

RÉSUMÉ

Le système catalytique à base de trisborohydure de lanthanide $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$) appliqué à la polymérisation par coordination du myrcène, diène conjugué biosourcé, conduit à un polymyrcène 1,4-*trans* stéréorégulier (90,8%). L'introduction d'un ligand encombrant et riche en électron tel que le pentaméthylcyclopentadiényl dans la sphère de coordination du métal, $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/n\text{BuMgEt}$ (préparé *in situ*), donne un polymyrcène avec une stéréorégularité-1,4-*trans* plus élevée (98,5%). L'association du borate/ $\text{Al}i\text{Bu}_3$ au précatalyseur $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, conduit quant à lui à un polymyrcène 1,4-*cis* stéréorégulier (98 %).

La copolymérisation statistique du Myrcène et de l'Isoprène par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ conduit à un poly(Myrcène-1,4-*trans*)-co-(Isoprène-1,4-*trans*) quantitatif. Ce système catalytique permet la monoinsertion d'unité d'Isoprène par addition 1,4-*trans* dans le 1,4-*trans*polymyrcène. La copolymérisation statistique du Myrcène avec le Styrène par le même système catalytique conduit à un poly(Myrcène-1,4-*trans*)-co-Styrène de manière quantitative. Ce système catalytique à base de Néodyme permet aussi la copolymérisation à bloc Myrcène-Styrène et le copolymère obtenu contient 2% de Styrène.

Les copolymérisations séquencées du Myrcène avec le Lactide réalisées avec les systèmes catalytiques $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$ et $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/n\text{BuMgEt}$ (préparé *in situ*), ont donné des copolymères à bloc de manière quantitative en quelques heures de réaction à 70°C.

Le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{borate}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, permet la polymérisation de l'Ocimène avec une bonne stéréorégularité -1,4-*cis* (78%).

Mots-clés : Catalyse, Polymérisation par coordinaion, Copolymérisation, Lanthanide, Monomère biosourcé, élastomères, Polymère stéréorégulier.



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



UFR : Chimie Appliquée et Sciences de l'Environnement

THÈSE

Présentée par

LOUGHMARI SALIHA

Pour l'obtention du

DOCTORAT NATIONAL

Spécialité : Chimie de Coordination, Catalyse et Polymérisation

Polymérisation et Copolymérisation des Dérivés issus d'Agro-Ressources Naturelles Catalysée par des Complexes Borohydrides de Lanthanides

Soutenue le 25/11/2017 à 10 h devant la commission d'examen composée de :

Président	: Pr. Moha Taourite	PES	FST - Marrakech
Rapporteurs	: Pr. Abdelah Hannioui	PES	FST - Béni Mellal
	Pr. Aziz Hasib	PES	FST - Béni Mellal
Examineur	: Pr. Mohamed Chigr	PES	FST - Béni Mellal
Directeurs de thèse	: Pr. Marc Visseaux	PES	ENSCL - Lille
	Pr. Abdelaziz El Bouadili	PES	FST - Béni Mellal



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



UFR : Chimie Appliquée et Sciences de l'Environnement

THÈSE

Présentée par

LOUGHMARI SALIHA

Pour l'obtention du

DOCTORAT NATIONAL

Spécialité : Chimie de Coordination, Catalyse et Polymérisation

Polymérisation et Copolymérisation des Dérivés issus d'Agro-Ressources Naturelles Catalysée par des Complexes Borohydrures de Lanthanides

Soutenue le 25/11/2017 à 10 h devant la commission d'examen composée de :

Président	: Pr. Moha Taourirte	PES	FST - Marrakech
Rapporteurs	: Pr. Abdellah Hannioui	PES	FST - Béni Mellal
	Pr. Aziz Hasib	PES	FST - Béni Mellal
Examineur	Pr. Mohamed Chigr	PES	FST - Béni Mellal
Directeurs de thèse	: Pr. Marc Visseaux	PES	ENSCL - Lille
	Pr. Abdelaziz El Bouadili	PES	FST - Béni Mellal

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre de la collaboration entre le laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide associé au CNRS – UMR 8181 de l'Université des Sciences et technologies de Lille et le laboratoire de Chimie Appliquée et Sciences de l'Environnement de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal via le programme EGIDE- VOLUBILIS (ACI n°MA/07/166).

Qu'il me soit permis d'adresser à Monsieur le Professeur M.TAOURIRTE ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury et d'avoir accepté d'être rapporteur scientifique de cette thèse.

J'exprime particulièrement ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur A.HASIB et à Monsieur le Professeur A.HANNIOUI d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs Scientifiques de me faire l'honneur de siéger à ce jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur M.CHIGR de l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

Le Professeur A.BOUAZZA et le Professeur A.HAFID ont beaucoup contribué à ce travail par les discussions scientifiques qui ont été précieuses. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements et leur témoigne ma profonde gratitude.

Si j'ai pu mener à bien ces travaux c'est à Monsieur le Professeur M.VISSEAU et à Monsieur le Professeur A.EL BOUADILI que j'en suis redevable. Ils ont su me guider durant ces années de préparation de cette thèse, avec constante bienveillance, m'ont communiqué leur passion pour la recherche et m'ont sans cesse fait bénéficier de leur soutien de leur expérience et leur aide aussi précieux qu'efficaces. Que ce mémoire soit le témoin de ma vive reconnaissance.

Je souhaiterais adresser mes sincères remerciements à tout le groupe Polymérisation : Fannet BONNET, Thomas CHENAL et Philippe ZINCK pour leurs conseils scientifiques.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à toutes les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire, doctorants et stagiaires, qui font partie de l'équipe UCCS, sans oublier Claudine BUTACAZ, pour leur amitié et leur aide.

Mes derniers remerciements vont enfin à mes proches : merci à Monsieur le Professeur A. EL GHMARI, mes parents, mes frères, ma sœur, mon neveu, pour leur amour, soutien et encouragements.

Abbreviations

AIBN :	Azobisisobutyronitrile
Al(i-Bu)₃:	Triisobutylaluminium
BEM :	<i>n</i> -butyléthylmagnésium, <i>n</i> BuMgEt
CES :	Chromatographie d'exclusion stérique
CPG :	Chromatographie en phase gazeuse
DEAC :	Chlorure de diméthylaluminium
DIBA :	Diisobutylaluminium
DMPE :	1,2-Bis(diméthylphosphino)éthane
HCp* :	1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène, HC ₅ Me ₅
LA :	Lactide
MAO :	Méthylaluminoxane
Me :	Méthyle
Mg :	Magnésium
MMA :	Méthacrylate de Méthyle
M_n :	Masse molaire moyenne en nombre
M_w :	Masse molaire moyenne en masse
My :	Myrcène
NBS :	N-Bromosuccinimide
Nd :	Néodyme
PDI=M_w/M_n :	Indice de polymolécularité
PI :	Polyisoprène
PLA:	Polylactide
PM_y :	Polymyrcène
RMN ¹³C :	Résonance magnétique nucléaire du carbone
RMN ¹H :	Résonance magnétique nucléaire du proton
TEA :	Triéthylaluminium (AlEt ₃)
Tg :	Température de transition vitreuse
THF :	Tétrahydrofurane, C ₄ H ₈ O
TIBA :	Triisobutylaluminium

Table des matières

Introduction générale.....	8
CHAPITRE 1 : Rappels bibliographiques.....	11
1- Introduction.....	12
2- Généralités sur les polymères	12
2- 2- Classification selon l'origine.....	12
2- 3- Classification selon l'architecture.....	13
2- 4- Classification selon la structure chimique.....	14
2- 5- Classification selon les réactions de polymérisation.....	14
2- 5- 1- Réaction de polycondensation.....	14
2- 5- 2- Polymérisation en chaîne	15
3- Polymérisation des monomères issus de la biomasse.....	15
3- 1- Terpènes	16
3- 1- 1- Classification des terpènes les œufs et les coûts dans ses bureaux afin de	18
a- Hémiterpènes	18
b- Monoterpènes	18
c- Sesquiterpènes	20
d- Polyterpènes	21
3- 2- Polymérisation des terpènes	21
3- 2- 1- Beta Pinène (β -Pinènes)	22
3- 2- 2- Alpha Pinène (α -Pinènes).....	24
3- 2- 3- Polymérisation de l'Ocimène (Allocimène).....	24
3- 3- Lactide.....	25
3- 3- 1- Polymérisation du Lactide.....	26
4- Lanthanides	29
4- 1- Introduction	29
4- 2- Borohydrures de lanthanides	32
4- 3- Polymérisation par les lanthanides	35
4- 3- 1- Polymérisation des diènes conjugués	36
4- 3- 2- Polymérisation 1,4- <i>cis</i> stéréospécifique	37
4- 3- 3- Polymérisation 1,4- <i>trans</i> stéréospécifique	39
4- 3- 4- Polymérisation par un système cationique	42
4- 3- 5- Polymérisation -3,4-	44
4- 3- 6- Polymérisation du Styrène.....	45
4- 3- 7- Polymérisation du MAM.....	46
5- Conclusion.....	50
Références Bibliographiques	51
CHAPITRE 2 : Polymérisation stéreo-controlé du myrcène par catalyse	
Nd/Mg.....	60
1- Introduction.....	61
2- Polymérisation du Myrcène	61

2- 1- Myrcène.....	61
2- 2- Synthèse de polymyrcène (littérature).....	63
2- 3- Polymérisation du Myrcène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ (Nd/Mg)	65
1- 3- 1- Variation du rapport cocatalyseur/précatalyseur	66
2- 3- 2- Choix du solvant de polymérisation	70
2- 3- 3- Etude de la température de polymérisation	71
2- 3- 4- Etude cinétique	72
2- 3- 5- Contrôle de la polymérisation	73
2- 3- 6- Etude du rapport [monomère]/[catalyseur]	74
2- 3- 7- Détermination de la microstructure du polymyrcène	75
2- 3- 8- Conclusion.....	78
2- 4- Polymérisation du Myrcène par $\text{Cp}^*(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$	79
2- 4- 1- Polymérisation du Myrcène par $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$	81
2- 4- 2- Détermination de la microstructure du polymyrcène synthétisé par « B/A route »	85
2- 4- 3- Conclusion.....	87
2- 5- Polymérisation du Myrcène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Borate}/\text{Al}(\text{iBu})_3$.....	88
2- 5- 1- Polymérisation du Myrcène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Borate}/\text{Al}(\text{iBu})_3$	90
2- 5- 2- Détermination de la microstructure du polymyrcène synthétisé par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Borate}/\text{Al}(\text{iBu})_3$	94
2- 5- 3- Conclusion.....	97
2- 6- Polymérisation de coordination par transfert de chaîne CCTP (Coordinative..... Chain Transfer Polymerization).....	97
3- Conclusion.....	103
Références Bibliographiques	104
CHAPITRE 3 : Copolymérisation et fonctionnalisation de diènes conjugués par le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$.....	110
1- Introduction.....	111
2- Approche bibliographique	111
2- 1- Copolymérisation du Myrcène	111
2- 2- Copolymérisation Styrène-diène	113
2- 3- Copolymérisation diènes-monomères polaires	114
3- Copolymérisation Myrcène-Isoprène et Myrcène-Styrène.....	117
3- 1- Copolymérisation statistique Myrcène-Isoprène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$	117
3- 2- Copolymérisation statistique du Myrcène-Styrène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$	121
3- 3- Copolymérisation à bloc Myrcène-Styrène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$	128
3- 4- Conclusion.....	133
4- Copolymérisation à bloc Myrcène-Lactide.....	134
5- Polymérisation de l'Ocimène	138
6- Etude de la polymérisation de l'Isoprène par chromatographie en phase gazeuse	143
7- Fonctionnalisations du polymyrcène.....	146
8- Conclusion.....	147

Références Bibliographiques	149
Conclusion générale	154
CHAPITRE 4 : Partie expérimentale.....	156
1- Matériel et analyses.....	158
1- 1- Matériel expérimental.....	158
1- 2- Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	158
1- 3- Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	159
1- 4- Chromatographie en phase gazeuse	159
2- Produits commerciaux.....	159
2- 1- Solvants	159
2- 2- Monomères	159
2- 3- Précurseurs lanthanides	160
2- 4- Réactifs et ligands	160
3- Protocoles expérimentaux	160
3- 1- Polymérisations	160
3- 1- 1- Polymérisation typique.....	160
3- 1- 2- Polymérisation en double-ajout.....	160
3- 1- 3- Copolymérisations.....	161
3- 1- 4- Essais de fonctionnalisation	161
3- 2- Test des réactifs	161
3- 2- 1- Précatalyseurs	161
3- 2- 2- Solvants	162
3- 2- 3- Myrcène.....	162
4- Description des synthèses de Trisborohydrures de lanthanides	
(Nd(BH₄)₃(THF)₃)	162

INTRODUCTION GENERALE

Un des critères fondamentaux de la chimie durable est de considérer les produits issus du monde végétal comme faisant partie des sources de matières premières de la chimie de demain, eu égard à leur caractère renouvelable, et aussi de la biodégradabilité en général inhérente à leur structure. Leur valorisation en produits à plus haute valeur ajoutée est un défi constant, mais qui prend de plus en plus d'acuité dans le contexte précité. Les Terpènes issus des agrumes ou des résineux d'une part, le Lactide issu de la fermentation du dextrose d'autre part, font partie de ces molécules d'origine naturelle à valoriser dans ce sens. Issus de la biomasse, ce sont des composés en général bon marché.

Les terpènes sont des essences naturelles abondantes dans les écosystèmes méditerranéens, parmi lesquels le Myrcène ou le Pinène (Schéma 1), qui nous intéressent plus particulièrement. Le Myrcène se trouve en particulier dans l'huile essentielle d'origan (genre *compactum*, famille des *lamiacées*) et dans le lentisque pistachier, les Pinènes sont présents notamment dans la térébente (famille des *anacardiacées*), végétaux tous très répandus dans le haut et le moyen Atlas au maroc.

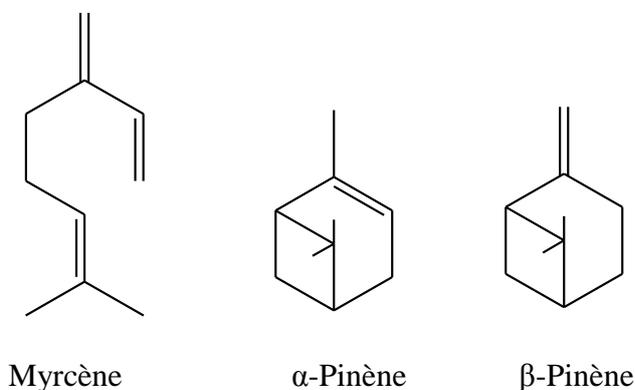


Schéma 1 : Structures du Myrcène, du α-Pinène et du β-Pinène.

Le Lactide (schéma 2) est un produit de l'industrie agroalimentaire (céréalière : maïs, betterave sucrière), secteur très développé dans la région de Béni-Mellal. Le sucre extrait est transformé en dextrose, dont la fermentation produit de l'acide lactique qui par distillation donne de l'eau et le Lactide. Par polymérisation, le Lactide conduit au polylactide (PLA), qui est donc un polymère provenant à 100 % de ressources renouvelables. De plus, sa dégradation produit des composés non toxiques : eau, dioxyde de carbone, humus.

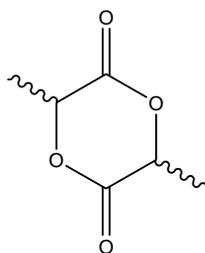


Schéma 2 : *Lactide (LA).*

Les travaux décrits dans ce manuscrit portent exclusivement sur la polymérisation contrôlée de monomères issus de ces deux familles par catalyse homogène, avec comme résultat l'élaboration de nouveaux matériaux polymères et copolymères d'origine naturelle. Les catalyseurs utilisés sont à base de complexes de lanthanides.

La chimie des lanthanides rassemble des concepts de la chimie des métaux du groupe IV, mais aussi de la chimie des actinides. Les premiers Borohydrures d'éléments f ($X_n\text{Ln}(\text{BH}_4)_{3-n}\text{L}_x$ avec L : solvant et x : ligand anionique) ont ainsi été ceux des actinides et de l'Uranium en particulier, les Borohydrures des éléments 4f ayant suivi [1].

En règle générale, la nécessité d'une liaison métal-élément appropriée, comme une liaison métal-carbone par exemple, pour insérer une oléfine ou un autre monomère est impérative pour aboutir à la réaction catalytique de polymérisation. Les dérivés allyliques et alkyles de lanthanides étant généralement très réactifs, cette liaison est bien souvent générée *in situ* par alkylation par un alkylaluminique ou plus rarement par un alkylmagnésien. Dans le cas des lanthanides, les premières polymérisations ont été réalisées historiquement en prenant comme précurseur un trihalogénure de métal. L'étape d'alkylation permet alors de substituer le groupe chlorure par le groupe alkyle nécessaire à la polymérisation (Schéma 3) [2].

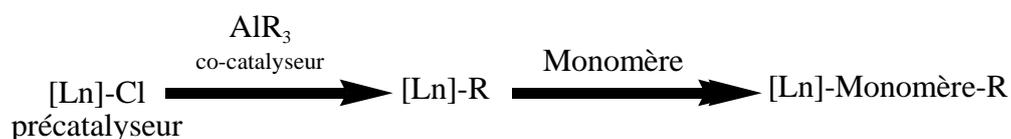


Schéma 3 : *Substitution du groupe chlorure du pré-catalyseur par un groupe alkyle du co-catalyseur.*

L'avantage des Trichlorures (mais aussi des Trisborohydrures) de Lanthanides est qu'ils sont des précurseurs inorganiques thermostables et moins réactifs que les dérivés alkyles vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau, ce qui permet leur synthèse et leur stockage à grande échelle. Ils sont aussi bien plus facilement manipulables que ces derniers par exemple.

Un des désavantages des composés à base de lanthanides – en particulier les halogénures – est leur solubilité limitée dans les solvants non polaires, et la stabilité relative des complexes alkylés monomériques.

Si les Trisborohydrures de Lanthanides non-solvatés suivent également cette règle [3], il n'en est pas de même des espèces solvatées (généralement par des molécules d'éther). L'utilisation de Borohydrures de Lanthanides pallie donc en partie ce défaut, puisque ces complexes à base de Borohydrures possèdent une meilleure solubilité que leurs homologues chlorés [3].

Les complexes Borohydrures de lanthanides ont été peu étudiés jusqu'à la fin des années 1990 [4]. Comme nous le verrons plus loin, la synthèse des précurseurs est aisée. Ils sont potentiellement de bons réactifs de départ, pouvant être convertis de manière relativement facile en dérivés organométalliques, par réaction avec un réactif anionique ou possédant un proton labile.

Le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 / \text{MgR}_2$ polymérise l'Isoprène avec une bonne activité, et surtout de manière 1,4-*trans*-stéréospécifique [5]. Dans notre travail, ce catalyseur a été évalué pour la première fois pour la polymérisation du Myrcène et il s'avère que la combinaison de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ avec BEM (n-Butyléthylmagnésium) est également un catalyseur fortement efficace pour la polymérisation du Myrcène.

Ce mémoire sera divisé en trois chapitres : au chapitre 1, nous passerons en revue l'état de la science concernant la polymérisation des terpènes, la polymérisation du Lactide et la polymérisation par les Borohydrures de Lanthanides.

Le chapitre 2, présente l'étude de la polymérisation du Myrcène par les systèmes catalytiques $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$, $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2/\text{MgR}_2$, $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{borate}/\text{Al}(\text{iBu})_3$. Celle-ci inclut l'influence des différents paramètres de la réaction (nature et quantité de l'agent alkylant, température, nature et quantité du solvant...etc.), ainsi que les aspects cinétiques de la réaction.

Dans le chapitre 3, seront présentés les résultats obtenus en copolymérisation statistique de Myrcène avec le Styrène et l'Isoprène par le système catalytique : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$, et les essais réalisés pour la copolymérisation à bloc du Myrcène avec le Styrène et le Lactide ainsi que la polymérisation de l'Ocimène et la fonctionnalisation du polymyrcène.

CHAPITRE 1

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

1- Introduction

Parmi les agroressources valorisables en polymérisation, les terpènes issus des agrumes ou des résineux d'une part, le Lactide issu de la fermentation du dextrose d'autre part, constituent des molécules de choix, compte tenu dans de nombreux cas du caractère important de certaines de ces molécules (la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons) : on peut dès lors s'intéresser à leur transformation en produits polymérisés pour la chimie fine.

Un des autres critères de la chimie durable est aussi de considérer de manière accrue lors de l'élaboration d'un produit fini la notion de facteur d'impact environnemental, qui a pour souci majeur d'éviter la formation de sous produits ou co-produits non valorisables : la catalyse est à cet égard un des moyens les plus efficaces pour respecter ce critère.

Notre travail a pour objet de développer une chimie «verte » visant à la valorisation par catalyse de polymérisation des essences naturelles issues des agrumes et résineux du pourtour méditerranéen(en particulier le Myrcène qui appartient à la famille des terpènes) , et aussi de l'agriculture (Lactide).

2- Généralités sur les polymères

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre.

Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomères.

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation, comme base de la classification.

2- 2- Classification selon l'origine

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

- Des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...

- Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.
- Des polymères synthétiques n'existant pas dans la nature: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [6].

2- 3- Classification selon l'architecture [7]

Selon Tomalia [8], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques (Figure 1).

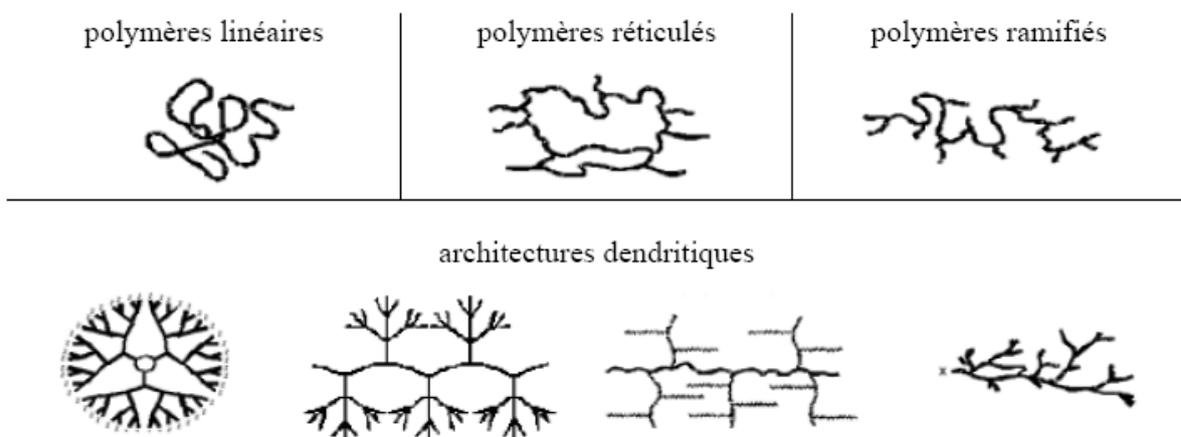


Figure 1 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia [8].

- Les polymères d'architecture linéaire sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels).

- Les architectures ramifiées découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

- L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou « crosslinked polymers ». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent

aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

Les systèmes dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory, en 1953, qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des dendrimères à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry" [9]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle [10] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia [11] et Newkome [12].

2- 4- Classification selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

- *Les homopolymères*: sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ce sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optiques, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [13]. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

- *Les copolymères*: sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

2- 5- Classification selon les réactions de polymérisation

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réaction de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

La polymérisation est par définition la réaction chimique ou le procédé permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères, le produit obtenu est un polymère synthétique [14].

2- 5- 1- Réaction de polycondensation

C'est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents, cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommées polycondensats[15].

2- 5- 2- Polymérisation en chaîne [14]

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. La polymérisation peut être radicalaire, cationique, anionique ou par coordination.

- **Polymérisation radicalaire:** c'est une réaction en chaîne qui fait intervenir comme espèce active des radicaux.

- **Polymérisation anionique:** dans ce type de polymérisation, le centre actif est de nature anionique.

- **Polymérisation cationique:** le centre actif est de nature cationique.

- **Polymérisation par coordination :** il s'agit d'une réaction de croissance de chaîne résultant de la donation/ retrodonation des électrons π d'un monomère éthylénique ou des électrons n d'un monomère hétérocyclique sur une orbitale d vacante d'un atome de métal de transition. Cette addition est stéréospécifique. Quatre processus sont étudiés :

- La polymérisation par les catalyseurs de « Ziegler-Natta »,
- La polymérisation par l'intermédiaire des Métallocènes,
- La polymérisation par les catalyseurs de « Phillips »,
- La polymérisation par métathèse.

Dans ce type de polymérisation, le monomère est activé par la formation d'un complexe de coordination avec le métal de transition. La croissance de la chaîne se fait au niveau d'une liaison métal-carbone par insertions successives d'unités monomériques.

3- Polymérisation des monomères issus de la biomasse

Les matériaux polymères sont aujourd'hui, à de rares exceptions près, issus de monomères provenant de la pétrochimie. Le contexte actuel des ressources pétrolifères comme celui des contraintes environnementales liées à l'effet de serre, incite à examiner d'autres sources de monomères, notamment ceux obtenus à partir des agroressources. Les Terpènes d'une part, et le Lactide d'autre part, font partie de ces molécules d'origine naturelle à valoriser dans ce sens. Issus de la biomasse, ce sont des composés en général bon marché.

3- 1- Terpènes

Le mot "terpène tire son origine du mot térébenthine. Vers le milieu du XIX^{ème} siècle, la térébenthine a été découverte comme étant un mélange d'hydrocarbures avec un ratio carbone-hydrogène de (10 /16) [16].

Depuis l'antiquité les constituants odorants des plantes peuvent être concentrés sous forme d'huiles essentielles par chauffage modéré de la matière végétale. Plus tard, c'est l'entraînement à la vapeur qui constitue la meilleure méthode de préparation des huiles essentielles, dont une soixantaine était déjà connues des pharmacies en 1592 [17]. La caractéristique chimique commune aux terpènes réside dans leurs structures possédant le même rapport carbone-hydrogène.

Les terpènes constituent une classe de substances naturelles extrêmement abondante. Plus de 22 000 composés ont été répertoriés par Connolly et Hill en 1992 [18]. Ce sont des hydrocarbures naturels, de structure soit cyclique soit à chaîne ouverte : ce sont des multiples d'une unité à cinq atomes de carbone ayant pour base un diène conjugué dont le nom commun est l'Isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène) (Figure 5). En effet, les terpènes sont formés par l'assemblage progressif d'unités d'Isoprène (en C₅), mais pas de l'Isoprène lui-même, comme modèle squelettique de carbone commun (C₅H_x)_n dont le x est variable en fonction du degré d'insaturation de la molécule et n peut prendre des valeurs de 1 à 8, sauf dans les polyterpènes ou n peut atteindre plus de 100 (le caoutchouc naturel). Les terpènes sont ainsi parfois désignés par le nom de composés isoprénoïdes (car leur dégradation thermique libère le gaz Isoprène).

Les isoprénoïdes sont présents chez tous les êtres vivants et possèdent des structures, des propriétés physicochimiques, et des activités biologiques très diverses. Plusieurs d'entre eux sont exploités à l'échelle industrielle (industrie des cosmétiques et des parfums, industrie du caoutchouc, industrie agroalimentaire pour les arômes et les colorants alimentaires, etc...). Parmi les exemples proposés (schéma 5), certains sont des substances odorantes, comme par exemple le Menthol et Thymol (schéma 5), provenant d'huiles essentielles extraites respectivement de feuilles de menthe et de fleurs de Thym. Le Myrcène (schéma 5) est un constituant du houblon et le Sclaréol (schéma 5) est notamment utilisé en parfumerie pour la synthèse de l'ambre gris.

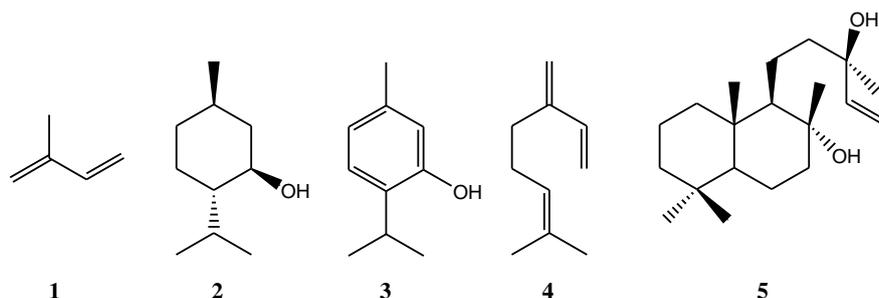


Schéma 5: *Isoprène 1, Menthol 2, Thymol 3, Myrcène 4, Sclaréol 5.*

L'existence des motifs isopréniques a été envisagée pour la première fois par Wallach en 1887 [17] qui fut le premier à proposer que des condensations successives d'unités Isoprène de manière « tête-à-queue » donnent des composés chimiques à n fois cinq atomes de carbone (C_{5n}) [19]. Plus tard, cet aspect a été développé par Ruzicka, qui proposa un concept appelé "règle isoprénique biogénétique" ou règle de Ruzicka [20, 21]. Ainsi, tous les squelettes isopréniques peuvent être déduits en utilisant quelques règles en accord avec les réactions classiques de chimie organique, comme par exemple, la formation d'isoprénoïdes acycliques par condensation d'unités isopréniques en C_5 , la formation de carbocation induisant la cyclisation de 1,5-polyènes et des réarrangements de type Wagner-Meerwein, et complétée par Lynen [22] et Bloch [23]. Cette règle considère le diphosphate d'isopentényle (schéma 6), désigné sous le nom d'Isoprène actif, comme le véritable précurseur de la molécule terpénique ; d'où le nom d'isoprénoïdes sous lequel on les désigne également.

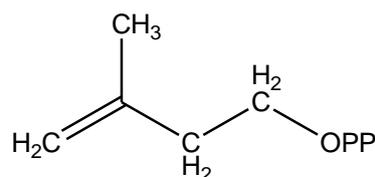


Schéma 6: *Structure du diphosphate d'isopentényle.*

Les diphosphates d'isopentényle (IPP) et de diméthylallyle (DMAPP), équivalents biologiques de l'Isoprène, sont les précurseurs communs de tous les isoprénoïdes et peuvent s'isomériser grâce à une enzyme, l'IPP isomérase (schéma 7) [24, 25, 26, 27].

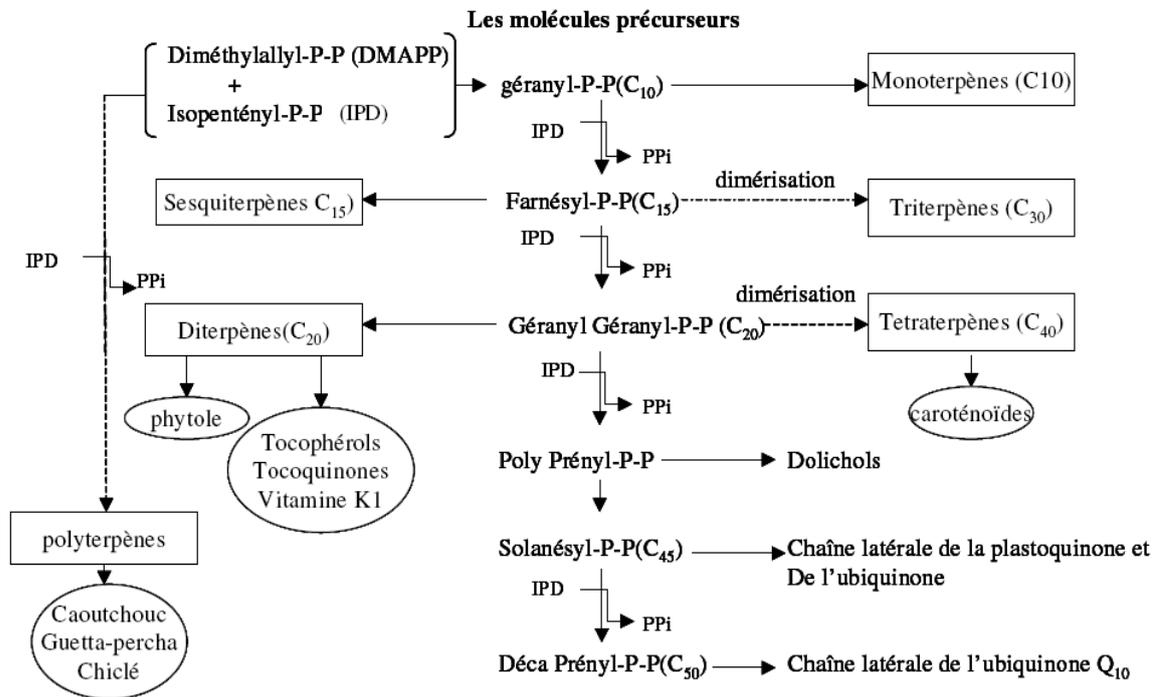


Schéma 7 : Voie métabolique globale de la synthèse de différentes classes de terpènes.

3- 1- 1- Classification des terpènes

Dans le règne végétal, les terpènes sont classés dans la catégorie des métabolites secondaires (avec les flavonoïdes et les alcaloïdes). Leur classification est basée sur le nombre de répétitions de l'unité de base Isoprène : hémiterpènes (C_5), monoterpènes (C_{10}), sesquiterpènes (C_{15}), diterpènes (C_{20}), sesterpènes (C_{25}), triterpènes (C_{30}), tetraterpènes (C_{40}) et polyterpènes (Figure 7).

a- Hémiterpènes

Dans la nature, il existe peu de composés naturels ayant une formule de C_5 ramifiée; Parmi certains composés naturels trouvés chez les plantes qui peuvent être considérés comme hémiterpènes, seul l'Isoprène a toutes les caractéristiques biogénétiques des terpènes [28].

b- Monoterpènes

Plus de 900 monoterpènes connus se trouvent principalement dans 3 catégories structurales : les monoterpènes linéaires (acycliques), les monoterpènes avec un cycle unique (monocycliques) et ceux avec deux cycles (bicycliques). Ils résultent d'une fusion typique tête-à-queue des unités d'Isoprène [29].

- Les monoterpènes acycliques

Le Géranyl pyrophosphate (GPP), le premier composé issu du mévalonate est le précurseur de cette catégorie de monoterpènes. Dans ce groupe, le Géraniol (Figure 2) est le plus répandu dans le règne végétal. Nous nous intéresserons au Myrcène et à l'Ocimène car ce sont deux diènes conjugués qui permettent de donner des biopolymères.

- Les monoterpènes monocycliques

Ces composés sont formés à partir du Néryl pyrophosphate (NPP) ou du Géranyl pyrophosphate (GPP) [30]. Les composés aromatiques sont les plus importants dans cette catégorie, comme le β -Cymène et ses dérivés hydroxyles qui se trouvent associés avec le terPinène [31]. On distingue 4 groupes dans cette catégorie:

- Les hydrocarbures en $C_{10}H_{16}$ contenant deux doubles liaisons: D-Limonène et les Phellandrènes sont les représentants les plus connus de cette famille.
- Les hydrocarbures en $C_{10}H_{18}$ contenant une double liaison : les Terpinéols sont les plus fréquents dans cette famille.
- Les hydrocarbures en $C_{10}H_{20}$: les menthanes (hydrocarbures saturés) n'existent pas à l'état naturel, mais on trouve leurs dérivés alcool et cétone correspondants: le Menthol et la Menthone.
- Les hydrocarbures en $C_{10}H_{20}$ contenant un oxyde: dans cette famille, le Cinéole ou l'Eucalyptol sont très abondants et plus répandus dans le règne végétal.

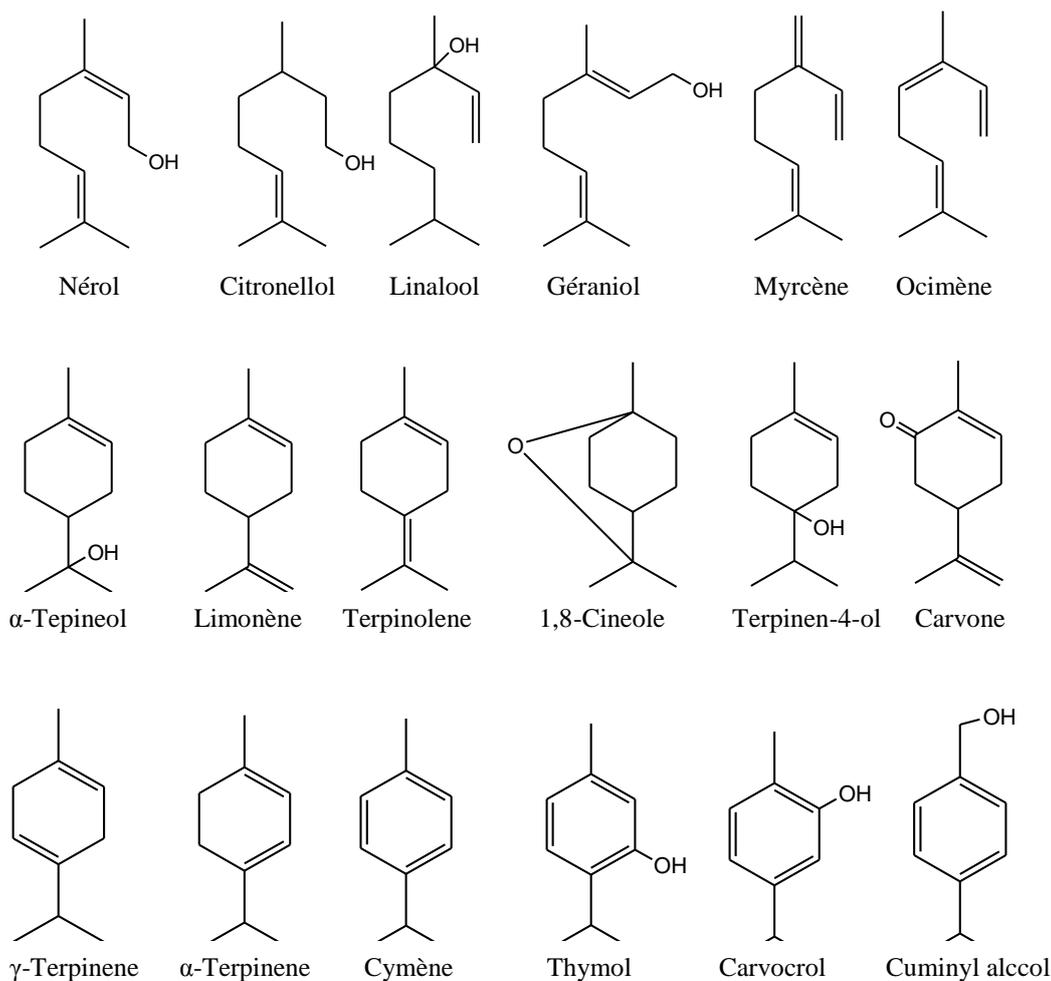


Figure 2: *Quelques molécules représentatives des monoterpènes acycliques et monocycliques.*

c- Sesquiterpènes

Il s'agit de la classe la plus diversifiée des terpènes puisqu'elle contient plus de 3000 molécules. Les sesquiterpènes se divisent en plusieurs catégories structurales, acyclique notamment le β -Farnesene (diène conjugué) (schéma 8), monocyclique, bicyclique, tricyclique et polycyclique.

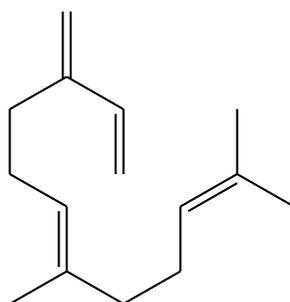


Schéma 8: Molécule du β -Farnesene.

d- Polyterpènes

En général, les polyterpènes ou polyisoprènes se composent de plus de 8 unités d'Isoprène. Ces terpènes se trouvent souvent sous deux formes isomériques cis- et trans- (schéma 9). Le cis-polyisoprène se trouve dans le Caoutchouc naturel, alors que le polyisoprène-trans est la partie principale de gutta-percha. Le Chicle représente un mélange de 1:2 de deux isomères cis- et trans-. Les prenylchoinones sont des polyterpènes comptant jusqu'à 10 unités d'Isoprène, parmi eux, on rencontre les vitamines K₁ et K₂ et la vitamine E.



Schéma 9 : **A** : 1,4-trans-polyisoprène et **B** : 1,4-cis-polyisoprène.

3- 2- Polymérisation des terpènes

Toutes les fonctions de la chimie organique peuvent être présentes dans les terpènes. On ne saurait résumer leur chimie en quelques lignes. Il est cependant possible d'attirer l'attention sur l'une de ses particularités les plus remarquables : l'existence, dans les structures des terpènes, de centres réactifs (doubles liaisons, alcools) ainsi que la présence simultanée de carbones complètement substitués qui conduisent fréquemment à des transpositions, dont certaines sont spectaculaires par leur complexité et leur rendement excellent.

Si l'intérêt que portent les chimistes à la famille des terpènes est aussi important, c'est parce qu'elle est de loin le plus grand groupe de produits naturels, avec plusieurs dizaines de

milliers de membres. Les terpènes tirent leur nom de l'essence de térébenthine (« turpentine », en anglais), obtenus par distillation de la résine de nombreux arbres, principalement des pins.

La térébenthine est utilisée comme précurseurs des matériaux polymère à base de terpène et en particulier les polypinènes. Ces derniers interviennent dans de nombreux domaines d'applications industrielles, en formulation, comme élément apportant une valeur ajoutée par leur pouvoir adhésif (hot melt adhésifs, adhésifs sensibles à la pression, adhésifs sensibles à la pression dissolvant-basés, adhésifs de stratification), mais également en caoutchouc, peintures, encres, le chewing-gum de emballage et d'huile antirouille et d'autres industries également ont été employées couramment. Dans tous les cas, il est nécessaire de combiner la résine produite de la térébenthine avec un matériau polymère pour structurer sa formulation en général de nature élastomère.

La térébenthine a été découverte par Watson en 1798 qui a rapporté que l'addition d'une goutte d'acide sulfurique à la térébenthine a produit une résine collante, mais cela a pris un autre siècle pour que les chimistes identifient que les propriétés de ce matériau ont ressemblé à celles du caoutchouc naturel [26]. Un autre demi-siècle plus tard, la polymérisation des terpènes, à savoir le Myrcène [27] et le Pinène [28], ont été rapportés.

La polymérisation des terpènes a été relativement peu étudiée, il s'agit en général de procédés mal contrôlés et assez peu stéréosélectifs. La littérature présente quelques exemples, où les terpènes ont été polymérisés par voie cationique. Signalons que les terpènes ont été utilisés comme agents de transfert de chaîne, ainsi comme solvant de polymérisation par les catalyseurs metallocène/méthylaluminoxane (MAO) [32].

3- 2- 1- Beta Pinène (β -Pinènes)

La polymérisation du beta-Pinène (ainsi que de l'alpha-Pinène), dans le Toluène, a été étudiée avec plusieurs initiateurs acides de Lewis, tel que AlCl_3 , AlBr_3 et ZrCl_4 [28]. La réactivité élevée de la double liaison exométhylène conduit à l'ouverture du cycle du cyclobutane et la formation d'un ion carbénium tertiaire.

Le mécanisme proposé de cette polymérisation est représenté dans la Figure 11 [28, 29]. Ce processus est extrêmement rapide et fortement exothermique. Afin d'obtenir des polymères avec un poids moléculaires de quelques milliers, la température de la polymérisation doit être particulièrement basse (autour de -40°C) [28, 29], ce qui va réduire la relative contribution cinétique de la réaction de transfert en respectant la chaîne de propagation (schéma 10).

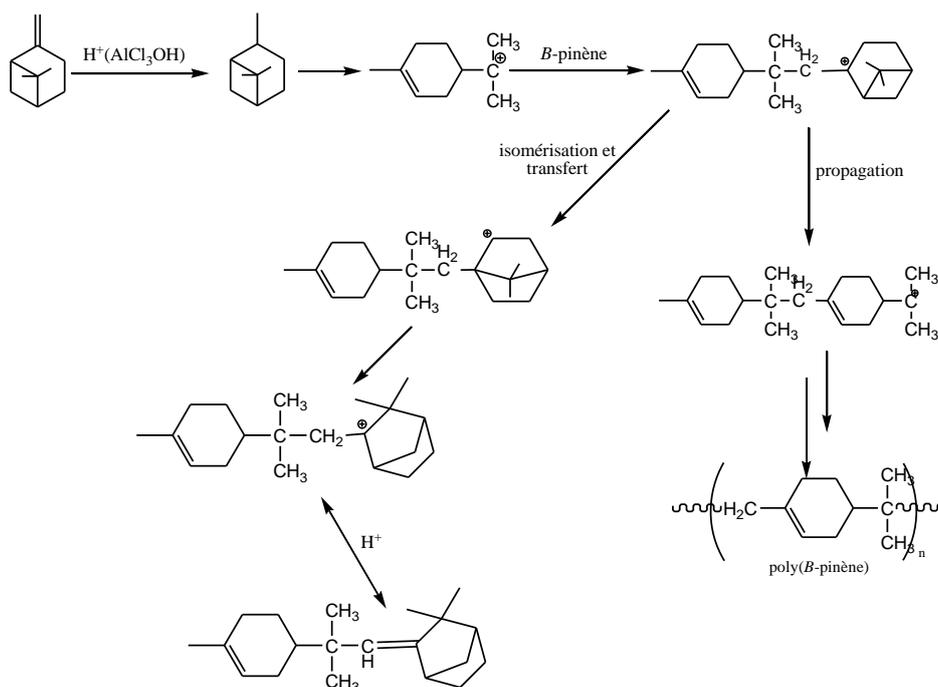


Schéma 10 : Mécanisme de la polymérisation de beta-Pinène catalysée par $AlCl_3$.

De nombreux initiateurs ont été également étudiés, tels que $SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3 et Et_2AlCl dans divers solvants et à température ambiante [30]. Les polymères obtenus sont caractérisés par des degrés de polymérisation entre 720 et 2800. Les précurseurs $TiCl_4$ et Et_2AlCl ont été les meilleurs initiateurs de la polymérisation et le dichlorométhane a été le solvant le plus adéquat de même que les températures les plus appropriées sont comprises entre $0^\circ C$ et $80^\circ C$.

Ces 15 dernières années, trois études ont abordé ce système [30, 31] en employant les différentes stratégies en particulier avec des catalyseurs basiques y compris la 2,6-di-tert-Butylpyridine. Les résultats pratiques les plus intéressants de ces investigations sont associés à l'obtention de degrés de polymérisation qui sont particulièrement élevés pour ce monomère (10 000 à 40 000) à basse température [31, 33] et de quelques milliers à température ambiante [34]. Le poly(β -PIN) a montré une température de transition vitreuse de $90^\circ C$ qui atteint jusqu'à $130^\circ C$ après hydrogénation du polymère [31].

Pour finir, la polymérisation induite par radiation du β -Pinène [35] a montré que dans des conditions anhydres, le polymère obtenu a des poids moléculaires dans la gamme 1 700-2 400.

3- 2- 2- Alpha Pinène (α -Pinènes)

L'étude de la polymérisation du α -Pinène [28] a montré que cet isomère est moins réactif que son homologue β -Pinène en raison de l'encombrement stérique. Bien que le α -Pinène soit protoné aisément pour former un carbocation tertiaire qui peut se réarranger en un isomère du p-menthane, l'attaque de la double liaison endocyclique du cation isopropénylique est limitée par l'effet stérique (schéma 11).

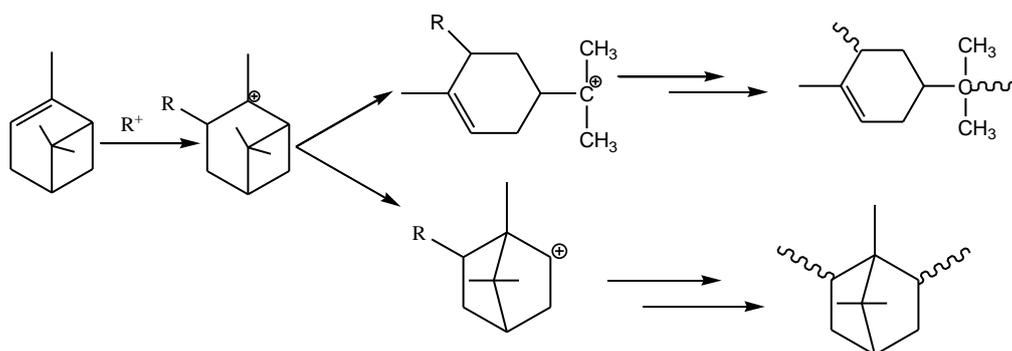


Schéma 11: Mécanisme de la polymérisation de l'alpha-Pinène.

Les réactions de polymérisation réalisées à basse température et en présence de divers précurseurs d'acide de Lewis ont donné des rendements extrêmement faibles qui ont été maximisés à 40°C avec l'inconvénient d'une diminution du poids moléculaire du polymère obtenu composé principalement par des structures dimériques [28]. En alternative, la polymérisation de l' α -Pinène implique le réarrangement du carbocation tertiaire du pinane à un bornane secondaire saturé (schéma 11).

3- 2- 3- Polymérisation de l'Ocimène (Allocimène)

L'Ocimène est un alcène naturel de la famille des monoterpènes, de formule brute $C_{10}H_{16}$ et c'est un isomère du Myrcène.

La polymérisation radicalaire du α -Ocimène dans le n-butanol en présence du peroxyde d'hydrogène et à haute température produit des oligomères de masse molaire moyenne de 1kg/mol avec un taux de conversion de 30% [35]. L'AlloOcimène est polymérisé aussi par voie anionique en présence d'un système catalytique contenant un métal (Sodium) et un éther aliphatique (1,2-dimethoxyethane), ce qui donne un polyocimène avec un taux élevé en unités 2-3 et 6-7 (schéma 12) [36].

Le polyocimène est également obtenu par voie cationique et la réaction de polymérisation est achevée en présence d'un catalyseur métallique (Chlorure d'Aluminium, Trifluorure de Bore) dans un solvant organique tel que le Benzène, le Chloroéthane ou le

Dichloroéthane et à une température qui varie entre -35°C et 200°C sans que la microstructure de ce polymère soit précisée [37]. Les catalyseurs de type Ziegler ($\text{AlBu}_3/\text{VCl}_3$) ainsi que les catalyseurs BF_3OEt_2 et TiCl_4 permettent aussi la polymérisation cationique de ce monomère [38] mais la stéréorégularité cis ou trans du polyocimène n'a pas été spécifiée.

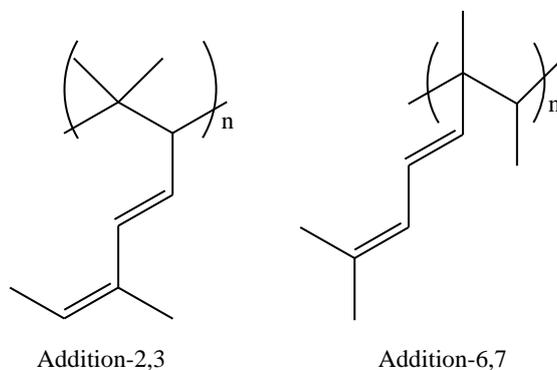


Schéma 12: Motif répété du polyocimène.

3- 3- Lactide

Dans la nature, l'acide lactique est obtenu par fermentation bactérienne des sucres issus majoritairement des plantes sucrières, les plus courants étant l'amidon du maïs, le sucre de la betterave ou le sucre de la canne à sucre [39]. La conversion de l'acide lactique en acide polylactique peut se réaliser selon deux façons différentes :

Dans la 1^{ère} méthode, Mitsui Toatsu utilise un procédé avec solvant pour produire un polymère de masses moléculaires élevées par condensation directe en utilisant une distillation azéotrope pour éliminer l'eau de condensation d'une façon continue [40].

Alors que dans la 2^{ème} méthode, M. Biron réalise la polymérisation directe de l'acide lactique qui ne tend pas vers des polymères utiles industriellement. En effet, chaque réaction de polymérisation génère une molécule d'eau qui réagit avec les groupements esters du polymère et dégrade la chaîne polymérique formée en toutes petites unités polymériques [41]. On observe alors un polylactide de faible masse moléculaire. De plus, comme pour toutes polymérisations par étape, il y a un mauvais contrôle de la masse moléculaire.

Une façon d'éviter la production de molécules d'eau est de dimériser préalablement l'acide lactique en un Lactide cyclique qui devient le monomère de départ (schéma 13). Il faut d'abord créer de petites chaînes polymériques de 4 à 20 unités d'acide lactique appelés oligomères et ensuite les dépolymériser de façon catalytique pour former le Lactide. Même si cette étape génère aussi des molécules d'eau, elles peuvent être séparées avant l'étape de polymérisation [42]. Le Lactide entre ensuite dans un cycle catalytique et le polylactide est

produit via une polymérisation par ouverture de cycle. Il est alors possible d'augmenter considérablement la masse moléculaire du polylactide.

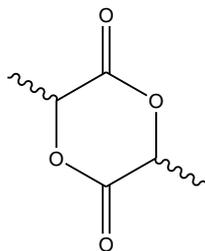


Schéma 13 : Lactide.

Un des grands avantages du polylactide et sans doute ce qui lui vaut cet intérêt récent, est qu'il est issu de sources renouvelables et qu'il est biodégradable et biocompatible [43]. Sa production aiderait à réduire la consommation de ressources pétrochimiques non-renouvelables. Comme les plastiques à base de polylactide possèdent des propriétés physiques intéressantes parfois comparables à celles des polymères traditionnels, on le retrouve dans le domaine de l'emballage. Également biocompatible, il est présent dans le domaine médical comme capsule à ingestion lente ou comme suture biodégradable [44].

3- 3- 1- Polymérisation du Lactide

La polymérisation par ouverture de cycle du Lactide peut s'effectuer selon différents mécanismes (cationique, anionique, coordination), nous détaillerons tout particulièrement le mécanisme de polymérisation par coordination/insertion.

La polymérisation ionique du Lactide est perturbée par des réactions secondaires de transestérifications inter-moléculaires et intramoléculaires. Ces réactions secondaires sont dues à une réactivité trop élevée du centre actif alcoolate qui amorce et propage la polymérisation. Une voie possible pour retarder ou éliminer ces réactions est de diminuer la réactivité de l'alcoolate, par exemple en modifiant la nature du contre-ion. C'est pourquoi de nombreux groupes de recherche ont utilisé comme amorceurs des dérivés organométalliques des métaux de transition (Mg, Zn, Sn, Fe...), et des alcoolates à base d'Etain [45, 46] ou de terres rares [47] comme le Lanthane [48], Néodyme [49] ou l'Yttrium [50, 51].

Un des systèmes d'amorçage de la polymérisation du Lactide selon un mécanisme par coordination/insertion, fait appel aux composés à base d'aluminium et surtout à l'isopropanolate d'aluminium, qui permet d'obtenir des polymères avec une faible polymolécularité et des masses molaires contrôlées dans des temps relativement courts [52, 53].

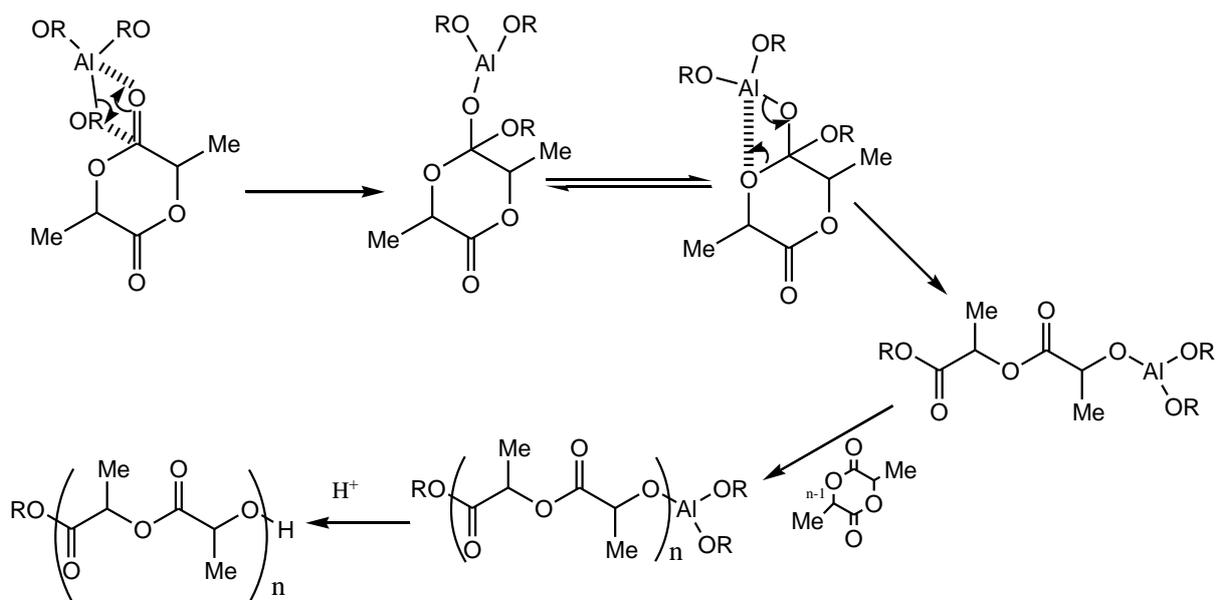


Schéma 14 : Mécanisme de la polymérisation du Lactide amorcée par $Al(OiPr_3)$.

