

50.376  
1971  
56

50376  
1971  
56

# THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE 3<sup>me</sup> CYCLE

par

**JOELLE SAUVAGE**



**ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA QUATERNISATION  
PAR LE BROMURE DE BUTYLE DE NOYAUX PYRIDINES  
ET PYRIDINES SUBSTITUÉS PORTÉS PAR UNE CHAÎNE  
MACROMOLÉCULAIRE**

---

*Soutenue le 16 juillet 1971 devant la Commission d'examen :*

MM. J.-P. BEAUFILS, Président  
C. LOUCHEUX, Examinateur  
J. GUILLON, Examinateur.



UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

## DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

## PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René                          Professeur de Biologie Marine

## PROFESSEURS TITULAIRES

|                         |                                                                             |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| M. BACCHUS Pierre       | Astronomie et Calcul Numérique                                              |
| M. BEAUFILS Jean-Pierre | Chimie Générale                                                             |
| M. BECART Maurice       | Physique                                                                    |
| M. BLOCH Vincent        | Psychophysiologie                                                           |
| M. BIAYS Pierre         | Géographie et Aménagement Spatial                                           |
| M. BONNEMAN Pierre      | Chimie Industrielle                                                         |
| M. BONTE Antoine        | Géologie Appliquée                                                          |
| M. BOUGHON Pierre       | Mathématiques                                                               |
| M. BOURIQUET Robert     | Botanique                                                                   |
| M. CAPET Marcel-Francis | Institut de Préparation aux Affaires                                        |
| M. CELET Paul           | Géologie Générale                                                           |
| M. CONSTANT Eugène      | Physique Industrielle                                                       |
| M. CORSIN Pierre        | Paléobotanique                                                              |
| M. DECUYPER Marcel      | Mathématiques                                                               |
| M. DEDECKER Paul        | Mathématiques                                                               |
| M. DEFRETIN René        | Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux |
| M. DELATTRE Charles     | Géologie Générale                                                           |
| M. DURCHON Maurice      | Zoologie Générale et Appliquée                                              |
| M. FOURET René          | Physique                                                                    |
| M. GABILLARD Robert     | Radio-Electricité et Electronique                                           |
| M. GEHU Jean-Marie      | Institut Agricole                                                           |
| M. GLACET Charles       | Chimie Organique                                                            |
| M. GONTIER Gérard       | Mécanique des Fluides                                                       |
| M. GUILLAUME Jean       | Biologie Végétale                                                           |
| M. HEUBEL Joseph        | Chimie Minérale                                                             |
| Mme LENOBLE Jacqueline  | Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique)                              |
| M. LOMBARD Jacques      | Sociologie                                                                  |
| M. MONTARIOL Frédéric   | Chimie Appliquée                                                            |
| M. MONTREUIL Jean       | Chimie Biologique                                                           |
| M. POUZET Pierre        | Informatique                                                                |

|                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| Mme SCHWARTZ Marie-Hélène | Mathématiques             |
| M. TILLIEU Jacques        | Physique Théorique        |
| M. TRIDOT Gabriel         | Chimie Minérale Appliquée |
| M. VAILLAND Jean          | Mathématiques             |
| M. VIDAL Pierre           | Automatique               |
| M. VIVIER Emile           | Biologie Animale          |
| M. WATERLOT Gérard        | Géologie et Minéralogie   |
| M. WERTHEIMER Raymond     | Physique Générale         |

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

|                      |                                       |
|----------------------|---------------------------------------|
| M. BOUISSET Simon    | Physiologie Animale                   |
| M. DELHAYE Michel    | Chimie Physique et Minérale 1er cycle |
| M. FLATRES Pierre    | Géographie                            |
| M. LEBRUN André      | Electronique                          |
| M. LINDER Robert     | Botanique                             |
| M. LUCQUIN Michel    | Chimie Physique                       |
| M. PARREAU Michel    | Mathématiques                         |
| M. PRUDHOMME Rémy    | Sciences Economiques                  |
| M. SAVART Jean       | Chimie Générale                       |
| M. SCHALLER François | Zoologie                              |
| M. SCHILTZ René      | Physique                              |

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

|                         |                   |
|-------------------------|-------------------|
| M. BELLET Jean          | Physique          |
| M. BODARD Marcel        | Biologie Végétale |
| M. BOILLET Pierre       | Physique          |
| M. DERCOURT Jean-Michel | Géologie          |
| M. DEVRAINNE Pierre     | Chimie Minérale   |
| Mlle MARQUET Simone     | Mathématiques     |
| M. PROUVOST Jean        | Minéralogie       |

#### MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

|                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| M. ADAM Michel          | Economie Politique                |
| M. ANDRE Charles        | Mathématiques et Statistiques     |
| M. ANGRAND Jean-Pierre  | Géographie                        |
| M. AUBIN Thierry        | Mathématiques Pures               |
| M. BEGUIN Paul          | Mécanique des Fluides             |
| M. BILLARD Jean         | Physique                          |
| M. BKOUCHE Rudolphe     | Mathématiques                     |
| M. BOILLY Bénoni        | Zoologie                          |
| M. BONNEMAIN Jean-Louis | Biologie Végétale                 |
| M. BONNOT Ernest        | Biologie Végétale                 |
| M. BRIDOUX Michel       | Chimie                            |
| M. BRUYELLE Pierre      | Géographie et Aménagement Spatial |
| M. CAPURON Alfred       | Biologie Animale                  |
| M. CARREZ Christian     | Analyse Numérique                 |
| M. CHOQUET Marcel       | Biologie Appliquée                |
| M. CORDONNIER Vincent   | Informatique                      |
| M. CORTOIS Jean         | Physique                          |

|                             |                                           |
|-----------------------------|-------------------------------------------|
| M. COULON Jean-Paul         | Electrotechnique                          |
| M. DEBRABANT Pierre         | Instrumentation Physique                  |
| M. ESCAIG Bertrand          | Physique                                  |
| Mme EVRARD Micheline        | Chimie                                    |
| M. FAIDHERBE Jacques        | Psychophysiologie                         |
| M. FONTAINE Jacques         | Génie Electrique                          |
| M. FROELICH Daniel          | Chimie                                    |
| M. GAMBLIN André            | Géographie                                |
| M. GOBLOT Rémi              | Mathématiques                             |
| M. GOSSELIN Gabriel         | Sociologie                                |
| M. GOUDMAND Pierre          | Chimie                                    |
| M. GRANELLE Jean-Jacques    | Sciences Economiques                      |
| M. GRUSON Laurent           | Mathématiques                             |
| M. GUILBAULT Pierre         | Physiologie Animale                       |
| M. HERMAN Maurice           | Physique                                  |
| M. HUARD DE LA MARRE Pierre | Mathématiques Appliquées                  |
| M. JOLY Robert              | Biologie (Amiens)                         |
| M. JOURNEL Gérard           | Physique Appliquée                        |
| Mle KOSMANN Yvette          | Mathématiques                             |
| M. LABLACHE-COMBIER Alain   | Chimie Générale                           |
| M. LACOSTE Louis            | Biologie Végétale                         |
| M. LANDAIS Jean             | Chimie Organique                          |
| M. LAURENT François         | Automatique                               |
| M. LAVAGNE Pierre           | Gestion                                   |
| Mle LEGRAND Solange         | Mathématiques                             |
| M. LEHMANN Daniel           | Mathématiques                             |
| Mme LEHMANN Josiane         | Mathématiques                             |
| M. LENTACKER Firmin         | Géographie et Aménagement Spatial         |
| M. LEROY Jean-Marie         | Chimie                                    |
| M. LEROY Yves               | Electronique                              |
| M. LHENAFF René             | Géographie                                |
| M. LOCQUENEUX Robert        | Physique                                  |
| M. LOUAGE Francis           | Mesures Industrielles                     |
| M. LOUCHEUX Claude          | Chimie Macromoléculaire                   |
| M. MAES Serge               | Physique                                  |
| Mme MAILLET Monique         | Sciences Economiques                      |
| M. MAIZIERES Christian      | Automatique                               |
| M. MALAUSSENA Jean-Louis    | Sciences Economiques                      |
| M. MESSELYN Jean            | Physique                                  |
| M. MIGEON Michel            | Instrumentation Chimique                  |
| M. MONTEL Marc              | Physique                                  |
| M. MONTUELLE Bernard        | Biologie Végétale                         |
| M. MUSSCHE Guy              | Economie et Sociologie d'Entreprises      |
| M. NICOLE Jacques           | Chimie Analytique                         |
| M. OUZIAUX Roger            | Construction Mécanique                    |
| M. PANET Marius             | Physique Industrielle                     |
| M. PAQUET Jacques           | Géotechnique                              |
| M. PARSY Fernand            | Mathématiques Appliquées                  |
| M. PONSOLLE Louis           | Chimie (Valenciennes)                     |
| M. POVY Jean-Claude         | Automatique non linéaire                  |
| M. RACZY Ladislas           | Physique Industrielle et Radioélectricité |
| Mme RENVERSEZ Françoise     | Sciences Economiques                      |
| M. ROUSSEAU Jean-Paul       | Physiologie Animale                       |
| M. ROYNETTE Bernard         | Mathématiques                             |
| M. SALMER Georges           | Radio-Electricité et Electronique         |

|                        |                           |
|------------------------|---------------------------|
| M. SEGUIER Guy         | Electronique              |
| M. SIMON Michel        | Psychologie               |
| M. SMET Pierre         | Physique                  |
| M. SOMME Jean          | Géographie                |
| Mle SPIK Geneviève     | Chimie Biologique         |
| M. THOMAS Daniel       | Chimie Minérale Appliquée |
| M. TOULOTTE Jean-Marc  | Informatique              |
| M. TREANTON Jean-René  | Psychologie               |
| M. VANDORPE Bernard    | Chimie Minérale           |
| M. VILETTE Michel      | Génie Mécanique           |
| M. WATERLOT Michel     | Géologie                  |
| Mme ZINN JUSTIN Nicole | Mathématiques             |

A mes Parents

A ma Soeur

en témoignage de ma profonde affection.

A Monsieur le Professeur C.LOUCHEUX qui  
voulut bien m'accueillir dans son laboratoire. Je lui  
dois ma formation de chercheur et lui exprime toute  
ma gratitude pour ses nombreuses discussions et sa  
direction chaleureuse.

Je remercie Messieurs J.P.BEAUFILS et J.GUILLON qui ont bien voulu discuter et juger ce travail.

Que Madame M.H.LOUCHEUX, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour ses conseils et sa généreuse bienveillance.

C'est pour moi un plaisir, d'associer dans une même pensée amicale, tous mes camarades de laboratoire qui ont contribué à la réalisation de ce travail; je remercie particulièrement Monsieur M.MORCELLET pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée, Madame HILDEBRAND et Monsieur HOUVENAGHEL pour leur collaboration toute amicale.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel de la Société MONSANTO et je suis heureuse d'exprimer ma vive gratitude à son Directeur des services de recherches Monsieur J.GUILLON.

## I N T R O D U C T I O N

Le problème de la réactivité des groupes fonctionnels portés par des macromolécules n'a pas encore reçu de solution théorique satisfaisante.

L'hypothèse selon laquelle la réactivité des groupements fonctionnels terminaux est indépendante de la longueur de la chaîne s'est révélée fructueuse dans le cas de l'étude cinétique des polycondensations. Elle permet des calculs théoriques et l'accord entre ces calculs et l'expérience est raisonnablement satisfaisant.

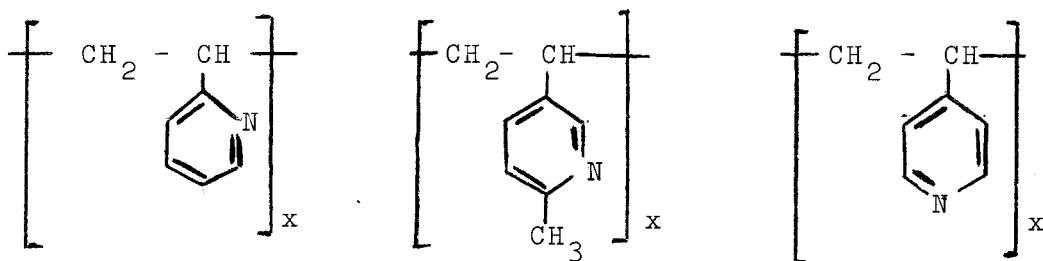
Dans ce travail, nous nous sommes intéressée à la cinétique de réaction de groupements fonctionnels portés par la chaîne latérale de chaque unité de répétition d'un polymère. Nous espérons ainsi voir si la réactivité d'une fonction dépend du fait que les fonctions portées par des groupements latéraux voisins ont ou n'ont pas déjà réagi.

L'étude parallèle de la même réaction sur la petite molécule qui présente la même structure que l'unité de répétition donne la réactivité du groupe fonctionnel soustrait à la fois aux empêchements stériques dûs au squelette macromoléculaire et à l'influence des groupes voisins portés par ce même squelette.

Nous avons choisi d'étudier la réactivité des groupements amines tertiaires portés par les chaînes latérales des motifs monomères de polyvinylpyridine, lors de réactions de quaternisation. Les polymères de la famille des polyvinylpyridines nous ont paru intéressants pour différentes raisons:

a) Selon la place de l'hétéroatome par rapport au squelette de la chaîne carbonée, et selon l'existence possible de substituants et leur emplacement sur l'hétérocycle, on a affaire à toute une gamme de polymères différents dont les plus courants sont:

- la poly ( 2 vinylpyridine) (P2VP)
- la poly ( 2 méthyl 5 vinylpyridine) (P2M5VP)
- la poly ( 4 vinylpyridine) (P4VP)



P2VP

P2M5VP

P4VP

Nous aurons ainsi la possibilité de comparer la réactivité de l'atome d'azote dans diverses positions sur l'hétérocycle, et dans des conditions d'encombrement stérique différentes.

b) Ces polymères sont faciles à préparer par polymérisation radicalaire des monomères respectifs

c) La réaction de quaternisation s'effectue avec une vitesse assez faible (sauf dans le cas de la quaternisation par les hydracides halogénés), et son mécanisme a déjà été étudié dans le cas des petites molécules.

