

# DESACTIVATION DE POLYSTYRENE ANIONIQUE "VIVANT" AU MOYEN DE BASES DE SCHIFF

## PREPARATION DE POLYSTYRENE $\alpha,\omega$ -ARYLAMINE

RAYMOND KOENIG, GÉRARD RIESS et ALBERT BANDERET

Ecole Supérieure de Chimie, 3, rue Werner, Mulhouse (Haut Rhin), France

(Reçu le 9 mars 1967)

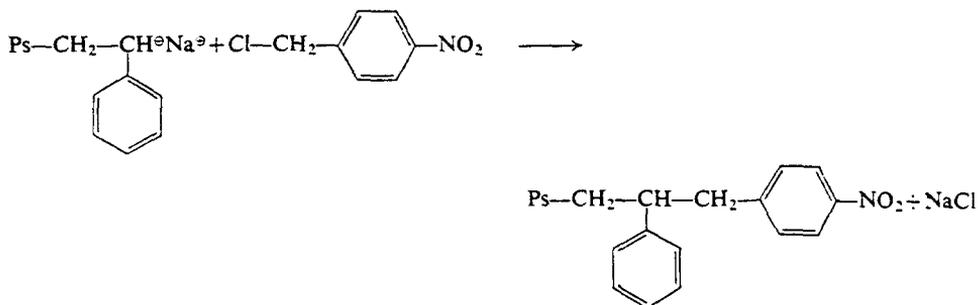
**Résumé**—On montre que la désactivation de polystyrène anionique "vivant" par des bases de Schiff du type benzylidèneaniline, conduit à des polystyrènes portant en bout de chaîne des fonctions amine aromatique secondaire. La réactivité de la double liaison C=N avec les carbanions polystyryles ne permet toutefois une réaction quantitative qu'en milieu solvant polaire.

En utilisant une base de Schiff comprenant en plus une fonction ester comme autre désactivant électrophile du polystyrène anionique vivant, nous avons montré que la réactivité de la double liaison C=N est supérieure à celle de la fonction ester.

Les macromolécules terminées par ces amines secondaires aromatiques réagissent avec des chlorures d'acide avec une vitesse très inférieure à celle qu'on observe avec des polystyrènes terminés par des amines primaires aromatiques.

### 1. INTRODUCTION

DANS une communication précédente<sup>(1)</sup> nous avons décrit les possibilités de fixer des fonctions nitrées aromatiques aux extrémités d'une chaîne de polystyrène anionique selon la réaction:



Ces dérivés nitrés peuvent être réduits quantitativement en amines par la phénylhydrazine en milieu homogène.

L'introduction de l'azote sous forme de la base de Schiff d'une amine aromatique, a paru être une méthode plus simple permettant d'accéder directement à des polystyrènes  $\alpha,\omega$ -arylamines en évitant le stade de la réduction.

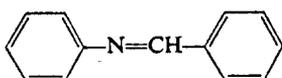
Trois cas peuvent ainsi se présenter:

—ou bien la double liaison C=N est suffisamment électrophile pour additionner directement la paire d'ions polystyryle, ce qui conduirait à une amine secondaire.

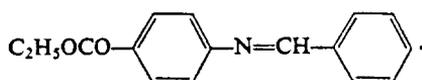
—ou bien cette réaction n'a pas lieu. Dans ce cas, l'introduction sur la base de Schiff, en position para de l'azote, d'une deuxième fonction électrophile, la fonction ester par exemple, permettrait de fixer la base de Schiff, en conservant le groupe azométhine. Il serait alors facile d'hydrolyser celui-ci sur la macromolécule, pour obtenir en bout de chaîne une amine primaire aromatique.

—enfin, s'il y a concurrence entre les deux modes de désactivation, on obtient le mélange des deux amines. Pour cette raison, ce dernier cas est a priori défavorable.

