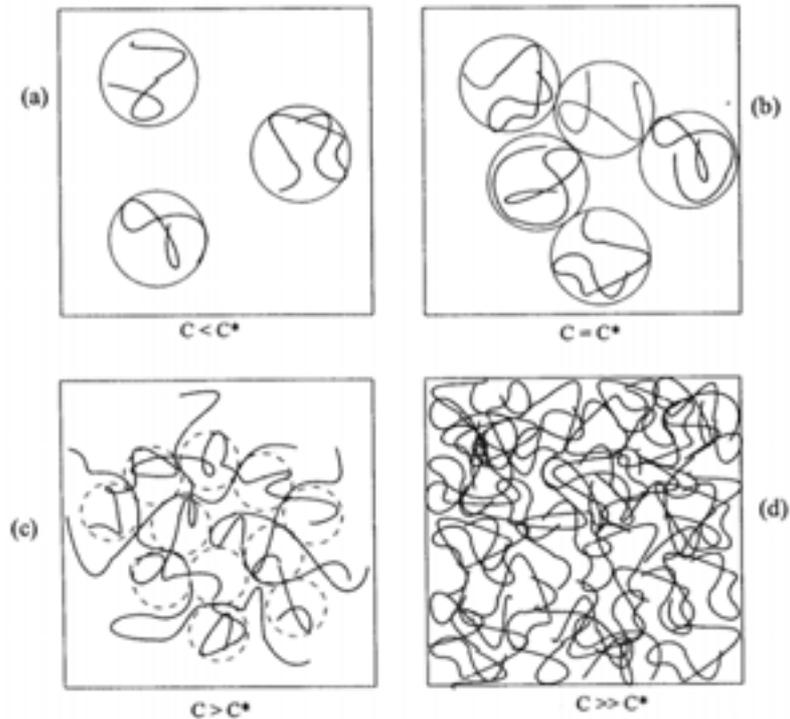
avec  $[\eta] = \frac{5}{2} \left( \frac{V_H N_a}{M_w} \right)$  et  $k'$  appelé coefficient d'Huggins.

La valeur du coefficient d'Huggins  $k'$  est de l'ordre de 0,3 lorsque le polymère est en bon solvant et peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 0,5-1 s'il s'agit d'un mauvais solvant.

**I-3) Détermination de la concentration critique d'enchevêtrement : C\***

Dans le cas d'une solution diluée, les chaînes polymère sont assimilées à des sphères isolées (Schéma IV-2, a). A partir d'une concentration dite de recouvrement ( $C^*$ ), des interactions intermoléculaires commencent à être effectives et l'interpénétration des chaînes débute. La concentration de la solution, environ égale à la concentration en segment à l'intérieur d'une pelote, est de l'ordre de grandeur de  $M_w/Rg^3$  ( $Rg$  : rayon de giration) (Schéma VI-2, b). Ceci est valable pour des particules sphériques à l'état non perturbé c'est-à-dire dans des conditions  $\theta$ . Au delà de  $C^*$ , la solution est dite semi diluée, l'ensemble des

chaînes polymères sont interpénétrées mais toujours considérées comme des entités individuelles (Schéma VI-2, c). En solution concentrée, les chaînes sont totalement interpénétrées, on considère que le milieu est constitué d'une seule chaîne macromoléculaire de longueur de chaîne égale à la somme des longueurs de chaîne des sphères isolées à  $C < C^*$  (Schéma VI-2, d).



**Schéma VI-2 : Recouvrement des chaînes : a) solution diluée, b) début de recouvrement, c) solution semi diluée, d) solution concentrée.**

En début de recouvrement ( $C=C^*$ ) nous avons vu que pour des particules en solution à l'état non perturbées (conditions  $\theta$ )  $C^* \equiv M_w/Rg^3$ .

L'équation de Flory-Fox établit pour les polymères en solution est de la forme :

$$M_w[\eta] = 6^{3/2} \phi_0 Rg^3$$

#### Équation VI-6

Avec  $Rg$  : rayon de giration de la pelote polymère et  $\phi_0$  : constante de Flory ( $\phi_0 = 4,22 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ ).