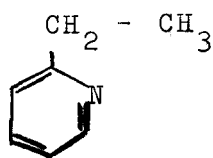
d) On peut étudier la réaction de quaternisation par de nombreuses familles de composés, en particulier par les bromures d'alkyles linéaires, les bromoalcools, les composés dibromés etc...

Nos travaux ont été orientés par ceux de Coleman et Fuoss<sup>(1)</sup> qui ont étudié les cinétiques de quaternisation de la P4VP et de petites molécules de structure voisine à celle du motif du polymère (pyridine, 4 isopropylpyridine, 4 picoline) par le bromure de butyle.

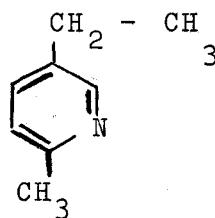
Nous nous sommes référée également aux études faites par Kawabe et Yanagita<sup>(2)</sup> sur la cinétique d'amination du polystyrène chlorométhylé et la cinétique d'hydrolyse alcaline du polyacrylate de méthyle.

Nous avons étudié la cinétique de quaternisation de deux homopolymères, la P2VP et la P2M5VP par des bromures d'alkyle de longueurs différentes.

Nous avons considéré que les petites molécules les plus proches de l'élément de répétition de chacun des deux homopolymères sont respectivement la 2 éthylpyridine (2EP) et la 5 éthyl 2 picoline (5E2P). Des études cinétiques sur ces petites molécules ont été menées parallèlement à celles effectuées sur les polymères. La réactivité du motif monomère engagé dans le polymère sera comparée à celle de la petite molécule. Cette étude servira de support à la discussion de l'influence d'une chaîne carbonée sur la réactivité des groupements fonctionnels portés par cette chaîne.



(2EP)



(5E2P)

- = 00 0 00 = -

## PLAN

Notre plan de travail est donc imposé par les buts que nous cherchons à atteindre.

### CHAPITRE I:

PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYMERES

### CHAPITRE II:

CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES

### CHAPITRE III:

RESULTATS OBTENUS

### CHAPITRE IV:

DISCUSSION DES RESULTATS

--oo O oo--

## CHAPITRE I

### PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYMERES

--oo 0 oo--

#### I METHODE GENERALE DE PREPARATION DES POLYVINYLPIRIDINES ATACTIQUES

#### II PREPARATION DES POLYMERES

- 1)Préparation de la P2M5VP
- 2)Préparation de la P2VP
- 3)Caractères de solubilité des polymères
- 4)Mesures des masses moléculaires par viscosimétrie
  - a)principe
  - b)résultats

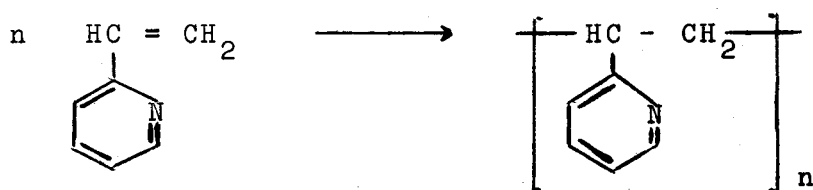
--oo 0 oo--

## PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYMERES

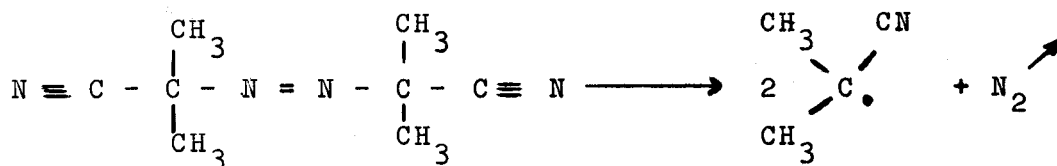
- = 00 0 00 = -

I METHODE GENERALE DE PREPARATION DES POLYVINYLPIRIDINES ATACTIQUES.

Les polyvinylpyridines sont des polymères obtenus par polyaddition du monomère:



L'ouverture de la liaison vinylique peut être spontanée (cas de la polymérisation thermique de la 4 vinylpyridine<sup>(3)</sup>) mais se fait le plus généralement en présence d'un promoteur radicalaire ou ionique. Les promoteurs radicalaires utilisés en phase liquide homogène conduisent à ces polymères de structure secondaire atactique. Nous avons choisi de nous placer dans ce cas, et nous avons utilisé, pour amorcer les polymérisations, l'azobisisobutyronitrile (AIBN) qui se décompose dès la température ambiante selon le schéma suivant:

II PREPARATION DES POLYMERES1) Préparation de la P2M5VP

Le monomère utilisé au cours de nos essais (Fluka ou Schuchardt) conservé sur inhibiteur a toujours été deux fois distillé sous pression réduite (0,1 Torr).

.../...

Dans une expérience type de polymérisation nous introduisons dans une ampoule à sceller:

100 ml de 2 méthyl 5 vinyl pyridine.

200 ml de méthanol distillé.

0,15 g d'AIBN.

L'ampoule est alors raccordée à une ligne de vide grâce à un joint rodé, et son contenu est dégazé par la technique des refroidissements et réchauffages successifs. Après scellement, l'ampoule est transportée dans un bain thermostaté à la température de 60°C. Au bout d'une soixantaine d'heures, le contenu de l'ampoule a l'aspect d'un liquide jaunâtre et sirupeux. Après dilution par du méthanol, le polymère est précipité en laissant tomber goutte à goutte la solution dans de l'eau. Après des lavages répétés et un séchage sous vide, le polymère se présente sous la forme d'une poudre blanche finement divisée.

## 2) Préparation de la P2VP

Nous avons polymérisé la 2 vinylpyridine (2VP) en masse (sans solvant) à 50°C.

100 ml de 2VP distillée sous pression réduite

(0,1 Torr)

0,065g d'AIBN.

ont été introduits dans une ampoule à sceller de 250 ml. Le mode opératoire, précédemment décrit, a été adopté.

Après une durée de polymérisation de 18h30, la masse compacte obtenue a été diluée avec du tétrahydrofur puis précipitée dans l'heptane. Nous obtenons une fine poudre blanche.

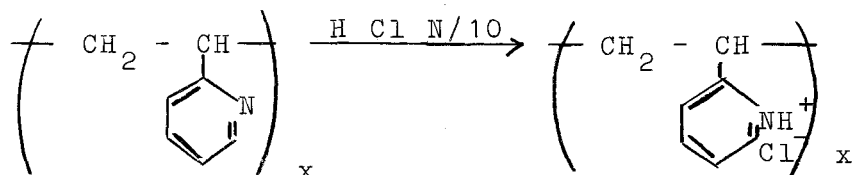
## 3) Caractères de solubilité des polymères

Le doublet libre sur l'atome d'azote, en position  $\alpha$  par rapport à la chaîne (pour la P2VP) ou par rapport à un groupement méthyle (pour la P2M5VP), lui confère des propriétés légèrement plus basiques. Donc les acides au sens de Lewis seront

de bons solvants, par exemple le méthanol, l'éthanol et le chloroforme. Arichi et ses collaborateurs<sup>(4)</sup> ont d'ailleurs montré l'existence de liaisons hydrogène avec le doublet libre de l'atome d'azote dans le cas de ces trois solvants.

Il va de soi que les solutions aqueuses d'acides forts dissolvent très bien les polymères, et dans ce cas, on assiste à la protonation de l'atome d'azote:

exemple:



Les solvants polaires de caractère basique sont de moins bons solvants, cependant les deux polymères se dissolvent relativement bien dans le dioxanne, le diméthylformamide, la méthyléthylcétone.

Les précipitants de la P2M5VP sont très peu nombreux: la précipitation est nulle dans l'heptane, l'acétate d'éthyle, les cétones. Le polymère ne précipite que difficilement dans l'éther éthylique. L'eau est un très bon précipitant. Plus nombreux sont les précipitants de la P2VP: eau, hydrocarbures aliphatiques normaux.

#### 4) Mesure des masses moléculaires des polymères par viscosimétrie

##### a) Principe

On mesure le temps d'écoulement d'une solution de polymère à travers un capillaire placé dans un bain thermostaté.

- On appelle viscosité intrinsèque  $[\eta]$  d'un polymère, la limite du rapport  $\frac{\eta - \eta_0}{c}$  quand  $c$  tend vers zéro.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta - \eta_0}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{t - t_0}{t_0 c} \right)$$

t: temps d'écoulement de la solution  
 $t_o$ : temps d'écoulement du solvant.  
 $\eta_o$ : viscosité du solvant.  
 C : concentration de la solution.

La courbe représentant les variations de  $\frac{t - t_o}{t_o C}$

en fonction de C est, dans le cas d'une solution de polymère électriquement neutre, une droite de pente positive dont l'ordonnée à l'origine donne  $[\eta]$ .  $[\eta]$  suit la relation:

$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o C} = [\eta] + K [\eta]^2 C$$

K est appelé coefficient de Huggins<sup>(5)</sup>.

- Dans le cas de macromolécules électriquement neutres, une relation empirique du type  $[\eta] = K \bar{M}^\alpha$  permet de relier la masse moléculaire moyenne  $\bar{M}$  à la viscosité intrinsèque. K et  $\alpha$  sont deux paramètres dépendant du couple solvant-polymère. On peut utiliser une telle relation empirique pour déterminer la masse moléculaire d'un polymère à partir de la mesure de sa viscosité intrinsèque. La moyenne de la masse moléculaire ainsi obtenue est indiquée par la méthode qui a servi à mesurer les masses moléculaires lors de l'établissement de la relation  $[\eta] = K \bar{M}^\alpha$ . Si l'on utilise l'osmométrie, ce sera une moyenne en nombre ( $\bar{M}_n$ ), si l'on utilise la diffusion de la lumière, ce sera une moyenne en poids ( $\bar{M}_w$ ).

#### b) Résultats

Toutes les mesures ont été faites dans un viscosimètre du type Ubbelohde modifié<sup>(6)</sup> dont le capillaire avait un diamètre intérieur de 0,40mm.

Plusieurs auteurs ont établi des lois de viscosités pour la P2M5VP<sup>(7)</sup> et la P2VP<sup>(8)</sup> en solution dans différents solvants à 25°C.

|                                    |                                                     | <u>Solvants</u>                          |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Lois établies<br>pour la<br>P2M5VP | $[\eta] = 13,9 \cdot 10^{-5} \overline{M}_w^{0,65}$ | butanone                                 |
|                                    | $[\eta] = 13 \cdot 10^{-5} \overline{M}_n^{0,76}$   | DMF                                      |
|                                    | $[\eta] = 18 \cdot 10^{-5} \overline{M}_n^{0,83}$   | CH <sub>3</sub> OH                       |
|                                    | $[\eta] = 8,0 \cdot 10^{-5} \overline{M}_w^{0,76}$  | CH <sub>3</sub> OH                       |
| Lois établies<br>pour la<br>P2VP   | $[\eta] = 17 \cdot 10^{-5} \overline{M}_w^{0,64}$   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>            |
|                                    | $[\eta] = 14,7 \cdot 10^{-5} \overline{M}_w^{0,67}$ | DMF                                      |
|                                    | $[\eta] = 30,9 \cdot 10^{-5} \overline{M}_w^{0,58}$ | Dioxanne                                 |
|                                    | $[\eta] = 12,2 \cdot 10^{-5} \overline{M}_w^{0,73}$ | éthanol/H <sub>2</sub> O (92/8<br>poids) |
|                                    | $[\eta] = 11,3 \cdot 10^{-5} \overline{M}_w^{0,73}$ | CH <sub>3</sub> OH                       |

Les viscosités intrinsèques  $[\eta]$  sont exprimées en dl/g. La valeur de l'exposant  $\alpha$  est d'autant plus élevée que le solvant est un meilleur solvant pour le polymère, et elle varie pour des macromolécules en forme de chaîne souple de 0,5 à 0,8 environ.  $\alpha = 0,5$  dans le cas d'un solvant théta pour lequel la somme des interactions polymère-polymère et polymère-solvant est nulle.

Nous avons choisi de mesurer la viscosité intrinsèque de la P2VP et de la P2M5VP préparées dans le méthanol, l'un des meilleurs solvants de ces polymères.