Pour élucider ce mécanisme, nous avons désactivé successivement le polystyrène anionique vivant avec la benzyldèneaniline et la base de Schiff du *p*-aminobenzoate



d'éthyle:



## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### *Polymérisation anionique du styrène*

La préparation de polystyrène anionique à deux extrémités "vivantes" fait appel à une technique désormais classique de travail sous vide poussé ou sous azote<sup>(2, 3)</sup>. Nous avons utilisé comme initiateur de polymérisation le tétramère de l' $\alpha$ -méthylstyrène dissodé, préparé séparément en faisant réagir de l' $\alpha$ -méthylstyrène sur du sodium en milieu T.H.F. La polymérisation elle-même a lieu soit dans le toluène à température ordinaire, soit dans le T.H.F. à  $-78^\circ$ . Les solvant, monomère et désactivant, ont été soigneusement purifiés et dégazés pour éliminer toute impureté capable de détruire l'initiateur.

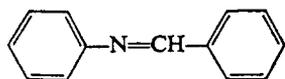
### *Désactivation des anions styryles*

Le polymère "vivant" est désactivé par la base de Schiff ajoutée en quantités 3 à 4 fois supérieures à la quantité stoechiométrique, en fin de polymérisation à  $-78^\circ$ . On laisse réchauffer le mélange réactionnel; après 12 h la solution s'est décolorée et le polystyrène est précipité dans du méthanol. Le polymère est ensuite purifié par trois ou quatre reprecipitations successives avant sa caractérisation.

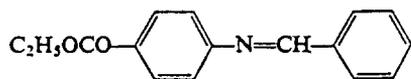
### *Préparation des bases de Schiff*

Les bases de Schiff sont préparées par condensation de l'amine correspondante avec le benzaldehyde dans l'alcool absolu à ébullition.

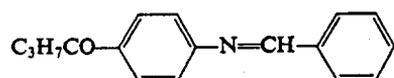
Après évaporation de l'alcool elles sont purifiées par distillation sous pression réduite:



: T. Eb =  $150^\circ$  à 1 mm Hg  
F =  $53^\circ$



: T. Eb =  $170^\circ$  à 1 mm Hg  
F =  $47^\circ$



: recristallisé: F =  $72^\circ$ .

*Mesure des poids moléculaires*

Le poids moléculaire moyen en nombre  $\bar{M}_n$  a été déterminé par viscosité selon la formule  $[\eta] = 3,45 \cdot 10^{-2} \bar{M}_n^{0,62}$  établie par Mukherjea et Rempp<sup>(6)</sup> pour des polystyrènes anioniques dans le toluène à 25°.

Pour les polystyrènes de  $\bar{M}_n$  inférieur à 10000, nous avons en outre utilisé la méthode de distillation isotherme mise au point par P. Callot et A. Banderet<sup>(7)</sup>, qui consiste à mesurer les vitesses de distillation du solvant, d'une solution de polymère vers une solution d'azobenzène de référence. A vitesse de distillation nulle, les concentrations molaires sont égales dans les deux solutions. Cette méthode a l'avantage de donner directement le poids moléculaire moyen en nombre.

La teneur en azote a été déterminée par la méthode de Kjeldahl (catalyseur:  $\text{CuSO}_4 + \text{Se} + \text{K}_2\text{SO}_4$ ). Cette méthode ne donne des résultats précis que pour des taux d'azote supérieur à 0,1 pour cent. Nous avons, pour cette raison, volontairement limité le poids moléculaire des polymères à 30000.

*Spectroscopie U.V.*

Les spectres U.V. ont été établis en solution dans le toluène entre 2800 et 3200 Å à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin et Yvon.

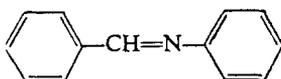
*Réaction entre macromolécules  $\alpha,\omega$ -aminés et chlorure d'acide butyrique*

La réaction a lieu dans le toluène en présence de pyridine et est suivie par spectroscopie U.V.