Il est possible d'écrire à partir de l'Équation VI-6 :

$$[\eta] \propto \frac{Rg^3}{M_w}$$

#### Équation VI-7

Par conséquent, l'inverse de la viscosité intrinsèque est une bonne estimation de la concentration critique d'enchevêtrement :

$$[\eta]^{-1} \propto C^*$$

Habituellement, la concentration critique d'enchevêtrement est obtenue expérimentalement par viscosimétrie ou par diffusion de la lumière. La détermination de  $C^*$  est alors graphique à partir des droites  $f(C) = \eta_{red}$ ,  $f(C) = Kc/\Delta l$  respectivement<sup>160</sup>.

La transition d'un régime dilué à un régime concentré n'est pas abrupte. Ceci signifie que lorsqu'une valeur de  $C^*$  est déterminée il s'agit plutôt d'un domaine de concentration voisin de  $C^*$  dans lequel le système évolue d'un état où les macromolécules sont isolées vers un état où elles sont enchevêtrées.

La détermination de la viscosité intrinsèque permet donc, par les diverses relations existant entre cette dernière et les paramètres structuraux de l'échantillon polymère analysé de nous renseigner en partie sur les propriétés du polymère en solution. Une autre technique permet également d'obtenir ce type d'informations : la CES triple détection.

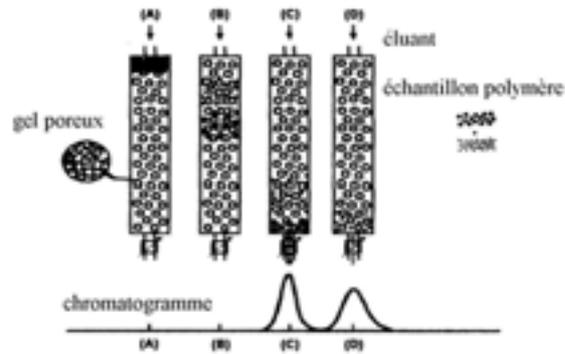
## **II - La chromatographie d'exclusion stérique triple détection (CES<sup>3</sup>)**

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) est la technique la plus largement utilisée pour déterminer la masse molaire moyenne et l'indice de polymolécularité d'un échantillon polymère. Elle utilise une série de colonnes qui sépare les molécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Le procédé d'exclusion repose sur la morphologie (taille des pores) du gel polymère qui se trouve à l'intérieur de la colonne. En principe, il n'y a pas d'interaction chimique qui intervienne entre ce dernier et l'échantillon polymère : la séparation est basée uniquement sur la taille des molécules. Les particules les plus petites

---

<sup>160</sup> Papanagopoulos D., Dondos A. *Polymer* **36**, 369-372, (1995)

circulent à l'intérieur des pores constituant le gel alors que celles de taille plus importante traversent celui-ci plus rapidement. Par conséquent, le temps d'élution d'une particule de petite taille sera supérieur à celui d'une particule plus volumineuse (Schéma VI-3).



**Schéma VI-3 : Représentation schématique de la séparation d'un échantillon polymère par CES.**

Le système est habituellement relié à un détecteur de concentration, le plus souvent un réfractomètre, qui permet d'obtenir la distribution en masse de l'échantillon polymère par l'intermédiaire de la concentration. On parlera alors de CES conventionnelle. La masse molaire est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polymère étalon ( $I_p \sim 1$ ) de masse molaire connue (Schéma VI-4).

