

UNIVERSITE D'ALGER

4/77

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

2 EX

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SYNTHÉSE ET CARACTERISATION
d'OLIGOMÉRES FONCTIONNALISÉS

الدراسة الوطنية للعلوم الهندسية
— المكتبة —

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHÈQUE

Proposé par :
E. ABADIE

Etudié par :
I. RABIA

ANNEE 76-77

- Je désire exprimer ma reconnaissance à :

- M^r CHITOUR : Maître de Conférences et Chef de Département
Génie Chimique (Président du Jury)

M^r HAROUBIA : Chargé de cours à l' U . S . T . A .

M^r BRASINGTON : Professeur à l' I . A . P .

(Examineurs)

M^r CHABOUR : Ingénieur à la SONATRACH .

M^r ABADIE : Maître de Conférences à l'E.N.P

qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail .

Que Monsieur A B A D I E trouve ici l'expression de ma
profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux pour
l'aide précieuse qu'il m'a accordée à la réalisation de ce Projet.

Que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation
de cette étude, trouvent ici l'expression de mes plus sincères remer-
ciments .

O M M A I R E

=====

| | <u>Page</u> |
|--|-------------|
| INTRODUCTION | |
| CHAPITRE I : Introduction à la polymérisation anionique | |
| 1 - Différents types d'amorceur | 3 |
| 2 - Préparation | 4 |
| 3 - Réactions de terminaison et fonctionnalisation . | 5 |
| 4 - Conditions expérimentales | 6 |
| 5 - Intérêts de la polymérisation anionique | 6 |
| | |
| CHAPITRE II : Application de la polymérisation anionique à la synthèse d'oligomères | |
| I- Espèce monocarbanionique | |
| 1 - Purification | 7 |
| 2 - Dosage de l'amorceur | 9 |
| 3 - Amorçage du styrène | 10 |
| 4 - Fonctionnalisation du polymère vivant | 13 |
| 5 - Récupération des polymères | 17 |
| | |
| II - Espèce dicarbanionique | |
| 1 - Purification | 17 |
| 2 - Obtention du tétramère vivant | 17 |
| 3 - Réaction de fonctionnalisation | 20 |
| 4 - Récupération | 22 |
| | |
| III - Conclusion | 24 |
| | |
| CHAPITRE III- Analyses expérimentales | |
| I - Tonométrie | |
| 1 - Principe de la méthode | 25 |
| 2 - Mode opératoire | 28 |
| 3 - Résultats obtenus | 29 |
| 4 - Interpretation des résultats | 43 |

Page

=====

II - Infra -rouge :

| | |
|----------------------------|----|
| 1 - Polystyrènes | 45 |
| 2 - Tétramères | 46 |
| III3 - Test chimique | 51 |
| Conclusion | 52 |

- 1 -
I N T R O D U C T I O N
- - - - -

- A l'heure actuelle, les réactions de polymérisation jouent un rôle important dans l'industrie pétrochimique

On peut distinguer 3 types de réactions de polymérisation -

- La polymérisation radicalaire
- La polymérisation par catalyse Ziegler - Natta -

Et enfin la polymérisation ionique qui peut procéder :

Soit d'un mécanisme anionique, soit d'un mécanisme cationique ;

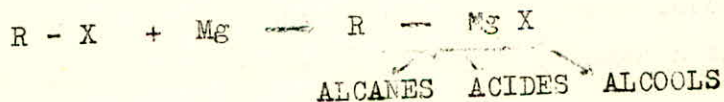
Parmi ces différentes méthodes, la polymérisation anionique mise en évidence par M SZWARC (1-2) a permis d'accéder à la synthèse de

Macromolécules de masse moléculaire bien définie et de faible polydispersité. Elle permet aussi l'obtention de polymères téléchéliques (double fonctionnalité) (3) ou de copolymères homogènes en composition (4) .

Les transformations chimiques des polymères, notamment l'introduction des groupements fonctionnels réactifs en bout de chaîne (ou dans la chaîne) ont toujours suscité l'intérêt des polyméristes . En effet la présence de groupes réactifs dans une chaîne macromoléculaire ouvre la voie à de nombreuses réactions chimiques permettant de modifier les propriétés d'un polymère ce qui accroît les usages potentiels . Ces groupes fonctionnels sont le plus souvent des sites polaires qui contribuent de façon importante à la cohésion du matériau et déterminent de nouvelles propriétés physiques et rhéologiques - Il était intéressant à partir de cette idée de préparer des composés polymériques possédant des bouts de chaîne halogénés .

- L'intérêt de cette préparation réside dans le fait que de tels polymères permettent d'accéder : -

- soit à la chimie des composés de GRIGNARD conduisant à différentes fonctions .



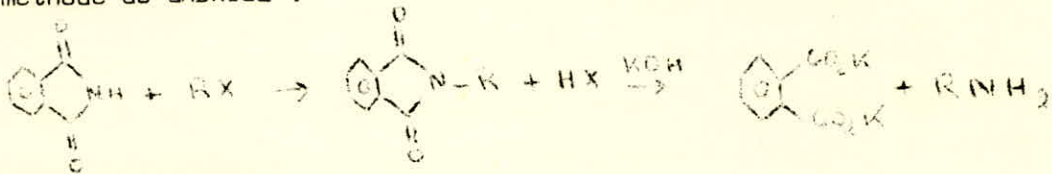
Soit à des fonctions amines par :

.../...

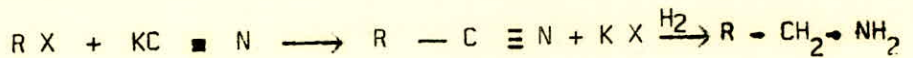
La méthode de HOFF MANN :



La méthode de GABRIEL :



La méthode de RITTER :

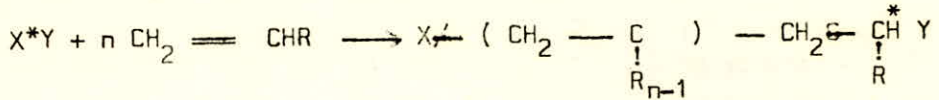


EXPOSE DU SUJET :

- Par polymérisation anionique, nous synthétiserons deux sortes de polymères " Vivants " (polymères possédant une ou deux extrémités actives) :
- Le polystyrène avec un amorceur monofonctionnel, le n -Butyl lithium
- Le dérivé disodé du tétramère de l'α - Méthyl styrène à l'aide d'un amorceur difonctionnel, le sodium (Na)
- On procédera ensuite à la fonctionnalisation de ces deux polymères vivants par l'intermédiaire de dérivés organiques dibromés. Les polymères fonctionnalisés ainsi obtenus seront analysés par différentes méthodes :
Tonométrie , Infra - rouge , RMN , Analyse élémentaire .

CHAPITRE I INTRODUCTION A LA POLYMERISATION ANIONIQUE

- On appelle polymérisation ionique en général, une réaction de polymérisation dans laquelle l'extrémité croissante de la macromolécule ou centre actif, ~~se~~ porte sur un atome qui porte deux groupements X et Y plus ou moins polarisés entre lesquels vient s'insérer une molécule de monomère pour donner



- Si on a un substituant électrodonneur (- OCH ..) la double liaison sera enrichie en électrons donc polarisée négativement .
- Si on a un substituant électroaccepteur (- C ≡ N, - C = O) la double liaison sera appauvrie en électrons donc polarisée positivement .

La polarité de la double liaison permet de conclure que l'on a :

- Polymérisation anionique avec des monomères à substituants électroaccepteurs
- Polymérisation cationique avec des monomères à substituants électrodonneurs .
- Les monomères ninyliques portant des groupements électroattractifs (CN) sont les plus susceptibles d'être polymérisés anioniquement .
- Cependant la réactivité des monomères dépend :
 - du type d'amorceur .
 - du milieu réactionnel .

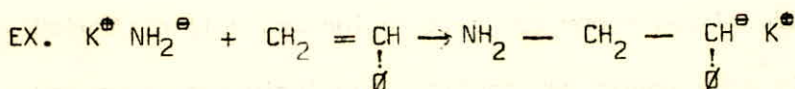
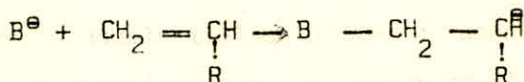
I. 1 DIFFERENTS TYPES D'AMORCEUR

Les amorceurs anioniques sont toujours des donneurs d'électrons qui provoquent la formation d'une extrémité carbanionique sur le monomère. On peut distinguer deux types d'amorceurs :

a) Les amorceurs monofonctionnels

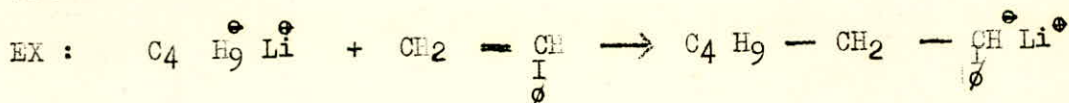
* Les bases

Ce sont les bases classiques telles que KOH, NaOH , KNH₂ qui vont céder un doublet :



Les dérivés organométalliques :

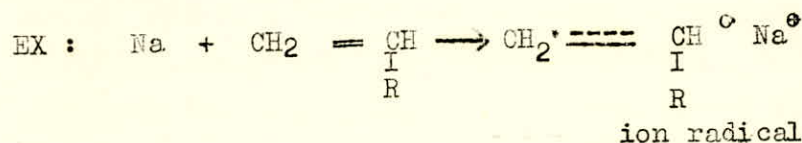
Les dérivés organosodés, organolithiens, organomagnésiens sont des bases très fortes et amorcent la polymérisation de nombreuse monomères : -



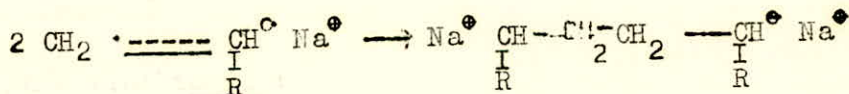
(b) Les amorceurs difonctionnels

L'amorçage se fait par transfert électronique sur le monomère :

- Soit à partir d'un composé d'addition du métal avec un hydrocarbure aromatique (Naphtalène -).

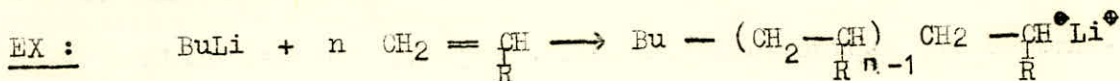


- La formation de l'ion radical instable, est suivie d'une dimérisation conduisant au dianion



(2) PROPAGATION :

Une fois que la réaction d'amorçage a eu lieu, la chaîne en croissance se propage par l'intermédiaire de l'anion ou du dianion ainsi formés, jusqu'à consommation complète du monomère présent dans le milieu réactionnel .



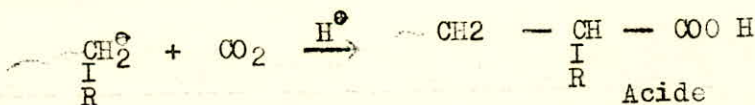
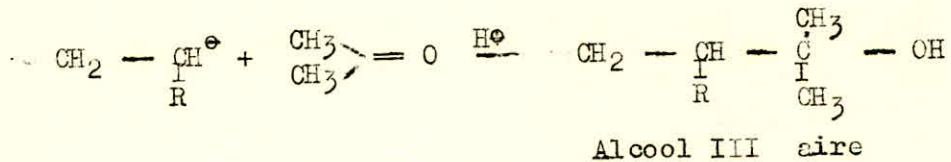
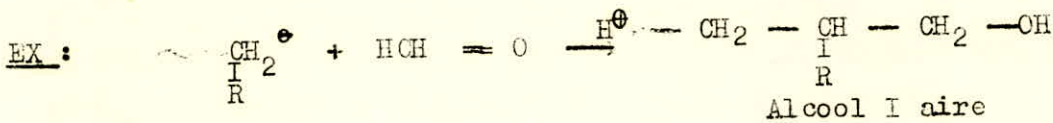
A la fin de la polymérisation, chaque molécule possède une extrémité active capable de reamorcer la polymérisation si on ajoute à nouveau du monomère ou un 2^{ème} monomère différent du premier, Ce type de polymère possédant une ou deux extrémités actives est appelé polymère "vivant "

(3) REACTIONS DE TERMINATION ET FONCTIONNALISATION

Contrairement aux réactions de polymérisation radicalaire, une des caractéristiques, la plus intéressante de la polymérisation anionique, est l'absence de réactions de terminisation .

- Les polymères vivants obtenus, possédant un ou deux centres actifs suivants la nature de l'amorceur peuvent réagir avec des groupes électrophiles divers pour donner différentes fonctions en bout de chaîne :

- Fonction simple si on utilise un amorceur monofonctionnel
- Fonction double si on utilise un amorceur difonctionnel



Les groupements qui réagissent avec les carbanions sont nombreux :

- Les hydrocarbures possédant des hydrogènes mobiles
- Les composés renfermant des fonctions Esters et des groupements carbonyle .
- Les halogénures
- L'oxygène gazeux, le gaz carbonique

(4) CONDITIONS EXPERIMENTALES

Comme nous venons de le voir précédemment, la polymérisation par voie anionique donne naissance à un polymère " Vivant " ayant une extrémité active susceptible de réagir facilement avec tout les donneurs de protons, l'oxygène, le CO_2 pour conserver ce polymère " vivant " intact et empêcher sa désactivation, on est obligé de prendre certaines précautions -

- Emploi de réactifs parfaitement purifiés
- Travailler sous atmosphère inerte (N_2 Ar) pour exclure l'intervention d'agents extérieurs comme O_2 ou l'eau atmosphérique .
- Le milieu réactionnel doit être aprotique et exempt de fonctions électrophiles pouvant réagir sur le contre - ion .

(5) INTERETS DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE

En résumé , on peut affirmer que la polymérisation anionique possède de multiples avantages :

- Elle permet d'accéder à la synthèse de macromolécules de masses moléculaires parfaitement définie et de faible polydispersité .
- Elle permet d'étudier la structure des centres actifs, leur stabilité, leur réactivité .
- Elle permet surtout de synthétiser, à partir du polymère vivant, toute une gamme de produits (Alcools, Acides, Halogénures etc) .

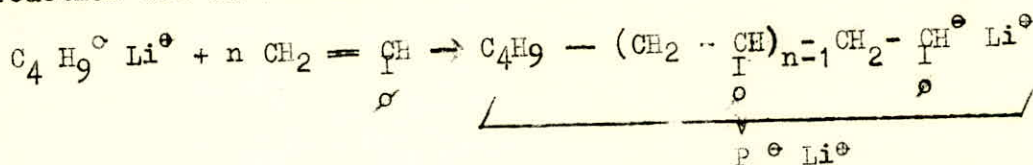
gamme

APPLICATION DE LA POLYMERISATION
 CHAPITRE II ANIONIQUE A LA SYNTHESE D'OLIGOMERES

I ESPECE MONOCARBANIONIQUE

- Nous avons choisi comme espèce monofonctionnelle un polystyrène
- Le polymère vivant sera synthétisé à partir du styrène en utilisant comme amorceur le n butyl lithium et comme solvant le benzène .

La réaction est la suivante :



Comme nous l'avons signalé précédemment la polymérisation anionique doit se dérouler dans un milieu réactionnel très pur exempt de fonctions électrophiles; pour cela le styrène et le benzène sont préalablement purifiés et distillés .

