



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée à l'Université H. Poincaré, Nancy I
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE H. POINCARÉ, NANCY I

en Chimie et Physicochimie Moléculaires
par

Fabienne QUILÈS



**"ANALYSE PAR RMN DU CARBONE-13 ASSISTEE PAR ORDINATEUR DE
MELANGES COMPLEXES: APPLICATION AUX ESSENCES ISSUES DE LA
TRANSFORMATION DES COMBUSTIBLES FOSSILES ET A LA
CARACTERISATION DE POLYMERES ACRYLIQUES."**

Soutenue publiquement le 8 novembre 1994 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

Président: J.-J. DELPUECH
Rapporteurs: J.-P. AUNE
G. DJEGA-MARIADASSOU
Examineurs: P. GRAVELLE
J.-C. LAUER
M. MATLENGIEWICZ
D. NICOLE

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique Organique (composante du LESOC, URA CNRS 406) de l'Université H. Poincaré, Nancy I dirigé par Monsieur J. J. DELPUECH, Professeur à l'Université de Nancy et responsable de la formation doctorale. Je tiens à le remercier pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse et pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire.

La direction scientifique de ce travail a été assurée par Monsieur le Professeur D. NICOLE. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour avoir assuré ma formation de chercheur, pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a accordés tout au long de ce travail.

Je remercie particulièrement Monsieur M. Matlengiewicz, Maître assistant à l'Institut de Carbochimie de Gliwice, Pologne, pour la précieuse aide et la bienveillante disponibilité dont il a fait preuve tout au long de ce travail; et plus spécialement dans le cadre de l'étude des polymères (sujet nouveau au Laboratoire). Je lui dois mes connaissances dans ce domaine.

Je remercie Messieurs, J. P. AUNE, Professeur à l'ENSSPICAM, et G. DJEGAMARIADASSOU, Professeur à l'Université P. et M. Curie pour l'amabilité avec laquelle ils ont accepté de juger ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur J. C. LAUER, Responsable du Service Analytique de ELF-ATOCHEM, Carling, pour sa coopération à ce travail, pour la disponibilité et la gentillesse qu'il m'a témoignées, ainsi que pour sa participation au jury de cette thèse. Je remercie aussi la société ELF-ATOCHEM et le CNRS pour le soutien financier qu'ils m'ont apporté.

Je remercie également Monsieur P. GRAVELLE, Directeur de Recherches au CNRS, qui a bien voulu examiner ce travail.

Je n'oublierai pas de remercier Madame E. EPPIGER et Monsieur P. RUBINI, Professeur à l'Université de Nancy I, pour leur aide précieuse et leurs compétences dans le domaine de la R.M.N.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire pour leur aide et le soutien amical qu'ils m'ont apportés.

J'adresse toute ma reconnaissance et tout mon amour à Cyril pour m'avoir supporté et aidé dans l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie enfin Messieurs E. Dumortier et J. L. Fringant dont la collaboration a grandement facilité la réalisation matérielle de cet ouvrage.

TABLE DES MATIERES

ABREVIATIONS ET NOTATIONS UTILISEES	4
INTRODUCTION	9
CHAPITRE I	
METHODE D'ANALYSE AUTOMATIQUE D'UN SPECTRE R.M.N. ¹³C DE MELANGES COMPLEXES	11
I. 1 Spectroscopie R.M.N.	11
I. 1 1 Principes généraux	11
I. 1 1 1 Le phénomène de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) ^{1,2}	11
I. 1 1 2 La R.M.N. par transformée de Fourier	14
I. 1 2 Conditions nécessaires à la réalisation de l'analyse automatique	15
I. 1 2 1 Quantitativité de la mesure	15
I. 1 2 2 Stabilité des déplacements chimiques	17
I. 2 Logiciel d'analyse automatique du spectre de mélanges complexes par R.M.N. ¹³C	17
I. 2 1 Introduction	17
I. 2 2 Principe du logiciel	18
I. 2 3 Les méthodes de désenchevêtrement	20
I. 2 3 1 Principe général des méthodes de désenchevêtrement	21
I. 2 3 2 Les étapes du désenchevêtrement	22
I. 2 3 3 Conclusions	26
I. 2 4 Autres méthodes de traitement du signal	28
I. 2 4 1 Le signal R.M.N. en fonction du temps	28
I. 2 4 2 Présentation des méthodes d'estimation testées. Application à deux cas simples	29
I. 2 4 3 La méthode LORIV-Prony avec décomposition en sous bandes ³⁰	31
I. 2 4 4 Conclusions	33
CHAPITRE II	
ETABLISSEMENT D'UNE BIBLIOTHEQUE DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES D'HYDROCARBURES	37
II. 1 Introduction	37
II. 2 Identification de cyclodioléfines spécifiques issues du vapocraquage du naphta	38
II. 2 1 Introduction	38
II. 2 2 Préparation des échantillons	39
II. 2 3 Méthodes de calcul des déplacements chimiques	42
II. 2 4 Identification des produits et attribution des déplacements chimiques	43
II. 3 Caractérisation des dérivés hydrogénés des isomères du méthyl- et du diméthylidicyclopentadiène	46
II. 3 1 Préparation des échantillons	46
II. 3 2 Résultats chromatographiques: identification des isomères	47
II. 3 3 Dérivés saturés monométhylés et diméthylés du dicyclopentadiène	50
II. 3 3 1 Règles semi-empiriques de calcul des déplacements chimiques	50
II. 3 3 2 Codimères saturés du cyclopentadiène et du méthylcyclopentadiène	52

II. 3 3 3 Dimères saturés du méthylcyclopentadiène	55
II. 3 4 Homolgues dihydrogénés mono- et diméthylés du dicyclopentadiène	57
II. 3 4 1 Dimères dihydrogénés du méthylcyclopentadiène	58
II. 3 4 2 Codimères dihydrogénés du cyclopentadiène et du méthylcyclopentadiène	64
II. 3 5 Conclusions	67
CHAPITRE III	
ANALYSE PAR R.M.N. DU CARBONE-13 ET DU PROTON DES ESSENCES	
ISSUES DES PROCEDES DE TRANSFORMATION DU CHARBON ET DU	
PETROLE	70
III. 1 Essence issue du procédé d'hydroliquéfaction d'un charbon polonais	70
III. 1 1 Procédé d'obtention de l'essence. Analyse chromatographique	70
III. 1 2 Analyse individuelle des composés aromatiques de l'essence: Comparaison de deux méthodes de désenchevêtrement.	74
III. 1 3 Analyse structurale	80
III. 1 3 1 Paramètres structuraux	81
III. 1 3 2 Modélisation de la fraction saturée	87
III. 1 3 3 Relations entre les facteurs structuraux et le nombre d'octane	89
III. 1 4 Conclusions	92
III. 2 Essences issues du procédé de vapocraquage du naphta	92
III. 2 1 Procédé industriel	92
III. 2 2 Analyse de l'essence hydrostabilisée	95
III. 2 2 1 Résultats chromatographiques	95
III. 2 2 2 Dosage par R.M.N. ^{13}C et ^1H des différentes familles de composés	98
III. 2 3 Analyse des dopes pour carburant	105
III. 2 3 1 Analyse globale par familles de composés	106
III. 2 3 2 Analyse individuelle	111
III. 3 Etude par R.M.N. d'essences issues du procédé de "Fluid Catalytic Cracking" (FCC)	112
III. 3 1 Introduction. Procédé industriel	112
III. 3 2 L'essence FCC de coeur "brute" (non hydrogénée)	115
III. 3 2 1 Dosage global des oléfines	116
III. 3 2 2 Nature des oléfines	119
III. 3 2 3 Indice d'octane - Facteur de branchement	121
III. 3 2 4 A propos des diènes de cette coupe	123
III. 3 3 L'essence FCC de coeur hydrogénée	125
III. 3 3 1 Résultat de l'hydrotraitement	125
III. 3 3 2 Paramètres structuraux	126
III. 3 3 3 Modélisation de la fraction saturée	130
III. 3 4 Conclusions	131
CHAPITRE IV	
APPLICATION DE LA METHODE D'ANALYSE AUTOMATIQUE PAR R.M.N.	
^{13}C AUX POLYMERES ACRYLIQUES	134
IV. 1 Introduction	134
IV. 1 1 Généralités sur les polymères organiques	134
IV. 1 1 1 Les différents types de polymérisation	134
IV. 1 1 2 Les différents procédés de polymérisation	136
IV. 1 1 3 Classification des polymères synthétiques	138

IV. 1 1 4 Stéréochimie des polymères / Séquences configurationnelles dans les polymères vinyliques	139
IV. 1 1 5 Aspect quantitatif du concept de microtacticité	142
IV. 1 1 6 Distribution des unités de monomères et de configuration dans les copolymères: microstructure des copolymères	145
IV. 1 2 Le cas particulier des polymères acryliques.	148
IV. 1 2 1 Importance industrielle et économique	148
IV. 1 2 2 Caractéristiques des polymères acryliques	149
IV. 1 3 Caractérisation spectroscopique des polymères acryliques	152
IV. 2 Analyse automatique de la microstructure des polymères acryliques par R.M.N. du carbone-13	155
IV. 2 1 Démarche générale	155
IV. 2 2 Etude préliminaire d'un homopolymère modèle: le polyméthacrylate de méthyle	158
IV. 2 2 1 Introduction	158
IV. 2 2 2 Résultats bibliographiques	159
IV. 2 2 3 Analyse des signaux carbonyles d'un PMAM syndiotactique	162
IV. 2 2 4 Simulation de la partie carbonyle du spectre 13C du PMAM	169
IV. 2 3 Application aux copolymères acryliques industriels	171
IV. 2 3 1 Introduction	171
IV. 2 3 2 Cadre de cette étude	173
IV. 2 3 3 Etude sommaire du polyacrylate d'éthyle	179
IV. 2 3 4 Application du logiciel à l'étude des signaux carbonyles du copolymère méthacrylate de méthyle - acrylate d'éthyle (PMAM/AE)	181
IV. 3 Conclusions	194
CONCLUSION GENERALE	200
PARTIE EXPERIMENTALE	202
ANNEXE 1	I
Déplacements chimiques ¹³C de composés oléfiniques monoaromatiques et saturés commerciaux	
ANNEXE 2	IV
Séquences de configuration dans les homopolymères	
ANNEXE 3	VI
Importance industrielle et économique des polymères acryliques. Application de ces polymères selon leur procédé de synthèse.	
ANNEXE 4	IX
Copolymérisation et microstructure des copolymères	
Liste des figures et tableaux	

ABREVIATIONS ET NOTATIONS UTILISEES

C.G.	: Chromatographie en phase Gazeuse
C.G.-S.M.	: Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
COSY	: Correlated spectroscopy
DEPT	: Distortionless Enhancement Polarization Transfert
Fe(acac) ₃	: acétyl acétonate de fer III, agent de relaxation employé dans cette étude
C.L.H.P.	: Chromatographie Liquide Haute Performance
INADEQUATE	: Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfert Experiment
I.R.	: Infra Rouge
J	: constante de couplage entre deux noyaux
NOESY	: Nuclear Overhauser Enhancement and exchange Spectroscopy
R.M.N.	: Résonance Magnétique Nucléaire
T ₁	: temps de relaxation longitudinale du noyau atomique
T ₂	: temps de relaxation transversale du noyau atomique
δ	: déplacement chimique
Δδ	: différence entre deux déplacements chimiques

Chapitre I: Méthode d'analyse automatique d'un spectre R.M.N. ¹³C de mélanges complexes

FID	: interférogramme (Free Induction Decay)
FD	: (algorithme de) Filtrage Digital
LORIV	: Lattice Overdetermined Recursive Instrumental Variables
MUSIC	: (algorithme de) Multiple Signal Classification
MV	: (algorithme de) maximum de vraisemblance
NOE	: effet Overhauser (Nuclear Overhauser Effect)
TF	: Transformée de Fourier
SVD	: Singular Values Decomposition

Chapitre II: Etablissement d'une bibliothèque de déplacements chimiques d'hydrocarbures

CPD	: cyclopentadiène
Me-CPD	: méthylcyclopentadiène
DCPD	: dicyclopentadiène (dimère du cyclopentadiène)
diMe-DCPD	: diméthylidicyclopentadiène
Me-DCPD	: méthylidicyclopentadiène
DHDCPD	: dihydrodicyclopentadiène (dérivé dihydrogéné du DCPD)
diMe-DHDCPD	: diméthyl dihydrodicyclopentadiène
Me-DHDCPD	: méthyl dihydrodicyclopentadiène
THDCPD	: tétrahydrodicyclopentadiène (dérivé tétrahydrogéné ou saturé du DCPD)
diMe-THDCPD	: diméthyl tétrahydrodicyclopentadiène
Me-THDCPD	: méthyl tétrahydrodicyclopentadiène
G49 B	: catalyseur Nickel sur alumine
LD 241	: catalyseur Nickel sur alumine présulfuré

Chapitre III: Analyse par R.M.N. du carbone-13 et du proton des essences issues des procédés de transformation du charbon et du pétrole

\overline{BS}_s	: nombre moyen de sites branchés par molécule saturée
CA	: carbone aromatique
CACH ₃	: carbone aromatique substitué par un groupe méthyle
CAH	: carbone aromatique protoné
CAI	: carbone aromatique interne commun à plusieurs cycles aromatiques
CAL	: carbone aromatique substitué par une chaîne aliphatique autre que méthyle ou carbone aromatique commun à un cycle aromatique et un cycle pentacarbonné
CAN	: carbone aromatique naphtéinique
CANP	: carbone aromatique non polymérisable
CAQ	: carbone aromatique quaternaire
CAQNP	: carbone aromatique quaternaire non polymérisable
CE	: carbone éthylénique
CEQ	: carbone éthylénique quaternaire