Le tableau 1 donne les résultats obtenus en utilisant les lois:

$$[\eta] = 8 \cdot 10^{-5} \overline{M}_w^{0,76} \quad \text{pour la P2M5VP}$$

et

$$[\eta] = 11,3 \cdot 10^{-5} \overline{M}_w^{0,73} \quad \text{pour la P2VP}$$

TABLEAU I

|                 |                 |                    |   |
|-----------------|-----------------|--------------------|---|
| ( échantillon : | $[\eta]$ dl/g : | $\overline{M}_w$ : | ) |
| (-----:         | -----:          | -----:             | ) |
| ( P2M5VP :      | 0,928 :         | 220.000 :          | ) |
| ( P2VP :        | 2,2 :           | 725.000 :          | ) |
| ( :             | :               | :                  | ) |
| ( :             | :               | :                  | ) |

--oo 0 oo--



## CHAPITRE II

### CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES

-=oo 0 oo=-

#### I CHOIX DU SOLVANT

#### II CHOIX DU DOMAINE DE TEMPERATURES

#### III CHOIX DES CONCENTRATIONS EN POLYMER ET AGENT QUATERNISANT

- 1) Concentration en polymère
- 2) Concentration en bromure d'alkyle

#### IV PROTOCOLE EXPERIMENTAL. TECHNIQUE UTILISEE POUR MESURER LE TAUX DE QUATERNISATION

- 1) Protocole expérimental
- 2) Technique de mesure du taux de quaternisation

-=oo 0 oo=-

## CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES

-oo 0 oo-

Nous disposons de toute une série de bromures d'alkyle; dans un premier temps nous avons décidé d'étudier la quaternisation de la P2M5VP, de la P2VP, de la 5E2P et de la 2EP par des 1 bromoalcane normaux respectivement avec 4 et 8 atomes de carbone. Ce sont des produits de la firme Fluka. Ils ont été redistillés immédiatement avant l'emploi. Les réactions de quaternisation ont été effectuées en solution à différentes températures définies à  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Des agitateurs magnétiques placés sous le bain thermostaté permettaient une bonne agitation des mélanges réactionnels. Nous avons utilisé dans ce travail des polymères non fractionnés.

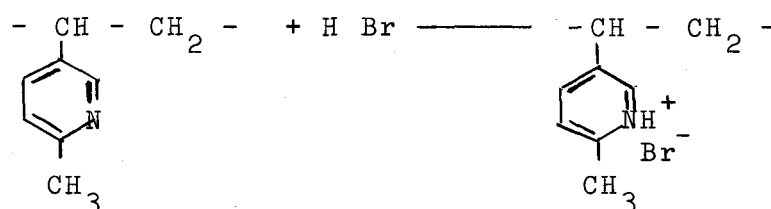
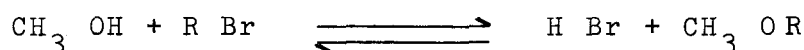
I CHOIX DU SOLVANT:

Nous voulions un solvant dans lequel les réactions de quaternisation soient raisonnablement rapides, dans lequel les réactifs et les produits de la réaction soient solubles et avant tout un solvant qui ne réagisse pas avec les produits initiaux et finaux.

Menschutkin et ses collaborateurs<sup>(9)</sup> ont montré que la réaction de quaternisation était plus rapide dans des solvants de haute constante diélectrique.

Le méthanol a une constante diélectrique D égale à 32,63 à  $25^\circ\text{C}$  et est un bon solvant des réactifs. Cependant il est susceptible de provoquer l'alcoolyse de bromure d'alkyle, ce qui produit de l'acide bromhydrique qui quaternise les motifs pyridine du polymère et cette dernière réaction est instantanée:

.../...



Nous devons donc écarter le méthanol.

-Le nitrobenzène ( $D = 34,82$  à  $25^\circ\text{C}$ ) et le diméthylformamide (DMF)  $D = 109,5$ , conduisent à des produits de quaternisation colorés. De plus, il se produit une réaction lente entre le bromure de butyle et le DMF, réaction qui produit des ions  $\text{Br}^-$  et qui introduit une quaternisation parasite comme précédemment.

-Le tétraméthylsulfone (TMS) ( $D = 42$  à  $50^\circ\text{C}$ ) ne donne aucune coloration en présence de bromure de butyle et de pyridine. Avec la 5 éthyl 2 picoline, aucune coloration n'apparaît quand le bromure de butyle est en excès, mais avec un excès de base, la solution devient jaune puis rouge orangé quand la réaction de quaternisation est totale. Coleman et Fuoss<sup>(1)</sup> ont fait l'expérience suivante:

Une solution de 0,103 g de bromure de N n butyl 4 picolinium dans 6 ml de TMS est chauffée à  $50^\circ\text{C}$  pendant 14 jours; la solution est incolore et le taux de quaternisation inchangé. Mais si on ajoute de la picoline, la solution devient jaune en 24 heures à  $50^\circ\text{C}$ , et on constate que les concentrations en ions  $\text{Br}^-$  n'ont pas varié au bout de 51 heures. Ces expériences montrent qu'il se produit une réaction entre le sel quaternisant et le groupe méthyl des picolines. Cependant comme la vitesse de réaction n'est pas perturbée, nous avons choisi ce solvant. Le tétraméthylsulfone fond à  $27^\circ\text{C}$ , il est très hygroscopique. Le tableau ci-dessous donne la densité du TMS à trois températures auxquelles nous avons fait des expériences.

|              |                      |                      |                      |
|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Températures | : $50^\circ\text{C}$ | : $60^\circ\text{C}$ | : $70^\circ\text{C}$ |
| Densité      | : 1,245              | : 1,235              | : 1,225              |

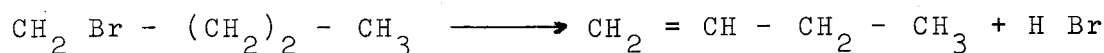
Le solvant a été purifié par double distillation sous pression réduite. Il bout à 130°C sous une pression de 6,5 Torr.

## II CHOIX DU DOMAINE DE TEMPERATURES

Nous avons travaillé à trois températures différentes 50°C, 60°C, 70°C. Ceci nous permettra de calculer l'énergie d'activation et la variation d'entropie pour chacune des réactions de quaternisation.

Nous n'avons pas jugé intéressant de travailler à des températures plus basses, car la réaction aurait été trop lente. A 50°C, pour la quaternisation de la P2M5VP par le bromure de butyle, avec une concentration en polymère et en bromure de 0,25 mole/l, la réaction dure douze jours. Nous nous sommes limitée à une température maximale de 70°C, car à des températures plus élevées, des réactions secondaires peuvent se produire:

- Ainsi le bromure de butyle peut se décomposer selon la réaction:



- De plus de nombreux auteurs<sup>(10)</sup>, ont montré que lors des réactions de quaternisation des coupures du squelette carboné du polymère se produisent toujours. Une élévation de température de réaction favorise cette dégradation des polymères. Cependant notre but n'est pas de mettre en évidence ces coupures de chaîne, ni d'en mesurer le nombre en fonction des conditions expérimentales.

## III CHOIX DES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET EN AGENT QUATERNISANT

### 1) Concentration en polymère

Si la concentration en polymère est faible, chaque chaîne portant les groupements pyridines réactifs est isolée, alors que les petites molécules de bromure d'alkyle sont uniformément réparties dans le milieu.

La vitesse de réaction est alors imposée par la vitesse de diffusion des molécules de bromure. Nos expériences ont été faites à des concentrations en polymère telles que les chaînes macromoléculaires s'interpénètrent partiellement. On peut estimer la concentration minimale à laquelle on doit se placer si on connaît la relation entre la masse moléculaire d'une macromolécule et le volume qu'elle occupe en solution. Cependant le calcul ne peut être que très approché. En effet on utilise la relation de Flory:

$$[\eta] = \frac{\phi_o (\bar{L}^2)^{3/2}}{M}$$

où  $\bar{L}^2$  est l'écart quadratique moyen entre les deux extrémités de la chaîne.

$$\phi_o = \text{cste} = 2,87 \cdot 10^{21}$$

Or cette relation n'est valable que dans un solvant théta et n'est que très approchée dans le TMS à 50°C. De plus, on fait l'hypothèse que le volume occupé par la chaîne en solution est le volume d'une sphère possédant le même rayon de giration que la chaîne réelle. On trouve alors que la condition:  $C > 0,1$  g pour 100 ml doit être respectée.

Expérimentalement, les concentrations que nous avons utilisées ont varié entre 1 et 5 g pour 100 ml; par conséquent, la condition précédente, bien que résultant d'un calcul très approché sera toujours respectée.

## 2) Concentration en bromure d'alkyle

De plus, nous avons fait varier dans nos expériences de quaternisation, le rapport de la concentration en bromure à la concentration en bases pyridines de 0,16 à 18 afin de pouvoir faire des études comparatives.

#### IV PROTOCOLE EXPERIMENTAL. TECHNIQUE UTILISEE POUR MESURER LE TAUX DE QUATERNISATION

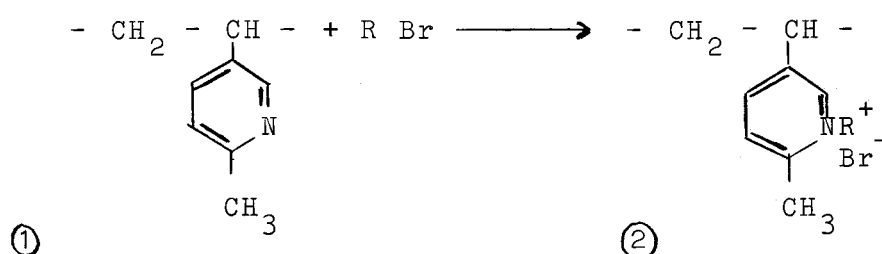
##### 1) Protocole expérimental

Dans un premier temps, nous préparons des solutions de P2VP (ou P2M5VP) par pesées du polymère et du solvant. La dissolution du polymère n'est pas instantanée et est obtenue après un séjour de 24 heures environ de la solution dans un bain thermostaté à la température choisie pour l'expérience de quaternisation. Puis au temps  $t$  égal à zéro, nous ajoutons à la solution de polymère une quantité pesée de bromure d'alkyle, et nous maintenons le système en réaction à la température choisie.

Notre dispositif expérimental permettait de mener de front six expériences.

##### 2) Technique de mesure du taux de quaternisation.

La réaction de quaternisation s'écrit pour un motif de répétition de la P2M5VP par exemple:



Un certain nombre de méthodes sont susceptibles de donner des renseignements sur les concentrations respectives des espèces 1 et 2 dans un tel système.

Il était intéressant d'essayer d'employer une méthode de dosage spectrophotométrique fondée sur la différence de coefficients d'extinctions molaires  $\epsilon$  des deux espèces quaternisées et non quaternisées. Nous avons essayé d'appliquer cette

méthode<sup>(11)</sup>, cependant, la faible différence de  $\epsilon$  pour les deux espèces fait que les mesures sont très imprécises.

Nous avons donc abandonné la spectrophotométrie ultra-violette au profit d'une méthode potentiométrique de dosage des ions  $\text{Br}^-$ , déjà employée avec succès par Fuoss et Coleman<sup>(1)</sup> dans des études similaires.

Le réactif de dosage est une solution de nitrate d'argent de normalité 0,05N. On s'arrange pour prélever, au cours de la réaction de quaternisation, des parties aliquotes nécessitant pour le dosage un volume de solution de nitrate d'argent compris entre 1 et 2 ml. Les prises d'essais sont additionnées de 25 ml de méthanol et de 2,5 ml d'acide sulfurique 2N (afin de stabiliser l'électrode de verre utilisée comme électrode de référence). L'électrode de mesure est une électrode d'argent.

Dans la pratique, nous avons utilisé un groupe de dosage potentiométrique enregistreur de la firme Radiometer comprenant les éléments suivants:

pH mètre 28  
 Titrator 11  
 Autoburette ABV1C  
 Enregistreur titrigraph SBR 2C  
 Electrode d'argent ref P4011  
 Electrode de verre ref G202C

Les mesures du volume de solution de nitrate d'argent sont effectuées avec une précision de 0,1%.

Si nous appelons  $\tau$ , le taux de quaternisation exprimé par la fraction de groupes pyridines quaternisés associés à un ion  $\text{Br}^-$ , nous pouvons écrire:

$$\tau = \frac{N v}{p C} 10^{-3}$$

Expression où:

N: normalité de la solution d'Ag NO<sub>3</sub>  
 v: volume de la solution d'Ag NO<sub>3</sub> utilisé(en ml)  
 p: poids de la prise d'essai (en g)  
 C: concentration molaire des groupes pyridines  
 de la prise d'essai.

Remarques:

-La dilution arrête complètement la réaction.  
 Lors d'une expérience,deux parties aliquotes sont prélevées au même instant,puis diluées;l'une est dosée immédiatement,l'autre une heure après.Nous avons trouvé que les volumes de nitrate d'argent,rapportés au même poids de solution prélevée,sont égaux à 0,002 ml prés.

-Nous avons envisagé l'existence de la réaction de décomposition des bromures en présence de pyridine,qui conduit à la formation de carbures éthyléniques et d'acide bromhydrique.

Moller et Dinsmore<sup>(12)</sup> ont trouvé qu'à 150°C,la vitesse de décomposition du bromure de butyle est quarante sept fois plus faible que la vitesse de quaternisation de la P4VP par le bromure de butyle (pour cette dernière réaction,la constante de vitesse à 50°C est  $k = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ ).

De plus,l'énergie d'activation de cette réaction secondaire est supérieure (25Kcal environ ) à celle calculée dans le cas de nos expériences (16 Kcal environ ).

Nous pouvons donc négliger cette réaction secondaire dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées.

--oo O oo--

## CHAPITRE III

### RESULTATS OBTENUS

--oo 0 oo--

#### I REACTION DE QUATERNISATION DE LA 5E2P ET DE LA 2EP PAR LES BROMURES DE BUTYLE ET D'OCTYLE

- 1) Détermination des constantes de vitesse
- 2) Calculs des énergies d'activation et des variations d'entropie d'activation

#### II REACTION DE QUATERNISATION DES POLYMERES

- 1) Détermination des constantes de vitesse k
- 2) Calculs des énergies d'activation et des variations d'entropie d'activation.

