

ETUDE CALORIMETRIQUE DE LA POLYMERISATION DE STILBENES
EN PRESENCE DE TRIFLUORURE DE BORE

J.F. GAL, L. ELEGANT et M. AZZARO
Laboratoire de Chimie Physique Organique
U.E.R. Domaine Méditerranéen - Université de NICE
Parc Valrose, F. 06 NICE

(Received in France 23 April 1972; received in UK for publication 1 May 1972)

Une étude calorimétrique précédente sur la réactivité des oléfines avec le trifluorure de bore (1), nous a permis de mettre en évidence deux étapes distinctes. La première étape, rapide, correspond à la formation d'un intermédiaire que l'on a identifié comme étant le produit d'addition entre l'oléfine de départ et l'acide de LEWIS, et représente le précurseur indispensable de la réaction de polymérisation. Nous avons pu déterminer l'enthalpie de formation de ce composé relativement stable. Le phénomène thermique consécutif, qui constitue la deuxième étape, représente la chaleur de formation du polymère. Le débit thermique très faible et le temps de réaction, qui est de l'ordre de plusieurs jours à 25°C, conduisent à un thermogramme difficilement utilisable pour évaluer avec une précision acceptable les enthalpies de polymérisation. Signalons encore que la réaction n'est jamais totale dans nos conditions expérimentales.

La réaction de polymérisation des stilbènes a déjà fait l'objet de travaux, en particulier par C.C. PRICE et G. BERTI (2) qui signalent la formation de polymères par l'éthérate de trifluorure de bore en présence de cocatalyseurs tels que H₂O et D₂O. Citons également les recherches de P.H. PLESCH et collaborateurs (3),(4),(5). A notre connaissance, des mesures thermodynamiques sur la polymérisation des stilbènes n'ont jamais été effectuées. Dans le présent travail, l'étude calorimétrique à partir des thermogrammes que nous enregistrons lorsque l'on fait réagir le trifluorure de bore comme agent catalytique de la réaction de polymérisation, nous a permis de préciser les conditions de réaction, et nous avons pu évaluer, dans des cas favorables, l'enthalpie de formation du polymère.

Nous rassemblons nos résultats dans le tableau ci-dessous.

Les pourcentages de polymères formés peuvent être évalués à partir d'une étude quantitative par spectrométrie d'absorption ultraviolette.

COMPOSES	Stilbène mole/l	Fraction polymère	ΔH Kcal/mole	λ_{\max} nm stilbène CH_2Cl_2	Energie de localisation (6)
Trans-diphényl-1,2 éthylène	0,5	< 5%	non évaluée	295	0,704
Cis-diphényl-1,2 éthylène	0,5	< 5%	non évaluée	277	0,530
Trans-diphényl-1,2 propène-1	0,5	100%	$-10,8 \pm 0,5$	272	0,457
Trans-diphényl-1,2 butène-2	0,5	100%	$- 8,7 \pm 0,5$	242	0,173

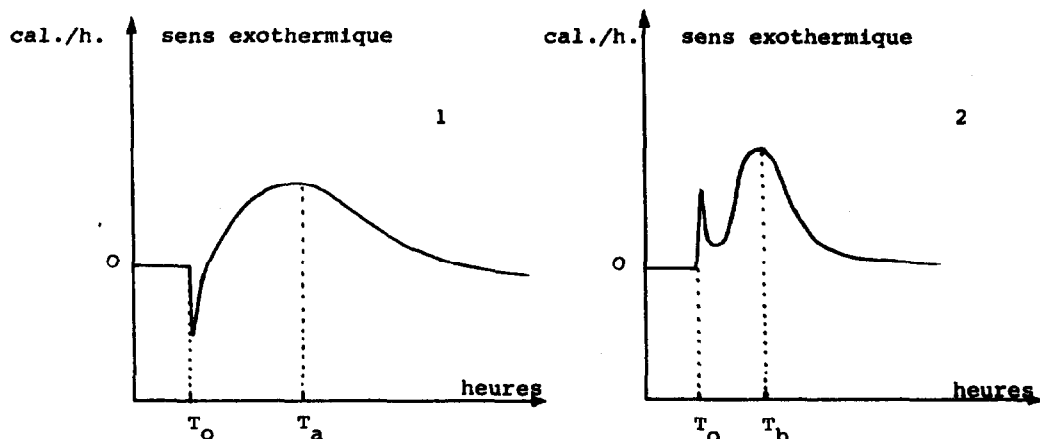
ΔH de polymérisation est déterminée à 25° C pour la réaction :

STILBENE (solution CH_2Cl_2) \longrightarrow POLYMERE (solution CH_2Cl_2)

Pour les quatre stilbènes précédents, les enthalpies de polymérisation sont négatives, le phénomène étant exothermique. Notons que dans les cas des cis et trans stilbènes, la réaction est très lente. Il existe un parallélisme entre la conjugaison de la molécule de stilbène, que l'on peut traduire par l'énergie de localisation de la liaison centrale, et son comportement vis à vis des réactifs électrophiles comme le suggère H.SUZUKI (6). En effet, la réactivité de la liaison π est certainement moins importante lorsqu'il y a délocalisation des électrons de la liaison éthylénique. Nous pensons qu'il en est ainsi pour le trans-stilbène qui est plan. Par contre, la planéité de la molécule est stériquement impossible dans les autres cas.