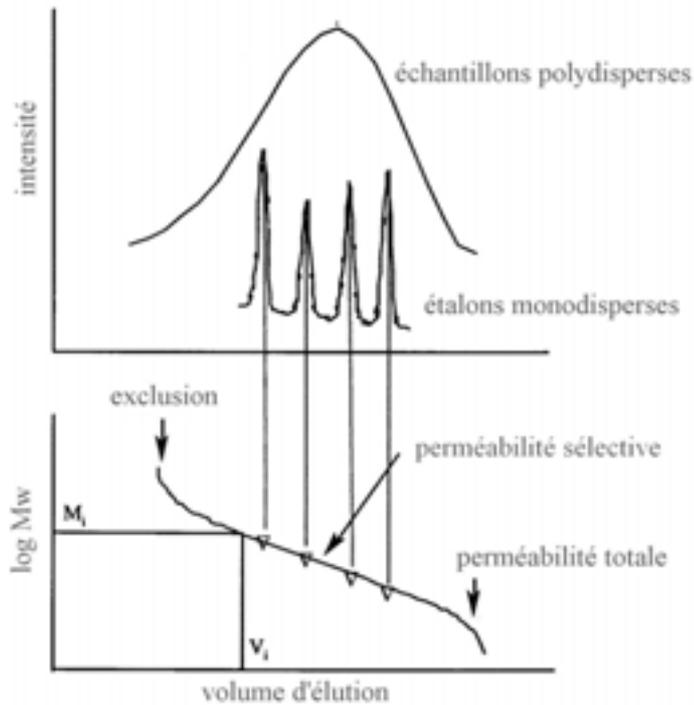


Schéma VI-4 : Représentation schématique de la calibration d'une CES conventionnelle.

Le chromatogramme représentant la réponse du détecteur en fonction du volume d'élution d'un échantillon polymère est découpé en plusieurs tranches de hauteur  $h_i$ . La courbe d'étalonnage permet de donner la correspondance entre le volume d'élution et la masse molaire  $M_i$ .  $h_i$  est proportionnel à la concentration  $C_i$  de polymère élué et donc au produit  $n_i M_i$  ( $n_i$  : nombre de macromolécules de masse  $M_i$ ) (Schéma VI-5).

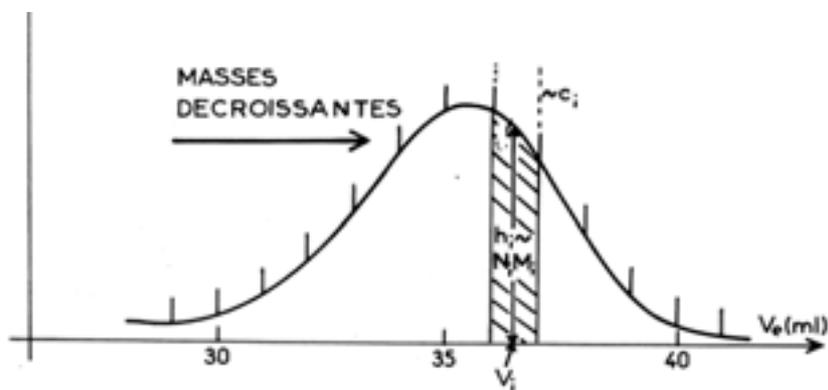


Schéma VI-5 : Exemple d'exploitation d'un chromatogramme d'un échantillon polymoléculaire de polymère

On peut alors définir la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ), en poids ( $M_w$ ) et l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ) par les expressions suivantes :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Toutefois, chaque type de polymère possède sa propre courbe d'étalonnage. Ainsi, dans le cas où la courbe est réalisée avec des étalons polystyrène, les masses molaires moyennes sont données en équivalent PS. En outre, cette technique ne prend pas en compte les facteurs structuraux qui induisent des variations du volume hydrodynamique entre une molécule ramifiée et son homologue linéaire. Par exemple, un polymère en étoile plus dense que son homologue linéaire aura un temps d'éluion plus long conduisant à une sous-estimation de sa masse molaire (Figure VI-2).