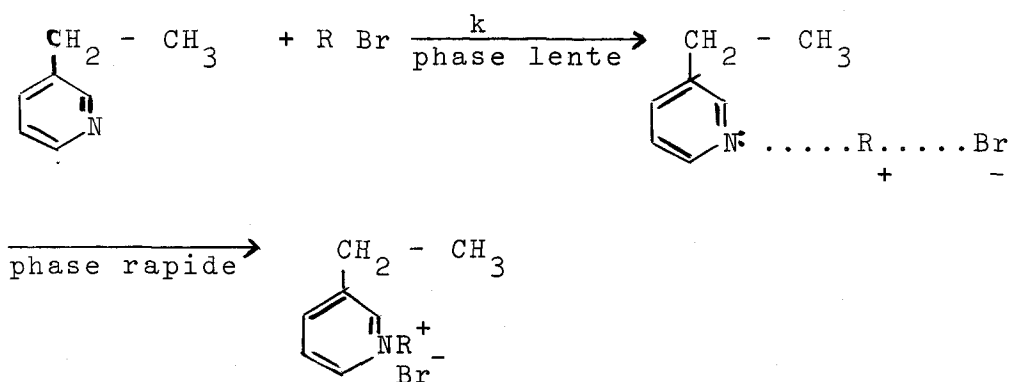
--oo 0 oo--

## RESULTATS OBTENUS

- = 00 0 00 = -

I REACTION DE QUATERNISATION DE LA 5 ETHYL 2 PICOLINE ET DE LA 2 ETHYL PYRIDINE PAR LES BROMURES DE BUTYLE ET D'OCTYLE1) Détermination des constantes de vitesse

Nous avons utilisé les résultats expérimentaux en supposant la réaction d'ordre 2.



La vitesse de la réaction est alors donnée par l'équation suivante:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)(b - x) \quad (1)$$

où  $x$  est la concentration molaire en ion  $\text{Br}^-$  au temps  $t$

$b$  est la concentration molaire initiale de base

$a$  est la concentration molaire initiale de bromure d'alkyle

$k$  est la constante de vitesse de la réaction.

L'intégration de l'équation (1) conduit à l'expression:

$$\frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = kt$$

ou, en introduisant le taux de quaternisation  $\tau$  à la relation:

.../...

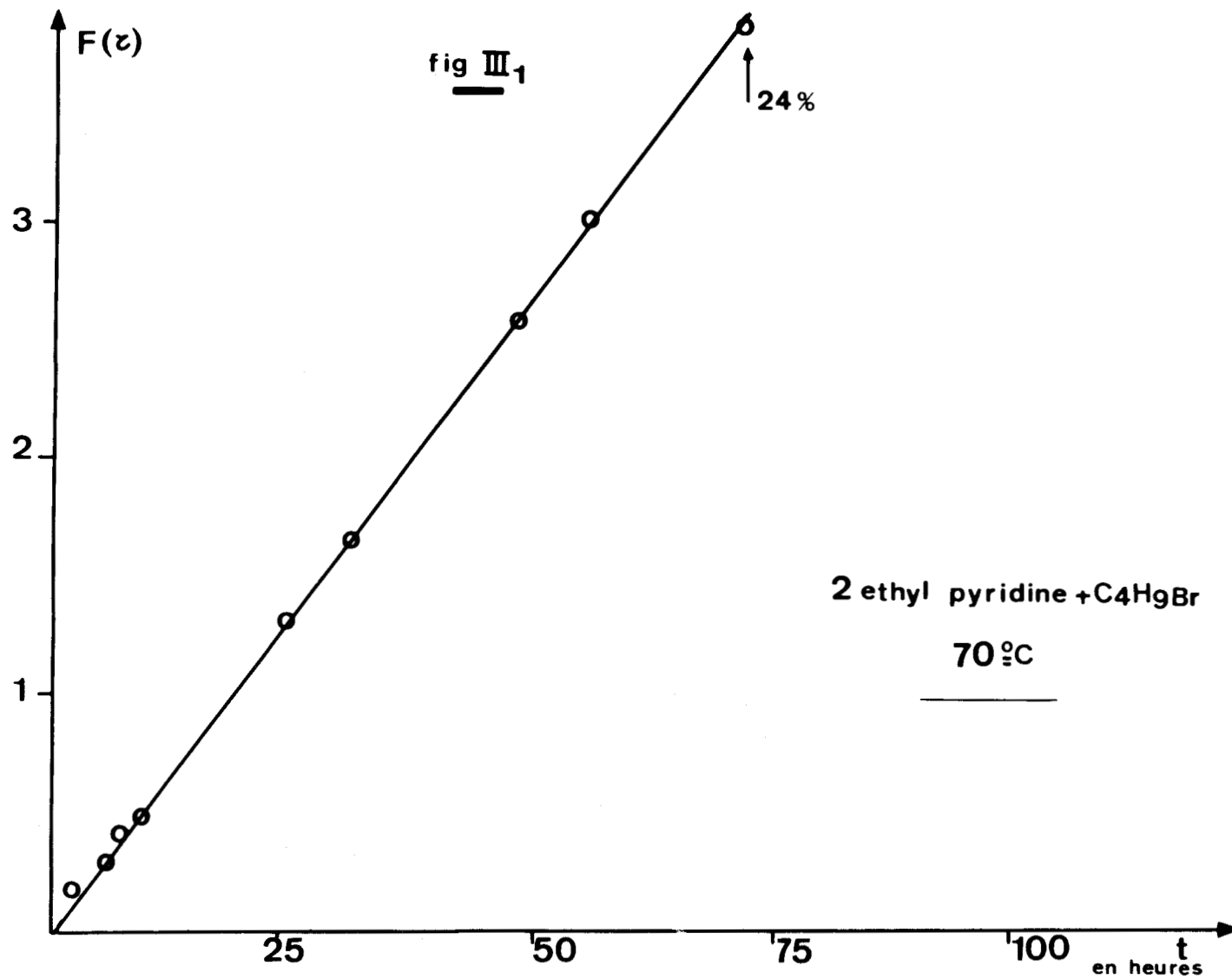
$$F(\tau) = \frac{1}{a-b} \ln \frac{1 - \frac{b}{a}\tau}{1-\tau} = kt \quad (\text{avec } \tau = \frac{x}{b})$$

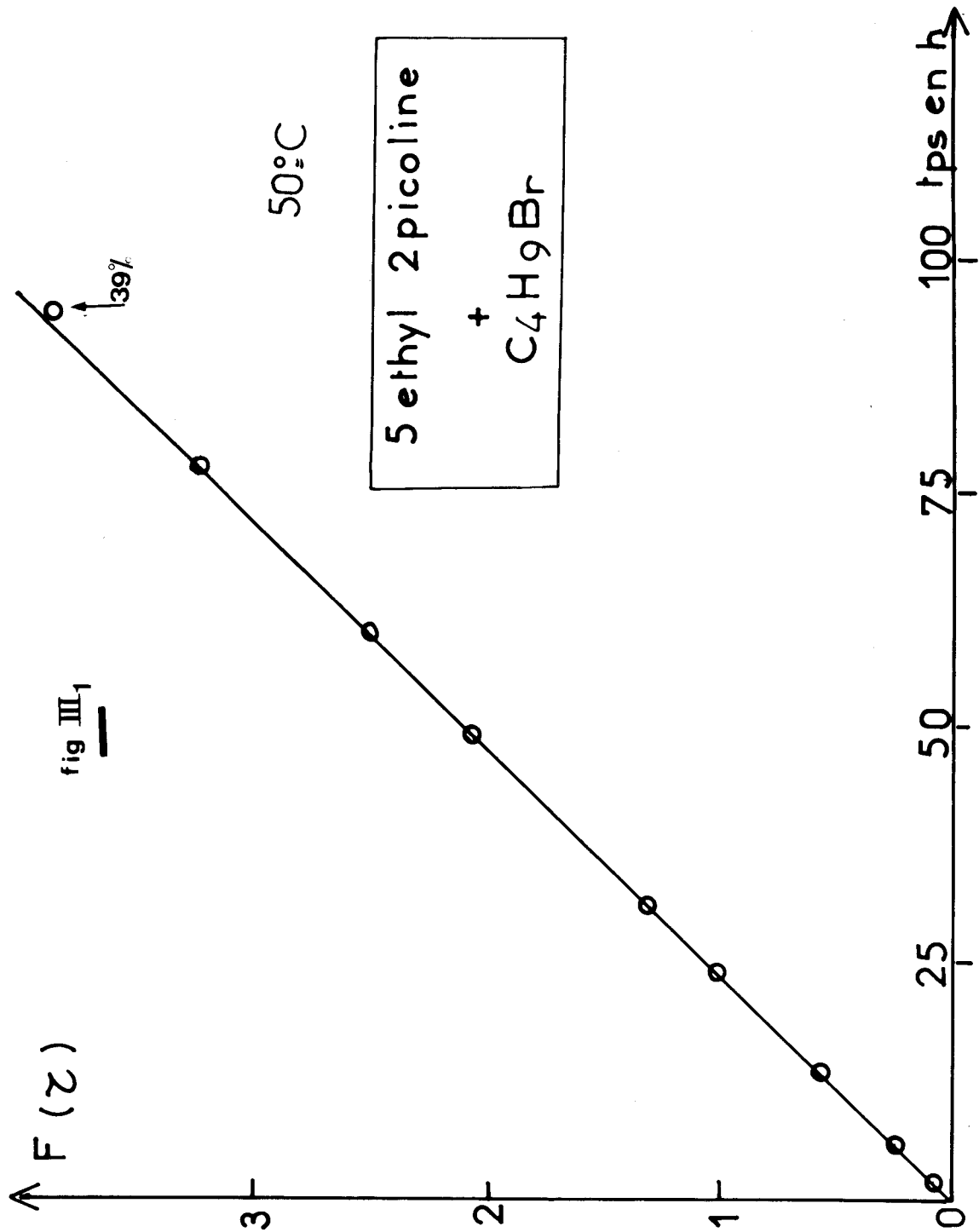
Si l'ordre deux est respecté, la relation  $F(\tau)$  doit être linéaire en fonction du temps  $t$ .

Les courbes de la figure III,1 montrent que la relation  $F(\tau)$  en fonction du temps est bien linéaire jusqu'à des valeurs de  $\tau$  très proches de la valeur de  $\tau$  qu'il était possible d'atteindre selon les conditions expérimentales. (En effet lorsque le bromure d'alkyle est en excès, c'est à dire si  $\frac{a}{b} \gg 1$ ,  $\tau$  peut atteindre l'unité, alors que si c'est le nombre de groupes pyridines qui est en excès, c'est à dire si  $\frac{a}{b} < 1$ ,  $\tau$  ne peut pas atteindre la valeur 1).

Nous pouvons donc conclure que la quaternisation des petites molécules correspondant aux motifs des deux polymères que nous nous proposons d'étudier, a bien lieu selon une réaction du second ordre. Les tableaux III,1 et III,2 résument nos résultats expérimentaux aux trois températures de 50°C, 60°C et 70°C.

L'ensemble de nos résultats peut être comparé à l'étude par Fuoss et Coleman<sup>(1)</sup>, de la quaternisation d'un certain nombre d'autres pyridines substituées, par le bromure de butyle, en solution dans le TMS à la température de 50°C. (Résultats consignés dans le tableau III,3).





BUS  
LILLE

| temperature<br>°C | bromure<br>d'alkyle               | a<br>mole l <sup>-1</sup> | b<br>mole l <sup>-1</sup> | $\frac{a}{b}$ | $K \cdot 10^4$<br>l mole <sup>-1</sup> mn <sup>-1</sup> |
|-------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|---------------------------------------------------------|
| 50                | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br  | 0,088                     | 0,169                     | 0,5           | 2                                                       |
| 50                | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br | 0,193                     | 0,123                     | 1,5           | 1,93                                                    |
| 60                | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br  | 0,089                     | 0,176                     | 0,5           | 4,33                                                    |
| 70                | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br  | 0,097                     | 0,184                     | 0,5           | 8,83                                                    |

tableau            III<sub>1</sub>

Quaternisation de la 2 Ethyl Pyridine



| temperature<br>°C | bromure<br>d'alkyle               | a<br>mole l <sup>-1</sup> | b<br>mole l <sup>-1</sup> | $\frac{a}{b}$ | $k \cdot 10^4$<br>l mole <sup>-1</sup> mn <sup>-1</sup> |
|-------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|---------------------------------------------------------|
| 50                | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br  | 0,511                     | 0,221                     | 2,3           | 8,06                                                    |
|                   |                                   | 0,160                     | 0,228                     | 0,7           | 8,14                                                    |
| 50                | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br | 0,267                     | 0,385                     | 0,7           | 6,95                                                    |
| 60                | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br  | 0,077                     | 0,515                     | 0,2           | 15,30                                                   |
|                   |                                   | 0,982                     | 0,344                     | 2,8           | 14,10                                                   |
| 70                | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br  | 0,080                     | 0,486                     | 0,2           | 36                                                      |
|                   |                                   | 0,921                     | 0,355                     | 2,6           | 30,66                                                   |

**tableau III<sub>2</sub>**

**Quaternisation de la 5 Ethyl 2 Picoline.**



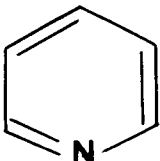
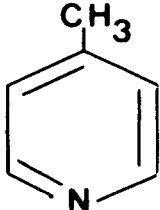
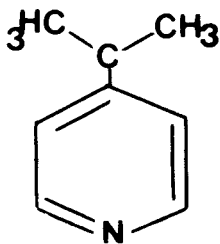
|                                                     |                                                                                               |                                                                                                 |                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                     | <br>pyridine | <br>4 picoline | <br>4 isopropyl<br>pyridine |
| $10^3 \cdot K$<br>$l \cdot mole^{-1} \cdot mn^{-1}$ | 3,7                                                                                           | 6,58                                                                                            | 6,95                                                                                                          |

tableau III<sub>3</sub>

Quaternisation par  $C_4H_9Br$  à  $50^\circ C$  (FUOSS)



Les tableaux précédents appellent toute une série de commentaires.