CHE _i	: carbone éthylénique monoprotoné
CHE _i	: carbone éthylénique protoné appartenant à une double liaison éthylénique interne
$\overline{\text{CH}}_n\text{s}$: nombre moyen de carbones saturés de type n (n = 1-3) dans la molécule saturée moyenne
CH ₂ E	: carbone éthylénique de bout de chaîne
CH ₂ a	: carbone méthylénique d'un produit aromatique
CH ₃ a	: carbone méthylique d'un produit aromatique
CH ₂ s	: carbone méthylénique d'un produit saturé
CH ₃ s	: carbone méthylique d'un produit saturé
CH ₂ S	: carbone méthylénique saturé
CH ₃ S	: carbone méthylique saturé
CI	: carbone insaturé
CP	: carbone (appartenant à un produit) polymérisable
CS	: carbone saturé
CSa	: carbone saturé d'un produit aromatique
CSs	: carbone saturé d'un hydrocarbure saturé
CSH	: carbone saturé tertiaire
CSHa	: carbone saturé tertiaire d'un produit aromatique
CSHs	: carbone saturé tertiaire d'un produit saturé
CSQ	: carbone saturé quaternaire
CSQa	: carbone saturé quaternaire d'un produit aromatique
CSQs	: carbone saturé quaternaire d'un produit saturé
DCPD	: dicyclopentadiène (dimère du cyclopentadiène)
DHDCPD	: dihydrodicyclopentadiène (dérivé dihydrogéné du DCPD)
diMe-THDCPD	: diméthyl tétrahydrodicyclopentadiène
Me-THDCPD	: méthyl tétrahydrodicyclopentadiène
FA	: Facteur d'Aromaticité
FAH	: facteur d'aromaticité des carbones aromatiques protonés
FAQ	: facteur d'aromaticité des carbones quaternaires
FB	: Facteur de Branchement
FCC	: Fluid Catalytic Cracking (ou essence issue de ce procédé)
FD	: (algorithme de) Filtrage Digital
HA	: Hydrogène Aromatique
HS	: Hydrogène Saturé
MV	: (algorithme de) Maximum de Vraisemblance
$\overline{\text{MW}}_s$: masse molaire moyenne des produits saturés
$\overline{\text{NB}}_s$: nombre moyen de branches par molécule saturée

$\overline{NC_s}$: nombre moyen de carbones par molécule saturée
$\overline{NR_s}$: nombre moyen de cycles par molécule saturée
\overline{n}	: nombre moyen de carbones dans la chaîne latérale aliphatique d'un produit aromatique
S.M.	: Spectrométrie de Masse
THDCPD	: tétrahydrodicyclopentadiène (dérivé tétrahydrogéné du DCPD)
α -CH	: groupe méthynique situé en α d'un cycle aromatique
α -CH ₂	: groupe méthylénique situé en α d'un cycle aromatique
α -CH ₃	: groupe méthylique situé en α d'un cycle aromatique
β -CH	: groupe méthynique situé en β d'un cycle aromatique
β -CH ₂	: groupe méthylénique situé en β d'un cycle aromatique
β -CH ₃	: groupe méthylique situé en β d'un cycle aromatique
γ -CH ₃	: groupe méthylique situé en γ ou plus d'un cycle aromatique

Chapitre IV: Application de la méthode de d'analyse automatique par R.M.N. ¹³C aux polymères acryliques

ABU	: acrylate de butyle
ADAME	: acrylate de diméthylaminoéthyle
AE	: acrylate d'éthyle
AE2H	: acrylate d'éthyle-2-héxyle
ANON	: acrylate de nonyle
PANON/ADAME	: copolymère composé d'acrylate de nonyle et d'acrylate de diméthylaminoéthyle
E	: dans un copolymère, symbolise l'acrylate d'éthyle (pour les notations des n-ades de composition par exemple)
$h \equiv \overline{mr+rm} = \overline{mr} = \overline{rm}$: triades hétérotactiques
$i \equiv \overline{mm}$: triade isotactique
m	: diade de configuration méso
M	: dans un copolymère, symbolise le méthacrylate de méthyle (pour les notations des n-ades de composition par exemple)
MAM	: méthacrylate de méthyle
PMAM/ABU	: copolymère composé de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de butyle
PMAM/AE	: copolymère composé de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle

PMAM/AE2H	: copolymère composé de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyl-2-héxyle
MANON	: méthacrylate de nonyle
PMANON/MAM	: copolymère composé de méthacrylate de nonyle et de méthacrylate de méthyle
PAE	: polyacrylate d'éthyle
PMAM	: polyméthacrylate de méthyle
PMANON	: polyméthacrylate de nonyle
$P(m)$: probabilité de formation de la diade méso (ou probabilité de séquence configurationnelle)
$P(m/r)$: probabilité conditionnelle de formation d'une diade racémique après une diade méso
$P(AA)$: probabilité de formation de la diade de composition AA (ou probabilité de séquence compositionnelle)
$P(A/B)$: probabilité conditionnelle d'addition d'un monomère B après le monomère A
r	: diade de configuration racémique
$s \equiv rr$: triade syndiotactique
T_V	: température de transition vitreuse
U.V.	: Ultra Violet
α -C	: carbone quaternaire en α de la fonction ester d'un polyméthacrylate
α -CH	: carbone tertiaire en α de la fonction ester d'un polyacrylate
α -CH ₃	: carbone méthylique substitué sur le carbone α -C
β -CH ₂	: carbone méthylénique de la chaîne principale d'un polyacrylate situé en β de la fonction ester
σ_{ij}	: paramètres d'iso- ou de coisotacticité (respectivement pour $i = j$ et $i \neq j$)

INTRODUCTION

La transformation des hydrocarbures, qu'ils proviennent de la conversion du pétrole, du charbon, des schistes ou des grès bitumineux, demande la mise en oeuvre de méthodes d'analyse rapides et significatives. A cet effet, la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) du proton et du carbone-13 est une méthode de choix, puisque quantitative et non destructive, pour analyser les liquides bruts ou les différentes fractions issues des procédés industriels. Jusqu'à présent cette technique était surtout utilisée pour caractériser les fractions lourdes à l'aide de paramètres structuraux faisant intervenir les proportions des différents types d'atomes rencontrés, sans rechercher une formule moléculaire précise (analyse structurale). Cependant, à l'aide de l'outil informatique, il s'avère que la R.M.N. haute résolution peut apporter une aide appréciable à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (C.G.-S.M.) pour déterminer les composés individuels dans les mélanges complexes.

Dans une première partie, après un bref rappel des bases de la spectroscopie R.M.N. et des conditions d'enregistrement des spectres ^{13}C , le principe du logiciel d'analyse est décrit. Celui-ci repose sur la comparaison des déplacements chimiques et des intensités relatives des différents composés avec ceux contenus dans une bibliothèque de produits purs. L'utilisation d'un programme de désenchevêtrement permettant de séparer les pics trop proches pour être intégrés est nécessaire pour que cette analyse soit quantitative. Pour cela, deux algorithmes d'estimation non linéaires des paramètres des raies de déplacement chimiques sont décrits et comparés en les appliquant tout d'abord sur un mélange test puis sur un échantillon réel d'une essence issue d'un charbon polonais (chapitres I et III). Une autre possibilité plus originale consiste à améliorer la résolution fréquentielle et le rapport signal sur bruit en utilisant des estimateurs spectraux appliqués au signal originel ou interférogramme. Plusieurs méthodes sont décrites et testées sur un mélange test dans le chapitre I.

L'existence dans notre bibliothèque de produits purs spécifiques aux échantillons étudiés est nécessaire. Celle-ci est complétée dans la deuxième partie en utilisant une méthodologie développée au laboratoire, c'est à dire en analysant des mélanges relativement simples de produits de la même famille sans effectuer de synthèse individuelle ou de séparation chromatographique préalable à l'aide de séquences impulsionsnelles de R.M.N. à une et deux dimensions. Cette méthode d'analyse assistée par ordinateur est alors appliquée dans le troisième chapitre aux essences légères issues des procédés de transformation du pétrole et du charbon avec comme objectif l'analyse individuelle et par famille de produits.

Les propriétés physiques et chimiques des polymères sont déterminées par la nature du ou des monomères qui les constituent ainsi que par leur organisation. Bien que la R.M.N. soit pratiquement la seule méthode performante d'analyse de la structure des polymères, la complexité des signaux en empêche l'analyse détaillée, particulièrement dans le cas des copolymères. C'est pour cela que l'application de notre méthode de désenchevêtrement de lignes ainsi qu'une méthodologie spécifique d'attribution des pics peut résoudre ce problème et se révéler très intéressante pour la caractérisation des polymères acryliques industriels comme le polyméthacrylate de méthyle et le copolymère composé de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle (chapitre IV).

La réalisation d'un tel programme a nécessité la collaboration de trois laboratoires: le premier, à l'Université de Nancy I, pour la réalisation et l'interprétation des spectres R.M.N., le second pour la mise au point du logiciel informatique par des chercheurs de l'Institut de Carbochimie de Gliwice grâce à un Programme International de Coopération Scientifique entre le CNRS et l'Académie des Sciences de Pologne. Enfin le troisième est représenté par l'industrie (ELF-ATOCHEM), qui nous permet d'obtenir des fractions pétrolières réelles et les échantillons de polymères nécessaires à notre étude ainsi que des techniques analytiques (notamment chromatographiques) complémentaires de la R.M.N.

CHAPITRE I

METHODE D'ANALYSE AUTOMATIQUE D'UN SPECTRE R.M.N. ^{13}C DE MELANGES COMPLEXES

I. 1 Spectroscopie R.M.N.

I. 1 1 Principes généraux

I. 1 1 1 Le phénomène de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.)^{1,2}

• Propriétés magnétiques du noyau

Tout noyau ayant un nombre quantique de spin I non nul possède un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ colinéaire au moment cinétique de spin \vec{I} associé au noyau considéré avec:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1.1)$$

où: \hbar est la constante de Planck divisée par 2π ;

γ est la constante gyromagnétique caractéristique du noyau observé.

Ces noyaux se comportent comme des aiguilles aimantées qui, placées dans un champ magnétique, s'orientent parallèlement et antiparallèlement par rapport à ce dernier. On crée ainsi $2I + 1$ niveaux d'énergie d'interaction entre moment et champ magnétique (deux niveaux pour $I = 1/2$, comme c'est le cas du proton et du carbone-13) dont les valeurs E sont définies par la relation:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (1.2)$$

où: $\vec{\mu}$ est le moment magnétique du noyau défini par l'équation 1.1;

\vec{B}_0 est le champ magnétique appliqué.

• Le phénomène de résonance

La différence d'énergie ΔE entre deux niveaux adjacents peut être exprimée comme il suit:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \frac{\mu B_0}{I} \quad (1.3)$$

Pour induire une transition entre deux niveaux, le système doit être soumis à une radiation obéissant à la loi de Bohr $\Delta E = h\nu_0$, la fréquence de résonance ν_0 ou fréquence de Larmor étant proportionnelle au champ appliqué B_0 puisque $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$.

Du point de vue de la mécanique classique, le théorème du moment cinétique permet d'écrire l'équation du mouvement de $\vec{\mu}$:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 \quad (1.4)$$

On peut alors montrer que le vecteur $\vec{\mu}$ est animé d'un mouvement de précession autour de \vec{B}_0 à la vitesse angulaire $\omega_0 = -\gamma B_0$ correspondant à la fréquence de Larmor $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$.

Les moments magnétiques $\vec{\mu}_i$ de noyaux i placés dans un champ magnétique \vec{B}_0 s'orientent de telle façon qu'il y ait un excès de spins orientés parallèlement à ce champ. Cette distribution des populations crée une aimantation macroscopique $\vec{M}_0 (= \sum \vec{\mu}_i)$ colinéaire à \vec{B}_0 . Il est possible d'écarter \vec{M}_0 de sa position d'équilibre par l'application d'un champ de radiofréquence \vec{B}_1 perpendiculaire à \vec{B}_0 et tournant autour de ce dernier à la fréquence ν . La résonance est atteinte lorsque $\nu = \nu_0$, l'aimantation est alors amenée dans un plan perpendiculaire à \vec{B}_0 (figure 1.1).

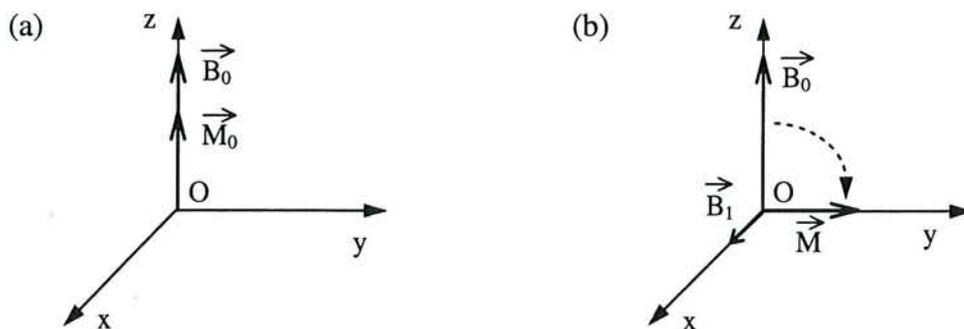


Figure 1. 1: Effet du champ de radiofréquence \vec{B}_1 sur l'aimantation d'équilibre \vec{M}_0 dans un trièdre tournant à la fréquence ν_0 . (a) position d'équilibre dans le champ \vec{B}_0 ; (b) aimantation soumise au champ de radiofréquence à la résonance.

- Relaxation nucléaire

L'application du champ de radiofréquence \vec{B}_1 a provoqué la transition des spins de l'état fondamental vers l'état excité adjacent. Le retour à l'équilibre des populations est réalisé par des phénomènes dit de relaxation. En d'autres termes, l'aimantation écartée de sa position d'équilibre tend à retourner vers son équilibre thermodynamique. Ce retour à l'équilibre est caractérisé par deux temps de relaxation caractéristiques distincts: le temps de relaxation longitudinale T_1 lié à la composante M_z de l'aimantation; et le temps de relaxation transversale T_2 concernant les composantes M_x et M_y (ou $M_{x,y}$).

Le retour à l'équilibre des composantes M_z et $M_{x,y}$ est décrit par les équations suivantes:

$$\begin{cases} \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \\ \frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \end{cases} \quad (1.5)$$

- Paramètres observables

**Le déplacement chimique:* Les noyaux d'une espèce chimique ont des environnements électroniques différents qui se traduisent par des effets localement perturbés du champ \vec{B}_0 appliqué. Il s'ensuit que la fréquence de résonance ν_i du noyau i n'est pas exactement égale à $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$, mais à $\nu_i = \gamma(1-\sigma_i)B_0 / 2\pi$ où σ_i est le coefficient d'écran du noyau considéré. Les positions des différents signaux sont comparées avec celle d'une substance de référence et le déplacement chimique δ (indépendant du spectromètre utilisé) exprimé en ppm est défini par la relation:

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} 10^6 = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_i) 10^6 \quad (1.6)$$

où: ν_i et ν_{ref} sont les fréquences de résonance respectives du noyau i et du noyau de référence;

ν_0 est la fréquence de Larmor;

σ_{ref} , σ_i sont les constantes d'écran respectives du noyau de référence et du noyau i .

**Le couplage spin-spin:* L'apparition de structures fines dans les raies de déplacement chimique traduit les interactions entre spins nucléaires voisins transmises par les électrons de

liaison. Le nombre de composantes dans le massif ainsi que leur intensité déterminent le nombre de noyaux voisins.