I (1) PURIFICATION

I 1-1 STYRENE (TABLEAU I)

Le styrène est traité plusieurs fois par solution de KOH à 10% pour éliminer l'inhibiteur puis à l'eau jusqu'à PH neutre on sèche sur $CaCl_2$, puis sur CaH_2 .

On distille sous pression réduite juste avant la manipulation

I 1-2 LE BENZENE (TABLEAU I)





- Le benzène est traité à H_2SO_4 concentré jusqu'à décoloration de l'acide .

- On neutralise à la soude en pastilles .

- On lave plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à PH neutre .

- On sèche sur $CaCl_2$.

- On distille sur du potassium et on stocke le benzène sous fil de sodium .

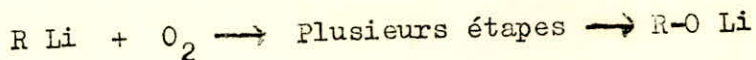
| | Formule développée | Masse molaire | densité | Tempéra. de Fusion °C | Tempéra. d'ébulli °C |
|---|---|---------------|---------|-----------------------|----------------------|
| M O N O M È R E S | Styrène $\text{CH}_2=\text{CH}$  | 104 | 0,906 | -30,63 | 145,2 |
| | -Methyl styre $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$  | 118 | 0,91 | | 160,5 |
| S O L V A N T S | Benzène  | 78 | 0,87 | 5,53 | 80,1 |
| | Tétrahydro - furane THF  | 72 | 0,89 | -108,5 | 65,5 |

T A B L E A U N° I
=====

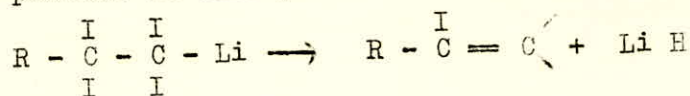
Propriétés Physiques des monomères et solvants
utilisés -

I (2) DOSAGE DE L'AMORCEUR / LE n BUTYL LITHIUM

- Il est bien connu que les alcoyl lithiens sont très difficiles à conserver purs, même en solution dans des solvants inertes. En particulier, ils réagissent très vite avec les traces d'oxygène qui peuvent être mises en contact avec ces solutions .



De même, ils peuvent se décomposer avec dépôt d'hydrure



- Il est donc important lors de l'utilisation de ces solutions de connaître la partie d'alcoyl lithien initiale qui reste effectivement active .

Pour cela EPPLEY & DIXON⁽⁴⁾ ont proposé de faire réagir l'Acide benzoïque sur les solutions d'alcoyllithiens . L'acide benzoïque qui est, en solution dans le D.M.S.O, inerte vis à vis de tous les types d'alcoolates, et vis à vis de l'hydrure .



L'indicateur coloré utilisé est le triphényl methane qui réagit avec l'alcoyllithien .



Pour donner le triphenylméthyllithium coloré en rouge .

Dans le cas du n butyllithium on a :



... / ...

Coloration rouge

- On dose ensuite le ϕ_3 CLi par l'acide benzoïque jusqu'à décoloration complète de la solution .



- Connaissant la concentration N_1 et le volume V_1 de l'Acide benzoïque utilisé et le volume V_2 du n Butyllithium on pourra déterminer facilement la concentration de ce dernier $N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2}$

- Le dosage ainsi effectué a donné une concentration de 1,6 M en n Bu Li . Notons qu'initialement le n Bu Li est vendu 2,1 M

I (3) AMORCAGE DU STYRENE

- On introduit 250cc de benzène dans le réacteur (Voir Fig. I) 23 cc de styrène (0,2 mole) fraîchement distillé .

- Le mélange est refroidi à -10°C (glace + Na cl), on attend une demi - heure .

- On introduit ensuite le volume V de n Bu Li nécessaire pour obtenir la masse moléculaire désirée (voir tableau II).

- On active la réaction par addition de 3cc de THF, qui a pour rôle de rompre les associations de n BuLi .

- En effet les moles de n Bu Li sont associées par groupe de 6 dans le benzène .

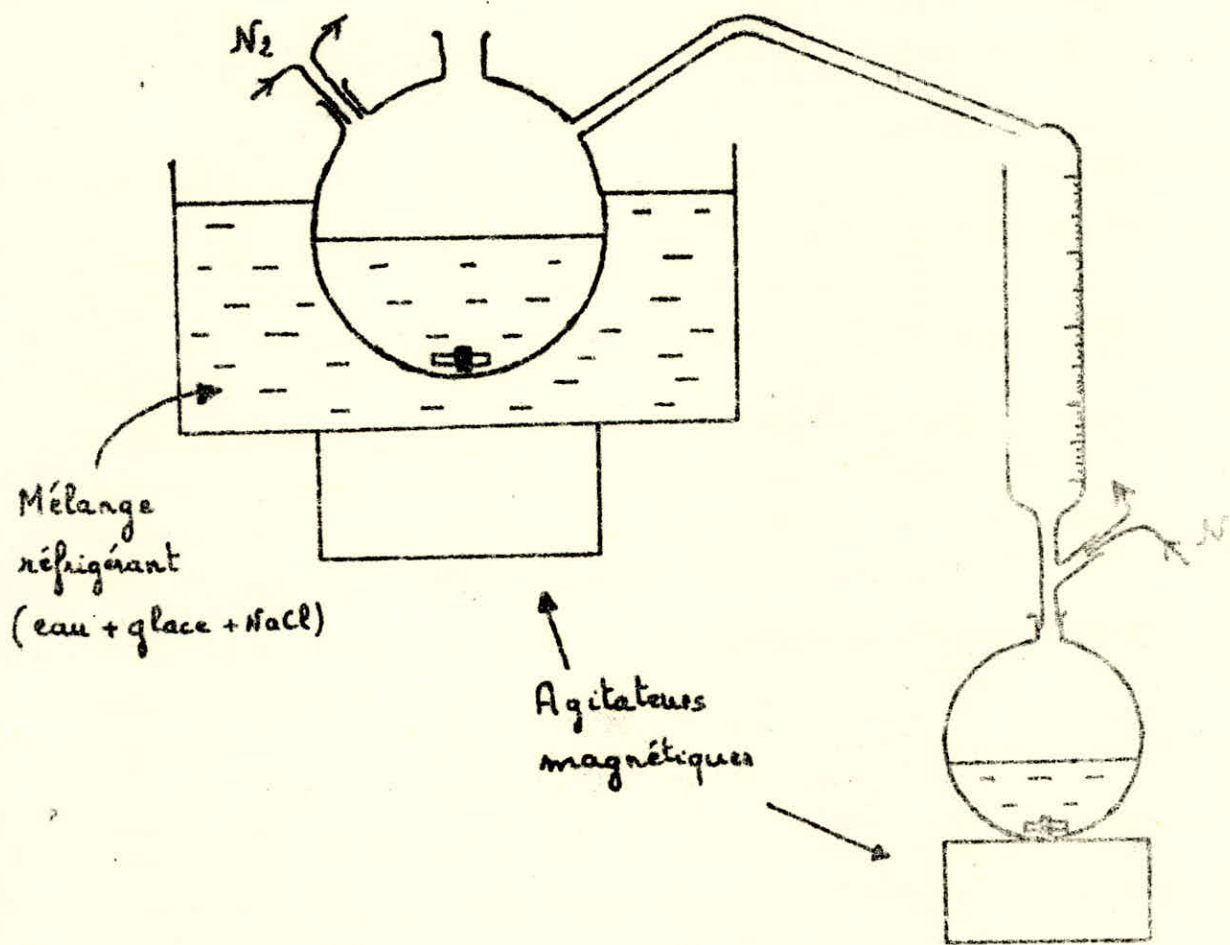


Le THF déplace l'équilibre vers la droite .

Juste après l'addition du THF, on observe l'apparition d'une coloration rouge caractéristique de l'Espèce vivante, l'ion styryle.

- On laisse la réaction se poursuivre pendant 3 heures pour avoir la consommation complète du monomère présent dans le milieu réactionnel, l'ensemble de la manipulation se déroulant sous atmosphère inerte .

- Une fois le polymère vivant obtenu, on procède à sa désactivation par différents dérivés dibromés pour obtenir des oligomères fonctionnalisés ayant chacun à son extrémité un brome.



Appareillage utilisé pour la fonctionnalisation du Polyst.
(Figure I)

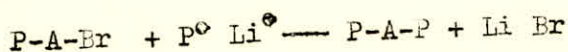
| Polystyrènes | \bar{M}_n Masse moléculaire théorique | X nombre de mole de n Buli utilisé | V(cm ³) Volume de n Buli utili sée |
|-----------------|---|--|---|
| PS ₁ | 2889 | 0,0072 | 4,5 |
| PS ₂ | 2708 | 0,0077 | 4,8 |
| PS ₃ | 2766 | 0,0075 | 4,7 |
| PS ₄ | 2826 | 0,0074 | 4,6 |
| PS ₅ | 2826 | 0,0074 | 4,6 |

TABLEAU N° II
=====

Polystyrène étudiés -

- Les 5 dérivés dibromés utilisés pour désactiver les polymères vivants sont : $\text{Br}_2 - (\text{CH}_2)_5 \text{Br}_2 - (\text{CH}_2)_{10} \text{Br}_2 - \emptyset \text{Br}_2 - \emptyset \text{BrCl}$

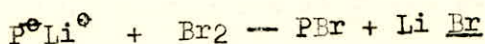
En principe la concentration du produit dibromé devrait être égale à celle de l'espèce vivante qui elle même est égale à celle de l'amorceur, cependant on travaillera en excès de produit pour que la réaction soit complète et surtout pour éviter la réaction de WURTZ conduisant au produit de duplication :



- Pour chaque fonctionnalisation, on utilise le produit dibromé, environ 10 fois en excès, (voir tableau III) en solution dans 50cc de benzène sous atmosphère inerte, auquel on rajoute 190cc de solution d'espèce vivante (coloration rouge); On remarquera la variation de couleur .

I . 4.1 - REACTION AVEC Br_2

- Masse du polymère vivant : $M_n_1 = 2889$ — $V_1 = 4,5\text{cc}$ de n BuLi
- Masse de Br_2 utilisée: = 7,84gr == $V = 2,53$ cc



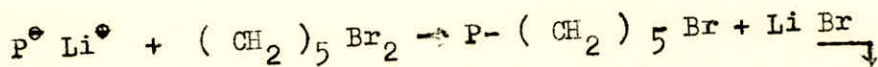
Le changement de coloration dû à la désactivation de l'espèce vivante, n'est pas observable ici, vu la ressemblance de coloration des 2 solutions (Rouge) cependant on observe bien la précipitation de Li Br.

I . 4.2 - REACTION AVEC $(\text{CH}_2)_5 \text{Br}_2$

- Masse moléculaire du polymère vivant $M_n_2 = 2703$ gr = $V_2 = 4,8$ cc de n BuLi .

... / ...

Masse de (CH₂)₅ Br₂ = 11,96 gr → V = 7 cm³
utilisée



On observe bien la décoloration du polymère vivant et la précipitation de Li Br .

I . 4.3 - REACTION AVEC (CH₂)₁₀ Br₂

- Masse moléculaire du polystyrène vivant Mn₃ = 2765 gr → V₃ = 4,7 cc de n BuLi .

- Masse de (CH₂)₁₀ Br₂ = 15,3 gr
utilisée



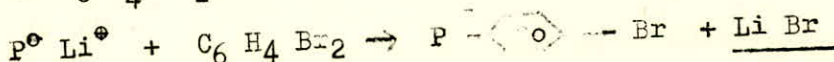
La solution d'espèce vivante de couleur rouge, devient jaune en se désactivant .

Précipitation de Li Br

1 . 4.4 - REACTION AVEC C₆ H₄ Br₂

Mn₄ = 2235 gr → V₄ = 4,5 cc de n BuLi

- Masse de C₆ H₄ Br₂ utilisée = 11,8 gr

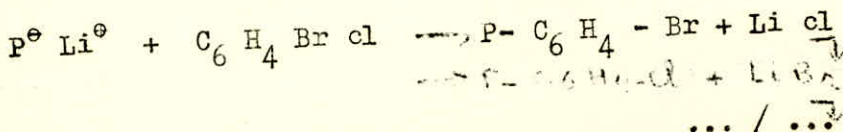




On observe une coloration jaunâtre de la solution de polystyrène désactivé .

I . 4.5 - REACTION AVEC C₆ H₄ Br cl

Mn₅ = 2153 gr — V₅ = 4,6 cc de BuLi

- Masse de C₆ H₄ Br cl utilisée = 9,55 gr



| | Masse Moléculaire | densité | Masse utili- 10 fois en Exc | volume (cm ³) | Etat physique à T ambiante |
|--|----------------------|---------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Brome Br ₂ | 160 | 3,1 | 7,84 | 2,53 | Liquide |
| dibromo 1-5 pentane Br(CH ₂) ₅ Br | 230 | 1,7 | 11,96 | 7 | Liquide |
| dibromo 1-10 décane. Br(CH ₂) ₁₀ Br | 300 | - | 15,3 | - | Solide |
| dibromo 1-4 benzène Br  Br | 236 | - | 11,8 | - | Solide |
| 1-bromo-4 chloroben. Br  Cl | 191 | - | 9,55 | - | Solide |

TABEAU III: Propriétés physiques et quantités de produits dihalogénés utilisées dans les réactions de fonctionnalisation du polystyrène " vivant " .

- La solution d'espèce vivante devient incolore après désactivation .
Ces différentes valeurs ont été résumées dans le (Tableau III).

I . 5 - RECUPERATION DES POLYMERES :

- La récupération des différents polymères, soit le polystyrène désactivé avec le méthanol ou les polystyrènes par les produits dibromés, se fait par précipitation dans le méthanol, filtration sur buchner, et séchage sous vide jusqu'à poids constant .

II - Espèce dicarbanionique :

- L'espèce difonctionnelle choisie est le tétramère de l' α -Méthylstyrene, le dérivée disodé du tétramère sera synthétisé en utilisant l' α -méthyl styrene comme monomère, le sodium comme amorceur, le THF comme solvant .
- Les précautions à prendre au cours de la manipulation sont analogues à celle vues pour l'espèce monocarbanionique, la réaction devant avoir lieu également sous atmosphère inerte, l'azote .