1) Les constantes de vitesse de quaternisation de la 2EP et de la 5E2P par les bromures de butyle et d'octyle sont très voisines. La longueur de la chaîne alkyle des bromures n'a donc pas beaucoup d'influence sur la vitesse de réaction.

Nous n'avons donc pas jugé utile d'étudier les cinétiques de quaternisation par le bromure d'octyle en fonction de la température.

2) Nous observons des différences beaucoup plus grandes dans les valeurs des constantes de vitesse de la 5E2P, de la 2EP et de la 4 picoline ou de la 4 isopropylpyridine: différences que nous pouvons formuler de la façon suivante:

$$k_{\text{isopropylpyridine}} \neq k_{4 \text{ picoline}} > k_{5E2P} > k_{2EP} \quad \text{à } 50^{\circ}\text{C}$$

$$\frac{k_{\text{picoline}}}{k_{5E2P}} \neq 9 \qquad \frac{k_{5E2P}}{k_{2EP}} \neq 4 \qquad \frac{k_{\text{picoline}}}{k_{2EP}} \neq 35$$

Nous expliquons facilement ces résultats en tenant compte de l'influence de la nature et de l'emplacement des substituants du noyau pyridine, sur la basicité de celui-ci. Les groupements méthyl, éthyl, isopropyl sont des groupements donneurs d'électrons. Leur position ortho et para par rapport à l'atome d'azote accroît la basicité du noyau pyridine tandis que la position méta la diminue.

Dans la 2EP et la picoline, les substituants ont une position favorable sur le cycle. Nous trouvons cependant une vitesse de quaternisation de la 2EP trente cinq fois plus faible. Nous pensons que ce fait est dû:

- surtout à l'encombrement du groupement éthyl au voisinage immédiat du doublet libre de l'atome d'azote; l'accès de ce doublet est rendu plus difficile aux molécules de bromure d'alkyle.

-et également au fait que le groupement éthyl est moins donneur d'électrons que le groupement méthyl.

Dans la 5E2P le groupement éthyl, par sa position, diminue la réactivité de l'atome d'azote dans les réactions de quaternisation. Mais cet effet est contrarié par l'influence positive et prépondérante du substituant méthyl (position ortho, encombrement pas trop grand, donneur d'électrons).

## 2) Calculs des énergies d'activation et des variations d'entropie.

Nos résultats sont conformes à l'équation d'Arrhenius

$$k = A e^{-E/RT}$$

Les courbes  $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  tracées dans le cas de la 2EP et de la 5E2P sont linéaires. La pente de ces courbes donne la valeur de l'énergie d'activation, E. Le facteur de fréquence A a été calculé pour chaque température.

Les variations d'entropie  $\Delta S$  sont calculées en utilisant l'équation de Eyring<sup>(13)</sup>.

$$\Delta S = 2,3 R \log k + \frac{E}{T} - 2,3 R \log \frac{eRT}{Nh}$$

$$\log \frac{eRT}{Nh} = \begin{array}{l} 15,046 \text{ à } 50^{\circ}\text{C} \\ 15,058 \text{ à } 60^{\circ}\text{C} \\ 15,072 \text{ à } 70^{\circ}\text{C} \end{array}$$

$$\Delta S = 2,3R \left( \log A - \log \frac{eRT}{Nh} \right)$$

Les valeurs de E, log A,  $\Delta S$  correspondant aux résultats des tableaux III,1;III,2 et III,3 sont reportées dans les tableaux III,4;III,5.

TABLEAU III,4

| Réactifs                                                  | E<br>Kcal/mole | log A | $\Delta S$ |
|-----------------------------------------------------------|----------------|-------|------------|
| 2EP + C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br                    | 16,50          | 7,40  | -35,2      |
| pyridine +<br>C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br            | 16,04          | 8,46  | -30        |
| 4 picoline +<br>C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br          | 15,95          | 8,61  | -29,3      |
| 4 isopropylpyridine +<br>C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br | 15,60          | 8,39  | -30,3      |

TABLEAU III,4'

| a/b       | E<br>Kcal/mole | log A | $\Delta S$ |
|-----------|----------------|-------|------------|
| 5E2P : #3 | 15,2           | 7,1   | -36,6      |
| : #0,2    | 16,6           | 8,2   | -31,7      |

E moyen = 15,9    (log A) moyen = 7,65     $\Delta S$  moyen = -34,2

#### Remarques

Les valeurs de log A et  $\Delta S$  inscrites dans ces tableaux sont les valeurs moyennes de log A et  $\Delta S$  calculées à chaque température.

Les valeurs des énergies d'activation des réactions de quaternisation de la 5E2P, 2EP, et des pyridines substituées en para sont du même ordre de grandeur.

II REACTION DE QUATERNISATION DES POLYMERES:P2VP,P2M5VP1) Détermination des constantes de vitesse k

Nous avons étudié la quaternisation des polymères par les bromures de butyle et d'octyle dans un premier temps, puis uniquement par le bromure de butyle.

Nous avons supposé l'ordre de la réaction égal à deux.

Les valeurs de  $F(\tau)$  définies dans l'équation (1) ont été réparties sur un graphe en fonction du temps pour des réactions à différentes concentrations de réactifs et à différentes températures.

Après une partie linéaire, nous constatons que les courbes  $F(\tau) = f(t)$  (Fig III,2) présentent une concavité tournée vers le bas à partir d'un certain taux de quaternisation. Les valeurs de la pente  $k = \frac{dF}{dt}$  montrent que la

quaternisation des polymères est de moins en moins rapide au fur et à mesure que le taux de quaternisation croît.

Nous avons reporté dans les tableaux III,5;III,6; les valeurs de la constante de vitesse k calculée sur la partie linéaire des courbes, les pourcentages de quaternisation atteints en fin de réaction et les pourcentages de quaternisation à partir desquels l'ordre de la réaction est perturbé.

Remarques:

k exprimé en  $l.mole^{-1}.mn^{-1}$ .

.../...

b: [polymère] exprimée en moles de motifs monomères par litre.

Les concentrations en poids ont été converties en concentrations en volume en faisant comme approximation:

$$d \text{ solution de polymère} + \text{bromure} = d \text{ solvant}$$

L'erreur systématique introduite ainsi est diminuée du fait que les densités du TMS et du bromure de butyle sont très peu différentes.

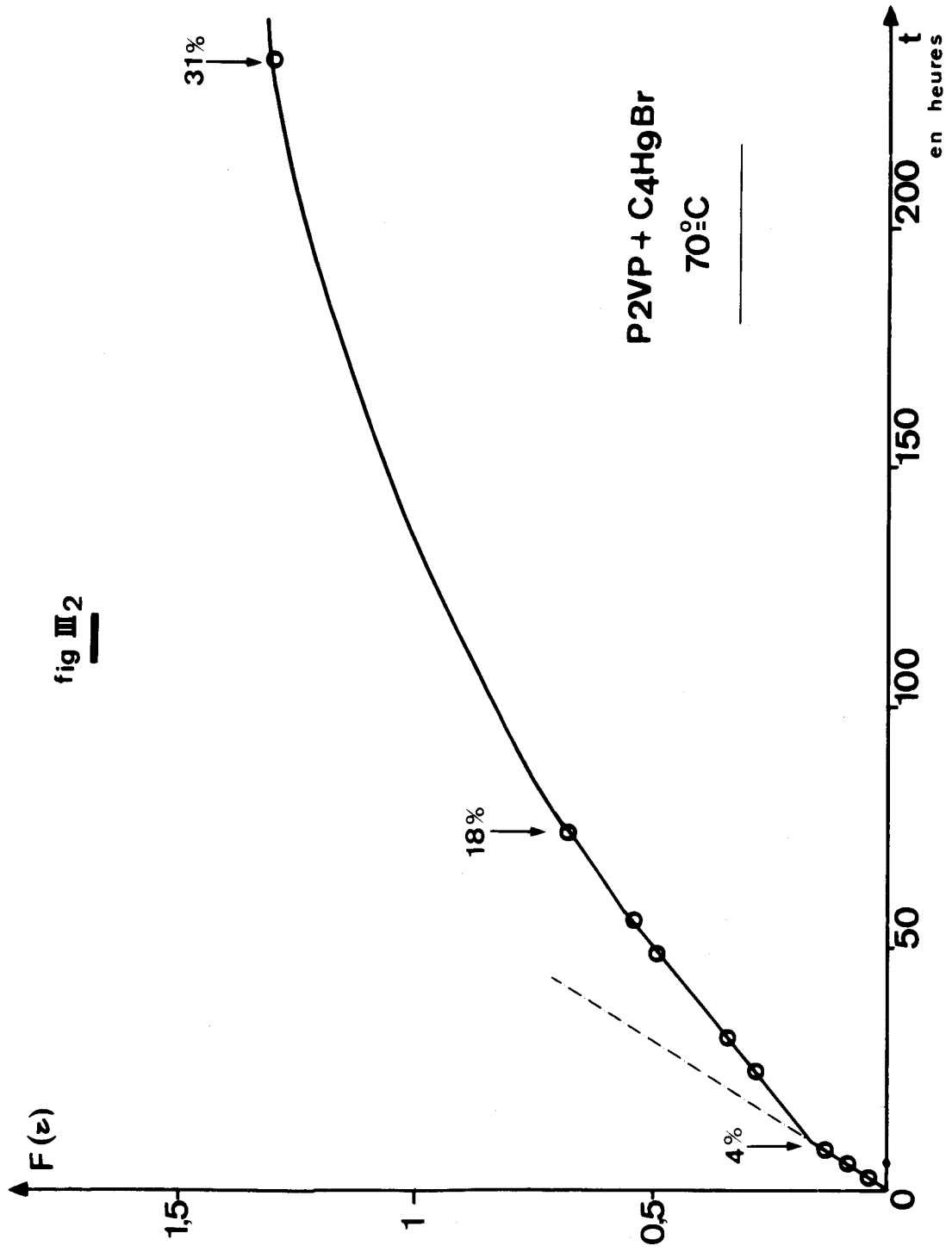
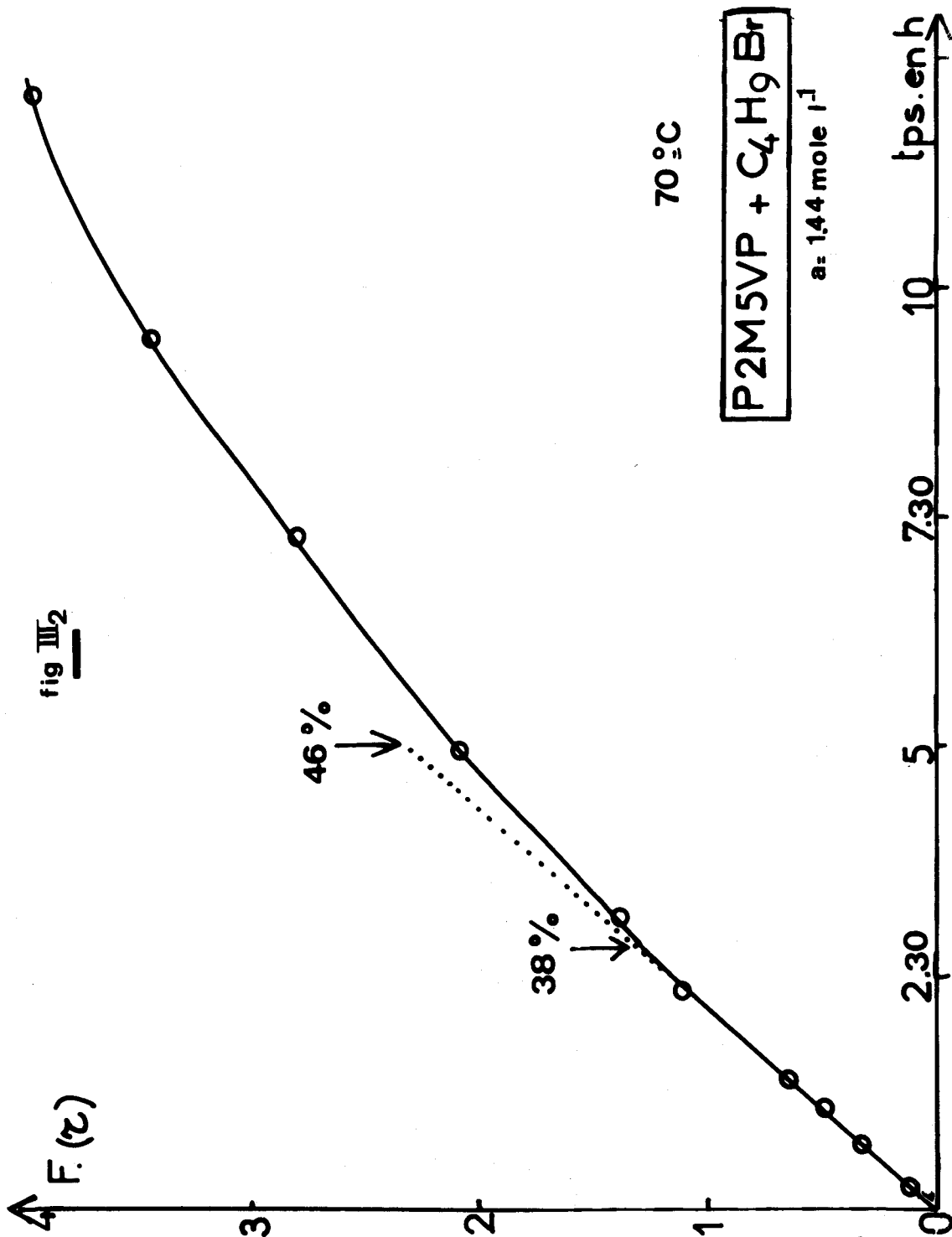


fig III 2





Les tableaux III,5,6,7,8,9,10,et les courbes III,1,2,3, appellent les commentaires suivants:

1. Les constantes de vitesse  $k$  de quaternisation de la P2M5VP et de la 5E2P, sont très voisines (ainsi qu'il apparaît sur le tableau III,7), quand les réactions ont lieu dans les mêmes conditions de température et de concentration en bromure. Par contre la quaternisation de la P2VP par le bromure de butyle s'effectue avec une vitesse environ quatre fois plus faible que la vitesse de quaternisation de la petite molécule (2EP). (Tableau III,8).