1.112 La R.M.N. par transformée de Fourier

- R.M.N. par impulsions³

Deux techniques peuvent être employées pour étudier les phénomènes de résonance magnétique. La première d'entre elles est l'observation en régime stationnaire ou R.M.N. en onde continue: l'échantillon est soumis à une radiation monochromatique de faible intensité et par un balayage lent en fréquence, on obtient directement le spectre d'absorption. Pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, il est nécessaire d'additionner les résultats de plusieurs expériences identiques, ce qui dans ce cas entraîne des temps prohibitifs de manipulation. En effet le temps moyen de réalisation d'un spectre proton est alors d'environ 15 minutes et 16 accumulations quadruplent le rapport signal sur bruit.

La seconde consiste à soumettre l'échantillon à une impulsion B_1 de plus forte puissance pendant un temps très bref (quelques microsecondes) afin de recouvrir tout le domaine de résonance des différents noyaux. Le récepteur reçoit alors un signal fonction du temps appelé interférogramme (ou FID, Free Induction Decay) qui est une somme de sinusoides amorties et qui résulte du retour des spins à l'équilibre. L'observation se fait après cessation de l'impulsion pendant un temps de l'ordre de la seconde. Cette méthode présente l'intérêt de pouvoir répéter les mesures à des cadences beaucoup plus rapides d'où l'obtention de rapports signal sur bruit élevés en des temps raisonnables.

- La transformée de Fourier²

L'interférogramme reçu qui est une fonction du temps $f(t)$ n'est pas directement exploitable. Il faut alors faire appel à une fonction mathématique ou transformée de Fourier (TF) permettant de transformer le FID en spectre conventionnel qui est une fonction des fréquences $F(\nu)$. Cette fonction mathématique est la suivante:

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(-2i\pi\nu t) dt \quad (1.7)$$

Si on considère le cas d'un signal unique, le FID se réduit à une seule sinusoïde amortie qui peut s'écrire comme il suit:

$$S(t) = A \exp(2i\pi\nu' t) \exp(-t/T_2^*) \quad (1.8)$$

où: $\nu' = \nu_r - \nu_0$; ν_r étant la fréquence d'excitation (ou "porteuse", proche de ν_0)

A est l'amplitude du signal;

$T_2^* < T_2$: temps de relaxation transversal observé, différent de T_2 à cause de l'inhomogénéité du champ \vec{B}_0 .

On peut montrer que la TF complexe de $S(t)$ donne le résultat suivant:

$$F(\nu) = \int_0^{+\infty} S(t) \exp(-2i\pi\nu t) dt = \frac{T_2^*}{1 + 4\pi^2 T_2^{*2} (\nu' - \nu)^2} + i \frac{2\pi T_2^{*2} (\nu' - \nu)}{1 + 4\pi^2 T_2^{*2} (\nu' - \nu)^2} \quad (1.9)$$

La partie réelle de $F(\nu)$ est une fonction lorentzienne et correspond au spectre d'absorption classique et la partie imaginaire au spectre de dispersion. La détection en quadrature permet de démoduler le signal $S(t)$, ce qui a pour effet de séparer le spectre d'absorption et de dispersion après TF.

I. 1 2 Conditions nécessaires à la réalisation de l'analyse automatique

Deux facteurs sont importants pour réaliser une analyse automatique des produits composant un mélange complexe à partir d'un spectre R.M.N. ^{13}C : la quantitativité de la mesure pour qu'elle soit représentative de la composition et la stabilité des déplacements chimiques des différents échantillons analysés (sans laquelle une automatisation n'est pas réalisable). Ces deux facteurs ont déjà été examinés en détail dans des travaux antérieurs⁴, seuls les résultats principaux sont rappelés dans ce qui suit.

I. 1 2 1 Quantitativité de la mesure

La méthode qui permet l'enregistrement quantitatif de spectres R.M.N. a été décrite dans de précédentes publications^{5,6}. Elle est basée sur l'ajout d'un agent de relaxation:

l'acétylacétonate de fer III ou $\text{Fe}(\text{acac})_3$ qui réduit les temps de relaxation longitudinale T_1 . En effet, le temps d'attente entre deux impulsions de radiofréquences consécutives est généralement fixé à cinq T_1 afin de permettre à l'aimantation longitudinale de chacun des noyaux observés de revenir à sa position d'équilibre⁷. De plus la nécessité d'avoir un rapport signal sur bruit élevé pour obtenir une bonne précision sur les intégrations⁶ demande un très grand nombre d'impulsions vu la faible abondance isotopique du carbone-13 (1,1%) et sa faible sensibilité. Le temps de manipulation devient alors excessif en raison de certains carbones quaternaires dont les temps de relaxation sont d'environ 60 voire 100 secondes. L'apport de l'agent de relaxation $\text{Fe}(\text{acac})_3$ permet de diviser ce temps d'attente d'un facteur dix. Cependant, une forte concentration en agent paramagnétique augmente la largeur de raie des pics: en effet s'il diminue le temps T_1 , il réduit aussi T_2 qui est inversement proportionnel à la largeur de raie à mi-hauteur. Or, si on veut déterminer les raies individuelles d'un mélange complexe, les signaux doivent être les plus fins possible tout en évitant les problèmes de troncature qui apparaissent si le rapport largeur de raie sur résolution digitale est inférieur à cinq⁸. Un compromis doit donc être trouvé pour satisfaire ces deux conditions et la concentration en agent de relaxation est généralement de 0,02 à 0,04 mol/l. Le temps d'attente entre deux impulsions est alors de 35 secondes pour 0,02 mol/l et la largeur de raie d'environ 2 Hz.

Un autre facteur, l'effet Overhauser nucléaire ou NOE qui résulte du découplage protonique lors de la manipulation peut perturber la quantitativité de la mesure. En effet, l'irradiation du proton conduit à une redistribution des populations des spins carbone-13 qui se traduit par une augmentation de l'intensité des pics correspondant aux carbones protonés³. Le NOE s'établissant assez lentement, il est efficacement supprimé par le biais du découplage pulsé du proton (on ne découple alors le carbone-13 que pendant l'acquisition de l'interférogramme) et/ou par l'ajout d'un agent de relaxation.

I. 1 2 2 Stabilité des déplacements chimiques

Le programme développé pour une telle analyse reposant sur la connaissance des déplacements chimiques de produits purs, plusieurs contraintes sur leur stabilité ont été vérifiées⁹:

- Le solvant utilisé influence assez nettement les déplacements chimiques: il faut donc conserver le même tout au long de l'étude, soit CDCl_3 dans notre cas.

- La concentration des différents produits: la stabilité est vérifiée jusqu'à 0,1 mol/l pour tous les types de carbones. De plus, dans les mélanges pétroliers, très peu de composés ont une concentration supérieure à 0,1 M dans nos conditions de dilution de l'échantillon brut.

- La composition du mélange analysé: celle-ci n'influence pratiquement pas les déplacements chimiques.

- La température: pour les hydrocarbures, un déplacement maximum de 0,2 Hz/°C par rapport au TMS a été observé¹⁰. Cet effet peut être négligé car les échantillons sont thermostatés à 25°C pendant les mesures.

- La présence d'un agent de relaxation: celui-ci influe sur les déplacements chimiques mais de façon non significative étant données les concentrations utilisées dans notre étude.

Les conditions d'enregistrement des spectres R.M.N. ^{13}C quantitatifs sont indiquées dans la partie expérimentale.

I. 2 Logiciel d'analyse automatique du spectre de mélanges complexes par R.M.N. ^{13}C

I. 2 1 Introduction

Dans les laboratoires industriels, l'automatisation des opérations est de plus en plus répandue que ce soit dans la préparation des échantillons, par l'équipement en distributeurs

automatiques des appareils R.M.N. ou par l'existence de programmes informatiques d'acquisition des données... Cependant, une fois le spectre enregistré, l'analyse reste l'affaire du chimiste. Récemment, plusieurs auteurs ont proposé des méthodes assistées par ordinateur d'identification des principaux constituants de mélanges complexes comme les huiles essentielles^{11,12}, des mélanges de terpénoïdes¹³ et de produits liquides provenant des procédés de transformation de pétrole brut¹⁴⁻¹⁷ par R.M.N. du ¹³C. Mais la quantification des produits identifiés dans ces exemples reste du domaine de la chromatographie. Murty et coll.¹⁸ proposent une méthode d'analyse qualitative et quantitative de mélanges basée sur la méthode de Laude et Wilkings¹⁵ qui associe l'enregistrement de spectres ¹³C quantitatifs et des expériences de transfert de polarisation. Cependant, l'utilisation de la séquence DEPT nécessite une optimisation très précise des paramètres d'acquisition rendant restrictive l'application d'un tel logiciel de façon routinière.

I. 2 2 Principe du logiciel

Le logiciel développé pour l'analyse automatique des coupes pétrolières à partir des spectres R.M.N. ¹³C quantitatifs a été écrit en langage C par Norbert Henzel. Il se décompose en deux parties: l'une concerne le traitement du signal et l'autre l'analyse des données expérimentales reposant sur l'établissement d'une bibliothèque de produits purs. Deux méthodes permettent d'accéder aux informations recherchées (figure 1.2).

- Les spectres expérimentaux obtenus par TF sont tout d'abord transférées du spectromètre vers un ordinateur compatible IBM PC à l'aide du logiciel RMNY puis convertis en format binaire. Le programme permet ensuite de résoudre les problèmes de quantitativité qui résultent du traitement numérique des signaux (correction de ligne de base et réduction du bruit de fond). Puis, à l'aide d'algorithmes appropriés (voir paragraphe I. 2 3), les raies du spectre sont désenchevêtrées. Le spectre réel est alors transformé en spectre bâton où chaque bâton représente l'aire de chaque pic.

- Une deuxième méthode plus lourde en calculs permet cependant d'accéder directement au spectres de bâtons en traitant le FID avec des estimateurs spectraux (par exemple, la méthode de Prony, paragraphe I. 2 4).

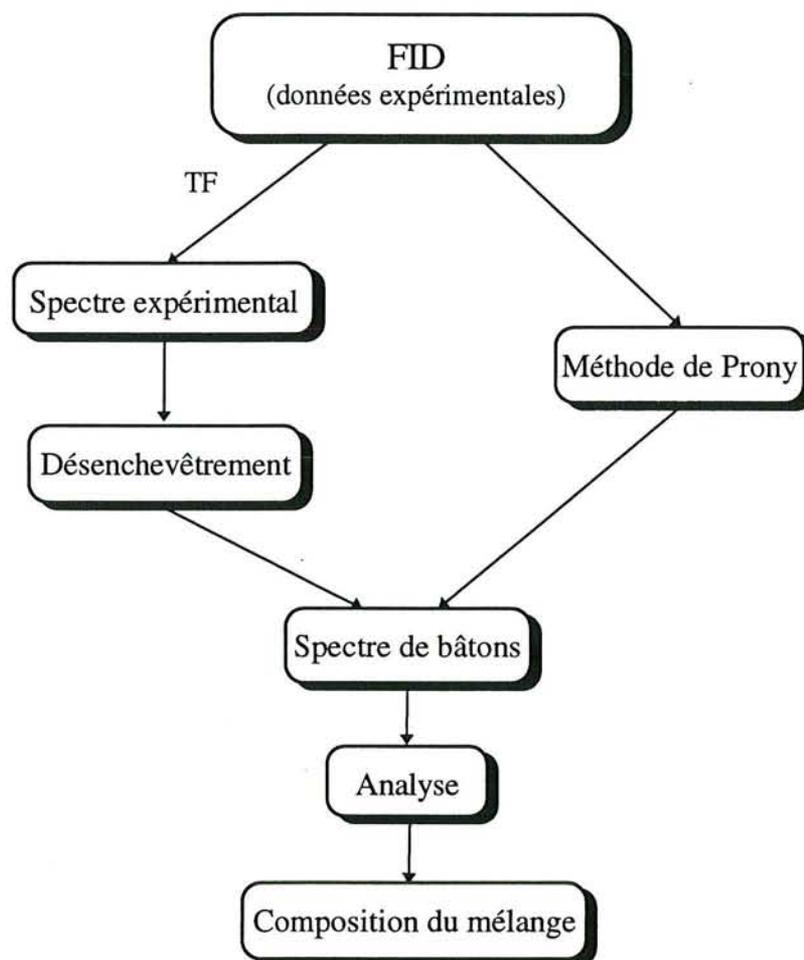


Figure 1. 2: Principe général de la méthode d'analyse automatique de mélanges complexes assistée par ordinateur

L'analyse est pour l'instant réalisée par l'utilisateur, sur la base des données de la bibliothèque de spectres des substances pures. C'est lui-même qui décide de l'existence (ou non) des produits dans le mélange compte tenu de l'incertitude sur les déplacements chimiques et de la hauteur relative des bâtons représentant les différents carbonés. Une fois le composé identifié, celui-ci peut alors être soustrait du spectre total et l'analyse peut continuer. Cette méthodologie a été testée sur un mélange synthétique⁹ (figure 1.3) puis sur une essence issue du vapocraquage du naphta¹⁹ qui contenait des proportions importantes de dioléfines.

Enfin, à partir du spectre réel, un programme performant d'intégration a été mis au point afin de pouvoir calculer la composition du mélange par rapport à une référence (dioxanne) ajoutée à la solution.

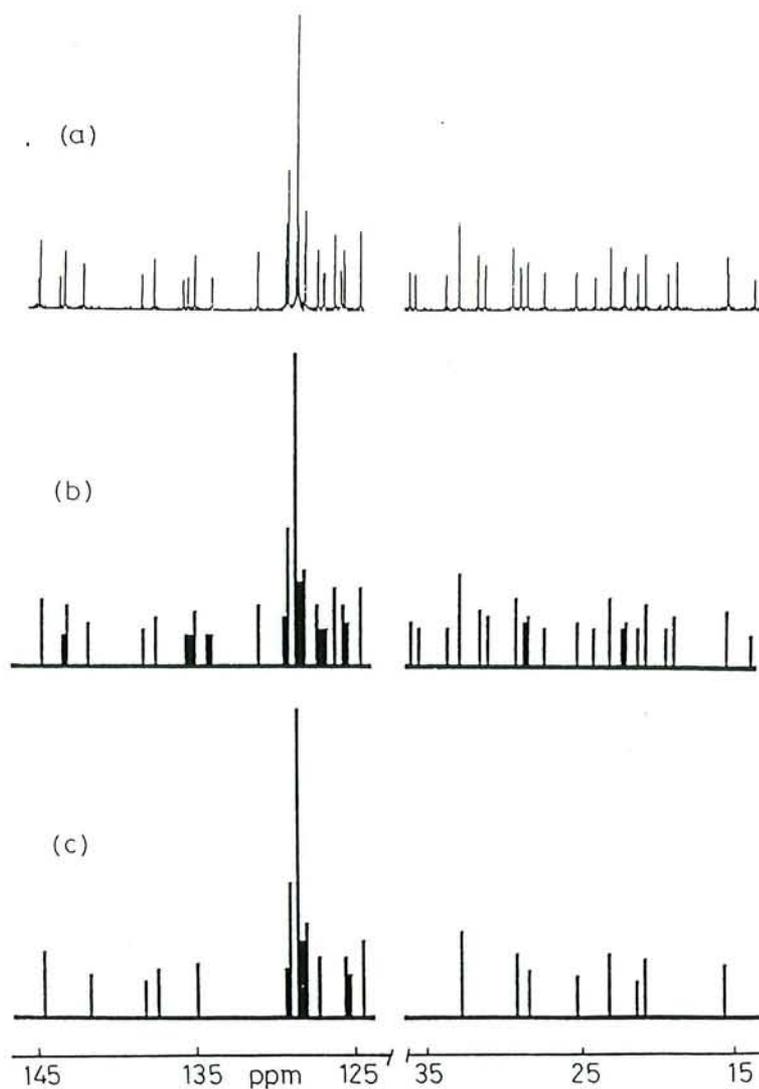


Figure 1.3: (a) Spectre R.M.N. ^{13}C à 100,62 MHz d'un mélange synthétique constitué de dix produits purs monoaromatiques dérivés du benzène, de la téraline et de l'indane; (b) spectre bâton; (c) spectre après soustraction (sans désenchevêtrement) des raies de trois produits.