Le mécanisme d'une telle polymérisation a été étudié en détail par Dubois [54, 55] (schéma 14). Il met en jeu la coordination de l'oxygène de la liaison carbonyle du Lactide sur l'atome, puis l'insertion du motif Lactide dans la liaison alcoolate-aluminium suivie de la rupture de la liaison acyl-oxygène.

En solution dans les solvants apolaires, cette polymérisation présente une période d'induction attribuée au réarrangement de l'amorceur agrégé [56] lors de l'addition du monomère qui est polaire. Ainsi, l'isopropanolate d'Aluminium génère trois sites de polymérisation. La propagation se produit sur des chaînes non agrégées (ordres cinétiques unitaires) et les auteurs ont pu calculer une constante de vitesse de polymérisation (0,010 L/mol/s à 70°C dans le Toluène) [55, 57].

Les carboxylates de métaux sont aussi utilisés pour amorcer les polymérisations des lactones selon un mécanisme de coordination/insertion mais ils bénéficient d'un caractère moins nucléophile que les alcoolates et se comportent comme des catalyseurs et non comme de réels amorceurs. Pour que ces carboxylates puissent amorcer la polymérisation du Lactide, il faut ajouter au milieu réactionnel des composés portant un proton actif (alcools en particulier). Ce sont ces composés qui vont jouer le rôle d'amorceurs, la coordination au monomère étant catalysée par les carboxylates [58]. Si on n'introduit pas de coamorceur, ce sont des impuretés présentes dans le milieu réactionnel qui vont jouer ce rôle [59]. Ces polymérisations sont le plus souvent réalisées en masse, à des températures proches de 120-150°C.

L'Octoate d'Etain (2-éthyl hexanoate d'Etaine) (schéma 15) est l'amorceur le plus employé et sûrement le plus étudié de tous ceux qui permettent de polymériser le Lactide.

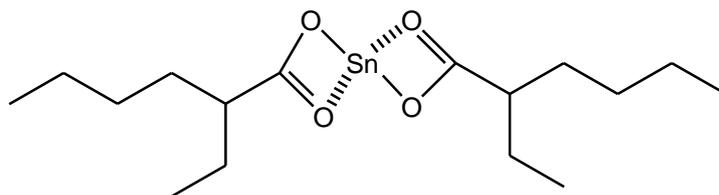


Schéma 15 : Octoate d'Etain.

Les catalyseurs les plus répandus utilisés dans l'industrie pour la polymérisation du Lactide sont l'Octoate d'Etain et le Zinc métal [60]. Le premier est très efficace, mais l'utilisation de l'Etain, tout comme celle de l'Aluminium, est sujette à caution quand il s'agit de procédés biomédicaux en raison de la toxicité de ces métaux vis-à-vis du métabolisme humain [61], même si l'Etain a été autorisé comme additif alimentaire par la FDA (Food and Drug Administration).

Il est à noter aussi que l'utilisation des complexes à base d'Aluminium, d'Etain ou d'autres métaux de transition a permis de limiter certaines réactions secondaires qui diminuent le contrôle de la réaction de polymérisation par ouverture de cycle du Lactide. La réactivité des centres actifs correspondants reste néanmoins faible, ce qui a conduit récemment plusieurs groupes de recherche à tester des dérivés de terres rares (Y, Sc et Lanthanide comme La, Nd, Sm...) comme nouveaux systèmes d'amorçage. Les lanthanides sont des éléments du groupe III-b de la classification périodique concernée par le remplissage de la couche 4f.

Parmi tous les dérivés de terres rares, ce sont en fait les alcoolates qui conduisent aux résultats les plus intéressants. Les propriétés de ces amorceurs sont étroitement liées à la nature des ligands alcoolates qui les composent. La grande différence d'électronégativité entre l'oxygène et le lanthanide induit une forte polarisation de la liaison $M^{\delta+}-O^{\delta-}$ rendant ainsi le métal sensible aux attaques nucléophiles et l'oxygène sensible aux attaques électrophiles. Aussi, ces alcoolates de lanthanides sont sensibles aux agents protoniques, ce qui nécessite des conditions anhydres pour leur manipulation. Pour compenser partiellement la polarité de la liaison $M^{\delta+}-O^{\delta-}$, ces amorceurs ont tendance à s'agréger en espèces dans lesquelles le métal peut atteindre un haut degré de coordination. En fait, les ligands se coordinent aux lanthanides de façon intermoléculaire par l'intermédiaire des oxygènes. Enfin, des phénomènes d'échange

rapide entre sites alcoolates ont été mis en évidence et ils sont de deux types : intramoléculaires ou intermoléculaires entre un alcool et le ligand alcoolate.

La première équipe ayant utilisé des alcoolates de terres rares pour polymériser le Lactide est celle de Mc Lain [62, 63] en 1991. Ces auteurs montrent que ces amorceurs donnent lieu à des polymérisations plus ou moins contrôlées et permettent d'atteindre une conversion en monomère presque totale en quelques minutes. Par la suite, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à ce type de polymérisation [64, 65, 66]. Les résultats sont très variables, ils dépendent en particulier de la nature de l'atome de « terres rares » (Y, La,...) et des conditions de polymérisation. Néanmoins, il semble que sous certaines conditions [67, 68], ce type de polymérisation permet d'obtenir en un temps très court, des polylactides d'architecture relativement bien contrôlée (polymolécularité faible, réactions secondaires très limitées).

4- Lanthanides

4- 1- Introduction

Les lanthanides sont les 15 éléments de la première période du bloc f (tableau 1), allant du Lanthane (Z = 57) au Lutécium (Z = 71). En parcourant la période, la configuration électronique de l'atome varie de $[Xe]4f^05d^16s^2$ à $[Xe]4f^{14}5d^16s^2$ (tableau 2), conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f. La plupart des ions lanthanides adoptent la configuration $[Xe]4f^{n+1}6s^2$.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Tableau 1: Classification périodique des éléments de Mendeleïv.

Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
57	Lanthane	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰
58	Cérium	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
59	Praséodyme	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
60	Néodyme	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
61	Prométhéum	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴
62	Samarium	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
65	Terbium	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
67	Holmium	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
68	Erbium	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
69	Thulium	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
71	Lutécium	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

Tableau 2: Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents [69].

Ainsi, la perte d'un électron 4f et des deux électrons 6s conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série [70]. C'est à ces ions lanthanides (notés Ln(III) ou Ln³⁺) que nous nous intéresserons par la suite.

Les orbitales 4f présentent une extension radiale plus faible que les orbitales pleines 5s² et 5p⁶ et sont ainsi protégées des perturbations externes [71]. Ainsi, les électrons de valence 4f sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison chimique par une interaction covalente impliquant des électrons 4f est impossible. L'interaction métal-ligand dans les complexes de Ln(III) est donc décrite par un modèle purement ionique avec une excellente précision. Une autre conséquence est le faible effet du champ des ligands, qui peut être considéré comme une perturbation de l'ion libre. Cet effet est de l'ordre de 500 cm⁻¹, contre 5000 à 30000 cm⁻¹ pour les métaux de transition.

Contrairement aux métaux d, les niveaux d'énergie dans les complexes de lanthanides (III) sont très proches de ceux de l'ion libre. De ce fait, les propriétés spectroscopiques et magnétiques qui en découlent sont très peu influencées par le ligand organique coordonné au métal.

Les ions lanthanides sont des acides durs dans la classification de Pearson [72]. De ce fait, ils ont plus d'affinité pour les ligands à atomes donneurs «durs» (O, halogènes) que pour les ligands à atomes donneurs plus «mous» (S, P, N aromatique).

La liaison métal-ligand est essentiellement ionique, les complexes ainsi formés sont généralement «labiles», impliquant un échange de ligands facile. Pour former des complexes stables en solution aqueuse, les ligands doivent posséder des atomes donneurs qui puissent déplacer les molécules d'eau fortement liées à l'ion Ln(III). Les donneurs durs anioniques de types carboxylates, phosphinates ou phosphonates lient fortement les ions trivalents. Parmi les donneurs neutres, les amines polarisables sont préférées aux oxygènes des éthers.

La forte acidité au sens de Lewis des ions Ln(III) conduit également à l'activation des molécules d'eau coordonnées au centre métallique, donnant lieu à la formation d'hydroxocomplexes insolubles Ln(OH)₃ à pH basique.

La connaissance de la sphère de coordination des Ln(III) est cruciale puisque elle guide les applications potentielles de ces complexes. De façon très générale, la formation de complexes définis, stables thermodynamiquement et cinétiquement, est recherchée car elle permet un vaste champ d'applications. Il faut donc veiller à saturer la première sphère de coordination et à maximiser la force de l'interaction Ln-Ligand. Cela amène à considérer des ligands possédant plusieurs atomes donneurs durs. D'autre part, pour que la formation d'un complexe ait lieu, il faut que l'énergie mise en jeu lors de la réaction soit minimale. La variation d'énergie est due aux variations d'entropie et d'enthalpie. En solution aqueuse, pour la complexation de Ln(III) par des ligands ioniques, ces variations sont le plus souvent gouvernées par les changements d'hydratation, à la fois du ligand et du cation métallique. La complexation conduit à une diminution de l'hydratation, donc à une entropie positive qui est un facteur favorable à cette complexation. Mais cette déshydratation est également endothermique et la formation de liaisons entre le cation et le ligand ne suffit pas toujours à compenser les enthalpies d'hydratation élevées des lanthanides(III). Le processus de complexation est très souvent gouverné par l'entropie, il est donc avantageux d'avoir recours à des ligands polydentes et ainsi de bénéficier de l'effet chélate.

En solution, les nombres de coordination sont plus difficiles à prévoir [73]. En effet, l'acide dur qu'est l'ion Ln(III) va compléter sa sphère de coordination en se liant à des molécules de solvant ou des anions (eau, chlorure, hydroxyde, ...) si le nombre d'atomes donneurs du ligand est trop petit ou sa densité électronique trop faible. Très souvent, on observe une décroissance globale du nombre de coordination avec le rayon ionique. En

particulier, de nombreuses études ont montré que dans l'eau, les ions lanthanides du début de la série (Ln = La-Nd) adoptent un nombre de coordination de 9, alors que les ions métalliques les plus petits (Ln = Tb-Lu) présentent préférentiellement une coordination de 8 et un équilibre entre des nombres de coordination de 8 et de 9 est observé pour Ln = Nd-Tb [74]. La décroissance systématique du rayon ionique observé le long de la série (de Ln = La à Ln = Lu), liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p et appelée «contraction lanthanidique» [75] peut expliquer cette tendance. Mais cette variation reste faible (contraction de 15% entre La et Lu et d'environ 1% entre deux ions successifs).

Il devient par conséquent très difficile de concevoir un récepteur spécifique d'un ion Ln(III) donné. Par ailleurs, le rayon ionique dépend du nombre de coordination et augmente de 0,3°A lorsque l'on passe d'une coordination de 6 à 12 (tableau 3) [76].

Lanthanide	CN=6	CN=7	CN=8	CN=9	CN=10	CN=12
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,27	1,360
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,25	1,340
Pr	0,990		1,126	1,179		
Nd	0,983		1,109	1,163		1,270
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132		1,240
Eu	0,947	1,010	1,066	1,12		
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107		
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095		
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083		
Ho	0,901		1,015	1,072	1,120	
Er	0,890	0,945	1,004	1,062		
Tm	0,880		0,994	1,052		
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042		
Lu	0,861		0,977	1,032		

Tableau 3 : Rayons ioniques (°A) des ions Ln(III) en fonction du nombre de coordination [76].

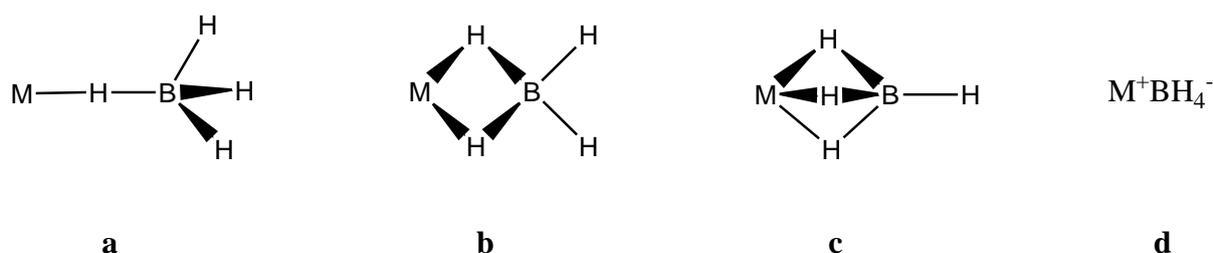
4- 2- Borohydrures de lanthanides

Les catalyseurs de polymérisation à base de lanthanides suscitent de plus en plus d'intérêt parce qu'ils donnent des polymères de haute spécificité, particulièrement avec les diènes conjuguées et aussi parce qu'ils permettent de copolymériser les diènes avec d'autres diènes mais également avec d'autres monomères tel les oléfines.

Les Borohydrures de lanthanides sont stables par rapport à plusieurs Borohydrures de métaux, sont solubles dans les solvants apolaires et sont aisément caractérisés par RMN du proton et du Bore.

Plusieurs métaux donnent des Borohydrures $M(BH_4)_n$. Les Borohydrures de métaux alcalins ont été étudiés par B. D. James en 1970 [77] tandis que Tobin J. Marks s'est focalisé sur les Trisborohydrures de métaux de transition [78].

Le ligand BH_4 présente plusieurs types de coordination qui diffèrent les uns des autres par le nombre d'atomes d'hydrogène pontant entre le bore et le métal considéré. Le ligand BH_4 est monodentate (a) lorsqu'un seul hydrogène est pontant, on dit aussi qu'il est coordonné de manière η^1 . Il est appelé bidentate (b) (η^2) et tridentate (c) (η^3), lorsque respectivement 2 et 3 atomes d'hydrogène sont pontants (schéma 16). Enfin la liaison peut être ionique (d) ($M^+ + BH_4^-$).



Shéma 16: Différentes modes de coordination du group borohydrure au centre métallique.

La revue de T. J. Marks [78] donne les fréquences d'absorption observées lors de l'analyse infra-rouge des Borohydrures. Certaines données concernant les métaux de transition ainsi que les actinides avaient déjà été publiées [79]. En RMN 1H , le BH_4 apparaît sous la forme d'un quadruplet, les 4 atomes d'hydrogène étant équivalents, et le ^{11}B ayant un nombre de spin de 3/2.

Des informations sur la taille (rayon ionique) du groupe BH_4 sont données par Edelstein [80]. En effet, celle-ci dépend directement du mode de coordination du borohydrure : $1,6 \pm 0,1$ Å pour la coordination η^2 et $1,36 \pm 0,06$ Å pour la coordination η^3 , les autres modes de coordination n'ayant pas été observés par les rayons X (RX). Le complexe $[(SiMe_3)_2N]_3Th(BH_4)$ dont le rayon ionique est de 1,67 Å fait exception à cette règle, tandis que le BH_4 est terminal (η^3). Cette taille plus importante est expliquée par l'encombrement extrême du ligand $N(SiMe_3)_2$, qui favorise un faible nombre de coordination sur le métal.

Les premières structures RX de Trisborohydrures de terre rares rapportées ont été celles du Scandium [81] et de l'Yttrium [82]. Les 3 groupes BH₄ ne sont pas équivalents. En effet, deux d'entre eux sont en coordination η³ et le troisième est coordonné de manière η² (schéma 17) [83].

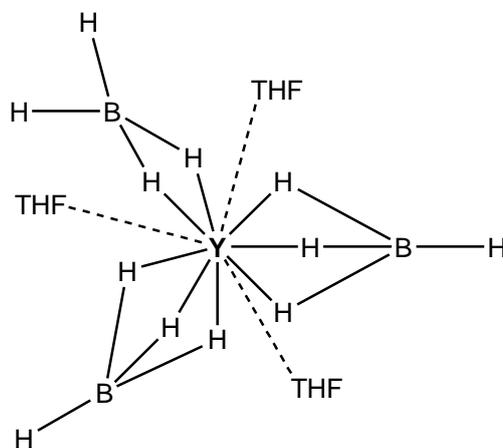


Schéma 17 : Structure RX d'un Trisborohydrure d'Yttrium [83].

Visseaux et al ont réussi à isoler le complexe de La(BH₄)₂Cl(THF), qui est cristallisé (pour n = 4), pendant la synthèse du La(BH₄)₃(THF)₃ par métathèse entre LaCl₃ et NaBH₄ dans le THF [93] alors que Mirsaidov a rapporté la synthèse de Trisborohydrure Nd(BH₄)₃(THF)_n par le trichlorure NdCl₃ et NaBH₄ en excès [84].

Klein et al ont utilisé des quantités stoechiométriques de LiBH₄ (3 équivalents) avec NdCl₃(MeOH), le mélange isolé contient des halogènes et des complexes de terre rares : [Li(THF)₄]₂[Nd₂Cl₂(BH₄)₆(THF)₂] (Equation 1) [85].



Equation 1 : Synthèse du complexe de terres rares par Klein [85].

Les Trisborohydrures du Ytterbium et Erbium, Ln(BH₄)₃(THF)₃ (Ln = Er, Yb) ont été synthétisés aussi par la méthode de Mirsaidov [84]. La caractérisation par les rayons X des deux complexes montrent la présence des deux ligands η³ et un seul ligand η¹-(BH₄) comme déjà observé dans le cas du Yttrium [86] et Scandium [87].

En 1976, l'équipe de Mirsaidov décrit une nouvelle synthèse pour les Trisborohydrures de Lanthane, de Cerium et de Néodyme [88]. Le Chlorure de lanthanide est mis en réaction avec le Borohydrure de Sodium (NaBH₄) dans la Pyridine ou dans le THF pour donner des

complexes solvatés : $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{py}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$; $\text{py} = \text{Pyridine}$) et $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{THF}$ avec un rendement d'environ 80 % (Equation 2).



Equation 2 : Synthèse de Trisborohydrures de Lanthane par Mirsaidov [88].

4- 3- Polymérisation par les lanthanides

En polymérisation, les systèmes catalytiques de type Ziegler-Natta à base de lanthanide (Ln) ont été étudiés pour la première fois en 1964 par Shen et al [89] qui ont découvert que les trichlorures de lanthanide binaires combinés avec les alkyles d'aluminium permettent la polymérisation sélective 1,4-*cis* du Butadiène. En attendant, des brevets concernant les systèmes catalytiques binaires et ternaires à base de lanthanide ont été soumis par la Société Union Carbide et Goodyear [90, 91]. Depuis les années 80, des recherches sur les catalyseurs à base de lanthanide pour la polymérisation des diènes avait connu une renaissance comme les systèmes à base de Co, Ti, et Ni [92, 93]. Avec un système catalytique de type Ziegler-Natta à base de Néodyme on obtient un polybutadiène avec une excellente abrasion et une résistance à la fissuration. En plus, le résidu du catalyseur ne suscite pas les performances de vieillissement à l'exception des complexes de Cérium, en raison de l'état d'oxydation trivalent stable des ions de lanthanides. Par conséquent, les Lanthanides de type n^3 -allyles, les systèmes homogènes catalytique de type Ziegler-Natta constitués de carboxylates de lanthanide, de phosphates ou d'alcoïdes et les coactivateurs d'alkyle aluminium ou de chlorures d'alkyle aluminium ont été largement étudiés pour leur comportement dans la polymérisation -1,4- *cis* des diène. Certains travaux de recherches de la polymérisation du Butadiène ont été étudiés respectivement par Shen, Kuran, et Obsrecht [94,95]. Des recherches du mécanisme des catalyseurs de type Ziegler-Natta et la structure moléculaire de l'espèce active ont été élaborées par interaction entre les cocatalyseurs avec le précurseur de lanthanide dont une partie est récapitulée par Anwander [96].

Récemment, les catalyseurs cationiques à base de lanthanocene, half-sandwich lanthanocene, et les précurseurs de lanthanide qui donnent des ligands du noncyclopentadienyl (non-Cp) ont connu un regain d'intérêt de la recherche scientifique [97, 98]. Ces précurseurs permettent la polymérisation sélective 1,4-*cis* et le contrôle du poids moléculaire du polymère influencés par l'effet stérique électronique des ligands attachés aux ions du centre de métal.

Concernant la polymérisation sélective des diènes 1,4-trans, le choix des catalyseurs qui ont une activité élevés et une sélectivité -1,4-trans sont plutôt limité [99, 100], parmi eux on trouve les systèmes catalytiques à base de Ti, V et Fe [101, 102]. La polymérisation sélective 3,4- de l'Isoprène a suscité également moins d'attention car les systèmes catalytiques qui conduit à la selectivité 3,4 (plus de 90%) sont rares [103, 104].

A. Mortreux qui a mis en oeuvre plusieurs familles de catalyseur [105] Métalloènes appliqués avec un certain succès par la société ORKEM en polymérisation de l'éthylène à haute pression. Il a également développé des systèmes catalytiques à base de Néodyme capable de catalyser la croissance des chaînes de polyéthylène sur des composés dialkylmagnésium par transfert rapide et réversible entre le Néodyme et le Magnésium [106]. La réactivité des composés dipolyéthylénylmagnésium ainsi obtenu ouvraient la voie vers de nombreuses réactions qui permettent de prolonger la chaîne de polyéthylène par d'autres chaînes, en particulier polaires, issues de d'autres mécanismes de polymérisation. Ces travaux ont été développés ensuite par F. D'Agosto et C. Boisson dans des démarches utilisant les méthodes de la polymérisation radicalaire contrôlée [107].

4- 3- 1- Polymérisation des diènes conjugués

Le développement de la catalyse de la polymérisation a commencé au début des années cinquante et s'est réparti assez équitablement entre recherche académique et recherche industrielle. Le principal domaine de recherche est la polymérisation des oléfines.

Les oléfines étudiées de la manière la plus systématique sont l'Isoprène et le Butadiène. Selon la sélectivité du catalyseur, on peut obtenir des polymères (polyisoprènes et polybutadiènes) 1,4-cis et 1,4-trans (avec des doubles liaisons C=C dans la chaîne principale) et 1,2 (avec des groupes vinyliques sur les carbones chiraux, induisant une tacticité) (schéma 18). La structure des polymères est directement liée aux propriétés physiques et aux applications qui en découlent.

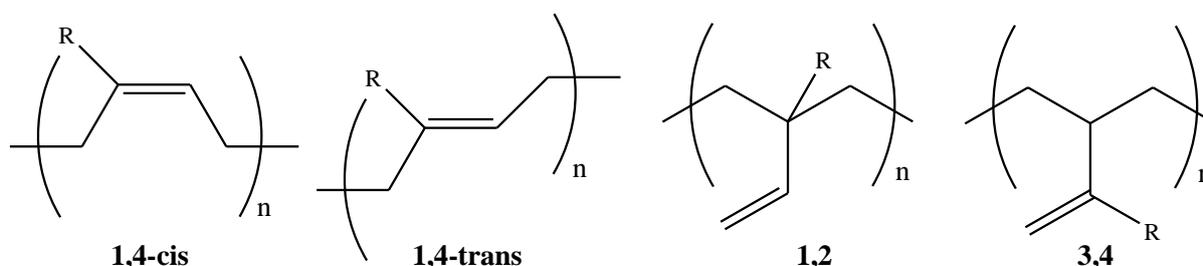


Schéma 18: Différents motifs de polydiènes 1,3 (R = H, polybutadiène ; R = CH₃, polyisoprène).

Le polybutadiène-1,2 peut exister sous une forme amorphe (polymère atactique) et deux formes cristallines (polymère isotactique et syndiotactique). C'est un polymère à la fois thermoplastique et élastomère. Commercialement, l'isomère syndiotactique est utilisé pour la fabrication de semelles de chaussures, tubes ou tuyaux. La production du polybutadiène-1,2 99% amorphe a été reporté en 1981 [108]. Le polybutadiène -1,4-cis est surtout employé pour la fabrication de pneus, d'enduits d'étanchéité, de ceintures, de joints, tuyaux, élastiques, gant, etc.

Le polyisoprène-1,4-cis possède d'excellentes propriétés élastiques grâce à ses températures de fusion et de transition vitreuse peu élevées (35,3°C et -73°C, respectivement). Ainsi, il est utilisé pour la production des pneumatiques, du caoutchouc, d'élastique, tuyaux, joints, articles de sport, gants, formulations adhésives, etc. Il est issu du caoutchouc naturel produit par plusieurs espèces de plantes parmi lesquelles l'Hevea Brasiliensis qui est l'origine de 99% du caoutchouc naturel consommé par la planète. Le polyisoprène-1,4-cis peut être synthétisé par polymérisation de coordination ou éventuellement anionique à basse température, alors que par voie radicalaire ou cationique on obtient des mélanges d'isomères.

Le polyisoprène-1,4-trans est beaucoup plus dur que l'isomère cis [109] et utilisé surtout pour la fabrication de balles de golf de haute qualité, d'accessoires orthopédiques et attelles, de ceintures de transmission, de protections et gainages de câbles, en formulations d'adhésives, etc. Il est produit naturellement par un type particulier d'Hevea, la Gutta Percha. Le polyisoprène-1,4-trans est synthétisé en particulier par les catalyseurs à base de Chlorure de Vanadium activés par des aluminiques.

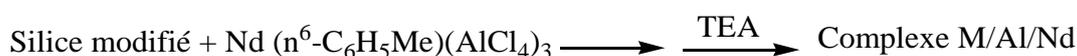
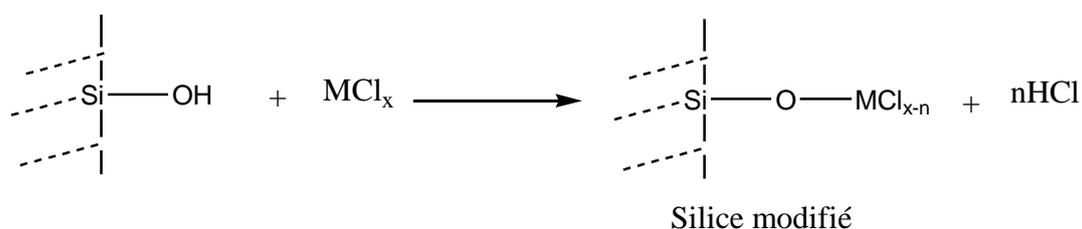
4- 3- 2- Polymérisation 1,4- cis stéréospécifique

La polymérisation 1,4-*cis* stéréosélective des diènes est un processus très important en chimie industrielle. Une légère augmentation du taux de 1,4- cis dans le polymère conduit à une amélioration de ses propriétés élastiques [110, 111]. Un taux élevé de 1,4-cis entraîne la cristallisation du caoutchouc ainsi que sa vulcanisation.

Zhang a montré que l'addition d'alcool à une longue chaîne peut produire un système binaire $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{EtOH}$ (2-éthylhexanol), soluble dans l'hexane. Sa combinaison avec AlEt_3 , permet la polymérisation de l'Isoprène, et le polymère obtenu est comparé avec celui synthétisé par des catalyseurs ternaires $\text{NdCl}_3/3^i\text{PrOH}$ (isopropanol)/TEA et NdV (neodymium)/DEAC(AlEt_2Cl)/DIBA($\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}$). Le poids moléculaire du polyisoprène

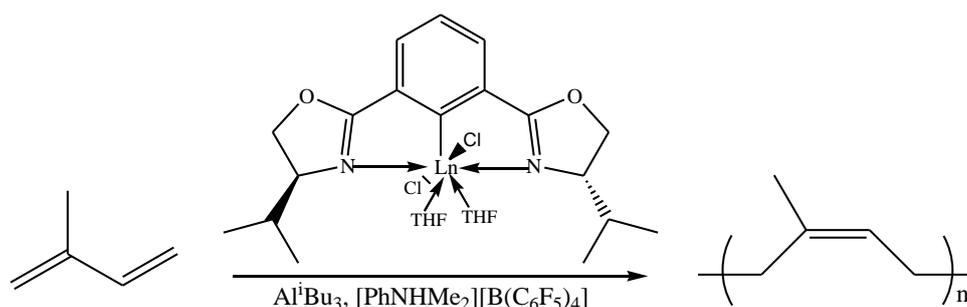
peut être contrôlé en changeant le rapport Al/Nd, la température et le temps de la polymérisation. La stéréosélectivité de ce polymère est 1,4- cis (96%) [112]. Boisson a préparé des complexes solubles d'arène $\text{Nd}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{AlCl}_4)_3$ par réaction in situ de NdCl_3 et AlCl_3 avec un acide de Lewis MCl_x -silice modifié ($\text{MCl}_x = \text{BCl}_3, \text{AlCl}_3, \text{TiCl}_4, \text{ZrCl}_4, \text{SnCl}_4, \text{SbCl}_5, \text{HfCl}_4$) dans le Toluène (équation 3). Le système à base de BCl_3 -silice modifiée était le plus actif pour la polymérisation du Butadiène avec une activité de 1.188 $\text{g}_{\text{polym}}/\text{g}_{\text{cata}}.\text{h}$). Ce catalyseur polymérise aussi le butadiène en présence d'une concentration faible en Néodyme (10 ppm) avec un taux d'insertion -1,4-cis supérieures à 99%. Il a également conduit à un polyisoprène 1,4-cis stéréosélective (96.1%) [113].

Masuda [114] a synthétisé directement le Néodyme $\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ d'isopropoxide activé par le méthylaluminoxane (MAO). Ce système est plus efficace pour la polymérisation d'Isoprène en heptane et même à des rapport faible de $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$. Le polyisoprène obtenu a une stéréorégularité -1,4-cis moyen à élevé. Le même catalyseur, en présence de méthylaluminoxane modifié (MMAO) dans le Toluène, conduit à des faibles rendements et poids moléculaire. Ce polyisoprène est cyclisé en dichlorométhane, ceci est attribué à l'espèce cationique actif dérivé du MMAO. L'addition des sources de Chlore ($\text{DEAC}, \text{}^t\text{BuCl}, \text{Me}_3\text{SiCl}$) a amélioré la stéréorégularité 1,4-cis du polymère jusqu'à 95% même à des températures élevée 60°C [115].



Equation 3 : Synthèse du catalyseur à support de silice.

La polymérisation de l'Isoprène par les complexes de Bis(oxazolinyne)phényle (S,S)-Phébox- $i\text{Pr}$ LnCl₂(THF)₂ (équation 4) et en présence de $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et de Al^iBu_3 conduit à un polymère avec une sélectivité 1,4-cis. Quand la polymérisation est réalisée avec le complexe à base de Dysprosium, Holmium ou Thulium, le polymère obtenu à une sélectivité 1,4-cis d'environ 98%. Tandis que l'utilisation de complexe à base Scandium ou de Lutétium rend le système inactif [116].



Equation 4 : Polymérisation d'Isoprène par *(S,S)*-[2,6-bis(4'-isopropyle-2'-oxazolinyle)phenyl]LnCl₂(THF)₂.

D. Cui et al ont montré que les composés de bis-aryle de phosphazène à base d'Yttrium (schéma 19) activés par [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] et AlⁱBu₃ permet la polymérisation d'Isoprène . Le polymère obtenu est 1,4-cis stéréorégulier (70,6%) [117].

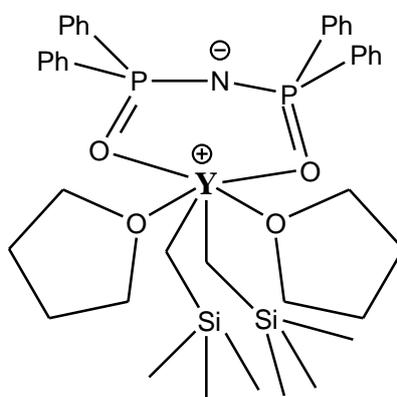


Schéma 19 : Bis-aryle de phosphazène à base d'Yttrium.

4- 3- 3- Polymérisation 1,4- *trans* stéréospécifique

Dans les investigations menées par Monakov sur les centres actifs (ACs) avec les catalyseurs à base de NdCl₃ pour la polymérisation du Butadiène, six types d'ACs ont été proposés pour avoir les microstructures du polybutadiène (schéma 20). Les cinq premiers ont impliqué une liaison π -d'allyl avec l'unité terminale de la chaîne du polymère en croissance, qui est responsable du polybutadiène-cis stéréorégulier, tandis que le dernier dont la structure est σ - alkyl conduit à un polybutadiène-*trans* stéréorégulier [118]. Ainsi les rapports sur la production du polymère 1,4-*trans* par les complexes de terres rares restent moins dépendants au centre actif comparativement à la polymérisation-1,4-cis.

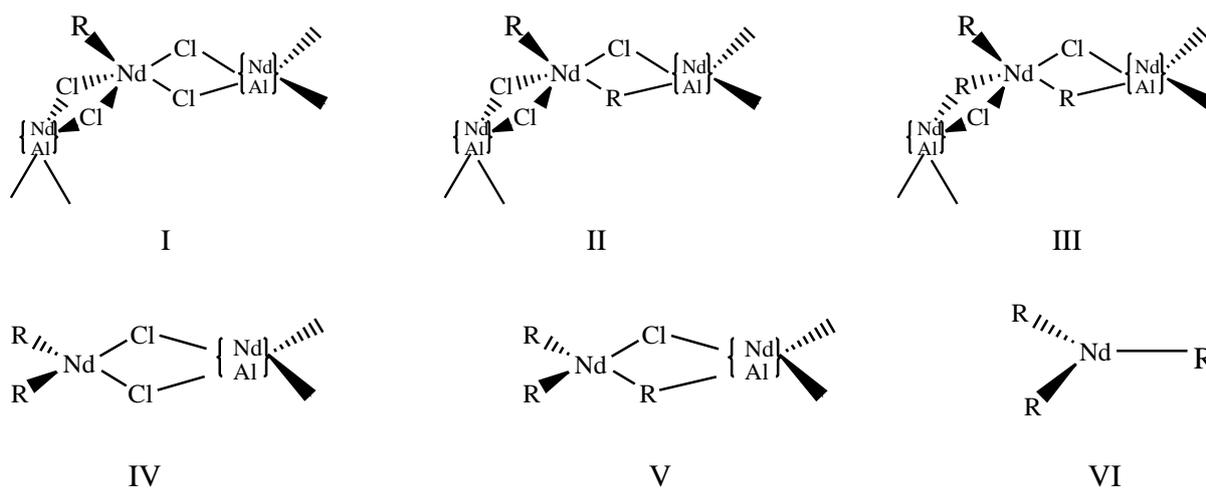
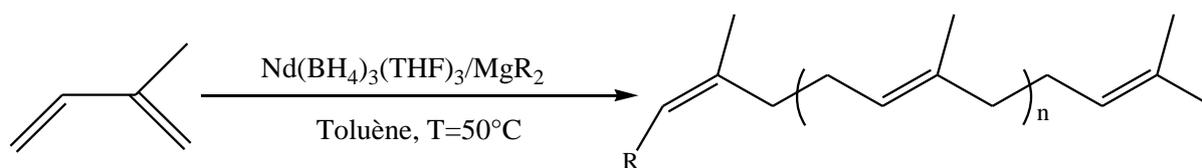


Schéma 20 : Les six centres actifs probables des catalyseurs à base de $NdCl_3$.

Okuda a étudié le comportement catalytique de la polymérisation du Butadiène avec les complexes half-sandwich de tétraméthylaluminate de terres rares $[Ln(\eta^5-C_5Me_4SiMe_3)\{\mu-Me\}_2(AlMe_2)_2]$ (LnDY, La, Nd, Sm, Gd, Lu) [119]. L'activation de l'espèce cationique avec $[NEt_3H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ polymérise le Butadiène en présence de Triisobutylaluminium (TIBA), le polybutadiène 1,4-trans formé a une distribution étroite du poids moléculaire ($M_w/M_n = 1,05 - 1,09$).

Visseaux a montré que les complexes de Borohydrure de Néodyme sont très efficaces pour la synthèse des polyisoprènes, l'activation de ces complexes de borohydrure par l'alkylaluminium ou MAO conduit à des polydiènes riches en unité 1,4- cis alors que les polydiènes 1,4- trans avec une stéréorégularité élevée ont été synthétisés en présence d'un dialcyle de Magnésium (équation 5) [120, 121]. La sélectivité dépend du métal [5(b)], ce qui est le cas pour les dérivés hemi-metallocène (schéma 21) qui ont conduit à la formation d'un polyisoprène 1,4-trans de plus que 98% de stéréorégularité [122, 123]. La combinaison de $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ et $MgBu_2$ conduit aussi un polyisoprène 1,4-trans (96%) avec une très bonne efficacité (90% de rendement en 2h), et la polymérisation possède un caractère vivant, c'est-à-dire que l'on est capable de bien contrôler la taille des chaînes de polymère avec des polymolécularités inférieures à 1,5 [5(b)]. Selon l'analyse RMN 1H , le caractère trans stéréosélectif est attribué à l'effet des ions de Néodyme et de Magnésium, qui permet la formation d'une espèce active $Nd(\mu-BH_4)Mg$ [119, 122]. Anwander a montré aussi que l'aluminate de lanthanide activé par l'organoborate ou borane conduit à la polymérisation 1,4-trans de l'Isoprène [123].



Equation 5: Polymérisation 1,4-trans de l'Isoprène par le système catalytique $Nd(BH_4)_3(THF)_3/MgR_2$.

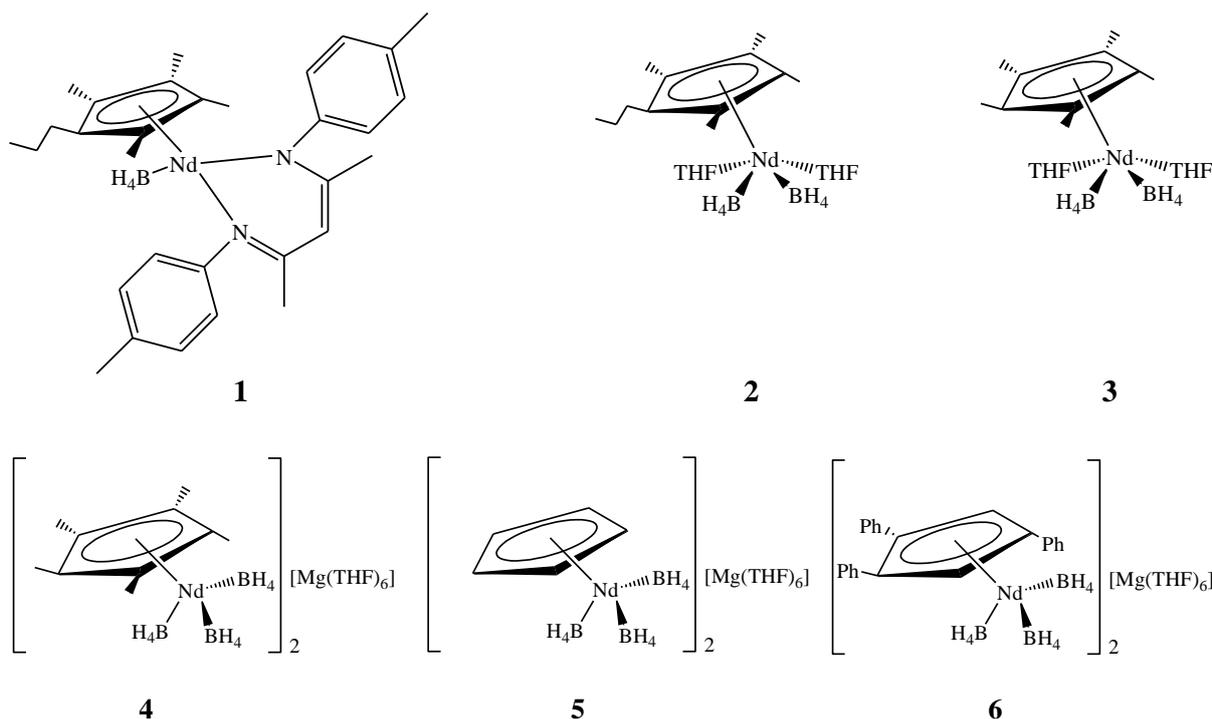


Schéma 21 : Structure des complexes half-sandwich de Borohydrure de Neodyme.

Trifonov et al ont polymérisé l'Isoprène par les complexes de Bis(alkyle) d'organolanthanide activés avec le tritylium tetrakis(pentafluorophényle)borat. Ce système montre une activité élevée et un caractère vivant pour la polymérisation d'Isoprène et le polymère obtenu à une sélectivité 1,4-trans (76,4%) [124].

D. Cui et al ont montré que les composés bis-aryle de phosphazène à base de Scandium activé avec $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ et $AlBu_3$ sont actifs pour la polymérisation d'Isoprène avec une sélectivité 1,4-trans (90%). Le même auteur a montré que la combinaison des complexes à base de Néodyme avec $Mg(nBu)_2$ permet la polymérisation d'Isoprène et le polymère obtenu est 1,4-trans stéréorégulier [117]. Récemment le même groupe a reporté que l'activation des complexes de bis-alkyle de terres-rares à base de Néodyme ou de Lanthane et qui contient un

ligand d'iminophosphonamide par $AlEt_3$ conduit à la polymérisation de l'Isoprène avec une sélectivité 1,4-trans (96,5%) [125].

4- 3- 4- Polymérisation par un système cationique

Les systèmes catalytiques homogènes permettent le contrôle du poids moléculaire des polydiènes. Les précurseurs de ces systèmes facilitent l'étude du mécanisme de la réaction de polymérisation des diènes. Habituellement les systèmes organoborates sont employés pour activer ces précurseurs et donnent des espèces cationiques actives.

Pour les systèmes (modifiés) de Ziegler-Natta, bien que les structures des précatalyseurs sont encore évanescentes, il est généralement accepté que le centre actif implique la formation de $Ln-alkyl$ ou l'espèce de $Ln-H$ forme un cation par l'intermédiaire de transfert de chlorure d'Al au chlorure de Ln. Par conséquent, les complexes $Ln-C$, qui ont suscité beaucoup d'intérêt, sont les dérivés de lanthanocène tels que les complexes bivalents ou trivalents de Samarocène $(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2$ ou $(C_5Me_5)_2LnR$ ($R = H$ ou alkyl) qui sont connus comme des catalyseurs ou des précatalyseurs efficaces à la polymérisation de l'éthylène et de méthacrylate de méthyl qui donne une monodispersité élevée du poids moléculaire et un bon rendement [126, 127]. Cependant, Kaita a découvert cela par combinaison avec le MMAO, ces derniers ont pu efficacement polymériser le Butadiène avec une stéréorégularité 1,4-cis de plus de 98% et une distribution étroite du poids moléculaire ($PDI = 1,69$). Le TIBA/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ peut être également employé comme cocatalyseur avec MMAO, ce système a donné un polybutadiène 1,4-cis (94,2-95%) avec une distribution également étroite du poids moléculaire ($PDI = 1,31-1,39$). Quand la polymérisation est effectuée à basse température ($-20^\circ C$) une augmentation du taux de 1,4-cis polybutadiène est obtenue ($>99,5\%$) [128, 127]. Les perfectionnements prononcés de l'activité et de la sélectivité 1,4-cis ont été apportés par l'introduction des substituants encombrants du ligand Cp ou à la réduction du rayon ionique des ions centraux de métal. Par exemple, le complexe $(C_5Me_4R)_2Sm(THF)_x$ (schéma 22) sous l'activation de MMAO a montré une bonne activité catalytique à la polymérisation du Butadiène, de même l'activité est maximale quand $R = ^iPr$ [129].

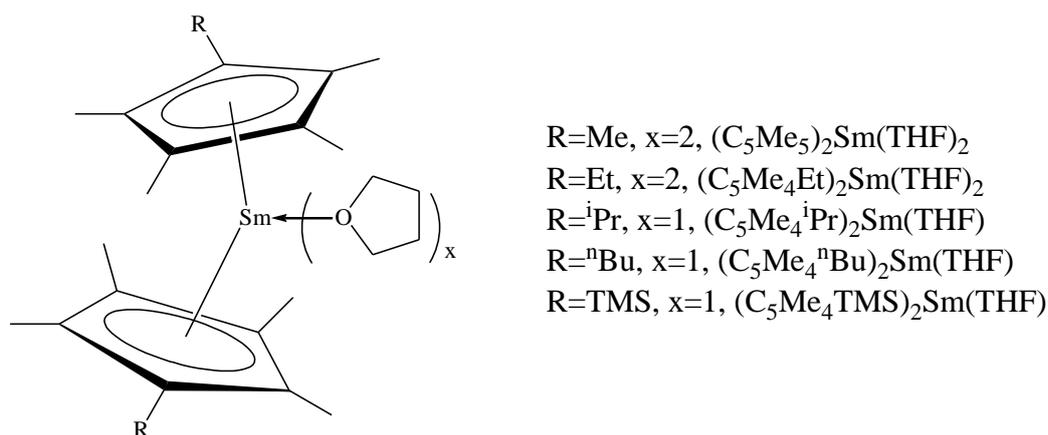


Schéma 22 : Complexes de Samarocène.

Le précurseur $(C_5Me_5)_2Ln[(\mu-Me)AlMe(\mu-Me)]_2Ln(C_5Me_5)_2$, en présence du cocatalyseur TIBA/ $[Ph_3][B(C_6F_5)_4]$, permet la polymérisation du Butadiène avec un taux faible de 1,4- cis (38,8%) alors que le polybutadiène est obtenu avec un taux élevé de 1,4-trans (93,8%) par remplacement de TIBA par TMA dans le précurseur (TMA/ $[Ph_3][B(C_6F_5)_4]$) [130, 131].

Tardif a montré récemment que les complexes de lanthanide cationique $[(Ind)Ln\{N(SiMe_3)_2\}][B(C_6F_5)_4]$ (schéma 23(A)) sont également efficace à la polymérisation du Butadiène avec une sélectivité 1,4-cis [132]. D'ailleurs, Visseaux a mis en évidence que le complexe de Borohydrure de Scandium $Cp^*Sc(BH_4)_2(THF)$ (schéma 23(B)) combiné avec $[Ph_3][B(C_6F_5)_4]$ et TIBA conduit à un polyisoprène avec une stéréosélectivité 1,4-cis supérieure à 90% et un polystyrène syndiotatique (>99,9 %)[133].

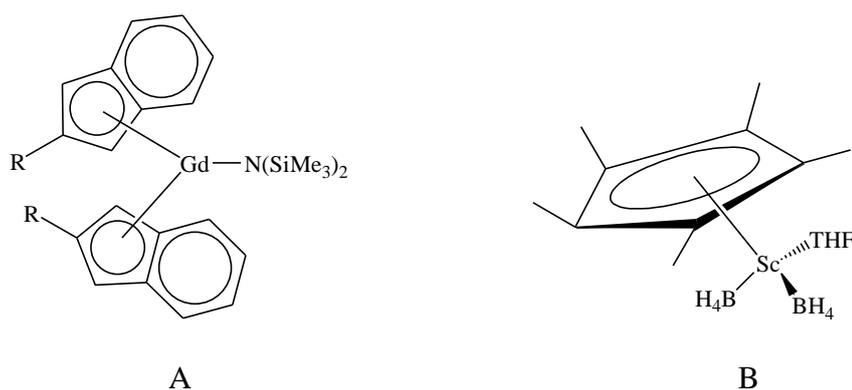


Schéma 23: Structures de complexes de lanthanide.

4- 3- 5- Polymérisation -3,4-

Par comparaison avec la polymérisation 1,4- des diènes, la polymérisation 3,4- de l'Isoprène est restée moins explorée bien que le polyisoprène 3,4-regulé est un composant important du caoutchouc [133, 134]. Les recherches montrent que l'insertion des diènes dans le centre actif des lanthanides régénère le $\text{Ln-}\eta^3\text{-allyl}$. Comme conséquence de la forte liaison de lanthanide allyl et la forte charge ionique sur le lanthanide, les charges négatives se sont déplacées de l'atome C_1 vers l'atome C_3 . Les premiers systèmes efficaces de la polymérisation sélective 3,4- sont l'organolithium, l'Acétylacétate ferrique [135, 136] et les complexes des métaux de transition tels que $\text{AlEt}_3 - \text{Ti(OR)}_4$ [137], $(\text{DMPE})_2\text{CrCl}_2\text{-MAO}$ [137], ainsi par les complexes ferriques chélaté par des ligands nitrogène [138, 139], la diminution de la température entraîne une augmentation de la stéréorégularité 3,4- du polyisoprène.

Hou et al [140] ont utilisé des systèmes catalytique à base des métaux de terres rares, les complexes d'Yttrium en présence des cocatalyseurs $[\text{Ph}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ont donné un polyisoprène 3,4- (99%) et le poids moléculaire est relativement étroit ($M_w / M_n = 1,8$). Quand la polymérisation est porté à -20°C , le polyisoprène formé a une microstructure isotactique parfaite et la stéréosélectivité est 100% 3,4-.

D. Cui et al ont reporté que les complexes NSN bidentate de β -diimidodisulfonate de terres-rares activés avec $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et $\text{Al}i\text{Bu}_3$ permettent la polymérisation d'Isoprène. Ces systèmes conduisent à un polyisoprène-3,4-isotactique (99%) (Figure 33). Tandis que la polymérisation du même monomère par les complexes NPN bidentate de β -iminophosphonamido en présence des mêmes cocatalyseurs donne un polyisoprène-3,4-syndiotactique (99%) (schéma 24) [141]. Récemment le même auteur a synthétisé les complexes de bis-alkyle de terres-rares qui portent un ligand d'iminophosphonamide. L'activation de ces complexes catalytiques par les alkylaluminiums permet la polymérisation d'Isoprène. L'activité catalytique de ces systèmes dépend de la taille des métaux de terres-rares et le types d'alkylaluminium. Le polyisoprène 3,4- (98,1%) est obtenu par l'utilisation des complexes à base de terres-rares de petites tailles activé avec $\text{Al}i\text{Bu}_3$ et $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ [125].

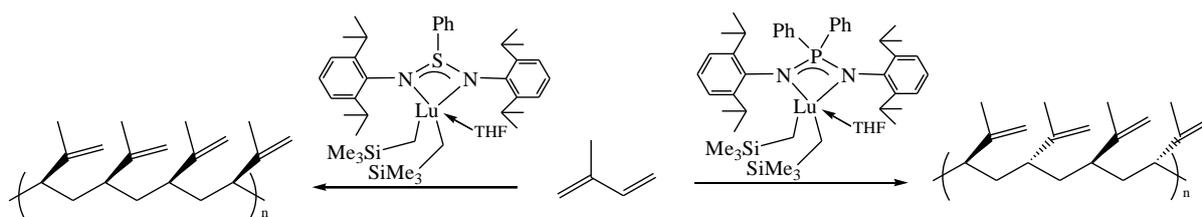


Schéma 24: Polymérisation d'Isoprène par les précurseurs NSN- et NPN- de terres-rares.

Le polyisoprène (PI) est un élastomère qui peut présenter plusieurs microstructures conduisant à des propriétés différentes sur les plans mécanistique et viscoélastique. On trouve le PI 1,4-trans, le PI 1,4-cis, et le PI 3,4 (schéma 25). Les deux premiers existent à l'état naturel : Gutta Percha (trans), et Hevea Brasiliensis (cis) appelé aussi "caoutchouc naturel". Leurs propriétés sont très différentes et la température de fusion est de 28°C pour le PI-1,4-cis et 74°C pour le PI-1,4-trans.

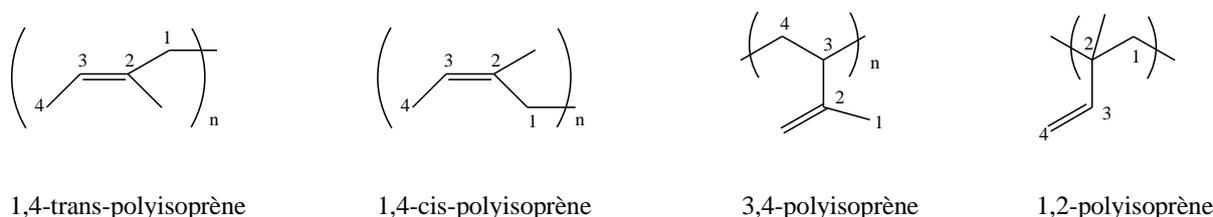
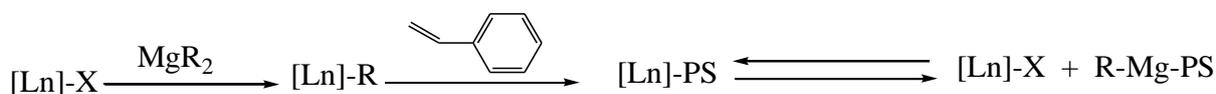


Schéma 25 : Les différents types de motif Isoprène.

4- 3- 6- Polymérisation du Styrène

Il était bien montré au laboratoire en 2006, qu'un Trisborohydure à base de lanthanide lié à *n*-Butyléthylmagnésium (BEM) en tant que système catalytique est efficace pour la polymérisation du Styrène et permet l'obtention quantitative d'un polystyrène atactique en quelques heures [142] (équation 6).



Equation 6 : Transfert au Magnésium dans la polymérisation du Styrène par un Borohydure de lanthanide.

Les précatalyseurs à base des héli-Titanocènes associés aux alumoxanes ont été largement étudiés [143, 144]. Récemment, en utilisant les héli-Calciumocènes, un système syndiospécifique vivant a été découvert [145, 146]. En adoptant la stratégie de changement de l'environnement du ligand du métal, la recherche de nouveau catalyseur de copolymérisation a trouvé un nouveau moyen avec un élément à base de terre rare [147, 148]. La combinaison

d'un précatalyseur à base de terre rare avec un cocatalyseur, est appliquée avec succès à la polymérisation du Styrène [149, 150], et en utilisant également des hémi-Anthanidocènes [148, 151, 152], Lanthanidocènes [153, 154] et des complexes allyliques [154, 155]. L'association du *n*-Butyléthylmagnésium avec $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ [156] permet un bien meilleur contrôle de la polymérisation, surtout une syndiotacticité de 85 % environ avec un indice de polymolécularité étroit (PDI : 1,2 - 1,3), (schéma 26).

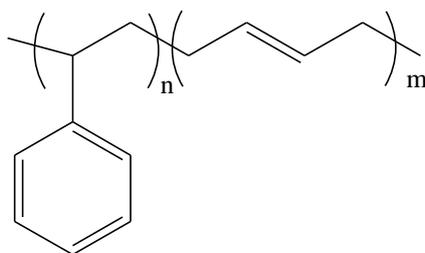


Schéma 26: Copolymère bloc sPS / 1,4-trans-PI obtenu par Visseaux et al.

Récemment, Visseaux et al ont rapporté que la polymérisation du Styrène par les complexes de borohydrure de Néodyme ($\text{Nd}(\text{O}_2\text{N}(\text{L}))(\text{BH}_4)(\text{THF})$ ($\text{L} = \text{py}, \text{OMe}, \text{NMe}_2$) ou de Samarium ($\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}(\text{L}))(\text{BH}_4)(\text{THF})$ ($\text{L} = \text{py}, \text{OMe}, \text{NMe}_2, \text{Pr}$) en présence de *n*-Butyléthylmagnésium conduit à un polystyrène atactique [157]. Le même groupe a réussi à polymériser le même monomère par $\text{Cp}^*\text{La}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ en présence du complexe de β -dikéminate d'alkyle de Magnésium $\text{Mg}(\text{n-Bu})\{\eta^2\text{-HC}[\text{C}(\text{Me})\text{NMes}]_2\}$ ($\text{Mes} = \text{Mesityle}, 2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) [158].