II (1) PURIFICATION

II 1.1 α - METHYL STYRENE (TABLEAU I)

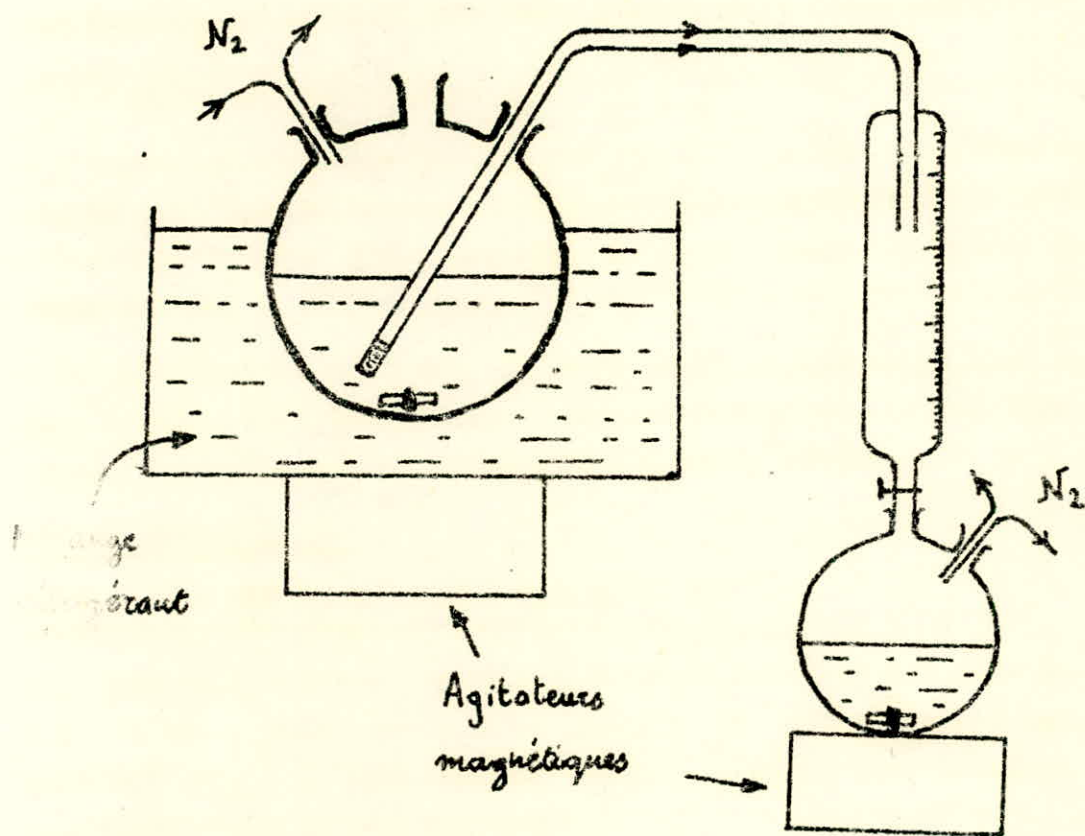
- L' α -Méthyl styrene est traité plusieurs fois par une solution de KOH à 10% . Puis lavé à l'eau jusqu'à PH neutre, séché sur CaCl₂ puis sur CaH₂ . Le monomère est ensuite distillé sous pression réduite, juste avant la manipulation .

II 1.2 - T H F : TETRA - HYDROFURANNE (TABLEAU I)

- Le THF est séché sur KOH en pastilles, passé sur colonne d'alumine, distillé sur K et stocké sur fil de sodium sous atmosphère d'azote .

II (2) Obtention du tétramère vivant .

- Le montage utilisé est celui de la figure II .
- Prealablement le ballon sera passé à la flamme sous courant d'azote.



Appareillage utilisé pour la fonctionnalisation du tétraamine

(Figure II)

On introduit 150 cc de THF et 13 cc d' α -Méthyl styrène (0,1mole) fraîchement distillé.

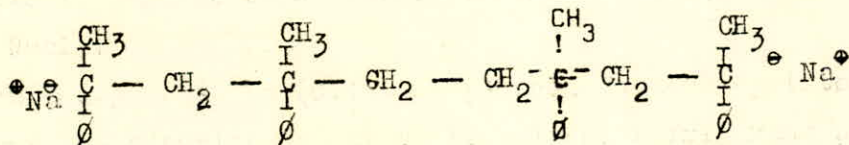
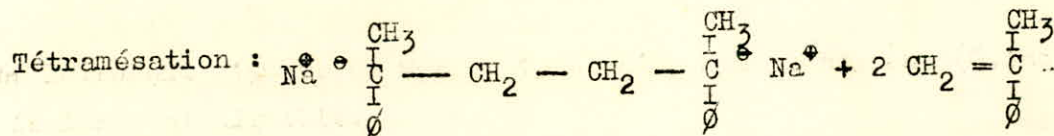
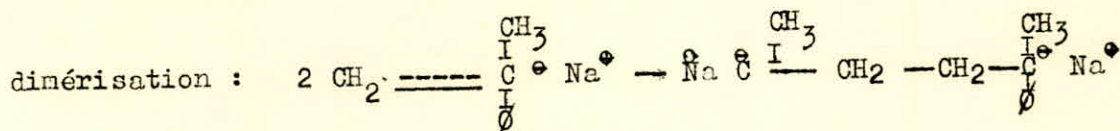
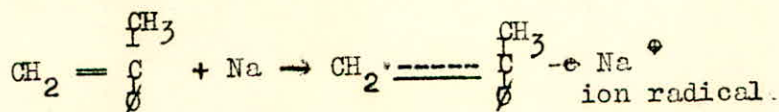
- On agite le mélange et on refroidit à 0°C (mélange réfrigérant: glace + NaCl).

- On ajoute 2,3 gr de Na (0,1atome g) sous forme de petits morceaux (par mesure de sécurité on enlève le mélange réfrigérant pour l'introduction du Na) .

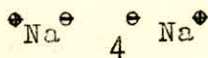
- On refroidit et on agite laissant la réaction se poursuivre pendant 4 heures environ .

- Il apparait très rapidement une coloration rouge caractéristique de l'anion styryle .

- Les réactions qui se produisent sont les suivantes :



tétramère vivant



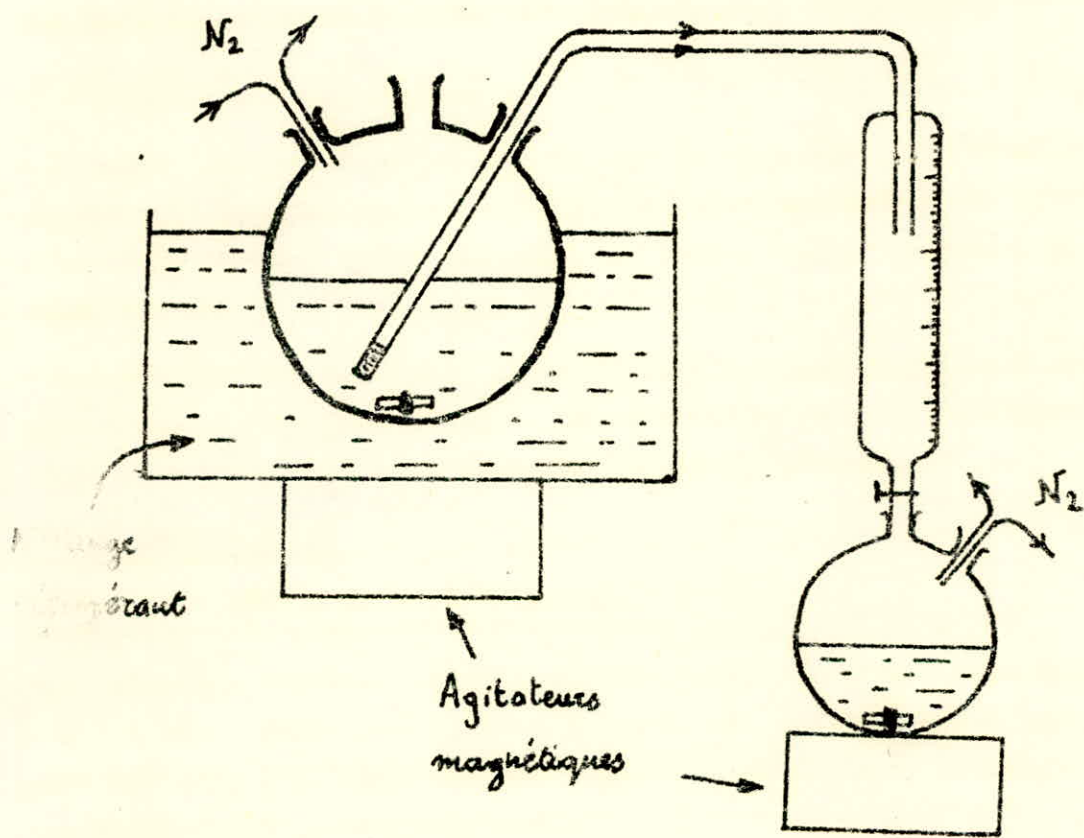
CONCENTRATION DE L'ESPECE VIVANTE :

- Pour avoir une mole de tétramère il faut utiliser 4 (quatre) moles d' α -méthyl styrène .

Sachant qu'on a utilisé 0,1 mole d' α -méthyl styrène, dans 150cc de THF, la concentration théorique du tétramère sera de :

$$c = \frac{1 \times 0,1}{4} = 0,025 \text{ mole pour 150cc de THF}$$

... / ...



Appareillage utilisé pour la fonctionnalisation du tétramère

(Figure II)

On introduit 150 cc de THF et 13 cc d' α-Méthyl styrène (0,1mole) fraîchement distillé.

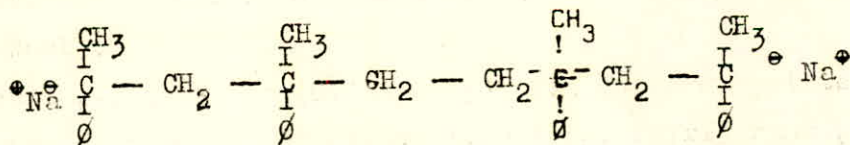
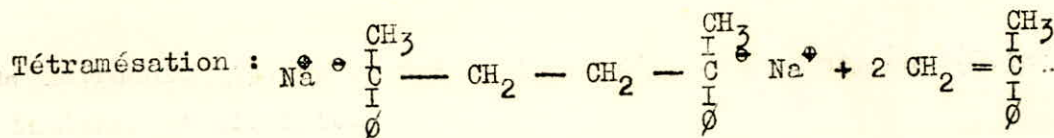
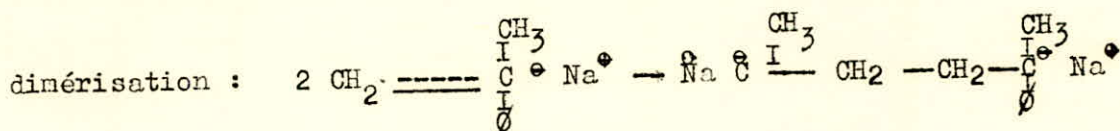
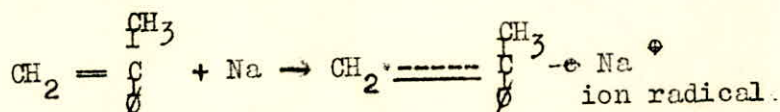
- On agite le mélange et on refroidit à 0°C (mélange réfrigérant: glace + NaCl).

- On ajoute 2,3 gr de Na (0,1atome g) sous forme de petits morceaux (par mesure de sécurité on enlève le mélange réfrigérant pour l'introduction du Na) .

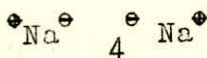
- On refroidit et on agite laissant la réaction se poursuivre pendant 4 heures environ .

- Il apparaît très rapidement une coloration rouge caractéristique de l'anion styryle .

- Les réactions qui se produisent sont les suivantes :



tétramère vivant



CONCENTRATION DE L'ESPECE VIVANTE :

- Pour avoir une mole de tétramère il faut utiliser 4 (quatre) moles d' α-méthyl styrène .

Sachant qu'on a utilisé 0,1 mole d' α-méthyl styrène, dans 150cc de THF, la concentration théorique du tétramère sera de :

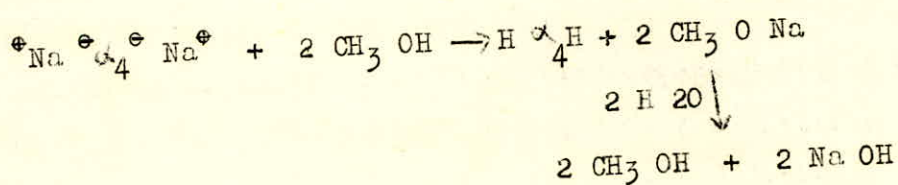
$$c = \frac{1 \times 0,1}{4} = 0,025 \text{ mole pour 150cc de THF}$$

... / ...

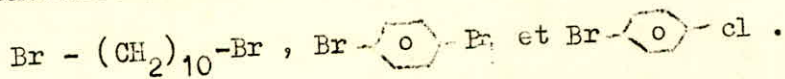
- Le tétramère, présentant deux sites actifs, la concentration théorique des espèces vivantes est le double de la concentration théorique du tétramère $\Rightarrow C' = 0,025 \times 2 = 0,05$ mole pour 150cc de THF.

II . 3 REACTIONS DE FONCTIONNALISATION

- Nous avons synthétisé 5 tétramères vivants $\text{Na}^{\oplus} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Na}^{\oplus}$ de la même manière que l'espèce monofonctionnelle, après chaque synthèse on procède à la désactivation d'une partie du tétramère vivant par le méthanol :



- L'autre partie du tétramère vivant sera désactivée par un dérivé dihalogéné . On utilisera les mêmes produits que ceux utilisés pour l'espèce monofonctionnelle à savoir : Br_2 , $\text{Br} - (\text{CH}_2)_5 - \text{Br}$



Comme dans le cas du polystyrène, les produits dibromés seront utilisés en solution dans 50cc de benzène . De même on rajoutera le tétramère aux solution benzéniques dihalogénés .

- La concentration théorique en espèce vivante obtenu ci-dessus nous permet de déterminer la quantité de produit dibromé à utiliser en travaillant 5 fois en excès pour chaque réaction de fonctionnalisation toujours dans le but d'éviter les réactions de duplication du tétramère .

- Pour chaque réaction de désactivation par produit dibromé, on utilise 110cc de solution d'espèce vivante .
 Pour 150cc de solution tétramérique on a 0,05 mole d'espèces vivantes
 soit pour 110cc de solution tétramérique $\frac{0,05}{150} \times 110 = 0,0366$ mole d'espèce vivantes .

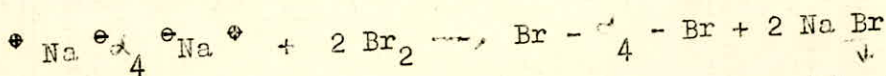
- Si on travaille en quantité stochiométrique on fera réagir 0,0366 mole de produit dibromé sur le tétramère vivant .

- Si on travaille 5 fois en excès, on fera réagir 0,183 moles de produit dibromé .

- On transvase par augmentation de la pression d'azote, après filtration grace à un verre fritté, (pour éviter le passage de particules de sodium) le tétramère dans un récipient gradué (110cc) toujours sous atmosphère d'azote. On le fait agir ensuite sur le produit dibromé qui se trouve en solution avec le benzène dans un ballon sous atmosphère d'azote .

II. 3.1 REACTION AVEC LE BROME

Masse de Br₂ utilisée = 160 X 0,183 = 29,3 gr = $V = \frac{29,3}{3,1} = 9,45 \text{ cm}^3$

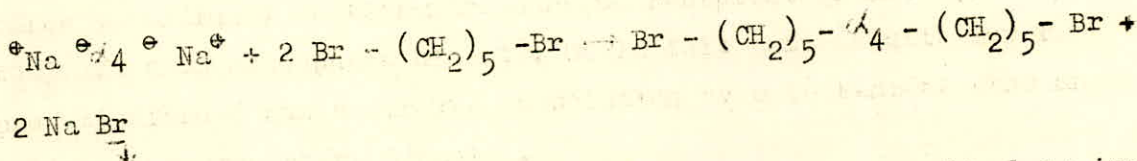


-La réaction est très exothermique, c'est pourquoi le brome est en solution dans les 50cc de benzène et la réaction est conduite en refroidissant le ballon réactionnel ceci en vue d'éviter des réactions de dégradation du tétramère. A la fin de la réaction, la solution possède une coloration orangé et on observe bien la précipitation du NaBr.