I. 2 3 Les méthodes de désenchevêtrement

Le principe de détermination de la composition d'un mélange complexe est donc basé sur la comparaison des paramètres spectraux de chaque ligne individuelle avec ceux des

produits purs et soustraction des signaux identifiés. Comme le spectre R.M.N. ^{13}C d'une essence par exemple contient un nombre important de raies enchevêtrées, une procédure de séparation des lignes ou désenchevêtrement est nécessaire pour déterminer les paramètres de chaque pic.

1. 2 3 1 Principe général des méthodes de désenchevêtrement

Dans le cas idéal de signaux dépourvus de bruit, les données expérimentales peuvent être décrites de manière satisfaisante par un modèle mathématique du type:

$$M(x) = \sum_{j=1}^J L_j(x) + B(x) \quad (1.10)$$

où: $M(x)$ est le modèle mathématique;

$L(x)$ décrit la forme de ligne;

$B(x)$ représente la ligne de base;

et J est le nombre total de pics.

Dans le cas d'un mélange hydrocarboné, la forme de ligne de chaque pic R.M.N. ^{13}C peut être décrite par une fonction lorentzienne²⁰:

$$L(x) = \frac{H}{1 + [4(x - C)^2 / W^2]} \quad (1.11)$$

où: C est la position de la ligne;

H est la hauteur du pic;

et W représente la largeur de raie à mi-hauteur.

Dans la plupart des cas, l'équation de la ligne de base $B(x)$ est un polynôme du premier degré:

$$B(x) = B_0 + B_1 x \quad (1.12)$$

où B_0 et B_1 sont les coefficients du polynôme.

Cependant, les données expérimentales sont entachées de bruit et le signal expérimental prend la forme suivante (à partir de l'équation 1.10):

$$D(x) = M(x) + E(x) \quad (1.13)$$

où $E(x)$ représente le bruit (ou l'erreur de mesure) qui est supposé être gaussien et blanc (c'est à dire aléatoire). Il y a donc N points expérimentaux [$D(x_1), D(x_2), \dots, D(x_N)$] et $3J + 2$

paramètres inconnus qui sont recherchés sous la forme $(C_1, \dots, C_J; H_1, \dots, H_J; W_1, \dots, W_J; B_0, B_1)$. L'hypothèse que nous possédons un nombre de points N supérieur à celui des paramètres inconnus est aussi faite.

L'idée générale du désenchevêtrement des raies de déplacement chimique peut être décrite de la façon suivante: il faut trouver les valeurs des paramètres inconnus du modèle de telle façon que le signal simulé résultant des données calculées diffère le moins possible du signal originel. En d'autres termes, il faut trouver les valeurs des paramètres tel que le critère d'erreur Φ donné par l'équation 1.14 soit minimum:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N [D(x_i) - M(x_i)]^2 \quad (1.14)$$

En raison de l'application d'un modèle de ligne non linéaire, il est indispensable d'utiliser des méthodes d'estimation des paramètres qui sont aussi non linéaires. Plusieurs algorithmes d'estimation ont souvent été proposés pour résoudre le problème. Les principaux d'entre-eux ainsi que leurs applications pratiques possibles peuvent être trouvés dans les travaux de Scales²¹.

I. 2 3 2 Les étapes du désenchevêtrement

La procédure de désenchevêtrement peut être divisée en quatre étapes fondamentales:

- détermination du nombre de raies (J);
- détermination des valeurs de départ des paramètres;
- calcul des valeurs optimales des paramètres du modèle;
- détermination des intensités de chaque ligne.

Deux méthodes non linéaires de désenchevêtrement de spectres R.M.N. ^{13}C sont décrites et comparées ici. La principale différence entre les deux réside dans le mode de détermination du nombre de lignes c'est à dire dans la première étape du processus de désenchevêtrement.

- Détermination du nombre de lignes existant dans le spectre

Cette étape constitue le point crucial de toute la méthode de désenchevêtrement. En effet, si le nombre de raies déterminé est plus petit que la valeur réelle, l'algorithme tend à

compenser l'absence de ligne(s) en augmentant la largeur de raie et l'amplitude des raies voisines. Dans la majorité des cas, cela se traduit par des différences significatives entre les spectres simulé et expérimental. Du point de vue analytique, une situation plus délicate intervient lorsque le nombre de raies trouvées est par contre plus grand que le nombre effectif dans le spectre expérimental. Cette situation doit cependant donner théoriquement de meilleurs résultats: en effet les paramètres des raies existantes doivent alors converger vers leurs valeurs réelles et les paramètres de lignes artificielles (ou introduites) doivent avoir des valeurs très faibles. De manière pratique, l'algorithme fait une estimation non-nulle pour les lignes artificielles à cause des imperfections du modèle mathématique et ajoute des lignes faibles en intensité mais très larges à cause cette fois des fluctuations locales de la ligne de base. En conséquence, des raies dont les aires correspondantes ne sont pas négligeables sont générées. De plus, ce processus change aussi les paramètres des raies existant effectivement. Cependant, en général dans ce cas, la différence entre les spectres simulé et expérimental est plus faible comparée à la situation où une ligne est omise, mais la génération de lignes artificielles complique l'étape d'analyse des résultats.

* Le premier algorithme examiné est basé sur une méthode de filtrage digital (FD) qui estime le nombre de lignes à partir des résultats obtenus par un filtre numérique simple. La description de cet algorithme et les équations de filtrage ont déjà été données^{9,19}, elles reposent sur la méthode de Marquardt²² de minimisation de la fonction d'erreur. Malgré la simplicité des filtres utilisés, l'algorithme donne des résultats raisonnables dans le cas de raies assez peu enchevêtrées. A priori, les informations à propos des caractéristiques des formes de lignes ne sont pas nécessaires. L'utilisateur a la possibilité de prendre en compte des pics plus petits par modification d'un niveau d'acceptation. Cependant, dans le cas de lignes très enchevêtrées, la méthode donne des résultats simplifiés conduisant à une sous-estimation du nombre de raies.

* La seconde méthode appliquée est basée sur le principe du maximum de vraisemblance (MV) utilisé pour l'estimation de paramètres inconnus. Le concept appliqué ici est le suivant: étant donnés les résultats expérimentaux et le modèle présumé pour cette

expérience, on détermine les valeurs des paramètres inconnus du modèle qui conduisent aux données expérimentales avec la plus grande probabilité²³⁻²⁶. Cet algorithme nécessite des informations à propos des caractéristiques de la forme de ligne et de la distribution du bruit. Comparée à la méthode précédente, celle-ci est plus sensible et donne de bons résultats même dans le cas de raies très enchevêtrées. Cependant, à cause de la simplification du modèle de forme de ligne, elle a tendance à générer des lignes artificielles principalement au voisinage de signaux expérimentaux larges. Ceci est un obstacle particulièrement complexe quand des petits pics côtoient des grandes raies parce que la baisse du niveau d'acceptation provoque l'apparition de signaux artificiels supplémentaires dans la zone du grand pic alors que les plus petits ne sont pas toujours pris en considération. Cependant, dans la plupart des cas, la méthode donne des résultats satisfaisants.

- Détermination des valeurs initiales pour les paramètres recherchés

La seconde étape de la procédure de désenchevêtrement détermine les valeurs de départ pour chaque paramètre. Cette phase est nécessaire à cause de la procédure d'optimisation non linéaire qui utilise des valeurs approximatives pour commencer le processus itératif de recherche des valeurs optimales pour chaque paramètre, c'est à dire de telle façon que le critère d'erreur Φ (équation 1.14) soit minimum. Dans les deux méthodes, les valeurs de départ sont estimées par des mesures sur les données expérimentales ou, si ce n'est pas possible, en acceptant des valeurs par défaut. Pendant les essais réalisés, il a été trouvé que cette technique de calcul des valeurs initiales est satisfaisante et que la procédure d'optimisation développée converge toujours vers des résultats raisonnables.

- Calcul des valeurs optimales des paramètres du modèle

L'étape de désenchevêtrement suivante détermine les meilleures valeurs pour chaque paramètre par une procédure d'optimisation non linéaire qui minimise le critère d'erreur choisi. Plusieurs algorithmes ont été testés et aucun n'est considérablement plus performant que les autres. Des algorithmes d'optimisation différents ont été utilisés pour chaque méthode, c'est à dire: la procédure de gradient conjugué de Fletcher-Reeves²⁷ pour la méthode FD et l'algorithme de Marquardt²² modifié pour la méthode MV. Dans les deux types de

désenchevêtrement, le même principe de division des données en plusieurs groupes a été appliqué. Cependant, si les lignes considérées sont suffisamment éloignées les unes des autres, il n'est pas nécessaire de faire l'estimation des paramètres sur tout le groupe de lignes en même temps. Ce postulat qui réduit considérablement les temps de calcul, permet de faire les estimations sur des échantillons de données plus grands et améliore la procédure de convergence. Dans les deux méthodes, l'utilisateur a la possibilité de changer les distances minimales pour lesquelles les pics sont considérés comme non enchevêtrés.

- Détermination des intensités des raies

Les paramètres calculés dans l'étape précédente sont utilisés pour calculer les intensités des pics. Pour des lignes lorentziennes, l'intensité I_j du pic j est donnée par la formule suivante:

$$I_j = \frac{\pi}{2} W_j H_j \quad (1.15)$$

Toutes les étapes du désenchevêtrement sont données dans le tableau 1.1.

Tableau 1. 1: Comparaison des méthodes appliquées dans chaque étape du désenchevêtrement

Etape	Méthode FD	Méthode MV
I. Détermination du nombre de raies	Filtrage digital	Restauration de maximum de vraisemblance
II. Calcul des valeurs initiales	Mesure sur les données de départ ou détermination de valeurs par défaut	Mesure sur les données de départ ou détermination de valeurs par défaut
III. Estimation des valeurs des paramètres optimaux	Méthode de gradient conjugué de Fletcher-Reeves	Méthode des moindres carrés de Marquardt
IV. Calcul des intensités	En fonction des paramètres estimés	En fonction des paramètres estimés

1. 2 3 3 Conclusions

Si on compare les deux méthodes de désenchevêtrement décrites ci-dessus, on peut dire que:

- La méthode de filtrage digital FD est plus simple, plus rapide et demande moins de place mémoire pour les calculs. Cependant, elle conduit à des résultats moins précis si on considère la différence entre les spectres expérimental et simulé (figure 1.4).

- La méthode du maximum de vraisemblance MV est plus sophistiquée, consommatrice de temps de calculs et de place mémoire, mais elle est plus sensible et offre une meilleure résolution.

Ces méthodes ont été mises en oeuvre sous la forme de programmes informatiques pour un ordinateur PC compatible IBM sous le système MS-DOS. La restriction d'allocation mémoire de ce système influence le nombre maximum de lignes qui peuvent être désenchevêtrées en même temps. Par exemple, le nombre de lignes est limité à 42 pour la méthode MV. Ce nombre est souvent trop petit pour les spectres réels de mélanges pétrochimiques ou provenant de la liquéfaction du charbon dont de nombreuses raies sont très enchevêtrées.

Par utilisation des deux méthodes, il est possible, dans la plupart des cas, d'obtenir de bons résultats. Cependant, il y a toujours des situations où la précision donnée n'est pas satisfaisante. Par conséquent, seule une automatisation partielle de la procédure d'analyse est possible à cause de la nécessité du contrôle de l'utilisateur principalement pour la première étape des calculs. Les imperfections peuvent être aussi dues au choix d'un modèle de forme de ligne inapproprié: des raies asymétriques ou non lorentziennes peuvent être générées dans le traitement du signal R.M.N. et des essais confirment ce fait. De plus, les deux méthodes ont été préparées pour du bruit aléatoire avec distribution normale. Pour le signal expérimental, ces conditions ne sont pas toujours respectées.

Les problèmes mentionnés ci-dessus montrent la nécessité d'études supplémentaires, plus particulièrement pour la vérification de la forme caractéristique de ligne, ce qui devrait donner des résultats encore plus précis.