4- 3- 7- Polymérisation du MAM

La première équipe à l'avoir étudiée à partir de Borohydrures de Lanthanides est celle de Mountford en 2005 [159]. Des complexes de monoborohydrures de Lanthanides porteurs de ligands diamines-diamines (schéma 27) sont obtenus par réaction du Trisborohydrure de Lanthanide avec le sel de Sodium du ligand. Ces complexes permettent d'obtenir un polyméthacrylate de méthyle syndioriche jusqu'à 65 % lorsque la température est baissée à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La conversion est de 50 % en 3 h à température ambiante, et les masses molaires des polymères obtenus sont contrôlées ($I_p < 1,7$).

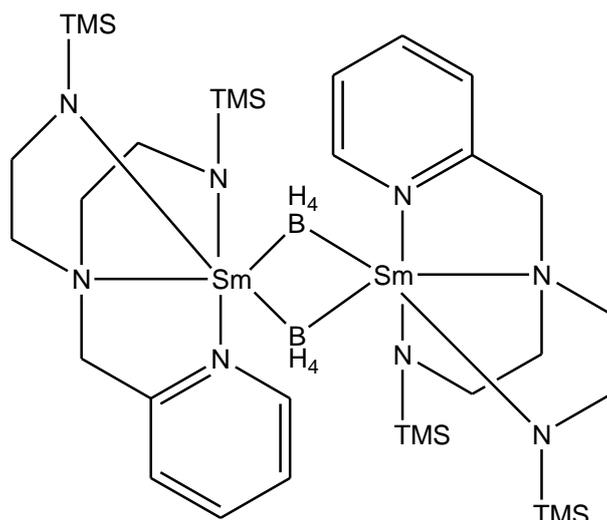
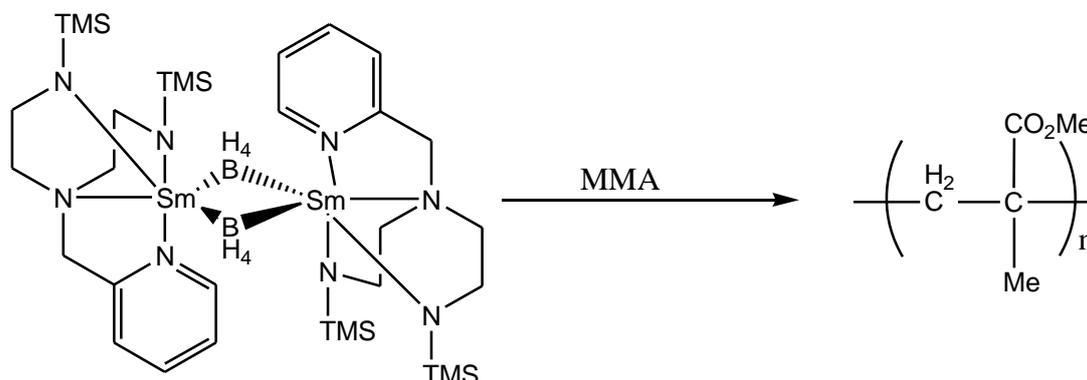


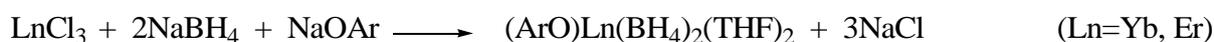
Schéma 27: Complexe de borohydrure le plus actif obtenu par Mountford [159].

Le polyméthacrylate de méthyle est obtenu avec un bon rendement et un indice de polymolécularité étroite et la polymérisation se produit à des températures comprise entre -78°C et 25°C. La microstructure du polyméthacrylate de méthyle dépend de la température de polymérisation et le syndiotacticité accru de 64,5% à -78°C et de 34,8% à 25°C (équation 7).



Equation 7 : Synthèse du polyméthacrylate de méthyle par le Complexe de borohydrure de Mountford.

Yuan et al ont polymérisé le méthacrylate de méthyle [160] par des phénates de lanthanides qui sont obtenus par ajout du ligand anionique NaOAr sur le Trisborohydrure de terre rare généré in situ par la réaction du trichlorure avec NaBH₄ (équation 8). Ces systèmes dépendent fortement de la température de polymérisation avec l'activité la plus élevée à 0.



Equation 8 : Synthèse du phénate de lanthanide par Yuan [160].

L'activité de ce type de catalyseurs est modérée et connaît un optimum à 0 °C (rendement de 50 % en 1 h, pour un rapport [monomère]/[catalyseur] de 200), au-delà, l'activité est réduite, voire nulle. Les polymères obtenus sont syndioriches à 60 %, cette valeur ne variant que très peu lorsqu'on modifie la température ou la durée de polymérisation.

Le même auteur publie également l'activité de mono(guanidinate) de Borohydrures de lanthanides (schéma 28) [161]. La synthèse utilise le Trisborohydrure de lanthanide comme réactif de départ, associé au ligand sous forme d'anion (équation 9). La conversion est identique à celle observée pour les phénates précédents. Dans certaines conditions (T = 30-45 °C), les masses sont contrôlées, l'indice de polymolécularité descendant jusqu'à 1,5. La stéréochimie du PMMA obtenu n'est pas indiquée.

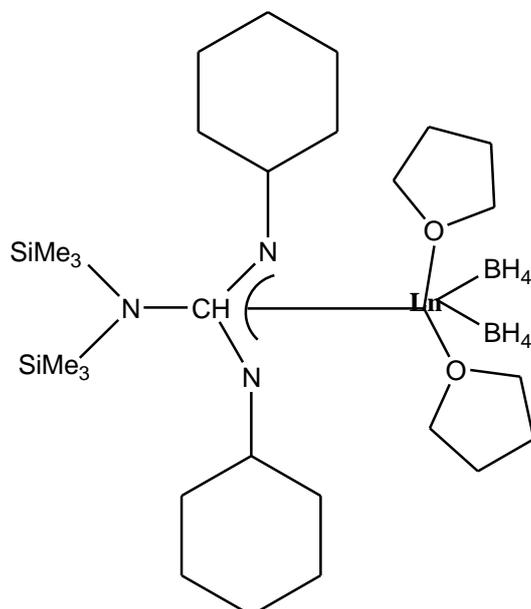
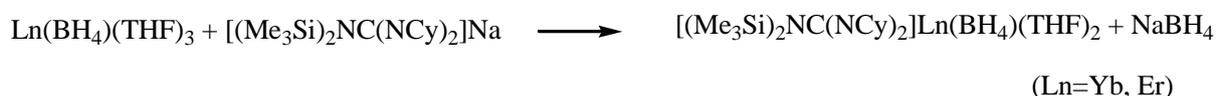
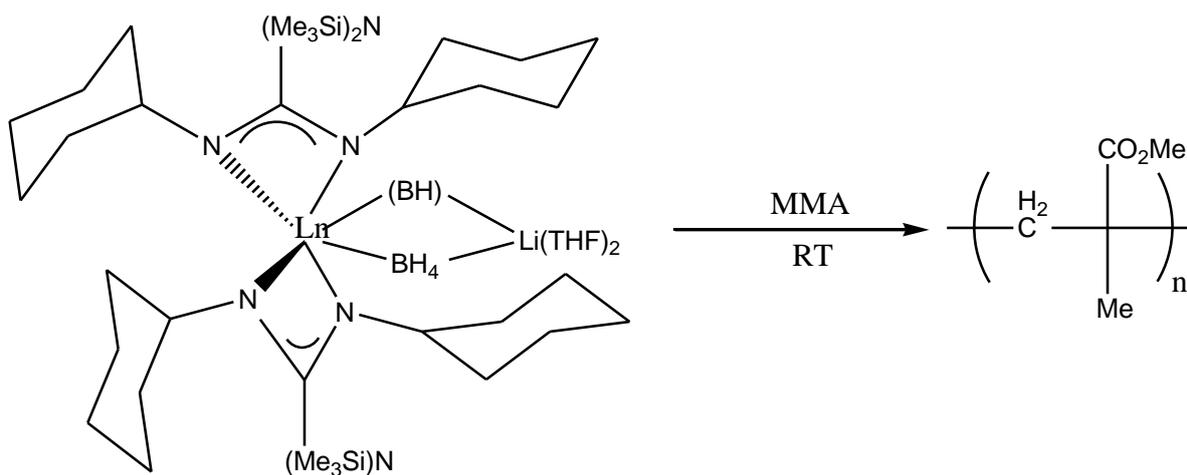


Schéma 28: Guanidinate utilisée par Yuan [161].



Equation 9 : Synthèse de Guanidinate utilisée par Yuan

Trifonov et al [162] ont utilisé le même ligand de guanidinate, pour étudier l'activité du "ate" des dérivés disubstitués (équation 10) de la polymérisation de MAM. Ces complexes étaient modérément actifs à la température ambiante et l'activité diminue dans l'ordre Sm > Nd > Yb.



(Ln=Nd, Sm, Yb)

Equation 10 : Polymérisation du méthacrylate de méthyle par ligand de guanidinate [162]

Visseaux et al [163] ont montré que la polymérisation du MAM dans le THF par divers Borohydrures de Lanthanides (Ln = Nd, Sm) portant 0, 1 ou 2 ligands de type cyclopentadiényle et/ou dikétimine (schéma 29) conduit à un PMMA syndioriche (jusqu'à 95 %).

Lorsque la polymérisation est réalisée dans le Toluène, l'utilisation d'un magnésien ($\text{Mg}(\text{nBu})_2$) ne permet pas d'avoir un contrôle sur la réaction, alors que l'utilisation du BuLi donne un polymère isotactique (jusqu'à 81,8 %) donc plus le métal est encombré par les ligands cyclopentadiényles plus la polymérisation est lente.

Guillaume et al également ont étudié plus tard la polymérisation du méthacrylate de méthyle par le Samarocène $\text{Cp}^*\text{2Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$, à température ambiante, le polymère obtenu est syndiotactique (plus que 67%) avec des masses molaires plus élevées et une distribution large (1,2-2,4) [164].

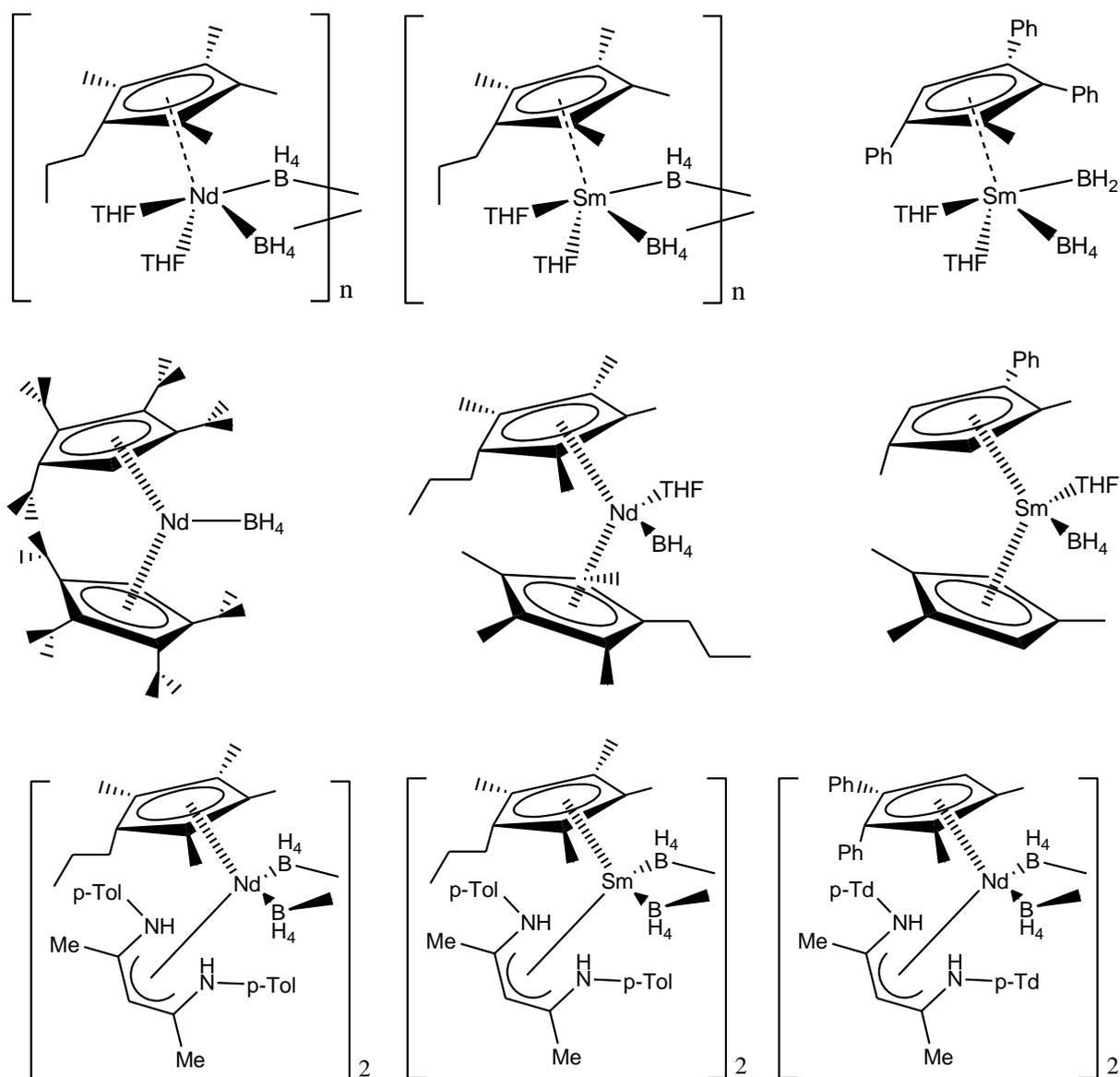


Schéma 29 : Pré-catalyseurs utilisés pour la polymérisation du MAM par Visseaux.

5- Conclusion

La réactivité et la sélectivité des complexes à base de lanthanides sont clairement liées à différents paramètres tels la nature du métal, la nature des ligands coordonnés au métal et la nature des co-catalyseurs. L'activité en polymérisation varie en fonction de la nature du lanthanide utilisé. Selon la littérature, le Néodyme est le lanthanide conduisant aux systèmes catalytiques les plus actifs pour la polymérisation des diènes [120,121,142]. C'est pour cela nous sommes focalisés sur l'étude de la polymérisation du Myrcène qui est un monomère naturel appartenant à la famille des diènes conjugués. Le chapitre suivant présente une étude détaillée sur cette polymérisation catalytique par l'alkylation du Trisborohydrure de Néodyme par le diButylmagnésium.

Références Bibliographiques

- [1] M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine. *Organometallics*. 2000, 19, 5654.
- [2] (a) L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht. *Adv. Polym. Sci.*, 2006, 204, 1;(b) W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller. *Organometallics*, 2001, 20, 5751
- [3] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gand, M. Nierlich, M. Ephritikhine. *Organometallics*. 2000, 19, 5654.
- [4] S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine. *Organometallics*. 1998, 17, 786.
- [5] (a) F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry. *Macromol. Rapid Comm.* 2004, 25, 873-877; (b) M. Terrier, M. Visseaux, T. Chenal, A. Mortreux. *J. Pol. Sci. (A) Polym. Chem.* 2007, 45, 2400-2409.
- [6] "Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [7] F. Moingeon. Thèse de Doctorat. Option chimie. Université Louis Pasteur Strasbourg I. 2006.
- [8] D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. Wiley, New York. 2001.
- [9] P.J. Flory. Ithaca, NY: Cornell University Press. 1953.
- [10] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle. *Synthesis*. 1978, 155.
- [11] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith. *Polym. J.* 1985, 17, 117.
- [12] G.R. Newkome, Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta. *J. Org. Chem.* 2003, 50,1985.
- [13] S. Jouenne, Thèse de Doctorat. Option chimie et physicochimie des polymères. Université Pierre et Marie Curie. 2005.
- [14] M. Medkour. *Polymères: synthèse macromoléculaire*. Offices des publications universitaires.
- [15] C. Decker . *Progr. Polym. Sci.*, 1996, 21, 593.
- [16] E.Gildemeister - *Allgemeine Geschichte der ätherischen Öle* – in Gildemeister (E.), *Die ätherischen Öle von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann*, Leipzig, Schimmel & Co. 1910,15-98.

- [17] O. Wallach - Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. – Justus Lieb. Ann. Chem. 1887, 238, 78-89.
- [18] J. D. Connolly, R. A. Hill. 1992. Dictionary of terpenoids. Chapman and Hall, New York, N. Y.
- [19] O. Wallach. Liebigs Ann. Chem. 1887, 239, 1-54.
- [20] L. Ruzicka. Proc. Chem. Soc. 1959, 341-360.
- [21] L. Ruzicka, A. Eschenmoser, H. Heusser. Experientia. 1953, 9, 357-396.
- [22] F. Lynen, H. Eggerer, U. Henning, I. Kessel. Angew. Chem. 1958, 70, 738-742.
- [23] K. Bloch, S. Chaykin, A. H. Phillips, A. Waard. J. Biol. Chem. 1959, 234, 2595-2604.
- [24] B. W. Agranoff, H. Eggerer, U. Hennig, F. Lynen. J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 1254-1255.
- [25] B. W. Agranoff, H. Eggerer, U. Hennig, F. Lynen. J. Biol. Chem. 1960, 235, 326-332.
- [26] K. Clifford, J. W. Cornforth, R. Mallaby, G.T. Philipps. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 1599-1600.
- [27] A. C. Ramos-Valdivia, R. van der Heidjen, R. Verpoorte. Nat. Prod. Rep, 1997, 591-603.
- [28] W.J. Roberts, A.R. Day, A study of polymerization of alpha-pinene and beta-pinene with Friedel-Crafts type catalysts.
- [29] E.R. Ruckel, H.J. Arlt, in polyterpene Resins (Eds. Zinkel D.F. and Russel J), Pulp Chemical association New York. 1989, 510-530.
- [30] R. Croteau, F. Karp. "Demonstration of a cyclic pyrophosphate intermediate in the enzymatic conversion of neryl pyrophosphate to borneol. Archives of Biochemistry and Biophysics". 1977, 184, 77-86.
- [31] A. J. Poulou, R. Croteau. "Biosynthesis of aromatic monoterpenes: conversion of gamma-terpinene to p-cymene and thymol in *Thymus vulgaris*. Archives of Biochemistry and Biophysics". 1978, 187, 307-314.
- [32] Robert T. Mathers, Krishnan Damodaran. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2007, 45, 3150-3165.
- [33] (a) B. Keszler, J.P. Kennedy. Polym. Sci. 1992, 100, 1-9; (b) R. P.F. Guine, J. Castro. J. Appl. Polym. Sci. 2001, 82, 2558-2565.

- [34] K. Satoh, H. Sugiyama, M. Kamigaito, "Biomass-derived heat-resistant alicyclic hydrocarbon polymers: poly(terpenes) and their hydrogenated derivatives, *Green Chem*". 2006, 8, 878 – 882 .
- [35] J. L. Cawse, J. L. Standford, R. H. Still. *J Appl Polym Sci*. 1987, 33, 2217.
- [36] R. L. Veazey." Polyalloocimene and methode for the preparation threof". US 1987. Patent 4694059.
- [37] A. L. Rummelsburg," Polymerized acyclic terpenes and method of production". US 1945. Patent 2373419.
- [38] C. S. Marvel, P. E. Kiener. *J Poly Sci*. 1962, 61, 311.
- [39] A. N. Vaidya, R. A. Pandey, S. Mudliar, M. S. Kumar, T. Chakrabarti, S. Devotta, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*. 2005, 35, 429–467.
- [40] K.Enomoto, M.Ajioka, A. Yamaguchi. US 1994. Patent 5 310865.
- [41] M. Biron, "in *Thermosets and Composites: Technical Information for Plastics Users*, Elsevier Ltd". 2003, 2, 32.
- [42] (a) K. Enomoto, M. Ajioka, A. Yamaguchi, US 1995. Pat 5 310 865; (b) T. Kashima, T. Kameoka, M. Ajioka, A. Yamaguchi, US 1995. Pat 5 428 126.
- [43] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John. *Bioresource Technology*. 2010, 8493-8501.
- [44] Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun*. 2000, 21, 117–132.
- [45] Y.J. Du, P.J. Lenstra, A.J. Nijenhuis, H.A.M. Van Aert, C. Bastiaansen, *Macromolecules*. 1995, 28, 2124.
- [46] H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Boettcher, *Polymer*. 1995, 36, 1253-1259
- [47] N. Barros, P. Mountford, S. M. Guillaume, L. Maron. *J. Chem. Eur*. 2008, 14, 5507.
- [48] W. Lin, W. L. Sun, Z. Q. Shen. *Chin. Chem. Lett*. 2007, 18 ,1133,.
- [49] N. Nomura, A. Taira, A. Nakase, T. Tomioka. *Tetrahedron*. 2007, 63 , 8478.
- [50] X. Deng, M. Yuan, C. Xiong, X. Li. *J. Appl. Polym. Sci*. 1999, 73, 1401.
- [51] E. Martin, P. Dubois, R. Jerome. *Macromolecules*. 2000, 33, 1530.
- [52] H.R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules*. 1988, 21, 286.
- [53] H.R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules*. 1988, 21, 286.

- [54] Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991, 103, 42-43.
- [55] C. Jacobs, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie. *Macromolecules.* 1991, 24, 3027.
- [56] N. Ropson, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie. *Macromolecules.* 1993, 26, 6378.
- [57] Ph. Dubois, C. Jacobs, R. Jerome, Ph. Teyssie. *Macromolecules.* 1991, 24, 2266.
- [58] M.B. Bassi, A.B. Padias, H.K. Hall. *Polym. Bull.* 1990, 24, 227.
- [59] A.J. Nijenhuis, D.W. Grijpma. *Macromolecules.* 1992, 25, 6419.
- [60] J. Kleine, H. Kleine, *Makromol. Chem.* 1959, 30,23.
- [61] M.C. Tanzi, P. Verderio, M.G. Lampugnani, M. Resnati, E. Dejana, E. Sturani, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1994, 5, 393.
- [62] S.J. Mc Lain, US 1993. Patent 5235031.
- [63] S.J. Mc Lain, N.E. Drysdale. *Polym. Prepr.* 1992, 33, 463.
- [64] W.M. Stevels, M.J.K. Ankoné, P.J. Dijkstra, J. Feijen. *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 1153.
- [65] W.M. Stevels, M.J.K. Ankone, P.J. Dijkstra, J. Feijen. *Macromolecules.* 1996, 26, 6132.
- [66] W.M. Stevels, M.J.K. Ankone, P.J. Dijkstra, J. Feijen. *Macromolecules.* 1996, 29, 3332.
- [67] M. Save, Thèse de doctorat. Option Chimie. Université de Bordeaux 1. 2000, 2285.
- [68] M. Save, A. Soum. *Polymer Preprints.* 2001, 42, 655.
- [69] D. L. Clark. *Los Alamos Science.* 2000, 26, 364.
- [70] N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f-elements.* Oxford University Press : New York. 1999.
- [71] S. Cotton, *Lanthanides and Actinides.* McMillan Education, London. 1991.
- [72] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives.* VCH. Weinheim, Germany. 1995.
- [73] J. C. G. Bunzli A. Milicic-Tang, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths". Elsevier Science Publ. B.V. Amsterdam. 1995, 21.
- [74] E. N. Rizkalla, G. R. Choppin, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* Elsevier Science Publ. B.V. Amsterdam. 1991, 15.

- [75] G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Elsevier. Amsterdam. 1989.
- [76] R. D. Shannon, C. T. Prewitt. *Acta Cryst.* 1969, 25, 925–945.
- [77] B. D. James, G. H. Wallbridge. *Prog. Inorg. Chem.* 1970, 11, 99.
- [78] T. J. Marks, J. R. Kolb. *Chem. Rev.* 1977, 77, 263.
- [79] T. J. Marks, W. J. Kennelly, J. R. Kolb, L. A. Shimp. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 2540.
- [80] N. Edelstein. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 299.
- [81] E. B. Lobkovskii, S. E. Kravchenko, K. N. Semenenko. *Zhur. Strukt. Khim.* 1977, 18, 389.
- [82] B. G. Segal, S. J. Lippard. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 844.
- [83] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* 1977, 77, 263.
- [84] U. Mirsaidov, I.B. Shaimuradov, M. Khikmatov. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1986, 31, 753
- [85] A. Klein, R.W.H. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634, 1388.
- [86] B.G. Segal, S.J. Lippard. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 844.
- [87] E.B. Lobkovskii, S.E. Kravchenko, K.M. Semenenko. *Zh. Strukt. Khim.* 1977, 18, 389.
- [88] U. Mirsaidov, T.G. Rotenberg, T.N. Dymova. *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR.* 1976, 19, 30.
- [89] Z. Shen, Z.Y. Gong, Z.Q. Zhong, J. Ouyang. *Sci Sin. Engl Transl.* 1964, 13, 1339.
- [90] W.C. Von Dohlen, T.P. Wilson, E.G. Cafilisch. Belg 1964. Patent 644291.
- [91] J. H. Yang, M. Tsutsui, Z. Chen, D. E. Bergbreiter. *Macromolecules.* 1982, 15, 230.
- [92] Z. Shen. *Inorg Chim Acta.* 1987, 140, 7.
- [93] W. Kuran. “Principle of coordination polymerization”. Wiley, West Sussex. 2001.
- [94] Z. Shen. *Inorg Chim Acta.* 1987, 140,7.
- [95] L. Friebe, O. Nuyken, W. Obsrecht. *Adv Polym Sci.* 2006, 204,1.
- [96] A. Fischbach, R. Anwander. *Adv Polym Sci.* 2006, 204, 155.
- [97] Z. Hou, Y. Wakatsuki. *Coord Chem Rev.* 2002,1,231.
- [98] P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda. *Chem Rev.* 2006, 106, 2404.

- [99] G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro. *Makromol Chem.* 1964, 77, 126.
- [100] Y. Nakayama, Y. Baba, H. Yasuda, K. Kawakita, N. Ueyama. *Macromolecules.* 2003, 36, 7953.
- [101] D. K. Jenkins. *Polymer.* 1985, 26, 147
- [102] D. Baudry-Barbier, N. Andre, A. Dormond, C. Pardes, P. Richard, M. Visseaux, C. J. Zhu. *Eur J Inorg Chem.* 1998, 1721.
- [103] W. Gronski, N. Murayama, H. J. Cantow, T. Miyamoto. *Polymer.* 1976, 17, 358.
- [104] C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, B. Pirozzi, R. Napolitano. *Polymer.* 2004, 45, 2871.
- [105] (a) X. Olonde, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux. *J. Mol. Cat.* 1993, 82, 75 ; (b) J. F. Pelletier, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux. 1994, 89, 249 ;(c) J. Gromada, T. Lachenal, A. Mortreux, J. W. Ziller, F. Leising, J. F. Carpentier. *Chem. Commun.* 2000, 22, 2183.
- [106] F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1854.
- [107](a) R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Bertin, P. Tordo. *Macromolecules.* 2004, 37, 3540 ; (b) R. G. Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes, D. Bertin. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 173.
- [108] A.F. Halasa, D. F. Lohr, J. E. Hall. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1981, 19, 1357-1360.
- [109] J.S. Song. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 81-89.
- [110] NG. Marina, YB. Monakov, ZM. Sabirov, GA. Tolstikov. *Polym Sci USSR Engl Trans.* 1991, 33, 387.
- [111] R. Taube, G. Sylvester. *VCH, Weinheim.* 1996, 1, 280.
- [112] C. Ren, G. Li, W. Dong, L. Jiang, X. Zhang, F. Wang. *Polymer.* 2007, 48, 2470.
- [113] F. Barbotin, R. Spitz, C. Boisson. *Macromol Rapid Commun.* 2001, 22, 1411.
- [114] W. Dong, T J. Masuda. *Polym Sci Part A Polym Chem.* 2002, 40, 1838.
- [115] W. Dong, T. Masuda. *Polymer.* 2003, 44, 1561.
- [116] Yu Pan, Tieqi Xu, Guan-Wen Yang, Kun Jin, Xiao-Bing Lu, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 2802–2808.

- [117] W. Rong, D. Liu, H. Zuo, Y. Pan, Z. Jian, Shihui Li, D. Cui. *Organometallics*. 2013, 32, 1166-1175.
- [118] VN. Urazbaev, VP. Efimov, ZM. Sabirov, YB. Monakov. *J Appl Polym Sci*. 2003, 89, 601.
- [119] M. Visseaux, P. Zinck, M. Terrier, A. Mortreux, P. Roussel. *J Alloys Compd*. 2008, 451, 352.
- [120] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, E. Vigier, M. Marek, MK. Kubicki. *Chem Eur J*. 2004,10, 2428.
- [121] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry. *Macromolecules*. 2005, 38, 3162.
- [122] A. Valente, P. Zinck, A. Mortreux, M. Visseaux. *Macromol Rapid Commun*. 2009, 30, 528
- [123] M. Zimmermann, KW. Tornroos, R. Anwender. *Angew Chem Int Ed*. 2008, 47, 775.
- [124] L. Luconi, D. M. Lyubov, A. Rossin, T. A. Glukhova, A. V. Cherkasov, G. Tuci, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, G. Giambastiani. *Organometallics*. 2014, 33, 7125–7134.
- [125] B. Liu, G. Sun, S. Li, Dongtao Liu, D. Cui, *Organometallics*. 2015, 34, 4063–4068.
- [126] S. Kaita, Z. Hou, Y. Wakatsuki. *Macromolecules*. 1999, 32, 9078
- [127] M. Yamashita, E. Ihara, H. Yasuda. *Macromolecules*. 1995, 29, 1798
- [128] H. Schumann, TJ. Marks. *J. Am Chem Soc*. 1985, 107, 8091
- [129] S. Kaita, Y. Takeguchi, Z. Hou, M. Nishiura, Y. Doi, Y. Wakatsuki. *Macromolecules*. 2003, 36, 7923.
- [130] Y. Yang, B. Liu, K. Lv, W. Gao, D. Cui, X. Chen, X. Jing. *Organometallics*. 2007, 26, 4575.
- [131] O. Tardif, S. Kaita. *Dalton Trans*. 2008, 2531.
- [132] F. Bonnet, CDC. Violante, P. Roussel, A. Mortreux, M. Visseaux. *Chem Commun*. 2009, 3380.
- [133] J. Wolpers. US 1992. Patent 5104941
- [134] DM. Jonny. US 1994. Patent 5356997

- [135] J. Duddey. US 2002. Patent 6390163
- [136] W. Hsu, A. Halasa. US 1993. Patent 5239023
- [137] G. Ricci, M. Battistella, L. Porri. *Macromolecules*. 2001, 34, 5766.
- [138] W. Gronski, N. Murayama, HJ. Cantow, T. Miyamoto. *Polymer*. 1976, 17, 358.
- [139] C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri. *Macromol Rapid Commun*. 2002, 23, 922.
- [140] L. Zhang, Y. Luo, Z J. Hou. *Am Chem Soc*. 2005, 127, 14562.
- [141] B. Liu, L. Li, G. Sun, J. Liu, M.n Wang, S. Li, D. Cui. *Macromolecules*. 2014, 47, 4971–4978.
- [142] P. Zinck, M. Visseaux, A. Mortreux, *Z. Anorg. Allg. Chem*. 2006, 632, 1943.
- [143] R. Po, N. Cardi. *Prog Polym Sci*. 1996, 21, 47-88.
- [144] N. Tomutsu, N. Ishihara, TH. Newman, MT. Malanga. *J Mol Catal*. 1998, 128, 167-190.
- [145] S. Harder, F. Feil, K. Knoll. *Angew Chem Int Ed*. 2001, 40, 4261-4264.
- [146] S. Harder, F. Feil. *Organometallics*. 2002, 21, 2268-2274.
- [147] PJ. Shapiro, WD. Cotter, WP. Schaefer, JA. Labinger, JE. Bercaw. *J Am Chem Soc*. 1994, 116, 4623-4640.
- [148] K. Tanaka, M. Furo, E. Ihara, H. Yasuda. *J Polym Sci Polym Chem*. 2001, 39, 1382-1390.
- [149] M. Yang, C. Cha, Z. Shen. *Polym J*. 1990, 22, 919-923.
- [150] Y. Sarazin, T. Chenal, A. Mortreux, H. Vezin, J.F. Carpentier. *J Mol Catal A*. 2005, 238, 207-214.
- [151] Y. Luo, J. Baldamus, Z. Hou. *J Am Chem Soc*. 2004, 126, 13910-13911.
- [152] Z. Hou, Y. Luo, X. Li. *J Organomet Chem*. 2006, 691, 3114-3121.
- [153] S. Bogaert, JF. Carpentier, T. Chenal, A. Mortreux, G. Ricart. *Macromol Chem Phys*. 2000, 201, 1813-1822.
- [154] E. Kirillov, CW. Lehmann, A. Razavi, JF. Carpentier. *J Am Chem Soc*. 2004, 126, 12240-12241.

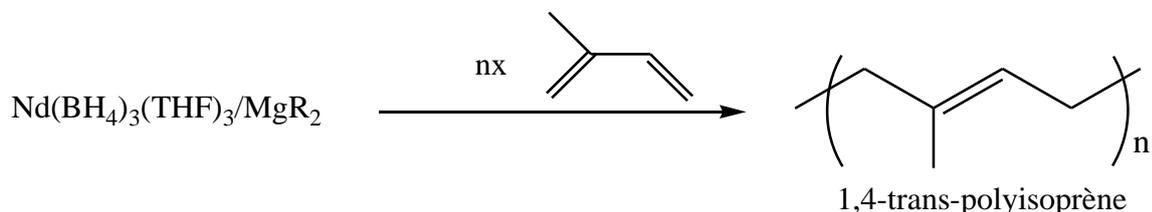
- [155] D. Barbier-Baudry, E. Camus, A. Dormond, M. Visseaux. *Appl Organomet Chem.* 1999, 13, 813-817.
- [156] P. Zinck, A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux. *Polymer.* 2007, 48, 4609.
- [157] F. Bonnet, H. E. Dyer, Y. El Kinani, C. Dietz, P. Roussel, M. Bria, M. Visseaux, P. Zinck, P. Mountford. *Dalton Trans.* 2015, 44, 12312-12325.
- [158] S. Georges, F. Bonnet, R. Pascal, M. Visseaux, P. Zinck. *Applied Organometallic Chemistry.* 2016, 65, 11-15.
- [159] F. Bonnet, A. C. Hillier, A. Collins, S. R. Dubberley, P. Mountford. *Dalton Trans.* 2005, 421.
- [160] F. Yuan, J. Yang, L. Xiong, J. Organomet. Chem. 2006, 691, 2534.
- [161] F. Yuan, Y. Zhu, L. Xiong, J. Organomet. Chem. 2006, 691, 3377.
- [162] A.A. Trifonov. G.G. Skvortsov. D.M. Lyubov. G.K. Fukin. E.A. Fedorova. M.N. Bochkarev. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2005, 54, 2511.
- [163] D. Barbier-Baudry. F. Bouyer. A. S. M. Bruno. M. Visseaux. *Appl. Organomet. Chem.* 2006, 20, 24.
- [164] N. Barros, M. Schappacher, P. Dessuge, L. Maron, S. M. Guillaume. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 1881.

CHAPITRE 2

POLYMERISATION STEREO-CONTROLEE DU MYRCENE PAR CATALYSE Nd/Mg

1- Introduction

Dans le premier chapitre nous avons vu que le Trisborohydrure de Néodyme $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ alkylé in situ par un dialkylmagnésien est efficace pour polymériser l'Isoprène de manière trans-stéréospécifique à 95 % [1] (équation 1).



Equation 1 : Figure générale de la polymérisation de l'Isoprène par le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$.

Nous avons voulu transposer ce système catalytique ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$) pour la polymérisation du Myrcène (monoterpène) qui n'est autre qu'un dimère de l'Isoprène, ainsi nous avons commencé par étudier tout d'abord les principaux facteurs qui peuvent influencer cette réaction, pour déterminer les conditions dans lesquelles le contrôle de la polymérisation (stéréospécificité et contrôle des valeurs molaires) est optimal. Nous nous sommes également investis dans la recherche d'un autre système catalytique pour une meilleure performance. L'étude détaillée de cette réaction a pour but de déterminer le mécanisme réactionnel et permet une meilleure compréhension du rôle des organomagnésiens en termes de stéréospécificité.

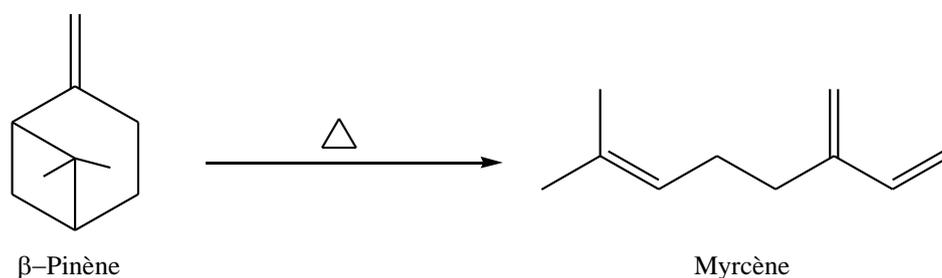
Dans ce chapitre, nous étudierons de façon successive les différents paramètres expérimentaux et nous comparerons de façon systématique avec les travaux sur la polymérisation de l'Isoprène, par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$, réalisés par M.Terrier lors de sa thèse à l'Unité de Catalyse et Chimie de Solide (UCCS) [2].

2- Polymérisation du Myrcène

2- 1- Myrcène

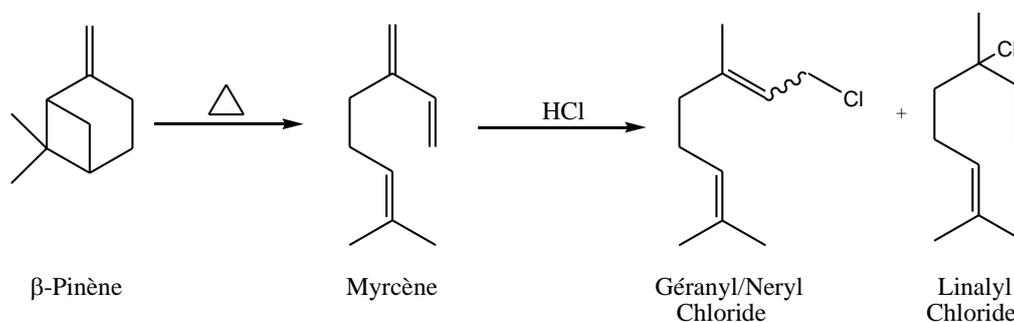
Le Myrcène ou β -Myrcène (7-méthyl-3-méthylène-1,6-octadiène) est un composé organique oléfinique naturel. Il est classé comme un hydrocarbure et plus précisément comme un monoterpène. Les terpènes sont des dimères d'Isoprène, le Myrcène est l'un des plus importants. C'est un composant de l'huile essentielle de plusieurs plantes dont la baie, cannabis, ylang-ylang, thym sauvage dont les feuilles contiennent jusqu'à 40% en poids de Myrcène, persil [3] et le houblon [4, 5]. Il est produit semi-synthétiquement et principalement

à partir de *Myrcia Cuprea* [6] d'où il tire son nom. Commercialement, il est aussi obtenu et en rendement plus élevés par la pyrolyse à 400 °C du β -Pinène (équation 2) (obtenu à partir de l'essence de térébenthine [7]).



Equation 2 : *Pyrolyse du β -Pinène en Myrcène.*

Le Myrcène a une odeur agréable, il est rarement utilisé directement. Ce terpène est instable à l'air et tend à s'auto-polymériser par voie radicalaire. Les échantillons sont donc stabilisés par l'addition d'Alkylphénols ou Tocophérol (inhibiteurs de radicaux libres). Il est de plus grande valeur en tant que produit intermédiaire pour la préparation d'arômes et de parfums chimiques tels que le Menthol, le Citral, le Citronellole, le Citronellal, le Géraniol, le Nérol, et le Linalol. Le traitement du Myrcène avec l'Acide Chlorhydrique donne du Chlorure de Géranyle, le Chlorure de Néryle et le Chlorure de Linalyle (équation 3). Le traitement de ces composés avec de l'Acide Acétique donne respectivement l'Acétate de Géranyle, l'Acétate de Néryle, et l'Acétate de Linalyle.



Equation 3 : *Synthèse du Géranyle, Chlorure de Néryle et le Chlorure de Linalyle à partir du Myrcène.*

Le Myrcène est également converti en Myrcénol, un autre parfum trouvé dans la Lavande, via un catalyseur d'hydroamination du 1,3-diène suivie d'une hydrolyse catalysée par le Palladium. Les 1,3-diènes, à la fois Myrcène et Myrcénol subissent des réactions de Diels-Alder avec plusieurs diénophiles tels que l'Acroléine pour donner les dérivés cyclohexènes qui sont également des parfums utiles [8]. Le α -Myrcène est le nom de l'isomère

de structure 2-méthyl-6-méthylène-1,7-octadiène, qui ne se trouve pas dans la nature et qui est peu utilisé [7].

Le Myrcène a un effet analgésique et susceptible d'être responsable de propriétés médicinales. Il a des propriétés anti-inflammatoires par la prostaglandine E2 [9]. L'action analgésique peut être bloquée par la Naloxone ou la Yohimbine chez la souris qui suggère la médiation par "alpha 2 adrénergique en stimulant la libération d'opioïdes endogènes" [10]. De très fortes doses du Myrcène barbiturique induit le sommeil chez la souris [11]. Il est probable que ceci est responsable de l'utilisation de Houblon [12] et la Citronnelle [9] comme sédatifs.

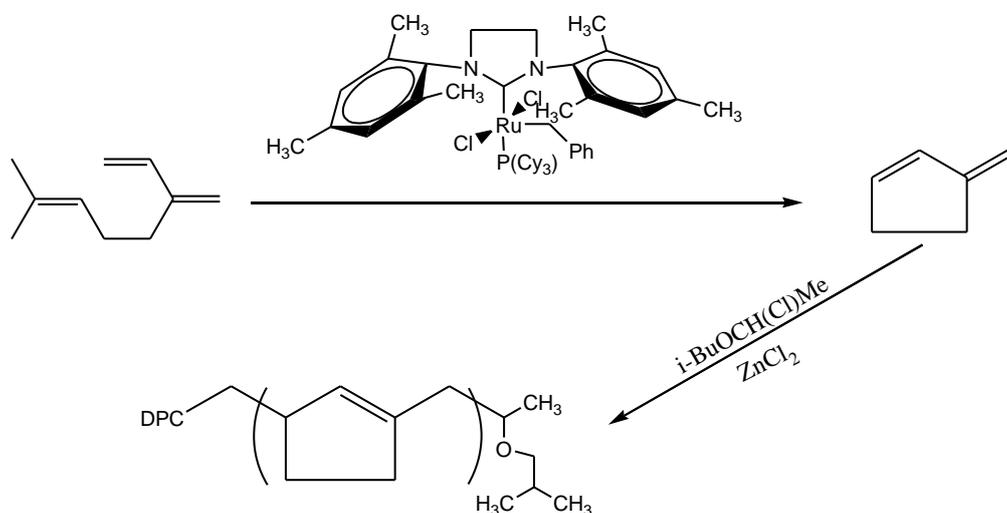
2- 2- Synthèse de polymyrcène (littérature)

Aujourd'hui, un grand intérêt est donné aux monomères provenant de ressources pétrolières pour produire des polymères et des élastomères. L'utilisation de ces polymères dans plusieurs domaines tels que les matériaux plastiques et les fibres, a été largement étudiée [5, 13].

Les diènes conjugués comme le Myrcène (7-méthyl-3-méthylène octa-1,6-diène : $C_{10}H_{16}$), appelé également β -Myrcène peuvent être employés comme monomères pour la préparation des matériaux élastomères à 100% biosourcés avec des applications habituelles consacrées au polybutadiène. Étonnamment, ce terpène trouvé dans plusieurs huiles essentielles a été jusqu'ici largement ignoré par la communauté scientifique des polyméristes.

La polymérisation du Myrcène a été étudiée par Johanson et al en 1948. Le polymère obtenu par émulsion est caractérisé par des faibles propriétés mécaniques [14]. Marvel et al ont reporté la polymérisation du Myrcène par voie cationique avec l'Éthérate de Trifluorure de bore (BF_3OEt_2), et aussi par des catalyseurs de types Ziegler-Natta ($AlBu^i_3/TiCl_4$ et $AlBu^i_3/VCl_3$) qui ont été édités en 1960. Malheureusement, la stéréorégularité 1,4 du Myrcène n'a pas été déterminée alors que la viscosité du polymère est de 0,3 à 1 dLg^{-1} pour le système $AlBu^i_3/TiCl_4$ et de 2 à 5,5 dLg^{-1} pour $AlBu^i_3/VCl_3$ [15]. Hillmyer et al ont préparé le 3-méthylencyclopentène par métathèse de fermeture du cycle du Myrcène. Le diène cyclique est ensuite polymérisé par voie cationique avec le système catalytique $^iBuOCH(Cl)Me/ZnCl_2$ (équation 4) [16]. Les préparations du cis [17] ou du trans [18] poly β - Myrcène (polymyrcène) ont été brièvement mentionnées dans des brevets sans détails expérimentaux. D'autre part, le polymyrcène a été préparé par la polymérisation anionique avec le Butyl-Lithium (BuLi) dans le Benzène ou dans le Tetrahydrofurane pour obtenir un polymère contenant environ 85% d'enchainements 1,4-cis-polymyrcène et avec environ 15% de défaut

de 3,4-polymyrcène [19]. Rummelsburg a polymérisé le Myrcène avec des catalyseurs aux halogénures métalliques dans des hydrocarbures ou des solvants halogénés, sans aucune précision [20].



Equation 4 : Polymère synthétisé à partir du Myrcène.

Le Myrcène a été également polymérisé par voie radicalaire avec les peroxydes d'hydrogène dans le n-Butanol à 100°C. Le polymère résultant contient 77% à 85% d'enchaînement 1,4- polymyrcène et 15% à 23% de 3,4-polymyrcène [21]. Récemment, il a été décrit que le Myrcène peut être assez efficacement homopolymérisé aussi par voie radicalaire dans des milieux aqueux en présence de la cyclodextrine en produisant des mélanges de cis-polymyrcène et trans-polymyrcène (schéma 1) [22]. Le cis-1,4-poly- β -Myrcène (75% régulier) a été également trouvé comme composant normal de résine de mastic de *Pistacia Lentiscus* L [23].

Le Myrcène a été employé comme composant de copolymères tribloc [24]. Des copolymères statistiques sont préparés par polymérisation par des radicaux libres [25].

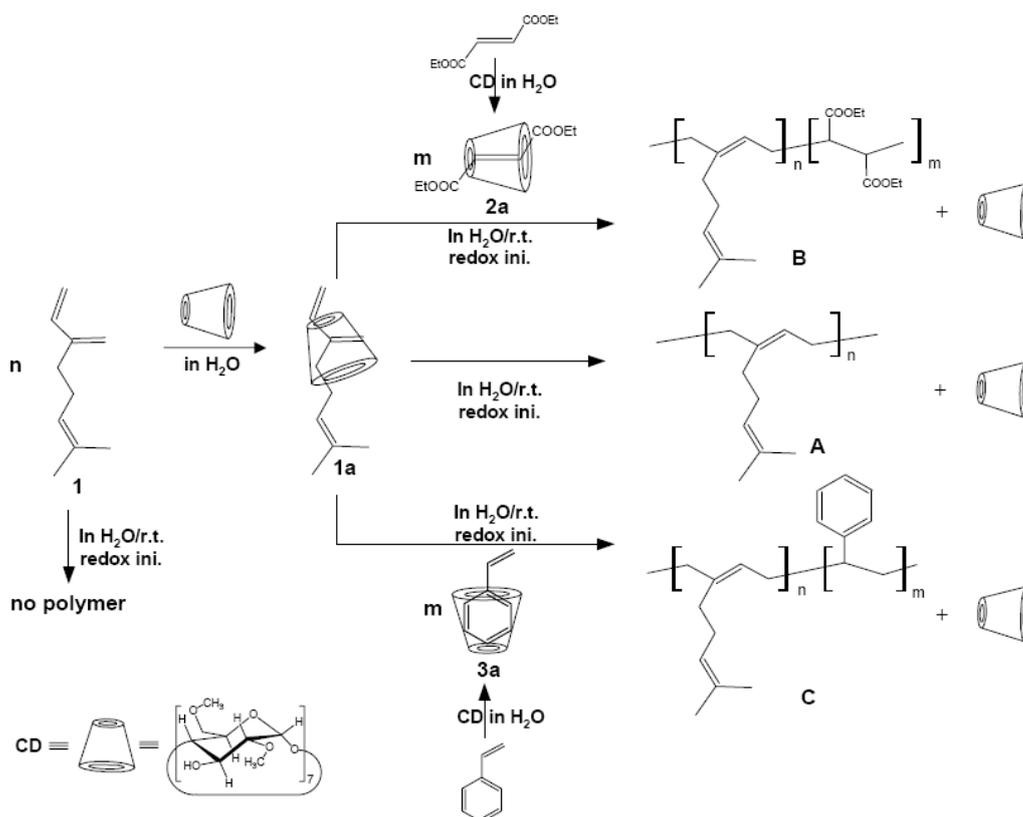


Schéma 1 : Polymérisation du Myrcène en présence de Cyclodextrrine.

Bien que la bibliographie pour la polymérisation stéréosélective des diènes conjugués par des catalyseurs à base de lanthanide soit bien documentée [26], pourtant un tel processus n'a jamais été appliqué au Myrcène à notre connaissance.

Tenant compte des études concernant le potentiel des Borohydrures de lanthanide dans la catalyse de polymérisation [27], nous allons présenter dans ce chapitre nos résultats avec $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$, $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/\text{MgR}_2$ et $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{borate}/\text{Al}(\text{iBu})_3(\text{Nd}/\text{borate}/\text{Al})$.

2- 3- Polymérisation du Myrcène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ (Nd/Mg)

La polymérisation de l'Isoprène menée dans notre laboratoire à l'UCCS a montré que les meilleurs résultats sont obtenus avec $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$. En effet, différents cocatalyseurs en présence de Trisborohydrure de Néodyme ont été testés sans aucune activité. Les résultats les plus importants sont enregistrés avec le Mg^nBu_2 ou $n\text{-BuMgEt}$. La combinaison de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ avec le BEM conduit à une meilleure trans-stéréospécificité de l'Isoprène [28]. Ce système est également applicable pour la polymérisation du Myrcène qui est un dimère de l'Isoprène (schéma 2),

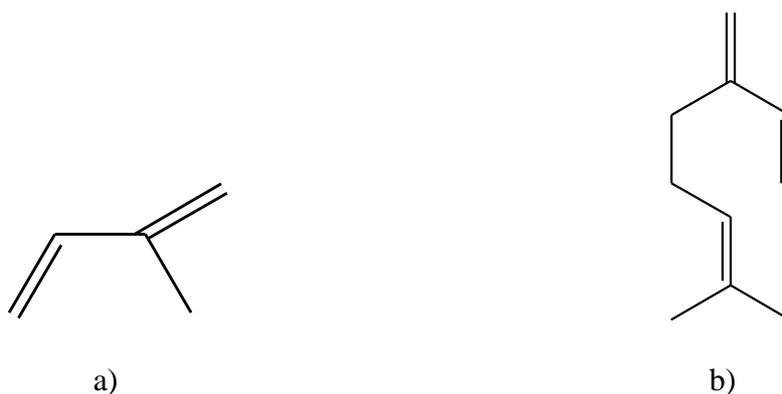
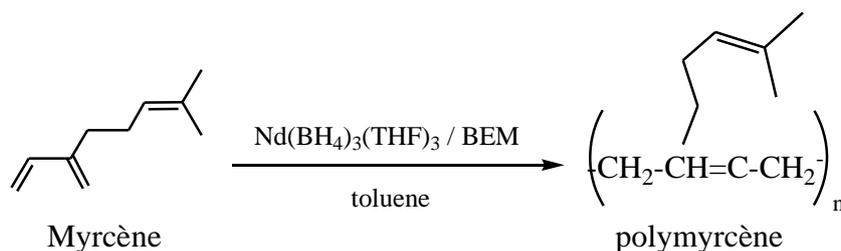


Schéma 2: a) Isoprène, b) Myrcène.

1- 3- 1- Variation du rapport cocatalyseur/précatalyseur

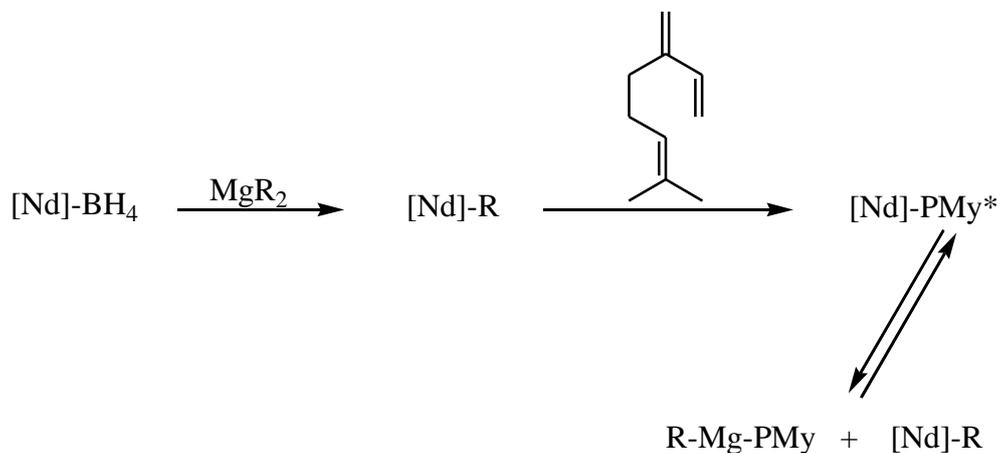
Le $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, associé à des quantités stœchiométriques du n-Butyléthylmagnésium (n-BuEtMg) (BEM), s'est révélé un catalyseur efficace pour la polymérisation du Myrcène (équation 5). Des résultats sélectionnés sont recueillis dans le tableau 1.



Equation 5: Polymérisation du Myrcène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$.

Les conditions optimales de la polymérisation du Myrcène sont acquises lors de l'utilisation d'un seul équivalent de magnésien (exp 2, tableau 1) : la trans-stéréospécificité, le rendement et le contrôle des valeurs molaires (I_p , M_n) sont maximum après deux heures de réaction. Les valeurs des masses molaires calculées correspondent aux valeurs données par chromatographie d'exclusion stérique ce qui confirme deux chaînes en croissance par magnésien et donc par Néodyme, les masses ont été calculées pour 2R par Mg, et pour un seul Mg par 2Nd. Dans les expériences (de 3 à 8 : tableau 1), un transfert de chaîne au Magnésium est observé (équation 6). L'augmentation du nombre d'équivalent du cocatalyseur conduit à la diminution de la trans stéréosélectivité (le pourcentage d'enchaînement trans est de 64,7%) et donc augmentation du défaut 3,4 (35,3% pour 20 équivalents de BEM). Le rendement des réactions diminue avec l'augmentation du rapport cocatalyseur/précatalyseur ($[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$). L'indice de polymolécularité varie entre 1,3 et 1,8, ce qui va dans le sens d'une unicité de site

actif. L'augmentation aussi du nombre d'équivalent de BEM favorise des masses molaires de polymère environ 20 fois plus petites que celles obtenues par les conditions optimales. Ces petites masses molaires sont en accord avec le taux de conversion, de plus ceci confirme une augmentation de réaction de transfert.



Equation 6: Réaction de transfert de chaîne entre Nd et Mg. ($X=BH_4$ et PMy^* = chaîne de polymère en croissance).

Lorsque la quantité de dialkylmagnésium est élevée (exp 3, tableau 1), l'efficacité (masses calculées / masses expérimentales) s'arrange entre 3 et 5, ne permet pas de trouver le nombre total exact de chaînes en croissance. Une efficacité qui atteint 3 montre que le transfert au Magnésium n'a pas eu lieu, et surtout que les chaînes en croissance demeurent sur le Néodyme. Une valeur supérieure à 4 est donc synonyme de transfert, alors les fragments allyliques de n Butyléthylmagnésium sont impliqués dans les réactions de transfert de chaîne.