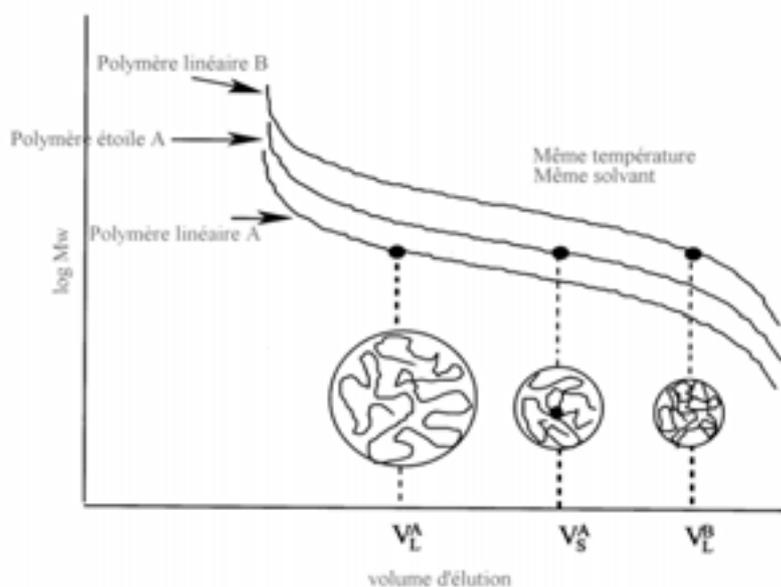


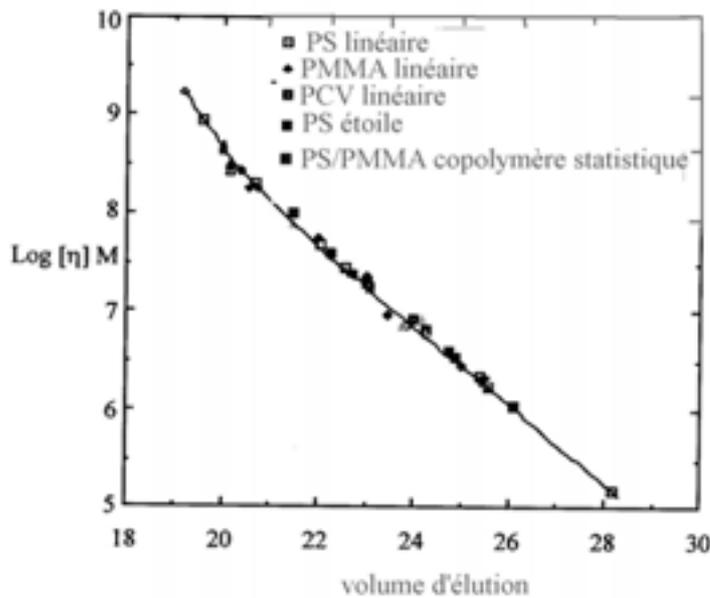
Figure VI-2 : Courbes d'étalonnage pour des polymères de structure variée.

Afin de palier cette inconvénient, Benoît propose la méthode de « l'étalonnage universel » qui nécessite l'ajout d'un détecteur par viscosimétrie. Il utilise le fait que la viscosité intrinsèque d'un polymère est proportionnelle au rapport de son volume hydrodynamique sur sa masse molaire (Équation VI-8) :

$$[\eta] \propto \frac{V_H}{M_w}$$

**Équation VI-8**

Le volume d'éluion d'une macromolécule est gouverné par sa taille c'est-à-dire par son volume hydrodynamique. Ainsi, en choisissant comme paramètre étalon le produit  $[\eta]M_w$ , Benoît obtient une seule courbe d'étalonnage ( $\log [\eta]M_w = f(V_e)$ ) quelle que soit la structure moléculaire et la nature chimique du polymère analysé (Figure VI-3).



**Figure VI-3 : Courbe d'étalonnage universelle.**

En plus de la masse molaire, cette technique conduit à une valeur du rayon hydrodynamique de l'échantillon polymère analysé.

En effet, il a été montré plus haut que :

$$[\eta] = \frac{5}{2} \left( \frac{V_H Na}{M} \right)$$

Or si l'on assimile les pelotes à des sphères nous avons :  $V_H = \frac{4\pi R_H^3}{3}$  avec  $R_H$  qui est le rayon hydrodynamique de la pelote.