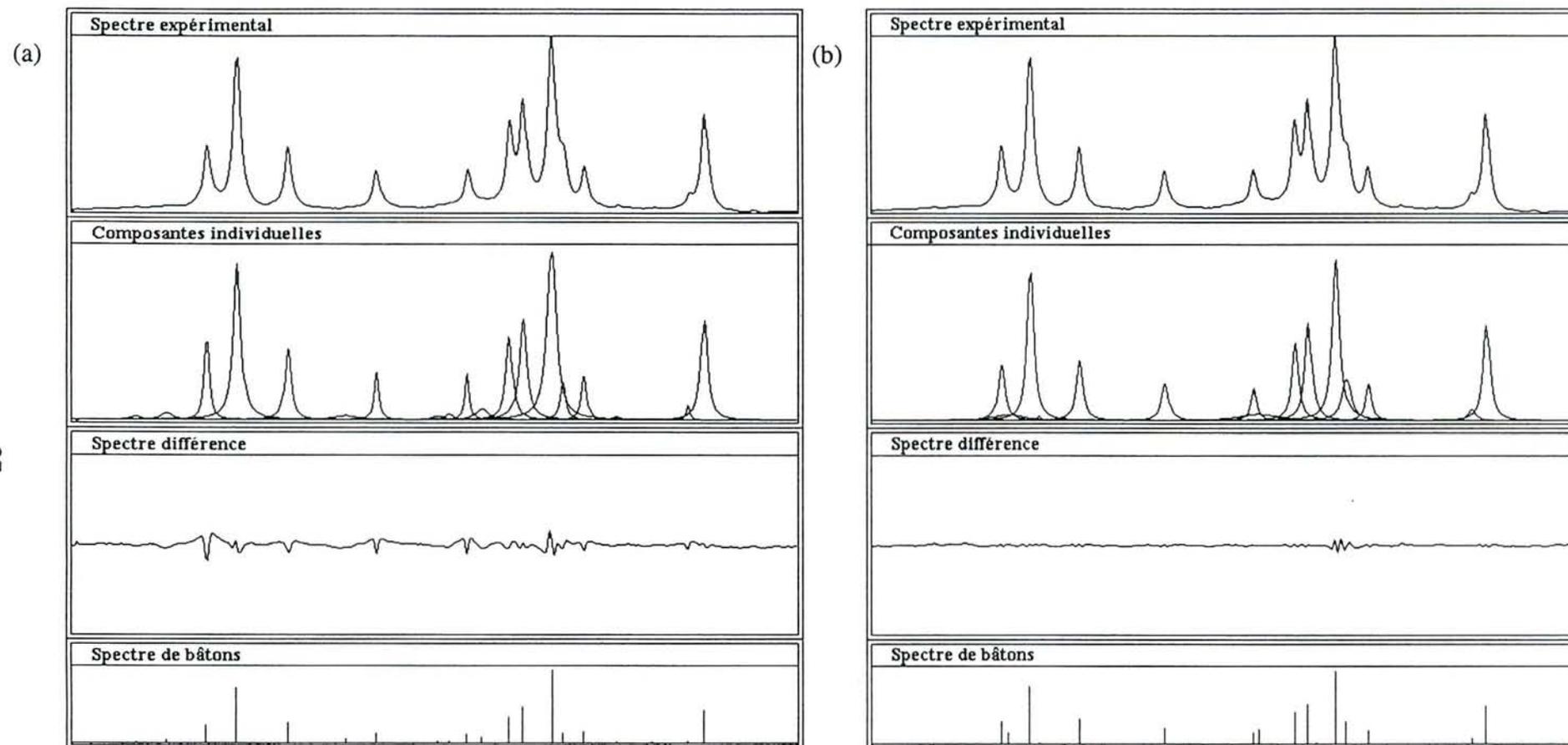


Figure 1.4: Résultat du désenchevêtrement de raies de déplacement chimique d'un mélange synthétique aromatique composé de 18 produits par les méthodes (a) de filtrage digital; (b) de maximum de vraisemblance (zone 129,45 - 127,60 ppm).

I. 2 4 Autres méthodes de traitement du signal

Une deuxième possibilité peut-être envisagée pour résoudre ce problème d'enchevêtrement par l'amélioration de la résolution fréquentielle et du rapport signal sur bruit: l'application de méthodes de détermination de la densité spectrale à partir du signal originel ou FID. Les estimateurs spectraux modernes sont composés essentiellement des estimateurs autorégressifs²⁸, de la méthode du maximum d'entropie²⁸, de la méthode de Prony et de Prony avec décomposition en valeurs singulières²⁹ (SVD). Cette étude a été réalisée par N. Henzel en collaboration avec le Centre de Recherche en Automatique de Nancy (CRAN).

I. 2 4 1 Le signal R.M.N. en fonction du temps

Le signal "brut" du spectromètre (X_n) peut être modélisé comme une superposition de sinusoïdes amorties exponentiellement additionnées d'un terme (e_n) correspondant au bruit de mesure³⁰:

$$X_n = \sum_{j=1}^p A_j \exp[(\alpha_j + 2i\pi v_j)nT + i\theta_j] + e_n \quad (1.16)$$

où: v_j est la fréquence de la sinusoïde j ;

A_j est l'amplitude de la sinusoïde j (correspondant à l'aire du pic après la transformée de Fourier);

p est le nombre total de sinusoïdes amorties;

α_j représente le facteur d'amortissement;

θ_j est la phase du signal j ;

n représente le n ème point de la sinusoïde amortie (avec $n = 0 \dots N-1$);

T est la période d'échantillonnage (ou le temps entre deux points successifs);

Une des limitations principales de la transformée de Fourier (TF) est son pouvoir de résolution. En effet, quand les raies sont trop proches pour mesurer leurs aires, il faut recourir à leur désenchevêtrement (voir paragraphe précédent). De plus, la TF est une opération linéaire; les données expérimentales étant perturbées par le bruit, celui-ci apparaît nécessairement dans le spectre. Une alternative est l'utilisation d'autres estimateurs spectraux

qui ont un grand pouvoir de résolution mais qui posent problème à cause de la présence du bruit et du nombre élevé d'observations (ou nombre de points du FID). Ceci ne favorise pas a priori ces méthodes par rapport à la transformée de Fourier.

I. 2 4 2 Présentation des méthodes d'estimation testées. Application à deux cas simples

Trois estimateurs spectraux³¹ sont susceptibles de donner des résultats intéressants:

- La méthode SVD-Prony (SVD: Singular Values Decomposition)

La méthode de Prony permet l'estimation directe de tous les paramètres utiles A_j , ν_j , α_j et θ_j .

- La fréquence ν_j et le facteur d'amortissement α_j sont calculés comme les racines de:

$$\sum_{j=0}^p a_j z^j = 0 \quad (1.17)$$

avec $z = \exp(\alpha_j + 2i\pi\nu_j)$ et $a_0 = 1$

où a_j sont les coefficients de prédiction linéaire du signal habituellement estimés par la méthode de covariance. Pour des rapports signal sur bruit faibles, il existe des biais importants en fréquence et sur les coefficients d'amortissement. Une solution consiste à utiliser des ordres p supérieurs au nombre réel de raies. Pour cela, l'application de la méthode SVD³² améliore les résultats par atténuation de l'influence du bruit et dans les cas favorables, elle permet une bonne estimation de l'ordre.

- Les paramètres linéaires (amplitude A_j et phases θ_j) sont ensuite estimés par la méthode des moindres carrés.

- La méthode MUSIC (Multiple Signal Classification)

C'est un algorithme d'estimation de la fréquence ν_j de chaque sinusoïde amortie qui utilise le principe SVD de séparation du bruit et du signal proprement dit mais de façon différente par rapport à la méthode SVD-Prony. Après traitement, le spectre est ensuite calculé par TF. Bien que non adapté à la mesure quantitative, il offre l'avantage d'un grand

pouvoir de résolution dans le cas de signaux à bande étroite (ou signaux "fins") dans du bruit blanc (ou bruit aléatoire).

- La méthode de Lagunas

Cette méthode est une amélioration de l'estimateur maximum de variance qui est connu pour sa grande stabilité d'estimation du spectre³³. Son pouvoir de résolution est légèrement inférieur aux méthodes autorégressives, mais elle offre une bonne estimation de l'amplitude.

Une caractéristique commune à ces trois méthodes est qu'on ne travaille que sur les 4K ou 8K (plus rarement 16K) premiers points du FID pour des raisons de lourdeur des calculs mais aussi parce qu'au-delà on n'obtient pas de meilleurs résultats (ceci est dû en partie à une baisse du rapport signal sur bruit).

Les trois méthodes citées ci-dessus ont été testées dans un premier temps sur le FID de l'éthylbenzène dans du chloroforme deutéré³⁰. Le spectre obtenu après TF est présenté sur la figure 1.5(a); aucune des trois méthodes ne détecte toutes les raies [figure 1.5(b-d)].

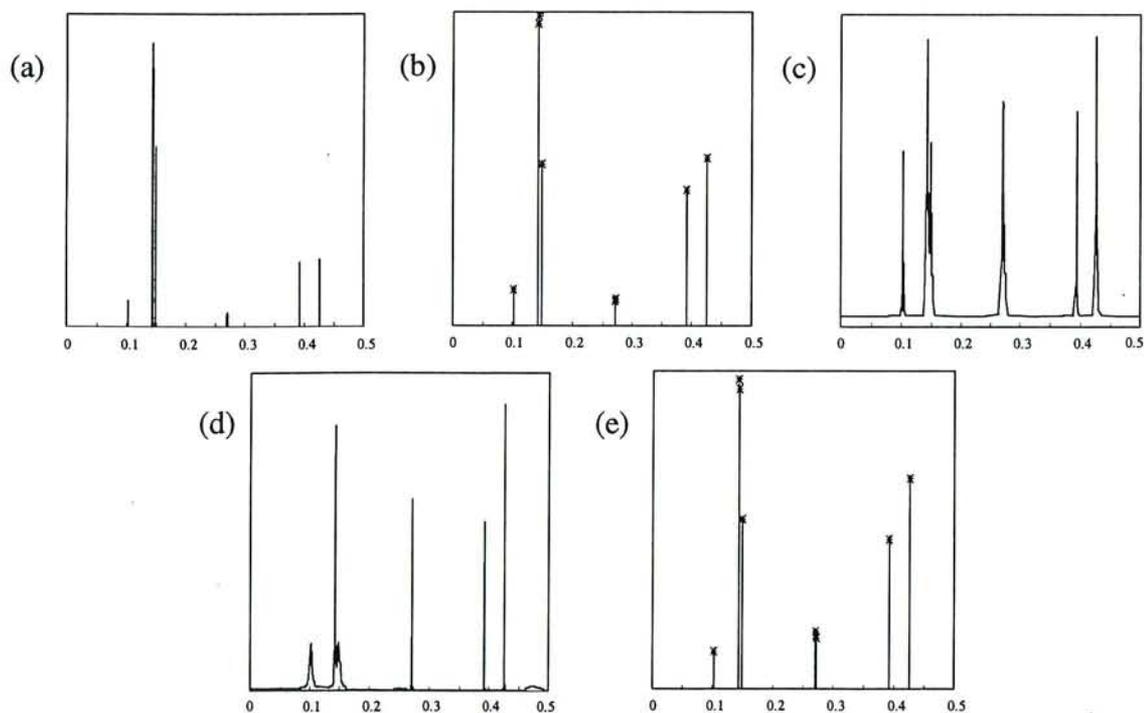


Figure 1. 5: Résultats de l'application de (a) la TF; (b) SVD-Prony; (c) MUSIC; (d) Lagunas et de (e) LORIV-Prony sur le FID de l'éthylbenzène dans le chloroforme deutéré.

- La méthode de Lagunas est la moins performante puisqu'il manque trois raies contre une seule pour les deux autres. De plus, de façon surprenante, les amplitudes des pics obtenus sont mal estimées.

- Les amplitudes des pics obtenus par la méthode MUSIC sont, comme attendu, très différentes de la réalité.

- L'estimateur SVD-Prony offre la meilleure précision en fréquence et en amplitude et fournit les résultats les plus constants sur tout le spectre. Cette méthode est la seule ayant un intérêt pour l'analyse quantitative, mais elle présente l'inconvénient d'un coût de calcul élevé.

Si on s'intéresse maintenant au FID d'un cas plus complexe: celui d'un mélange synthétique de cinq produits aromatiques et plus particulièrement à une partie très enchevêtrée de cinq lignes sur le spectre correspondant, la méthode SVD-Prony ne détecte qu'une seule raie³⁰ [figures 1.6(a,b)]. Si on se souvient que le spectre ¹³C d'un mélange pétrolier par exemple est composé d'au moins 200 à 300 pics, les problèmes de lourdeurs numériques, le choix de l'ordre... deviennent insurmontables et affectent l'estimation à cause essentiellement de la présence importante du bruit et de composantes fortement amorties (c'est à dire de pics larges dans le spectre après TF).

I. 2 4 3 La méthode LORIV-Prony avec décomposition en sous bandes³⁰

L'obstacle principal est donc le niveau élevé du bruit d'observation. Un modèle qui prend alors mieux en compte ce bruit de fond permet une baisse du nombre de paramètres nécessaires. Pour réduire encore la charge de calcul, il est possible d'estimer uniquement la partie correspondant au signal non bruité. Ceci a été réalisé par la méthode LORIV³⁴ (Lattice Overdetermined Recursive Instrumental Variables) qui a l'avantage de simplifier l'estimation de l'ordre. La partie estimée par LORIV peut alors être injectée dans la méthode de Prony (qui devient alors LORIV-Prony). Dans le cas de l'éthylbenzène, on observe la détection parfaite de toutes les raies sans introduction de pics parasites [figure 1.5(e)]. Pour la partie enchevêtrée du mélange synthétique, on ne détecte qu'une raie supplémentaire par rapport à la méthode SVD-Prony. Cependant LORIV-Prony respecte mieux les rapports d'amplitude, et

les ordres employés sont inférieurs à ceux imposés dans les autres méthodes (d'où des temps de calculs plus raisonnables).

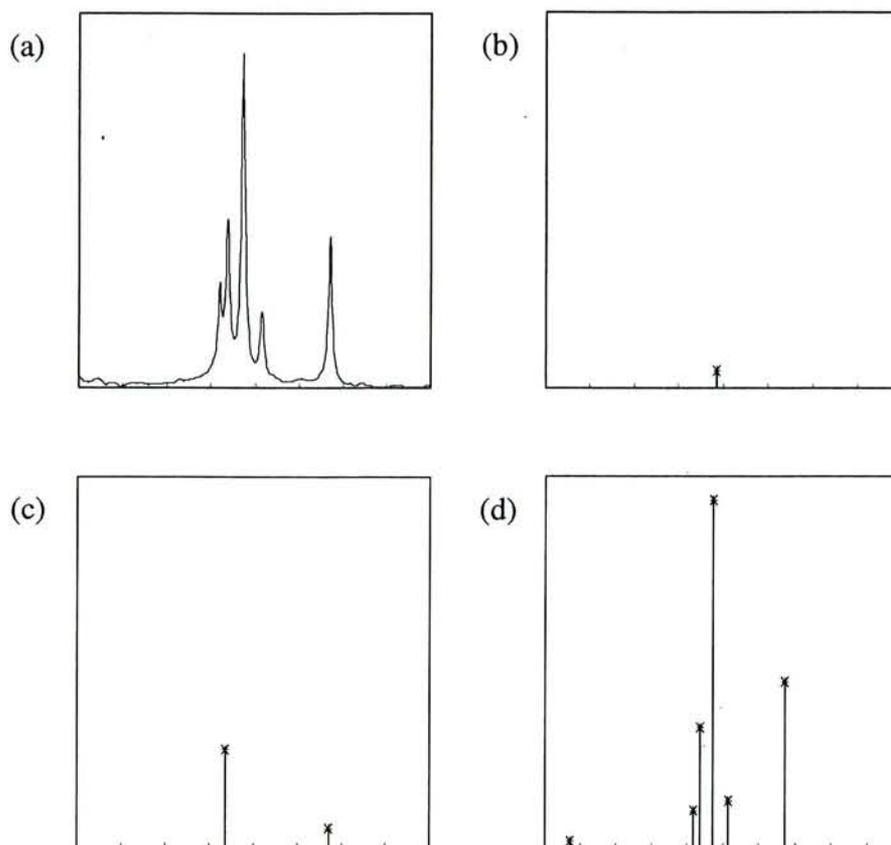


Figure 1. 6: Résultats de l'application de (a) la TF; (b) SVD-Prony; (c) LORIV-Prony et de (d) LORIV-Prony décomposée en sous-bandes sur le FID d'un mélange synthétique composé de benzène, d'éthylbenzène, de toluène, de *mé*ta-xylène et de 1,3-diméthyl, 5-éthylbenzène dans le chloroforme deutéré.