Tableau 1 : Polymérisation du Myrcène avec $Nd(BH_4)_3(THF)_3/BEM$.

N ^o a	BEM	T(°C)	Temps (h)	Rdt (%)	Trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c (g.mol ⁻¹)	PDI	Mn _{th} ^d (g.mol ⁻¹)	M ^e (RMN)(g.mol ⁻¹)
1	1	70	2	84	90.8	21 000	1.40	17 200	-
2	1	70	4	90	98.5	66 800	1.79	36 700	-
3	2	70	24	85	91.8	7 800	1.75	8 600	8 100
4	3	70	24	90	82.9	5 800	1.64	6 100	5 500
5	5	70	24	80	45.3	3 200	1.78	3 300	3 200
6	10	70	26	56	40.1	3 200	1.27	1 200	2 500
7	20	70	26	50	35.3	3 100	1.30	500	2 300
8	20	70	240	56	13.8	3 200	1.43	800	2 700

[a] $N_{Nd} = 2.10^{-5}$ mol; $[My]/[Nd] = 300$; $V_{My} = V_{tot} = 1$ mL;

[b] Déterminé par RMN¹H et ¹³C ;

[c] Déterminé par la chromatographie d'exclusion stérique ;

[d] Pour 2 chaines de Mg: $M_n(th) = 136 \times \text{rendement \%} \times [My]/2[Nd]$;

[e] Déterminé par intégration.

Le spectre RMN ¹H (Figure 1) montre que le catalyseur de $Nd(BH_4)_3(THF)_3/BEM$ conduit à la formation d'un polymère 1,4-régulier. L'assignation a été faite par comparaison avec des données de la littérature [1, 8, 9]: des signaux typiques du 1.4-polymyrcène sont observé (isomère A, Figures 1 et 2) avec une petite quantité de défaut 3,4- (isomère B, Figures 1 et isomère C, Figure 2), estimé à 1,6% à partir de l'intégration. Les résultats d'analyses, recueillis dans le tableau 1, permettent de déterminer le taux cis-/trans, qui a été déduit par l'intégration (après déconvolution) de RMN ¹³C $\delta = 139.4$ ppm (C₂) et $\delta = 151,8$ ppm (C₂'), (Figure 2) [29, 30, 31].

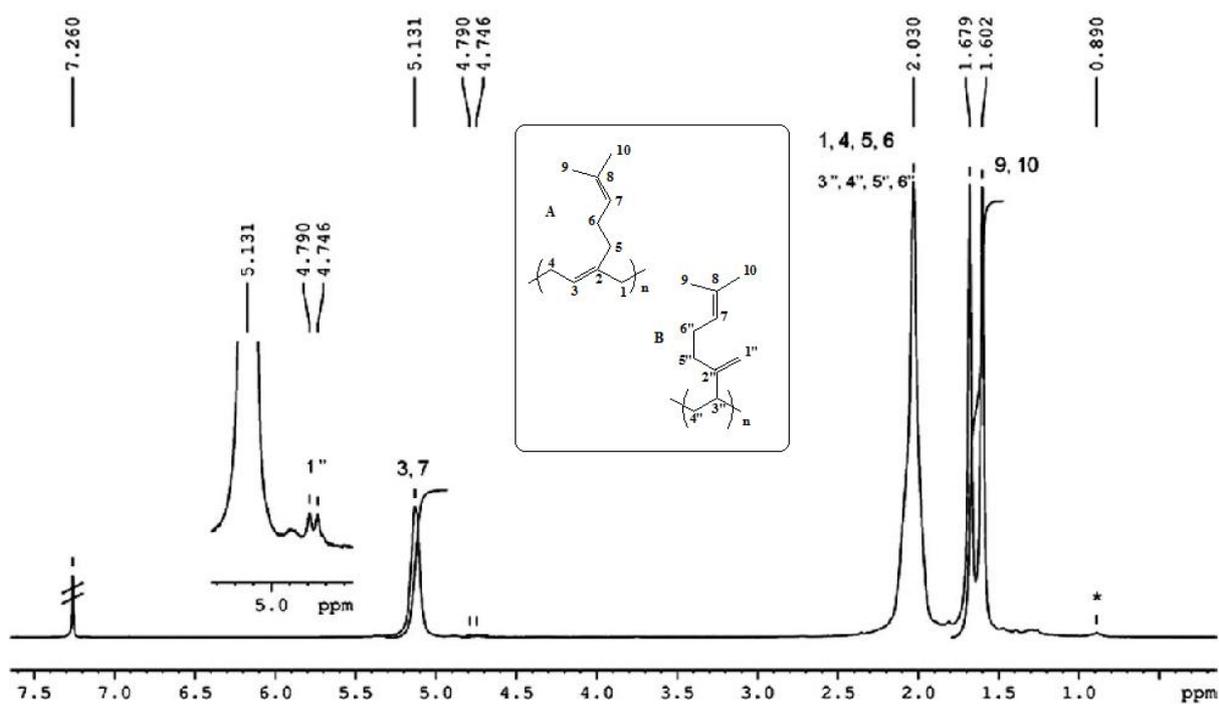


Figure 1: RMN 1H de 1,4-poly- β -Myrcène ($CDCl_3$), *correspond au méthyle du co-catalyseur (BEM).

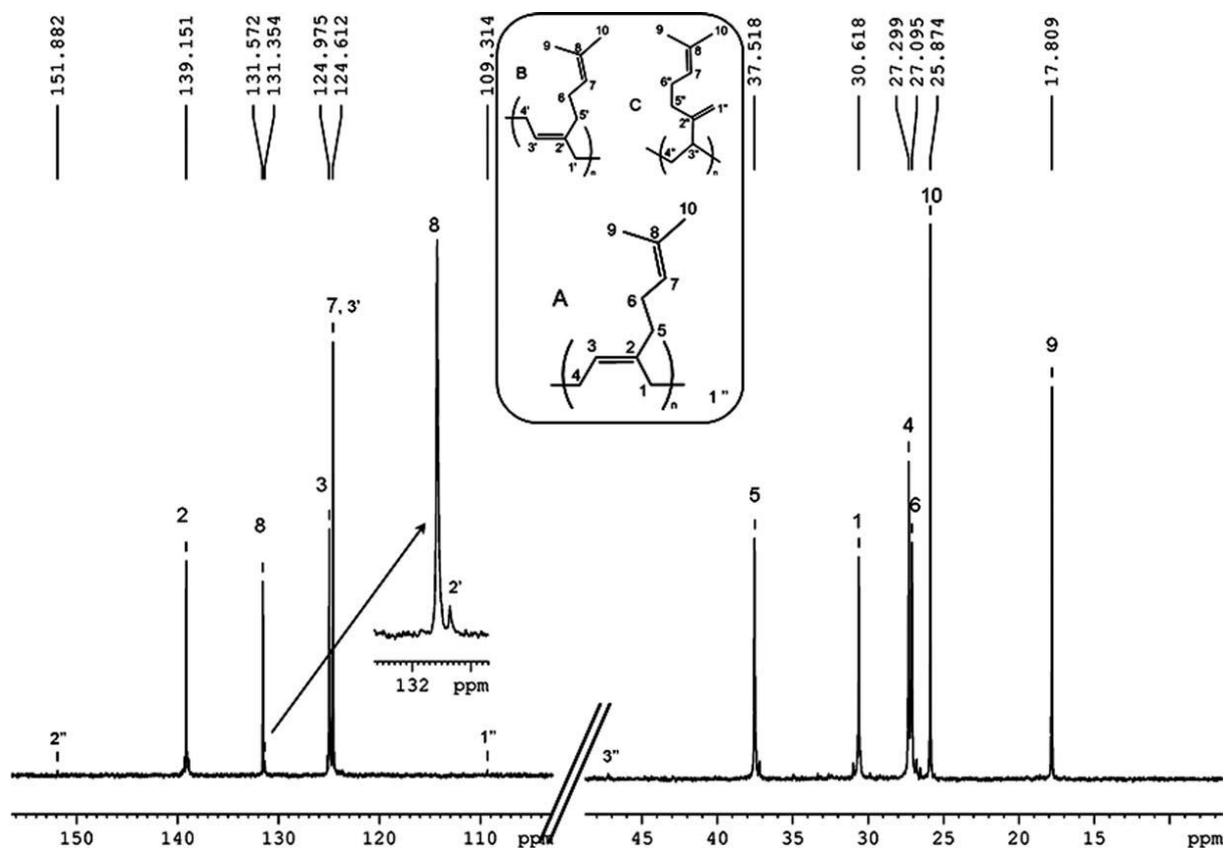


Figure 2 : RMN ^{13}C de 1,4-poly- β -Myrcène ($CDCl_3$),

2- 3- 2- Choix du solvant de polymérisation

D'après les résultats précédents du labo [28], le Toluène est le solvant adéquat à la polymérisation de l'Isoprène. C'est pour cela que nous avons utilisé ce solvant dans la polymérisation du Myrcène, isomère de l'Isoprène, et nous avons suivi l'influence de la variation de sa quantité sur la réaction de polymérisation (tableau 2).

Tableau 2 : Influence de la quantité du solvant sur la polymérisation du Myrcène.

Entré ^a	(Toluène) (ml)	Temps (h)	Rendement (%)	Mn _{exp} ^b (g/mol)	PDI ^c
9	-	1/2	-	-	-
10	0,5	1h30	93	36 425	1,75
11	1	2	84	21 000	1.40
12	2	2	82	10 809	1.52
13	5	2	80	9543	1.50

[a] Conditions expérimentales : $V(\text{Myrcène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{Myrcène}]/[\text{Nd}] = 300$, $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 1$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$;

[b] Déterminé par la chromatographie d'exclusion stérique;

[c] $\text{PDI} = M_w/M_n$.

Comme on peut le constater dans nos résultats résumés dans le tableau 6, le précatalyseur $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ reste inactif vis-à-vis du cocatalyseur (MgR_2) en absence du solvant de la réaction, il n'y a pas donc de formation de polymère pour un temps de réaction d'une demi-heure. Après 1h30min avec un volume de Toluène de 0,5ml, la polymérisation est pratiquement terminée, la valeur de masse molaire, donnée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), est élevée.

Les expériences 11, 12 et 13, montrent que le rendement ainsi que les masses molaires données par SEC diminue avec l'augmentation de la quantité de solvant. Quant à l'indice de polymolécularité, il varie de 1,40 à 1,50. La dilution du milieu par 5ml de Toluène, favorise la formation des polymères à chaîne courte, car la masse molaire trouvée par SEC est faible ($M_n = 9543 \text{ g/mol}$) par rapport aux masses théoriques, ceci est dû aux réactions de transfert ou des impuretés du au solvant.

Nous avons obtenu une meilleure polymolécularité plus étroite ($\text{PDI} = 1,40$) des masses molaires des chaînes de polymérisation du Myrcène (expérience 11), en utilisant 1ml du

Toluène pendant 2h de réaction pour aboutir à un polymère avec un masse molaire de 21 000 g/mol.

2- 3- 3- Etude de la température de polymérisation

La variation de la température de la polymérisation de l'Isoprène a un effet sur l'activité. Le rendement de la réaction diminue avec la diminution de la température. Alors que, l'augmentation de la température conduit à la diminution de la trans-sélectivité du système catalytique. Cette corrélation entre la sélectivité et la température a été étudiée par Visseaux et al [28], P.Longo et al [29] et A.Oehme et al [30]. L'augmentation de la température conduit à des valeurs de polymolécularité plus élevés et des masses molaires faibles dues à la formation des réactions de transfert et/ou de terminaison à température élevée [31].

En tenant compte de ces études nous avons travaillé sur la polymérisation du Myrcène avec le système catalytique $(\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM})$ à des températures différentes, les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 6 : Influence de la température sur la polymérisation du Myrcène.

N ^o ^a	BEM	T(°C)	Temps (h)	Rdt (%)	trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c (g.mol ⁻¹)	PDI ^d	Mn _{th} ^e (g.mol ⁻¹)
14	1	22	120	80	90.9	32 300	2.02	16 300
15	1	50	2	82	91.0	27 600	1.51	16 700
16	1	70	2	84	90.8	21 000	1.40	17 200
17	1	80	2	87	88.6	19 800	1.43	17 700

[a]: $N_{\text{Nd}} = 2.10^{-5}$ mol; $[\text{My}]/[\text{Nd}] = 300$; $V_{\text{My}} = V_{\text{tol}} = 1$ mL; $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 1$;

[b] La sélectivité est déterminée par RMN¹³C ;

[c] Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique ;

[d] $\text{PDI} = M_w/M_n$;

[e] Pour deux chaînes par Mg : $M_n(\text{th}) = 136 \times \text{rendement}\% \times [\text{Myrcène}]/2[\text{Nd}]$.

Le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ est peu efficace à la température ambiante (22°C). Une amélioration significative du rendement en polymère est obtenue (plus de 82% après 2 h) à la température 50°C (expérience 15). L'activité moyenne dans plus de 2h dans ces conditions (extensions de période) est de 20 kg de polymère molNd⁻¹ h⁻¹, qui peut être comparée à la valeur de 50 kg de polymère molNd⁻¹ h⁻¹ obtenu pour l'Isoprène [28] avec le

même système catalytique. Peu de perfectionnement est observé (rendement jusqu'à de 87% à 80°C dans 2 h) en augmentant la température (expérience 16 et 17).

En général, nous avons constaté que les poids moléculaires sont tout à fait meilleurs relativement aux valeurs théoriques prévues pour le polymère avec deux chaînes en croissance par métal de Magnésium (et donc par Néodyme). On peut considérer ainsi que cette efficacité de déclenchement du catalyseur est optimale.

La polymolécularité (PDI) est légèrement plus étroite à 70°C (expérience 3, PDI = 1,40) qu'à 50°C (expérience 4, PDI = 1,51), tandis que la valeur trouvée à la température ambiante (expérience 1, PDI = 2,02) préconise le déclenchement lent de la réaction de propagation.

On observe qu'une sélectivité d'environ 90% 1,4-trans est obtenue avec le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$ à 70°C. C'est à souligner qu'il n'y a aucun changement crucial de la sélectivité avec l'augmentation de la température (expériences de 15 à 16). Cependant à 80°C, le taux du cis dans le polymycène est plus que 10% (expérience 17). Lorsque la température varie, l'efficacité reste toujours proche de 1 ce qui montre que le transfert au magnésien a eu lieu. Signalons que la température de transition vitreuse $T_g = -62.5^\circ\text{C}$ déterminée pour un échantillon typique, est conforme avec la valeur typique publiée pour le 1,4-polymycène [32].

2- 3- 4- Etude cinétique

Les conditions optimales de la polymérisation du Myrcène déterminées lors des expériences précédentes, ($V(\text{Toluène}) = 1 \text{ mL}$, $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{Myrcène}]/[\text{Nd}] = 300$, et $[\text{BEM}]/[\text{Nd}] = 1$), ont été appliquées pour déterminer les paramètres cinétiques de la réaction. La courbe, ci-dessous, qui représente l'évolution du rendement en polymère en fonction du temps est classique. L'étude cinétique montre qu'après 20 minutes de réaction à 70°C, le rendement en polymère est déjà de 66% (Figure 3), ce qui correspond à une activité moyenne, pour les 20 premières minutes, de $80 \text{ kg de molNd}^{-1}\text{h}^{-1}$. La conversion atteint 70 % après une heure. La prise importante de la viscosité du milieu réactionnel (notable après 20-30 min) influence la vitesse de réaction qui diminue avec le temps. Ce phénomène est expliqué par la diminution possible de l'accès du monomère au site catalytique. A 70 °C, l'activité est maximale et la conversion est optimale (90%) en 2h, pour un système trans-stéréospécifique.

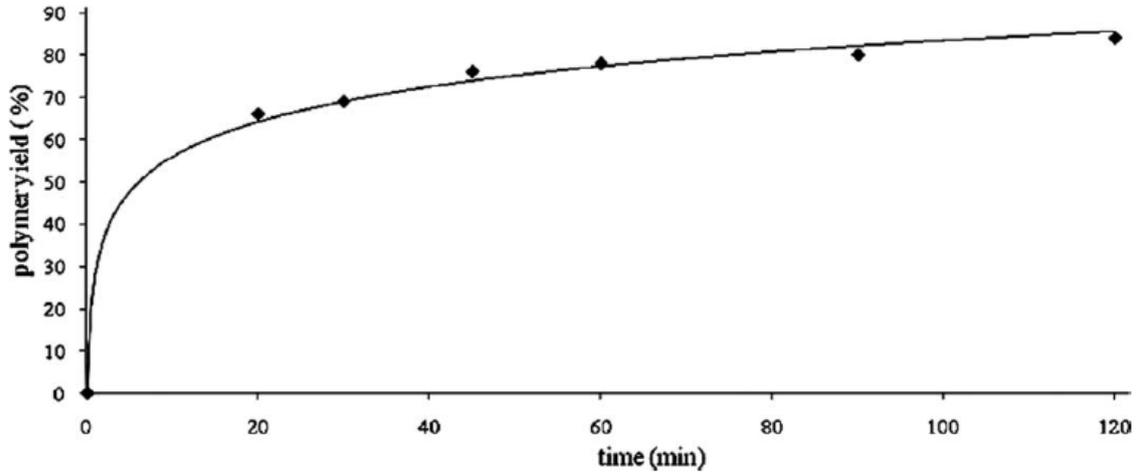


Figure 3 : Courbe cinétique de la polymérisation.

2- 3- 5- Contrôle de la polymérisation

Le caractère mono site de l'espèce active dans le milieu de polymérisation est confirmé par les valeurs de l'indice de polymolécularité qui sont relativement constantes dans une gamme de 1,4 à 1,79. La présence d'une contribution en épaulement double du poids moléculaire (Figure 4), obtenue par la chromatographie d'exclusion (SEC), est due à un accouplement possible de deux chaînes en croissance comme déjà observé pour des réactions avec le dialkylmagnésium [33].

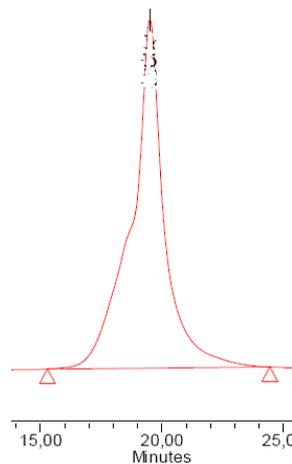


Figure 4: Chromatogramme du polmyrcène (expérience 16).

Pour étudier le caractère vivant de la polymérisation, des essais en double ajout de monomère ont été effectués et les résultats sont présentés sur la Figure 5.

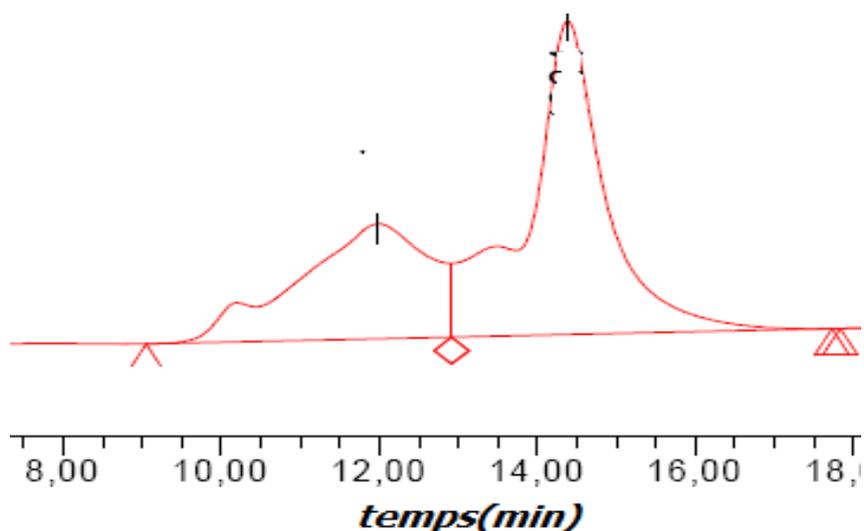


Figure 5 : Chromatogramme du polymyrène (double ajout).

Pour s'assurer de la conversion complète du premier lot de monomère, on laisse le milieu une durée de 1 h 30min entre les deux ajouts de monomère (Figure 5). Le résultat montre que seule une partie du catalyseur reste active. L'explication possible est que la désactivation observée ne se fait qu'à fort taux de conversion lorsqu'il y'a moins de monomère. Puisque le milieu contient suffisamment de monomère, l'espèce catalytique reste active, mais la désactivation se fait quand il n'y a plus assez de monomère. Peut-être le monomère participe-t-il à la stabilité du site actif.

La simple variation du rapport [monomère]/[catalyseur] permet de moduler la taille des chaînes de polymère et le contrôle de la polymérisation est établi.

2- 3- 6- Etude du rapport [monomère]/[catalyseur]

Un autre facteur qui nous a apparu important d'explorer est le rapport [monomère]/[catalyseur]. Deux rapports ont été étudiés : 300 et 1000. Pour un rapport égal à 1000, la masse obtenue est plus grande que celle qui est attendue, et la distribution des masses a tendance à s'élargir. La trans-stéréorégularité diminue légèrement. Les chaînes de polymère de grande taille peuvent perturber le système, ce qui explique le moins bon contrôle du système pour cette expérience (tableau 4).

Tableau 4: Variation de quantité Myrcène/Nd.

N° ^a	Myrcene/Nd	Nd/Mg	Temps (h)	Rendement (%)	Mn ^b (SEC) (g/mol)	PDI ^c	Trans ^d (%)
18	300	1	2	84	21 000	1.40	90.8
19	1000	1	2	92	70 900	1.70	88.7

[a] $V_{\text{tol}}=1\text{ml}$; $T=70^{\circ}\text{C}$

[b] Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique

[c] $\text{PDI}=\text{Mw}/\text{Mn}$

[d] Déterminé par RMN^{13}C

2- 3- 7- Détermination de la microstructure du polymyrcène

Les exemples de cis-polymérisation des diènes conjugués avec un catalyseur Ln/Mg sont très rares en absence d'un additif d'aluminium [34]. Les résultats publiés donnent un polymère principalement 1,4-trans régulier [35, 36]. La polymérisation des diènes 1,4-disubstitués, en présence des catalyseurs de lanthanide, conduit exclusivement à la formation de polymère 1,4-trans. La trans-polymérisation peut résulter de la gêne stérique autour de site actif du métal, qui empêche le mode bidentate de coordination du monomère [37]. Les obstacles stériques ainsi l'orientation-trans peuvent également être liés à la formation de l'espèce bimétallique Ln-Magnésium [38, 39]. La polymérisation 1,4-cis d'Isoprène par les catalyseurs à base de Ni peut être contrôlée par une coordination de type « back-biting » de l'unité d'Isoprène [40]. Plus récemment, des études théoriques effectuées avec des catalyseurs Nd/Al ((Al_iBu)₃ et AlEt₂Cl₂) suggèrent qu'une telle coordination favorise la polymérisation-cis [41].

La polymérisation du Myrcène par le système catalytique par Nd(BH₄)₃(THF)₃/MgR₂ a donné un polymyrcène 1,4-stéréorégulier. La superposition des spectres RMN ¹H et RMN ¹³C de ce polymère avec RMN ¹H et RMN ¹³C du 1,4-cis et 1,4-trans polymyrcène [42], montre une ressemblance des signaux des deux stéréoisomères (structure A et B, schéma 3). Le spectre de RMN¹³C montre la présence des dix signaux de carbone prévus pour le 1,4-stéréoisomère du polymyrcène. Les structures des deux stéréoisomères (Figure 14), montrent la présence des carbones aliphatiques (C₁, C₁', C₄, C₄', C₅, C₅', C₆, C₉ et C₁₀), des carbones oléfiniques (C₂, C₂', C₃, C₃', C₇ et C₈), des groupes de méthyles (H₉ et H₁₀), des groupes de méthylènes (H₁', H₄', H₅' et H₆) ainsi que des groupes oléfiniques (H₃' et H₇).

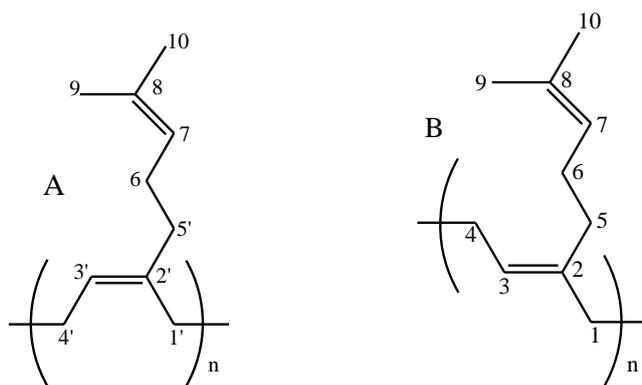


Schéma 3 : Structure des deux stéréoisomères. A : 1,4-cis polymyrcène et B : 1,4-trans polymyrcène.

L'assignation dans les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C (Figures 6 et 7) est faite par comparaison avec les données de littérature [1, 8, 9, 42]. Les résultats sont représentés dans les tableaux 5 et 6.

Tableau 5: Assignation et numérotation des carbones du 1,4-polimyrcène.

δ en ppm	17,81	25,87	27,09	27,30	30,62	37,52	124,61	124,97	131,57	139,15
Carbon correspond	C ₉	C ₁₀	C ₄	C ₅	C ₆	C ₁	C ₇	C ₃	C ₈	C ₂

Tableau 6: Assignation et numérotation des protons du 1,4-polimyrcène.

Déplacement (δ) en ppm	Intégration	Proton correspond
1,6	3H	H ₉ ou H ₁₀
1,68	3H	H ₉ ou H ₁₀
2,03	8H	H ₁ , H ₄ , H ₅ ·et H ₆
5,13	2H	H ₃ et H ₇

En plus des signaux du 1,4-polimyrcène, le spectre RMN ^1H (Figure 6) montre en plus la présence d'un pic qui caractérise un groupe vinylique à $\delta = 4,7$ ppm [43], qui correspond au défaut 3,4-.

Le résultat publié récemment par Visseaux [42], montre que les deux stéréoisomères diffèrent au niveau des carbones C₁ (trans : 37,51 ppm et cis : 37,09 ppm) et C₈ (trans : 131,60 ppm et cis : 131,33 ppm). Par comparaison avec nos résultats, le polymyrcène que

nous avons obtenu correspond au 1,4- trans polymyrcène. De plus, les données cinétiques du procédé de la polymérisation avec le système $(\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2)$, sont en accord avec celles de la polymérisation-trans (activité initiale $50\text{-}80 \text{ kg pol molN}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

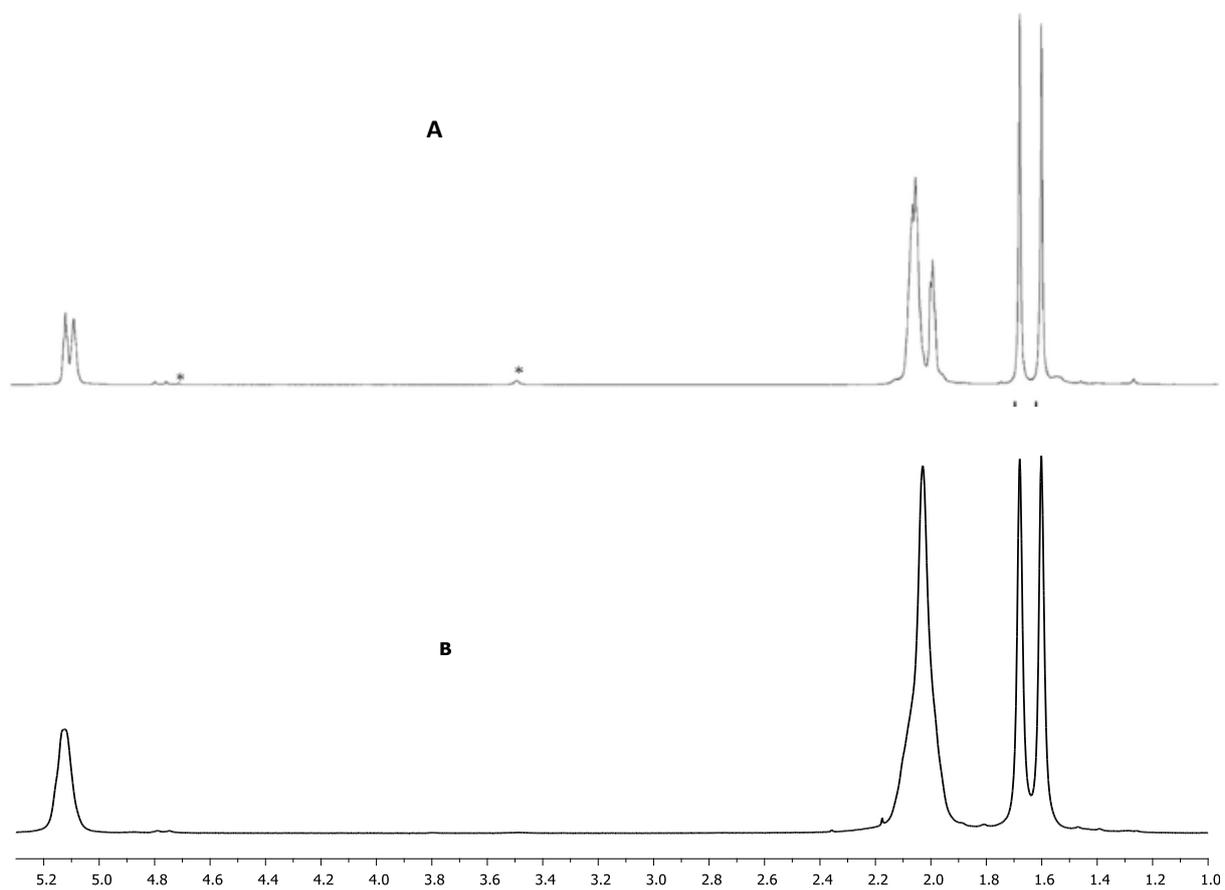


Figure 6: La superposition de RMN ^1H des deux stéréoisomères. A : 1,4-trans polymyrcène synthétisé par Visseaux [42] et B polymyrcène synthétisé par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$.

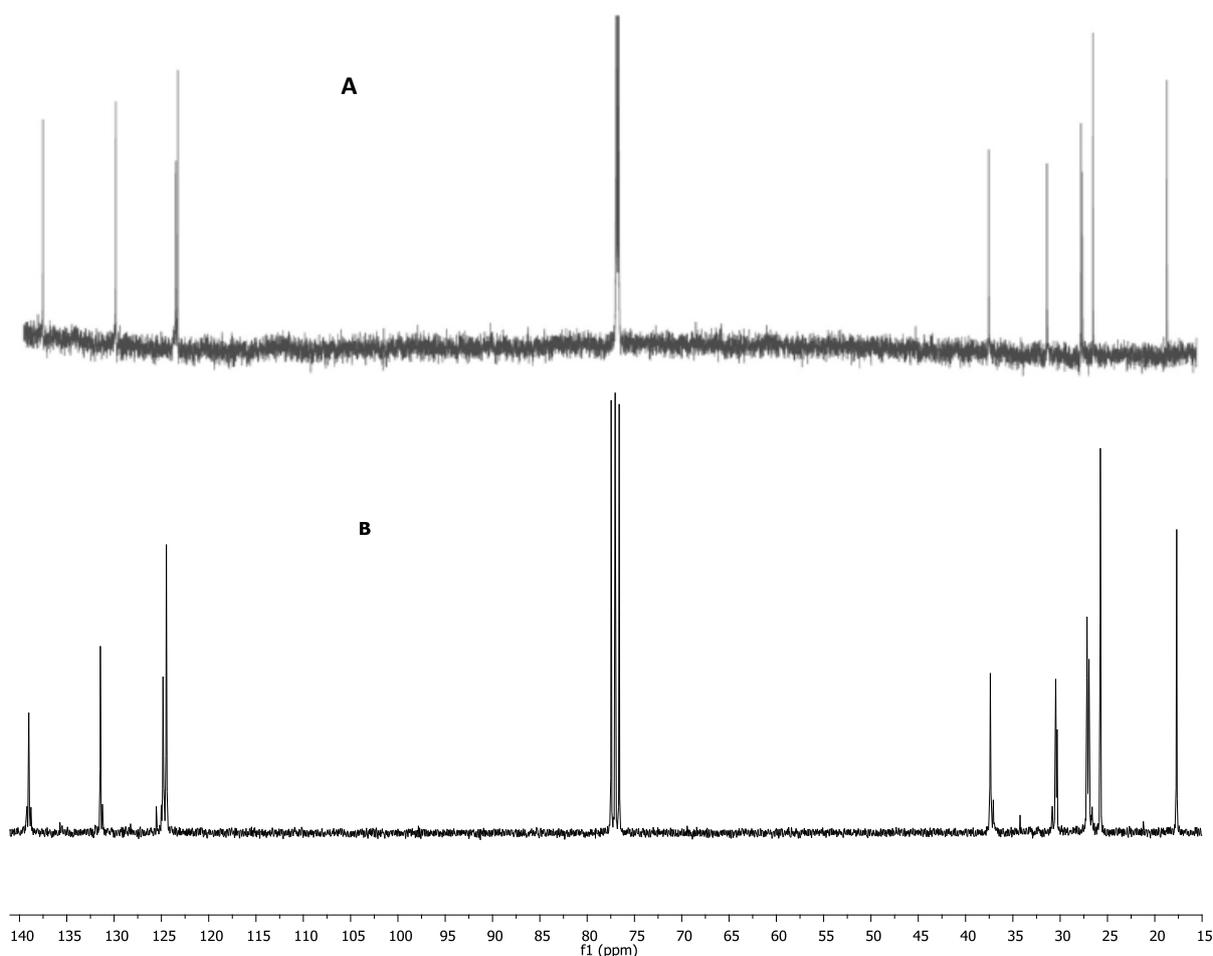


Figure 7 : Superposition de RMN ¹³C des deux stéréoisomères. A : 1,4-trans polymyrcène synthétisé par Visseaux [42] et B : polymyrcène synthétisé par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/MgR_2$.

2- 3- 8- Conclusion

Le système catalytique à base de Néodyme a été particulièrement étudié. La combinaison du précatalyseur $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ avec le cocatalyseur MgR_2 a donné des meilleurs résultats pour la polymérisation du Myrcène.

Ce cocatalyseur ne nécessitant pas une grande quantité, pour donner un système catalytique actif pour la polymérisation du Myrcène. L'augmentation de la quantité du cocatalyseur augmente d'une part, les valeurs de l'efficacité et donc favorise les réactions de transfert de chaînes, d'autres part, elle diminue la trans stéréorégularité.

Quant à l'augmentation de la quantité du solvant, elle favorise la formation des polymères à chaîne courte et diminue également le rendement de la réaction. Une meilleure polymolécularité est observée pour un volume de 1ml de Toluène.

Nos études sur l'effet de la température ont montré que l'augmentation de celle-ci entraîne une diminution de la sélectivité (88,6% à 80°C). Le meilleur compromis est obtenu à 70°C, avec une sélectivité d'environ 90,8% en 1,4-trans. Un indice de polymolécularité de l'ordre de 1,4, indique que les chaînes de polymère sont quasi uniformes en termes de taille.

D'après l'étude cinétique effectuée, une seule partie du catalyseur reste actif et que sa désactivation ne se fait qu'à fort taux de conversion. Par simple variation du rapport [monomère]/[catalyseur] on peut moduler la taille des chaînes de polymère.

Une fois que les conditions optimales de ce système catalytique sont déterminées. Il peut servir comme référence pour étudier d'autres systèmes à base de Borohydrures de Néodyme. C'est ce que nous verrons dans la partie suivante.

Les conditions identifiées dans nos études donnant lieu à des meilleurs résultats vont être utilisées comme référence pour étudier d'autres systèmes : $\text{Cp}^*(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$, $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Borate}/\text{Al}(\text{iBu})_3$.

2- 4- Polymérisation du Myrcène par $\text{Cp}^*(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$

Nous avons vu que le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ est efficace pour la polymérisation du polymyrcène 1,4-trans stéréorégulier (90,8%). Afin de pouvoir améliorer la sélectivité de ce système catalytique, il serait intéressant d'introduire de nouveaux ligands dans la sphère de coordination du métal.

Les ligands cyclopentadiényle peuvent être coordonnés à un métal selon trois manières : soit par les deux électrons de la liaison covalente, qui peut être appelée la liaison « sandwich » pour plusieurs métaux de transition (A, schéma 4) [44], aussi par une liaison covalente entre un métal et un atome du carbone du cycle (B, schéma 4) ou par une liaison ionique (C, schéma 4) [45]. Ces ligands ont été largement utilisés pour obtenir des Métallocènes [46], ou des héli-Métallocènes de Néodyme [47] (schéma 5). Les complexes Métallocène ont une efficacité très faible en polymérisation des diènes conjugués [48, 49], cependant certaines publications ont contesté cette affirmation [50, 51, 52]. Signalons que la proportion des Métallocènes actifs pour obtenir des polydiènes est faible.

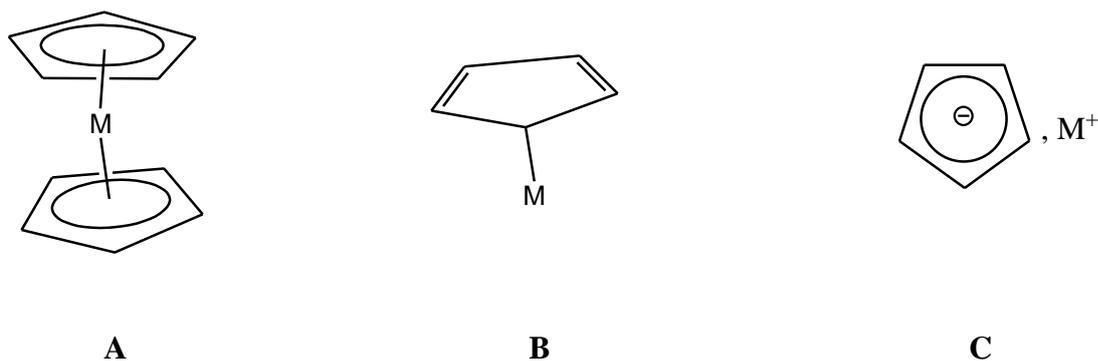


Schéma 4 : Mode de liaison métal-Cyclopentadiényle.

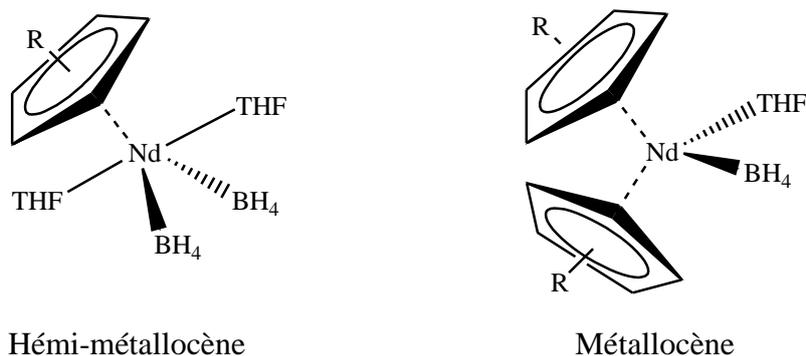


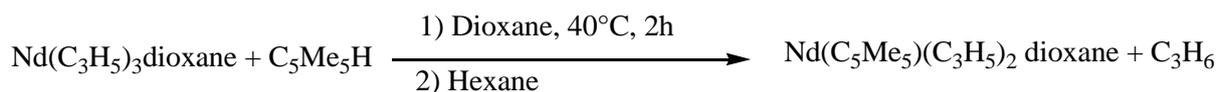
Schéma 5: Cyclopentadiényle porté par les Borohydrures de Néodyme.

Les hémi-Métallocènes ont attiré plus d'intérêt en raison de leur propriétés catalytiques exceptionnelles ainsi que leur grand potentiel en catalyse [53, 54, 55, 56], cet intérêt est affaibli par la difficulté de leurs synthèses [57]. Ces complexes subissent des réactions de comproportionation, en particulier avec les éléments lourds de la série des lanthanides [58] et même en présence d'un ligand cyclopentadiényle volumineux [59, 60].

La synthèse des complexes demi-sandwichs se fait par deux méthodes. La métathèse de la liaison σ qui nécessite des précurseurs de type LnR_3 (R = alkyle [61], allyle [62], phenyl [63] d'amidure [57]). Ces précurseurs sont très sensibles à l'air, à l'oxygène et à l'humidité. Cette métathèse permet la formation du composé en une seule étape (voir equations 7 et 8).

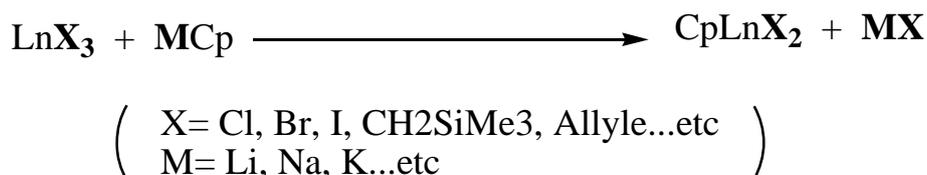


Equation 7: Métathèse de liaison σ .

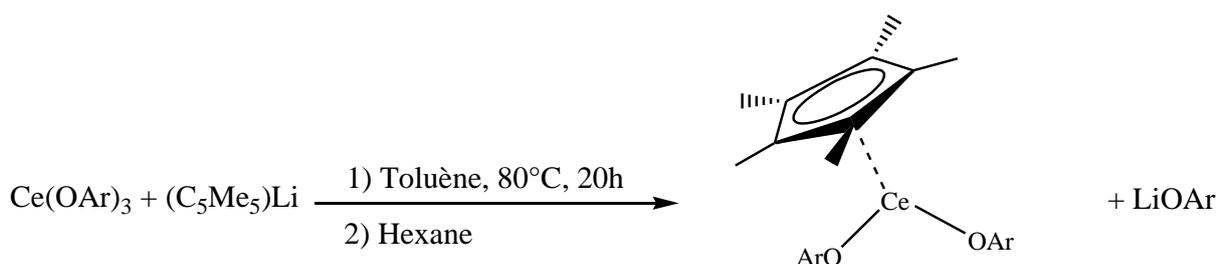


Equation 8: Synthèse par la métathèse de liaison σ [62].

Dans la métathèse ionique, l'hemi-Métallocène est obtenu par réaction lente entre un halogénure ou borohydrure de lanthanide et un sel de cyclopentadiényle (équations 9 et 10). Le sel formé avec l'hemi-Métallocène est éliminé par filtration, ce qui entraîne des étapes supplémentaires de la purification.



Equation 9: Métathèse ionique.



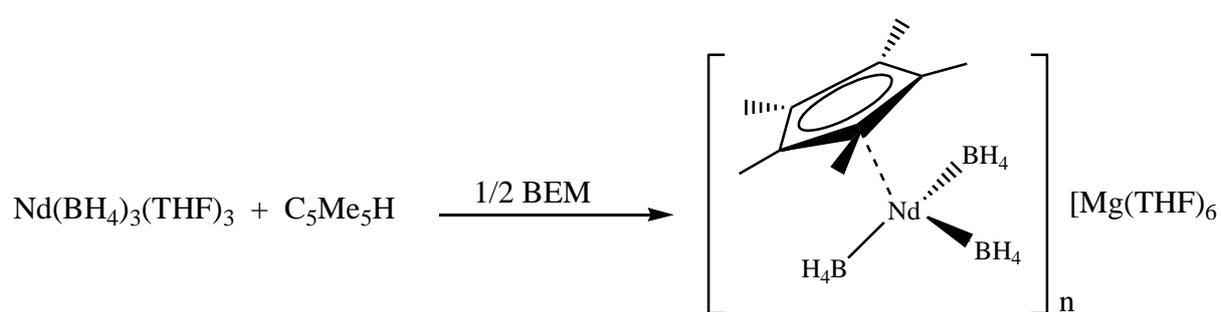
Equation 10: Synthèse par métathèse ionique [57].

2- 4- 1- Polymérisation du Myrcène par Cp*Nd(BH₄)₂ (THF)₂

Le composé hémi-lanthanocène Cp*La[CH(SiMe₃)₂]₂ (Cp* = C₅Me₅), a été utilisé pour la polymérisation de divers monomères polaires et non-polaires de manière contrôlée [64]. Des systèmes cationiques à base d'hémi-scandocène (C₅Me₄Si-Me₃)Sc(CH₂SiMe₃)₂(THF), ont été utilisés dans la polymérisation et la copolymérisation de monomères non-polaires. Ces composés conduisent à un copolymère Styrène-éthylène à bloc syndiotactique [65]. Les Borohydrures d'hémi-néodymocène ont montré des possibilités intéressantes en polymérisation de l'Isoprène [66]. Le contrôle des masses molaires est meilleur que celui obtenu avec les Trisborohydrures, de même la trans-stéréospécificité est aussi supérieure (jusqu'à 98,5 % trans).

L'alkylation in situ des composés borohydrure d'hémi-néodymocène permet la formation d'un nouveau bloc stéréorégulier [67] et d'un copolymère statistique d'Isoprène-

Styrène [68]. Visseux et al [68] ont synthétisé un composé $[(C_5Me_5)Nd(BH_4)_3][Mg(THF)_6]$ contenant un ligand Cp* sans co-produit inorganique (équation 11), par réaction immédiate entre un ligand CpH avec alkylnéodyme formé in situ. Cette synthèse a montré qu'il est possible d'obtenir des Borohydrures d'hémi-lanthanidocènes par une nouvelle voie appelée « borohydrure / alkyle route » (« B/A route ») (schéma 6). Cette voie s'apparente à une métathèse de liaison σ , puisqu'elle met en œuvre un alkyle lanthanide préparé in situ. Le comportement de ce complexe a par la suite été étudié en polymérisation de l'Isoprène et du Myrcène (équation 12).



Equation 11: Synthèse de l'hémi-Métallocène par la route borohydrure/alkyle.

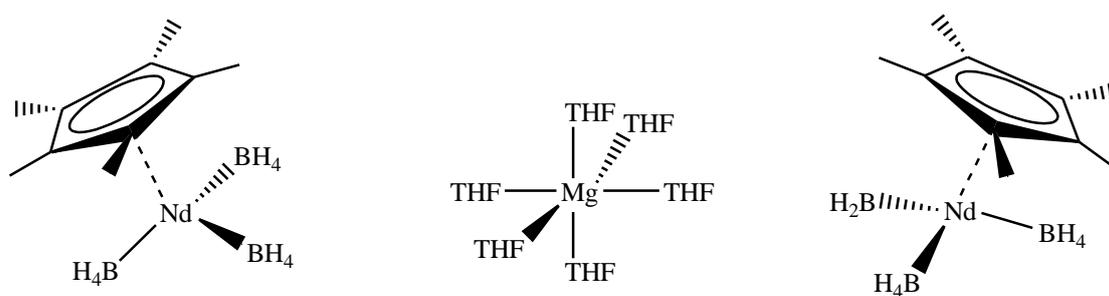
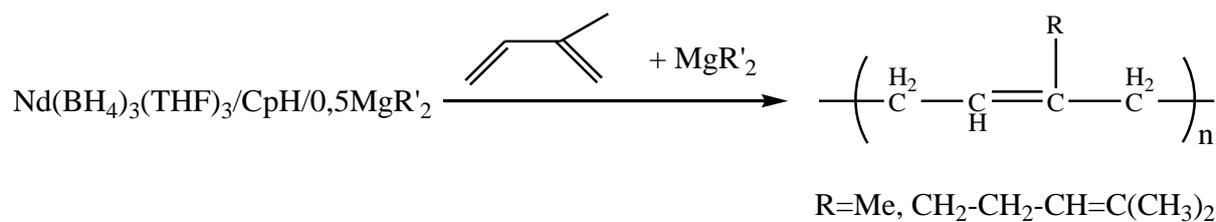


Schéma 6 : Structure de l'hémi-Métallocène de Néodyme obtenu.



Equation 12 : Polymérisation des diènes conjugués par des catalyseurs héli-néodymocène (« B/A route »).

La voie borohydure/alkyle initialement développée pour la polymérisation de l'Isoprène [69] et Styène [70] est appliquée pour la polymérisation du Myrcène. Le polyisoprène est obtenu avec une haute trans- stéréorégularité (95%) quand on ajoute le co-catalyseur de Magnésium et se confirme en polymérisation du Myrcène. Cette méthode utilisée selon une approche in situ se révèle être un outil intéressant pour évaluer l'influence d'un ligand sur les performances catalytiques de complexes de type héli-lanthanidocènes. Le système généré par cette voie conduit à un polymyrcène bien contrôlée. Cette approche constitue donc une méthode simple pour polymériser le Myrcène de manière contrôlée à partir d'un précurseur Trisborohydure.

Par comparaison avec $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$, qui permet d'obtenir un polymyrcène-1,4-trans stéréorégulier (90,8%), ce polymyrcène est également obtenu en utilisant le héli-Métallocène synthétisé in situ, au moyen de "de Borohydure/Alkyle (« également appelé » le « B/A » route) (tableau 7).

Tableau 7: Comparaison entre la polymérisation du Myrcène avec $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (run1) et avec $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ (expérience 2).

N ^o ^a	BEM	T(°C)	Temps (h)	Rdt (%)	Trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c (g.mol ⁻¹)	PDI ^d	Mn _{th} ^e (g.mol ⁻¹)
20	1	70	2	84	90.8	21 000	1.40	17 200
21 ^f	1	70	4	90	98.5	66 800	1.79	36 700

[a] $N_{\text{Nd}} = 2.10^{-5}$ mol; $[\text{My}]/[\text{Nd}] = 300$; $V_{\text{My}} = V_{\text{tol}} = 1$ mL; $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 1$;

[b] La sélectivité est déterminé par RMN¹³C ;

[c] Déterminé par chromatographie d'exclusion ;

[d] $\text{PDI} = M_w/M_n$;

[e] Pour 2 chaînes par Mg : $M_n(\text{th}) = 136 \times \text{rendement}\% \times [\text{Myrcène}]/2[\text{Nd}]$;

[f] $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ préparé in situ, $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 0,5$.

La polymérisation du Myrcène (expérience 21) par les composés borohydrure /alkyle, sans isoler le complexe hémineodymène, conduit à la formation d'un polymyrcène avec un rendement plus quantitatif en 4h. Le polymère formé s'est avéré plus trans stéréorégulier (98,5% de 1,4-trans) et le reste est considéré comme défaut 3,4 (1,5%). Alors que le polymyrcène obtenu par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ possède 90,8% de 1,4-trans, 7,5% de 1,4-cis et 1,7% du défaut 3,4. L'augmentation de la trans-stéréospécificité du système peut être liée à l'encombrement autour du centre métallique (Cp^*). La chromatographie d'exclusion stérique montre une contribution avec épaulement double du poids moléculaire (Figure 8), qui correspond à un couplage possible de deux chaînes en croissance. Le polymère obtenu par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ montre une valeur de la température de transition vitreuse de $T_g = -62,5^\circ\text{C}$, qui est conforme avec la valeur publiée pour 1,4 polymyrcène [32]. Cette température est égale -64°C pour le polymère obtenu par B/A route. Cette variation de la température peut être due à la différence du taux trans et cis dans les deux polymères. L'efficacité de l'amorçage des polymères synthétisés par ces deux voies, est proche de 1 ce qui montre que le transfert n'a pas eu lieu (une chaîne par Mg au lieu de deux chaîne par Mg). La valeur de l'indice de polymolécularité des deux polymères va dans le sens d'une unicité du site actif.

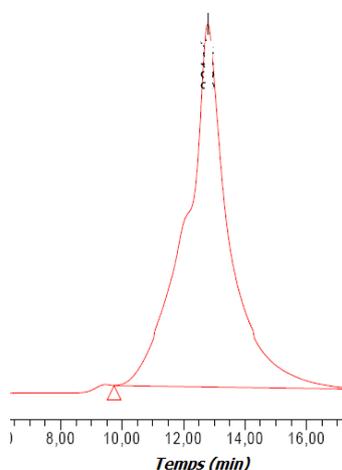


Figure 8: Chromatogramme CPG du polymyrcène obtenu par $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ (expérience 21).

2- 4- 2- Détermination de la microstructure du polymyrcène synthétisé par « B/A route »

Dans la partie précédente nous avons rappelé que la microstructure du polymère obtenu par le système catalytique de Trisborohydrure de lanthanide $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ est 1,4-trans stéréorégulier (structure B, schéma 7). L'assignation des spectres RMN ^1H (Figure 8) et RMN ^{13}C (Figure 9) du polymyrcène obtenu par les composés borohydrure /alkyle synthétisé in situ est faite par comparaison avec les résultats trouvés par le système Nd/Mg. La RMN ^1H montre la présence de deux signaux à $\delta = 1,6$ ppm et $\delta = 1,68$ ppm qui correspondent aux groupes de méthyle, un signal à $\delta = 2,06$ ppm qui correspond aux groupes de méthylène ainsi qu'un signal à $\delta = 5,13$ ppm attribué aux groupes oléfiniques, de plus il y'a la présence d'un pic à $\delta = 4,75$ ppm qui correspond au groupe vinylique du défaut 3,4- [43]. L'analyse de RMN ^{13}C montre l'existence des dix signaux prévus pour un polymyrcène 1,4-stéréorégulier (18,02 ; 26,10 ; 27,29 ; 27,51 ; 30,82 ; 37,72 ; 124,82 ; 125,18 ; 131,80 ; 139,35 en ppm). Ces résonances sont légèrement décalées par rapport à celles obtenues pour le polymère synthétisé par le système Nd/Mg. Ce décalage peut être attribué à la variation de l'environnement magnétique du motif Myrcène. D'après les résonances données par les structures des deux stéréoisomères A et B (schéma 7), le polymère obtenu (structure C (schéma 7) par le borohydrure/alkyle préparé in situ, correspond à un polymyrcène de configuration 1,4-trans.

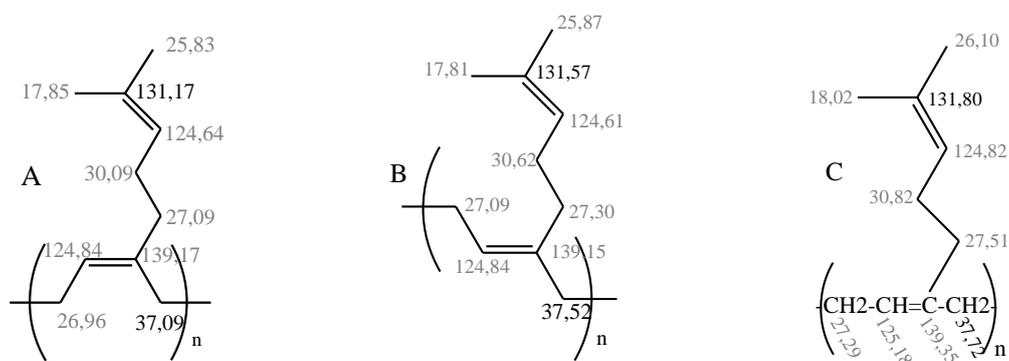


Schéma 7 : Assignation RMN ^{13}C des structures des deux stéréoisomères. A : 1,4-cis polymyrcène [42], B : 1,4-trans polymyrcène ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$) et C : polymyrcène obtenu par B/A route.