## 3. RESULTATS ET DISCUSSION

Pour vérifier l'efficacité de la réaction de désactivation c'est-à-dire si deux molécules de la base de Schiff sont fixées sur une macromolécule, nous avons comparé le  $\bar{M}_n$  calculé à partir des taux d'azote, en supposant qu'il y a deux atomes d'azote par macromolécule, avec le  $\bar{M}_n$  obtenu par les méthodes physiques. Si la réaction de désactivation est quantitative, on doit avoir concordance entre les  $\bar{M}_n$  trouvés par ces deux méthodes.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 ci-après.

(a) *Désactivation par le benzylidèneaniline*

Dans le T.H.F., à température ordinaire, la décoloration de la solution de polystyrène anionique vivant permet de conclure à la disparition des anions polystyryles. Cette réaction est terminée en deux ou trois heures.

Le dosage d'azote confirme que la réaction est quantitative (polymères PS A du tableau des résultats).

On peut noter également la concordance des  $\bar{M}_n$  mesurés par distillation isotherme et des  $\bar{M}_n$  calculés d'après la teneur en azote. Le rapport entre  $\bar{M}_n$  déterminé par viscosité et  $\bar{M}_n$  mesuré par distillation isotherme est de l'ordre de 1,15 et dénote une faible polydispersité de nos polymères.

La spectroscopie U.V. permet de conclure quant à la structure des extrémités de chaînes. La Fig. 1 donne le coefficient d'extinction exprimé en  $\text{l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour la fonction amine fixée sur le polystyrène PS A et pour l'éthylaniline pris comme substance de référence.

Ces spectres sont très semblables, le maximum d'absorption et sa longueur d'onde correspondante sont très voisins.

Nous pensons donc que la désactivation par le benzylidèneaniline est une addition de la paire d'ions polystyryle sur la double liaison  $\text{C}=\text{N}$  suivant la réaction:

TABLEAU 1

Polymères	Polymérisation		Désactivant	$\bar{M}_n$ (viscosité)	$\bar{M}_n$ calculé d'après les taux d'azote	$\bar{M}_n$ par distillation isotherme	
	Solvant	Température (°C)					
PS A-I	T.H.F.	-78		14800	12700	13000	
PS A-II	T.H.F.	-78		32000	29000		
PS B-I	T.H.F.	-78		9000	7500	7100	
PS B-II	T.H.F.	-78		9500	8300		8400
PS B-III	T.H.F.	-78		25500	22100		
PS B-IV	T.H.F.	-78		41000	35500		
PS B-V	Toluène	25		4600	25000		

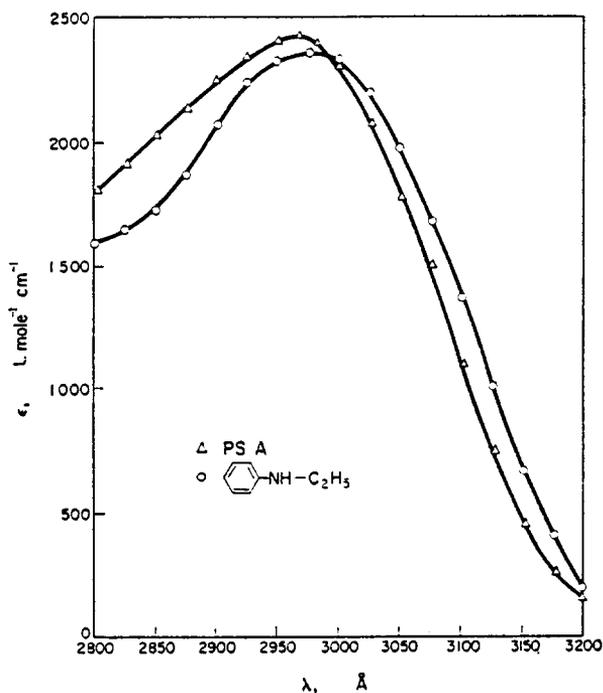
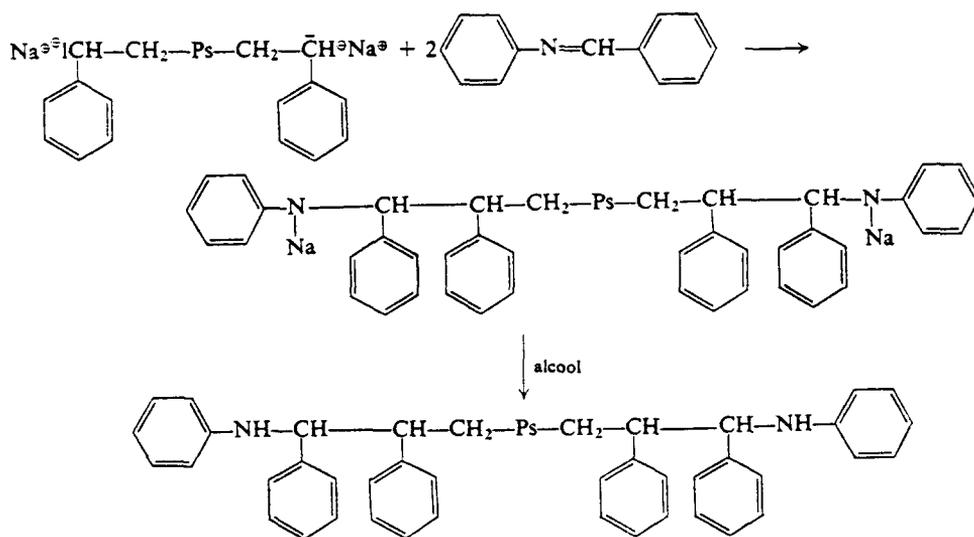
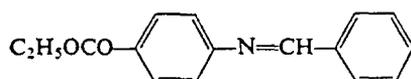