II. 1.2 REACTION AVEC Br - (CH₂)₅ Br: LE DIBROME 1-5 PENTANE

Masse de Br - (CH₂)₅ Br utilisée = 230 X 0,183 = 42,1 gr

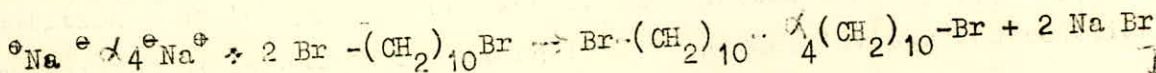
Volume $V = \frac{42,1}{1,7} = 24,75 \text{ cm}^3$



- REMARQUE : La solution de tétramère vivant rouge se décolore instantanément lorsqu'on la fait agir sur la solution de dibrome-pentane on observe aussi la précipitation de Na Br .

II. 3.3 REACTION AVEC LE DIBROME 1-10 DECANE

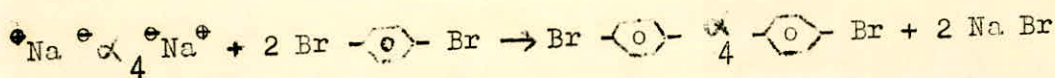
Masse de Br - (CH₂)₁₀ - Br utilisée = 300 X 0,183 = 54,9 gr



- La solution de tétramère vivant rouge devient incolore .

II. 3.4 REACTION AVEC LE DIBROMO-BENZENE

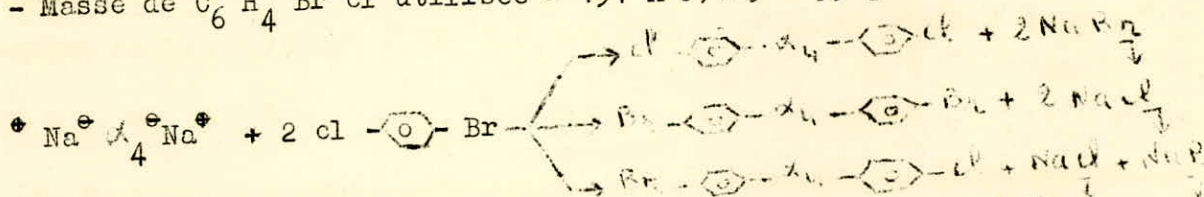
- Masse de $C_6H_4Br_2$ utilisée = $236 \times 0,183 = 43,2$ gr



REMARQUES : La solution de tétramère rouge devient orange précipitation du Na Br

II. 3.5 REACTION AVEC LE CHLORO BROMO BENZENE

- Masse de C_6H_4BrCl utilisée = $191 \times 0,183 = 35$ gr



La solution de tétramère vivant rouge devient noire lorsqu'elle se désactive .

Ces différentes valeurs sont resumées dans le Tableau IV.



II. 4 RECUPERATION

- La récupération de tout ces oligomères fonctionnalisés se fait par précipitation par le méthanol, filtration sur Buchner et séchage jusqu'à poids constant . On obtient soit des poudres blanches (cas de Br_2 . $(CH_2)_5Br_2$...), soit le polymère sous forme liquide (cas de $(CH_2)_{10}Br_2$) .

- Quant au tétramère vivant désactivé par le méthanol $H - \text{C}_6\text{H}_4 - H$ on le recupère de la manière suivante :

- On fait passer le solution de tétramère dans le rotavapeur jusqu'à obtention d'une poudre, qui est composée de tétramère et de méthano-
late de sodium (le sodium en excés réagit sur CH_3OH pour donner CH_3
O Na qui précipite) .

- On lave cette poudre avec un mélange d'eau et d'éther, le méthalo-
nate de sodium est soluble dans l'eau tandis que le tétramère est
soluble dans l'éther .

| | Etat Physique à Tambiante | Masse molaire | densité | Masse uti (0,183mole) | Volume cm ³ |
|--|------------------------------|------------------|---------|--------------------------|---------------------------|
| Brome Br ₂ | Liquide | 160 | 3,1 | 29,3 | 9,45 |
| Dibromo 1-5 pentane Br-(CH ₂) ₅ Br | Liquide | 230 | 1,7 | 42,1 | 24,75 |
| dibromo 1-10 décane Br-(CH ₂) ₁₀ Br | Solide | 300 | | 54,9 | |
| para dibromo benzène Br-  -Br | Solide | 236 | | 43,2 | |
| 1bromo4chloré- benzène Br-  -cl | Solide | 191 | | 35 | |

T A B L E A U N° IV

Propriétés physiques et quantité des dihalogènes utilisés
dans les réactions de fonctionnalisation du tétramère
" vivant "

- On recueille après plusieurs lavages à l'eau la solution d'éther qu'on sèche sur $Mg SO_4$ -

- La solution de tétramère dans l'éther est ensuite mise dans le rotavapeur jusqu'à évaporation complète de l'éther et on obtient ainsi le tétramère $H \alpha_4 H$, produit visqueux et incolore .

III CONCLUSION :

- Ce que l'on peut retenir d'après la fonctionnalisation des deux espèces vivantes $P^{\ominus} Li^{\oplus}$ et $Na^{\ominus} \alpha_4 Na^{\oplus}$ par les dérivées dibromés c'est le changement de couleur de la solution d'espèces vivantes que l'on observe à chaque fois qu'on la désactive par un produit dibromé on observe aussi la précipitation de Li Br dans le cas de $P^{\ominus} Li^{\oplus}$ et de Na Br dans le cas de $Na^{\ominus} \alpha_4 Na^{\oplus}$.

- Ces deux constatations nous permettent d'affirmer qu'il y a eu réaction cependant il nous reste à confirmer la nature des produits obtenus par les méthodes classiques d'analyse :

a - Mesures des masses moléculaires par tonométrie

b - Etude de la polydispersité par G.P.C (chromatographie sur gel perméable)

c - Caractérisation des produits bromés séquences par analyse élémentaire, Etudes RMN et I . R .

CHAPITRE III ANALYSES EXPERIMENTALES

I TONOMETRIE

I . 1 PRINCIPE DE LA METHODE

En solution diluée et pour un soluté non volatil, la pression de vapeur, P_1 est reliée à celle, P_1^0 , du solvant pur par la relation :

$$\Delta \mu_1 = RT \log \frac{P_1}{P_1^0} \quad (1)$$

l'expression du potentiel chimique de mélange du solvant dans les solutions diluées, peut s'écrire d'après la relation de FLORY - HUGGINS (5).

$$\Delta \mu_1 = RT \log \left(1 - \frac{V_1}{M_2} C_2 \right) \quad (2)$$

$\Delta \mu_1$ = Potentiel chimique

V_1 = Volume molaire du solvant

M_2 = Masse moléculaire du soluté

C_2 = Concentration de la solution en g/ml

Ce qui donne en identifiant les 2 relations : $\frac{P_1}{P_1^0} = 1 - \frac{V_1}{M_2} C_2$

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{V_1}{M_2} C_2 \quad (3)$$

P représentant l'abaissement de pression de vapeur .

Si la concentration est maintenant exprimée en gramme par 1000 g de solvant la formule ci dessus (3) devient :

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{M_1}{1000} \cdot \frac{C W}{M_2}$$

$$\text{soit } M_2 = \bar{M}_n = \frac{M_1 \cdot P_1^0}{1000 \left(\frac{\Delta P}{C W} \right)_0} \quad (4)$$

M_1 = Masse de solvant utilisée

Ce pendant les méthodes de mesure directe de la pression de vapeur sont expérimentalement très difficiles lorsque l'on a à faire à des solutions macromoléculaires. Par contre, on peut employer la méthode thermoélectrique.

METHODE THERMOELECTRIQUE

Cette méthode est fondée sur la mesure de l'augmentation de température résultant de la différence de vitesse de condensation du solvant dans une solution et dans le solvant pur, maintenus tous deux dans une atmosphère constituée par la vapeur du solvant. Si l'on fait l'hypothèse importante que l'augmentation de température, ΔT , est proportionnelle à la différence de potentiel chimique du solvant dans la solution et le solvant pur, alors, on peut obtenir une détermination de la masse moléculaire moyenne en nombre du soluté. En effet, si T est la température de l'enceinte, et H_v la chaleur molaire latente de vaporisation du solvant à cette température on a :

$$\Delta T = \frac{T}{H_v} \Delta \mu_1 \quad (5)$$

$$\Delta \mu_1 = RT \log \left(1 - \frac{v_1}{M_2} C_2 \right)$$

Pour une solution diluée, $\frac{v_1}{M_2} C_2$ est petit et le logarithme peut être développé en série :

$$\Delta \mu_1 = - RT \left(\frac{C_2 v_1}{M_2} + \frac{v_1^2 C_2^2}{2 M_2^2} + \dots \right)$$

en considérant que $\Delta \mu_1 = - RT \frac{C_2 v_1}{M_2}$ (on néglige les autres termes)

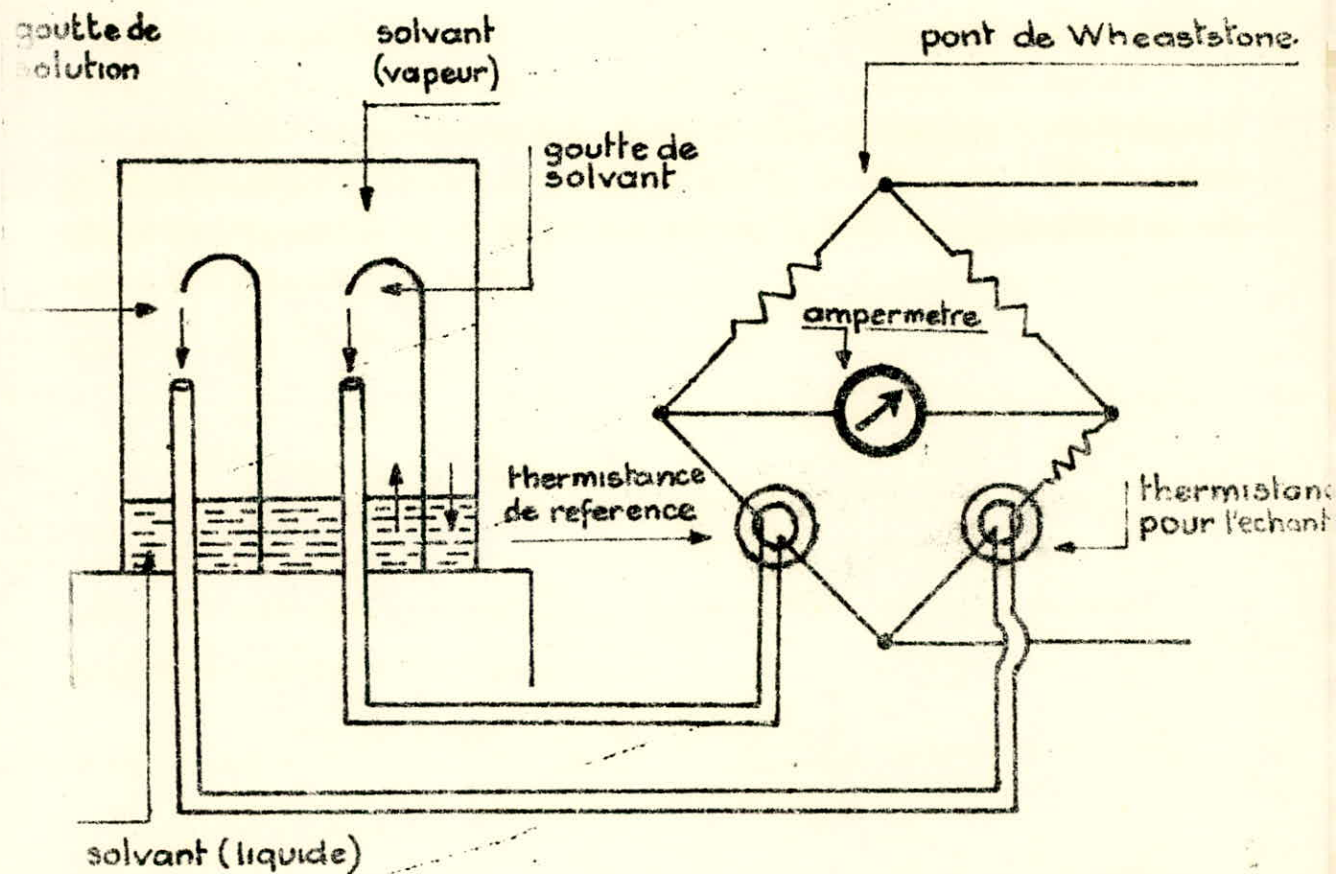
La relation (5) devient $\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_v 10^3} \frac{C_w M_1}{M_2}$

C_w = Concentration de soluté en g / 1000 g de solvant .
Soit pour la masse moléculaire $\bar{M}_n = M_2 = \frac{RT^2 M_1}{10^3 \Delta H_v} \times \frac{1}{\left(\frac{\Delta T}{C_w}\right)_0}$ (6)

Dans l'appareil utilisé (PERKIN - ELMER Modèle 115 Voir schéma) l'augmentation de température est traduite en variation de résistance ΔR , à l'aide de thermistance, on a :

$$\Delta R = q T$$

... / ...



— Diagramme de fonctionnement du tonometre —
 (PERKIN-ELMER Modele 115)

q = facteur caractéristique des thermistances

$$\text{d'où } \bar{m} = \frac{q \cdot R \cdot T^2 M_1}{10^3 \cdot \Delta H_v} \left(\frac{\Delta R}{C_w} \right)_0 = K \frac{1}{\left(\frac{\Delta R}{C_w} \right)_0}$$

- La quantité $K = \frac{qRT^2 M_1}{10^3 \cdot H_v}$ figurant dans la formule ci-dessus, peut être déterminée expérimentalement à l'aide d'une substance de référence de masse moléculaire connue .

I . 2 Mode opératoire

- A l'aide de seringues, on dépose sur l'une des thermistances, une goutte de solution, et sur l'autre, une goutte de solvant pur .

Lorsque l'équilibre thermique est atteint (environ 10 minutes)

on mesure la différence de résistance, ΔR , qui s'établit.

on a utilisé comme solvant pur le benzène .

Température réglée = 40°C

- Pour déterminer la valeur de K on étalonne l'appareil à l'aide d'une solution de benzile (soluté) dans le benzène

Masse moléculaire du Benzile = 210 g

On prépare 4 à 5 solutions de concentrations différentes, on mesure les ΔR correspondants .

On trace le graphe $\Delta R = f (C \text{ mole/litre})$ qui est une droite passant par l'origine (Voir graphe 1 et 3). La pente de cette droite est égale à la valeur de K .

Notons que la valeur de K varie suivant la température ambiante généralement 20.000 (K < 25000 .

Pour cela l'appareil est étalonné chaque fois que l'on manipule .

- Pour déterminer la valeur de $\left(\frac{\Delta R}{C} \right)_0$ pour un soluté donné, on prépare une solution mère de soluté dans le benzène, de concentration connue avec laquelle on fait des dilutions pour avoir différentes concentrations .