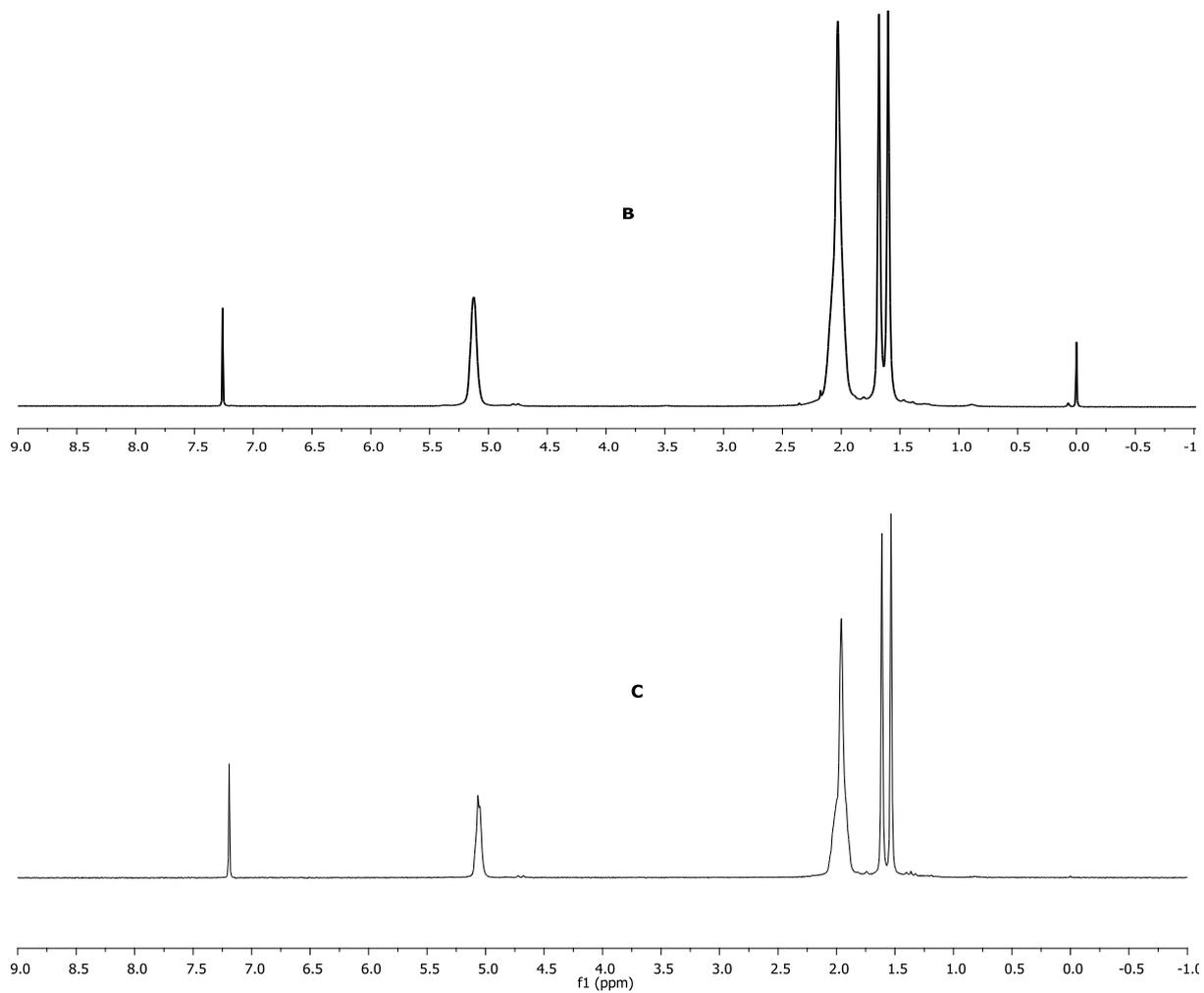


Figure 8: Superposition de RMN ^1H (CDCl_3) des deux polymyrcènes. B polymyrcène synthétisé par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ et C : polymyrcène synthétisé par $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$.

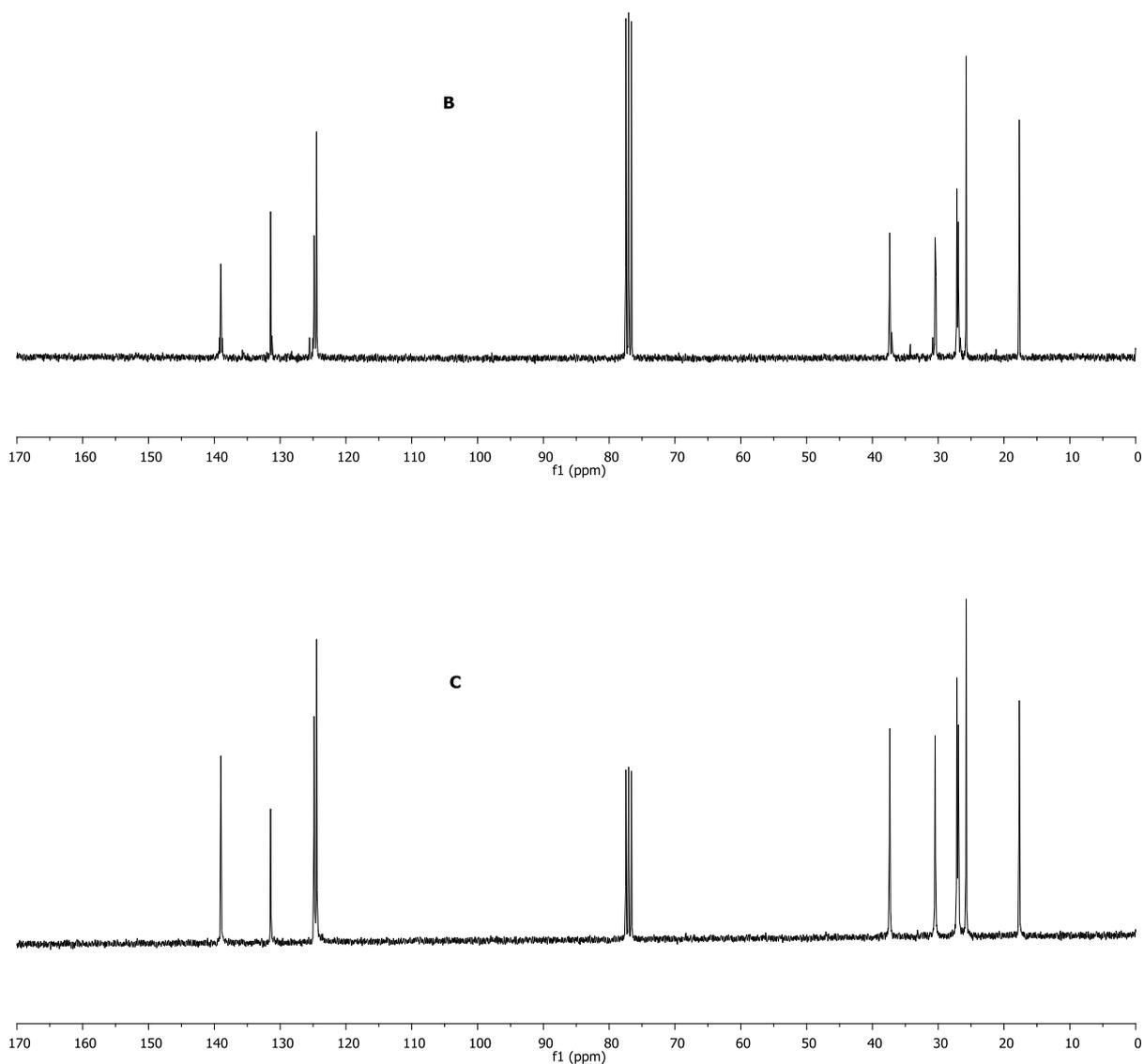


Figure 9: Superposition de RMN ^{13}C des deux polymyrènes. B polymyrène synthétisé par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ et C : polymyrène synthétisé par $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$.

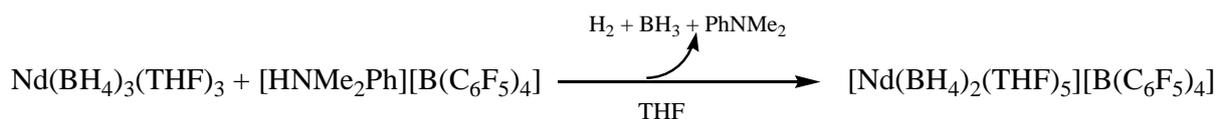
2- 4- 3- Conclusion

La polymérisation par les héli-néodyocènes, faite par la voie borohydrure/alkyle in situ, permet de synthétiser un polymyrène avec un rendement quantitatif, avec un taux élevé de la stéréorégularité-1,4-trans par rapport au polymère obtenu par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$. Le taux de défaut 3,4 calculé du polymère obtenu par la voie B/A route, est faible. On note aussi l'absence du taux de 1,4-cis qui est de 7,5% pour le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$. La présence de ligands volumineux (Cp^*) dans la sphère de coordination du métal crée un encombrement supplémentaire qui mène à une augmentation du taux d'enchaînement 1,4-trans dans le polymère.

2- 5- Polymérisation du Myrcène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Borate}/\text{Al}(\text{iBu})_3$

Nous avons déjà eu l'occasion de rappeler que les catalyseurs à base des métaux de terres rares sont connus pour être très efficaces pour la polymérisation des diènes conjugués [71]. Parmi ces catalyseurs, les systèmes cationiques sont particulièrement intéressants en raison de leurs excellentes activités ainsi que leurs cis-stéréosélectivité [72]. Certains composés sont généralement préparés par réaction de borate d'alkylanilinium avec un alkyle [73], allyle [74], un hydrure [75], un amidure [76] de lanthanide ou par un intermédiaire de chlorolanthanide/alkylaluminium [77]. La synthèse et l'isolement de ces initiateurs à base de lanthanide, présentent des difficultés expérimentales qui sont dues à leur grande sensibilité à l'humidité et à l'oxygène ainsi qu'à leur stabilité thermique [78]. Il est judicieux donc de développer des précurseurs plus simples et des procédures qui peuvent être utilisées avec succès dans des combinaisons catalytiques permettant les polymérisations contrôlées. En effet, Visseaux et al ont montré que les Trisborohydrure de lanthanide $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ peuvent être considérés comme des composés alternatifs aux trichlorures de lanthanide dans les synthèses organométalliques [79]. Ces précatalyseurs sont utilisés dans la polymérisation des monomères polaires [80] et apolaires [81] et en particulier l'association de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ avec le Co-catalyseur MgR_2 qui conduit à la polymérisation des diènes conjugués comme l'Isoprène [28], Styrène [82] et Myrcène [83].

Ephritikhine et al [84] ont rapporté que la protonation du monoborohydrure de Néodyme $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$ avec $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$ conduit à la formation du composé cationique $(\text{COT})\text{Nd}(\text{THF})_2^+$. Tenant compte de ces résultats, Visseaux et al ont synthétisé un composé cationique $[\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, par réaction de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ avec $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ [85]. La réaction entre $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ et $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$ étudiée par RMN¹H dans le THF-D₈ qui a engendré la libération de H₂ a laissé penser qu'il y'a une protonation [86, 87]. Le composé $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ est consommé totalement quand il est ajouté à la réaction (équation 13).



Equation 13 : Synthèse du complexe $[\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

L'activation du composé cationique $[\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ avec triisobutylaluminium ($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$) permet la polymérisation de l'Isoprène avec une activité élevée. La réaction est typique à celle décrite pour la polymérisation utilisant un précurseur cationique de lanthanide [88]. Le système catalytique ternaire $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, est préparé in situ sans isolement de $[\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Ce système permet un meilleur contrôle des masses macromoléculaires et une cis-stéréosélectivité [89].

D'après Anwander, les héli-sandwich d'aluminate de lanthanide activé par un organoborate ou le borane (schéma 8), montrent une bonne activité pour la polymérisation 1,4-trans de l'Isoprène [90]. Une meilleure stéréosélectivité 1,4-trans (99,5%) et une distribution plus étroite de l'indice de polymolécularité sont obtenus par la combinaison du composé $\text{Cp}^*\text{La}(\text{AlMe}_4)_2$ avec $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$.

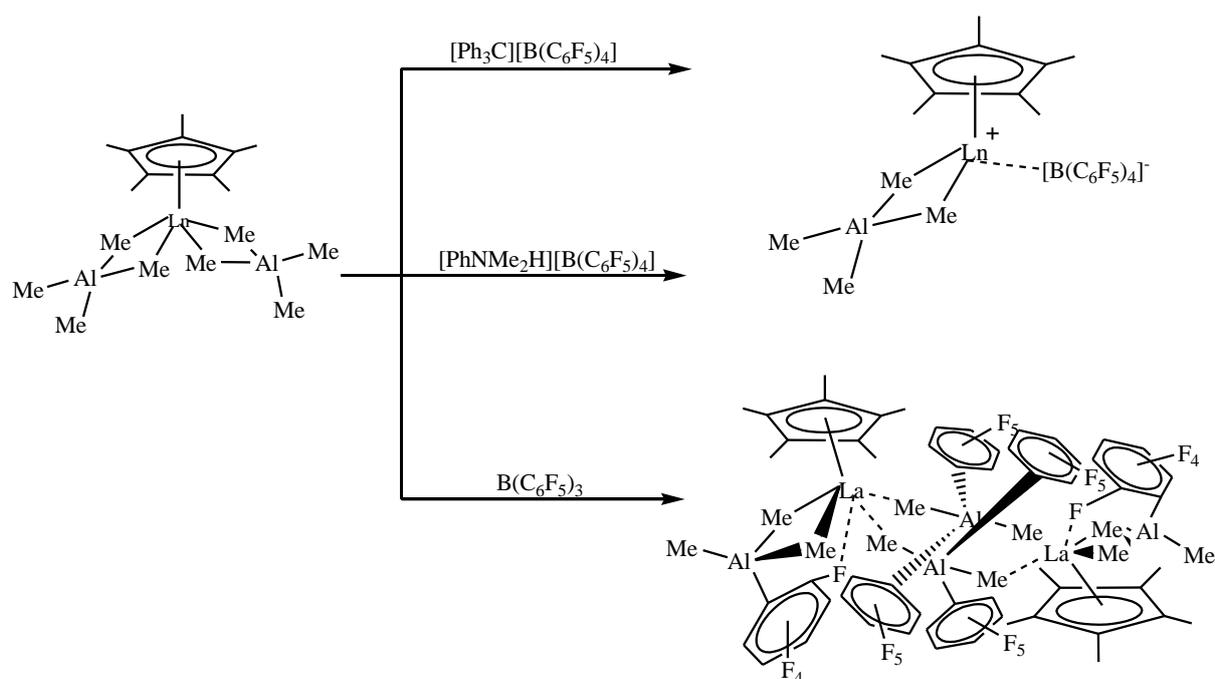
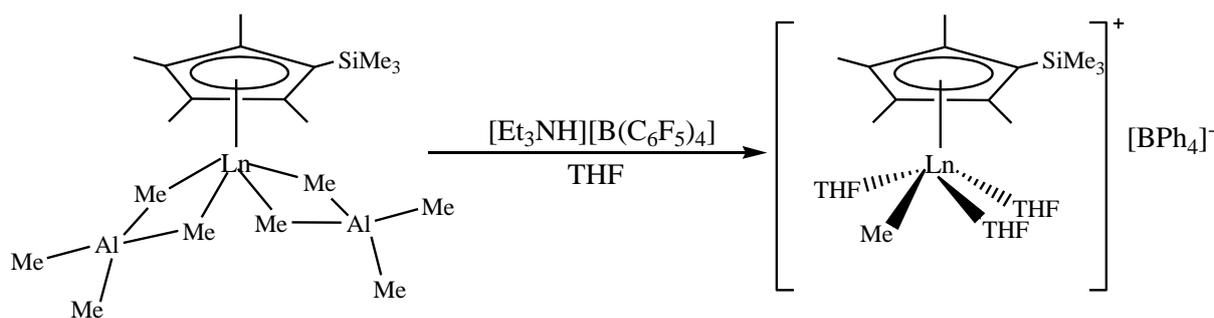


Schéma 8: Activation de complexe Ln/Al avec les différents organoborate et le borane.

Okuda a de son côté étudié la polymérisation du Butadiène par activation du complexe $[\text{Ln}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\{(\mu\text{-Me})_2(\text{AlMe}_2)\}_2]$; ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Lu}$) avec $[\text{NEt}_3\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (équation 14) [91]. Le résultat montre que l'espèce cationique polymérise le Butadiène en présence de $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$. Le polymère obtenu a une stéréosélectivité 1,4-trans et une polydispersité plus étroite.



Equation 14 : Activation du complexe $[Ln(\eta^5-C_5Me_4SiMe_3)\{\mu-Me\}_2(AlMe_2)\}_2]$ avec $[NEt_3H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$.

2- 5- 1- Polymérisation du Myrcène par $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ /Borate/ $Al(iBu)_3$

Les études précédentes montrent que les complexes cationiques de borohydrure de lanthanide préparés par les pré-catalyseurs de Borohydrures de terres rares activés par des dérivés de bore, sont fortement actifs pour la polymérisation d'Isoprène en présence de triisobutylaluminium $Al(i-Bu)_3$. La combinaison catalytique ternaire $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ /borate/ $Al(i-Bu)_3$, préparé in situ, montre une augmentation de la stéréosélectivité 1,4-cis et un meilleur contrôle de la polymolécularité [92]. Au cours de nos études, nous avons utilisé ce système catalytique ternaire $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ /borate/ $Al(i-Bu)_3$, préparé in situ, pour la polymérisation du Myrcène. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8: Polymérisation du Myrcène avec $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ /Borate/ $Al(iBu)_3$.

N ^o ^a	[Borate] ^b /[Nd]	[My]/[Nd]	T (h)	T(°C)	Rend (%)	Mn _{exp} ^c	PDI ^d
22	2 TB	1 000	20 min	22	48	nd ^f	-
23	2 TB	500	1	22	70	nd ^f	-
24	2 TB	100	48	22	80	nd ^f	-
25 ^e	2 TB	500	74	22	16	nd ^f	-
26	2 TB	100	10 min	70	41	49 700	3.26
27	2 B	1 000	72	22	60	74 900	2.96
28	2 B	100	10 min	70	56	91 500	2.46
29	1 HNB	1 000	72	22	46	nd	-
30	1 HNB	100	10 min	70	61	83 200	2.18

[a] $Nd = 2.105$ mol; $[Al]/[Nd] = 10$; $T = 22$ C; toluene = 0.1 mL;

[b] TB = $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$, B = $B(C_6F_5)_3$, HNB = $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$;

[c] Déterminé par chromatographie d'exclusion ;

[d] $PDI = M_w/M_n$;

[e] Toluène = 1 mL ;

[f] N'est pas déterminé car le polymère n'est pas soluble.

Des expériences (de 22 à 25) ont été réalisées de prime abord à température ambiante (22°C) et en présence de 2 équivalents de tritylpentafluorophénylborate ($[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$). La réaction de polymérisation est arrêtée dès que le mélange est devenu très visqueux qui est obtenu très rapidement à température ambiante pour des rapports monomère/catalyseur plus élevés (expérience 22, tableau 8). En revanche, pour des rapports monomère/catalyseur moins élevés, le temps de réaction est beaucoup plus long pour obtenir une bonne conversion (expériences 23 et 24). Ceci a été également observé pour le cas de l'Isoprène [92]. Notons qu'il n'y a pas beaucoup d'analyses réalisées sur les polymères isolés à cause de leur très faible solubilité dans les solvants organiques. Probablement, cela est dû à des réactions de réticulation par l'intermédiaire de l'oléfine, comme il a été déjà noté dans le cas de la polymérisation de l'Isoprène et la copolymérisation avec des α,ω -diènes [92]. La dilution du mélange réactionnel a un impact négatif sur l'activité du système catalytique et la solubilité du

polymère reste très faible (expérience 25). La polymérisation du Myrcène à 70°C, donne un polymère qui présente un grand avantage d'être soluble et donc peut être analysé (expérience 26). Force est de constater que tous les polymères préparés avec le co-catalyseur d'Aluminium étaient beaucoup moins solubles que ceux obtenus avec le BEM. L'analyse par RMN ^{13}C (Figure 10), montre la présence des 10 signaux prévus pour un polymyrcène stéréorégulier, mais les résonances sont légèrement décalées en comparaison avec l'isomère A (1,4-cis) ou B (1,4-trans) (schéma 9), qui sont obtenus avec le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$. De même, des polymères qui sont peu solubles sont préparés à 70°C avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (expériences 27 et 28). L'analyse par RMN ^{13}C montre également le même ensemble des 10 signaux (structures D et C, Figure 10) mais ils sont décalés aussi par rapport à ceux obtenus en utilisant le système catalytique Nd/Mg. Ce décalage peut être lié à une variation de l'environnement magnétique du motif du Myrcène, ce qui peut être dû à une réticulation. En comparaison avec le système catalytique de Nd/Mg, les chromatogrammes obtenus par analyse de chromatographie d'exclusion stérique montrent la présence des signaux plus larges et des poids moléculaires plus grands (Figure 11) ce qui confirme que le polymère contient une quantité de réticulation qui peuvent être formée par l'intermédiaire de la partie latérale du fragment d'oléfine.

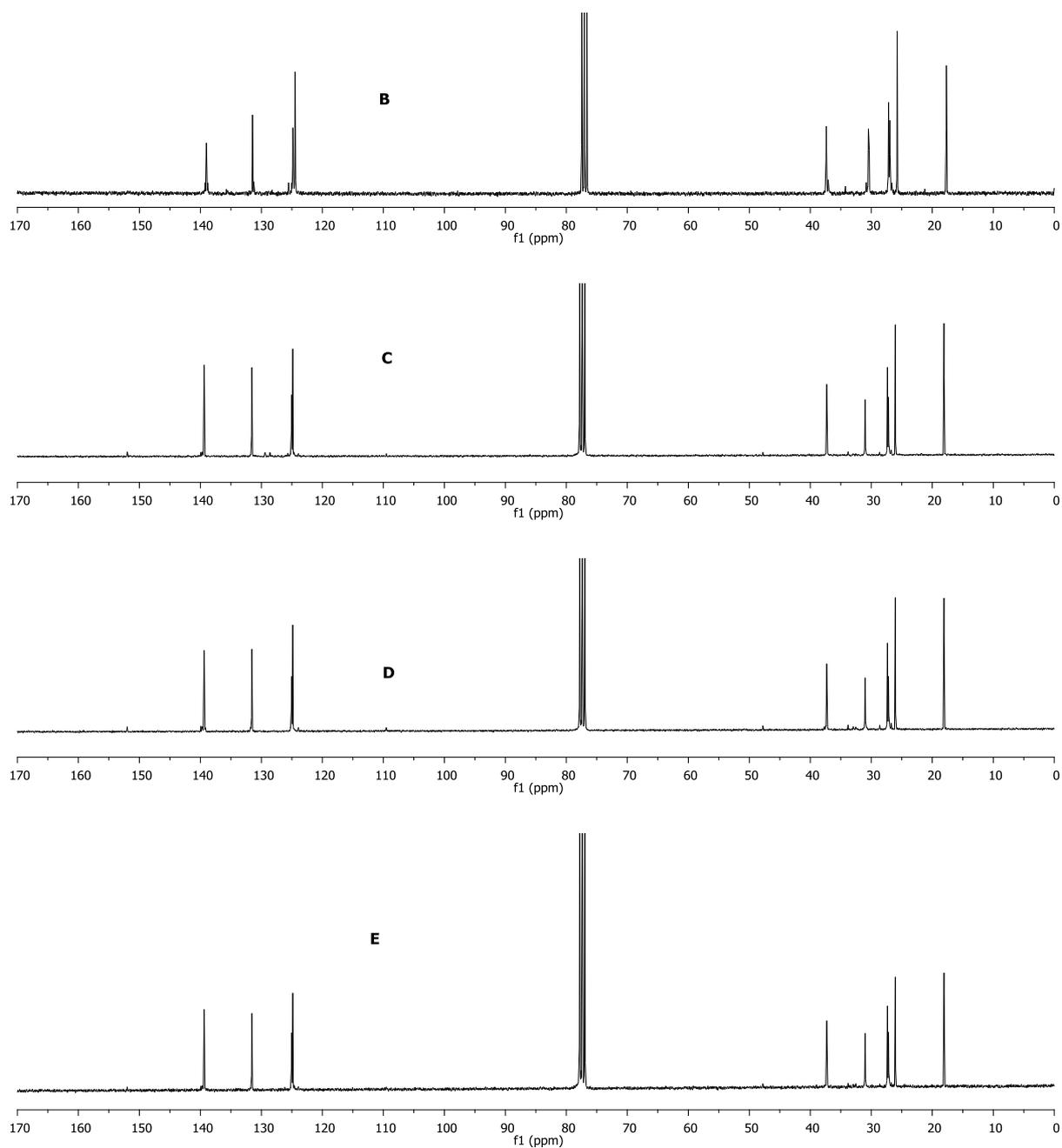


Figure 10: Superposition de RMN ^{13}C (dans CDCl_3) des structures : B : de 1,4-trans polymyrcène ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$, de polymyrcène obtenu par : C : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)/\text{Al}(\text{iBu})_3$ (expérience 28), D : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(\text{iBu})_3$ (expérience 30), E : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]/\text{Al}(\text{iBu})_3$ (expérience 26).

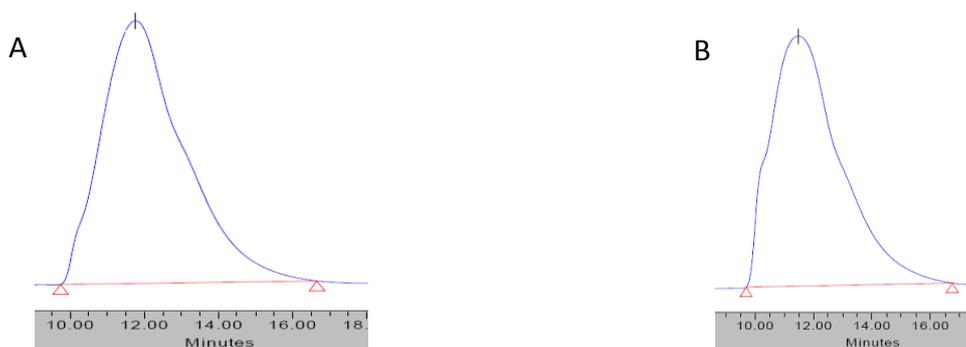


Figure 11: Chromatogramme d'exclusion stérique du polymycène obtenu par : A : $Nd(BH_4)_3(THF)_3/[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]/Al(iBu)_3$ (expérience 30), B : $Nd(BH_4)_3(THF)_3/B(C_6F_5)/Al(iBu)_3$ (expérience 28).

2- 5- 2- Détermination de la microstructure du polymycène synthétisé par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/Borate/Al(iBu)_3$

L'analyse des spectres RMN ^{13}C (Figure 10) du polymère obtenu par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/Borate/Al(iBu)_3$ montre la présence toujours des dix signaux qui caractérisent un polymycène de stéréorégularité 1,4 (structures C, schéma 9). Il a été montré que la sélectivité cis-trans peut être déduite de la valeur des résonances en ^{13}C pour les carbones C_1 et C_8 [42]. La comparaison des signaux des carbones 1 et 8 (schéma 10) de ces structures montre que les valeurs de déplacement du C_1 et C_8 sont proches des valeurs des mêmes carbones dans la structure cis-stéréoisomère (structure A). L'analyse RMN 1H (Figure 12) montre la présence de deux signaux correspondant aux groupes de méthyle, un signal des groupes méthylène, un signal des groupes oléfiniques en plus de la présence d'un signal du groupe vinylique du défaut 3,4-.

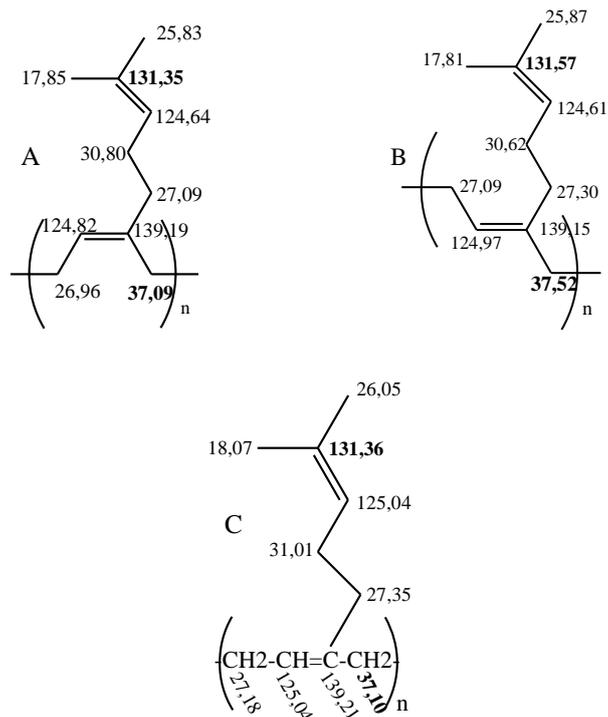


Schéma 9 : Assignation RMN ^{13}C (dans CDCl_3 ; $\delta=77,36$ ppm) des structures. **A** : 1,4-cis polymyrcène [83], **B** : 1,4-trans polymyrcène ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ [83], polymyrcène obtenu par voie: **C** : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)/\text{Al}(\text{iBu})_3$ (expérience 28).



Schéma 10 : Structure des deux stéréoisomères. **A** : 1,4-cis polymyrcène et **B** : 1,4-trans polymyrcène.

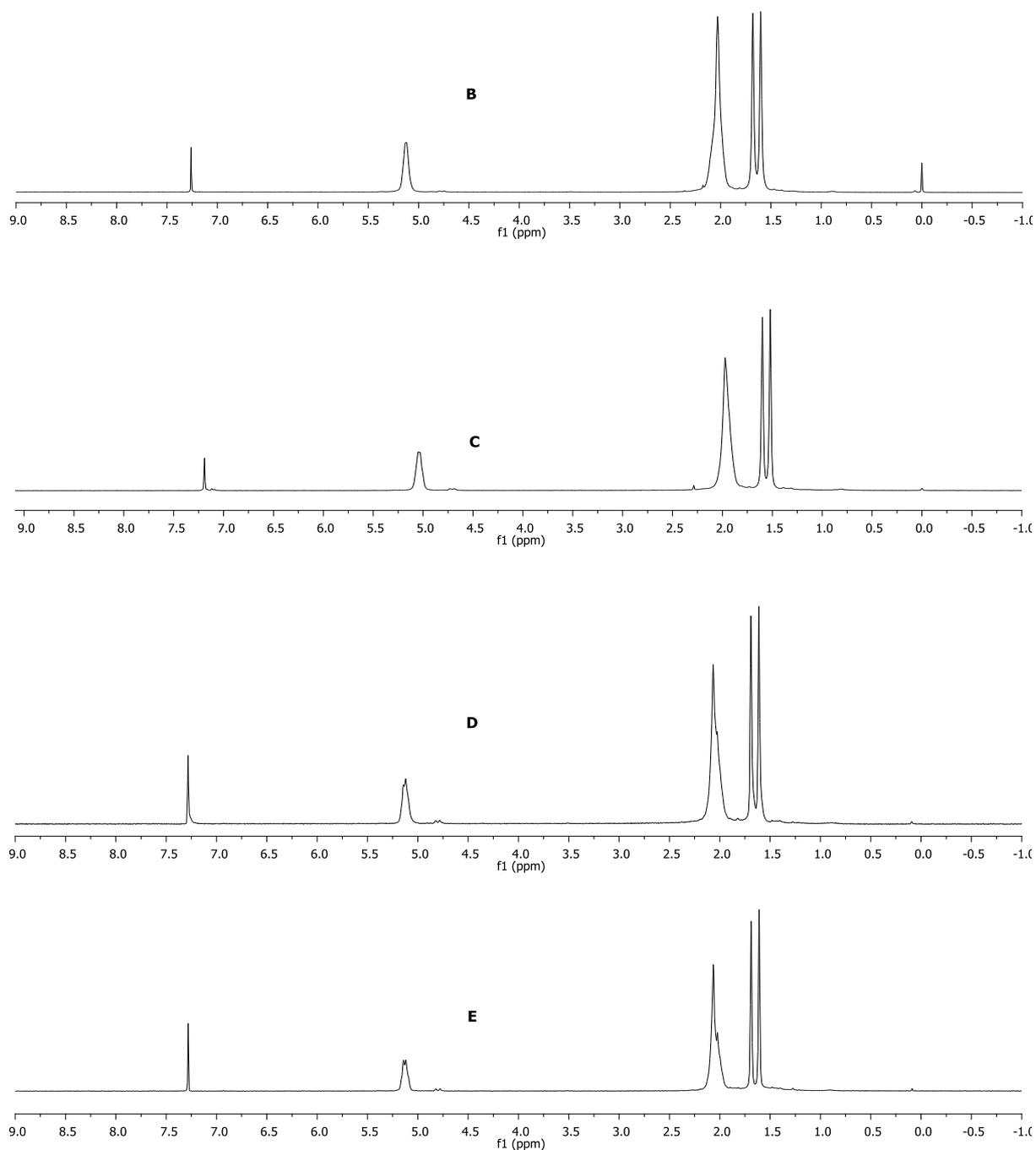


Figure 12 : Attribution RMN ^1H des structures **B** : 1,4-trans polymyrcène obtenu par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$, **C** : polymyrcène obtenu par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)/\text{Al}(\text{iBu})_3$ (expérience 28), **D** : polymyrcène obtenu par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(\text{iBu})_3$ (expérience 30), **E** : polymyrcène obtenu par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]/\text{Al}(\text{iBu})_3$ (expérience 26).

2- 5- 3- Conclusion

La polymérisation du Myrcène par le système catalytique ternaire $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{borate}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, préparé in situ, donne un polymyrcène-1,4-cis stéréorégulier, avec une faible quantité de réticulation formé par l'intermédiaire de la partie latérale du fragment d'oléfine. Quand le système catalytique ternaire contient le $([\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4])$, le polymère obtenu possède un taux de réticulation plus élevé, alors que une bonne conversion est observée. Une meilleure stéréorégularité 1,4-cis est obtenue par les systèmes catalytiques pseudo-cationiques. Les signaux de la chromatographie d'exclusion stérique sont plus larges et les valeurs de l'indice de polymolécularité sont plus grandes ce qui montrent que le polymyrcène contient des chaînes multiformes. L'analyse par RMN¹³C montre également le même ensemble des 10 signaux, mais ils sont décalés par rapport à ceux obtenus en utilisant le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$

2- 6- Polymérisation de coordination par transfert de chaîne CCTP (Coordinative Chain Transfer Polymerization)

Visseaux et al ont montré que les réactions de transfert rapide ont lieu entre les centres Néodyme et Magnésium, comme par l'intermédiaire de systèmes borohydrure Nd/Mg dans les polymérisations d'éthylène, d'Isoprène [93, 94], du Styrène [95] et aussi dans des copolymérisations [96]. Les poids moléculaires diminuent régulièrement avec l'augmentation de la quantité du co-catalyseur de Magnésium ainsi qu'une croissance de chaîne du polymère (comme CCTP, avec une efficacité de transfert de 100%) en présence d'un excès d'agent d'alkylation. Pour étudier l'impact du rapport co-catalyseur/pré-catalyseur dans la polymérisation du Myrcène, des réactions ont été faites avec 1 à 20 équivalents de BEM par Néodyme (tableau 9). L'activité du système catalytique (expériences 3 et 9) diminue fortement avec 2 équivalents de BEM (rendement de 85% pendant 24 h contre 84% pendant 2 h). Cette tendance est confirmée pour des quantités plus élevés du co-catalyseur. Si les quantités de BEM augmentent les valeurs de PDI se réduisent avec une diminution progressive des poids moléculaires, ce qui montre l'efficacité du processus de transfert Nd/Mg. Les poids moléculaires théoriques (expériences 9-11) déterminés par RMN pour les échantillons à faibles poids moléculaires, correspondent bien aux valeurs calculées en considérant deux chaînes en croissance par Magnésium, jusqu'à 5 équivalents de Magnésium. La baisse de l'efficacité de transfert est obtenue pour des quantités plus élevés de BEM (expériences 12 et 13), donc il est prématuré de parler de transfert de chaînes en croissance sur le catalyseur. Pour étudier l'effet du BEM seul, une expérience est faite en absence du pré-catalyseur de Néodyme (expérience 14). Après 240 h à 70°C, le polymère a été isolé avec un

faible rendement. Les masses moléculaires (Mn) et les spectres RMN ^1H et ^{13}C (Figures 13 et 14) sont de même grandeur que ceux obtenus pour des rapports élevés de Mg/Nd (expériences 12 et 13) (Figures 15, 16 et 17) alors que la régiosélectivité est 3,4- à 86%. On peut dire ainsi, que la propagation n'a pas eu lieu exclusivement sur le Nd, mais peut aussi à un degré moindre se produire sur le Magnésium, ce dernier jouant également un rôle d'agent de transfert de chaîne de la polymérisation [97]. Ceci a été récemment observé dans la copolymérisation de Styrène-hexène [98]. Nous constatons que : plus la quantité de BEM augmente, plus le taux de défaut-3,4 augmente dans le polymère au détriment de la sélectivité-1,4 comme déjà trouvé [94, 99]. Ce changement de la sélectivité peut être alternativement lié à un environnement plus encombrant (gêne stérique) autour du centre métallique qui favorise également la sélectivité 3,4-.

Tableau 9 : Polymérisation du Myrcène par Nd/Mg.

entrée [a]	BEM	T (°C)	temps(h)	rende ment(%)	M _n (CES) [d]	PDI [e]	M _n (th) ^[f] (g mol ⁻¹)	M _n (RMN) (g mol ⁻¹)	Selectivity (%) [h] <i>trans/cis-/3,4-</i>
1 [b]	1	22	120	80	32300	2.02	16300	-	90.9/7.8/1.3
2	1	50	2	82	27600	1.51	16700	-	91.0/7.2/1.8
3	1	70	2	84	21000	1.40	17200	-	90.8/7.5/1.7
4	1	70	0.5	69	20900	1.29	14100	-	90.0/8.4/1.6
5	1	70	24	90	18800	1.33	18300	-	86.7/11.6/1.7
6 [c]	1	70	2	92	70900	1.70	63200	-	88.7/9.5/1.8
7	1	80	2	87	19800	1.43	17700	-	88.6/10.3/1.1
8 [i]	1	70	4	90	66800	1.79	36700	-	98.5/0/1.5
9	2	70	24	85	7800	1.75	8600	8100	91.8/0 [k]/8.2
10	3	70	24	90	5800	1.64	6100	5500	nd [l]/17.1
11	5	70	24	80	3200	1.78	3300	3200	nd/54.7
12	10	70	26	56	3200	1.27	1200	2500	nd/59.9
13	20	70	26	50	3100	1.30	500	2300	nd/64.7
14	20 [j]	70	240	56	3200	1.43	800	2700	nd/86.2

[a] N_{Nd} = 2.10⁻⁵ mol; [My]/[Nd] = 300; V_{My} = V_{tot} = 1 mL; [Mg]/[Nd] = 1;

[b] V_{My} = V_{tot} = 0.5 mL;

[c] [My]/[Nd] = 1000;

[d] Déterminé par la chromatographie d'exclusion;

[e] PDI = M_w/M_n;

[f] Pour 2 chaînes par Mg: M_n (th) = 136 x rendement % x [My]/2[Nd];

[g] Déterminé par intégration

[h] Le pourcentage de 3,4 est déterminé par RMN¹H et le cis-/trans- est déterminé par RMN¹³C;

[i] Cp*Nd(BH₄)₂(THF)_x préparé in situ

[j] En absence de précatalyseur Nd

[k] < 0.3 %;

[l] N'est pas déterminé (polymère insoluble)

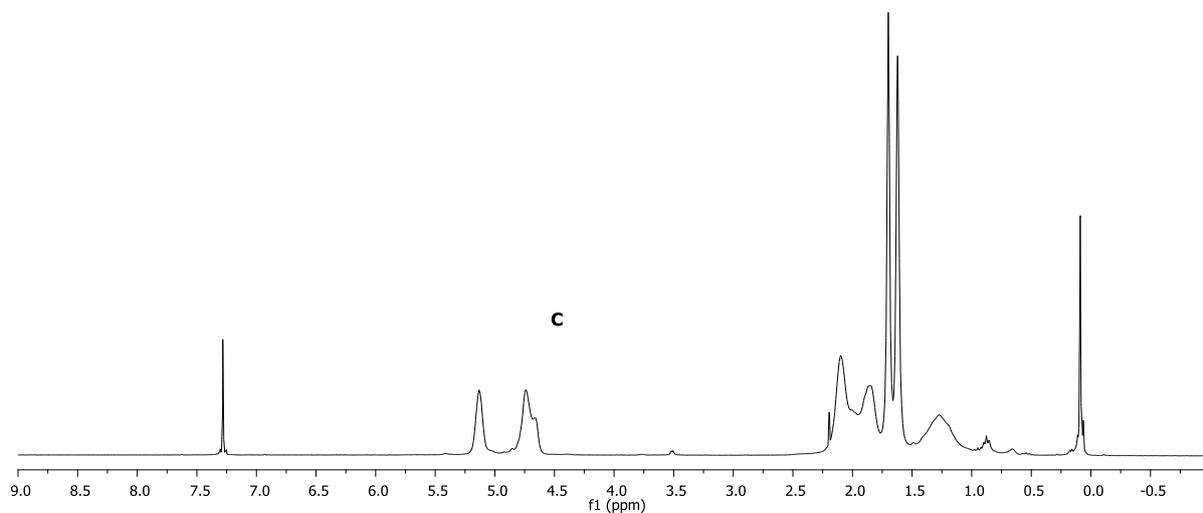


Figure 13: Spectre RMN ^1H d'un polymyrcène (dans CDCl_3) obtenu par 20 équivalents de BEM et sans Nd $(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (expérience 14).

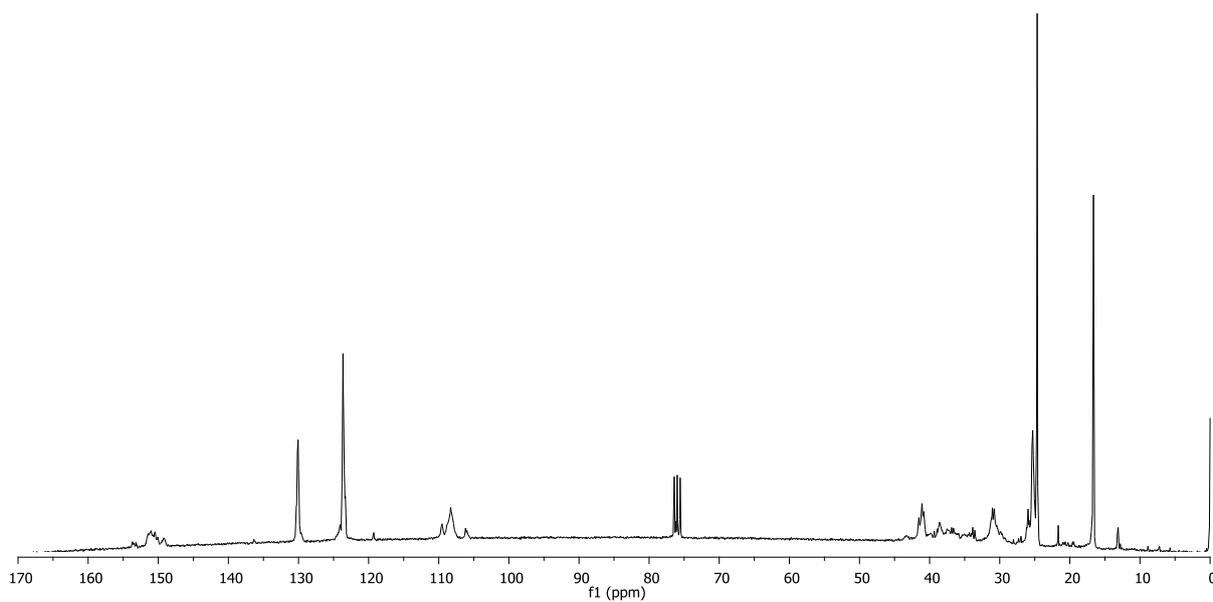


Figure 14: Spectre RMN ^{13}C d'un polymyrcène (dans CDCl_3) obtenu par 20 équivalents de BEM et sans Nd $(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (expérience 14).

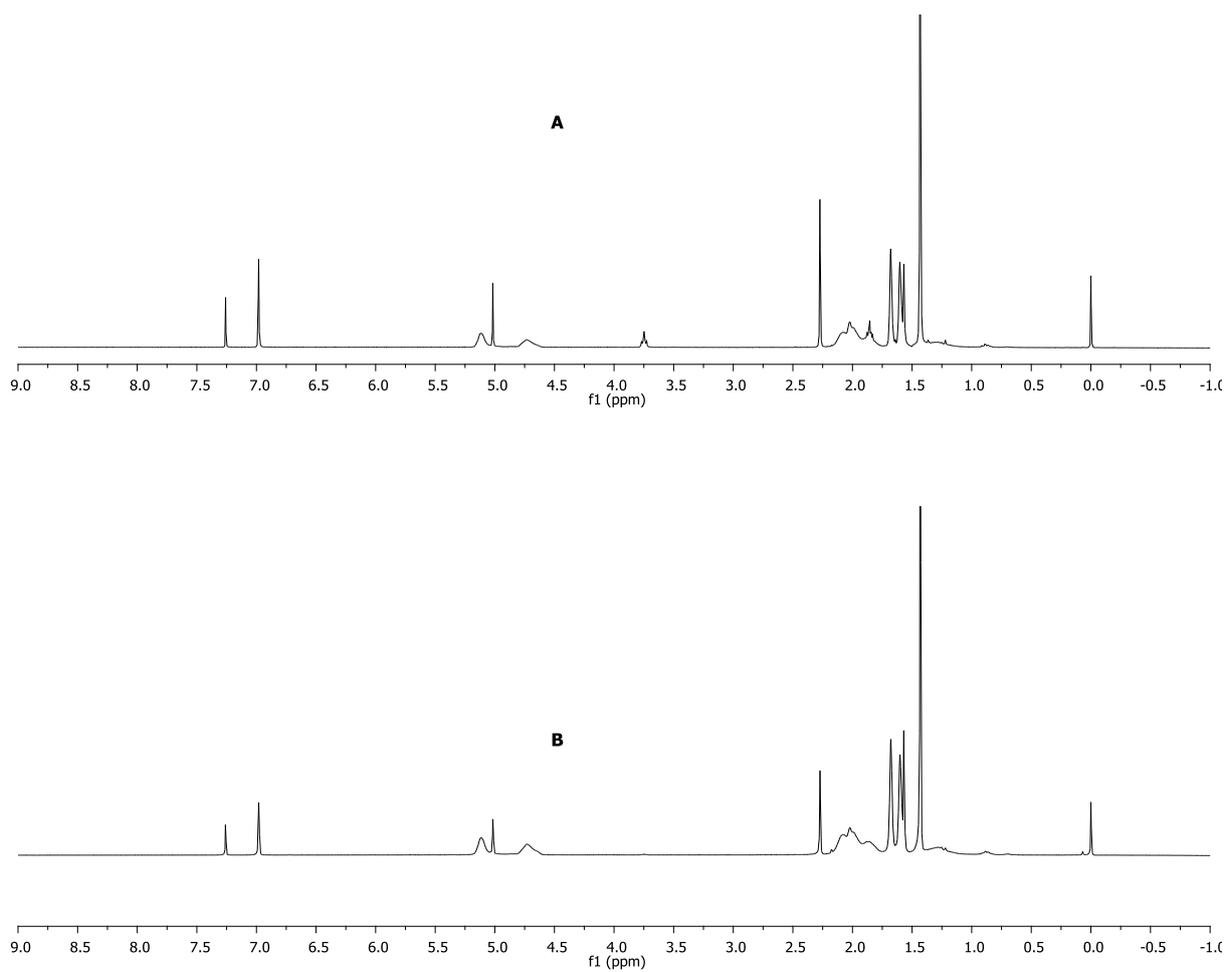


Figure 15: Spectre RMN ^1H d'un polymyrène (dans CDCl_3) obtenu par : A : 10 équivalents de BEM (expérience 12), B : 20 équivalents de BEM (expérience 13).

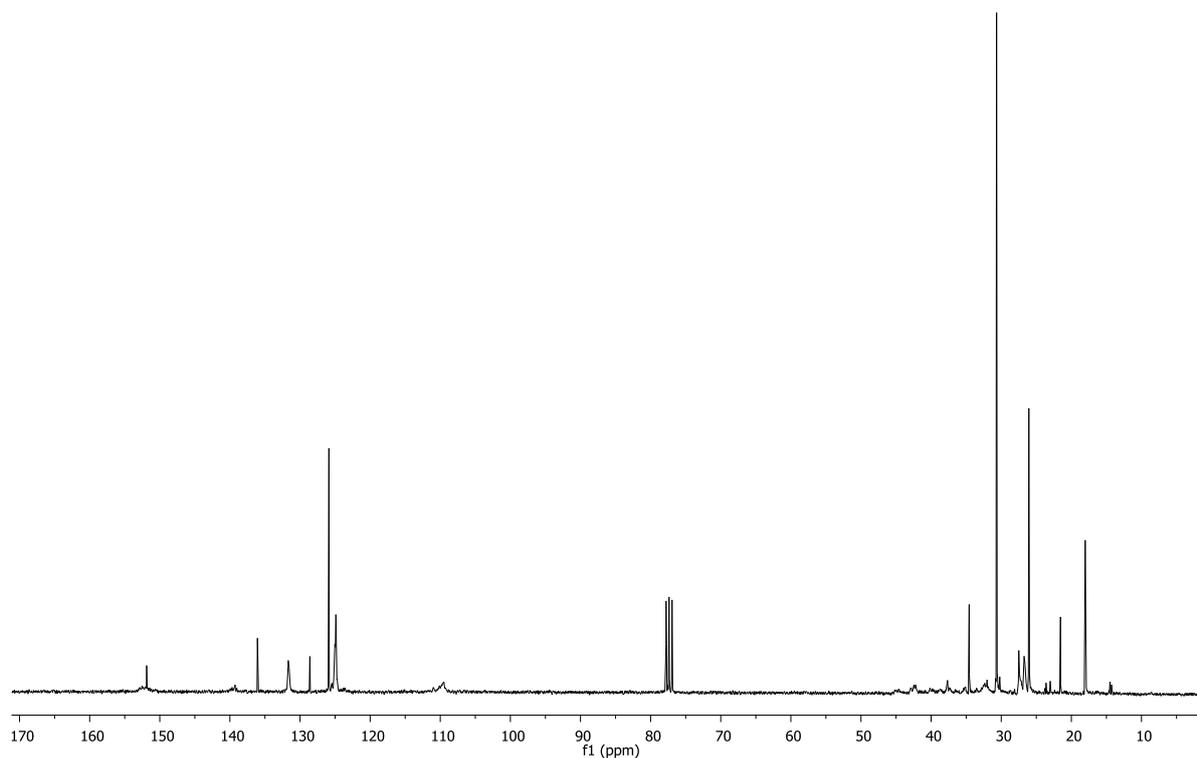


Figure 16: Spectre RMN ^{13}C d'un polystyrène (dans CDCl_3) obtenu par 20 équivalents de BEM (expérience 13).

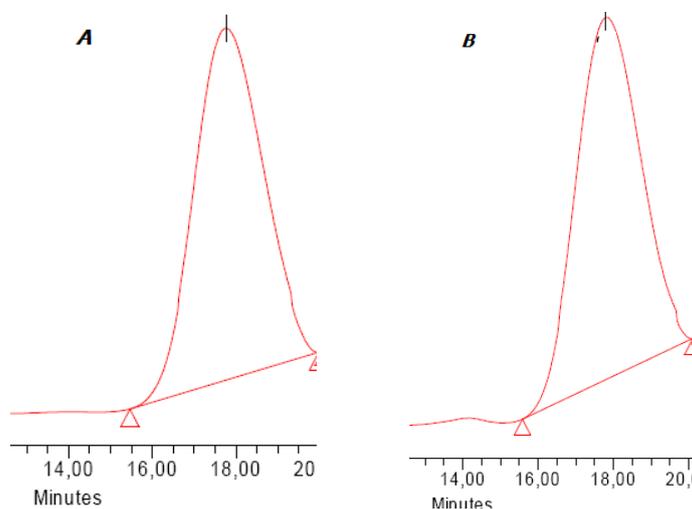


Figure 17: Chromatogrammes, obtenus par chromatographie d'exclusion stérique, du polystyrène synthétisé par : A : 10 équivalents de BEM (expérience 12), B : 20 équivalents de BEM (expérience 13).

3- Conclusion

Le système catalytique de Trisborohydrure de Néodyme $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ combiné avec le co-catalyseur de Butyléthylemagnesium ($n\text{BuMgEt}$), donne un polymyrcène de stéréorégularité-1,4-trans (90,8%). L'optimisation des conditions expérimentales (température, quantité de solvant, rapport [précatalyseur]/[co-catalyseur] et rapport [monomère]/[précatalyseur]), permet d'obtenir un polymère avec un taux de conversion important (84%). Les poids moléculaires obtenus par chromatographie d'exclusion stérique, sont conformes aux valeurs théorique prévus pour les polymères avec deux chaînes en croissance par métal de magnésium (et donc par Néodyme). Les valeurs de l'indice de polymolécularité montrent que les chaînes de polymère sont presque uniformes donc l'efficacité d'amorçage du catalyseur est optimale. L'étude cinétique montre que seule une partie du catalyseur reste actif et que sa désactivation ne se fait qu'à fort taux de conversion. La simple variation du rapport [monomère]/[catalyseur] permet de moduler la taille des chaînes de polymère. Le polymyrcène obtenu contient un taux de défaut 3,4 de 1,7%, 7,5% de taux 1,4-cis.

La polymérisation du Myrcène par les héli-néodynocène, synthétisé par la voie borohydrure/Alkyl ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/n\text{BuMgEt}$) in situ, a donné un polymère avec un taux de conversion important. La stéréorégularité-1,4-trans du polymère est plus élevée (98,5%) par rapport à celle obtenue par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$ (90,8%). L'augmentation du taux d'enchaînement trans dans le polymère est due à la présence de ligands volumineux (Cp^*) dans la sphère de coordination du métal. L'encombrement supplémentaire créé par le ligand Cp^* entraîne une diminution du taux de défaut 3,4- dans le polymère et absence de 1,4-cis par rapport au système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$.

Le polymyrcène obtenu par le système catalytique ternaire $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{borate}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, préparé in situ, est 1,4- cis stéréorégulier. Un taux de réticulation important est observé quand le système catalytique contient ($[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$). Les polymolécularités obtenus par chromatographie d'exclusion stérique sont plus larges ce qui traduit des chaînes multiformes de polymère. Une meilleure sélectivité est obtenue pour les systèmes catalytiques qui contiennent le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et le $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. L'analyse par RMN^{13}C montre également le même ensemble des 10 signaux.

Références Bibliographiques

- [1] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, F. Bouyer, D. Barbier-Baudry. *Macromol. Rapid. Commun.* 2004, 25, 873.
- [2] M. Terrier. Thèse de doctorat. Option Chimie. Université des Sciences et Technologies de Lille. 2008.
- [3] C.C. Chyau, J.L. Mau, C. M. Wu. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 1996, 44, 1096-1099.
- [4] G. Tinseth. *Brewing Techniques.* 1993.
- [5] M. G. B. Zoghbi, E. H. A. Andrade, M. H. L. Silva, L. M. M. Carreira, J. G. S. Maia. *J. Flavour fragr.* 2003, 8, 421-424.
- [6] A. Behr, L. Johnen. *ChemSusChem.* 2009, 2, 1072-1095.
- [7] K.G. Fahlbusch, F.J. Hammerschmidt, J. Pantin, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe, H. Surbourg. *Encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann.* 2002.
- [8] BB. Lorenzetti, GREP. Souza, SLJ. Sarti, D. Santos Filho, SSR. Ferreira. *Journal of Ethnopharmacology.* 1991, 34, 43-48.
- [9] VS. Rao, AM. Menezes, GS. Viana. 1990, 42, 877-878.
- [10] TG. Do Vale, CE. Couto Furtado, JG. Santos, GS. Viana. *Revue internationale de la phytothérapie et phytopharmacie.* 2002, 9, 709-714.
- [11] Wichtl, Max. « À base de plantes médicaments et de produits phytopharmaceutiques ». Troisième édition. Medpharm. 2004.
- [12] G. M. Whited, F. J. Feher, D. A. Benko, M. A. Cervin, K. Chotani, J. C. GMcAuliffe, R. J. LaDuca, E. A. Ben-Shoshan, K. J. Sanford. *Ind. Biotechnol.* 2010, 6, 152–163.
- [13] A. J. Johanson, F. L. Mckennon, L. A. Goldblatt. *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 500-502.
- [14] C. S. Marvel, C. C. S. Hwa. *J. Polym. Sci.* 1960, 45, 25–34.
- [15] Shingo Kobayashi, Cheng Lu, Thomas R. hoye, Marc A. Hillmyer. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7960-7961.
- [16] M. C. Throckmorton, W. W. Saltman. Goodyear, U.S1 974. Patent 3856764
- [17] C. J. Carlson, S. E. Horne. BF Goodrich, U.S. 1973. Patent 3728325.
- [18] R. A. Newmark, R. N. J. Majumdar. *Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1988, 26, 71–77.