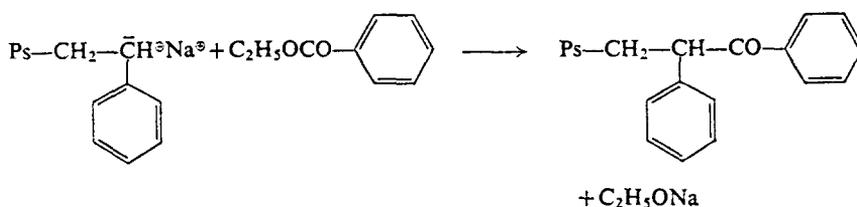
FIG. 1



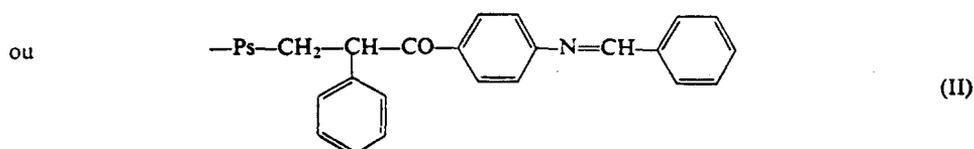
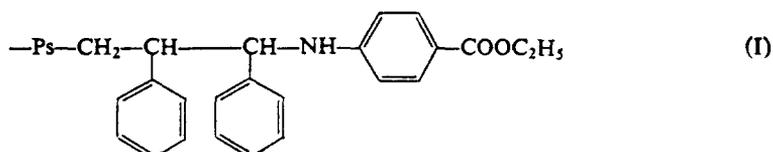
(b) Désactivation par la base de Schiff



Ce deuxième type de désactivation permet de situer la réactivité de la base de Schiff par rapport à la fonction ester. Rempp et Loucheux<sup>(8)</sup> ont proposé un mécanisme pour la réaction de l'ester sur le polystyrène anionique vivant :



Suivant que la désactivation a lieu avec la base de Schiff ou avec l'ester, on obtient un polystyrène du type :



En tout cas les dosages d'azote prouvent que la réaction de terminaison est quantitative en solvant polaire T.H.F. (polymères PS B du tableau ci-dessus).