Il s'avère que pour l'instant aucune des méthodes testées ici ne peut rivaliser avec la transformée de Fourier. Le grand nombre de points du FID suggère une décomposition en sous-bandes dans l'espace des temps. Cette division présente plusieurs avantages:

- Les problèmes sont plus simples en raison d'un nombre de raies moindre: les estimations des paramètres se font dans de bonnes conditions et celles-ci sont donc meilleures.

- La complexité numérique globale est réduite: on travaille sur 1000 ou 2000 points seulement et les ordres sont plus faibles dans chaque sous-bande puisqu'il y a moins de pics.

L'application de l'estimateur spectral LORIV-Prony à la partie (ou sous-bande) enchevêtrée du mélange test [figure 1.6(d)] montre que³⁰:

- la précision et la résolution fréquentielles sont comparables (voire supérieures) à la TF;
- les amplitudes estimées sont cohérentes avec celles déterminées par désenchevêtrement de cette partie de spectre obtenue par TF.

1. 2 4 4 Conclusions

Les estimateurs spectraux modernes "classiques" ne peuvent égaler les performances de la transformée de Fourier aussi bien en temps de calculs que pour la résolution fréquentielle et en amplitude. De plus, le choix de certains paramètres s'avère difficile. La méthode LORIV-Prony avec décomposition en sous bandes peut quant à elle rivaliser avec la TF comme on a pu l'observer sur le mélange test. Les rapports signal sur bruit des spectres calculés par cette méthode sont nettement plus grands que ceux obtenus par TF à partir d'un même FID; elle semble de plus moins sensible à une réduction du nombre d'accumulations. Cependant des travaux supplémentaires sont nécessaires pour vérifier la quantitativité de cette méthode. De plus, pour que l'automatisation soit possible, il faut pouvoir procéder au découpage automatique dans le domaine des temps. Ceci est possible grâce à des filtres numériques qui, appliqués sur le FID, permettent de limiter l'observation du spectre dans une certaine bande de fréquences comme cela a été réalisé par N. Henzel sur un échantillon test composé de 18 produits aromatiques (figure 1.7).

Toutefois, il semble que la solution ne réside pas dans l'emploi d'une méthode unique mais plutôt dans une combinaison des méthodes de désenchevêtrement et de ces estimateurs spectraux très sensibles en résolution pour déterminer le nombre de raies par exemple.

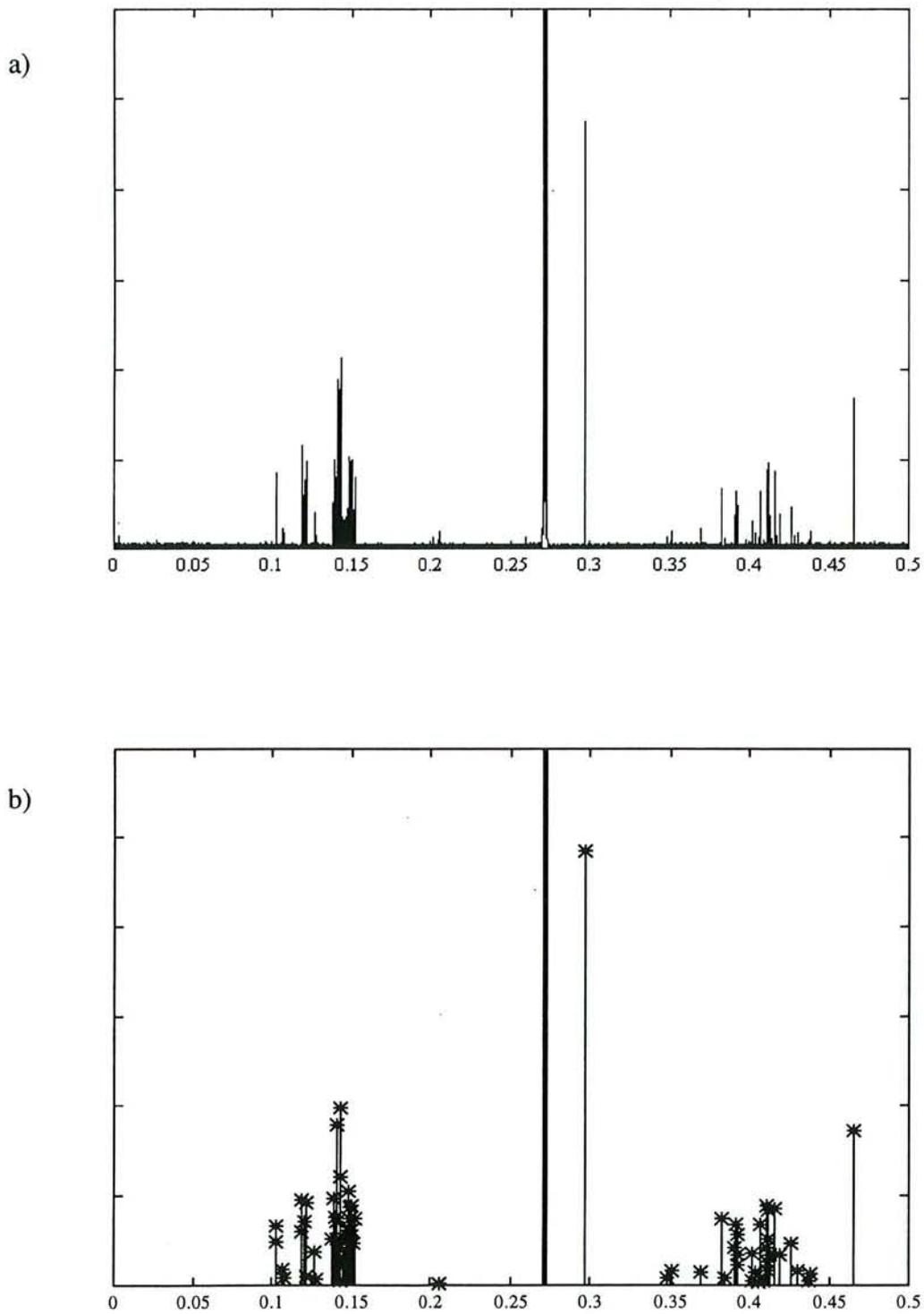


Figure 1. 7: (a) Spectre ^{13}C à 100 MHz d'un échantillon synthétique composé de 18 produits aromatiques obtenu par Transformée de Fourier (b) Spectre bâton correspondant par application de la méthode LORIV-PRONY avec décomposition en sous-bandes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

1. M. L. Martin, J. J. Delpuech et G. J. Martin
"Practical N.M.R. spectroscopy", Heyden, Londres (1980)
2. D. Canet
"La R.M.N. Concepts et méthodes", InterEditions, Paris (1991)
3. A. E. Derome
"Modern N.M.R. techniques for chemistry research", Pergamon Press (1987)
4. T. Laurens
Thèse de l'Université de Nancy I (1991)
et les références incluses
5. S. Gillet, J. J. Delpuech, P. Valentin et J. C. Escalier
Anal. Chem., **52**, 813 (1980)
6. S. Gillet, P. Rubini, J. J. Delpuech, J. C. Escalier et P. Valentin
Fuel, **60**, 221 (1980)
7. S. Gillet et J. J. Delpuech
J. Magn. Reson. **38**, 433 (1980)
8. J. M. Daubenfeld
Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Nancy I (1984)
9. M. Matlengiewicz, N. Henzel, T. Laurens, D. Nicole, P. Rubini et L. Rodehüser
Analisis **19**, 13 (1991)
10. H. J. Schneider et W. Freitag
J. Am. Chem. Soc. **98**, 478 (1976)
11. M. Corticchiato et J. Casanova
Analisis **20**, M51 (1992)
12. V. Formacek et K. H. Kubeczka
"Essential Oils Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy", J. Wiley and Sons, Chichester, 1982
13. V. de P. Emerenciano, N. F. Roque, M. Furlan et L. M. B. Torres
Anal. Chim. Acta **236**, 501 (1990)
14. O. M. Kvalheim, D. W. Aksnes, T. Brekke, M. O. Eide, E. Sletten et N. Telnaes
Anal. Chem. **57**, 2858 (1985)
15. D. A. Laude et C. L. Wilkins
Anal. Chem. **58**, 2820 (1986)
16. T. Brekke, D. W. Aksnes, E. Sletten et M. Stöcker,
Anal. Chem., **60**, 591 (1988)
17. M. de Pooter et J. Klok
Fresenius Z. Anal. Chem. **335**, 469 (1989)

18. B. S. N. Murty, P. J. Reddy, S. Husain et R. Nageswara Rao
Trends Anal. Chem. **10**, 139 (1991)
19. M. Matlengiewicz, N. Henzel, J.C. Lauer, T. Laurens, D. Nicole et P. Rubini
Analyst., **117**, 387 (1992)
20. H. O. Kalinowski, S. Berger et S. Braun
"Carbon-13 N.M.R. Spectroscopy", J. Wiley and Sons, New York, 1988, pages 132-4
21. L. E. Scales
"Introduction to Non-Linear Optimization", Macmillan Publishers Ltd. London, 1985
22. D. W. Marquardt
J. Soc. Ind. Appl. Math. **11**, 431 (1963)
23. P. Eykhoff
"System Identification", J. Wiley and Sons, London, (1974), chapitres 2, 5 et 11
24. J.M. Mendel
"Maximum-Likelihood Deconvolution", Springer-Verlag, New York, (1990), chapitres 3, 4 et 5
25. L. K. DeNoyer et J. G. Dodd
Am. Lab. **22**, 21 (1990)
26. L. K. DeNoyer et J. G. Dodd
Am. Lab. **23**, 19 (1991)
27. R. Fletcher and C. M. Reeves
Computer Journal **7**, 149 (1964)
28. D. S. Stephenson
Prog. NMR Spectr. **20**, 515 (1988)
29. H. Barkhuijsen et coll.
J. Magn. Reson. **61**, 465 (1985)
Ibid. **73**, 553 (1987)
30. N. Henzel, M. Tomczak, D. Brie et D. Nicole
14 ème Colloque GRETSI, 13-16 septembre 1993
31. M. S. Kay
"Modern spectral estimation. Theory and application", Prentice-Hall (1988)
32. D. W. Tufts, R. Kumaresan
IEEE Proc. **70**, 975 (1982)
33. S. L. Marple
"Digital spectral analysis" Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1987)
34. M. Tomczak, D. Brie et coll.
Rapport interne CRAN (1994)

CHAPITRE II

ETABLISSEMENT D'UNE BIBLIOTHEQUE DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES D'HYDROCARBURES

II. 1 Introduction

Le principe de l'analyse automatique de mélanges complexes est basé sur l'existence d'une bibliothèque de déplacements chimiques ^{13}C de produits purs. De telles bases de données existent¹⁻⁹, mais elles ne sont pas spécialement axées sur les composés issus des procédés de transformation de combustibles fossiles dont certaines familles de produits sont assez peu connues en R.M.N. du ^{13}C . Ces mélanges ont pour caractéristique commune de contenir des hydrocarbures monoaromatiques et saturés. Les composés aromatiques du pétrole sont en général des dérivés alkylés assez simples du benzène alors que ceux présents dans les hydroliquéfiats de charbon sont plus complexes et sont absents de notre bibliothèque. Les déplacements chimiques de ces produits monoaromatiques alkylés (acquis sur catalogue: Aldrich, Fluka, API) sont donnés dans l'annexe 1 ainsi que ceux d'hydrocarbures saturés [Polskie Odczynniki Chemiczne (Pologne), Supelco] enregistrés dans les mêmes conditions standards. Les attributions ont été réalisées à partir des données de la littérature⁴ ou à l'aide d'une séquence d'écho de spin séparant les différents carbones selon leur parité respective. Les essences brutes d'origine pétrolière contiennent en plus des composés précédemment cités, un grand nombre d'hydrocarbures éthyléniques (15 à 50% selon le procédé de traitement utilisé). Plusieurs travaux⁹⁻¹³ rassemblent des grandes quantités de ces oléfines mais les conditions d'enregistrement telles que la température et/ou le solvant ne sont pas toujours celles définies dans le précédent chapitre. Un certain nombre de spectres ^{13}C d'oléfines commerciales (Aldrich) ont été enregistrés (Annexe 1), les attributions des

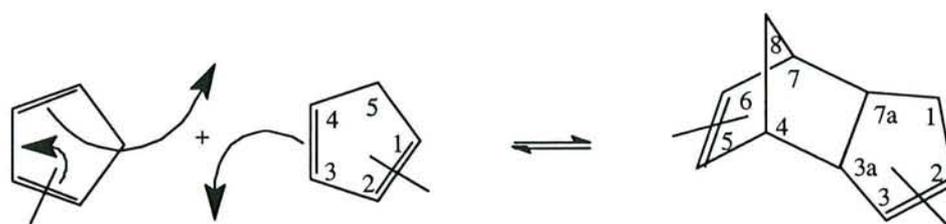
différents carbones étant réalisées dans la plupart des cas grâce aux données de la littérature^{4,9}.

Une autre méthode consiste à analyser des mélanges provenant soit de l'hydrogénation d'hydrocarbures polyinsaturés, soit de mélanges réels issus de coupes de distillation contenant un nombre restreint de produits (la C.G.-S.M. identifie et donne le pourcentage des composés et la R.M.N. permet d'attribuer les différents carbones). T. Laurens¹⁴ a amorcé cette étude en examinant des hydrocarbures monoaromatiques provenant de la liquéfaction du charbon (indane, tétraline et leurs dérivés alkylés) ainsi que des procédés de vapocraquage du naphta (dérivés vinyliques, indéniques et isomères méthylés du cyclopentadiène et de son dimère). L'attribution des signaux a été réalisée par l'utilisation de techniques telles que l'écho de spin et la R.M.N. bidimensionnelle¹⁵. Nous nous proposons ici de poursuivre ce travail en analysant essentiellement les dioléfines bicycliques existant dans les essences issues du procédé de vapocraquage du naphta ainsi que leurs dérivés hydrogénés.