A chaque concentration ci on mesure la difference de résistance ΔR_i correspondante .

On trace la courbe $\frac{\Delta R}{C} = f(C)$ qui est droite (voir graphe 4 et 2) l'extrapolation de cette dernière nous donne la valeur de $\frac{\Delta R}{C}$ quand $C \rightarrow 0$.

Vérification des unités.

Pour calculer K on trace la graphe $\Delta R = f(C)$ avec C exprimée en mole /litre on a :

$$(K) = \frac{(\Delta R)'}{(C)} \Rightarrow (K) = \frac{\text{Ohm}}{\text{mole /litre}}$$

$$(K) = \Omega \cdot \text{l/mole}$$

- Pour calculer $\frac{(\Delta R)}{(C) \circ}$, on trace le graphe $\Delta R = f\left(\frac{\Delta R}{C}\right)$ avec c exprimée en g/l .

$$\bar{M}_n = \frac{K}{\frac{\Delta R}{(C) \circ}} \Rightarrow (\bar{M}_n) = \left(\frac{K}{(\Delta R)}\right) (C) = \frac{\Omega \cdot \text{l}}{\text{mole}} \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \Omega}$$

$$(\bar{M}_n) = \text{g / mole}$$

I. 3 Résultats obtenus

Pour chaque polymère (tétramère et polystyrène) fonctionnalisés nous avons mesuré sa masse moléculaire et la masse moléculaire du polymère, désactivé par le methanol, à partir du quel il est issue .

I.3.1 Polystyrènes

Etalonnage de l'appareil

Solution mère de benzile de 0,0735 gr pour 50cc de benzène (710³ mole, litre) à partir de la quelle on fait des dilutions :-

| Solution | ΔR | $10^3 \times C$ mole/litre | |
|----------|------------|----------------------------|---|
| 2/10 | 27 | 1,4 | On trace $\Delta R = f(C)$ |
| 4/10 | 59 | 2,8 | La pente $K = \frac{154}{7 \cdot 10^{-3}} = 22,000$ |
| 6/10 | 92 | 4,2 | |
| 8/10 | 125 | 5,6 | $K = 22,000$ |
| 10/10 | 154 | 7 | |

N°1 P H

Solution mère de 14,4 g/l de P H dans le benzène

| Solution | ΔR | C(g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | |
|----------|------------|--------|----------------------|--|
| 2/10 | 22 | 2,88 | 7,64 | On trace la courbe $\frac{\Delta R}{C} = f(C)$ |
| 4/10 | 46 | 5,76 | 7,98 | l'extrapolation de droite nous |
| 6/10 | 71 | 8,64 | 8,22 | donne $\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\Delta R}{C} = 7,7$ |
| 8/10 | 95 | 11,52 | 8,25 | $\bar{M}_n = \frac{K}{(\frac{\Delta R}{C})_0} = \frac{22,000}{7,7} = 2857$ |
| 10/10 | 119 | 14,4 | 8,26 | $\bar{M}_n = 2857 \text{ gr}$ |

N°1 P B r

Solution mère 14 g/l de produit

| Solution | ΔR | C(g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | |
|----------|------------|--------|----------------------|---|
| 2/10 | 14 | 2,8 | 5 | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 5,1$ |
| 4/10 | 32 | 5,6 | 5,71 | $\bar{M}_n = \frac{22,000}{5,1} = 4313$ |
| 6/10 | 52 | 8,4 | 6,2 | |
| 8/10 | 71 | 11,2 | 6,34 | $\bar{M}_n = 4313 \text{ g}$ |
| 10/10 | 91 | 14 | 6,5 | |

N° 2 P H

| Solution | ΔR | C(g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | |
|----------|------------|--------|----------------------|---|
| 2/10 | 22 | 2,8 | 7,86 | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 7,8$ |
| 4/10 | 44 | 5,6 | 7,86 | $\bar{M}_n = \frac{22,000}{7,8} = 2820$ |
| 6/10 | 67 | 8,4 | 7,97 | |
| 8/10 | 90 | 11,2 | 8,03 | $\bar{M}_n = 2820 \text{ g}$ |
| 10/10 | 112 | 14 | 8 | |

N° 2 P - (CH₂)₅ - Br

Solution mère de 15,05 gr / l

| Solution | ΔR | C (g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 7,43$ |
|----------|------------|---------|----------------------|--|
| 2/10 | 23 | 3,01 | 7,64 | $\bar{M}_n = \frac{22,000}{7,43} = 2960$ |
| 4/10 | 47 | 6,02 | 7,8 | |
| 6/10 | 73 | 0,03 | 8,1 | $\bar{M}_n = \underline{\underline{2960}} \text{ g}$ |
| 8/10 | 100 | 12,04 | 8,3 | |
| 10/10 | 127 | 15,05 | 8,44 | |

N° 3 P H

Solution mère de 10 g/l

| Solution | ΔR | C (g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 7,4$ |
|----------|------------|---------|----------------------|--|
| 2/10 | 15 | 2 | 7,5 | $\bar{M}_n = \frac{22,000}{7,43} = 2972$ |
| 4/10 | 31 | 4 | 7,75 | |
| 6/10 | 48 | 6 | 8 | $\bar{M}_n = \underline{\underline{2972}} \text{ g}$ |
| 8/10 | 65 | 8 | 8,12 | |
| 10/10 | 83 | 10 | 8,3 | |

N° 3 P - \emptyset Br

Solution mère de 10,88 g/l

| Solution | ΔR | C (g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 7$ |
|----------|------------|---------|----------------------|--|
| 2/10 | 16 | 2,17 | 7,37 | $\bar{M}_n = \frac{22,000}{7} = 3142$ |
| 4/10 | 33 | 4,25 | 7,76 | |
| 6/10 | 57 | 6,53 | 8,73 | $\bar{M}_n = \underline{\underline{3142}} \text{ g}$ |
| 8/10 | 82 | 8,7 | 9,42 | |
| 10/10 | 105 | 10,88 | 9,65 | |

N°4 P H

Solution mère de 12 g/l

| solution | ΔR | C (g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 9,12$ |
|----------|------------|---------|----------------------|---|
| 2/10 | 22,5 | 2,4 | 9,37 | $\bar{Mn} = \frac{22 \cdot 000}{9,12} = 2412$ |
| 4/10 | 45 | 4,8 | 9,37 | |
| 6/10 | 68 | 7,2 | 9,44 | $\bar{Mn} = 2412 \text{ g}$ |
| 8/10 | 92 | 9,6 | 9,58 | |
| 10/10 | 117 | 12 | 9,75 | |

N°4 P (CH₂)₁₀ Br

Solution mère de 12 g/l

| Solution | ΔR | C (g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 9$ |
|----------|------------|---------|----------------------|--------------------------------------|
| 2/10 | 23 | 2,4 | 9,58 | $\bar{Mn} = \frac{22,000}{9} = 2444$ |
| 4/10 | 49 | 4,8 | 10,21 | |
| 6/10 | 77 | 7,2 | 10,7 | $\bar{Mn} = 2444 \text{ g}$ |
| 8/10 | 108 | 9,6 | 11,25 | |
| 10/10 | 139 | 12 | 11,58 | |

N°5 P H

Solution mère de 12 (g/l)

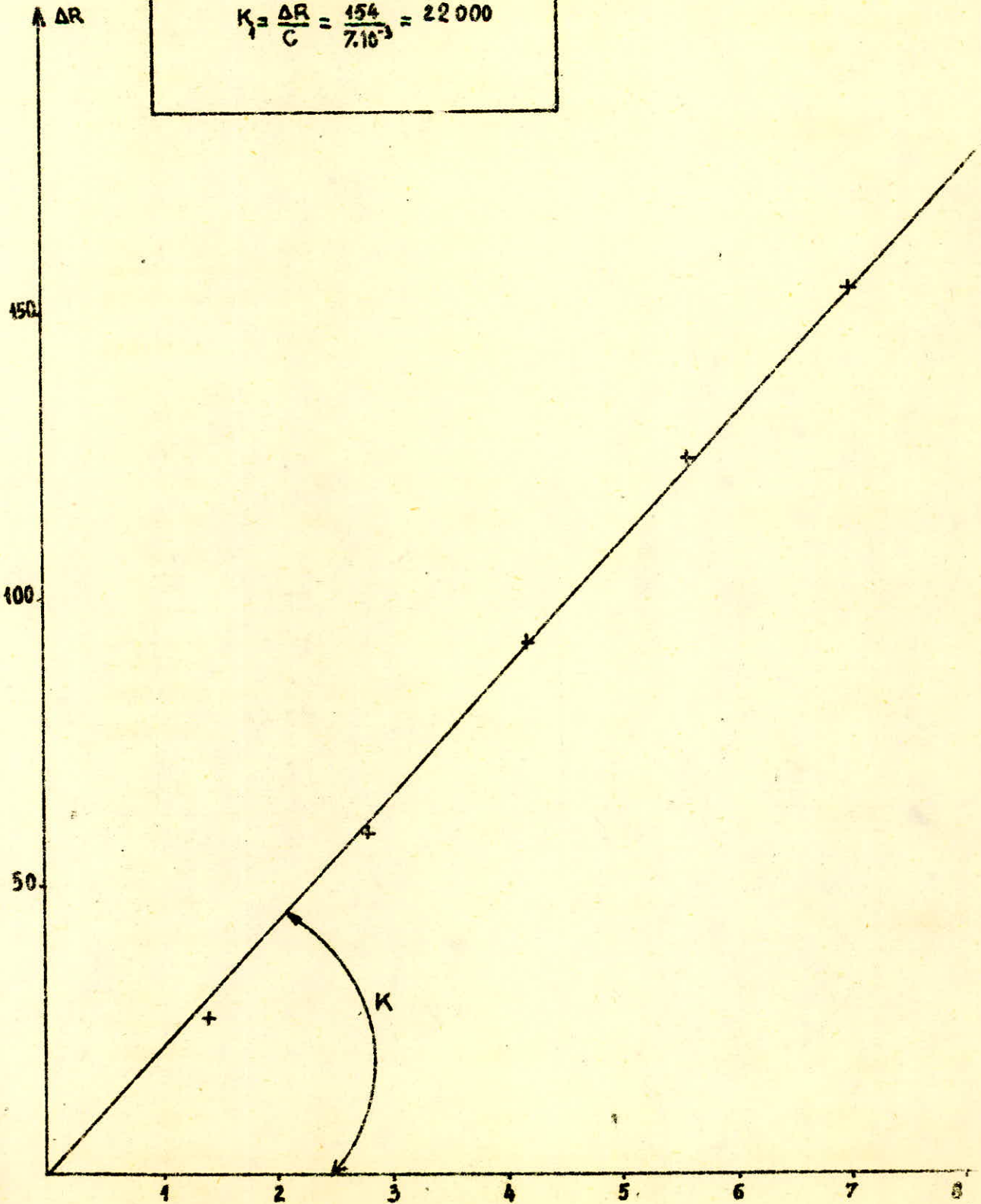
| Solution | ΔR | C (G/L) | $\frac{\Delta R}{C}$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 7$ |
|----------|------------|---------|----------------------|--------------------------------------|
| 2/10 | 17 | 2,4 | 7,08 | $\bar{Mn} = \frac{22,000}{7} = 3142$ |
| 4/10 | 35 | 4,8 | 7,3 | |
| 6/10 | 57 | 7,2 | 7,91 | $\bar{Mn} = 3142 \text{ g}$ |
| 8/10 | 76 | 9,6 | 7,91 | |
| 10/10 | 96 | 12 | 8 | |

N°5 P⁺Li⁺ → Br-O-Cl

| solution | ΔR | C (g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 6,06$ |
|----------|------------|---------|----------------------|---|
| 2/10 | 15 | 2,4 | 6,25 | $\bar{Mn} = \frac{22,000}{6,06} = 3630$ |
| 4/10 | 31 | 4,8 | 6,46 | |
| 6/10 | 48 | 7,2 | 6,65 | $\bar{Mn} = 3630 \text{ g}$ |
| 8/10 | 66 | 9,6 | 6,87 | |
| 10/10 | 84 | 12 | 7 | |

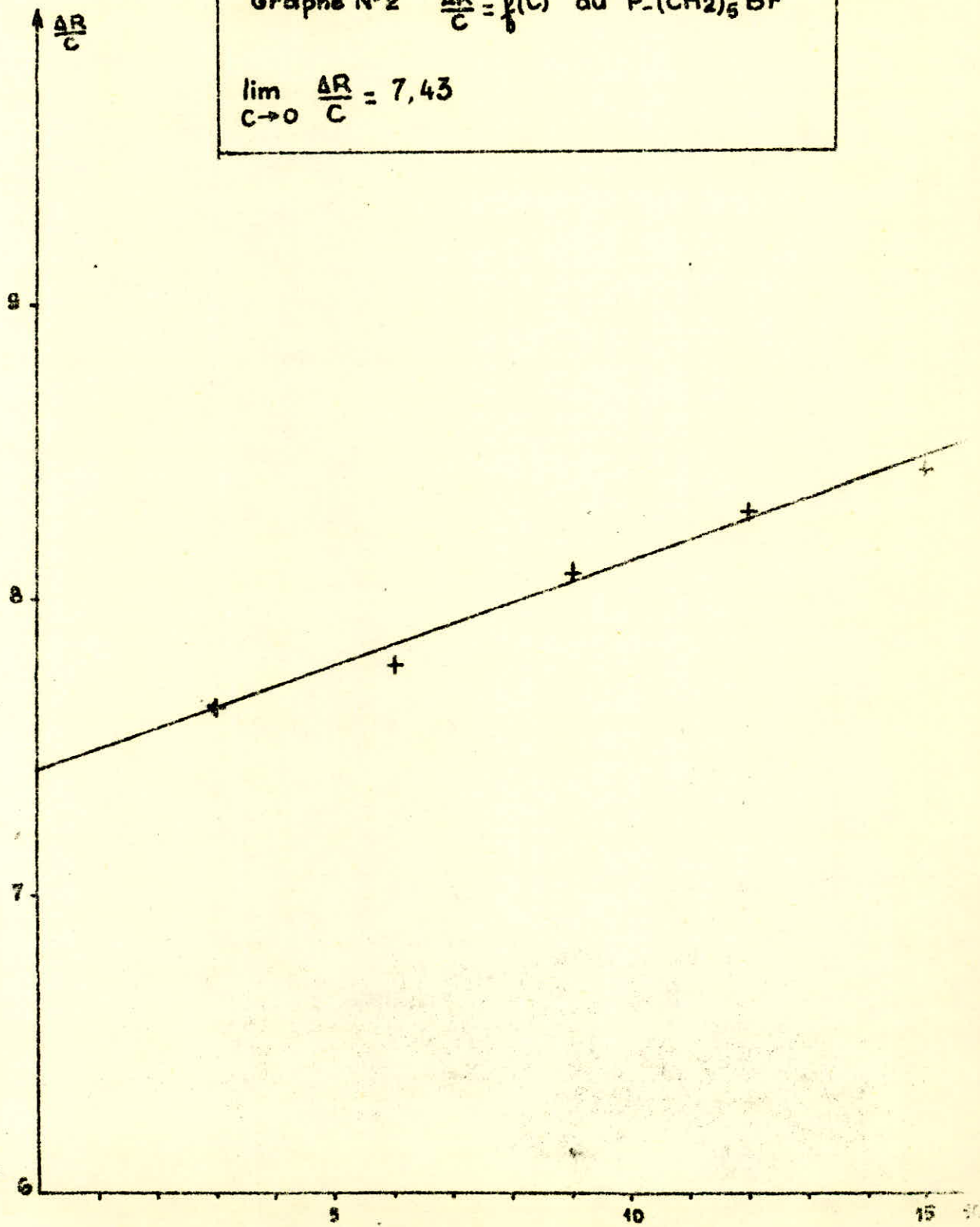
Graph: 1

$$K_1 = \frac{\Delta R}{C} = \frac{154}{7 \cdot 10^{-3}} = 22000$$



Graphe N°2 $\frac{\Delta R}{C} = f(C)$ du P-(CH₂)₅Br

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\Delta R}{C} = 7,43$$




| | Produits | M _{th} (g) | M _{exp} (g) | ΔM (g) | ΔM _{th} (g) | ΔM _{exp} (g) |
|---|--|--------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|--------------------------|
| 1 | PH | 2889 | 2857 | -32 | 79 | 1456 |
| | PBr | 2968 | 4313 | | | |
| 2 | PH | 2708 | 2820 | +112 | 149 | 140 |
| | P(CH ₂) ₅ Br | 2857 | 2960 | | | |
| 3 | PH | 2766 | 2972 | +206 | 155 | 170 |
| | P-  -Br | 2921 | 3142 | | | |
| 4 | PH | 2826 | 2412 | -414 | 219 | 32 |
| | P-(CH ₂) ₁₀ -Br | 3045 | 2444 | | | |
| 5 | PH | 2826 | 3142 | +316 | 155 (φ-Br) | 488 |
| | P ⁻ Li ⁺ + C ₆ H ₄ BrCl | 2981 (φBr) 2936 (φCl) | 3630 | | | |

Tableau V

M_{th}: Masse théorique calculée

M_{exp}: Masse expérimentale

ΔM_{th}: différence des masses théoriques entre le PH et son homologue fonctionnel

ΔM_{exp}: " " " expérimentales " " et " " "

ΔM = M_{exp} - M_{th} pour un même produit.