Pour le polymère PS B-V préparé et désactivé en milieu solvant toluène à 25°; on constate une grande différence entre le  $\bar{M}_n$  calculé et le  $\bar{M}_n$  mesuré, due à une teneur en azote très insuffisante. Le rendement de la réaction de terminaison n'est ici que de 18 pour cent. D'ailleurs la solution de polystyrène anionique n'était pas décolorée après 24 h, ce qui indique la présence d'anions polystyryles n'ayant pas réagi.

La Fig. 2 montre que le spectre U.V. des polymères PS B est un spectre du type amine aromatique et non du type base de Schiff.

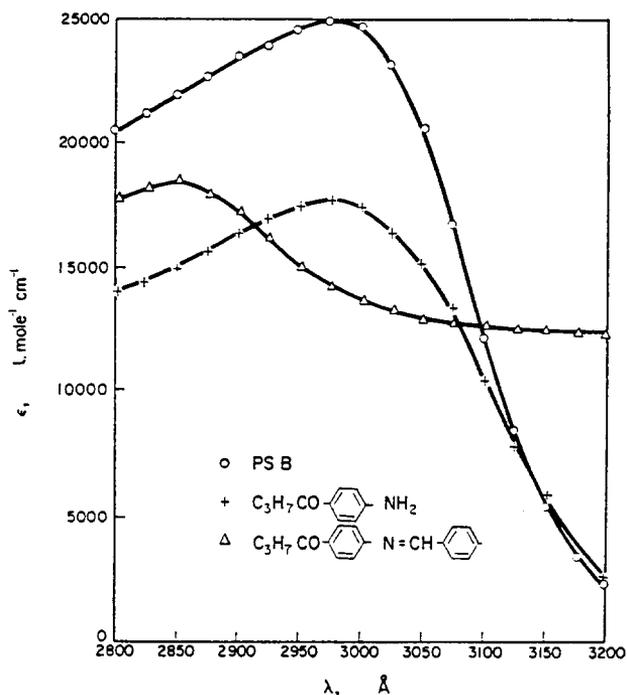
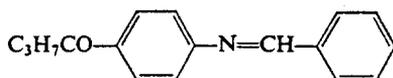


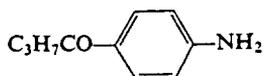
FIG. 2

La base de Schiff de référence est



qu'il représente assez bien l'extrémité des polystyrènes de formule (II).

Nous avons également tracé le spectre de la paraaminobutyrophénone



comme amine de comparaison.

La différence entre les maximum d'absorption du PS B et de la paraaminobutyrophénone pourrait s'expliquer par une augmentation de l'absorption entre l'amine primaire et l'amine secondaire; cet effet étant déjà observé pour l'aniline ( $\epsilon_{\max} = 1850$ )

et l'éthylaniline ( $\epsilon_{\max} = 2400$ ). La longueur d'onde du maximum est la même pour les deux amines.

D'autre part, dans l'hypothèse de la formule (II) il serait facile d'hydrolyser la base de Schiff fixée sur le polymère. Des essais dans ce sens avec l'acide monochloracétique en milieu T.H.F.-eau ou avec l'acide chlorhydrique en milieu homogène T.H.F.-HCl-eau, ont été entièrement négatifs. Les spectres d'absorption U.V. des polymères PS B après hydrolyse, sont restés inchangés. La désactivation se fait donc en donnant les amines secondaires de la formule (I).

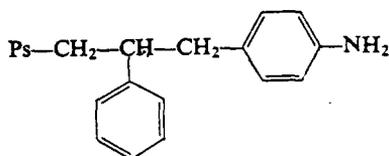
Ce mode de désactivation a pu être confirmé par ailleurs en faisant réagir les polystyrènes PS A et PS B avec le chlorure d'acide butyrique. Cette réaction permet de différencier les amines secondaires des polymères PS A et PS B des amines primaires que nous avons préparés par la réduction des dérivés nitrés correspondants.<sup>(1)</sup> Ces polystyrènes  $\alpha,\omega$ -arylamminés primaires réagissent avec le chlorure d'acide butyrique dans le toluène à des concentrations molaires comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  en amine et en chlorure d'acide. A cette concentration, la réaction qui peut être suivie par spectroscopie U.V. est totale en quelques heures en présence de pyridine ( $10^{-2}$  mole/l.) à  $20^\circ$ .