2. Les valeurs de  $k$  calculées à une température donnée, diminuent lorsque la concentration en bromure croît. Cet effet semble beaucoup plus prononcé dans le cas de la quaternisation de la P2M5VP que dans le cas de la quaternisation de la P2VP. (Tableaux III,5,6).

La courbe III,3 montre la variation de la constante  $k$  pour la quaternisation de la P2M5VP par le bromure de butyle à 70°C.

3. Les résultats obtenus pour la quaternisation de la P2M5VP par le bromure de butyle montrent que la partie linéaire des courbes  $F(\tau)=f(t)$  correspond à environ un tiers du taux maximum de quaternisation qu'il est possible d'atteindre en fin de réaction; ce taux dépend bien entendu du rapport  $a/b$ .

Par contre nous remarquons que la quaternisation de la P2VP ne s'effectue en suivant l'ordre deux que jusqu'à un taux de quaternisation très bas, de l'ordre de 4%, indépendant du rapport  $a/b$ .

tab. III<sub>5</sub>

|      | $a$<br>mole . l <sup>-1</sup> | $b$<br>mole . l <sup>-1</sup> | $K \cdot 10^4$<br>l.mole <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> | $\frac{a}{b}$ | déviaton | % final<br>de quater. |
|------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------|----------|-----------------------|
| 50°C | 0,049                         | 0,351                         | 10                                                       | 0,14          | 6 %      | 14%                   |
|      | 0,233                         | 0,204                         | 8,33                                                     | 1,2           | 30 %     | 85%                   |
|      | 1,071                         | 0,410                         | 6,30                                                     | 2,6           | 35 %     | 100%                  |

|      |       |       |       |      |      |      |
|------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 60°C | 0,060 | 0,370 | 20    | 0,16 | 5 %  | 15%  |
|      | 0,387 | 0,367 | 14,60 | 1,1  | 25 % | 80%  |
|      | 0,955 | 0,354 | 11,72 | 2,7  | 37 % | 93 % |
|      | 1,018 | 0,347 | 11,50 | 2,9  | 37 % | 93 % |

|      |       |       |       |      |      |      |
|------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 70°C | 0,059 | 0,363 | 38,40 | 0,16 | 8 %  | 16 % |
|      | 0,541 | 0,342 | 27,65 | 1,6  | 30 % | 92 % |
|      | 1,001 | 0,327 | 23,80 | 3    | 33 % | 98 % |
|      | 1,444 | 0,305 | 19,80 | 4,7  | 37%  | 75 % |
|      | 2,558 | 0,283 | 13    | 9    | 37%  | 90 % |

Quaternisation de la P2M5VP par C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br



**tab. III<sub>6</sub>**

|      | a<br>mole.l <sup>-1</sup> | b<br>mole.l <sup>-1</sup> | K.10 <sup>4</sup><br>l.mole <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> | $\frac{a}{b}$ | déviatiôn | arrêt de<br>la quater. |
|------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------|-----------|------------------------|
| 50°C | 0,095                     | 0,187                     | 0,48                                                        | 0,5           |           | 4%                     |
|      | 0,295                     | 0,100                     | 0,53                                                        | 3             | 4%        | 17%                    |

|      |       |       |      |     |    |     |
|------|-------|-------|------|-----|----|-----|
| 60°C | 0,095 | 0,179 | 1,00 | 0,5 |    | 11% |
|      | 0,541 | 0,101 | 1,03 | 5,4 | 4% | 20% |

|      |       |       |       |     |      |     |
|------|-------|-------|-------|-----|------|-----|
| 70°C | 0,125 | 0,180 | 2,2 2 | 0,7 | 3,5% | 8%  |
|      | 0,310 | 0,084 | 2,36  | 3,7 |      | 7%  |
|      | 0,458 | 0,153 | 2,03  | 3   | 4,5% | 33% |
|      | 1,035 | 0,098 | 1,67  | 11  | 4,5% | 42% |
|      | 1,350 | 0,075 | 1,58  | 18  | 4,5% | 10% |

Quaternisation de la P2VP par C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br



tab. III<sub>7</sub>

|        | 50°C |                   | 60°C |                   | 70°C |                   |
|--------|------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|
|        | a    | k.10 <sup>4</sup> | a    | k.10 <sup>4</sup> | a    | k.10 <sup>4</sup> |
| 5E2P   | 0,51 | 8,06              | 0,98 | 14,10             | 0,08 | 36                |
| P2M5VP | 0,23 | 8,33              | 0,95 | 11,72             | 0,06 | 38,4              |

Quaternisation par C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br

tab. III<sub>8</sub>

|      | 50°C  |                   | 60°C  |                   | 70°C  |                   |
|------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|
|      | a     | k.10 <sup>4</sup> | a     | k.10 <sup>4</sup> | a     | k.10 <sup>4</sup> |
| 2EP  | 0,088 | 2                 | 0,089 | 4,33              | 0,097 | 8,83              |
| P2VP | 0,095 | 0,48              | 0,095 | 1                 | 0,125 | 2,22              |

Quaternisation par C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br



4. La vitesse de quaternisation de nos polymères est indépendante de leur masse moléculaire ainsi que le montrent les résultats du tableau III,9 pour la P2VP. Nous n'avons pas effectué de mesures sur deux échantillons de masses moléculaires différentes de P2M5VP, mais nous avons de bonnes raisons de penser que l'on trouverait un résultat analogue. D'ailleurs Coleman et Fuoss ont établi ce même résultat dans leur étude de la quaternisation de la P4VP.

TABEAU III,9

Quaternisation de la P2VP par  $C_8H_{17}Br$  à  $50^\circ C$

| ( P2VP             | : a     | : b      | : a/b | : k                    | ) |
|--------------------|---------|----------|-------|------------------------|---|
| ( $M_w = 700\ 000$ | : 0,168 | : 0,087  | : 2   | : $0,50 \cdot 10^{-4}$ | ) |
| ( $M_w = 154\ 000$ | : 0,170 | : 0,0915 | : 2   | : $0,55 \cdot 10^{-4}$ | ) |

5. Nous remarquons (tableau III,10) que le bromure d'octyle a sensiblement la même réactivité que le bromure de butyle dans les réactions de quaternisation de la P2M5VP. Il faut noter cependant que le bromure d'octyle quaternise légèrement plus lentement le polymère que le bromure de butyle. (Les valeurs de k sont comparées à concentration égale en bromure d'alkyle.)

TABEAU III,10

Quaternisation de la P2M5VP +  $C_8$  à  $50^\circ C$

| ( a      | : b      | : a/b | : % final quat. | : déviation | : k                    | ) |
|----------|----------|-------|-----------------|-------------|------------------------|---|
| ( 0,1521 | : 0,2956 | : 1/2 | : arrêt à 39%   | : 22%       | : $7,46 \cdot 10^{-4}$ | ) |
| ( 0,1952 | : 0,2067 | : 1   | : arrêt à 55%   | : 25%       | : $7,65 \cdot 10^{-4}$ | ) |

2) Calculs des énergies d'activation et des variations d'entropie d'activation.

Les énergies d'activation et les variations d'entropie d'activation ont été déterminées de la même façon que pour les petites molécules, à partir des constantes de vitesse  $k$  inscrites dans les tableaux III,5 et III,6.

Comme les constantes de vitesse varient avec la concentration,  $a$ , du bromure d'alkyle, nous avons effectué les calculs de l'énergie d'activation  $E$ , du facteur de fréquence ( $\log A$ ) et de la variation d'entropie d'activation  $\Delta S$  en fixant la valeur de  $a$ .

En fait, comme le montrent les tableaux III,11 et III,12 les valeurs obtenues pour différentes concentrations  $a$  sont peu différentes et s'inscrivent dans les limites d'erreur de leur détermination graphique.

TABLEAU III,11

Quaternisation de la P2M5VP par le bromure de butyle.

|   | (        | E         | :    | log A | :   | $\Delta S$ | )     |
|---|----------|-----------|------|-------|-----|------------|-------|
|   | (        | Kcal/mole | :    |       | :   |            | )     |
| ( | a/b=3    | :         | 14,7 | :     | 6,7 | :          | -38,4 |
| ( | a/b=1    | :         | 15,2 | :     | 7,1 | :          | -36,6 |
| ( | a/b=0,16 | :         | 15,7 | :     | 7,6 | :          | -34,6 |
| ( | :        | :         | :    | :     | :   | :          | )     |

E moyen = 15,2    (log A) moyen = 7,1     $\Delta S$  moyen = -36,5

TABLEAU III,12

Quaternisation de la P2VP par le bromure de butyle

|   | (       | E         | :    | log A | :    | $\Delta S$ | )     |
|---|---------|-----------|------|-------|------|------------|-------|
|   | (       | Kcal/mole | :    |       | :    |            | )     |
| ( | a/b=4   | :         | 16,6 | :     | 6,88 | :          | -37,6 |
| ( | a/b=0,5 | :         | 17,5 | :     | 7,43 | :          | -35,1 |
| ( | :       | :         | :    | :     | :    | :          | )     |

E moyen = 17,1    (log A) moyen = 7,2     $\Delta S$  moyen = -36,4

Les résultats sont en bon accord avec ceux de Fuoss et Coleman pour la P4VP (tableau III,13)

TABLEAU III,13

|   | (    | E         | :    | (     |
|---|------|-----------|------|-------|
|   | (    | Kcal/mole | :    | Δ S   |
|   | (    |           | :    |       |
| ( | :    |           | :    | )     |
| ( | P4VP | :         | 15,7 | :     |
| ( | :    | :         |      | -30,4 |
| ( | :    | :         | :    | )     |

Ils confirment la grande importance de l'effet stérique sur la réactivité de la P2VP.

Nous avons:  $E_{P2VP} > E_{P2M5VP} \approx E_{P4VP}$

Les valeurs des variations d'entropie d'activation obtenues sont négatives. L'état de transition est donc plus organisé que l'état initial.

Le complexe formé possède moins de degrés de liberté que les réactants. Ce fait doit être attribué à l'apparition de charges qui entraînent la solvation du complexe.

Mais nous ne notons pas de très grandes différences entre les valeurs des variations d'entropie obtenues pour les trois polymères et les trois petites molécules correspondantes. Cela sous entend que l'état de transition est le même dans chaque cas.

--oo 0 oo--

## CHAPITRE IV

### DISCUSSION DES RESULTATS

-=00 0 00=-

I INTERPRETATION DE LA PERTURBATION DE L'ORDRE

II INTERPRETATION DE LA VARIATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE  
EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN BROMURE DE BUTYLE.

-=00 0 00=-

## DISCUSSION DES RESULTATS

--oo 0 oo--

I INTERPRETATION DE LA PERTURBATION DE L'ORDRE

La réaction de quaternisation de la fonction amine tertiaire s'effectue selon l'ordre deux quand ce groupement fonctionnel appartient à une petite molécule (2EP, 5E2P). Ce résultat n'a rien d'étonnant. Il avait été déjà établi par Coleman et Fuoss<sup>(1)</sup> dans le cas de la quaternisation de la pyridine, de la 4 picoline et de la 4 isopropylpyridine. Nos résultats établis dans les mêmes conditions expérimentales sont parfaitement cohérents avec les leurs.

Par contre, lorsque cette même fonction est portée par la chaîne latérale d'un motif monomère, sa réactivité varie au fur et à mesure que la quaternisation s'effectue. En effet, nous avons constaté que dans les premières étapes de la réaction de quaternisation des homopolymères, l'ordre deux est respecté puis perturbé à partir d'un certain taux de quaternisation.

Ce résultat avait également été constaté par Coleman et Fuoss dans leur étude de la quaternisation de la poly (4-vinylpyridine). En généralisant cette étude aux deux autres polymères usuels de la série des vinylpyridines, nous montrons le rôle des empêchements stériques dans cette série de composés. En effet, en considérant les résultats obtenus dans des conditions fixées:

- même concentration molaire en bromure de butyle.
- possibilité d'obtenir 100% de quaternisation.

Nous constatons qu'une courbure de la fonction  $F(\tau)=f(t)$  apparaît à des taux de quaternisation très différents :

- 4% pour la P2VP
- 30% pour la P2M5VP
- 50% pour la P4VP.