I . 3 . 2 Tétramères

Etalonnage de l'appareil

- On utilise une solution mère de benzile 0,073 gr/ 50cc de benzène, à partir de cette solution on fait des dilutions .

| Solution | ΔR | $10^3 XC$ (mole/l) | |
|----------|------------|--------------------|---|
| 2/10 | 28 | 1,4 | On trace le graphe $\Delta R = f(C)$ (Voir graphe III) la pente de la droite $K \frac{150}{7,510^{-3}} = 20.000$ |
| 4/10 | 57 | 2,8 | |
| 6/10 | 84 | 4,2 | |
| 8/10 | 112 | 5,6 | |
| 10/10 | 141 | 7 | |

$K = 20,000$

N°1 H - χ_4 - H

Solution mère de 2g/l

| Solution | ΔR | C(g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | |
|----------|------------|--------|----------------------|--|
| 2/10 | 15,5 | 0,4 | 38,75 | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 38,65$ |
| 4/10 | 31,5 | 0,8 | 39,37 | |
| 6/10 | 48 | 1,2 | 40 | $\bar{M}_n = \frac{20,000}{38,65} = 517$ |
| 8/10 | 64,5 | 1,6 | 40,31 | |
| 10/10 | 81 | 2 | 40,5 | <u>$\bar{M}_n = 517$</u> |

N°1 Br - χ_4 - Br

Solution mère de 4,194 g/l

| solution | ΔR | C (g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | |
|----------|------------|---------|----------------------|---|
| 2/10 | 14 | 0,8388 | 16,69 | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 16,55$ |
| 4/10 | 29 | 1,6776 | 17,28 | |
| 6/10 | 44,5 | 2,5164 | 17,68 | $\bar{M}_n = \frac{20,000}{16,55} = 1208$ |
| 8/10 | 60 | 3,3552 | 17,88 | |
| 10/10 | 76 | 4,194 | 18,12 | <u>$\bar{M}_n = 1208$</u> |

N° 2 H - $\frac{\alpha}{4}$ - H

Solution mère de 4,184 g/l

| Solution | ΔR | C (g/l) | $\frac{\Delta R}{C}$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 41,8$ |
|----------|------------|---------|----------------------|---|
| 2/10 | 35 | 0,8368 | 41,82 | $\bar{M}_n = \frac{20,000}{41,8} = 478$ |
| 4/10 | 73 | 1,6736 | 43,61 | |
| 6/10 | 110 | 2,5104 | 43,82 | $\bar{M}_n = 478$ |
| 8/10 | 147 | 3,3472 | 43,92 | |
| 10/10 | 186 | 4,184 | 44,45 | |

N° 2 Br - (CH₂)₅ - $\frac{\alpha}{4}$ - (CH₂)₅ - Br

Solution mère de 5 g/l

| Solution | ΔR | C (g/l) | $\Delta R/C$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 20,7$ |
|----------|------------|---------|--------------|---|
| 2/10 | 21 | 1 | 21 | $\bar{M}_n = \frac{20,000}{20,7} = 966$ |
| 4/10 | 42,5 | 2 | 21,25 | |
| 6/10 | 65 | 3 | 21,66 | $\bar{M}_n = 966$ |
| 8/10 | 88 | 4 | 22 | |
| 10/10 | 111 | 5 | 22,2 | |

N° 3 H - $\frac{\alpha}{4}$ - H

Solution mère de 2,956 g/l

| Solution | ΔR | C (g/l) | $(\frac{\Delta R}{C})$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 38,5$ |
|----------|------------|---------|------------------------|---|
| 2/10 | 23 | 0,5912 | 38,90 | $\bar{M}_n = \frac{20,000}{38,5} = 519$ |
| 4/10 | 47 | 1,1824 | 39,75 | |
| 6/10 | 71 | 1,7796 | 40,03 | $\bar{M}_n = 519$ |
| 8/10 | 96 | 2,3648 | 40,59 | |
| 10/10 | 122 | 2,956 | 41,27 | |

N° 3 Br - ϕ - ϕ_4 - ϕ Br

Solution mère de 4,8 g/l

| Solution | ΔR | C (g/l) | $\Delta R/C$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 18,25$ |
|----------|------------|---------|--------------|---|
| 2/10 | 17 | 0,96 | 17,7 | $\bar{M}_n = \frac{20,000}{18,25} = 1095$ |
| 4/10 | 35 | 1,92 | 18,23 | |
| 6/10 | 53 | 2,88 | 18,40 | |
| 8/10 | 70 | 3,84 | 18,23 | |
| 10/10 | 88 | 4,8 | 18,33 | |

$\bar{M}_n = \underline{\underline{1095}}$

N° 4 H - ϕ_4 - H

solution mère de 3,412 g/l

| solution | ΔR | C (g/l) | $\Delta R/C$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 38,95$ |
|----------|------------|---------|--------------|--|
| 2/10 | 27 | 0,6824 | 39,56 | $\bar{M}_n = \frac{20,000}{38,95} = 513$ |
| 4/10 | 55 | 1,3648 | 40,3 | |
| 6/10 | 84 | 2,0472 | 41,03 | |
| 8/10 | 114 | 2,7296 | 41,76 | |
| 10/10 | 144 | 3,412 | 42,20 | |

$\bar{M}_n = \underline{\underline{513}}$

N° 4 Br - $(CH_2)_{10}$ - ϕ_4 - $(CH_2)_{10}$ Br

Solution mère de 4,348 g/l


| Solution | ΔR | C (g/l) | $(\frac{\Delta R}{C})_0$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 38,25$ |
|----------|------------|---------|--------------------------|--|
| 2/10 | 34 | 0,8696 | 39 | $\bar{M}_n = \frac{20,000}{38,25} = 522$ |
| 4/10 | 69,5 | 1,7392 | 39,96 | |
| 6/10 | 106 | 2,6068 | 40,63 | |
| 8/10 | 144 | 3,4784 | 41,4 | |
| 10/10 | 182 | 4,348 | 41,65 | |

$\bar{M}_n = \underline{\underline{522}}$

N°5 H - $\frac{\alpha}{4}$ - H

Solution mère de 2,832 gr/l

| Solution | ΔR | C (g/l) | $\Delta R/C$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 37,8$ |
|----------|------------|---------|--------------|---|
| 2/10 | 21,5 | 0,5664 | 37,98 | $\bar{M}_n = \frac{20,000}{37,8} = 529$ |
| 4/10 | 43 | 1,1328 | 38,05 | |
| 6/10 | 65 | 1,6992 | 38,25 | $\bar{M}_n = \underline{\underline{529}}$ |
| 8/10 | 88 | 2,2656 | 38,85 | |
| 10/10 | 111 | 2,832 | 39,18 | |

N°5 Na[⊕] $\frac{\alpha}{4}$ Na[⊕] + Br -  - Cl

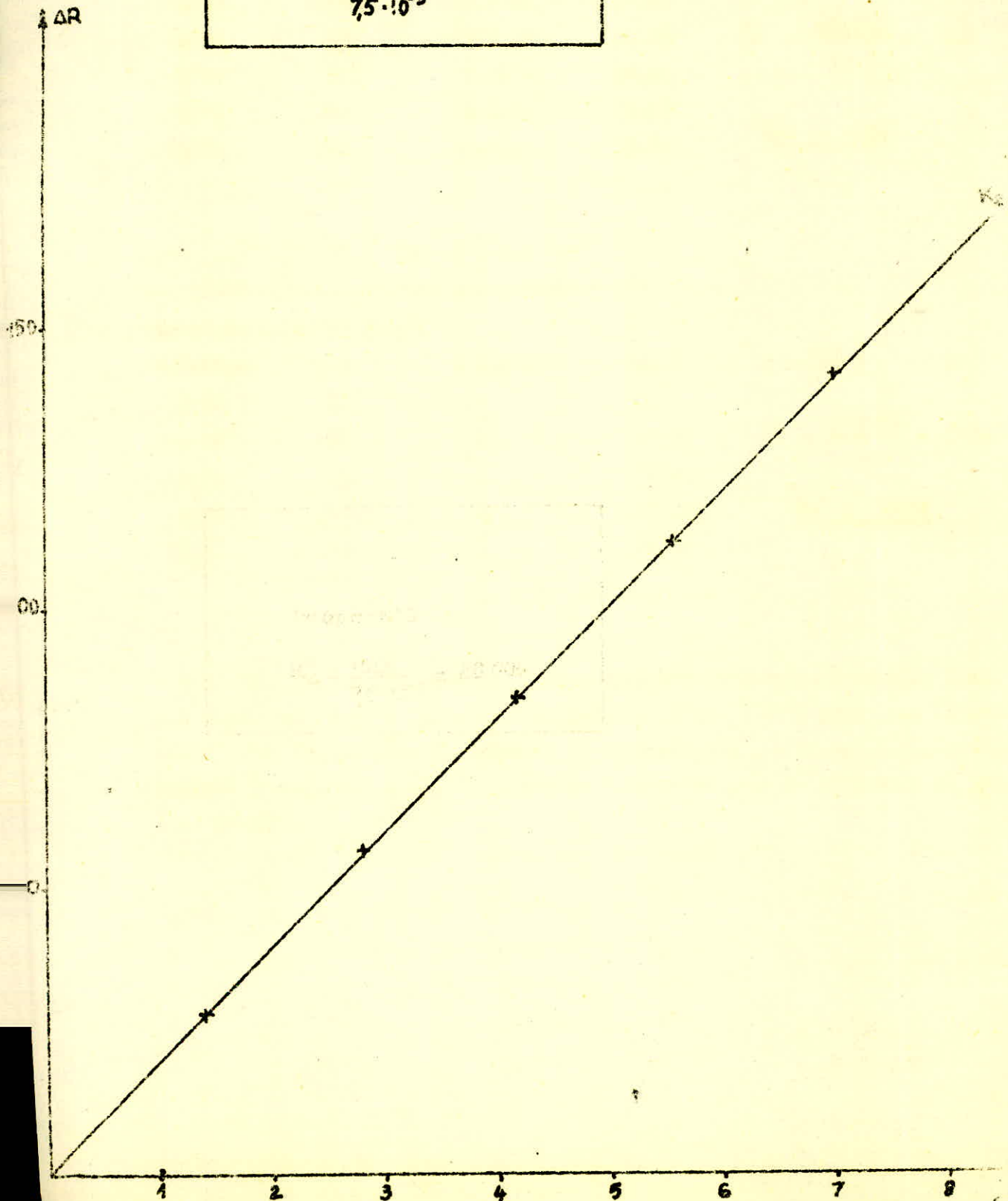
Solution mère de 5 g/l

| solution | ΔR | C (g/l) | $\Delta R/C$ | $(\frac{\Delta R}{C})_0 = 17$ |
|----------|------------|---------|--------------|--|
| 2/10 | 17 | 1 | 17 | $\bar{M}_n = \frac{20,000}{17} = 1176$ |
| 4/10 | 35 | 2 | 17,5 | |
| 6/10 | 53 | 3 | 17,66 | $\bar{M}_n = \underline{\underline{1176}}$ |
| 8/10 | 71 | 4 | 17,75 | |
| 10/10 | 89 | 5 | 17,8 | |

- Ces différentes valeurs de Masses moléculaires sont résumées dans les tableaux (5) pour les polystyrènes et (6) pour les tétramères avec les écarts de masses, expérimentales et théoriques, que l'on observe lorsqu'on passe du polymère désactivé par le méthanol ou polymère halogéné .