II. 2 Identification de cyclodioléfines spécifiques issues du vapocraquage du naphta

II. 2 1 Introduction

Les essences brutes d'origine pétrolière (mélanges homogènes d'hydrocarbures) contiennent un grand nombre de composés éthyléniques à une ou plusieurs insaturations. Plus particulièrement, dans les fractions légères provenant du vapocraquage du naphta, les dérivés méthylés du cyclopentadiène et de ses dimères sont des constituants responsables de l'insaturation de ces essences. Les monomères n'existent pas à l'état pur puisqu'ils se dimérisent spontanément selon la réaction de Diels-Alder pour former un mélange monomère-dimère en équilibre thermodynamique:



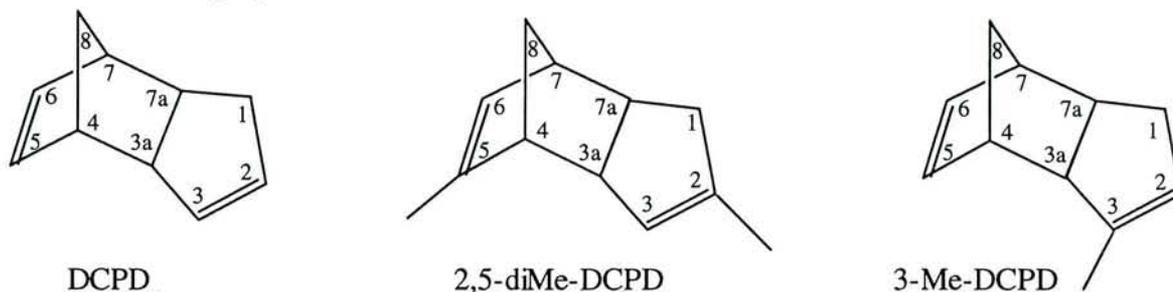
Les isomères de ces composés sont très nombreux (35) et leur synthèse individuelle n'est pas réalisable. Les huit isomères majoritaires des dérivés diméthylés du dimère du cyclopentadiène contenus dans un mélange commercial ont donc déjà été identifiés¹⁶ sans séparation individuelle préalable, à l'aide d'une méthode originale basée sur des règles semi-empiriques de calcul des déplacements chimiques.

D'autre part, il est apparu que le craquage thermique du mélange commercial évoqué ci-dessus indiquait que le mécanisme correspondant n'était pas de type rétro Diels-Alder dans lequel les doubles liaisons des cycles penténique et norbornyle obtenus occupent les mêmes positions que lors de réaction de synthèse du dimère¹⁷. Pour étudier le mécanisme de ce craquage sur des composés purs, il a été nécessaire de séparer les deux isomères prépondérants de ce mélange commercial. Celui-ci a donc été distillé, permettant d'enrichir certaines fractions en isomères présents en faible quantité dans la solution initiale. On complétera donc ici l'attribution des carbones de trois isomères déjà connus et on identifiera et attribuera les carbones de deux nouveaux isomères.

II. 2 2 Préparation des échantillons

Le 4,7-méthano-3a,4,7,7a-tétrahydroindène [*endo*-dicyclopentadiène (DCPD)] est un produit Shell de pureté supérieure à 94%. Le cyclopentadiène (monomère, CPD) est obtenu par craquage thermique du DCPD (à 200°C au pied du réacteur). Le mélange I est un mélange commercial Fluka composé principalement de différents isomères du diméthyl-dicyclopentadiène (diMe-DCPD). Il est généralement admis que ces isomères existent de façon prédominante selon la forme *endo*¹⁸. Le craquage thermique du mélange I a été réalisé dans le même appareillage que pour le DCPD (à 250°C au pied du réacteur) et fournit le mélange II composé majoritairement à l'instant initial de deux isomères du

méthylcyclopentadiène (les 1- et 2-Me-CPD). Le mélange III a été préparé par réaction d'addition du CPD et des Me-CPD, obtenus par le procédé de craquage décrit ci-dessus, puis chauffés à 70°C sous reflux pendant 90 minutes pour accélérer la redimérisation des monomères. Ce mélange est composé de DCPD, de dimères diMe-DCPD et de codimères Me-DCPD. La figure suivante donne des exemples de composés étudiés ainsi que la nomenclature employée:



Cinq litres du mélange initial I ont ensuite été distillés sous vide (8 mm Hg) sur une colonne industrielle dont les caractéristiques sont les suivantes: longueur: 3 m; diamètre: 40 mm; nombre de plateaux: 60; garnissage: spirale inox. Cette opération a conduit à vingt deux fractions et quatre d'entre-elles sont intéressantes pour ce travail: ce sont les trois premières fractions F1, F2, F3 (dont les températures de tête sont respectivement: 66, 69 et 70°C) et la fraction F16 (température de tête: 80°C).

La composition du mélange initial ainsi que celles des quatre fractions citées ci-dessus ont été déterminées par C.G.-S.M. sur colonne CB 19 (voir partie expérimentale) et sont données dans le tableau 2.1. Le chromatogramme du mélange commercial montre la présence de 16 isomères diMe-DCPD et de 8 Me-DCPD (figure 2.1). Les résultats concernant les fractions distillées montrent que l'isomère α a été enrichi dans les trois premières fractions (avec respectivement 2,60; 2,15 et 1,07% en poids), les isomères A et B dans les fractions F2 et F3 (respectivement 0,96 et 0,88% pour A, 8,56 et 8,81% pour B) et les isomères I et K dans la fraction F16 (respectivement 2,05 et 2,64%).

Tableau 2. 1: Pourcentages massiques des différents isomères Me-DCPD et diMe-DCPD dans le mélange commercial et dans les fractions F1, F2, F3 et F16 déterminés par C.G. et indices de Kovats correspondants sur la colonne capillaire CB 19.

Ref.	Structure	Position du (des) groupe(s) méthyle(s)	Concentration (pourcentages massiques)					Indices de Kovats
			Mélange initial	F1	F2	F3	F16	
ex	exo DCPD	-	-	1,45	-	0,12	-	1044
en	endo DCPD	-	0,30	10,75	3,96	1,20	-	1057
a	Me-DCPD	(7)*	0,07	1,54	0,78	0,31	-	1068
b	Me-DCPD	(4)*	0,25	6,31	3,31	1,33	-	1073
b ₂	Me-DCPD		-	0,39	0,24	0,11	-	1078
b ₃	Me-DCPD		-	0,23	0,03	0,10	-	1084
c	Me-DCPD	(5)*	0,85	6,12	7,91	5,55	-	1113
d	Me-DCPD	(6)*	-	0,17	0,25	0,17	-	1115
e	Me-DCPD	(2)*	0,40	1,90	3,13	2,40	-	1121
f	Me-DCPD	(3)*	0,90	3,00	5,78	4,92	-	1133
α	diMe-DCPD	**	0,17	<u>2,60</u>	<u>2,15</u>	<u>1,07</u>	-	1087
β	diMe-DCPD		0,04	0,37	0,41	0,24	-	1094
A	diMe-DCPD	**	0,20	0,45	<u>0,96</u>	<u>0,88</u>	-	1127
B	diMe-DCPD	(2,7)*	2,00	3,26	<u>8,56</u>	<u>8,81</u>	-	1130
C	diMe-DCPD	(2,4)*	6,65	8,24	23,33	26,61	0,02	1135
D	diMe-DCPD		0,15	0,11	0,33	0,42	0,07	1137
E	diMe-DCPD	(3,7)*	3,90	3,51	10,68	13,15	0,03	1142
F	diMe-DCPD		0,06	0,01	0,08	0,12	-	1147
G	diMe-DCPD	(2,5)*	29,80	3,28	13,70	22,70	16,55	1162
H	diMe-DCPD	(3,4)*	11,80	1,95	6,57	7,70	1,42	1167
I	diMe-DCPD	(2,6)*	1,20	0,97	0,71	0,24	<u>2,05</u>	1173
J	diMe-DCPD		0,05	-	-	-	0,06	1177
K	diMe-DCPD	(3,6)*	1,25	0,04	0,05	0,01	<u>2,64</u>	1187
L	diMe-DCPD	(3,5)*	39,70	0,08	0,25	0,08	75,90	1193
M	diMe-DCPD		0,16	0,03	0,07	0,01	0,05	1199
N	diMe-DCPD		0,05	-	-	-	0,14	1201
autres (produits légers)			0,05	43,24	6,76	1,75	1,07	

* Isomères déjà identifiés.

** Isomères de concentration supérieure ou égale à 1%, détectables par R.M.N. ¹³C

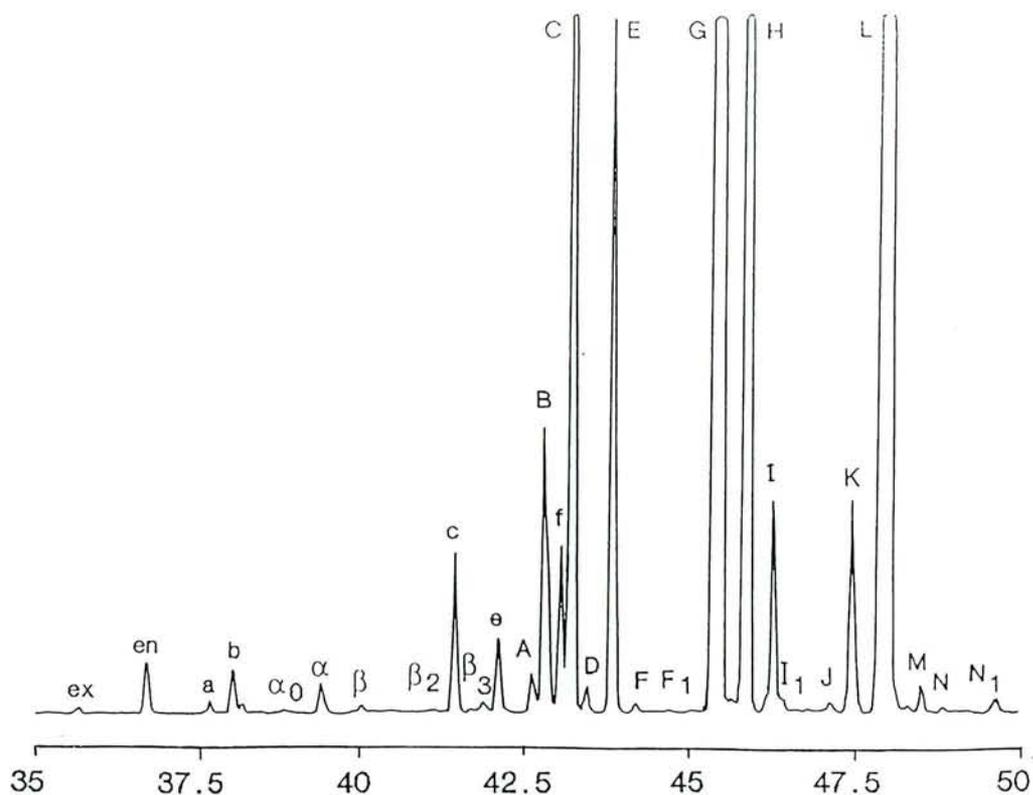
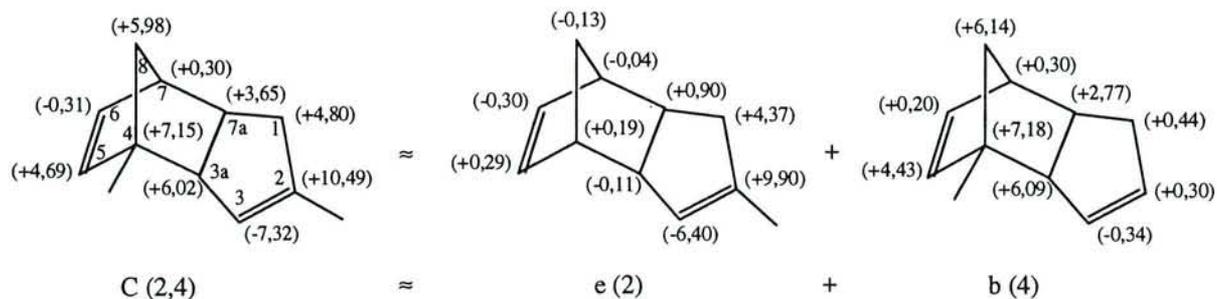


Figure 2.1: Chromatogramme du mélange commercial initial (I).

II. 2 3 Méthodes de calcul des déplacements chimiques

L'identification des huit isomères principaux diMe-DCPD du mélange commercial I ainsi que des six Me-DCPD prépondérants du mélange III a été réalisée grâce à leurs spectres quantitatifs, à la séquence d'écho de spin et par l'application de règles d'additivité des déplacements chimiques décrivant l'influence de la substitution d'un groupe méthyle sur les déplacements chimiques du dicyclopentadiène¹⁶. En effet, le carbone éthylénique substitué par un groupe méthyle est déblindé de 8,2 à 10,5 ppm; le deuxième carbone éthylénique est blindé de 5,3 à 8,2 ppm et le carbone saturé situé en α est alors déblindé de 1,7 à 5,7 ppm. Un carbone saturé substitué par un groupe méthyle est déblindé de 6,5 à 7,4 ppm. Les carbones situés en position α par rapport au carbone substitué sont déblindés de 3,7 à 5,3 ppm dans le cas d'un carbone éthylénique et de 6,0 à 7,0 ppm dans celui d'un carbone saturé. La même méthode a été appliquée pour les isomères monométhylés, c'est-à-dire les codimères de cyclopentadiène et de méthylcyclopentadiène (Me-DCPD).

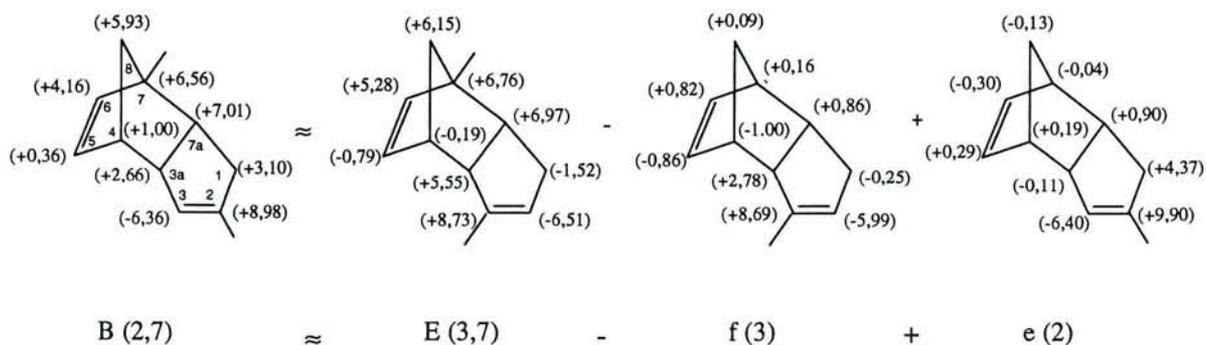
En retour, ces résultats ont permis d'établir des règles d'additivité. En effet les déplacements chimiques des diMe-DCPD peuvent être obtenus à partir de ceux des Me-DCPD par des règles d'additivité simples comme:



où les valeurs entre parenthèses indiquent la différence entre les déplacements chimiques des isomères diméthylés et ceux du DCPD pris comme référence. L'écart observé entre les valeurs expérimentales et calculées n'excède pas 1,2 ppm dans ces composés.