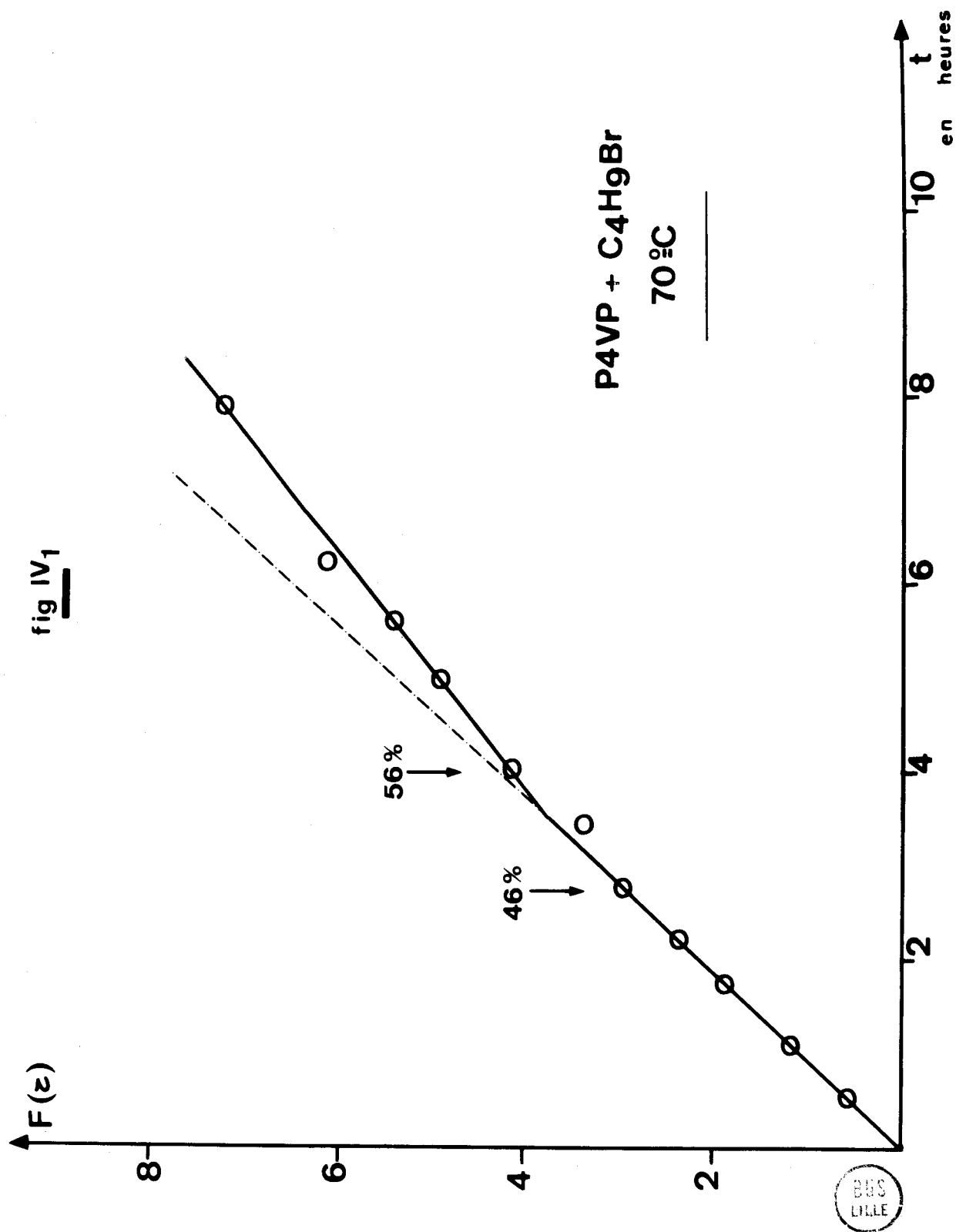
Nous avons vérifié le résultat de Coleman et Fuoss pour la P4VP et obtenu la courbe de la figure IV,1 en excellent accord avec les résultats de ces investigateurs.

La température ne semble pas avoir d'influence sur la valeur du taux de réaction pour lequel l'ordre deux cesse d'être respecté.

Le fait que la réaction ne suive plus l'ordre deux à partir d'un certain taux de réaction, est directement lié à l'accessibilité de la fonction amine tertiaire dans les polymères. L'accessibilité est grande pour la P4VP, alors qu'à l'opposé elle est très gênée par le squelette de la chaîne carbonée dans le cas de la P2VP. Le cas de la P2M5VP est évidemment intermédiaire.

Il semble cependant que cette hypothèse ne soit pas suffisante pour expliquer l'ensemble des résultats que nous avons obtenus. En effet lorsque les groupes quaternisables sont liés à la chaîne macromoléculaire, des phénomènes supplémentaires apparaissent. Lorsqu'un groupe pyridine est en train de réagir, sa réactivité peut dépendre du fait qu'un des groupes pyridines voisins (ou les deux) ait ou n'ait pas déjà été quaternisé.

Etant donné l'ordre de grandeur des masses moléculaires de nos polymères, l'influence sur la cinétique des groupes pyridines situés aux deux extrémités de la chaîne, qui eux n'ont qu'un seul voisin, est négligeable. Il est évident que ce type d'interaction pouvant avoir son origine dans le champ électrique créé par le (ou les) noyau(x) quaternisé(s) voisin(s), ne peut suffire à expliquer le cas de la P2VP où l'ordre deux n'est respecté que jusqu'à un taux de réaction de 4%. En effet,



cette interaction ne peut être invoquée qu'à partir d'un taux de réaction de 33%, c'est à dire quand, en moyenne, un des deux voisins du groupe réagissant est déjà quaternisé. Donc, dans le cas de la P2VP, nos expériences montrent que l'influence des empêchements stériques dus à la présence du squelette carboné est tout à fait prédominante.

Nous avons essayé de donner une expression mathématique qui rende compte de la variation en fonction du temps de la constante de vitesse de la réaction, lorsque l'ordre deux n'est plus respecté. Nous pouvons par exemple écrire une loi exponentielle de la forme:

$$k_t = k e^{-\alpha t} \quad (1)$$

$k$  est la constante de vitesse déterminée d'après la partie linéaire de  $F(\tau)=f(t)$ .

$k_t$  est la constante de vitesse au temps  $t$ .

$\alpha$  est une constante.

Cette expression peut encore s'écrire en considérant le logarithme décimal de  $k/k_t$

$$\log \frac{k}{k_t} = \frac{\alpha t}{2,3} \quad (2)$$

En reprenant la fonction  $F(\tau)$  définie précédemment nous pouvons écrire:

$$\frac{dF(\tau)}{dt} = k_t$$

Cette expression nous donne le moyen graphique de calculer  $k_t$ . Il est alors possible de représenter  $\log k/k_t$  en fonction du temps comme le suggère la relation (2).

Si cette relation est vérifiée nous obtenons alors une droite de pente  $\frac{\alpha}{2,3}$  qui coupe l'axe des temps à la valeur de  $t$  au dessus de laquelle la cinétique n'est plus du second ordre.

La figure IV,2 montre le type de courbe obtenu dans la quaternisation de la P2M5VP par le bromure de butyle en excès, à 70°C. Nous voyons que si le taux de réaction excède 65%, la courbe n'est plus une droite. Nous avons trouvé des résultats analogues pour toutes nos expériences avec la P2M5VP et aussi avec la P2VP. Nous pensons que le fait d'adopter une relation comme la relation (1) où  $k_t$  tend vers zéro lorsque le temps tend vers l'infini, ne correspond pas à la réalité expérimentale. En fait il semble que les résultats expérimentaux soient mieux représentés par la relation donnée par Coleman et Fuoss<sup>(1)</sup>:

$$k_t = k_0 e^{-\alpha t} + k_2 (1 - e^{-\alpha t})$$

dans laquelle nous voyons que  $k_t$  tend vers une valeur constante  $k_2$ , lorsque le temps devient infini.

Nous devons vérifier que la constante  $k_0$  qui intervient dans cette relation est égale à la constante  $k$  précédemment obtenue à partir de la pente à l'origine de la courbe  $F(\tau) = f(t)$ .

Nous pouvons alors exprimer la vitesse de réaction lorsque nous avons dépassé la partie linéaire par:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 e^{-\alpha t} + k_2 (1 - e^{-\alpha t}) (a-x)(b-x) \quad (3)$$

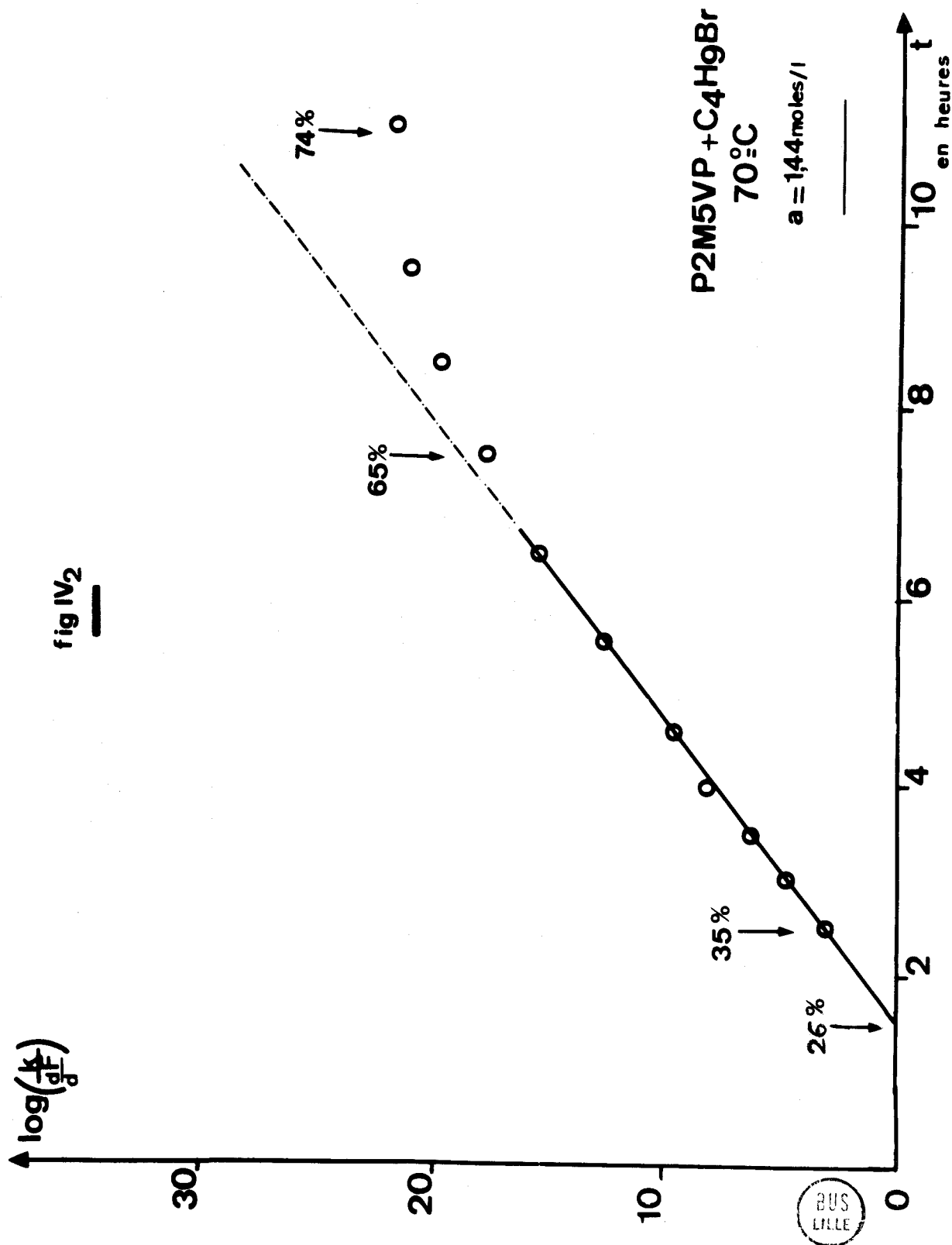
L'intégration de la relation (3) conduit à:

$$\frac{F(\tau)}{t} = k_2 + (k_0 - k_2) f(\alpha t) \quad (4)$$

$F(\tau)$  est la fonction déjà utilisée précédemment et  $f(\alpha t)$  est une fonction qui s'écrit:

$$f(\alpha t) = \frac{1 - e^{-\alpha t}}{\alpha t}$$

Nous avons représenté graphiquement la relation (4) lorsque  $f(\alpha t)$  varie de 0 à 1.



Si  $t \rightarrow \infty$   $f(\alpha t) = 0$  et  $\frac{F(\tau)}{t} = k_2$

Si  $t \rightarrow 0$  un développement limité de  $e^{-\alpha t}$  montre que  $f(\alpha t) = 1$   
et  $\frac{F(\tau)}{t} = k_0$

Dans cette représentation de la relation semi-empirique (4) il faut trouver une valeur de  $\alpha$  telle que cette relation soit effectivement linéaire.

#### Quaternisation de la P4VP :

Nous avons effectué une seule expérience dans des conditions très voisines de celles utilisées par Fuoss et Coll<sup>(1)</sup>, à seule fin de vérifier notre technique expérimentale. Nous avons pris comme valeur de  $\alpha$ , la valeur correspondant au temps où 80% des motifs monomères sont quaternisés.

Le tableau IV,1 compare nos résultats à ceux de Fuoss et Coll. Nous voyons qu'un bon accord se dégage de cette comparaison, justifiant notre méthode de travail.

TABLEAU IV,1: P4VP + C4

| température  | $k \cdot 10^3$ | $k_0 \cdot 10^3$ | $k_2 \cdot 10^3$ | $k_0/k_2$ |
|--------------|----------------|------------------|------------------|-----------|
| 70°C         | 17,4           | 19,4             | 2                | 10        |
| 70°C (Fuoss) | 19,3           | 19               | 1,6              | 12        |

#### Quaternisation de la P2M5VP

Le tableau IV,2 rassemble les valeurs des constantes de vitesse  $k_0$  et  $k_2$ , aux trois températures étudiées et à différentes concentrations en bromure de butyle.

Les valeurs de  $\alpha$  varient entre  $1/t_{65\%}$  et  $1/t_{80\%}$  (l'inverse du temps pour lequel 65% et 80% des motifs sont quaternisés). (Fig IV, 3).