- [19] Al. Rummelsburg. US Patent 2373419.
- [20] AH. Cawse, JL. Stanford, RH. Still. *J. Polym. Sci.* 1960, 45, 25.
- [21] S. W. Choi, H. Ritter. *E-Polym.* 2007, 45, 1–8.
- [22] K. J. Van den Bergh, J. Van der Horst, J. J. Boon, O. O. Sudmeijer. *Tetrahedron. Lett.* 1998, 39, 2645–2648
- [23] R. P. Quirck. U.S. 1983. Patent 4,374,957.
- [24] D. L. Trumbo. *Polym. Bull.* 1993, 31, 629–636.
- [25] (a) H. L. Hsieh, G. H. C. Yeh., *Rub. Chem. Tech.* 1985, 58, 117–145; (b) L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht. *Adv. Polym. Sci.* 2006, 204, 1–154; (c) Z. Zhang, D. Cui, B. Wang, B. Liu, Y. Yang. *Struct. Bond.* 2010, 137, 49–108.
- [26] M. Visseaux, F. Bonnet. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 374–420.
- [27] G. M. Whited, F. J. Feher, D. A. Benko, M. A. Cervin, G. K. Chotani, J. C. McAuliffe, R. J. LaDuca, E. A. Ben-Shoshan, K. J. Sanford. *Ind. Biotechnol.* 2010, 6, 152–163.
- [28] M. Terrier, M. Visseaux, A. Mortreux. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2007, 45, 2400.
- [29] P. Longo, G. Guerra, F. Grisi, S. Pizzuti, A. Zambelli. *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 149.
- [30] A. Oehme, U. Gebauer, K. Gehrke, D. Lechner. *Angew. Makromol. Chem.* 1996, 235, 121.
- [31] G. Odian, "La polymérisation, Principes et Applications". publié par J. Wiley & Sons. Inc. Polytechnica. New York. 1994.
- [32] P. Hattam, S. Gauntlett, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, R. N. Young, L. J. Fetters. *Macromolecules.* 1991, 24, 6199–6209.
- [33] M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008, 47, 9547–9550
- [34] Q. Zhang, X. Ni, Y. Zhang, Z. Shen. *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 1493–1496.
- [35] L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht. *Adv. Polym. Sci.* 2006, 204, 1–154.
- [36] D. K. Jenkins. *Polymer.* 1985, 26, 147–151.

- [37] (a) D. Barbier-Baudry, F. Bonnet, B. Domenichini, A. Dormond, M. Visseaux. *J. Organomet. Chem.* 2002, 647, 167–179; (b) Y. P. Jang, Kim, H Lee. *Macromolecules.* 2002, 35, 1477–1480.
- [38] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry. *Macromolecules.* 2005, 38, 3162–3169.
- [39] M. Visseaux, M. Terrier, A. Mortreux, P. Roussel. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 18, 2867–2876.
- [40] E. Kobayashi, N. Hayashi, S. Aoshima, J. Furukawa. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1998, 36, 1707.
- [41] G. Kwag, P. Kim, S. Han, H. Choi. *Polymer.* 2005, 46, 3782–3788.
- [42] S. Georges, M. Bria, P. Zinck, M. Visseaux. *Polymer.* 2014, 55, 3869–3878.
- [43] L. Zhang, Y. Luo, Z. Hou. *J Am Chem Soc.* 2005, 127, 14562–14563.
- [44] (a) J. D. Dunitz, L. E. Orgel. *Nature.* 1953, 171, 121. (b) W. Moffitt. *This Journal.* 1953, 76, 3386.
- [45] K C. Frischi. *Rhid.* 1953, 75, 6050.
- [46] C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* 2006, 250, 66.
- [47] S. Arndt, J. Okuda. *Chem. Rev.* 2002, 102, 1953.
- [48] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 8103.
- [49] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2314.
- [50] L. Cui, X. Ba, H. Teng, L. Ying, K. Li, Y. Jin. *Polym. Bull.* 1998, 40, 729.
- [51] C. Boisson, V. Monteil, D. Ribour, R. Spitz, F. Barbotin. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 1747.
- [52] S. Kaita, Y. Doi, K. Kaneko, A. C. Horiuchi, Y. Wakatsuki. *Macromolecules.* 2004, 37, 5860.
- [53] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 8103.
- [54] Z. Hou, Y. Luo, X. Li. *J. Organomet. Chem.* 2006, 691, 3114.

- [55] C. J. Schaverien. *Organometallics*. 1994, 13, 69.
- [56] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Shaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4623.
- [57] R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokov, W. Scherer. *Chem. Commun.* 2003, 1008.
- [58] R. Poli. *Chem. Rev.* 1991, 91, 509.
- [59] H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics*. 1989, 8, 2637.
- [60] H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 5303.
- [61] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda. *Organometallics*. 2003, 22, 775.
- [62] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler. *J. Organomet. Chem.* 2001, 621, 327.
- [63] M. Booiij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben. *J. Organomet. Chem.* 1989, 365, 79.
- [64] K. Tanaka, M. Furo, H. Yasuda. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001, 39, 1382.
- [65] Z. Hou, Y. Luo, X. Li. *J. Organomet. Chem.* 2006, 691, 3114.
- [66] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry. *Macromolecules*. 2005, 38, 3162.
- [67] P. Zinck, A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux. *Polym. Commun.* 2007, 48, 4609.
- [68] P. Zinck, M. Terrier, A. Mortreux, A. Valente, M. Visseaux. *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 973.
- [69] M. Terrier, M. Visseaux, T. Chenal, A. Mortreux. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2007, 45, 2400.
- [70] P. Zinck, A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux. *C. R. Chimie*. 2008, 11, 595-602.
- [71] L. Friebe, O. Nuyken and W. Obrecht. *Adv. Polym. Sci.* 2006, 1, 204.
- [72] (a) P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda. *Chem. Rev.* 2006, 106, 2404; (b) A. Fischbach, R. Anwander. *Adv. Polym. Sci.* 2006, 204, 155; (c) M. Shiotsuki, Y. Taniguchi, W. Dong and T. Masuda. *Polym. Bull.* 2005, 54, 173.
- [73] (a) L. Lukesova, B. D. Ward, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl, L.H. Gade, *Dalton Trans.* 2007, 920; (b) Z. Hou, Y. Luo, X. Li. *J. Organomet. Chem.* 2006, 691, 3114; (c) S.

- Bambirra, D. van Leusen, C. G. J. Tazelaar, A. Meetsma, B. Hessen. *Organometallics*. 2007, 26, 1014.
- [74] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler. *J. Organomet. Chem.* 2001, 621, 327.
- [75] X. Li, J. Baldamus, M. Nishiura, O. Tardif and Z. Hou. *Angew. Chem, Int. Ed.* 2006, 45, 8184.
- [76] V. Monteil, R. Spitz, C. Boisson. *Polym. Int.* 2004, 53, 576.
- [77] W. Gao and D. Cui. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 4984.
- [78] (a) S. A. Cotton. *Coord. Chem. Rev.* 1997, 160, 93; (b) W. E. Piers, D. J. H. Emslie. *Coord. Chem. Rev.* 2002, 131, 233-234; c) B. Liu, D. Cui, J. Ma, X. Chen, X. Jing. *Chem.Eur. J.* 2007, 13, 834.
- [79] (a) S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine. *Organometallics*. 1998, 17, 786; (b) D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A.Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann, M.Visseaux. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 2333; (c) C. Qian, W. Nie, J. Sun. *J. Organomet. Chem.* 2001, 626, 17; (d) M. Visseaux, P. Zinck, M. Terrier, A. Mortreux, P. Roussel. *J. Alloys Compd.* 2008, 451, 352.
- [80] (a) S.M. Guillaume, M. Schappacher, A. Soum. *Macromolecules*. 2003, 36, 54; (b) F. Bonnet, A. C. Hillier, A. Collins, S. R. Dubberley, P. Mountford. *Dalton Trans.* 2005, 421; (c)M. Visseaux, A. S. Madureira, B. F. Bouyer, D. Barbier-Baudry. *Appl. Organomet. Chem.* 2006, 20, 24; (d) N. Barros, M. Schappacher, P. Dessuge, L. Maron, S. M. Guillaume. *Chem.–Eur. J.* 2008, 14, 1881.
- [81] (a) M. Visseaux, T. Chenal, A. Mortreux, P. Roussel. *J. Organomet. Chem.* 2006, 691, 86;(b) J. Thuilliez, R. Spitz, C. Boisson. *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 1727; (c) P. Zinck, A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux. *Polymer*. 2007, 48, 4609.
- [82] P. Zinck, M. Visseaux, A. Mortreux, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006, 632, 1943-1944.
- [83] S. Loughmari, A. Hafid, A. Bouazza, A. El Bouadili, P. Zinck, M. Visseaux. *J. Polym Sci A : Polym. Chem.* 2012,50, 2898–2905
- [84] S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine. *Organometallics*. 1998, 17, 786.
- [85] M. Visseaux, M. Mainil, M. Terrier, A. Mortreux, P. Roussel, T. Mathivet, M. Destarac. *Dalton Trans.* 2008, 4558-4561.
- [86] P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. Andre, Ohlin, J. Vallance, T.Welton. *Chem. Commun.* 2003, 2418.

- [87] M. Mainil, M. Visseaux, A. Mortreux, M. Destarac, T. Mathivet. « The preparation of cationic 1 was preliminarily mentioned in: Fr. 2008. Pat. 2 906 534.
- [88] (a) B. Wang, D. Cui, K. Lv. *Macromolecules*. 2008, 41, 1983–1988; (b) S. Arndt, K. Beckerle, P.M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda. *Angew. Chem, Int. Ed.* 2005, 44, 7473.
- [89] M. Visseaux, M. Mainil, M. Terrier, A. Mortreux, P. Roussel, T. Mathivet, M. Destarac. *Dalton Trans.* 2008, 4558–4561.
- [90] M. Zimmermann, KW. Tornroos, R. Anwender. *Angew Chem Int Ed.* 2008, 47, 775.
- [91] D. Robert, TP. Spaniol, J. Okuda. *Eur J Inorg Chem.* 2008, 2801.
- [92] F. Bonnet, C. Da Costa Violante, P. Roussel, A. Mortreux, M. Visseaux. *Chem. Commun.* 2009, 3380.
- [93] M. Visseaux, T. Chenal, P. Roussel, A. Mortreux. *J. Organomet. Chem.* 2006, 691, 86–92.
- [94] A. Valente, P. Zinck, M. J. Vitorino, A. Mortreux, M. Visseaux. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2010, 48, 4640–4647.
- [95] P. Zinck, A. Valente, F. Bonnet, A. Violante, A. Mortreux, M. Visseaux, S. Ilinca, R. Duchateau, P. Roussel. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 802–814.
- [96](a) A. Valente, P. Zinck, A. Mortreux, M. Visseaux. *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 528–531; (b) A. Valente, P. Zinck, A. Mortreux, M. Visseaux. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2011, 49, 1615–1620; (c) P. Zinck. *Polym. Int.* 2012, 61, 2–5.
- [97] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. Wenzel. *T. Science.* 2006, 312, 714–719.
- [98] A. Valente, P. Zinck, A. Mortreux, M. Bria, M. Visseaux. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2011, 49, 3778–3782.
- [99] Z. Zhang, D. Cui, B. Wang, B. Liu, Y. Yang. *Struct. Bond.* 2010, 137, 49–108.

CHAPITRE 3

COPOLYMERISATION ET FONCTIONNALISATION DE DIENES CONJUGUES PAR LE SYSTEME $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$

1- Introduction

Nous avons montré dans le premier chapitre que le système catalytique à base de Trisborohydrure de lanthanide ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$) associé au cocatalyseur $n\text{BuMgEt}$ est efficace pour la polymérisation du Myrcène de manière trans-stéréospécifique (90,8%). Le rendement est quantitatif en quelques heures à 70°C. Les masses molaires mesurées correspondent aux masses molaires calculées prévus pour les polymères avec deux chaînes en croissance par métal de magnésium (et donc par Néodyme). L'insertion d'un ligand volumineux (Cp^*), $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/n\text{BuMgEt}$ ajouté in situ, dans la sphère de coordination du métal augmente la stéréorégularité-1,4-trans du polymère obtenu (98,5%).

Il nous a ainsi paru intéressant d'appliquer les systèmes catalytiques ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$) et $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/n\text{BuMgEt}$ in situ à la copolymérisation du Myrcène avec le Styène, avec l'Isoprène et avec le Lactide. De même nous avons appliqué ces systèmes à la polymérisation de l'ocimène. Une étude par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du rapport [Isoprène]/[Nd] en polymérisation de l'Isoprène a été également développée dans ce chapitre.

2- Approche bibliographique

2- 1- Copolymérisation du Myrcène

Le Myrcène est à notre connaissance, le seul monoterpène qui a été l'objet d'une copolymérisation anionique. Cette réaction est initiée par le *N*-Butyl Lithium dans le benzène (5 °C à 30 °C) ou dans le THF (-30 °C à 15 °C). Une conversion quantitative est obtenue dans le benzène en 2h à 30°C et c'est l'addition-1,4 qui est favorisée (85 à 90%) suivie de l'addition 3,4- (11 à 15 %), alors que dans le THF l'addition 1,4- est seulement 40-50% suivie de l'addition 3,4- avec 39 à 44% et l'apparition de l'addition 1,2- (10 à 18 % (schéma 1)). La copolymérisation du Myrcène avec du Styène dans le benzène a conduit à des polymères riches en Myrcène avec un bloc poly(Styène). Dans le THF, un copolymère riche en Styène est obtenu en début de conversion, s'appauvrissant progressivement en Styène, pour se terminer par un bloc de polymyrcène formé en extrémité [1].

Trumbo a étudié la copolymérisation radicalaire du Myrcène avec le Styène, le méthacrylate de méthyle (MMA) ou le *p*-fluorostyrène et la terpolymérisation du Myrcène avec le Styène et le 1,3-Butadiène, suivie de la vulcanisation pour obtenir les caoutchoucs synthétiques [2].

La copolymérisation du 1,3-Butadiène avec le Myrcène a été réalisée en un processus continu ou discontinu utilisant un catalyseur à base de métal alcalin (Na ou K) dans le diéthylether ou dans le 1,4-dioxane à des températures comprises entre 25 °C et 95 °C [3]. Une conversion de plus que 90% est obtenue en 6 à 24h.

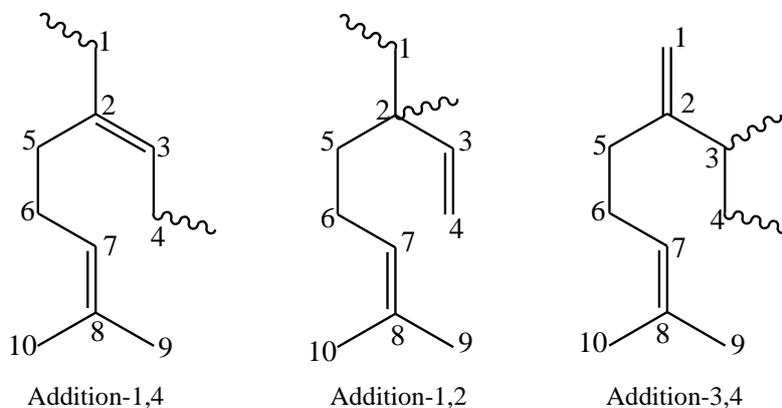


Schéma 1: Type d'insertion dans le polymyrcène : 1,4- ; 1,2- et 3,4-).

La terpolymérisation par voie anionique du Styène, Myrcène et Styène est initiée par le Butyllithium dans le benzène à température ambiante. La microstructure du bloc polymyrcène formé n'est pas déterminée par les auteurs [4].

Récemment, Visseaux et al ont réalisés la copolymérisation et la terpolymérisation coordinative par transfert de chaîne du Myrcène, Isoprène et Styène. La combinaison de $Cp^*La(BH_4)_2(THF)_2$ avec un dialkyle de magnésium et un trialkyle aluminium conduit à des copolymères poly(1,4-trans-myrcene-co-styrene), poly(1,4-trans-myrcene-co-1,4-trans-Isoprène) et un terpolymères poly(1,4-trans-myrcene-co-1,4-transIsoprène-co-styrene) [5]. Nous avons quant à nous avant cette même étude réalisée des essais avec des catalyseurs à base de Néodyme, et nous présenterons nos propres résultats à titre de comparaison.

Bo liu et al ont étudié également la copolymérisation du Myrcène avec de l'Isoprène par un catalyseur cationique β -diimidodisulfonate de lutetium (schéma 2 (A)) qui conduit à la formation d'un polymyrcène 3,4- isotactique [6]. Le changement du catalyseur par l'imino-phosphonamide de Lanthane (schéma 2 (B)) conduit quant à lui à un polymyrcène de stéréorégularité-1,4-trans élevée [7].

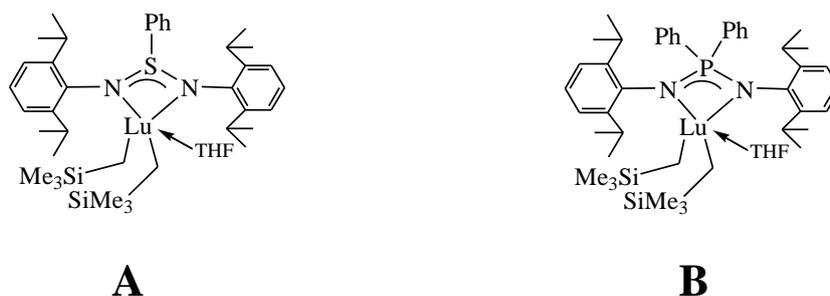
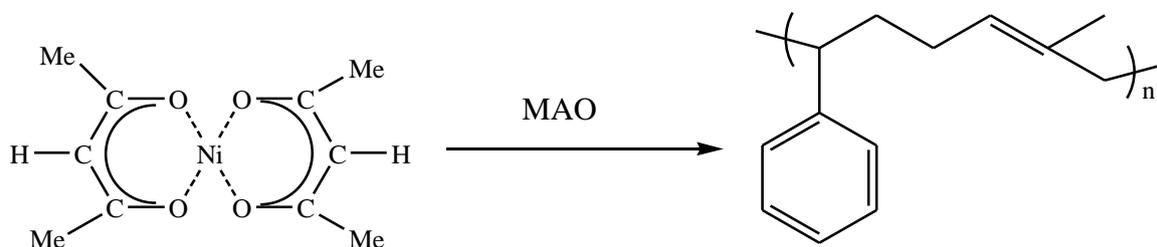


Schéma 2 : **A** : β -diimidosulfonate de Lutetium ; **B** : iminophosphonamide de Lanthane.

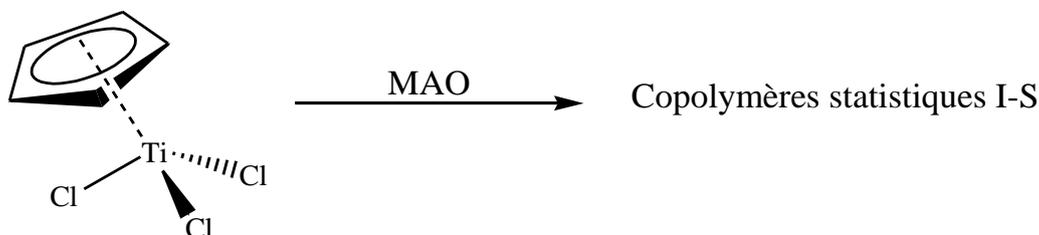
2- 2- Copolymérisation Styène-diène

L'introduction des groupes fonctionnels tels que le Styène dans le squelette des polydiènes a un intérêt dans plusieurs domaines d'applications. Les copolymères Styène-diène, généralement désignés sous le nom des caoutchoucs de Styène-Butadiène (SBR), ont été synthétisés par des voies radicalaires et anioniques conduisant à des matériaux avec une faible stéréorégularité. Le développement de la catalyse de métaux de transition conduit à une meilleure sélectivité [8]. Le poly[(1,4-cis-Butadiène)-Co-Styrène] est le plus largement étudié [9] certainement dû au prix faible du Butadiène par rapport aux autres diènes conjugués. L'Isoprène a été également employé comme monomère dans la copolymérisation avec le Styène. Cette copolymérisation est réalisée par réaction radicalaire en émulsion dans l'eau en utilisant le persulfate de Potassium comme initiateur [10]. Dix ans plus tard, La copolymérisation statistique anionique de l'Isoprène et du Styène a été étudié en utilisant des métaux Lithium et Sodium ainsi qu'un alkyllithium comme initiateurs [11]. Dans les années 90, la copolymérisation statistique coordinative de l'Isoprène et du Styène a été réalisée. Les complexes métalliques: trichlorures de terre rare [12], halocarboxylates [13], l'Acétylacétonate de Nickel [14] ou de Néodyme (équation 1) [15] et les héli-Titanocènes (équation 2) [16] ont été combinés à divers cocatalyseurs à base de Magnésium et d'aluminium. Ils sont développés à l'origine pour la polymérisation syndiotactique du Styène. Le squelette de polyisoprène résultant est cis-stéréorégulier [12, 14]. Il est important de noter que les propriétés physiques du polyisoprène-1,4-trans vulcanisé sont, sur plusieurs points tels que la dureté ou la résistance à l'abrasion, bien meilleures que celles du polyisoprène-1,4-cis [17, 18]. L'insertion des unités de Styène a pu être réalisée dans le polyéthylène en utilisant notamment des catalyseurs de type CGC (Constrained Geometry Catalyst) [19], et des insertions des unités ont été reportées pour les oléfines et les diènes non conjugués dans le polyisoprène [20], pour le Butadiène [21] et le Norbornène [22] dans le polyéthylène et en polymérisation par métathèse des diènes acycliques [23]. Récemment, il a

été montré que la combinaison de systèmes catalytiques : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ et $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ avec le cocatalyseur *n*Butyléthylmagnésium conduit à l'insertion d'une unité unique de Styène dans le poly(1,4-trans-Isoprène), le taux d'insertion du Styène est de 30% [24].



Equation 1 : Copolymérisation Isoprène-Styrène par $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

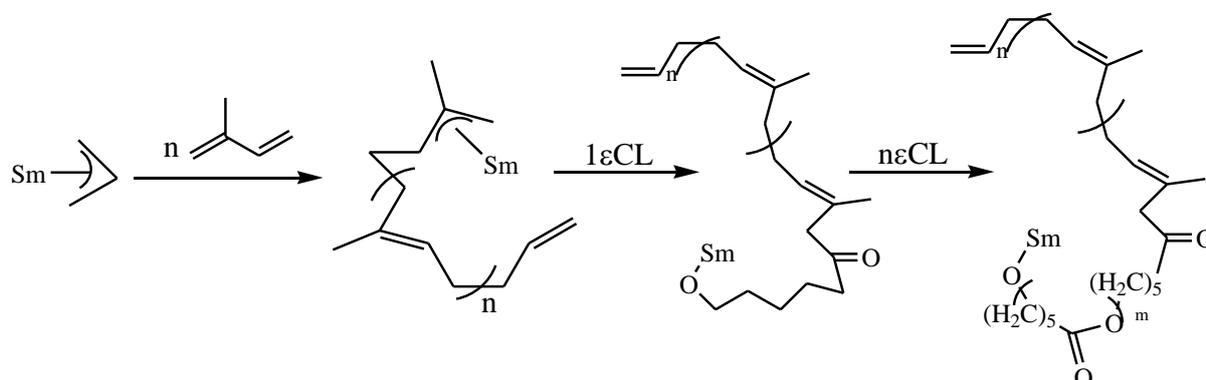


Equation 2 : Copolymérisation statistique de l'Isoprène et du Styène par les hémis-Titanocène.

2- 3- Copolymérisation diènes-monomères polaires

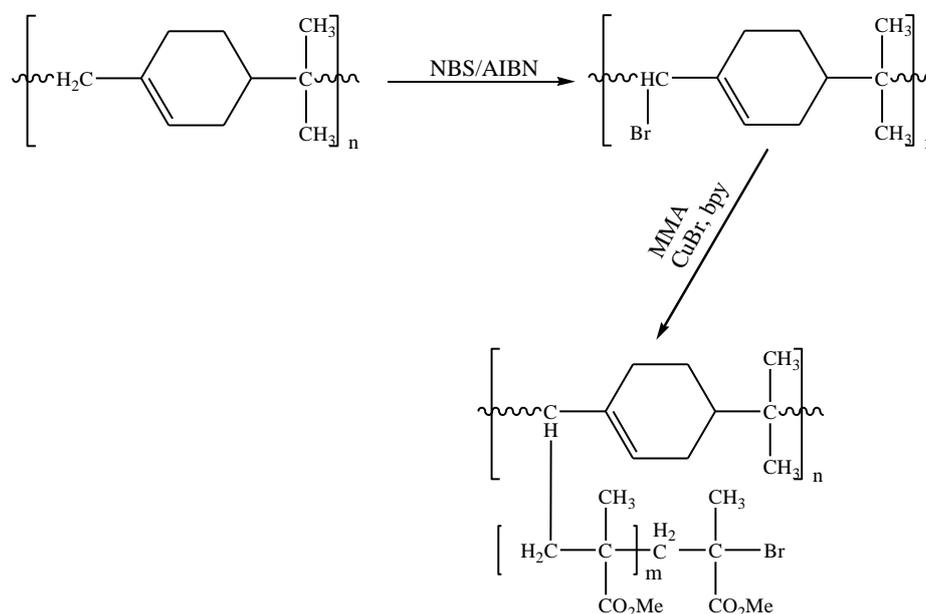
La copolymérisation des oléfines avec les monomères fonctionnalisés concerne plusieurs secteurs industriels : adhésifs, agents de teinture, compatibilisants et élastomères [25, 26]. Les copolymères fonctionnels obtenus peuvent être séquencés, résultant de la polymérisation successive de deux monomères différents [27, 28]. Une autre stratégie consiste dans la copolymérisation de l'oléfine avec un α,ω -diène qui, tout en changeant les propriétés mécaniques résultant de l'insertion du nouveau monomère, permet une fonctionnalisation ultérieure de l'instauration [29]. Un des buts les plus importants de la chimie des polyoléfines reste le bon contrôle de la copolymérisation statistique ou à bloc des oléfines avec des monomères polaires. Récemment la Copolymérisation du α -oléfines avec les monomères fonctionnels polaires en employant des Métallocènes du groupe IV a fait l'objet d'une revue [26], avec un intérêt pour les complexes de métal de transition [25, 30]. La première copolymérisation dibloc contrôlée des oléfines avec du méthacrylate de méthyle ou l' ϵ -caprolactone a été réalisée par un initiateur de lanthanide [28]. La copolymérisation de

l'Isoprène avec l' ϵ -Caprolactone par le système catalytique ansaSamarocène allyl à pression atmosphérique a conduit à un Polyisoprène-co-polycaprolactone (équation 3) [31].



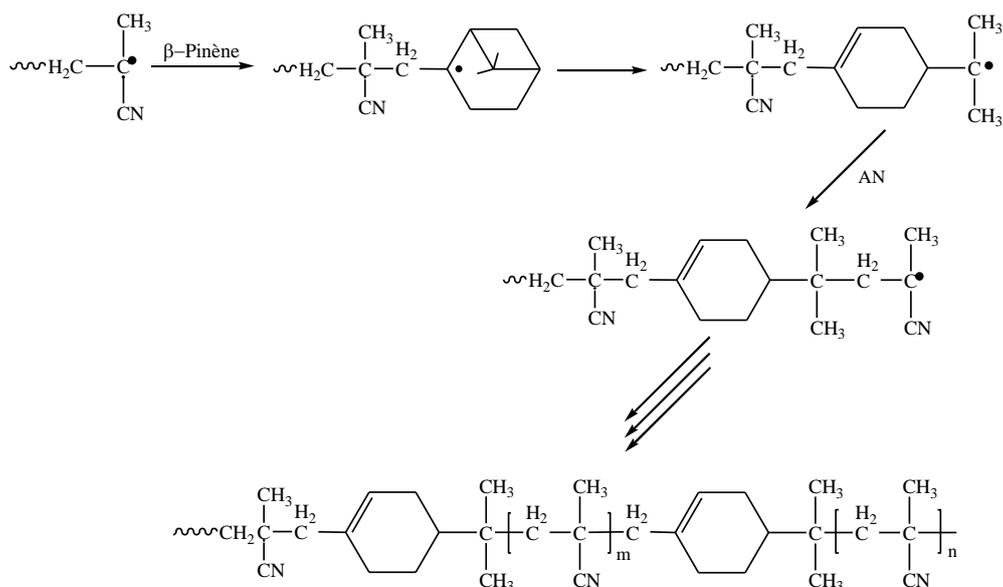
Equation 3 : Copolymérisation de l'Isoprène et de l' ϵ -Caprolactone par le système catalytique ansaSamarocène allyl.

La copolymérisation peut également concerner des monomères naturels. Par voie radicalaire contrôlée, la copolymérisation du β - Pinène et le MMA ou le Styrène (équation 4), ont donné des copolymères avec des masses molaires moyennes respectivement d'environ 11 600 et 25 400 (avec des PDI respectivement de 1,5 et de 1,7) [32].



Equation 4: Copolymérisation β -Pinène/MMA catalysé par l'AIBN.

De même la copolymérisation radicalaire du β -Pinène par de l'Acrylonitrile (AN) en présence d'AIBN conduit à un copolymère de faible rapport de M_w/M_n (1,6) ainsi que de faible M_n (7 200) (équation 5) [33].

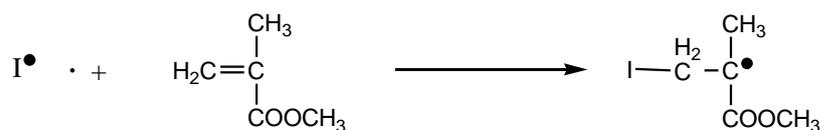


Equation 5: Copolymérisation β -Pinène/Acrylonitrile.

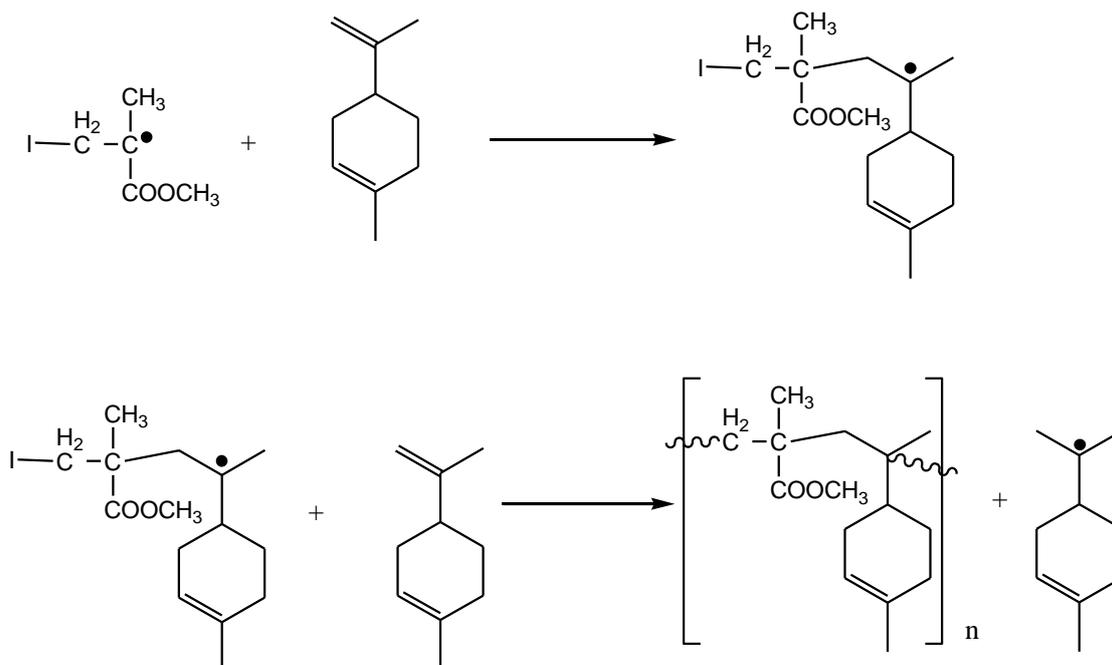
Quant au Limonène en présence de MMA [34, 35], AN [36], Styène [37] ou N - vinylpyrrolidone [38], il donne des copolymères alternés et le rapport de réactivité tend vers zéro (équation 6).

Plus récemment, des matériaux cristallins liquides basés sur des copolymères de Limonène-MMA modifié ont été décrits [39]. Des copolymères du Limonène et de l'anhydride maléique [40, 41] et les terpolymères combinant le Limonène avec l'Acrylate de méthyle (MA) et l'Acrylonitrile (AN) [42] ou avec le Styène et le MMA [43] ont été également rapportés.

Initiation



Propagation



Equation 6 : Copolymérisation radicalaire Limonène/MMA.

3- Copolymérisation Myrcène-Isoprène et Myrcène-Styrène

3- 1- Copolymérisation statistique Myrcène-Isoprène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$

Les Trisborohydrures de lanthanide $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ sont considérés comme des composés alternatifs aux trichlorures de lanthanide dans les synthèses organométalliques [44]. Ces composés sont utilisés dans la polymérisation des monomères polaires [45] et apolaires [46]. Visseaux et al ont montré que l'association de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ avec le co-catalyseur MgR_2 conduit à la polymérisation des diènes conjuguées comme l'Isoprène [47], le Styène [48] et le Myrcène [49]. Notre intérêt s'est focalisé sur la copolymérisation statistique du Myrcène avec l'Isoprène, les résultats de cette copolymérisation conduite avec le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$ sont représentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Résultats de copolymérisation Myrcène/Isoprène par un Trisborohydrure de lanthanide en présence de dialkylmagnésium.

Entré ^a	Myrcène/Isoprène	Rendement (%)	PDI ^b	Mycènes dans le copolymère (%) ^c
1	100/0	84	1,40	100
2	90/10	84	1,54	72
3	80/20	83	1,48	67
4	70/30	88	1,44	nd
5	60/40	86	1,43	47
6	50/50	90	nd	42
7	40/60	83	1,54	26
8	30/70	85	1,50	nd
9	20/80	86	1,39	17
10	10/90	84	1,63	15

[a] [Nd]/[Mg]= 1équivalent, $V_{Toluène}=1mL$, $T^{\circ}=70^{\circ}C$, $t=2h$;

[b] Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique ;

[c] Déterminé par RMN ¹³C.

La copolymérisation du Myrcène avec l'Isoprène par le système catalytique de Trisborohydrure de Néodyme combiné avec le n-Butyléthylmagnésium conduit à un copolymère avec un rendement quantitatif qui varie faiblement avec l'augmentation de la quantité de l'Isoprène. La chromatographie d'exclusion stérique montre une courbe monomodale (Figure 1) (disparition de l'épaule double présente dans le homopolymyrcène) ce qui prouve qu'il n'y a pas de formation de l'un ou l'autre des homopolymères dans le milieu. Les valeurs des indices de polydispersité sont inférieurs à 2 ce qui va dans le sens d'une unicité du site actif. Le taux d'insertion de l'Isoprène augmente quand on augmente sa proportion. L'analyse du spectre RMN ¹H ne permet pas de donner des résultats exploitables car les pics des deux polymères ont les mêmes déplacements chimiques. La RMN ¹³C du copolymère (Figure 2) montre la présence d'un signal à $\delta = 16,08$ ppm qui caractérise le CH₃ du trans-polyisoprène et d'un signal à $\delta = 131,46$ ppm qui correspond au C₂ du trans-polymyrcène. L'addition de l'Isoprène en quantité importante dans le milieu réactionnel n'a pas perturbé la stéréorégularité-1,4-trans du polymyrcène de même la présence du Myrcène en quantité importante n'a pas perturbé la stéréorégularité-1,4-trans du polyisoprène. Le taux de trans-stéréorégularité du polymyrcène reste supérieur à 90,8%, avec quelques pourcents de

cis, et de défauts 3,4 ce qui était déjà observé pour l'homopolymérisation du polymyrène (expérience 1).

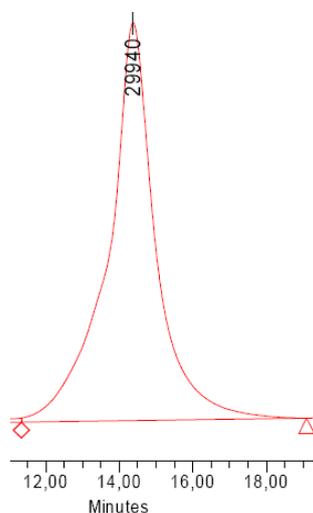


Figure 1: Chromatogramme du copolymère statistique Myrcène-Isoprène (expérience 5).

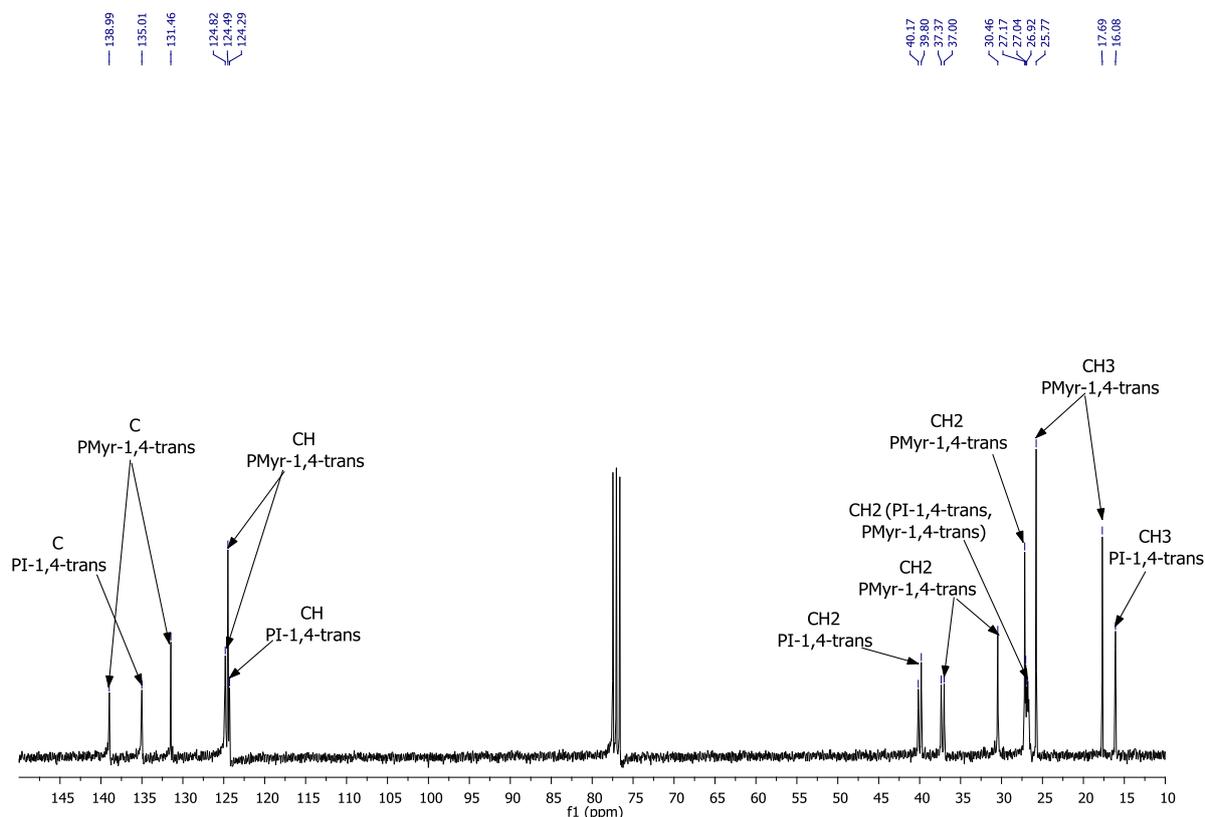


Figure 2 : RMN ^{13}C du copolymère statistique Myrcène-Isoprène (expérience 5).

La microstructure du polymère est établie par l'assignation des signaux du spectre RMN ^{13}C (Figure 2). La présence du signal à 37,5 ppm montre que la stéréochimie du polymyrène

est 1,4-trans au cours de la copolymérisation des deux monomères. La nature du copolymère est déterminée par la présence de nouveaux signaux dans le spectre RMN¹³C (Figure 3) qui indique l'enchaînement Myrcène-Isoprène. En effet, les signaux à $\delta = 37$ ppm et $\delta = 40,17$ ppm correspondent respectivement au C_{1'} du poly(1,4-trans-Myrcène) et C_{d'} du poly(1,4-trans-Isoprène) pour les enchaînements Myrcène-Isoprène (schéma 3). L'augmentation de la quantité d'Isoprène au départ engendre une croissance de son taux d'insertion dans le copolymère qui varie de 28% à 85% passant par une valeur de 58% pour le rapport 50/50 de Myrcène/Isoprène.

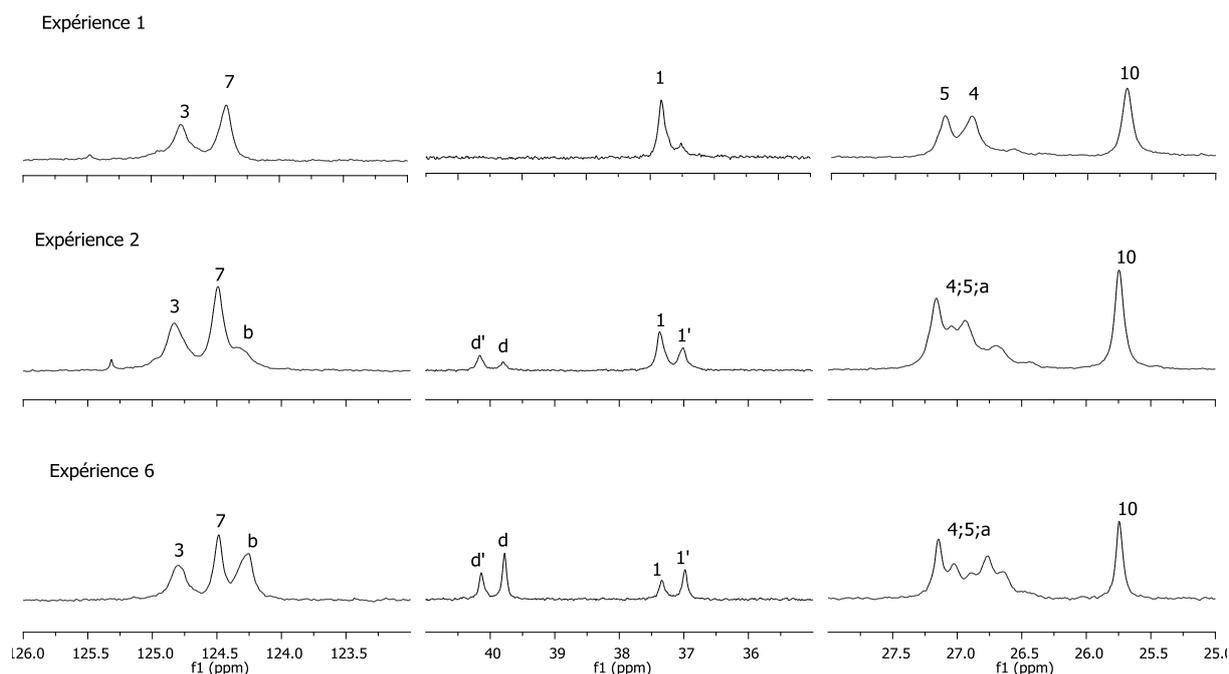


Figure 3 : Spectres des RMN¹³C : d'un polymyrcène (expérience 1) et d'un copolymère Myrcène-Isoprène (expériences 2 et 6)- Zones : (25 à 28 ppm), (35 à 41ppm) et (123 à 126).

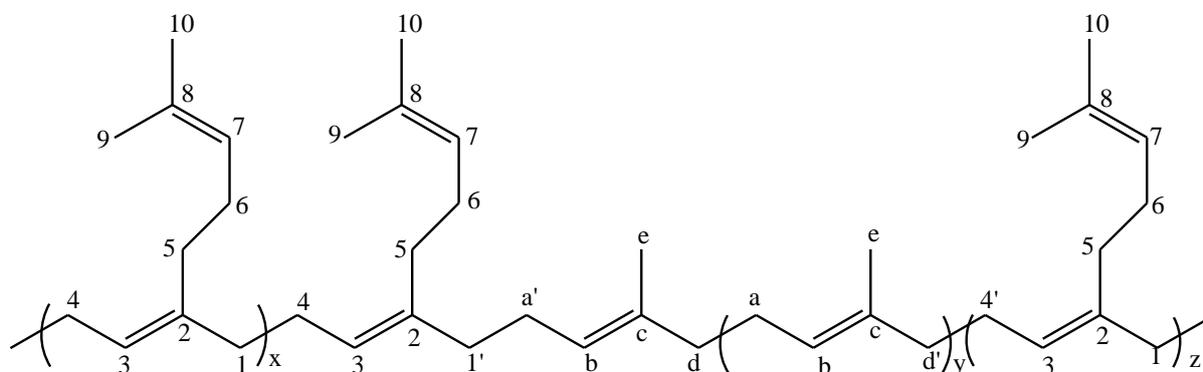


Schéma 3 : Microstructure du copolymère Myrcène-Isoprène obtenu par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/BEM$.

3- 2- Copolymérisation statistique du Myrcène-Styrène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$

Nous avons vu dans la partie précédente que le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ associé avec n-Buthyléthylmagnesium est très efficace en polymérisation du Myrcène. Nous savons que ce système catalytique est également efficace en polymérisation du Styène qui est quantitative en quelques heures [48]. Les masses molaires données par chromatographie d'exclusion stérique correspondent aux masses molaires calculées quand on prend deux chaînes en croissance de polystyrène par Néodyme. Le polymère obtenu est un polystyrène atactique. Pour ces différentes raisons nous avons étudié la copolymérisation statistique Myrcène-Styrène par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$, et les résultats sont représentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Résultats de copolymérisation statistique Myrcène/Styrène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$.

entré ^a	Myrcène/Styrène	Rendement (%)	PDI ^b	Myrcène (%) ^c
11	100/0	84	1,40	100
12	90/10	75	1,61	96,89
13	80/20	68	1,77	95,23
14	70/30	65	1,61	94,51
15	60/40	63	1,77	93,27
16	50/50	61	1,46	89,28
17	40/60	50	1,59	88,60
18	30/70	43	1,86	84,31
19	20/80	37	1,86	83,70
20	10/90	30	1,86	nd

[a] $[\text{Nd}]/[\text{Mg}] = 1 \text{ équivalent}$, $V_{\text{Toluène}} = 1 \text{ mL}$, $T^\circ = 70^\circ \text{C}$;

[b] Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique ;

[c] Déterminé par RMN ¹H.

Les résultats trouvés montrent que le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ permet également la copolymérisation statistique Myrcène-Styrène. L'augmentation de la quantité initiale du Styène dans le milieu réactionnel conduit à la diminution du rendement de la copolymérisation, ainsi que la diminution des masses molaires. Il est donc normal de voir les masses diminuer lorsqu'on introduit moins de Myrcène dans le milieu de polymérisation. L'analyse des copolymères obtenus dans les expériences 12 et 13 par

chromatographie d'exclusion stérique montre une courbe monomodale avec un épaulement pour une valeur double du poids moléculaire (Figure 4(A)) qui correspond à un couplage possible de deux chaînes en croissance. L'augmentation de la quantité du Styrène (expériences de 14 à 20) conduit à une distribution monomodale et aussi à un élargissement de la courbe (Figure 4 (B et C)) mais les indices de polydispersité restent inférieurs à 2 ce qui confirme qu'il n'y a pas de formation de l'un ou l'autre des homopolymères. L'analyse par RMN ^{13}C des copolymères montre la présence toujours d'un signal à 37,74 ppm qui correspond au C_1 d'un poly(1,4-trans-Myrcène) ce qui explique que l'augmentation de la quantité du Styrène n'a pas d'influence sur la stéréorégularité du squelette polydiénique, on peut penser alors que le phénomène de back-biting n'a pas lieu qui permet la formation d'un polymyrcène de sélectivité-1,4-cis, où la double liaison de l'avant dernière unité de monomère vient se coordonner au centre métallique [50] (schéma 4). Comme déjà observé pour l'homopolymérisation (expérience 11), la trans-stéréorégularité reste supérieure à 90,8%, avec un faible pourcentage de cis et de défauts 3,4. La présence de nouveaux signaux en RMN ^{13}C permet de déterminer la microstructure du copolymère statistique Myrcène-Styrène.

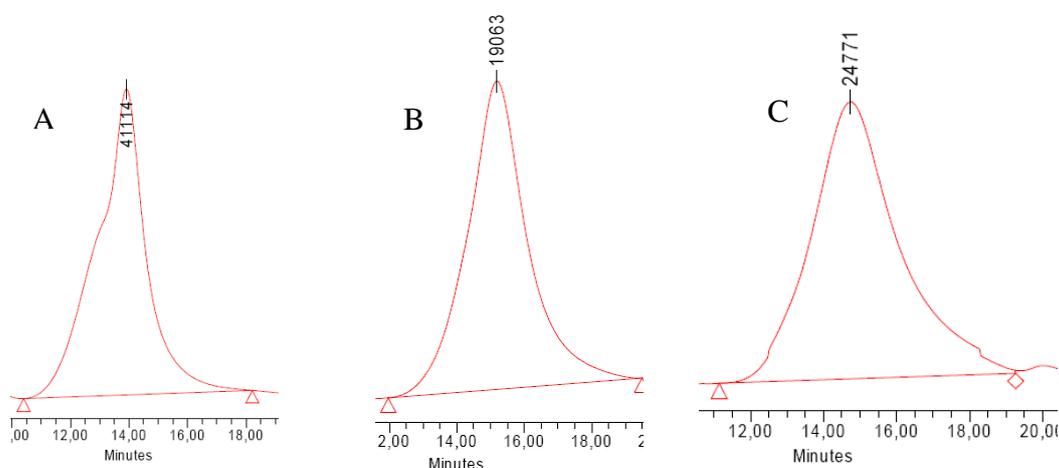


Figure 4: Chromatogrammes des copolymères statistiques : **A** : Expérience 13
B : Expérience 16 et **C** : Expérience 20.

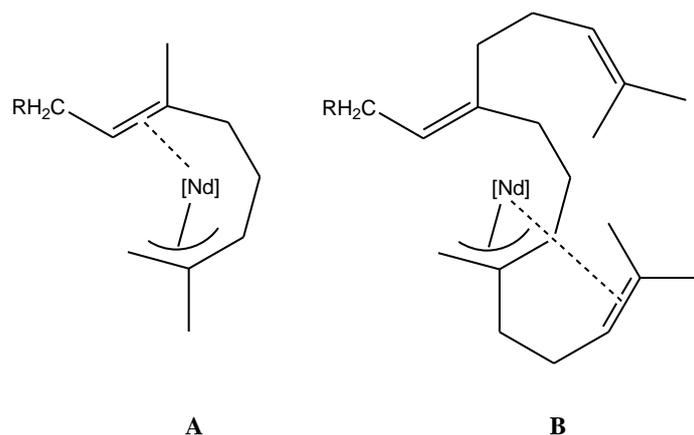


Schéma 4 : Mécanisme de coordination de type back-biting (**A** : Isoprène; **B** : Myrcène).

L'analyse RMN ^1H du copolymère (Figure 5) montre la présence des signaux qui correspondent au polymyrcène-1,4-trans et aux protons aromatiques du Styène avec d'autres signaux supplémentaires. L'intensité du signal à $\delta = 5,12$ ppm augmente avec l'augmentation de la quantité du Styène (Figure 6). Cela est dû aux protons oléfiniques des unités Myrcène qui sont voisines d'unité Styène. Chaque unité Styène est entourée par au moins une unité Myrcène de chaque côté (schéma 5). Dans les spectres de RMN ^{13}C , on trouve les dix signaux qui caractérisent un polymyrcène-1,4-trans (18,04 ; 26,10 ; 27 ; 27,52 ; 30,83 ; 37,74 ; 124,84 ; 125,20 ; 131,78 ; 139,54 en ppm) (Figure 7), tandis que les signaux des groupes phényles des unités Styène insérées sont observés vers 126 ppm à 128 ppm. L'assignation du spectre RMN ^{13}C est effectuée par comparaison avec les résultats obtenus par Visseaux et al [5].

La présence d'un signal à 146,03 ppm correspond au carbone ipso du Styène (Figure 14) et est caractéristique d'un environnement spécifique, comme par exemple dans le copolymère poly(éthylène-Styène) [51] ou dans les polystyrènes isotactique (triades) et syndiotactique (triades) [52]. Sa présence prouve que le Styène est monoinséré entre les blocs de polymyrcène. Ce type de monoinsertion d'unités co-monomère demeure assez peu courant dans le cas des polydiènes [53, 54, 55]. Ce résultat est confirmé par l'absence de signaux de polystyrène autour de 40 ppm. Le squelette carboné de polymyrcène montre la présence de trois signaux pour chaque carbone (Figures 8 et 9). Le signal principal du C correspond au polymyrcène, les signaux du C' et C'' sont attribués aux enchainements du Myrcène-Styène ceci peut être dû à la présence simultanée des modes de polymérisation 1,4- et 4,1- des diènes conjugués (schéma 5) qui conduit aux modes d'insertion primaire et secondaire du Styène. Ce résultat a été observé pour les copolymères poly(Isoprène-co-Styène) obtenus par le même système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ [24].

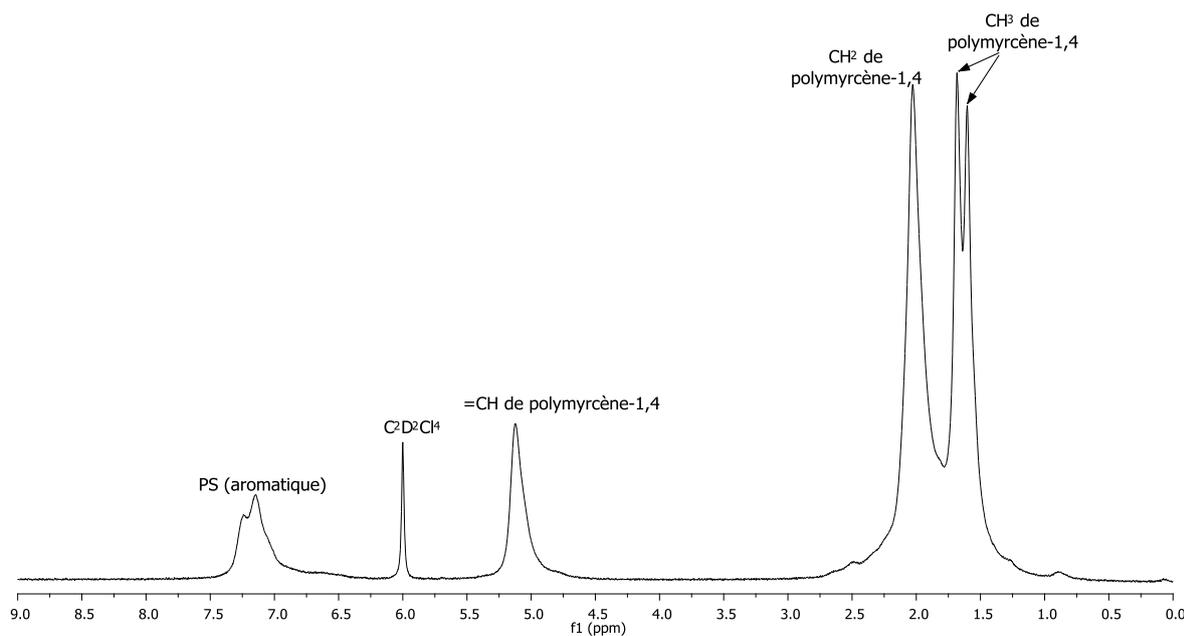


Figure 5 : Spectre RMN ^1H du copolymère Myrcène-Styrène (expérience 19).