Placés dans les mêmes conditions, les PS A et PS B ne réagissent pas avec le chlorure d'acide, même à des concentrations 20 fois supérieures. Pour préparer les amides correspondant à ces polymères, il est nécessaire de les faire réagir en solution concentrée avec un grand excès de chlorure d'acide butyrique et de pyridine:

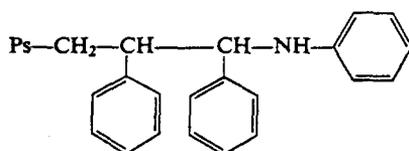
Exemple: 1 g polymère dans 25 ml de toluène, 1 ml  $C_3H_7COCl$ , 2 ml pyridine. Le complexe entre la pyridine et le chlorure d'acide précipite en partie. Après agitation pendant 24 h, le polymère est reprécipité trois fois dans le méthanol. Le spectre U.V. de ces polymères montre que les amines secondaires fixées sur le polystyrène ont été acylées. En effet, il est comparable aux spectres U.V. des amides correspondant aux amines de référence.

Les Figs. 3 et 4 donnent les spectres U.V. des PS A et PS B avant et après acylation par le chlorure d'acide butyrique.

Nous pensons que cette différence de réactivité dans la réaction d'acylation entre les amines primaires:



et secondaires:



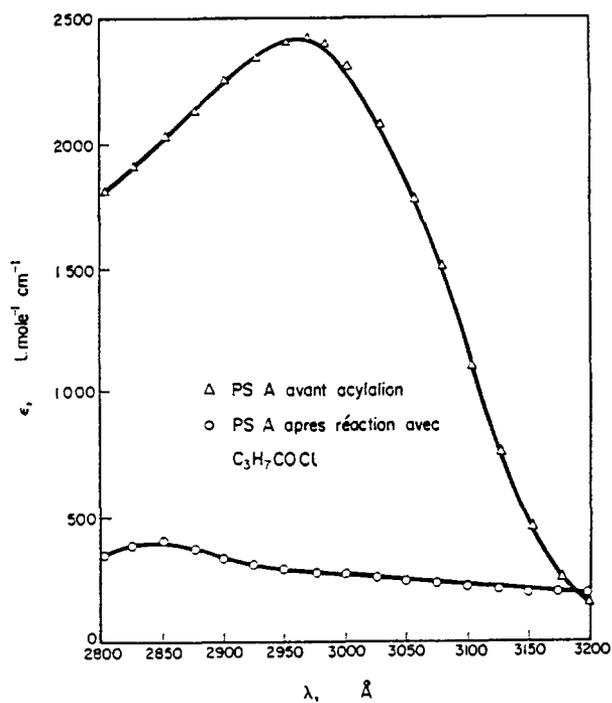


FIG. 3

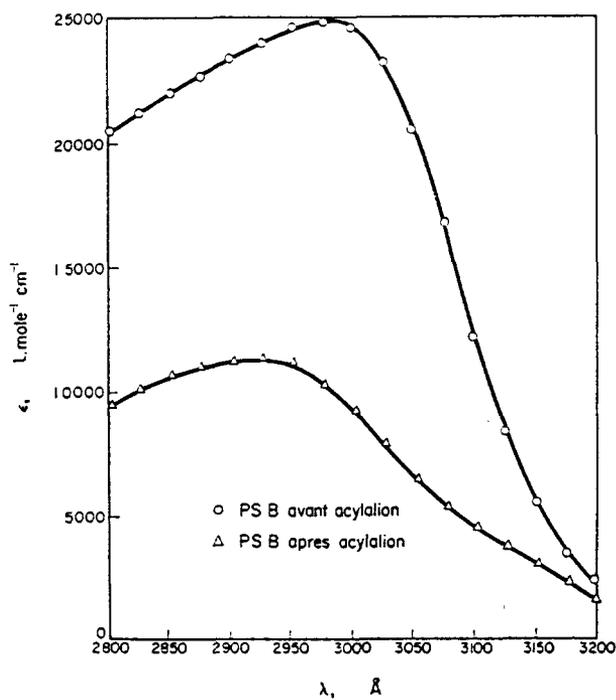


FIG. 4

peut s'expliquer par l'encombrement stérique de l'azote dans le cas de l'amine secondaire. Nous avons en effet vérifié que l'éthylaniline —NH—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> moins encombré stériquement a une réactivité avec le chlorure d'acide butyrique comparable à celle des polystyrènes  $\alpha,\omega$ -arylamines primaires.

### CONCLUSION

Il apparaît ainsi que la désactivation du polystyrène anionique "vivant" par les bases de Schiff, conduit à des amines secondaires en bout de chaîne par addition de la paire d'ions polystyryle sur la double liaison azométhine. Le faible pouvoir désactivant de la fonction ester ne permet pas de préparer des polystyrènes terminés par des amines primaires par la même méthode.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. Koenig et A. Banderet, *C. R. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris*, **263**, 1047 (1966).
- (2) M. Szwarc, *Makromolec. Chem.* **35**, 132 (1960).
- (3) P. Rempp, V. I. Volkov, J. Parrod et Ch. Sadron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 919 (1960).
- (4) G. Pyl, *Berl. Ber.* **60**, 288 (1927).
- (5) G. Reddelien und Hildegard Danilof, *Berl. Ber.* **54**, 3138 (1921).
- (6) N. Mukherjea et P. Rempp, *J. Chim. phys.* **56**, 94 (1959).
- (7) P. Callot et A. Banderet, *J. Chim. phys.* sous presse.
- (8) P. Rempp et M. H. Loucheux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1497 (1958).

**Abstract**—It is shown that deactivation of anionic "living" polystyrene by Schiff bases, such as benzylidene aniline, leads to polymers with secondary aromatic amine end-groups. The reactivity of the C=N double bond towards polystyrene anions allows a quantitative reaction only in a polar solvent. If the Schiff base contains also an ester group as another electrophilic deactivator for anionic polystyrene, it is shown that the reactivity of the C=N double bond is greater than that of the ester group. Polymer molecules having aromatic secondary amine end-groups react much more slowly than polymer molecules having aromatic primary amine end-groups with acid chlorides.

**Sommario**—La disattivazione di polistirene anionico "vivente" mediante le basi di Schiff come benzilidene-anilina, conduce alla formazione di polimeri aventi ammine aromatiche secondarie come gruppi terminali. La reattività del doppio legame C=N nei riguardi degli anioni del polistirene permette una reazione quantitativa soltanto in solventi polari. Quando la base di Schiff contiene anche un gruppo estereo che funziona come un altro disattivatore elettrofilo per polistirene anionico, la reattività del doppio legame C=N risulta più grande di quella del semplice gruppo estereo. Molecole polimeriche aventi ammine aromatiche secondarie come gruppi terminali reagiscono con cloruri acidi molto più lentamente di molecole polimeriche aventi ammine aromatiche primarie come gruppi terminali.

**Zusammenfassung**—Es wird gezeigt, daß die Deaktivierung von anionischem, "lebendem" Polystyrol durch Schiff'sche Basen, wie z.B. Benzylidenanilin, zu Polymeren mit sekundären aromatischen Aminendgruppen führt. Die Reaktionsfähigkeit der C=N Doppelbindung gegenüber Polystyrolanionen erlaubt eine quantitative Umsetzung nur in einem polaren Lösungsmittel. Falls die Schiff'schen Basen auch eine Estergruppe als zweiten elektrophilen Deaktivator für anionisches Polystyrol enthalten, wird gezeigt, daß die Reaktionsfähigkeit der C=N Doppelbindung größer ist als die der Estergruppen. Polymere, die sekundäre aromatische Aminendgruppen enthalten, reagieren mit Säurechloriden sehr viel langsamer als Polymere, die primäre aromatische Aminendgruppen tragen.