En remplaçant le volume hydrodynamique par sa valeur on obtient :

$$[\eta]M_w = \frac{10\pi NaR_H}{3}$$

Il est également possible à partir de l'équation de Mark-Houwink-Sakaruda (Équation VI-1) d'obtenir les valeurs des constantes K et a. Toutefois, celles-ci ont surtout une signification quand le polymère analysé possède un indice de polymolécularité élevé. En effet, le diagramme de M-H ( $\log([\eta]) = a \log M_w + \log K$ ) balaye un domaine de masse plus large ce qui limite ainsi les erreurs sur les valeurs de K (ordonné à l'origine) et de a (pente).

L'étalonnage n'est plus nécessaire à partir du moment où un troisième détecteur à diffusion de la lumière (DDL) est ajouté à l'appareillage. En effet, celui-ci est capable de calculer directement la masse molaire du polymère contenu dans l'éluant. Le principe est basé sur la diffusion de la lumière de la solution polymère analysé. Il est gouverné par l'équation de Rayleigh (Équation VI-9) :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + \frac{2A_2 C}{P(\theta)} + \dots$$

#### Équation VI-9

$R_\theta$  : rapport de Rayleigh,  $M_w$  : masse molaire moyenne en poids, C : concentration en polymère dans la solution, K : constante optique, proportionnelle à  $(dn/dc)^2$ ,  $A_2$  : deuxième coefficient de viriel,  $P(\theta)$  : fonction diffusante de particules qui peut s'écrire :

$$P(\theta) = 1 - \alpha_1 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \alpha_1 \sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots \text{ avec } \alpha_1 = \left(\frac{4\pi n}{\lambda}\right)^2 \frac{\langle r_g^2 \rangle}{3}$$

Il existe des appareils de DDL équipés de détecteurs multiangles. Dans notre cas nous travaillons avec un seul angle à 90 °.

Pour les molécules de petites tailles la lumière est diffusée avec la même intensité dans toutes les directions (Schéma VI-6). Le rapport de Rayleigh peut être considéré comme égale à  $R_0$ , c'est-à-dire à celui à l'angle de diffusion zéro, sans erreur significative.



Schéma VI-6 : Diffusion uniforme de la lumière pour les particules de petites tailles.

Si l'on considère que la solution est diluée ( $C \rightarrow 0$ ) l'Équation VI-9 peut alors être simplifiée sous la forme :

$$\frac{KC}{R_0} = \frac{1}{M_w}$$

Il n'y a donc pas de dépendance angulaire ( $P(\theta) = 1$ ), il est alors impossible d'obtenir une valeur de  $R_g$ .

Dans le cas où les macromolécules ont un rayon supérieur à 15 nm, la lumière n'est pas diffusée de façon uniforme (Schéma VI-7) :

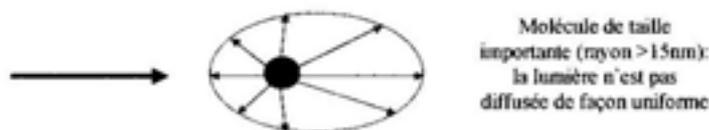


Schéma VI-7 : Diffusion de la lumière pour des particules de taille importante

Si la solution est diluée nous avons :

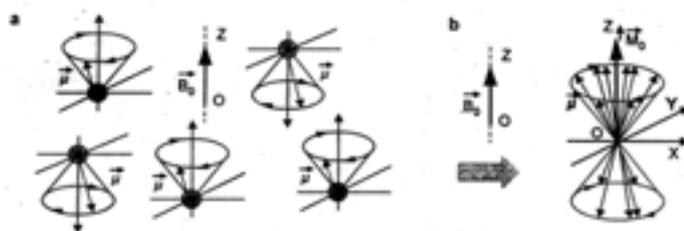
$$\frac{KC}{R_0} = \frac{1}{M_w P(\theta)}$$

L'intensité de la lumière détectée à  $\theta=90^\circ$ , étant différente de celle diffusée dans les autres directions, la valeur de  $M_w$  est erronée. Cette dernière est corrigée indirectement par les résultats du viscosimètre (« correction angulaire ») qui permettent d'améliorer la valeur de  $P(\theta)$  par correction de la valeur du rayon de giration  $R_g$  ( $R_g \propto [\eta]M_w$ ).