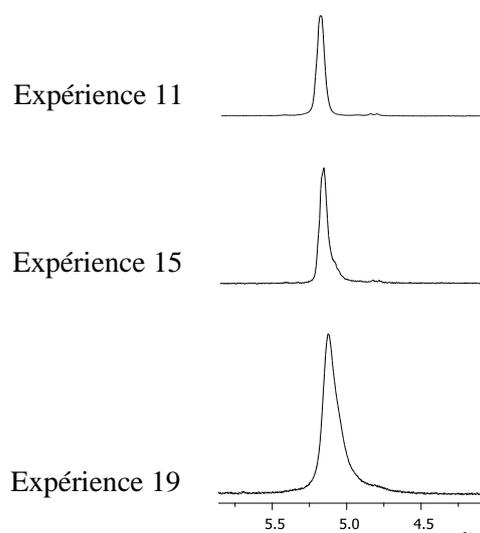
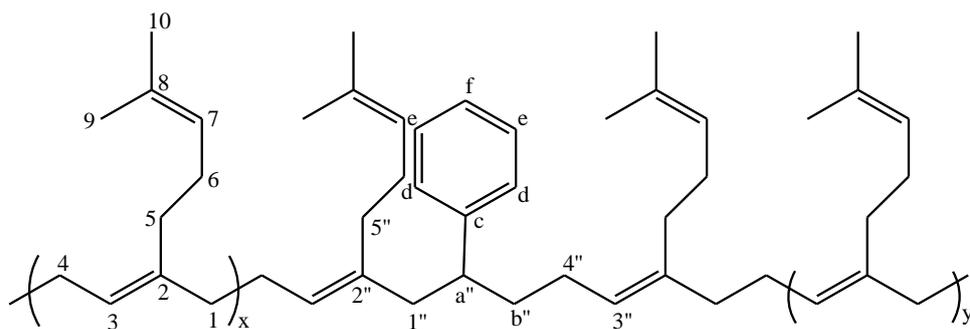


Figure 6 : Spectres de RMN ^1H : d'un polymyrcène (expérience 11) et d'un copolymère Myrcène-Styrène (expériences 15 et 19)- Zones : (4,1 à 5,8 ppm).

Insertion suite à
une croissance 1,4-



Insertion suite à
une croissance 4,1-

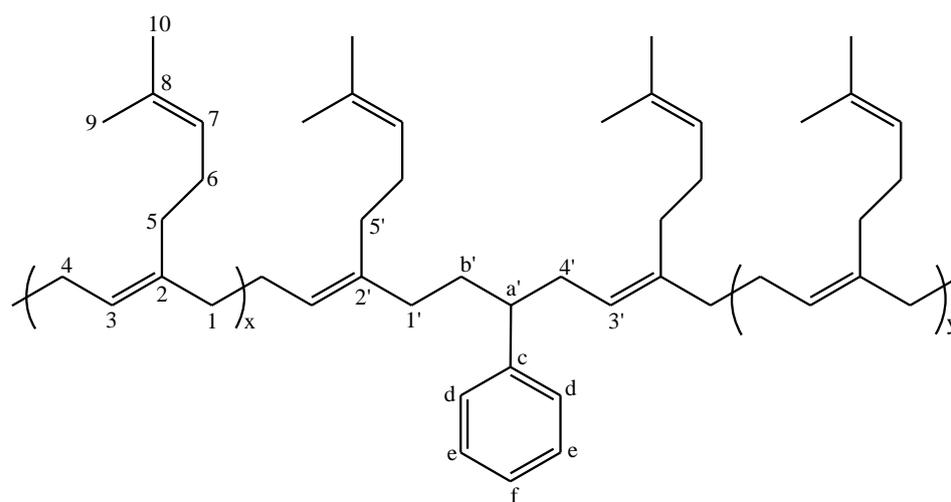


Schéma 5 : Microstructure du copolymère Myrcène-Styrène obtenu par
 $Nd(BH_4)_3(THF)_3/BEM$ (expérience 15).

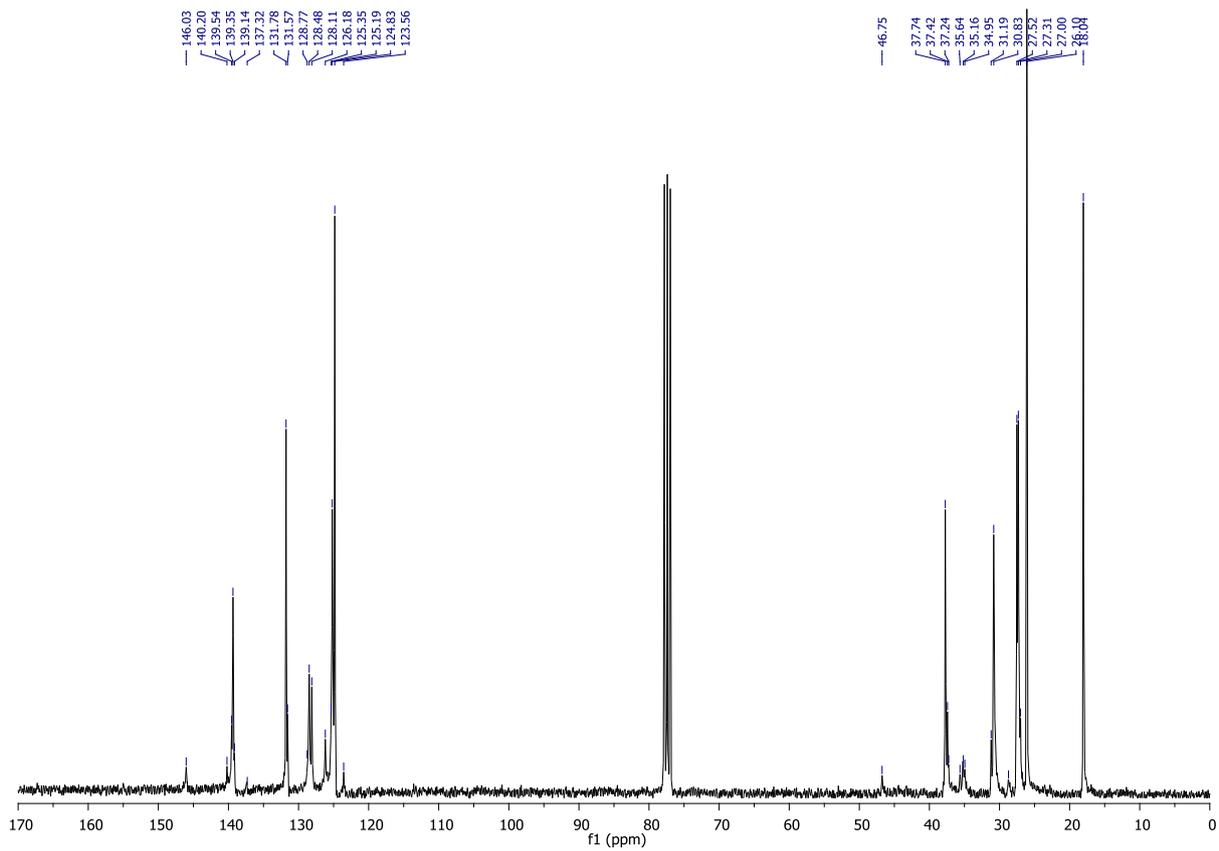


Figure 7 : Spectre RMN ^{13}C du copolymère statistique Myrcène-Styrène (expérience 15).

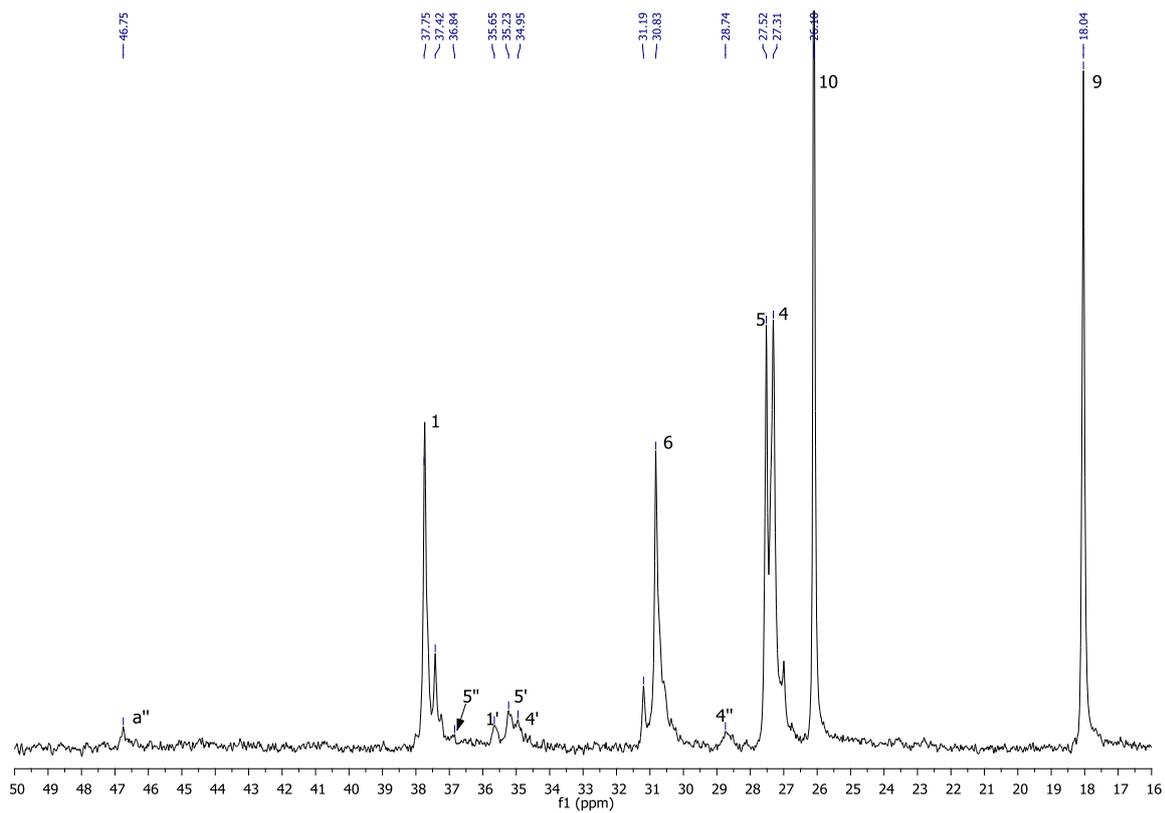


Figure 8 : Spectre RMN ^{13}C du copolymère Myrcène-Styrène (expérience 15)- zone ($\delta=16\text{ ppm}$ à $\delta=50\text{ ppm}$).

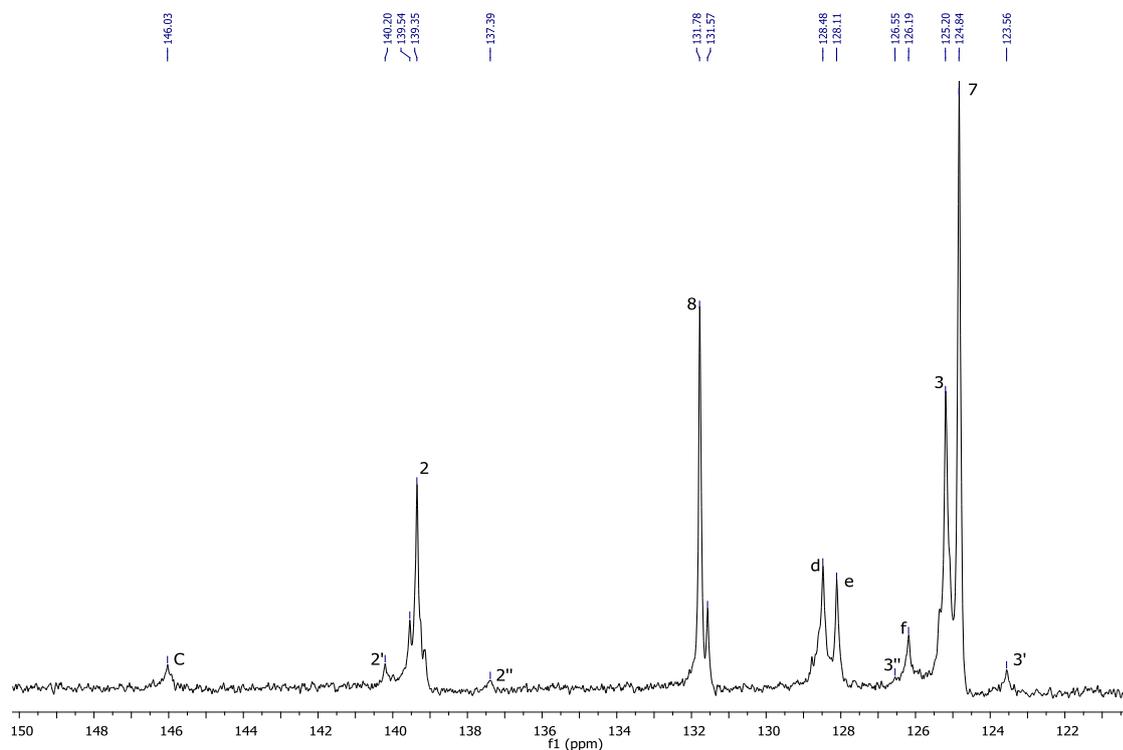


Figure 9: Spectre RMN¹³C du copolymère Myrcène-Styrène (expérience 15)-zone ($\delta=120$ ppm à $\delta=150$ ppm).

3- 3- Copolymérisation à bloc Myrcène-Styrène par Nd(BH₄)₃(THF)₃/ MgR₂

La combinaison de Trisborohydrure de Néodyme Nd(BH₄)₃(THF)₃ avec le *n*-Buthyléthylmagnesium permet l'homopolymérisation [48, 49] et la copolymérisation alternée du Myrcène-Styrène. La stéréochimie du polymyrcène est 1,4-trans au cours de la copolymérisation des deux monomères. Nous avons testé la copolymérisation à bloc du Myrcène-Styrène par le même système catalytique. La croissance du premier bloc du Myrcène a été réalisée dans le Toluène à 70°C pendant 2h, auquel on ajoute le Styène. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.

Tableau 3: copolymérisation à bloc Myrcène-Styrène par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/MgR_2$.

Entrée	Temps (h)	Rendement (%)	PDI ^c	Myrcène(%) ^d
21 ^a	2	84	1,4	100
22 ^b	2	63	1,77	93,27
23 ^e	2	81	1,36	nd
24 ^e	4	83	1,51	nd
25 ^e	11	80	1,55	97,84

[a] polymérisation du Myrcène : $[Nd]/[Mg]=1\text{éq}$, $[Myrcène]/[Nd]=300\text{éq}$, $T^\circ=70^\circ\text{C}$.

[b] polymérisation statistique Myrcène-Styrène (expérience 15) ;

[c] Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique ;

[d] Déterminé par RMN ;

[e] $[Myrcène]/[Nd]=300\text{éq}$, $[Nd]/[Mg]=1,5\text{éq}$.

La polymérisation à bloc Myrcène-Styrène est réalisée en deux étapes, la première étape consiste à polymériser le Myrcène dans les mêmes conditions que le chapitre 2 (rapport $[Myrcène]/[Nd] = 300\text{éq}$, $T^\circ = 70^\circ\text{C}$ et temps = 2h). Dans la deuxième étape on ajoute le Styrene en maintenant la réaction à 70°C .

L'analyse des polymères (expériences 23, 24 et 25) par chromatographie d'exclusion stérique (CES) montre une distribution monomodale avec l'absence d'épaulement observé en homopolymérisation du Myrcène et un faible élargissement de la courbe obtenue par CES (Figure 10). Les indices de polydispersité restent inférieurs à 2 ce qui est un argument indiquant qu'il n'y a pas des homopolymères dans le milieu.

La comparaison entre la RMN ^1H du polymère avant et après l'ajout du Styrene (Figures 11 et 12) montre la présence d'un signal à $\delta = 6,5$ ppm qui correspond aux protons aromatiques du Styrene et un signal à $\delta = 4,2$ ppm qui correspond aux $=\text{CH}$ du 3,4-polymyrcène. Le taux d'insertion du Styrene dans le polymyrcène est environ 2% (expérience 15), qui est déterminé par la déconvolution des signaux aromatique et des signaux de $=\text{CH}$ de polymyrcène.

L'analyse par RMN ^{13}C (Figures 14 et 16) montre la présence des signaux qui caractérisent un polymyrcène-1,4-trans (17,70 ; 25,77 ; 26,96 ; 27,18 ; 30,48 ; 37,39 ; 124,50 ; 124,87 ; 131,43 ; 138,99 en ppm) et des signaux des groupes phényles des unités insérées de Styrene qui sont observés à 128,28 ppm. L'assignation du spectre RMN ^{13}C est effectuée par

comparaison avec les résultats obtenus pour le copolymère statistique (expérience 22). On note aussi la présence du carbone ipso du phényle de Styène vers 146 ppm (Figure 15).

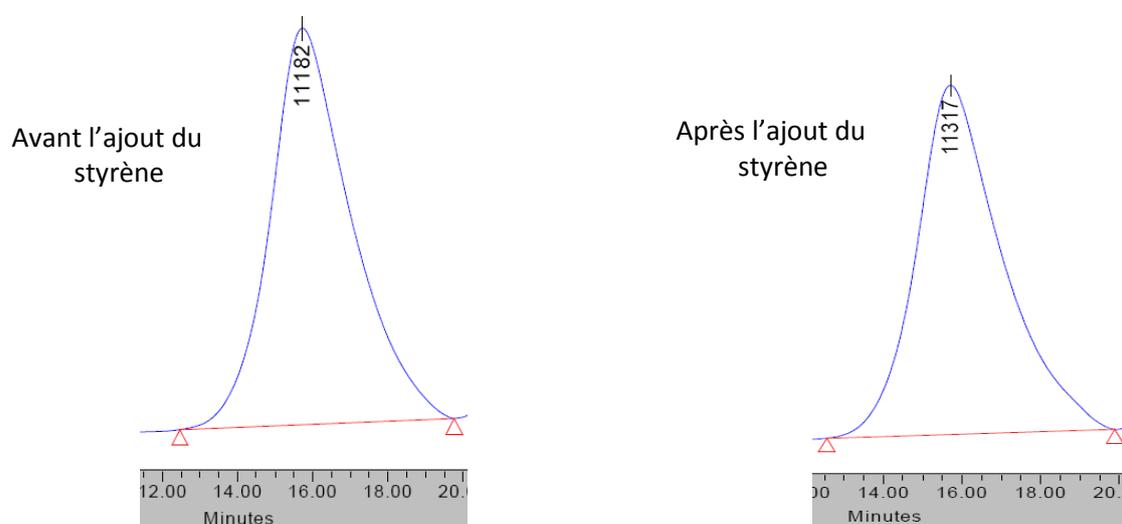


Figure 10: Chromatogrammes (expérience 25).

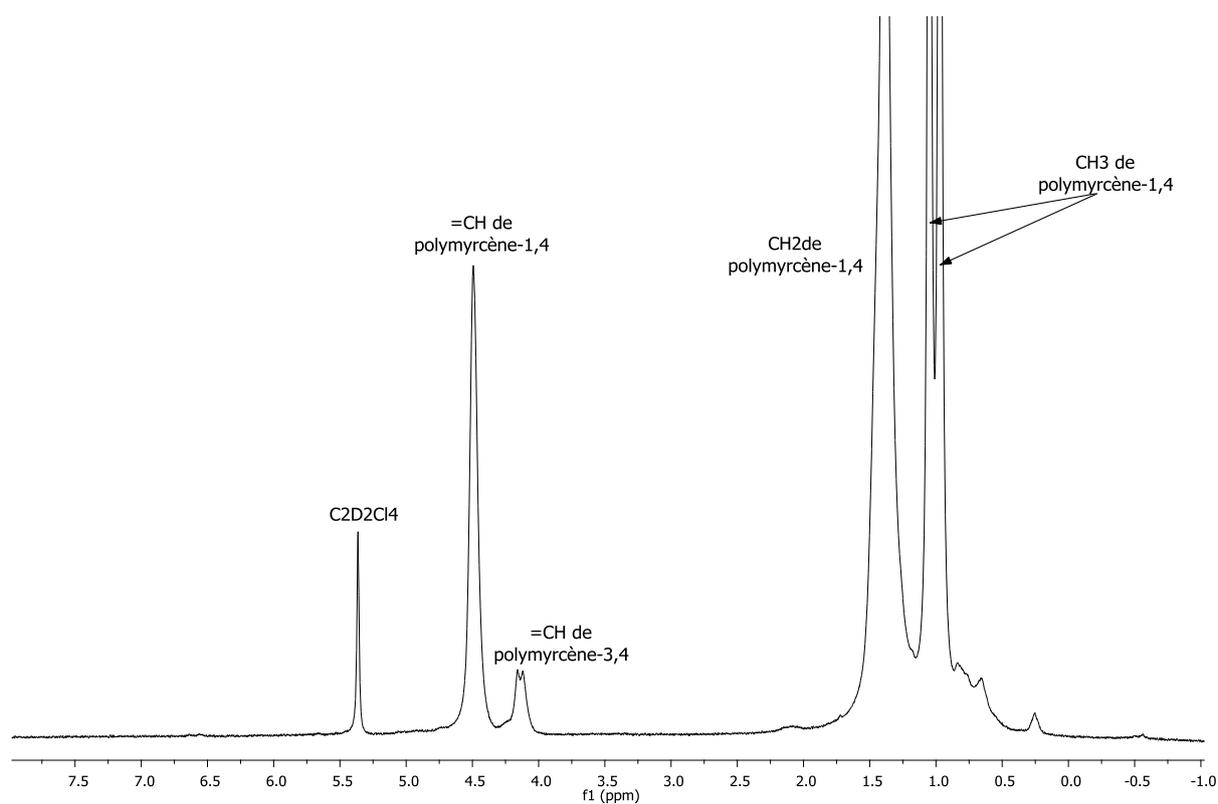


Figure 11: RMN 1H du polymyrcène (avant l'ajout du Styrène) (expérience 25).

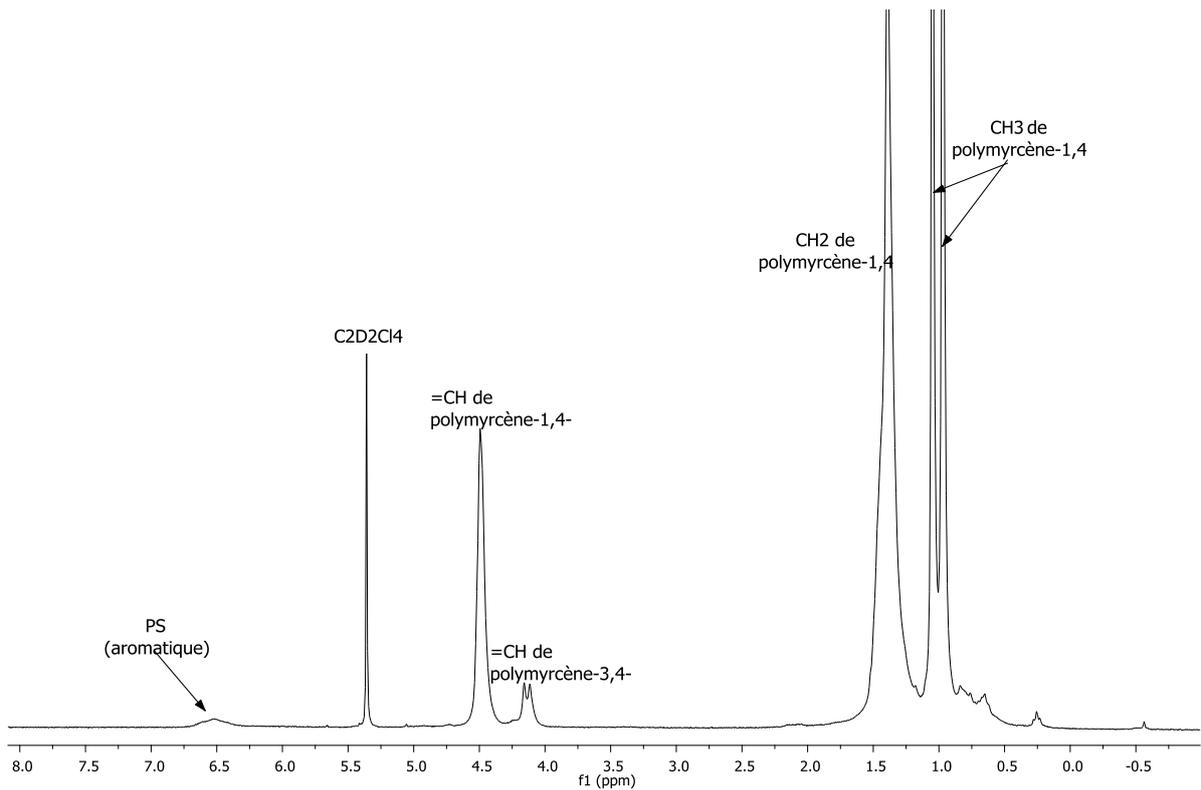


Figure 12 : RMN ^1H du copolymère Myrcène-Styrène (après l'ajout du Styrène) (expérience 25).

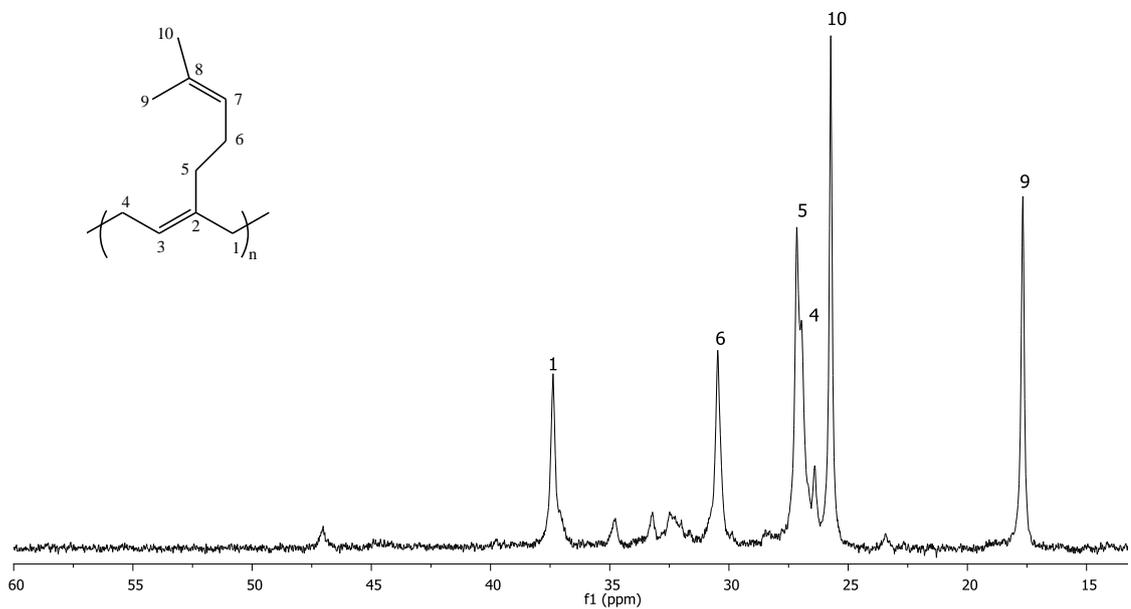


Figure 13: RMN ^{13}C du polymère de l'expérience 25 avant l'ajout du Styrène-zone (10 à 60 ppm).

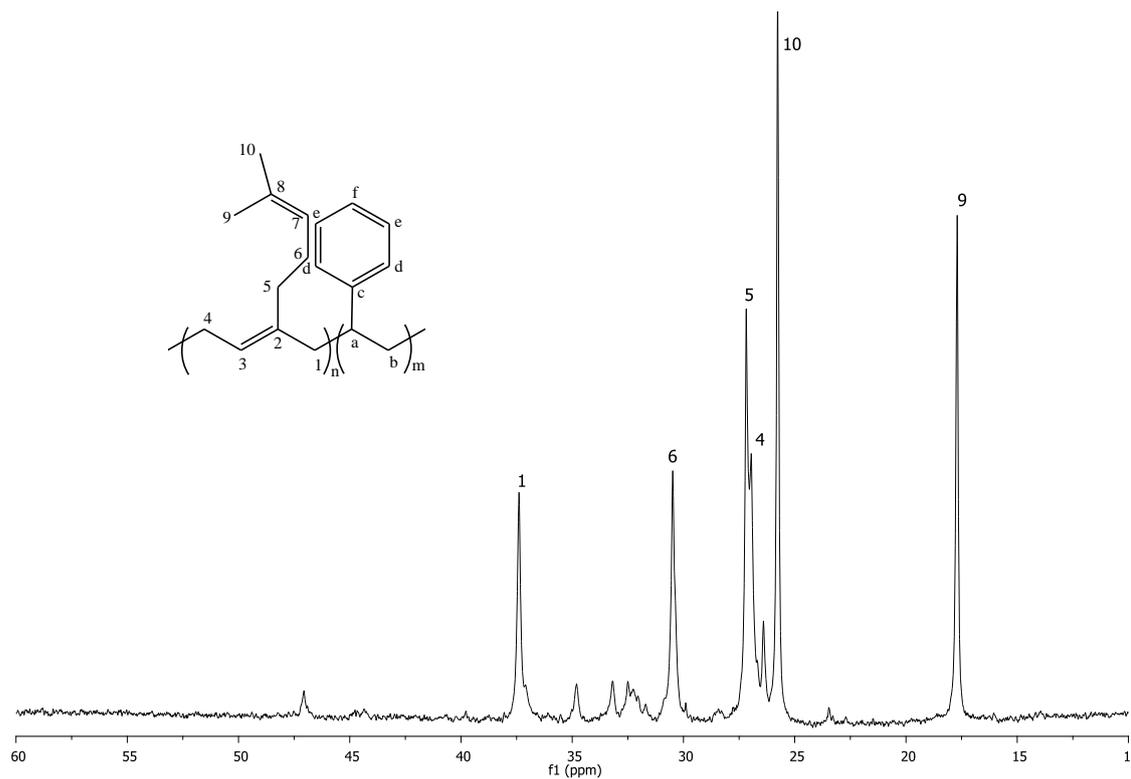


Figure 14: RMN ^{13}C du polymère de l'expérience 25 après l'ajout du Styrène-zone (10 à 60 ppm).

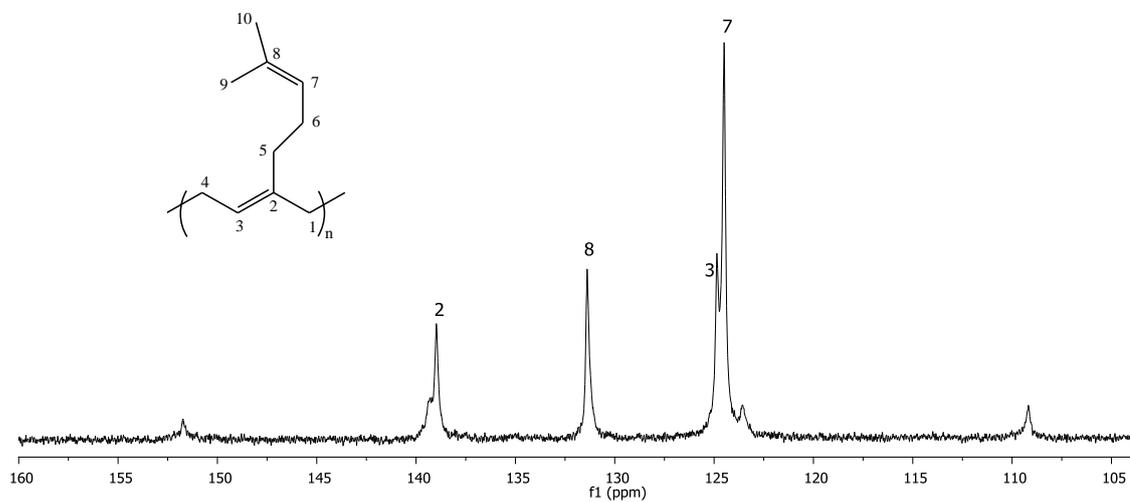


Figure 15: RMN ^{13}C du polymère de l'expérience 25 avant l'ajout du Styrène-zone (100 à 160 ppm).

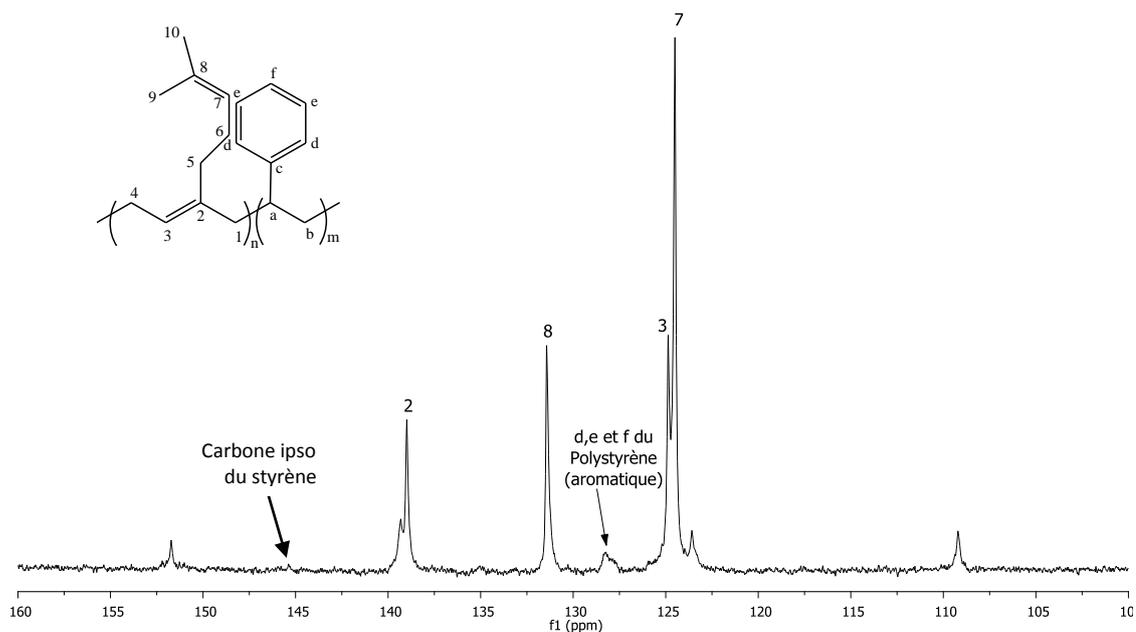


Figure 16: RMN ^{13}C du polymère de l'expérience 25 après l'ajout du Styrène-zone (100 à 160 ppm).

3- 4- Conclusion

Le système catalytique à base de Trisborohydrure de lanthanide est efficace pour la copolymérisation alternée Myrcène-Isoprène. Le rendement est quantitatif après 2h de réaction. La stéréorégularité-1,4-trans n'est pas perturbée ni par l'augmentation de la quantité de l'Isoprène dans le milieu ni par la présence du Myrcène même en quantité importante. Une distribution monomodale est observée, ce qui explique qu'il n'y a pas de formation de l'un ou l'autre des homopolymères.

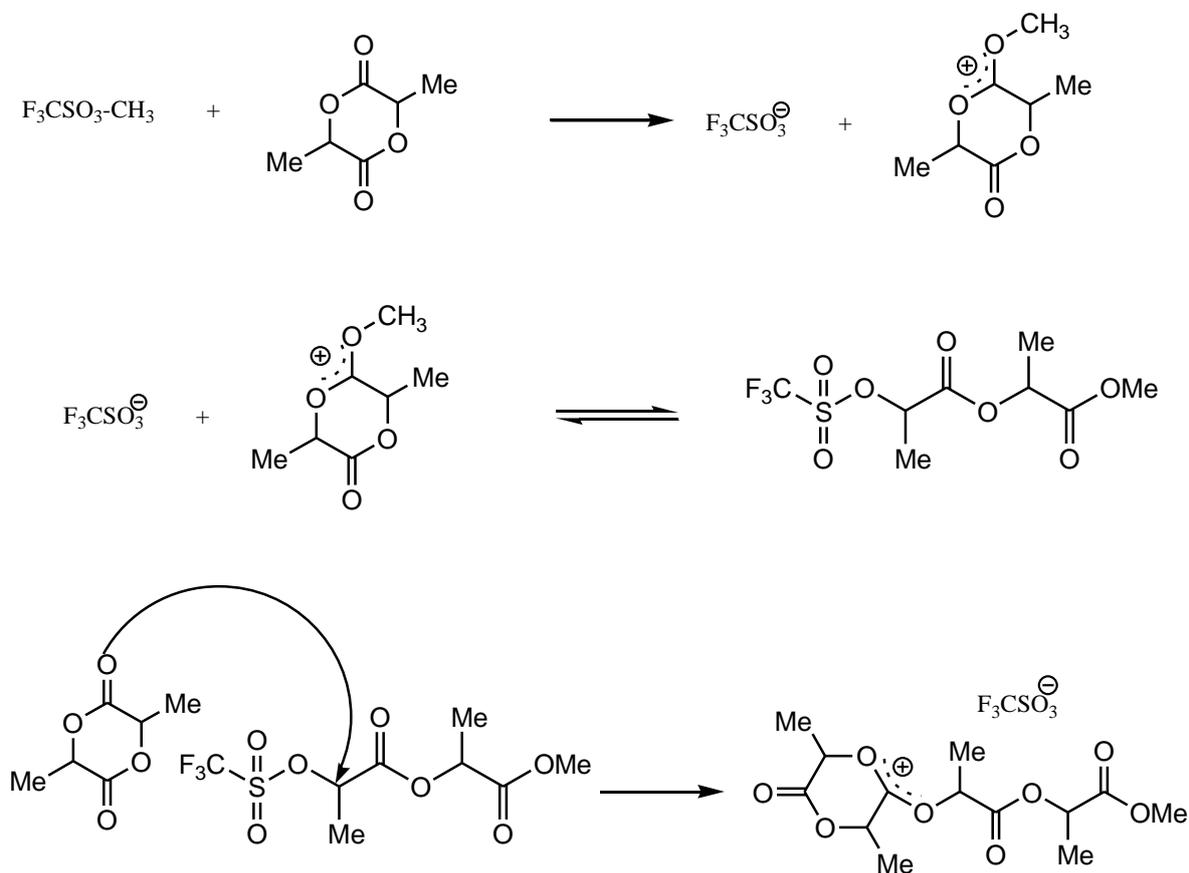
Le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ combiné avec le MgR_2 permet la copolymérisation statistique du Myrcène-Styrène en quelque heures de réaction. L'augmentation de la quantité du Styrène dans le milieu n'a pas perturbée la stéréorégularité-1,4-trans du polymyrcène dans le copolymère. Une distribution monomodale plus large de la courbe, obtenue par chromatographie d'exclusion stérique, est observée. Les indices de polydispersité restent inférieurs à 2 ce qui va dans le sens de l'absence d'homopolymérisation du Myrcène ou du Styrène.

La copolymérisation à bloc du Myrcène et du Styrène par le système catalytique à base de Néodyme conduit à un copolymère qui contient 2% du Styrène. Le rendement est moins quantitatif (2% de Styrène) et la stéréorégularité du polymyrcène dans le copolymère est 1,4-

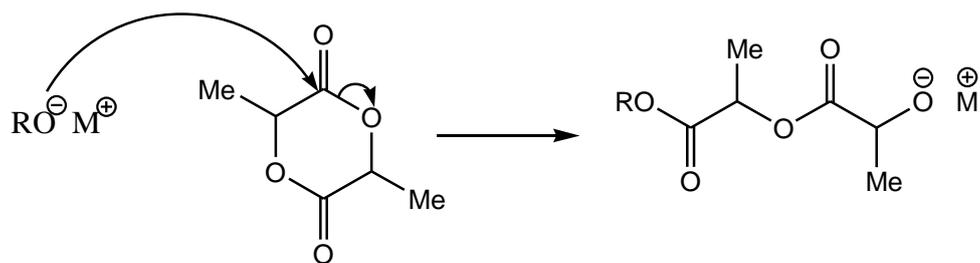
trans. La chromatographie d'exclusion stérique montre une courbe monomodale avec des PDI inférieure à 2, on en déduit donc qu'il n'y a pas de formation ni d'homopolymyrène ou d'homopolystyrène dans le milieu.

4- Copolymérisation à bloc Myrcène-Lactide

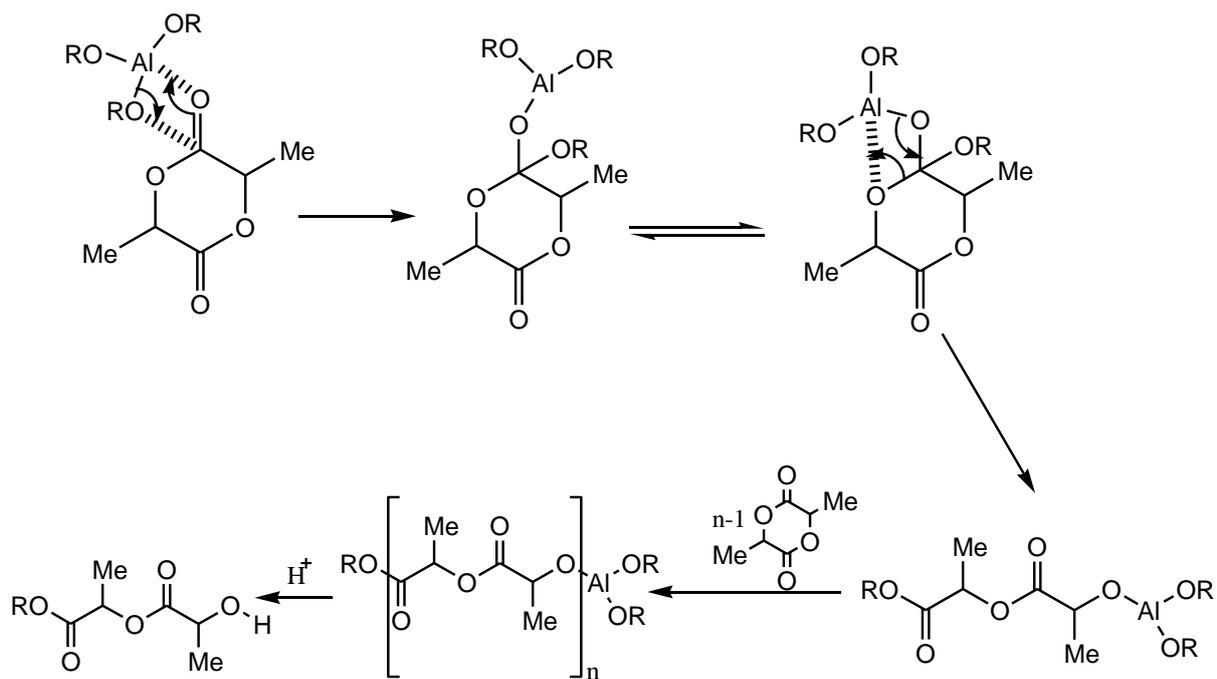
Le polylactide est un polymère biodégradable utilisé dans différents domaines comme en chirurgie où les sutures [56] sont réalisées avec des polymères biodégradables qui sont décomposés par réaction avec l'eau ou sous l'action d'enzymes. Le polylactide est synthétisé à partir du Lactide par ouverture du cycle qui peut s'effectuer selon différents mécanismes (cationique [57, 58] (équation 7), anionique [59, 60] (équation 8), coordination [61, 62] (équation 9). La stéréochimie du polylactide est un facteur important qui affecte les propriétés mécaniques et biodégradables de ce polymère.



Equation 7 : Mécanisme de la polymérisation cationique du Lactide.



Equation 8 : Mécanisme d'amorçage anionique du Lactide.



Equation 9 : Mécanisme de la polymérisation du Lactide amorcée par $Al(OiPr_3)$.

Comme vu précédemment, le polymyrcène est un polymère naturel présent dans plusieurs plantes naturel comme les resines des Pistacia Lentiscus [63]. Il peut être obtenu à partir du Myrcène qui est un diène conjugué naturel [64, 65]. La polymérisation du Myrcène par les systèmes catalytiques $Nd(BH_4)_3(THF)_3/BEM$ et $Nd(BH_4)_3(THF)_3/Cp^*H/nBuMgEt$ (préparé in situ) conduit à 1,4-trans-polymyrcène [49] avec un rendement quantitatif en quelques heures de réaction.

Nous avons envisagé de réaliser la copolymérisation à bloc de ces deux monomères naturels (Myrcène et Lactide) par les systèmes catalytiques $Nd(BH_4)_3(THF)_3/MgR_2$ et $Nd(BH_4)_3(THF)_3/Cp^*H/MgR_2$.

Les liaisons de type $[Ln]$ -alkyle et $[Ln]$ -allyle présentes dans les systèmes à base de Néodyme associés aux dialkylmagnésiums sont a priori suffisamment réactives pour la polymérisation du Lactide [66]. Notre étude consiste à créer des polymères diblocs

polymyrcène-poly lactide. La copolymérisation est réalisée en deux étapes, le Lactide est ajouté en deuxième temps après avoir polymérisé le Myrcènes dans les mêmes conditions que le chapitre 2 (rapport [Myrcène]/[Nd] = 300 éq, T°= 70°C et temps = 2h). Les résultats obtenus de cette copolymérisation sont représentés dans le tableau 4.

Tableau 4: copolymérisation à bloc Myrcène-Lactide.

Entrée ^a	[Lactide]/[Nd]	[Nd]/Mg	THF	Temps (h) ^d	Rendement (%)
26 ^b	50	1	1	3	70
27 ^c	50	1,5	1	4	72
28 ^c	50	1,5	2	4	74

[a] 1ml de Toluène, 70°C ;

[b] $Nd(BH_4)_3(THF)_3/Cp^*H/nBuMgEt$ (préparé *in situ*) ;

[c] $Nd(BH_4)_3(THF)_3/MgR_2$;

[d] Après ajout du Lactide.

Dans les expériences 26, 27 et 28, la polymérisation du Myrcène est réalisée dans le Toluène pendant 2h de réaction, à laquelle on ajoute le L-Lactide solubilisé dans le THF, et le milieu réactionnel prend presque instantanément en masse.

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) (Figure 17) montre une distribution de trois populations qui pourrait correspondre au copolymère à bloc et aux deux homopolymères. L'analyse par CES d'un prélèvement du polymyrcène avant l'ajout du L-Lactide montre que la masse du polymyrcène est 31000 g mol^{-1} donc le pic (1) correspond au polymyrcène seul, qui peut être issu de la désactivation du système catalytique au moment de l'ajout du L-Lactide. L'analyse du mélange de polymères par RMN 1H (Figure 18) montre la présence des signaux qui correspondent au 1,4-trans polymyrcène (5,15 ppm (1H) ; 2,04 ppm (2H) ; 1,62 et 1,70 ppm (3H)) et les signaux du polylactide (5,15 ppm (H) ; 1,62 ppm (3H)). Dans le spectre RMN ^{13}C (Figure 19), on trouve les dix signaux qui caractérisent le 1,4-trans polymyrcène et les signaux du polylactide (169,69 ppm (C=O) ; 69,06 ppm (CH) et 16,69 ppm (CH₃)). Le calcul du rapport entre l'intégration du signal à $\delta = 124,50 \text{ ppm}$ (CH) du polymyrcène et du signal à $\delta = 69,06 \text{ ppm}$ (CH) du polylactide, permet déterminer le pourcentage du polylactide qui est de 5,47%.

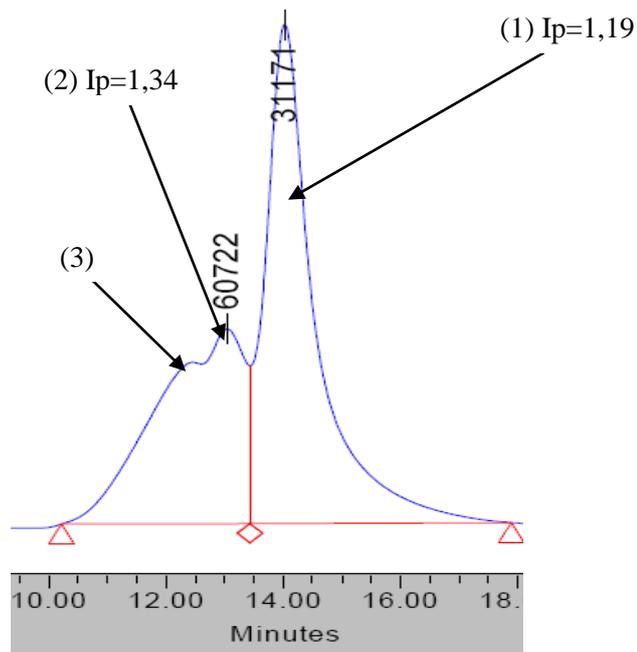


Figure 17 : Chromatogramme du mélange de polymères (expérience 26).

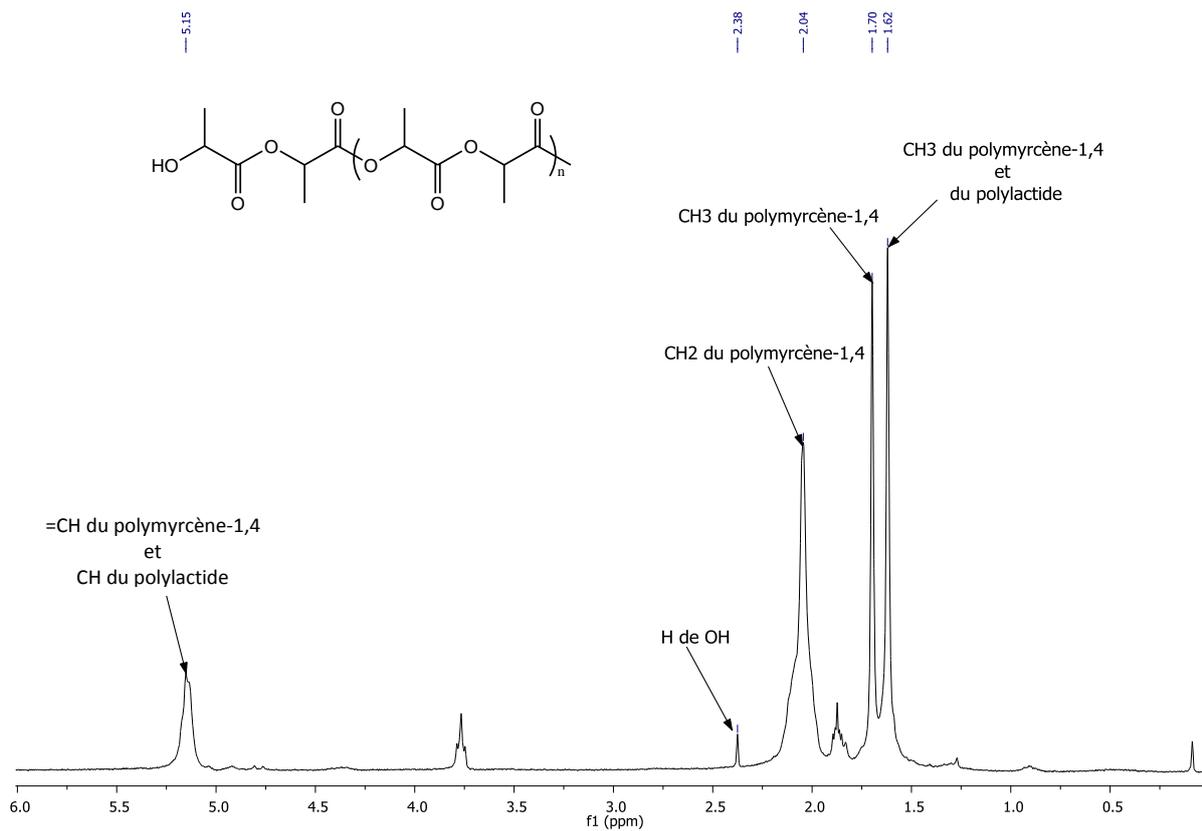


Figure 18 : Spectre RMN ^1H du mélange de polymères (expérience 28).

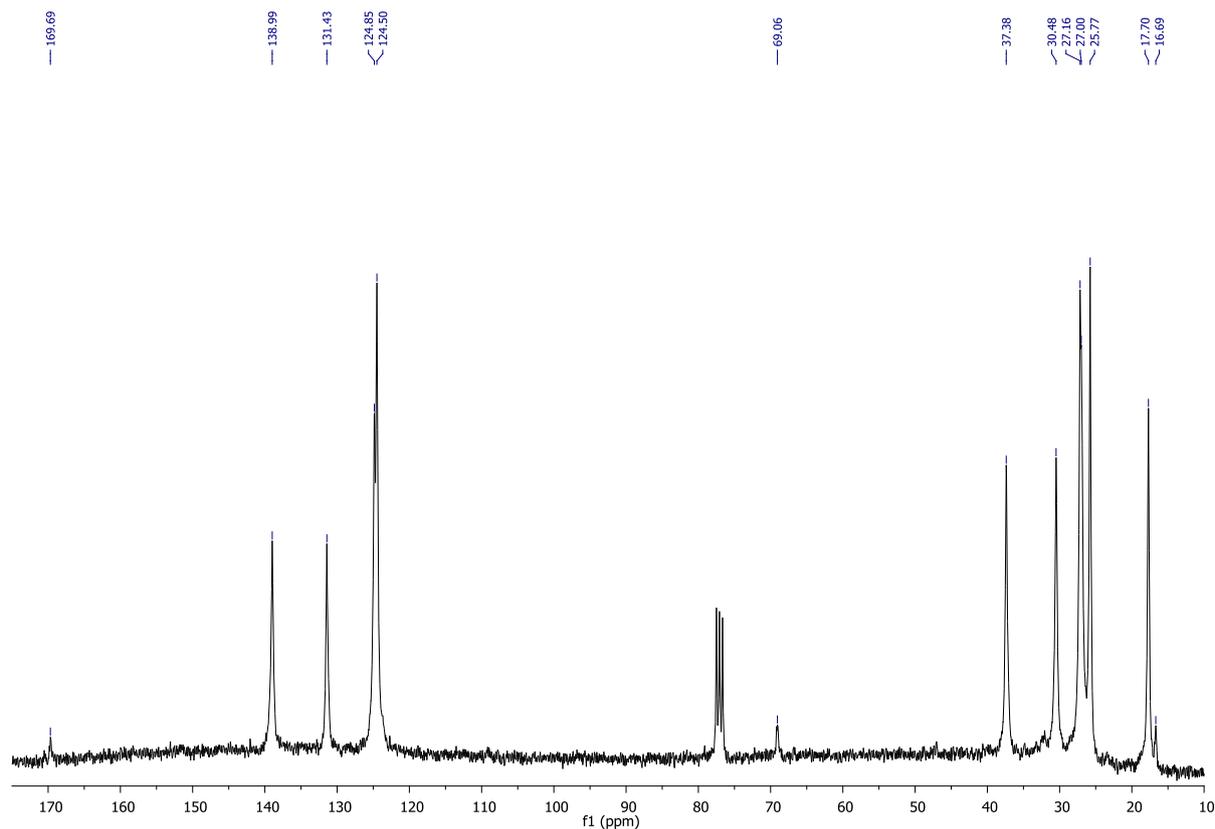


Figure 19: Spectre RMN ^{13}C du mélange de polymères (expérience 28).

5- Polymérisation de l'Ocimène

L'Ocimène est un composé organique de la famille des monoterpènes, de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (schéma 6).

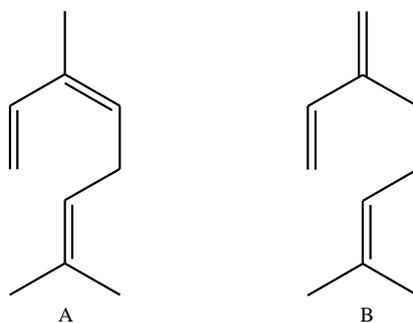


Schéma 6: A : Ocimène, B : Myrcène.