Ce tableau appelle les commentaires suivants:

- Les constantes  $k_2$  sont environ dix fois plus faibles que les constantes initiales  $k_0$ .
- Les valeurs des constantes de vitesse  $k_0$  sont très voisines de celles des constantes  $k$ , déterminées à partir de la pente des courbes  $F(\tau)=f(t)$ : résultat que nous attendions.
- Le rapport  $k_0/k_2$  est indépendant de la température et des concentrations initiales.
- Les constantes  $k_2$  vérifient la loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation correspondante est égale à 15,6 Kcal/mole. Elle est très voisine de l'énergie d'activation calculée dans les premières étapes de la réaction (15,2 Kcal/mole).

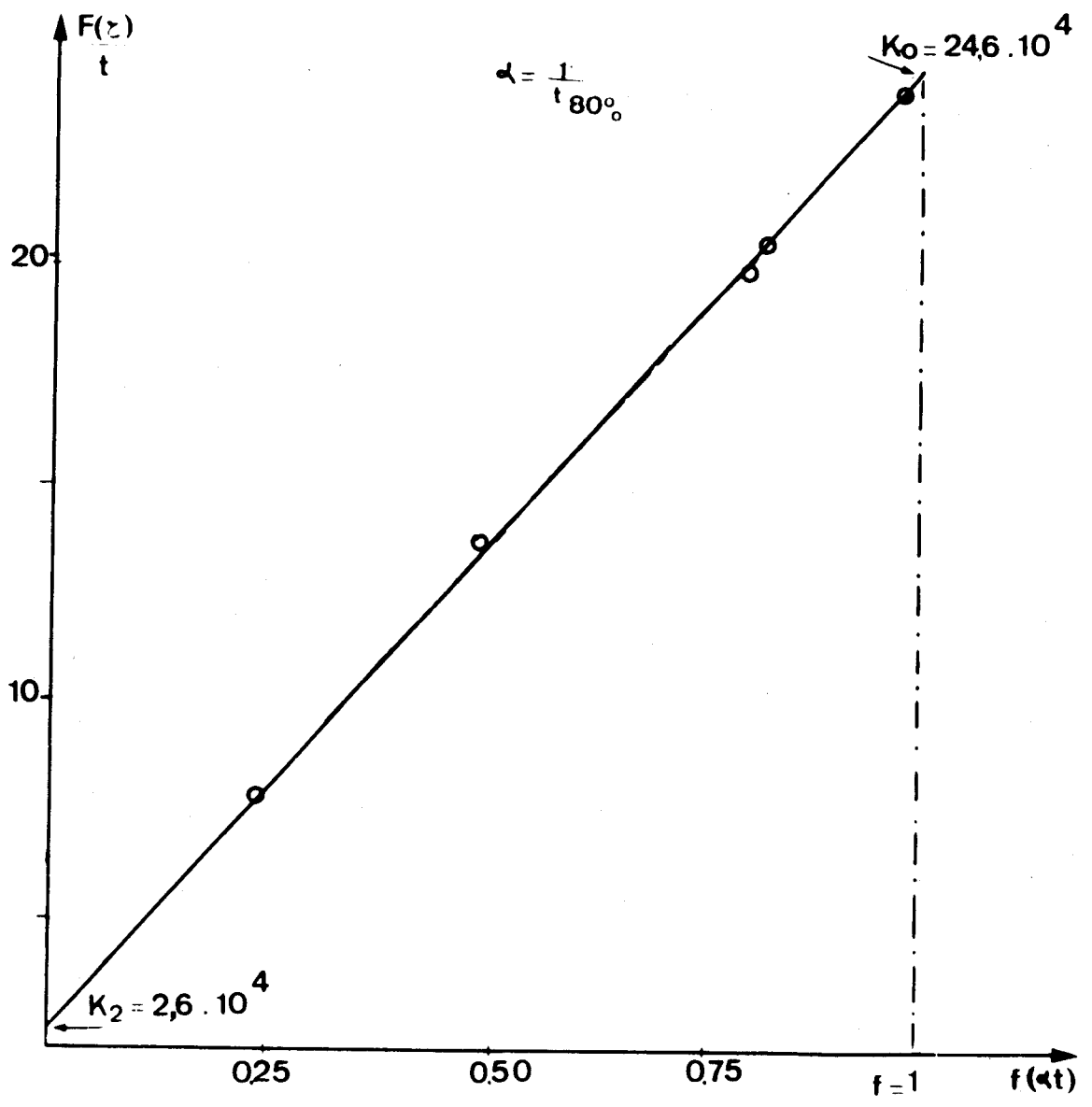
Nous constatons une différence de l'ordre de 0,4 Kcal par mole d'unité monomère entre les énergies d'activation des constantes de vitesse  $k_0$  et  $k_2$ . Cette différence, pratiquement de l'ordre de grandeur de l'erreur commise expérimentalement, montre que le fait d'ajouter au groupe pyridine le motif bromure de butyle joue très peu. Il faut attribuer la variation de la constante  $k$  dans ce cas à la présence des voisins ayant déjà été quaternisés.

TABLEAU IV, 2 : Constantes  $k_0$  et  $k_2$  relatives à la quaternisation de la P2M5VP par le bromure de butyle.

| Températures | a/b | $k \cdot 10^4$ | $k_0 \cdot 10^4$ | $k_2 \cdot 10^4$ | $k_0/k_2$ |
|--------------|-----|----------------|------------------|------------------|-----------|
| 70°C         | 1,6 | 27,65          | 29,5             | 2,8              | 10        |
|              | 3   | 23,80          | 24,60            | 2,6              | 9         |
|              | 9   | 13,00          | 14,00            | 1,5              | 9         |
| 60°C         | 1   | 14,60          | 15,20            | 1,8              | 8         |
|              | 2,7 | 11,72          | 12,50            | 1,5              | 8         |
| 50°C         | 2,6 | 6,30           | 6,60             | 0,7              | 9         |

fig IV<sub>3</sub>

P2M5VP + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br (70 C)  $\frac{a}{b} = 3$



Quaternisation de la P2VP

Nos expériences pour des raisons pratiques évidentes n'ont pu être poursuivies qu'à des taux de réaction ne dépassant pas 40%. Nous n'avons alors pas pu apprécier l'influence d'un ou de deux voisins quaternisés sur un motif en train de réagir.

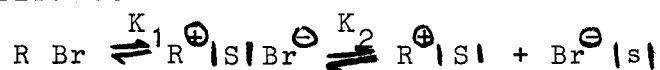
La courbure représentée, dès que  $\tau$  atteint quelques pourcents ne peut, à notre avis, être expliquée par des effets électrostatiques.

Nous pensons que seul l'encombrement stérique doit être en cause.

Cependant pour une meilleure compréhension de la réaction de quaternisation de la P2VP nous allons étudier la quaternisation de copolymères statistiques formés à partir de la 2 vinylpyridine et du styrène. Les groupes styrène ont sur le copolymère un encombrement très voisin de celui du groupe pyridine, et ils ne peuvent réagir avec le bromure de butyle. Par conséquent, selon la composition du copolymère, nous devrions être renseignée sur l'influence des groupes voisins.

## II INTERPRETATION DE LA VARIATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN BROMURE DE BUTYLE

Coleman et Fuoss dans leur étude de la quaternisation de la P4VP avaient obtenu des résultats variant sensiblement en fonction de  $a$ , mais n'ont pas mené d'étude systématique sur ce point. Nos résultats relatifs à la P2M5VP et à la P2VP pour une valeur sensiblement constante de  $b$ , ont été obtenus en donnant à  $a$  des valeurs variant de 1 à 25. Ils suggèrent que la réaction  $SN_2$  étudiée s'effectue dans le tétraméthylsulfone, par action sur l'amine tertiaire, de l'ion solvaté  $B^{\oplus}|S|$  dérivant du bromure d'alkyle initial  $R\ Br$  selon les réactions équilibrées:



Paire d'ions non dissociée

S représente le solvant.

Dans un solvant tel que le TMS, la constante diélectrique est suffisamment élevée pour que cette succession d'équilibres puisse intervenir. Si nous appelons  $K_1$  et  $K_2$  les constantes de ces 2 équilibres successifs, et  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement les concentrations des espèces  $R^{\oplus}S|Br^{\ominus}$  et  $Br^{\ominus}S$  (ou  $R^{\oplus}S$ ), nous pouvons écrire, en rappelant que la concentration de  $RBr$  est a :

$$K_1 = \frac{a(\alpha)}{(1-\alpha)a} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$K_2 = \frac{(\alpha\beta a)^2}{(1-\beta)\alpha a} = \frac{\alpha^2\beta^2 a}{(1-\beta)\alpha}$$

Nous tirons de ces valeurs :

$$\beta = \frac{-K_2 + \sqrt{K_2^2 + \frac{4K_2K_1}{1+K_1}a}}{2K_1a}$$

Cette relation montre que  $\beta$  varie comme  $\frac{1}{a^{1/2}}$  et par conséquent que  $\beta$  diminue si  $a$  augmente. Nous avons affaire à une application directe de la loi de dilution d'Oswald.

En toute rigueur pour vérifier si cette interprétation de nos résultats est correcte il faudrait, à partir de la connaissance de  $K_1$  et  $K_2$  calculer la valeur de la concentration de l'espèce réagissante solvatée  $R^{\oplus}S$ . Cette valeur serait introduite dans l'équation :

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt$$

à la place de  $a$ , et l'on devrait alors obtenir une valeur de  $K$

indépendante de  $a$ . Malheureusement nous n'avons pas la possibilité de mesurer  $K_1$  et  $K_2$  et la littérature ne donne pas de renseignements à ce sujet.

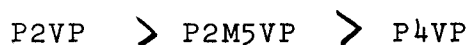
Notre explication reste donc qualitative. Néanmoins elle nous paraît la seule plausible.

- = 00 0 00 = -

## CONCLUSION

Dans notre étude de la réactivité de la base amine tertiaire, dans le cas de la famille des composés à noyaux pyridines et pyridines substitués nous avons confirmé les premiers résultats obtenus dans ce domaine, par Coleman et Fuoss.

Les valeurs des constantes de vitesse de quaternisation des polymères déterminées dans les premières étapes de la réaction, montrent l'importance croissante des empêchements stériques selon la variation:



La quaternisation de la P2M5VP et de la P4VP par le bromure de butyle, dans le sulfolane, commence comme une simple réaction d'ordre deux, ayant une constante de vitesse approximativement égale à, celle de la petite molécule.

La quaternisation initiale de la P2VP s'effectue aussi avec le même ordre mais avec une constante de vitesse environ 4 fois plus faible que celle de la 2 éthyl pyridine; cette différence est due à l'accessibilité de l'atome d'azote de chaque motif du polymère, rendue difficile par le squelette de la chaîne carbonée.

Lorsque la quaternisation des polymères se poursuit, la vitesse décroît à partir d'un certain taux de réaction qui est différent suivant la nature du polymère : 4% pour la P2VP, 30% pour la P2M5VP, 50% pour la P4VP.

Statistiquement, un groupe n'est entouré des deux voisins ayant déjà réagi qu'au delà du taux de 80%; nous pensons que la courbure à 50% dans le cas de la P4VP ou à 30% dans le cas de la P2M5VP peut être due:

— Soit à l'influence d'un seul voisin quaternisé sur le noyau pyridine en train de réagir.

-Soit à l'encombrement stérique autour du l'atome d'azote réagissant.

-Soit à ces deux facteurs simultanément.

Nous avons montré, comme Fuoss et coll que la quaternisation des motifs 2M5VP entourés de deux voisins quaternisés s'effectuait avec une constante de vitesse  $k_2$  environ dix fois plus faible que la constante initiale  $k_0$ .

La courbure à 4% dans le cas de la quaternisation de la P2VP ne peut, à notre avis, s'expliquer que par des effets stériques.

Nous pensons que seule l'étude de copolymères dans lesquels les groupes réactifs pouvant être isolés à volonté, dans une chaîne à encombrement stérique constant, pourra résoudre plus complètement le problème posé. Les débuts d'une telle étude ont été effectués et les résultats semblent confirmer ce point de vue.

Nous avons aussi constaté la variation des constantes de vitesse en fonction de la concentration en bromure de butyle. Cette variation suggère de manière très convaincante que l'espèce active dans la réaction est ionique.

--oo O oo--

## BIBLIOGRAPHIE

--oo 0 oo--

- (1) R.M.FUOSS, COLEMAN J.Amer.Chem.Soc (1955), 77, 5472
- (2) H.KAWABE, M.YANAGITA Bull.Chem.Soc.Jap (1968), 41, 1518
- (3) P.F.ONYON Trans Faraday Soc (1955), 51, 400
- (4) ARICHI Bull.Chem.Soc.Jap (1966), 39, 434
- (5) M.L.HUGGINS, D.J.MEAD, R.M.FUOSS J.Amer.Chem.Soc (1942),  
64, 2716
- (6) G.VALLET Thèse Strasbourg (1952)
- (7) M.MIURA and Y.KUBOTA Bull.Chem.Soc.Jap (1965), 38, 316
- (8) S.ARICHI Bull.Chem.Soc.Jap (1966), 39, 439-446
- (9) N.MENSCHUTKIN Z.Physik.Chem (1890), 6, 41
- (10) H.INOUE Koll.Z und Z.für Pol. 195, heft 2, 102
- (11) J.SAUVAGE DEA (1969), Lille
- (12) MOLLER et DINSMORE J.Amer.Chem.Soc. (1932), 54, 1025
- (13) S.GLASSTONE, K.J.LAIDLER, H.EYRING  
"The theory of rate processes" Mc Graw-Hill Book Co,  
New-York, N.Y. (1941), p414-423, 449-450, 457
- (14) C.B.ARENDs J.Chem.Phys (1963), 38, 322

--oo 0 oo--