### III - Résonance magnétique nucléaire haute résolution : détermination des temps de relaxation $T_1$ en $^{13}\text{C}$

#### III-1) Théorie

Un noyau de spin non nul, soumis à un champ magnétique  $B_0$ , voit son vecteur de spin  $\mu$  basculé d'un angle  $\theta$ . A l'échelle d'une molécule, les vecteurs individuels  $\mu$  sont déphasés les uns par rapport aux autres ce que l'on traduit par la représentation de  $M_0$  (Schéma VI-8).



**Schéma VI-8 : Précession et magnétisation.**

En superposant à  $B_0$  un champ oscillant faible, la résonance des noyaux est provoquée, ces vecteurs s'agglutinent et tournent en phase avec  $B_1$ . Ainsi,  $M_0$  bascule d'un angle  $\alpha$ , il possède alors une composante  $M_z$  et  $M_{xy}$ . Quand l'irradiation est interrompue, le système revient à son état d'équilibre. Cette relaxation est assurée par un champ local  $B_{loc}$ , créé par le voisinage d'un noyau (Équation VI-10). Dans le cas d'un noyau X relaxant sous l'influence d'un noyau A :

$$B_{loc} = \pm \frac{h}{4\pi} \times \gamma_A \times \frac{(3 \cos^2(i) - 1)}{r^3}$$

**Équation VI-10**

$\gamma_A$  : rapport gyromagnétique de A,  $r$  : distance entre les deux noyaux,  $i$  : angle entre  $B_0$  et la liaison C-H.

Ce mécanisme de relaxation par interactions dipôle dipôle dépend des réorientations des liaisons A-X. Donc, la mesure des temps de relaxation constitue une bonne approche de la dynamique de la molécule.  $M_0$  retrouve son état d'équilibre d'avant irradiation en un temps variable dépendant du milieu. Ce retour est fonction, d'une part, de la perte de cohérence de phase ( $T_2$ ) appelé temps de relaxation transverse (interactions spin-spin) et d'autre part, de la

reconstitution des populations à leur état initiale ( $T_1$ ) appelé temps de relaxation longitudinale (interaction spin-réseau).  $T_1$  diminue quand la viscosité du milieu augmente, ce qui se traduit par un élargissement des bandes.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au temps de relaxation longitudinale  $T_1$ . La relaxation spin- réseau, dans le cas de deux groupes de spins notés A et X, est décrite par deux équations différentielles :

$$\frac{dM_A}{dt} = -(M_A - M_A^0)/T_1^{AA} - (M_X - M_X^0)/T_1^{AX}$$

**Équation VI-11**

$$\frac{dM_X}{dt} = -(M_X - M_X^0)/T_1^{XX} - (M_A - M_A^0)/T_1^{XA}$$

**Équation VI-12**

$M_A$  et  $M_X$  : aimantation longitudinale à l'instant t de A et de X

$M_A^0$  et  $M_X^0$  sont les aimantations des noyaux A et X à l'équilibre

Dans le cas où les expériences sont enregistrées soit sur des noyaux  $^{13}\text{C}$  avec un découplage permanent des protons, soit sur des protons  $^1\text{H}$  en négligeant la polarisation croisée entre les différents protons, le système peut être simplifié et l'équation VI-11 s'écrit :