Graphe N°3

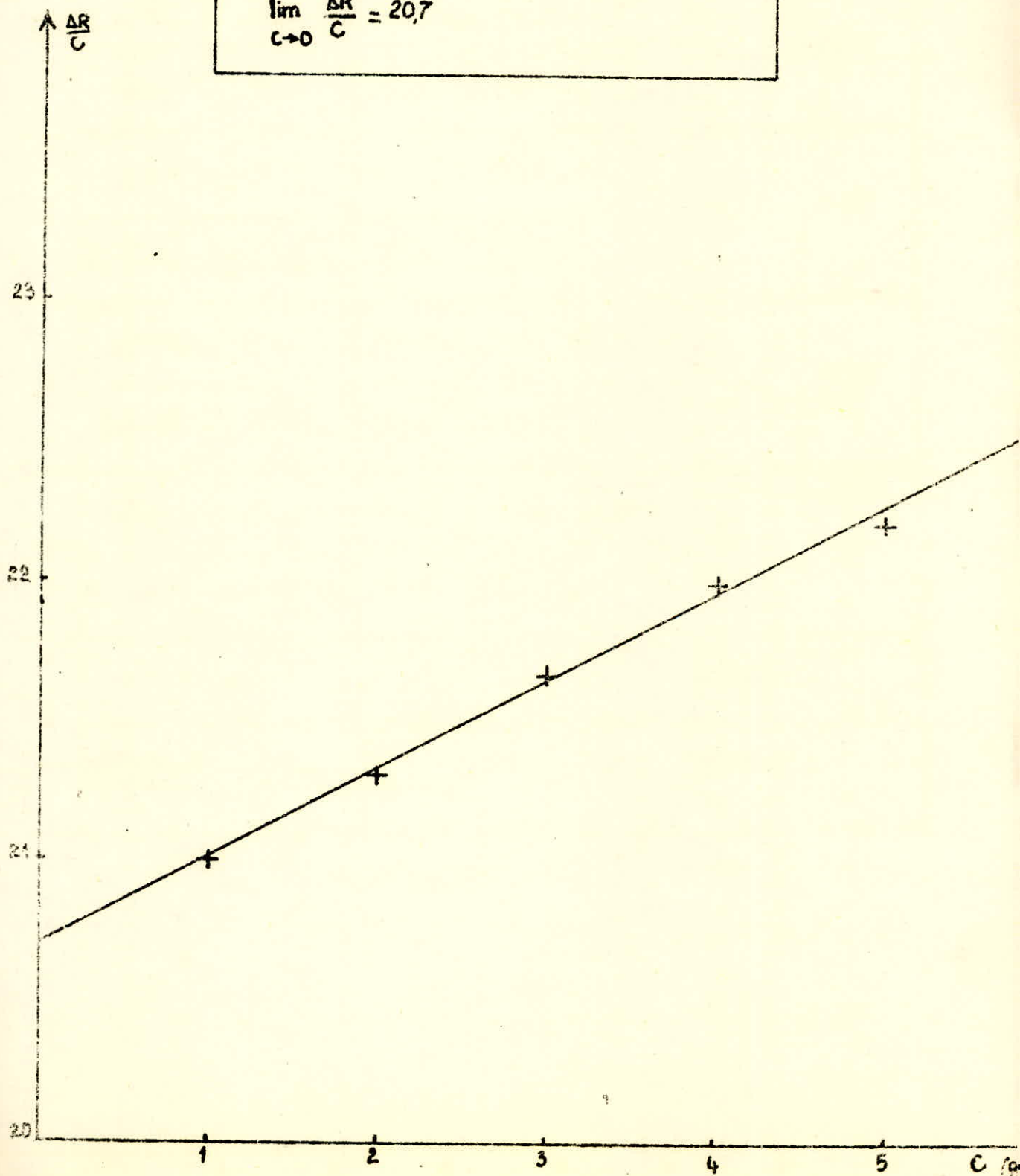
$$K_2 = \frac{150}{7,5 \cdot 10^{-3}} = 20\ 000$$



Graphe N°4

$$\frac{\Delta R}{C} = f(C) \text{ du } \text{Br}(\text{CH}_2)_5-\alpha_4-(\text{CH}_2)_5\text{Br}$$

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\Delta R}{C} = 20,7$$



| Produits | | M_{th} (g) | M_{exp} (g) | ΔM (g) | ΔM_{th} (g) | ΔM_{exp} (g) |
|----------|---|--|------------------|-------------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | $H-\alpha_4-H$ | 474 | 517 | +43 | 158 | 691 |
| | $Br-\alpha_4-Br$ | 632 | 1208 | | | |
| 2 | $H-\alpha_4-H$ | 474 | 478 | +4 | 298 | 488 |
| | $Br-(CH_2)_5-\alpha_4-(CH_2)_5-Br$ | 772 | 966 | | | |
| 3 | $H-\alpha_4-H$ | 474 | 519 | +45 | 310 | 576 |
| | $Br-\phi-\alpha_4-\phi-Br$ | 784 | 1095 | | | |
| 4 | $H-\alpha_4-H$ | 474 | 513 | +39 | 438 | 9 |
| | $Br-(CH_2)_{10}-\alpha_4-(CH_2)_{10}-Br$ | 912 | 522 | | | |
| 5 | $H-\alpha_4-H$ | 474 | 529 | +55 | 298(ϕBr) | 647 |
| | $N_3^{\oplus} \alpha_4 N_3^{\oplus} + Cl-\phi-Br_2$ | 772(ϕBr_2) 694(ϕCl) | 1176 | | 220(ϕCl) | |

Tableau VI

I . 4 Interpretation des résultats:

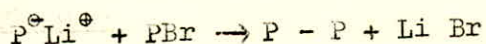
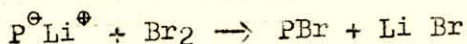
I . 4 . 1 Polystyrènes:

- Les résultats présentés dans le tableau V appellant les commentaires suivants :

* Les polystyrènes que nous avons synthésés ont, aux erreurs expérimentales près, les masses moléculaires souhaitées. On constate bien que les écarts entre la masse théorique et la masse expérimentale varient très peu .

* On constate également qu'il y a eu augmentation de la masse moléculaire lorsque l'on passe du polymère non séquencé au polymère fonctionnalisé (halogéne) et que cette augmentation correspond à la masse moléculaire du produit à séquencer .

* On remarque pour le dérivé bromé PBr que l'on passe de 2857 à 4313 soit une augmentation de masse de 1456 ce résultat peut être expliqué par le fait que nous n'avons pu malgré nos précautions éviter les réactions de duplication du type WURTZ dues aux réactions secondaires :



- Au fur et à mesure que le PBr se forme, il réagit sur le $P^{\ominus}Li^{\oplus}$ pour donner le polymère P - P jusqu'à consommation complète du polymère vivant par PBr et Br_2 : A la fin de la désactivation on aura un mélange de polymère Bromé PBr et de polystyrène P-P (masse moléculaire doublée). En supposant qu'on a 50% de chacune de ces structures, la masse moléculaire moyenne du mélange sera :

$$\bar{M}_n = \frac{2857 \times 2 + 2937}{2} = \frac{5714 + 2937}{2} = 4325 \text{ gr}$$

Ce résultat concorde bien avec celui qu'on a trouvé en tonométrie

$$\bar{M}_n = 4313 \text{ gr}$$

* La réaction N°4, donnant lieu à P - (CH₂)₁₀ - Br, ne semble pas avoir donné des résultats satisfaisants.

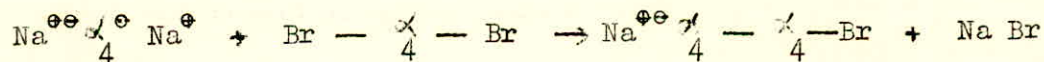
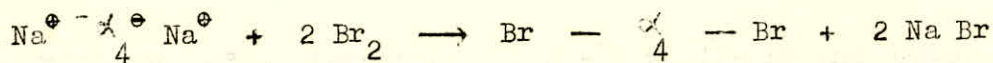
I . 4 . 2 Tétramères

Les résultats présentés dans le tableau VI suscitent les mêmes commentaires que les précédents à savoir que :

* Les tétramères synthétisés ont, aux erreurs expérimentales près, les masses moléculaires attendues .

* Les réactions de séquençages dans l'ensemble donnent les résultats attendus. L'augmentation de masse correspond à la masse du produit à séquencer (double fonctionnalité)

* On remarque un écart plus conséquent (691 au lieu de 158) entre la masse du tétramère et celle de son homologue séquencé Br - X₄ - Br, dans l'expérience N°1, ceci est du vraisemblablement aux réactions de duplication de WURTZ . du Type.



La masse de H $\underset{4}{\text{X}}$ H trouvée expérimentalement est de 517.

Donc la masse de Br - $\underset{4}{\text{X}}$ - $\underset{4}{\text{X}}$ - Br est de 1192 gr .

En supposant qu'on a obtenu que du Br - $\underset{4}{\text{X}}$ - $\underset{4}{\text{X}}$ - Br, cette masse moléculaire (1192gr) concorde bien avec celle qu'on a trouvée expérimentalement (1208 gr).

- * La réaction N°4 (Br - (CH₂)₁₀ - $\underset{4}{\text{X}}$ - (CH₂)₁₀ Br) ne semble pas là non plus avoir donné des résultats positifs .

II Infra - Rouge

- Dans l'analyse Infra - Rouge, on s'intéressera aux vibrations de valence de la liaison C - Br qui se situent dans la zone d'absorption de $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ (6). Nous avons cependant effectué les spectres de nos échantillons dans la gamme $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, à l'aide de pastilles en KBr, pour voir s'il y avait modification dans d'autres régions .

- L'interprétation des résultats s'est révélée difficile et ceci pour 3 raisons : -

* Nous avons constaté dans la plus part des cas qu'en dehors de la zone $650 - 450 \text{ cm}^{-1}$, relatif aux vibrations de valence de la liaison C-Br, les spectres étaient très peu ou pas modifiés .

* Compte tenu des masses moléculaires synthétisés, notamment pour les polystyrènes, le pourcentage en Brome présent étant faible, l'apparition du pic, relatif à la liaison C - Br, sera d'autant plus difficile . Par contre pour les tétramères de masse moléculaire 4 fois plus faible et possédant une fonctionnalité double devraient permettre d'obtenir des spectres plus facilement interprétables.

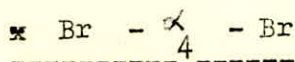
* On peut remarquer enfin que le polystyrène PH comme le tétramère de 1' α - Méthyl styrène $\text{H} - \overset{\alpha}{\underset{4}{\text{C}}} - \text{H}$ ont un pic d'absorption dans la zone $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ (Voir Figure 3,4), ce qui complique l'interprétation Infra - Rouge de nos résultats .

II . 1 Polystyrènes

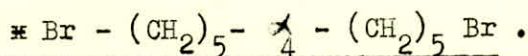
- Pour les échantillons de polystyrène, l'interprétation des spectres s'est avérée impossible dans la zone $600 - 500 \text{ cm}^{-1}$ compte tenu de l'existence d'un pic à 540 cm^{-1} pour le PSH et de la teneur trop faible du Br par rapport au support macromoléculaire .

... / ...

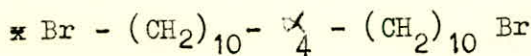
II . 2 Tétramères



On constate sur la figure (4) que l'on obtient un maximum du pic à 560 cm^{-1} alors que sur le tétramère $\text{H} \underset{\text{4}}{\text{X}} \text{H}$ initial le maximum du pic se situe à 540 cm^{-1} . D'autre part on observe des épaulements qui n'existent pas dans le spectres de $\text{H} \underset{\text{4}}{\text{X}} \text{H}$. On peut attribuer cette nouvelle absorption à la vibration de la liaison C - Br .

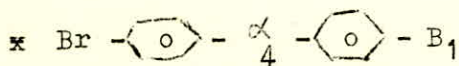


On constate le même déplacement du maximum du pic de 540 ($\text{H} \underset{\text{4}}{\text{X}} \text{H}$) à 560 ($\text{Br} - (\text{CH}_2)_5 - \underset{\text{4}}{\text{X}} - (\text{CH}_2)_5 \text{ Br}$).

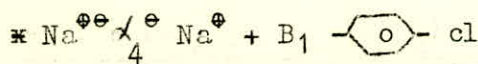


Pour ce produit on remarque, outre le déplacement déjà constaté pour les produits précédents, apparition d'un pic à 640 cm^{-1} (Voir figure 5) Cette bande n'apparaissant pas pour les autres produits ne peut vraisemblablement pas être attribué à la vibration de la liaison C - Br, mais à celle d'une impureté .

Il a été attribué à la vibration de la liaison C - Br, mais à celle d'une impureté .



- Il apparait outre le déplacement déjà cité, un pic à 480 cm^{-1} (Fig 6)



Les spectres n'ayant pas donné de modification dans la zone 800 - 600 cm^{-1} relative aux vibrations de la liaison C - Cl (Fig 7) confirme bien que le chlore a réagi préférentiellement au Brome avec Na^{\oplus} , cette réaction est compatible avec l'électronégativité des 2 éléments (Cl + électronégatif que Br)

- Le déplacement 540 à 560 cm^{-1} confirme bien la présence du Brome.

On remarque également un pic à 480 cm^{-1} .