Lorsque l'on veut extraire de l'ocimène d'une plante, il faut d'abord se débarrasser des composés phénoliques présents à environ 30 à 40 % dans le végétal. On procède par un traitement à la soude [67]. La distillation de la plante permet d'obtenir une fraction solide ou colophane que l'on dilue dans un solvant approprié que l'on élimine ensuite sous vide après séparation. Ces étapes permettent l'obtention d'une huile volatile ou essence contenant

l'Ocimène mais avec d'autres composés ayant une masse molaire relativement faible pour garder son caractère volatil. Ce type de mélange a rendu difficile la détermination des formules exactes de l'Ocimène à cause de l'instabilité de ces isomères. On peut trouver également quelques hydrocarbures dans l'huile, ce qui peut être dû, au moins partiellement, au résultat de la déshydratation des alcools présents dans la source naturelle. Les techniques modernes de l'head space (analyse directe de l'air environnant la plante) évitent la formation d'artefact.

Plusieurs isomères de l'Ocimène se forment lors de la dégradation des plantes pendant le processus d'extraction. Cela signifie que des traces d'acides sont présentes durant la distillation d'extrait naturel. Mais l'Ocimène reste toujours minoritaire en tant que monoterpène comparé au Limonène par exemple ou encore au Myrcène.

L'Ocimène émet une odeur citrique, chaude, florale, douce, herbacée, très particulière et forte. Les Ocimènes utilisés sont toujours très dilués pour leurs utilisations car ils ont une très forte odeur qui peut devenir désagréable, ainsi les quantités utilisées sont en général infimes. L'Ocimène qui demeure une exception, est trouvé jusqu'à 60 % dans certains parfums. Il est alors dilué dans d'autres solvants atténuants.

Les Ocimènes sont souvent utilisés inconsciemment pour donner des saveurs à la nourriture mais surtout dans les huiles végétales, cela laisse entendre l'existence de certaines propriétés thérapeutiques. Aussi, les abeilles utilisent cette molécule comme phéromone [68]. Elle leur sert dans la transmission d'informations via des récepteurs qui permettent l'inhibition de formation d'ovaires chez les abeilles ouvrières. Cette molécule est le secret de quelques parfums, leur donnant une senteur unique.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'Ocimène peut être polymérisé soit : par voie radicalaire [69], par voie cationique [70, 71] ou par voie anionique [72].

Dans le chapitre 2, l'étude de la polymérisation catalytique du Myrcène par le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$, conduit à un polymère quantitatif (84%) avec une stéréorégularité-1,4-trans (90,4%). L'insertion d'un ligand volumineux dans le sphère de coordination du métal ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/n\text{BuMgEt}$ préparé in situ), permet d'augmenter la stéréorégularité-1,4-trans du polymyrcène (98,5%). L'utilisation des systèmes pseudo-cationiques ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{borate}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ préparé in situ) pour la polymérisation du Myrcène, conduit à un polymyrcène-1,4-cis qui contient un taux important de réticulation.

Nous avons essayé de réaliser la polymérisation de l'Ocimène qui est un isomère du Myrcène (schéma 6) avec ces systèmes catalytiques. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Polymérisation de l'Ocimène.

Entrée	[Ocimène]/[Nd]	Temps	Toluène (mL)	Rendement (%)	Mn(g/mol) ^f	PDI ^f
29 ^a	600	4h	1	15	15069	1,86
30 ^b	600	72h	1	13	33785	2,99
31 ^c	600	6j	1	20	24771	1,86
32 ^d	600	6j	1	17	1357	3,11
33 ^e	600	15j	1	Pas de polymère	-	-

[a] polymérisation par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/nBuMgEt$: $[Nd]/[Mg]=1\text{ég}$, $T^\circ=70^\circ C$;

[b] Polymérisation par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/B(C_6F_5)_3/Al(i-Bu)_3$;

[c] Polymérisation par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/[CPh_3][B(C_6F_5)_4]/Al(i-Bu)_3$;

[d] Polymerisation par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]/Al(i-Bu)_3$;

[e] Polymérisation par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/Cp^*H/nBuMgEt$ préparé *in situ* ;

[f] Déterminée par chromatographie d'exclusion stérique.

La polymérisation de l'Ocimène (expériences 29 à 32) par les systèmes catalytiques à base de Néodyme ($Nd(BH_4)_3(THF)_3/nBuMgEt$ et $Nd(BH_4)_3(THF)_3/borate/Al(i-Bu)_3$ préparé *in situ*), conduit à des polymères moins quantitatifs (les rendements ne dépassent pas 20%).

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique des polymères synthétisés par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/BEM$ et $Nd(BH_4)_3(THF)_3/[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]/Al(i-Bu)_3$ montre une distribution monomodale (Figure 20) et les indices de polydispersité sont inférieurs à 2 ce qui indique que les chaînes de polymères sont presque uniformes en taille. Les chromatogrammes des polymères obtenus par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/[CPh_3][B(C_6F_5)_4]/Al(i-Bu)_3$ et par $Nd(BH_4)_3(THF)_3/B(C_6F_5)_3/Al(i-Bu)_3$ montrent des pics plus larges et des poids moléculaires plus grands ce qui pourrait signifier que les polymères contiennent une quantité de réticulation formée par l'intermédiaire de la partie latérale du fragment d'oléfine (déjà observé dans le polymyrcène).

Les systèmes catalytiques à base de Néodyme, utilisés dans notre laboratoire à l'Unité de Catalyse et Chimie de Solide, permet la polymérisation par addition 1,4 des diènes conjuguées. La polymérisation de l'Ocimène avec ces systèmes catalytiques a donné des polyOcimènes 1,4-stéréospécifiques.

L'assignation des pics RMN ^1H (Figure 21) et RMN ^{13}C (Figure 22) a été faite par comparaison avec les données de littérature [49, 73]. L'analyse du spectre RMN ^1H (Figure 36) montre la présence d'un signal à $\delta = 5,04$ ppm qui correspond au $=\text{CH}$ (H_3 et H_6), d'un signal à $\delta = 1,95$ ppm des CH_2 (H_4 et H_5) et de CH (H_1), d'un signal à $\delta = 1,66$ ppm de CH_3 (H_9) et des deux signaux à 1,48 ppm et 1,58 ppm qui correspondents aux 2 CH_3 (8 et 10). Le spectre RMN ^{13}C (Figure 22) montre la présence des signaux de deux isomères de polyocimène (schéma 7).

Le calcul du taux 1,4-cis /1,2-trans (schéma 7), par integration de RMN ^{13}C $\delta = 32,27$ ppm (C_5) et $\delta = 27,27$ ppm (C_5'), montre qu'une selectivité d'environ 78% de -1,4- cis est obtenue avec les systèmes catalytiques $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{borate}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (préparé in situ). L'assignation des pics de RMN ^{13}C du polyocimène 1,4-cis est donnée dans le tableau 6.

Tableau 6: Assignation des pics de RMN ^{13}C du polymère (expérience 32).

N° de carbone	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
δ (ppm)	31,74	124,63	137,76	49,86	32,27	124,63	131,38	18,26	26,16	18,09

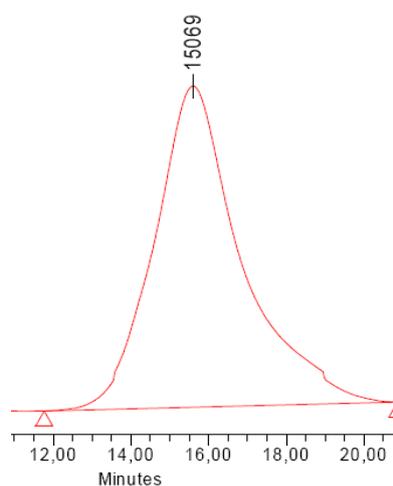


Figure 20 : Courbe CES du polyocimère (expérience 29).

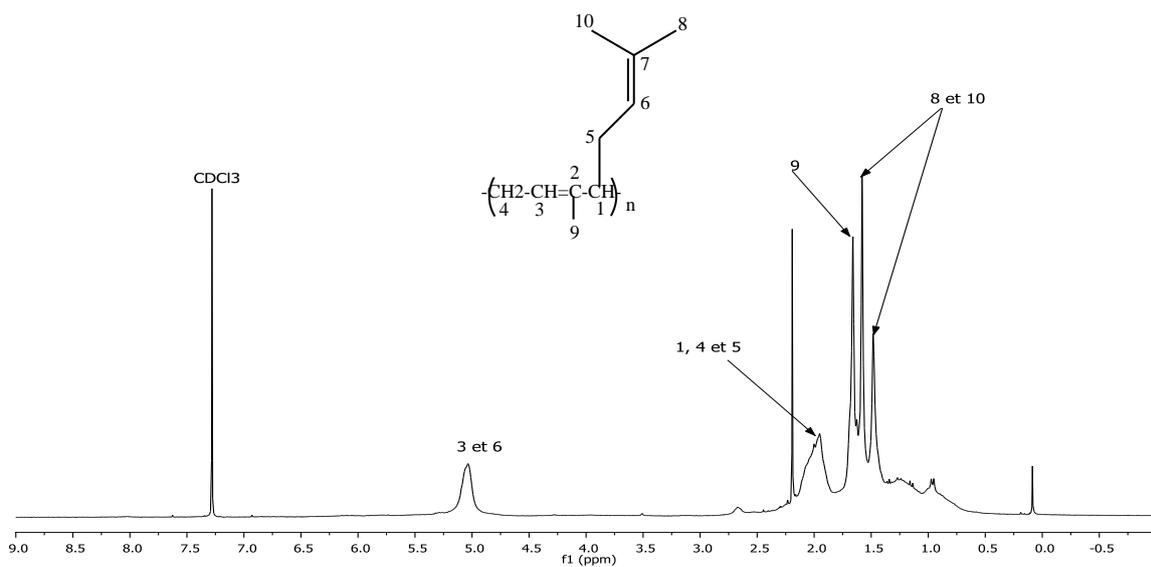


Figure 21 : RMN 1H du polyocimène (expérience 32).

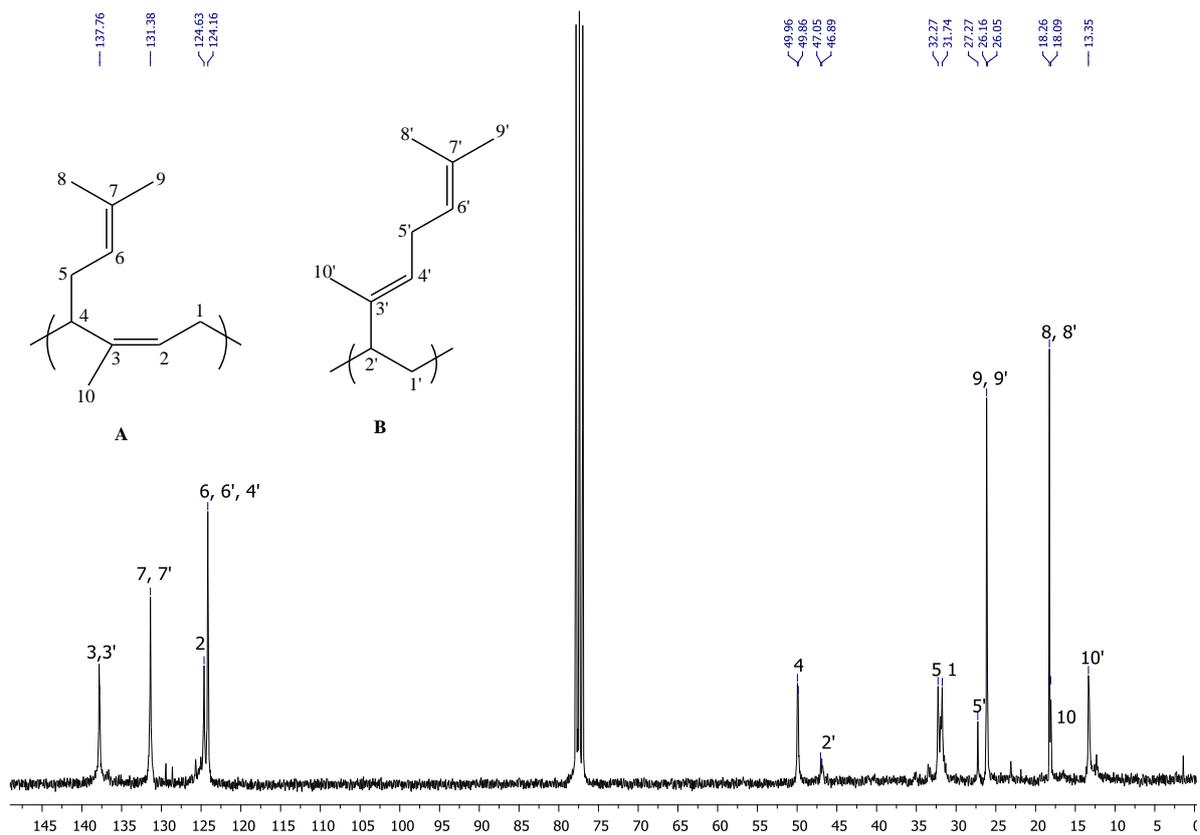


Figure 22: Spectre RMN ^{13}C du polyocimène (expérience 32).

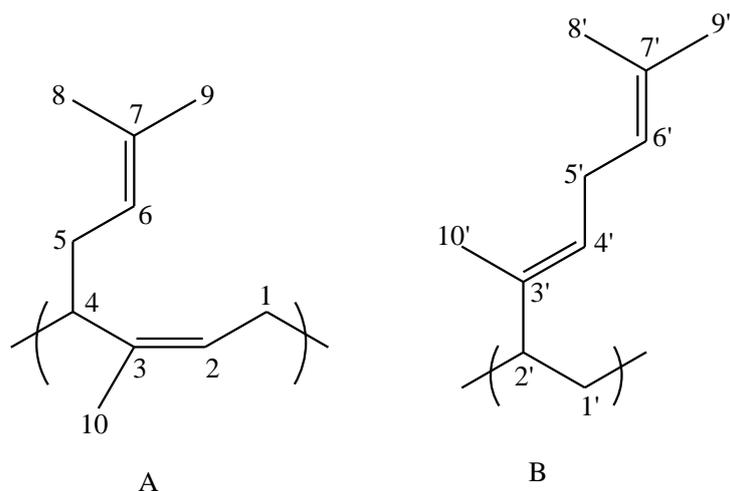


Schéma 7: A : Polyocimène-1,4- cis et B : Polyocimène-1,2-trans.

6- Etude de la polymérisation de l'Isoprène par chromatographie en phase gazeuse

Visseaux et all ont montré que le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$ est très efficace pour la polymérisation de l'Isoprène [47]. En utilisant un rapport $[\text{Isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$ équivalents pendant 2h de réaction à 50°C , la polymérisation de l'Isoprène conduit à un polymère quantitatif avec une plus haute conversion et une stéréosélectivité 1,4-trans (96%), or on constate que le système n'est pas parfaitement vivant puisque lorsque l'on trace le graphe conversion (%) en fonction du temps, on observe une déviation par rapport à la droite idéale. Il semble donc qu'une concentration minimale en monomère soit nécessaire pour contrôler la polymérisation. Nous avons donc étudié par chromatographie en phase gazeuse (CPG) le rapport $[\text{Isoprène}]/[\text{Nd}]$ minimal nécessaire à la polymérisation de l'Isoprène. Les résultats sont représentés dans le tableau 7.

Tableau 7: Etude du rapport [Isoprène]/[Nd] minimal à la polymérisation de l'Isoprène par CPG.

Entrée	Isop/Nd	Toluène (ml)	Temps (h)	T (°C)	Surface d'Isoprène initial (CPG)	Surface d'Isoprène résiduel (CPG)
34	1	5	30min	50	5031, 3	4935
35	2	5	30min	50	9245	9056,4
36	3	5	30min	50	14093, 3	13987,9
37	10	5	2	50	19156	18967,2
38	20	5	2	50	48313,5	22272,5
39	20	5	20	50	48313,5	8567,3
40	20	5	7 jours	50	48313,5	4823,8

Pour des rapports [Isoprène]/[Nd] inférieure à 20 équivalents, il n'y a de formation de polyisoprène car la quantité de monomère est insuffisante, ce qui a désactivé le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$ (Figure 23). L'utilisation des rapports [Isoprène]/[Nd] supérieures ou égale à 20 équivalents a amorcé la réaction de polymérisation de l'Isoprène. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (Figure 24) montre l'apparition d'un nouveau pic à $t = 3\text{min}$ qui correspond au polyisoprène.

L'étude cinétique de la réaction de la polymérisation de l'Isoprène, avec des rapports [Isoprène]/[Nd] = 20 équivalents, montre que la consommation de ce monomère augmente avec l'augmentation du temps de la réaction. L'analyse par RMN¹H du mélange réactionnel après 20 j de réaction à 50°C montre la présence des pics qui correspondent au polyisoprène et l'Isoprène (Figure 25). L'augmentation de la quantité du monomère favorise sa consommation cela est expliqué par l'augmentation de la surface des pics détectés à $t=3\text{min}$ qui correspond au polyisoprène (Figure 26).

En conclusion, la polymérisation de l'Isoprène a lieu pour des quantités minimales de monomère supérieures ou égales à 20 équivalents par rapport au catalyseur. En deçà de 20 équivalents la propagation est initiée : l'amorçage se fait mal ou bien des réactions de transfert peuvent se produire, le système n'est pas vivant.

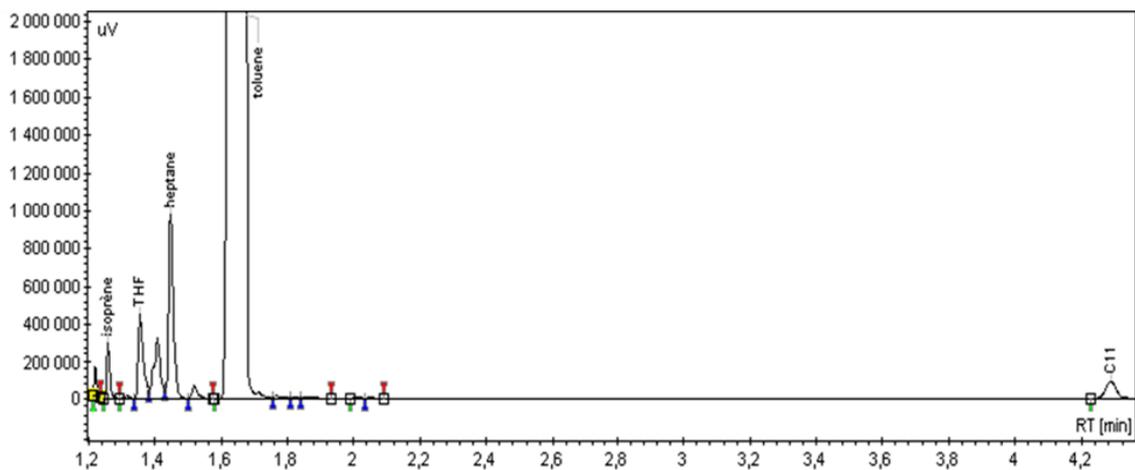


Figure 23 : Analyse par chromatographie en phase gazeuse de l'expérience 36.

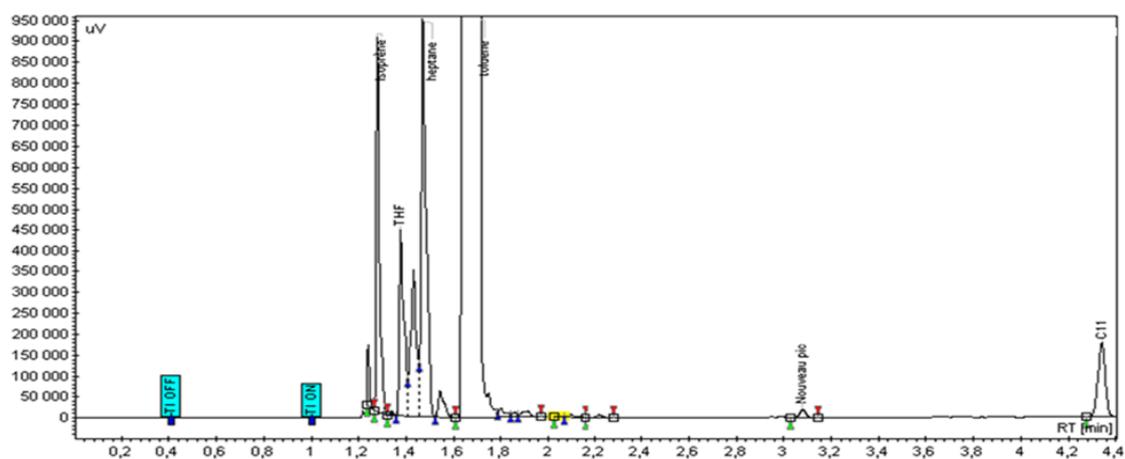


Figure 24: Analyse par chromatographie en phase gazeuse de l'expérience 40.

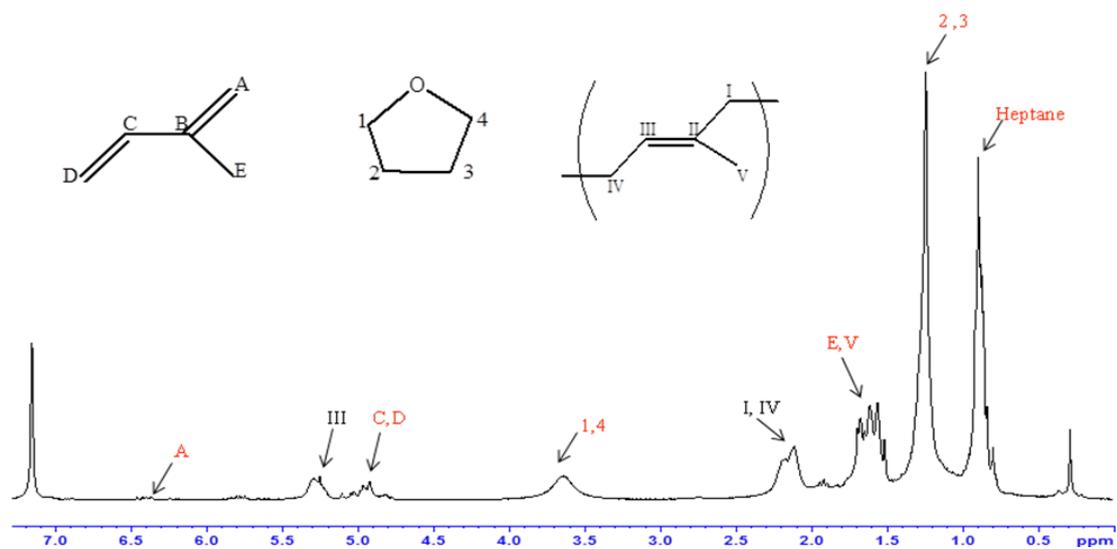


Figure 25: Spectre RMN ^1H après 20 jours de réaction ($[\text{Nd}]/[\text{Mg}] = 1$, $[\text{Isoprène}]/[\text{Nd}] = 20$, $0,5\text{m L}$ de C_6D_6 et $T^\circ = 50^\circ\text{C}$).

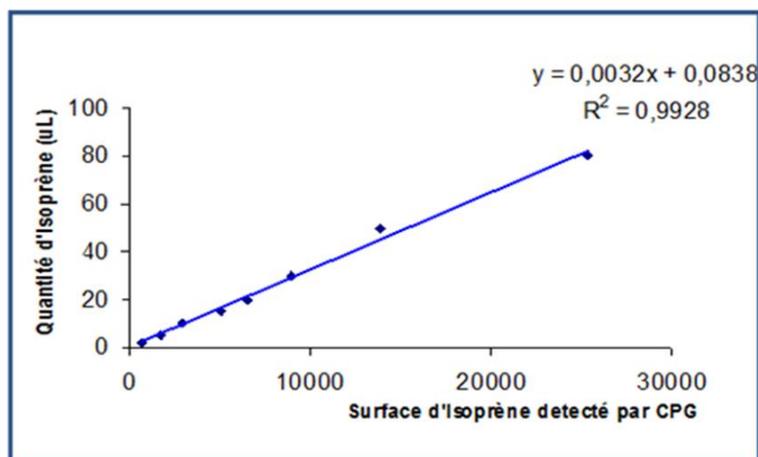


Figure 26 : Courbe d'étalonnage de l'Isoprène.

7- Fonctionnalisations du polymyrcène

La fonctionnalisation des polymères peut modifier leurs propriétés physico-chimiques ou modifier le polymère après sa polymérisation [74]. La fonctionnalisation par le dioxyde de carbone [75, 76, 77] ou par le diphényléthylène (DPE) [78] conduit à la formation de chaînes présentant une fonction acide carboxylique ou un motif diphényléthane (schéma 8).

Nous avons essayé de fonctionnaliser le 1,4-trans-polymyrcène synthétisé par les systèmes catalytiques $(\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$, $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/n\text{BuMgEt}$ préparé in situ et $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{borate}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ préparé in situ) par ajout de différents agents de terminaison comme le CO_2 gazeux, O_2 gazeux et le DPE. Les essais de la fonctionnalisation sont réalisés avant la fin de la réaction pour éviter la désactivation des systèmes catalytiques.

L'analyse de la RMN ^1H et de la RMN ^{13}C des polymères obtenus montre que il n'y a aucun signal des motifs proche de la fonction ce qui explique qu'aucune fonctionnalisation n'a pu être mise en évidence pour les différents agents utilisés. Cela peut être dû à la liaison $[\text{Nd}]$ -polymyrcène et/ou l'agent de terminaison qui ne sont pas assez réactifs et peut être également dû au Magnésium et aux fonctions Borohydrures qui restent sur le Néodyme. L'analyse RMN ^1H et ^{13}C ne facilite pas la détection de la fonction acide carboxylique ainsi que les analyses par infrarouge ne permettent pas de mettre en évidence les bandes caractéristiques de la fonction carbonyle (1725 cm^{-1}) [79].

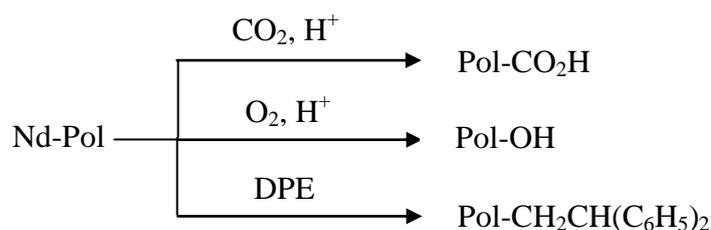


Schéma 8 : Fonctionnalisations avec divers agents chimiques. Pol : représente une chaîne de polymère.

8- Conclusion

La copolymérisation statistique du Myrcène et de l'Isoprène par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ conduit à un poly(Myrcène-1,4-trans)-co-(Isoprène-1,4-trans) quantitatif. Ce système catalytique permet la monoinsertion d'unité d'Isoprène par addition 1,4-trans dans le 1,4-trans polymyrcène. Le copolymère possède une distribution monomodale et contient jusqu'au 85% d'Isoprène inséré. Les valeurs de l'indice de polydispersité (PDI) sont inférieures à 2 ce qui tend à exclure la formation de l'un ou de l'autre des homopolymères. La présence d'Isoprène en grande quantité n'a pas perturbé la stéréorégularité 1,4-trans du polymyrcène et l'augmentation de la quantité du Myrcène dans le milieu n'a pas influencé la stéréorégularité 1,4-trans d'Isoprène inséré.

La monoinsertion du Styène dans le polymyrcène 1,4-trans est réalisé par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$. Le rendement du poly(Myrcène-1,4-trans)-co-Styène diminue avec l'augmentation de la quantité du Styène dans le milieu. La stéréorégularité-1,4-trans du polymyrcène n'est pas perturbée par l'augmentation de la quantité du Styène. La courbe de chromatographie par exclusion stérique montre une distribution monomodale plus large mais le PDI est inférieure à 2 ce qui tend à exclure la formation des homopolymères dans le milieu.

$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ associé avec MgR_2 permet la copolymérisation à bloc Myrcène-Styène. Le copolymère obtenu contient 2% de Styène et présente une distribution monomodale.

La copolymérisation séquencée de Myrcène-Lactide est réalisée par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$ et $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/n\text{BuMgEt}$ (préparé in situ). Les copolymères obtenus sont quantitatifs en quelques heures de réaction à 70°C. La courbe de la chromatographie d'exclusion stérique montre la présence de trois pics qui correspondent au

copolymère à bloc Myrcène-Lactide, au homopolylactide et au homopolymyrcène-1,4-trans issu de la désactivation du système catalytique au cours de l'ajout du Lactide.

La polymérisation de l'Ocimène par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$ et $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{borate}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ préparée in situ conduit à un polyocimène-1,4-stéréorégulier. Les polymères obtenus par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$ et $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ présentent des courbes monomodales avec des indices de polydispersité inférieures à 2. L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique des polymères obtenus par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ et par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ montrent des courbes plus larges et des poids moléculaires plus grands ce qui explique que ces polymères contiennent une quantité de réticulation formée par l'intermédiaire de la partie latérale du fragment d'oléfine.

Le suivi par chromatographie en phase gazeuse du rapport $[\text{Isoprène}]/[\text{Nd}]$ minimale pour la polymérisation de l'Isoprène montre que la polymérisation de l'Isoprène se produit pour des quantités minimales de monomère qui est supérieure ou égale à 20 équivalents. Les réactions de transfert incontrôlées peuvent se produire pour des faibles concentrations en monomères.

Références Bibliographiques

- [1] A. Sivola. Acta Polytech.Scand.-Chem. Technol. Ser. 1977, 134, 7 – 65.
- [2] D. L. Trumbo. Polym Bull. 1993, 31, 629.
- [3] A. H. Gleason, J. F. Nelson. Synthetic drying oils by copolymerization of diolefins with myrcène. US 1958. Patent 2829065.
- [4] R. P. Quirk. US 1983. Patent 4374957.
- [5] S. Georges, A. O. Touré, M. Visseaux, P. Zinck. Macromolecules. 2014, 47, 4538–4547.
- [6] B. Liu, L. Li, G. Sun, D. Liu, Shihui Li, D. Cui. Chem.Commun. 2015, 51, 1039-1041.
- [7] B. Liua, B. Hanb, C. Zhanga, S. Lic, G. Suna, D. Cuic. Chinese Journal of Polymer Science. 2015, 33, 792.
- [8] B. A. Dolgoplosk, S. I. Beilin, Y. V. Korshak, K. L. Makovetsky, E. I. Tinyakova. J. Polym. Sci. 1973, 11, 2569.
- [9] S. K. H. Thiele, D. R. Wilson. J. Macromol. Sci. 2003, C43, 581.
- [10] E. Dyer, D. L. Munroe. J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 2726.
- [11] D. J. Kelley, A. V. Tobolsky. J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 1597.
- [12] X. Xu, X. Ni, Z. Shen. Chin. J. Chem. 2004, 22, 764.
- [13] (a) Y. Jin, P. Wang, F. Pei, G. Cheng, L. Cui, C. Song. Polym. Commun. 1996, 37, 349; (b) E. Kobayashi, S. Kaita, S. Aoshima, J. Furukawa. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1998, 36, 2283.
- [14] K. Endo, K. Masaki. Macromol. Rapid Commun. 1995, 16, 779.
- [15] Q. Zhang, X. Ni, Y. Zhang, Z. Shen. Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, 1493.
- [16] (a) C. Pellechia, A. Proto, A. Zambelli. Macromolecules. 1992, 25, 4450; (b) N. Naga, Y. Imanishi, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2003, 41, 939.
- [17] P. Boochathum, S. Chiewnawin. Eur. Polym. J. 2001, 37, 429.
- [18] J. Song, B. Huang, D. Yu. J. Appl. Polym. Sci. 2001, 82, 81.
- [19] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S. Lai. Chem. Abstr. 1991, 115, 93163.

- [20] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Baudry, A. Dormont. *Macromolecules*. 2002, 35, 1143.
- [21] J. Thuilliez, V. Monteil, R. Spitz, C. Boisson. *Angew. Chem*. 2005, 117, 2649.
- [22] M. Arndt, I. Beulich. *Macromol. Chem. Phys*. 1998, 199, 1221.
- [23] D. W. Smith, Jr, K. B. Wagener. *Macromolecules*. 1993, 26, 3533.
- [24] P. Zinck, M. Terrier, A. Mortreux, A. Valente, M. Visseaux. *Macromol. Chem. Phys*. 2007, 208, 973–978.
- [25] M. C. Baird. *Chem RevN*. 2000, 100, 1471.
- [26] L. S. Boffa, B. M. Novak. *Chem Rev*. 2000, 100, 1479.
- [27] (a) H. J Yasuda, *Organomet Chem*. 2002, 647, 128; (b) H. J. Yasuda. *Pol Sci, Part A: Pol Chem*. 2001, 39, 1955.
- [28] G. Desurmont, T. Tokimitsu, H. Yasuda. *Macromolecules*. 2000, 33, 7679.
- [29] J. Knorr, S. Bornemann, T. Schimmel, M. Arnold. *Polym Prepr*. 2000, 41, 468.
- [30] M. M. Marques, S. Fernandes, S. G. Correia, S. Caroco, P. T. Gomes, A. R. Dias, J. Mano, M. D. Rausch. J. C. V. Chien. *Polym Int*. 2001, 50, 570.
- [31] F. Bonnet, D. Barbier-Baudry, A. Dormont, M. Visseaux. *Polym Int*. 2002, 51, 986–993.
- [32] A. M. Ramos. L. S. Lobo. *Macromol. Symp*. 1998, 127, 43 – 50 .
- [33] A. L. Li, Y. Wang, H. Liang, J. Lu. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem*. 2006, 44, 2376 – 2387 .
- [34] S. Sharma, A. K. Srivastava. *J. Macromol. Sci.: Pure Appl. Chem*. 2003, 40, 593 – 603.
- [35] S. Sharma, A. K. Srivastava. *Indian J. Chem. Technol*. 2005, 12, 62 – 67.
- [36] S. Sharma, A. K. Srivastava. *Polym.-Plast. Technol. Eng*. 2003, 42, 485 – 502.
- [37] S. Sharma , A. K. Srivastava. *E ur. Polym. J*. 2004, 40, 2235 – 2240.
- [38] S. Sharma, A. K. Srivastava. *Designed Monom. Polym*. 2006, 9, 503 – 516 .
- [39] G. Mishra, A. K. Srivastava. *J. Appl. Polym. Sci*. 2006, 102, 4595 – 4600 .
- [40] J. Maslinskasolich, T. Kupka, M. Kluczka, A. Solich, M. acromol. *Chem. Phys*. 1994, 195, 1843 – 1850.
- [41] T. Doiuchi, H. Yamaguchi, Y. Minoura. *Eur. Polym. J*. 1981, 17, 961 – 968.

- [42] P. Shukla, A. Ali, A. K. Srivastava. *J. Indian Chem. Soc.* 2000, 77, 48 – 49.
- [43] S. Sharma, A. K. Srivastava. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91 (4), 2343 – 2347.
- [44] (a) S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine. *Organometallics*. 1998, 17, 786; (b) D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann, M. Visseaux. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 2333; (c) C. Qian, W. Nie, J. Sun. *J. Organomet. Chem.* 2001, 626, 17; (d) M. Visseaux, P. Zinck, M. Terrier, A. Mortreux, P. Roussel. *J. Alloys Compd.* 2008, 451, 352.
- [45] (a) S. M. Guillaume, M. Schappacher, A. Soum. *Macromolecules*. 2003, 36, 54; (b) F. Bonnet, A. C. Hillier, A. Collins, S. R. Dubberley, P. Mountford. *Dalton Trans.* 2005, 421; (c) M. Visseaux, A. S. Madureira, B. F. Bouyer, D. Barbier-Baudry. *Appl. Organomet. Chem.*, 2006, 20, 24; (d) N. Barros, M. Schappacher, P. Dessuge, L. Maron, S. M. Guillaume. *Chem.–Eur. J.* 2008, 14, 1881.
- [46] (a) M. Visseaux, T. Chenal, A. Mortreux, P. Roussel. *J. Organomet. Chem.*, 2006, 691, 86; (b) J. Thuilliez, R. Spitz, C. Boisson. *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, 207, 1727; (c) P. Zinck, A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux. *Polymer*, 2007, 48, 4609.
- [47] M. Terrier, M. Visseaux and A. Mortreux. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2007, 45, 2400.
- [48] P. Zinck, M. Visseaux, A. Mortreux. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006, 632, 1943-1944.
- [49] S. Loughmari, A. Hafid, A. Bouazza, A. El Bouadili, P. Zinck, M. Visseaux. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2012, 50, 2898–2905.
- [50] E. Kobayashi, N. Hayashi, S. Aoshima, J. Furukawa. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1998, 36, 1707.
- [51] G. Xu. *Macromolecules*. 1998, 31, 2395.
- [52] N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Hoi. *Macromolecules*. 1986, 19, 2464.
- [53] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Baudry, A. Dormont. *Macromolecules*. 2002, 35, 1143.
- [54] J. Thuilliez, V. Monteil, R. Spitz, C. Boisson. *Angew. Chem.* 2005, 117, 2649.
- [55] D. Barbier-Baudry, A. Dormont, P. Desmurs. *C. R. Acad. Sc. Sér. IIC.* 1999, 2, 375.
- [56] (a) Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. J. Feijen. *Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2004, 15, 929-946. (b) H. Ueda, Y. Tabata. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2003, 55, 501-518.

- [57] H. Cherdrón, H. Ohse, F. Korte. *Makromol. Chem.*, 1962, 56, 179.
- [58] A. Hofman, S. Slomkowski, S. Penczek. *Makromol. Chem.* 1987, 188, 2027.
- [59] S. Sosnowski, S. Slomkowski, S. Penczek. *Makromol. Chem.* 1991, 192, 735.
- [60] Y. Yamashita. *Anionic Polymerization : Kinetics, Mechanism and Synthesis*. Mc Grath Ed. ACS Symposium Series. 1981, 166-199.
- [61] R.D. Lundberg, F.F. Cox. *Ring Opening Polymerization*. Frisch and Reegen Ed. New York. 1969, 11.
- [62] H. Cherdrón, H. Ohse, F. Korte. *Makromol. Chem.* 1962, 56, 179.
- [63] K.J. Van den Berg, J. Van der Horst, J.J Boon, O.O Sudmeijer. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 2645-2648.
- [64] R. A. Newmark, R. N. Majumdar. *J Polym Sci A Polym Chem.* 1988, 26, 71-77.
- [65] M. C. Throckmorton, Saltman WW (Goodyear). US 1974. Patent 3856764.
- [66] L. F. Sanchez-Barba, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann. *Organometallics*. 2005, 24, 3792-3799.
- [67] A. Kar. ISBN 81-224-1501-6et 978-1420066791. 2003, 294-295.
- [68] (a) J.C. Lenoir, J.P. Lachaud, A.Nettel, D. Fresneau, C. Poteaux. The role of microgynes in the reproductive strategy of the Neotropical ant *Ectatomma ruidum*. *Naturwissenschaften*. 2011. (b) A. Maisonnasse, J.C., Lenoir, D.Beslay, D. Crauser, Y. Le Conte, *PLoS ONE*. 2010, 5, 13531.
- [69] J.L. Cawse, J.L. Standford, R.H. Still. *J. Appl Polym Sci.* 1987, 33, 2217.
- [70] A.L. Rummelsburg. US 1945. Patent 2373419.
- [71] C.S. Marvel. P.E. Kiener. *J Poly Sci.* 1962, 61, 311.
- [72] R.L. Veazey. US 1987. Patent 4694059.
- [73] D. Peng , G. Du , P. Zhang , B. Yao , X. Li , S. Zhang. *Macromol. Rapid Commun.* 2016, 37, 987–992
- [74] B. A. Smruti, T. J. Marks. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 2006.
- [75] P. F. Fu, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10747.
- [76] C. M. Forsyth, S. P. Nolan, T. J. Marks. *Organometallics*. 1991, 10, 2543.

[77] R. P. Quirk, J. Yin, L. J. Fetters. *Macromolecules*. 1989, 22, 85.

[78] P. Q. Roderic, Y. Taejun, L. Youngjoon, K. Jungahn, L. Bumjae. *Polymer Science*. 2000, 153, 67-162.

[79] J. H. Yang, M. Tsutsui, Z. Chen, D. Bergbreiter. *Macromolecules*. 1982, 15, 230.

CONCLUSION GENERALE

L'étude de la polymérisation du Myrcène par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ représente une grande part de nos travaux de recherche. Le polymère obtenu est quantitatif (80%) après 2h de réaction. Le rendement de la réaction diminue avec l'augmentation de la quantité de solvant qui favorise la formation des polymères à chaîne courte. Le meilleur indice de polymolécularité est obtenu pour un volume de 1ml de Toluène. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la sélectivité avec un meilleur résultat à 70°C qui conduit à une stéréosélectivité 1,4-trans d'environ 90,8%. On constate que l'augmentation de la quantité du cocatalyseur augmente les valeurs de l'efficacité et donc favorise les réactions de transfert de chaînes. La simple variation du rapport [monomère]/[catalyseur] permet de moduler la taille des chaînes de polymère. Le polymyrcène obtenue contient un taux de défaut-3,4 de 1,7% et 7,5% du taux 1,4-cis.

L'introduction de nouveaux ligands dans la sphère de coordination du métal a donné un polymère avec un taux de conversion important. Le polymyrcène obtenu par l'héminéodynocène, synthétisé par la voie borohydrure/Alkyl ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/n\text{BuMgEt}$) in situ, a une stéréorégularité-1,4-trans plus élevée (98,5%) par rapport à celle obtenue par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$ (90,8%). La présence du ligand volumineux (Cp^*) dans la sphère de coordination du métal favorise l'augmentation du taux d'enchaînement dans le polymère. L'encombrement créé par le ligand Cp^* entraîne une diminution du taux de défaut 3,4 dans le polymère et la disparition du 1,4-cis qui était de 7,5% pour le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$.

L'association du borate/ AliBu_3 au précatalyseur $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, préparé in situ, a donné lieu à un polymyrcène 1,4 cis stéréorégulier qui contient un certains taux de réticulation. Des activités plus élevées sont observées et le polymère obtenu est faiblement soluble. La chromatographie d'exclusion stérique donne des indices de polymolécularités plus larges dues aux chaînes multiformes de polymère. Le contrôle macromoléculaire montre en particulier une distribution étroite en faveur du caractère du site de polymérisation. Il est à noté que les systèmes catalytiques contenant le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et le $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ donnent des meilleurs sélectivités.

Notre intérêt a porté également sur la copolymérisation du Myrcène avec d'autres monomères. En effet, la copolymérisation statistique du Myrcène et d'Isoprène par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ conduit au poly(Myrcène-1,4-trans)-co-(Isoprène-1,4-trans). Ce système catalytique permet la monoinsertion d'unité d'Isoprène par addition 1,4-trans dans le 1,4-trans polymyrcène. Une distribution monomodale est observée et le copolymère contient jusqu'au 85% d'Isoprène inséré. On remarque qu'il n'y a pas de formation de l'un ou de l'autre des homopolymères ceci est expliqué par les valeurs de l'indice de polydispersité (PDI) qui sont inférieures à 2. L'augmentation successive dans le milieu, même en grande quantité, que ce soit du Myrcène ou d'Isoprène n'influence pas la stéréorégularité du 1,4-trans du polymyrcène ou d'Isoprène inséré.

De même, la copolymérisation statistique du Myrcène-Styrène par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{MgR}_2$ conduit à un poly(Myrcène-1,4-trans)-co-Styrène quantitatif. On assiste également dans ce cas à la monoinsertion d'unité de Styrene dans le 1,4-trans polymyrcène. Le rendement du copolymère obtenu diminue avec l'augmentation de la quantité du Styrene dans le milieu qui n'influence pas la stéréorégularité-1,4-trans du polymyrcène. Une distribution monomodale plus large est obtenue avec des PDI inférieurs à 2 ce qui montre qu'il n'y a pas des homopolymères dans le milieu.

Une autre partie de notre travail concerne la copolymérisation à bloc en utilisant le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$. En effet, en associant MgR_2 , la copolymérisation séquencée du Myrcène-Styrène donne un copolymère qui contient 2% de Styrene. Une distribution monomodale est obtenue avec un PDI inférieure à 2 ce qui prouve qu'il n'y a que le copolymère dans le milieu.

Les copolymérisations à bloc de Myrcène-Lactide par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ combiné avec le co-catalyseur de Butyléthylmagnésium ($n\text{BuMgEt}$) et le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{Cp}^*\text{H}/n\text{BuMgEt}$ (préparé in situ) ont donné des copolymères quantitatifs en quelques heures de réaction à 70°C. La courbe de la chromatographie d'exclusion stérique montre la présence de trois populations qui correspondent au copolymère à bloc Myrcène-Lactide, au homopolylactide et au homopolymyrcène-1,4-trans issu de la désactivation du système catalytique au cours de l'ajout du Lactide.

Nous nous sommes focalisés aussi sur l'étude de la polymérisation de l'Ocimène. En effet les systèmes catalytiques $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{BuMgEt}$ et le $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{borate}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (préparée in situ) permettent la polymérisation de l'Ocimène avec une stéréorégularité -

1,4-cis (78%). Il est à noter que les systèmes $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$ et $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ ont donné des polymères qui présentent des courbes monomodales avec des indices de polydispersité inférieures à 2. La chromatographie d'exclusion stérique des polymères obtenus par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ et par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ montrent des courbes plus larges et des poids moléculaires plus grands ce qui explique que ces polymères contiennent une quantité de réticulation formée par l'intermédiaire de la partie latérale du fragment d'oléfine.

Enfin, le suivi par chromatographie en phase gazeuse du rapport $[\text{Isoprène}]/[\text{Nd}]$ minimale pour la polymérisation de l'Isoprène montre que la polymérisation de l'Isoprène a lieu pour des quantités minimales de monomère qui est supérieure ou égale à 20 équivalents. Les réactions de transfert incontrôlées ont eu lieu pour des faibles concentrations en monomère.

Un point d'interrogation demeure cependant sur l'étape de la fonctionnalisation. La cause de l'échec de cette étape reste à déterminer afin de pouvoir mettre en oeuvre une solution efficace.

CHAPITRE 4
PARTIE EXPERIMENTALE

1- Matériel et analyses

1- 1- Matériel expérimental

Toutes les synthèses organiques et organométalliques ont été effectuées sous atmosphère inerte à l'aide d'une boîte à gants (Figure 1), et d'une rampe vide/argon. Celle-ci est constituée d'une rampe en verre connectée à une source de vide (pompe à palettes, 10^{-2} mmHg) et une arrivée d'argon (alphagaz, Air Liquide). Une colonne de mercure permet de contrôler en continu la qualité du vide de la rampe. La verrerie comporte des connexions verre-verre (de type Solvseal®) sans tuyau en caoutchouc. L'étanchéité entre les deux parties en verre est réalisée par un joint en plastique comprenant deux anneaux de téflon. Cette verrerie est stockée dans une étuve à 120 °C en-dehors de toute utilisation.



Figure 1 : Boîte à gant

1- 2- Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN ont été effectués à 20°C sur un spectromètre BRUCKER AVANCE 300 muni d'une sonde QNP multinoyaux. Les spectres de RMN ^1H (300,13 MHz), ^{13}C (75,47 MHz) sont référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) en utilisant le signal résiduel de divers solvants deutériés comme référence interne. Les déplacements chimiques

(δ) des signaux sont exprimés en ppm. Les analyses et les caractéristiques spectroscopiques sont présentées comme suit : RMN X (Y) (ppm) où X est le noyau étudié et Y le solvant utilisé pour l'analyse : (m : multiplicité, attribution, nombre de noyaux, J : constante de couplage (en Hz)).

1- 3- Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées au laboratoire de chimie organique et macromoléculaire (LCOM, UMR CNRS 8009- Lille ; France). Le THF sert d'éluant.

Les analyses sont réalisées à 20 °C, avec un débit de 1 mL / min. L'appareil chromatographique est équipé d'une pompe Waters SIS HPLC, d'un réfractomètre Waters 410, et de colonnes de styragel Waters HR2, HR3, HR4 et HR5E. La calibration est faite par 18.

1- 4- Chromatographie en phase gazeuse

Les analyses sont réalisées dans un appareil chromatographique Varian 430 selon le programme suivant : 200°C (3min), 320°C (10°C/min) puis 320°C (10min) avec l'injecteur et le détecteur à 280°C.

2- Produits commerciaux

2- 1- Solvants

Les différents solvants (Toluène, Tétrahydrofurane) proviennent de chez Aldrich, ou chez Somatherm. Ils sont distillés sur un mélange Sodium/Benzophénone (amalgame Sodium/Potassium pour le toluène) à pression atmosphérique, mais sous Azote. Les solvants sont stockés dans des récipients parfaitement étanches, et contenant à nouveau du Sodium et de la Benzophénone. Ils sont distillés sous vide avant utilisation.

2- 2- Monomères

Les monomères (Myrcène, Isoprène, Ocimène et Styène) proviennent de chez Aldrich et sont stockés sur CaH₂. Le Myrcène, l'Ocimène et l'Isoprène sont distillés deux fois sous vide avant utilisation. Le Styène est également distillé deux fois, le résultat de la première distillation est stocké au congélateur, tandis que le produit de la dernière distillation est stocké au réfrigérateur et utilisé rapidement ensuite (8-10 jours maximum).

2- 3- Précurseurs lanthanides

$\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ se présente sous la forme d'une poudre bleue pâle, pure à 99,9 % et provient de chez Rhodia. Il est utilisé tel quel. LaCl_3 se présente sous la forme d'une poudre blanche. Il est acheté chez Strem et est utilisé tel quel.

2- 4- Réactifs et ligands

Le Butyléthylmagnésium (BEM, 20 % en masse dans l'heptane) est fourni par Texas Alkyl.

3- Protocoles expérimentaux

3- 1- Polymérisations

3- 1- 1- Polymérisation typique

Le précatalyseur borohydrure $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ est pesé en boîte à gants et introduit dans un ballon de 20 mL. Le Toluène, le dialkylmagnésien (1 eq pour une expérience standard) et le monomère sont ajoutés dans cet ordre à l'aide de seringues. Le ballon est fermé de manière à ce qu'il soit étanche, et est sorti de la boîte à gants. Il est mis sous agitation pendant une durée et à une température déterminées. Une fois la polymérisation terminée, le ballon est ouvert et on ajoute quelques gouttes de méthanol pour stopper la réaction. Un peu de Toluène non sec est parfois ajouté afin de diminuer la viscosité du milieu réactionnel. Le contenu du ballon est alors versé lentement dans un grand volume (> 200 mL) d'un mélange 50/50 de méthanol et d'isopropanol contenant quelques milligrammes de tert-Butylcatéchol (agent stabilisant). Un polymère blanc collant est filtré, avant d'être mis à sécher à température ambiante, jusqu'à masse constante (le polymère devient transparent et collant).

3- 1- 2- Polymérisation en double-ajout

Pour les polymérisations en double ajout, la même procédure est utilisée. Après une première étape de polymérisation, le ballon est réintroduit en boîte à gants. La moitié du milieu réactionnel est prélevé pour analyse. Un deuxième lot de Myrcène et éventuellement du Toluène sont ajoutés, et le ballon remplacé sous agitation à température contrôlée pour la deuxième étape de polymérisation. La réaction est ensuite terminée comme précédemment avec l'ajout d'un peu de méthanol.

3- 1- 3- Copolymérisations

Pour les copolymérisations statistiques Myrcène-Styrène et Myrcène-Isoprène, la procédure « typique » est utilisée. Les deux monomères sont introduits en même temps après les autres composants du système catalytique (précatalyseur, Toluène, dialkylmagnésien).

3- 1- 4- Essais de fonctionnalisation

Lorsque l'agent fonctionnalisant est liquide à température ambiante, celui-ci est dilué dans du Toluène ou du THF, et placé dans un deuxième ballon. Ce dernier est raccordé au ballon de polymérisation par un coude comportant une vanne. Le tout est parfaitement étanche à l'air.

Une fois l'étape de polymérisation terminée la vanne est ouverte, et la solution contenant l'agent de fonctionnalisation versée dans le milieu de polymérisation, sans que le montage soit ouvert à l'air. La solution est laissée sous agitation à la température de polymérisation pendant une certaine durée puis la réaction est terminée comme précédemment par ouverture du ballon avec ajout du méthanol.

Lorsque la fonctionnalisation est effectuée avec un gaz, le ballon de polymérisation est raccordé à la rampe. La totalité des conduites permettant au gaz d'arriver au ballon de polymérisation sont purgées par des cycles vide /gaz. La polymérisation est conduite comme précédemment, à température et pendant un temps donné. Une fois cette étape terminée, on fait buller le gaz dans le ballon de polymérisation. La surpression est évacuée par la rampe.

Ainsi toute la réaction est conduite à l'abri de l'air. La polymérisation est ensuite terminée comme précédemment par ouverture du ballon avec ajout de méthanol.

3- 2- Test des réactifs

3- 2- 1- Précatalyseurs

Nous avons vérifié que le Borohydrures le plus utilisé pour ce travail $(\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, ne contenaient plus de chlore.

Pour cela, nous avons effectué un test au nitrate d'argent. On introduit quelques milligrammes du borohydrure de lanthanide à tester dans un tube à hémolyse. On y ajoute quelques pastilles (3-4) de potasse et on chauffe jusqu'à la fusion. Le mélange mousse et on observe un précipité blanc (fusion alcaline). Après avoir ajouté un peu d'eau distillée, on ajoute de l'acide nitrique

HNO₃ jusqu'à ce que la solution redevienne limpide et à pH acide. On prélève 2 mL de cette solution, et on ajoute une goutte d'une solution de nitrate d'argent (environ 1 M dans l'eau). La présence de chlore dans le composé analysé se traduit par l'apparition d'un précipité blanc qui noircit à la lumière. Ce test permet de détecter jusqu'à une concentration de 1 ppm chlore à l'œil nu.

3- 2- 2- Solvants

Les solvants sont stockés dans des récipients fermés en boîte à gants. Ils sont testés par un mélange THF / Sodium / Bénézophénone. A 1 mL environ du solvant à tester, on ajoute goutte à goutte du THF qui a été conservé sur le mélange Sodium / Bénézophénone. Si le solvant contient trop de traces d'oxygène ou d'eau, le THF perd sa couleur violette et devient vert ou jaune. On considère que le solvant contient trop d'impuretés s'il faut plus de 3 gouttes de THF pour retrouver une couleur violette. Dans la plupart des cas, le solvant reste violet dès la première goutte de THF ajoutée.

3- 2- 3- Myrcène

Il est testé en effectuant une polymérisation standard, c'est-à-dire dans des conditions où le système est parfaitement connu : Nd(BH₄)₃(THF)₃, 1 mL Toluène, BEM (1 eq) et [monomère]/ [Nd] = 300, à 70 °C pendant 2h. Si le rendement est anormalement bas, on considère que le Myrcène n'est pas de bonne qualité : on le redistille et on le dégaze une nouvelle fois, et on réitère le test.

4- Description des synthèses de Trisborohydrures de lanthanides (Nd(BH₄)₃(THF)₃)

En boîte à gants, on ajoute 12,05 g de NdCl₃(THF)₂ à 4,02 g de NaBH₄ (3,5 eq) dans un ballon de 250 mL. On ajoute, par distillation sous vide, environ 150 mL de THF sec. Le montage est mis à reflux à 80 °C pendant une nuit (18 h). On laisse revenir à température ambiante et décanter, puis on filtre. La solution violette est évaporée à sec. Le Trisborohydrure obtenu est dissout dans 100 mL de THF (par distillation), et la solution est filtrée, pour enlever les dernières traces de sel restant. La solution violette filtrée est évaporée à sec, et le solide mauve est séché sous vide dynamique pendant 6 h à température ambiante.

On obtient 11,66 g de Nd(BH₄)₃(THF)₃, soit un rendement de 97 %. Un test au chlore pratiqué sur ce catalyseur ne montre que d'infimes traces de sel. La RMN ¹H donne exactement 3 THF par Néodyme. RMN ¹H (C₆D₆, 20 °C) d 99,7 (large, BH₄, 12 H); 3,3 (s,

THF, 12 H); 2,1 (s, THF, 12H). RMN ^{13}C (C_6D_6 , 20 °C) d 63,5 (THF); 31,2 (THF). RMN ^1H (THF- d_8 , 20 °C) d 89,9 (large, BH_4 , 12 H). Comme on commence est un coup de coude coude coude à coude en 1000