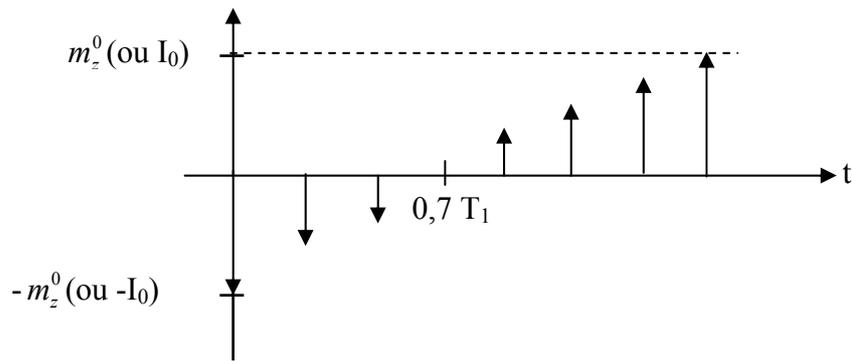
$$\frac{dM_A}{dt} = (M_A - M_A^0)/T_1^{AA}$$

**Équation VI-13**

La relaxation est décrite par un seul temps de relaxation et évolue de façon exponentielle.

### **III-2) Détermination expérimentale des temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ )**

Il existe beaucoup d'expériences pour déterminer  $T_1$ , mais la plus utilisée reste la séquence inversion/retour.  $M_0$  initialement à l'équilibre bascule de  $180^\circ$  sous l'effet d'une impulsion, puis  $m_z$  relaxe pendant un temps t et est mesuré grâce à une nouvelle impulsion de  $90^\circ$ . Expérimentalement, la séquence est appliquée à différents temps t. Les intensités du pic du carbone (I) sur les spectres RMN correspondent à  $m_z=f(t)$ . A  $t \geq 5T_1$ , le spin est totalement relaxé ( $I \sim m_z^0$ ).



**Schéma VI-9 : Relaxation de  $m_z$**

Le temps  $t$  pour lequel  $I(t)=0$  correspond à  $0,7 T_1$ , ce qui donne une estimation du temps de relaxation spin-réseau. La méthode traditionnelle pour traiter les données obtenues et déterminer  $T_1$  consiste à utiliser la solution différentielle de l'équation 7 :

$$\ln(I_0 - I) = -\frac{t}{T_1}$$

**Équation VI-14**





## **Résumé**

Dans ce travail de thèse, l'influence de la chaîne macromoléculaire sur la réactivité d'hydrogénostannanes greffés sur supports polymère solubles a été étudiée. Dans un premier temps, les supports greffés par des fonctions hydrures stanniques ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée (PRTA). Ces polymères, de structure parfaitement définie, ont par la suite été utilisés pour la réduction d'un dérivé halogéné, le 6-bromohex-1-ène. L'étude cinétique de cette réaction a permis de mettre en évidence un effet de la macromolécule sur son déroulement. Afin de tenter d'établir une corrélation entre la structure des supports et la réactivité des hydrogénostannanes greffés, une étude physico-chimique des propriétés en solution a été réalisée. Celle-ci a permis de montrer clairement que malgré le caractère soluble du support, la réaction supportée ne peut être assimilée à la réaction homologue en solution due au lien créé par la chaîne polymère qui induit une hétérogénéité au niveau microscopique de la solution des fonctions réactives.

## **Abstract**

In this thesis, the influence of polymer chain on the reactivity of supported tin hydride was studied. First, the functionalized supports bearing tin hydride functions were synthesized by a controlled radical polymerization method (ATRP). Then, these polymers of well-defined structure were used for the reduction of an halogen compound, the 6-bromohex-1-ene. The kinetic study of the reaction allowed to show an effect of the polymer chain on the reaction evolution. With the aim to establish a correlation between the structure of the supports and the supported tin hydride reactivity, analyses of the polymer solution properties were performed. It was clearly showed that the behavior of the supported reaction does not correlate with the solution-phase counterpart. Indeed, the link created by the polymer chain between the grafted functions induces solution heterogeneity at the microscopic scale.

## **Mots clés :**

Polymères solubles, polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome, réactifs supportés, hydrogénostannane, réactivité, réduction radicalaire.