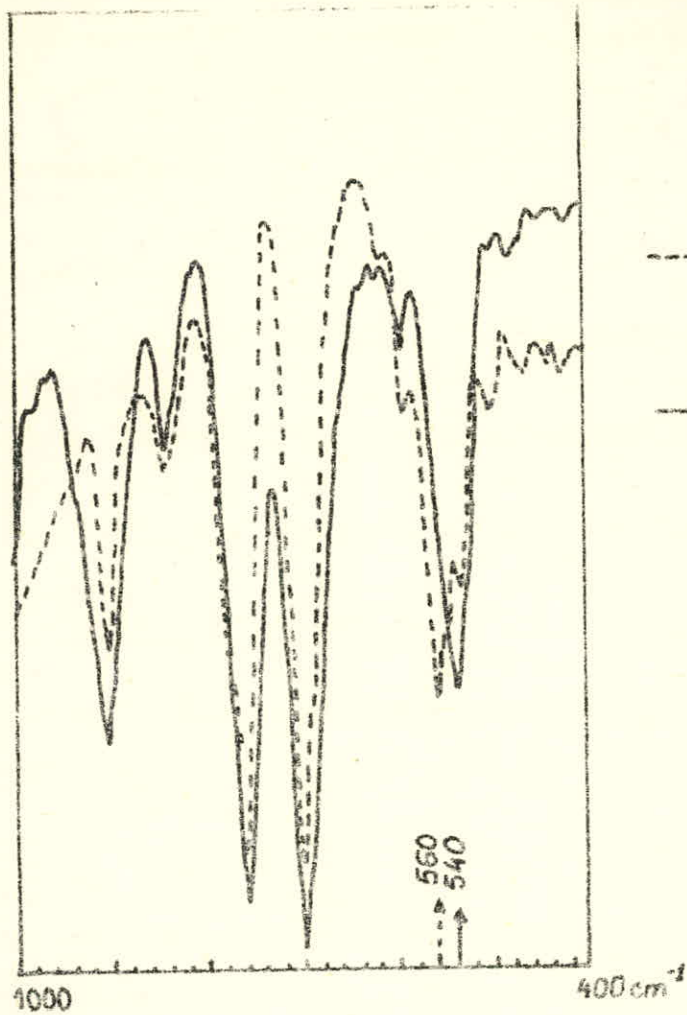


Figure : 4

--- : Spectre du tetrame

Br- α_4 -Br

— : Spectre de H α_4 H

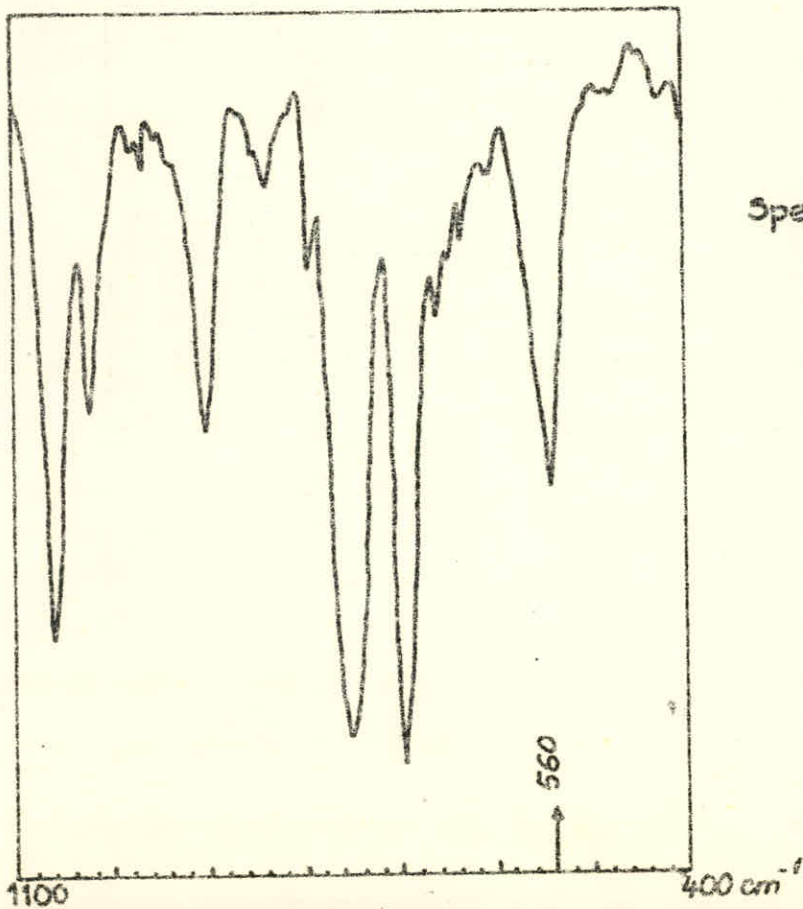


Figure : 3

Spectre d'un Polystyrene

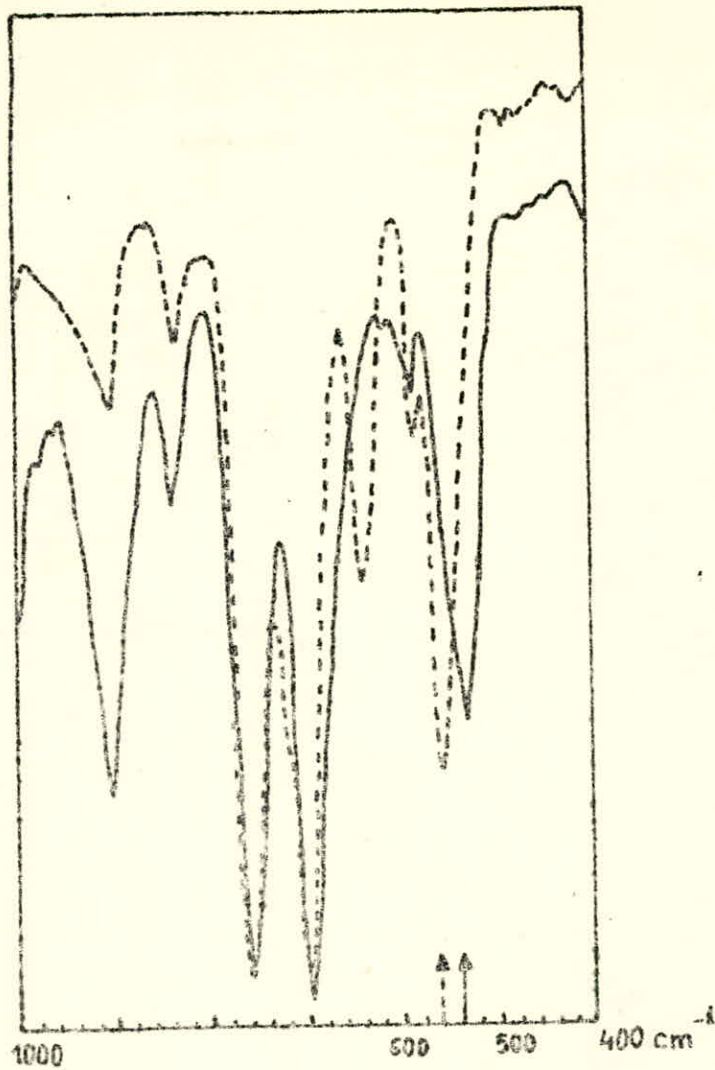
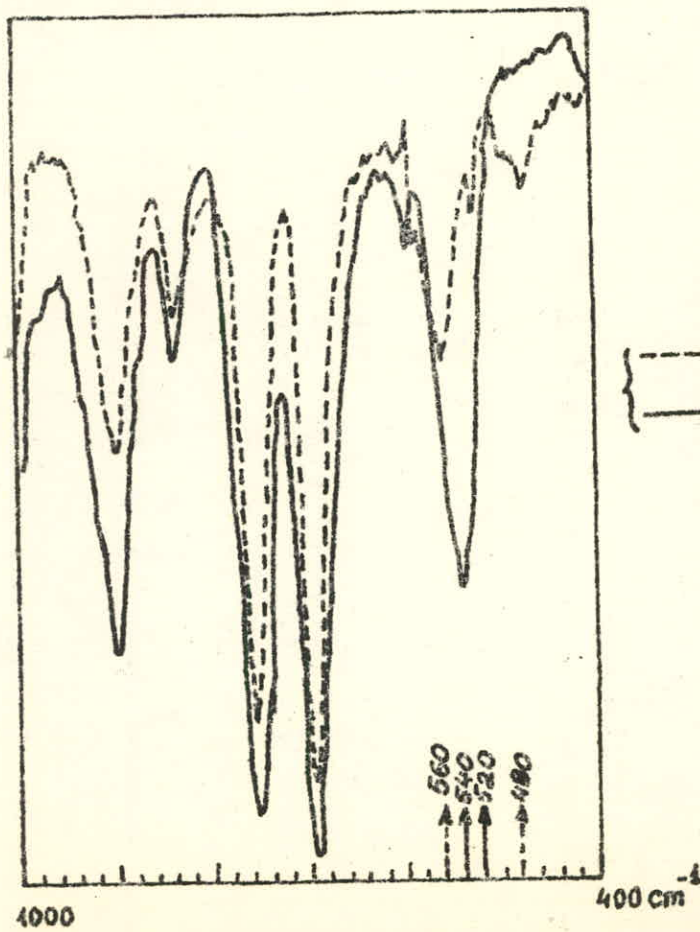
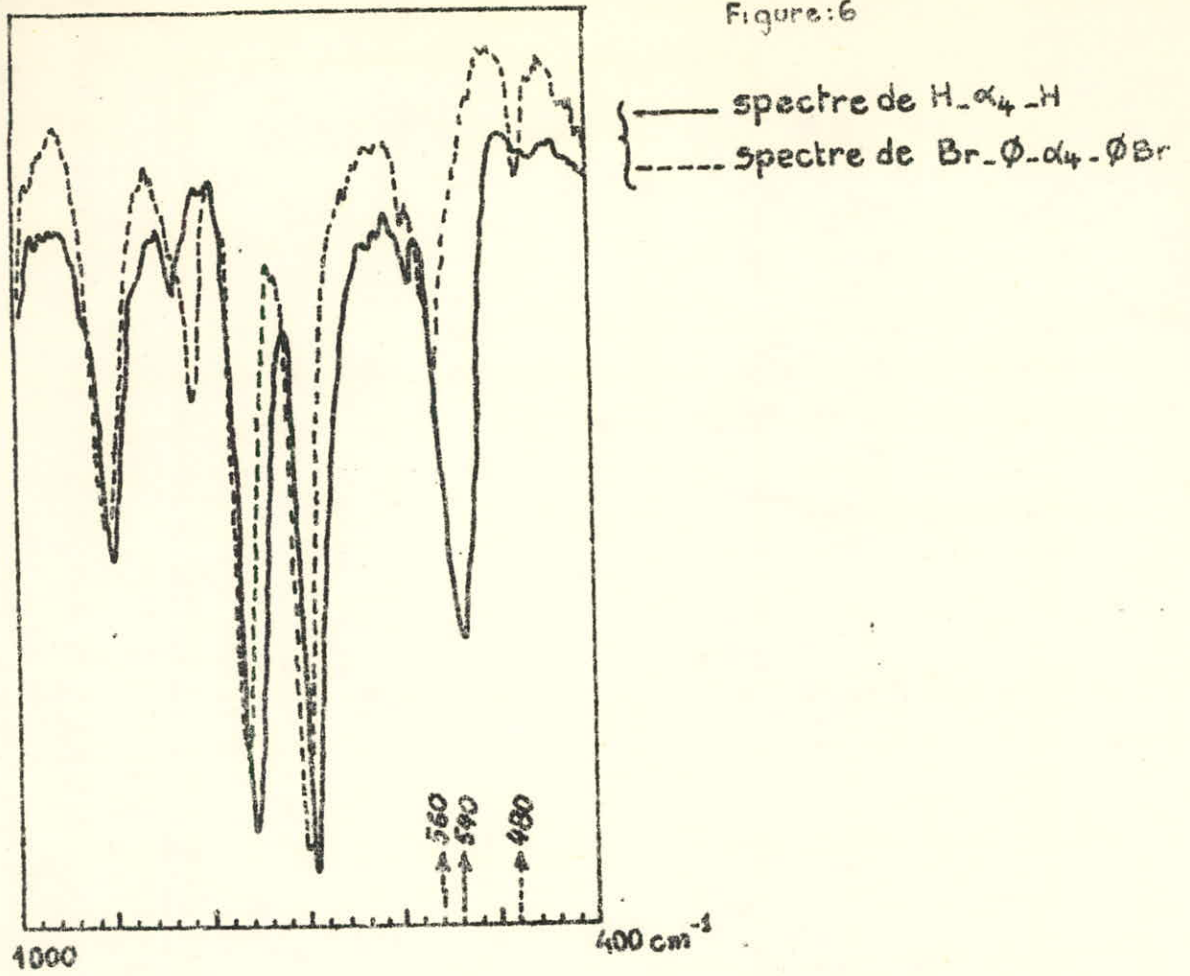


Figure 5

- : Spectre du tétramère H-α₄-H
- - - : Spectre du tétramère Br(CH₂)₄(CH₂)₁₀Br

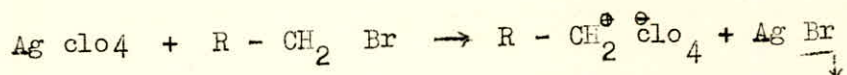
Figure:6



III. 3 Test Chimique

- Compte tenu que les résultats, des analyses élémentaire et spectrométrique RMN ne nous soient pas encore parvenus, il était bon de confirmer nos résultats de tonométrie et d'Infra - Rouge par un test chimique.

- Nous avons envisagé la réaction des perchlorates d'argent sur les dérivés halogénés :



Qui donne lieu à la formation d'un précipité de bromure d'argent qui noircit à la lumière .

La réaction a été conduite en solution dans le toluène qui est à la fois un bon solvant du perchlorate et de nos oligomères .

- Cette réaction nous a permis d'observer dans tous les cas un précipité de Ag Br plus ou moins important, ce qui confirme bien la présence de brome dans nos échantillons .

C O N C L U S I O N

- Ce travail que nous avons effectué, nous permet de tirer les enseignements suivants :

1) La synthèse de l'oligomère support a été réalisé par polymérisation anionique qui est une technique délicate et dont la mise en oeuvre nécessite des conditions de pureté poussés :

- Solvant pur
- Milieu réactionnel aprotique
- Atmosphère inerte d'azote .

Néanmoins, cette méthode nous a permis de réaliser des oligomères troncs de masse moléculaire parfaitement définie, homogènes en composition et isomoléculaires (faible polydispersité .

$$\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n} = 1)$$

2) Un des autres aspects de la polymérisation anionique est la possibilité de fonctionnaliser le polymère vivant synthétisé (possédant un ou deux centres actifs suivant l'amorceur utilisé) par des groupements électrophiles . Cette réaction est possible dans ce cas, car la polymérisation anionique ne possède pas de réactions de terminaison analogues aux réactions de dismutation, de recombinaison ou de transfert que l'on rencontre dans les mécanismes radicalaires ou cationiques .

La réaction de désactivation a été instantanée et se caractérisait par la décoloration des solutions rouges de nos oligomères vivants .

3) Les analyses dans l'ensemble ont confirmé les résultats attendus.

- L'Analyse tonométrique a permis de montrer que les masses moléculaires obtenues étaient proches de celles envisagées .

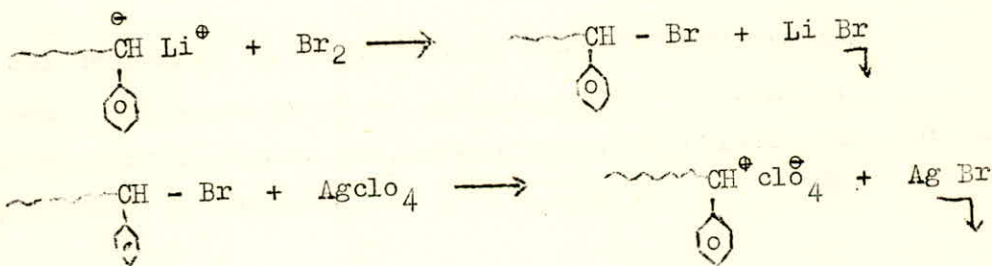
En ce qui concerne les produits séquencés, l'augmentation de masse correspond dans la plupart des cas aux groupes à fixer .
Notons que dans le cas de Br₂ nous n'avons pu éviter les réactions de duplication de WURTZ .

- L'Analyse Infra - Rouge quoique difficile d'interprétation (surtout pour le polystyrène) nous a permis d'observer l'absorption due à la liaison C - Br .

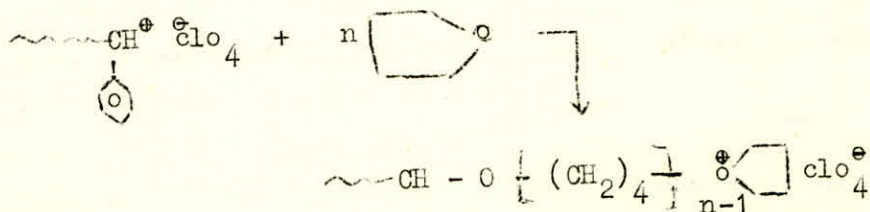
- Le test chimique s'est révélé positif dans les cas, ce résultat tend à prouver l'existence du Brome (Chimiquement lié au support) dans tous nos produits fonctionnalisés .

4) La synthèse de dérivés bromés nous permet d'accéder à des copolymères de type nouveaux .

En effet de tels produits permettent de passer d'une espèce carbanionique à une espèce carbocationique .



Cette espèce carbocationique étant susceptible d'amorcer cationiquement la polymérisation de monomères tels que le THF, ou l'Isobutène connus pour ne polymériser que par catalyseur cationique .

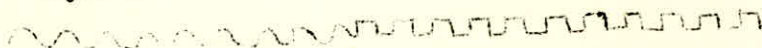


On obtient un copolymère biséquencé styrène / THF dont les propriétés sont intéressantes

... / ...

styrène

THF



Séquence hydrophobe

Séquence hydrophyle

- Enfin l'intérêt des dérivés dibromés peut se situer aussi dans la synthèse de produits nouveaux tels que les diols ou les diamines susceptibles d'entrer dans la composition de polyuréthanes ou polyesters .

B I B L I O G R A P H I E

-----o0§0o-----

- (1) M. SZWARC : " Carbanion, living polymères and electron transfert processus ", interscience publishers -
copyright by J. WILLEY SONS . INC (1968)
- (2) J. BROSSAS : Informations chimie n° 128 Janvier 1974
- (3) M. ABADIE : Les copolymères greffés et séquence
CEMACO . Montpellier (1974)
- (4) R . L EPPLEY - J.A. DIXON J. Organo . Chem., 8 176 (1967)
- (5) G. Champetier . L . MONFERRIE - Introduction à la chimie
macromoléculaire .
- (6) J.R DYER - Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés
organiques .