Notons cependant que l'enthalpie de polymérisation du trans-diphényl-1,2 butène-2 est inférieure à celle du trans-diphényl-1,2 propène-1. Il est probable qu'il existe une plus forte tension stérique dans le polymère du composé le plus substitué. Signalons encore que les valeurs trouvées sont comparables aux chaleurs de polymérisation des styrènes en solution (7) et (8).

L'analyse des thermogrammes nous conduit de plus à faire quelques remarques intéressantes sur la vitesse de polymérisation en fonction du milieu réactionnel. En effet, nous observons, suivant les conditions expérimentales, deux types de thermogrammes qui présentent des allures différentes; notamment dans la première étape rapide, comme le montre la figure suivante :



Le thermogramme 1 est enregistré toutes les fois que nous opérons sur des solutions parfaitement séchées sur tamis moléculaire. Nous avons vérifié que les solutions ainsi traitées ne présentent aucune modification de leurs spectres U.V., RMN, et I.R. si le temps de séchage est inférieur à une semaine. L'effet endothermique est attribuable à une interaction entre le solvant et le trifluorure de bore. En effet, l'action du BF_3 sur le chlorure de méthylène pur correspond à un phénomène endothermique $\Delta H = + 8,5 \text{ kcal}$. Dans le cas où les solutions contiennent des traces d'eau, on observe un effet exothermique de courte durée (figure 2). On peut penser qu'il s'agit de la formation du composé $(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ qui favorise la polymérisation. L'existence de ce composé, postulée par A.M. EASTHAM (9), semble être effectivement vérifiée si on considère les temps T_a et T_b représentant les maximum du débit calorifique sur les thermogrammes de polymérisation. Dans tous les cas, nous avons effectivement $T_b < T_a$ c'est-à-dire que la vitesse de polymérisation est plus grande lorsque l'on se trouve en présence de traces d'eau.

Les thermogrammes obtenus pour divers solvants (hexane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone, chlorure de méthylène) montrent que la polymérisation est plus rapide et la formation de polymères plus importante dans le cas des solvants halogénés. Enfin nous n'avons pas observé de phénomène thermique distinct qui représente la formation d'un complexe d'addition.

En conclusion, l'étude calorimétrique de l'action du trifluorure de

de bore sur les stilbènes, rend compte des conditions de polymérisation en fonction du milieu réactionnel et permet d'évaluer l'enthalpie de réaction quand la polymérisation est totale.

Le cis-stilbène a été préparé par la méthode d'hydrogénation du diphényl acétylène décrite par RABINOVITCH (10). Le trans-diphényl-1,2 propène-1 est obtenu par méthylation du trans-stilbène dans le D.M.S.O. en présence d'amidure de sodium (11). Nous avons suivi la technique proposée par K. SISIDO (12) pour préparer le trans-diphényl-1,2 butène-2. La nature et la pureté des produits ont été vérifiées par résonance magnétique nucléaire et par spectrométrie ultra-violette. Les mesures calorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareillage que nous avons déjà décrit, couplé à un calorimètre à conduction de type E. CALVET.

Le présent travail a été fait dans le cadre de la R.C.P. 100 sur la réactivité quantitative des oléfines.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) L. ELEGANT, J. CASSAN et M. AZZARO, *Bull. Soc. Chim.*, 2675, (1968)
- (2) C.C. PRICE et G. BERTI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1219, (1954)
- (3) D.S. BRACKMANN et P.H. PLESCH, *J. Chem. Soc.*, 2177, (1952)
- (4) D.S. BRACKMANN et P.H. PLESCH, *J. Chem. Soc.*, 1289 (1953)
- (5) P.H. PLESCH, *J. Chem. Soc.*, 1662, (1953)
et " Cationic polymérisation " HEFFER, Cambridge (1953)
- (6) H. SUZUKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 396, (1960)
- (7) D.E. ROBERTS, W.W. WALTON et R. JESSUP, *J. Polym. Sci.*, 2, 420, (1947)
- (8) D.E. ROBERTS et R. JESSUP, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 46, 11, (1951)
- (9) A.M. EASTHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 6040, (1956)
- (10) B.S. RABINOVITCH et F.S. LOONEY, *J. Org. Chem.*, 75, 2652, (1953)
- (11) M. FELDMAN, S. DANISHESKI et R. LEVINE, *J. Org. Chem.*, 31, 4322, (1966)
- (12) K. SISIDO et H. NOZAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 777, (1948)