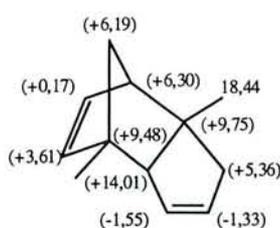
II. 2 4 Identification des produits et attribution des déplacements chimiques

L'application des règles d'additivité permet de calculer de façon théorique les déplacements chimiques de l'isomère B ou 2,7-diMe-DCPD (dont certains sont déjà connus) en utilisant les valeurs expérimentales trouvées pour les isomères E, f et e selon le schéma suivant:

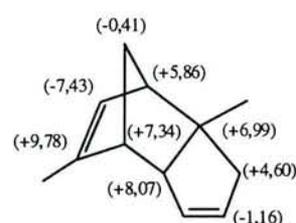


Il suffit ensuite de comparer les spectres des fractions F2 et F3 (enrichies en cet isomère) et de vérifier que les lignes correspondantes apparaissent dans les deux coupes en tenant compte des incertitudes sur les déplacements chimiques calculés ($\pm 0,5$ ppm) et des intensités relatives des pics selon les données de la chromatographie en phase gazeuse (tableaux 2.1 et 2.2).

L'isomère α peut tout d'abord être identifié sans ambiguïté comme le 4,7a-diMe-DCPD grâce à la raie de déplacement chimique à 68,81 ppm appartenant au carbone C-3a situé en α des deux groupes méthyles et aux pics à 54,65 et 50,93 ppm appartenant respectivement aux deux carbones quaternaires C-4 et C-7. Les autres carbones sont attribués à l'aide des règles semi-empiriques définies précédemment. En effet, les calculs théoriques de ses déplacements chimiques ne sont pas réalisables ici car l'isomère 7a-Me-DCPD n'a pas été identifié. Ce dernier isomère est présent dans la fraction F1 (pics b_2 ou b_3 du chromatogramme, figure 2.1), mais sa concentration est trop faible (0,39 ou 0,23% en poids) pour qu'il soit détecté par la R.M.N. du ^{13}C .

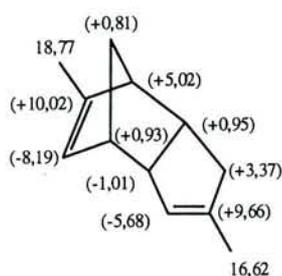


α (4,7a)

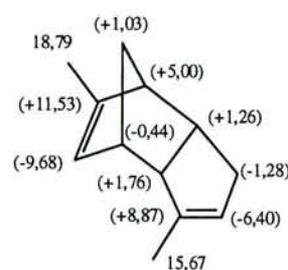


A (5,7a)

L'isomère A peut être identifié comme le 5,7a-diMe-DCPD grâce aux carbones C-7a et C-5 dont les déplacements chimiques sont respectivement de 48,13 et 145,78 ppm et au carbone méthynique C-3a à 62,87 ppm. De plus, les déplacements chimiques théoriques de ce produit peuvent être calculés de la façon suivante: $A(5,7a) = \alpha(4,7a) - b(4) + c(5)$ et les autres carbones peuvent alors être attribués. Cependant certaines ambiguïtés subsistent à cause de la faible concentration de ce produit qui est à la limite de la sensibilité de la R.M.N. du ^{13}C .



I (2,6)



K (3,6)

Grâce à la fraction F16, les déplacements chimiques de l'isomère I, ou 2,6-diMe-DCPD, (2,04%) ont pu être complétés en utilisant les règles semi-empiriques. Les valeurs

observées sont en accord avec celles déjà trouvées par Thommen et coll.¹⁹ Les valeurs théoriques des déplacements chimiques pour l'isomère K ou 3,6-diMe-DCPD (2,64%) sont alors calculées comme il suit: $K(3,6) = I(2,6) - e(2) + f(3)$, ce qui a permis de compléter l'attribution des carbones de ce composé.

Tableau 2. 2: Déplacements chimiques ¹³C expérimentaux et calculés des isomères des diMe-DCPD et Me-DCPD dans CDCl₃ à 25°C

Isomères diMe-DCPD et Me-DCPD	C-1	C-2	C-3	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a	C-8	CH ₃ ^a	
DCPD	34,70	132,06	132,06	54,80	45,17	136,00	132,41	46,21	41,18	50,34	-	
L(3,5) <i>exp.</i>	34,57	125,56	140,35	57,85	49,71	145,60	126,08	46,33	42,62	50,87	16,24 ⁽³⁾	17,24 ⁽⁵⁾
G(2,5) <i>exp.</i>	39,06	141,52	124,98	54,53	50,54	146,44	125,81	46,05	42,16	49,82	16,55 ⁽²⁾	17,46 ⁽⁵⁾
H(3,4) <i>exp.</i>	34,22	126,75	140,93	62,75	52,56	139,73	133,22	46,52	45,44	57,13	16,43 ⁽³⁾	19,00 ⁽⁴⁾
C(2,4) <i>exp.</i>	39,50	142,55	124,74	60,82	52,32	140,69	132,10	46,51	44,83	56,32	16,55 ⁽²⁾	18,50 ⁽⁴⁾
E(3,7) <i>exp.</i>	33,18	125,55	140,79	60,35	44,98	135,21	137,69	52,97	48,15	56,49	15,32 ⁽³⁾	18,10 ⁽⁷⁾
B(2,7) <i>exp.</i>	37,81	141,82	125,67	57,47	46,15	136,38 ^c	136,53 ^c	52,73	48,22	56,34	16,54 ⁽²⁾	18,44 ⁽⁷⁾
e+E-f <i>calc.</i>	37,80	141,04	125,70	57,46	46,17	136,36	136,57	52,77	48,19	56,27	-	-
α(4,7a) <i>exp.</i>	40,06	130,73 ^{c,d}	130,51 ^{c,d}	68,81	54,65	139,61	132,58	52,51	50,93	56,53	18,44	- ^b
A(5,7a) <i>exp.</i>	39,30	130,90 ^{c,d}	- ^{c,d}	62,87	52,51	145,78	124,98	52,07	48,17	49,93	-	-
α-b+c <i>calc.</i>	39,62	130,10 ^{c,d}	130,55 ^{c,d}	62,61	52,93	145,42	124,95	52,05	48,13	51,12	-	-
I(2,6) <i>exp.</i>	38,07	141,72	126,38	53,79	46,10	127,81	142,61	51,23	42,13	51,15	16,62 ⁽²⁾	18,77 ⁽⁶⁾
K(3,6) <i>exp.</i>	33,42	125,66	140,93	56,56	44,73	126,32	143,94	51,21	42,44	51,37	15,67 ⁽³⁾	18,79 ⁽⁶⁾
I-e+f <i>calc.</i>	33,45	125,83	141,47	56,68	44,91	126,66	143,73	51,43	42,09	51,37	-	-
c(5) <i>exp.</i>	34,70	131,73 ^c	131,68 ^c	54,69	50,63	146,24	124,98	46,05	41,15	50,07	-	17,59
f(3) <i>exp.</i>	34,45	126,07	140,75	57,58	44,17	135,14	133,23	46,37	42,04	50,43	-	15,58
e(2) <i>exp.</i>	39,07	141,96	125,66	54,69	45,36	136,29	132,11	46,17	42,08	50,21	-	16,53
b(4) <i>exp.</i>	35,14	132,36 ^c	131,72 ^c	60,89	52,35	140,43	132,61	46,51	43,95	56,48	-	18,49
a(7) <i>exp.</i>	33,84	-	-	-	-	-	136,76 ^c	52,80	47,27	-	-	-

^a Le nombre entre parenthèses indique la position du groupe méthyle

^b Les tirets indiquent des raies enchevêtrées

^c Attribution ambiguë

^d Attribution incertaine (il est possible de trouver les lignes correspondant aux données chromatographiques mais l'effet du carbone méthinique en position 7a ne peut être déterminé)

Enfin, le tableau 2.2 présente un récapitulatif des déplacements chimiques des dix isomères diMe-DCPD et des cinq Me-DCPD identifiés où les valeurs nouvellement déterminées pour les isomères B, α , A, I et K sont indiquées en italiques.

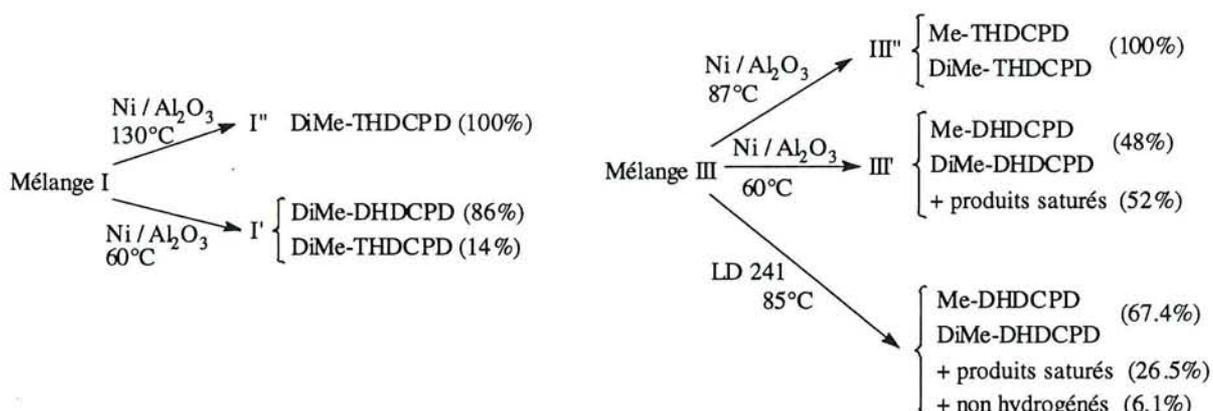
II. 3 Caractérisation des dérivés hydrogénés des isomères du méthyl- et du diméthylidicyclopentadiène

Dans les fractions légères provenant du vapo-craquage de pétrole brut, il y a une quantité non négligeable de composés dioléfiniques du type précédemment décrit. Pour rendre ces essences utilisables comme carburants et pour leur traitement ultérieur, il est nécessaire d'hydrogéner ces diènes pour prévenir leur polymérisation car elle conduit à des gommes qui encrasseraient les échangeurs du procédé industriel. L'identification des différents homologues di- et tétrahydrogénés des composés mentionnés ci-dessus pour optimiser le procédé d'hydrostabilisation à l'aide de notre logiciel d'analyse est donc indispensable.

II. 3 1 Préparation des échantillons

Les hydrogénations du DCPD et des mélanges I et III ont été réalisées dans un autoclave de 100 ml avec deux grammes de produit et 15 ml de cyclohexane afin de permettre une bonne agitation. Le catalyseur industriel G49 B (Nickel sur alumine) a été utilisé à une concentration de 10% en poids par rapport au réactif et les temps de réaction étaient de deux heures. Les hydrogénations du DCPD en ses homologues saturé (THDCPD) et dihydrogéné (DHDCPD) ont été réalisées respectivement à 100 et 80°C sous une pression d'hydrogène de 40 bars. L'hydrogénation totale du mélange I, conduisant au mélange I'' composé des isomères tétrahydrogénés des diMe-DCPD (notés diMe-THDCPD), a été accomplie à 130°C sous une pression d'hydrogène de 50 bars. A 60°C sous la même pression, l'analyse C.L.H.P. montre que les dérivés dihydrogénés (ou diMe-DHDCPD) ont été obtenus

à 86% en poids, constituant le mélange I', le reste des produits étant des composés saturés. L'hydrogénation complète du mélange III, donnant le mélange III'' et contenant les isomères diMe-THDCPD et Me-THDCPD, a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que pour le mélange I excepté la température qui était de 87°C. A 60°C, les dérivés dihydrogénés (mélange III') ont été obtenus seulement à la concentration de 48% en poids, le reste étant des produits saturés. Ces résultats confirment le fait prévisible que les isomères monométhylés sont plus rapidement hydrogénés que leurs homologues diméthylés. Afin d'augmenter la quantité des composés dihydrogénés dans le mélange III', le catalyseur Girdler a été présulfuré pour obtenir un catalyseur moins actif, noté LD 241. Celui-ci a été utilisé à une température de 85°C sous une pression en hydrogène de 50 bars donnant alors 67,4% de monooléfines, 26,5% de composés saturés et 6,1% de produits non hydrogénés (pourcentages massiques). La préparation des échantillons est résumée sur le schéma suivant:



II. 3 2 Résultats chromatographiques: identification des isomères

Les analyses ont été réalisées au "Centre de Recherches ELF-ATOCHEM" à Carling par C.G.-S.M. et par C.G. avec un détecteur à ionisation de flamme sur une colonne CP-SIL 19 CB afin d'obtenir des résultats quantitatifs (voir partie expérimentale).

Il a déjà été montré dans le tableau 2.1 que le mélange I est composé de seize isomères diMe-DCPD dont huit ont une concentration supérieure à 1% en poids. Le mélange I'' est composé de dix huit isomères diMe-THDCPD et les pourcentages des cinq produits principaux (c'est à dire théoriquement des dérivés saturés de L(3,5), G(2,5), H(3,4), C(2,4) et

E(3,7) diMe-DCPD) sont pratiquement identiques à ceux observés dans le mélange initial (tableau 2.3). Il doit être noté que les isomères B'' et C'' ainsi que les isomères I'' et G'' sont énantiomères, donc de structure chimique très proche, ce qui conduit à de faibles différences entre leurs indices de Kovats respectifs et ils ne peuvent donc être séparés par la colonne utilisée. En principe, ces résultats nous permettent d'identifier les cinq (ou les sept puisque B'' ≡ C'' et I'' ≡ G'') isomères saturés prépondérants.

Tableau 2. 3: Pourcentages massiques et indices de Kovats des isomères principaux diMe-DCPD dans le mélange I ainsi que de leurs dérivés dihydrogénés (mélange I') et tétrahydrogénés (mélange I'') déterminés par C.G.-S.M.

Structure du composé initial	Mélange I	Indices de Kovats	Mélange I'	Indices de Kovats	Mélange I''	Indices de Kovats
<i>endo</i> -DCPD	0,29	1057	-	-	-	-
<i>endo</i> -THDCPD	-	-	0,27	1113	0,24	1113
(2,7) diMe-DCPD	B: 1,97	1130	B''≡C'': 2,27	1164	B''≡C''	1164
(2,4) diMe-DCPD	C: 6,63	1135	C': 6,16	1173	C'': 7,48	1164
(3,7) diMe-DCPD	E: 3,92	1142	E': 3,70	1181	E'': 3,72	1197
(2,5) diMe-DCPD	G: 29,78	1162	G': 23,82 G'': 4,00	1228 1228	G'': 29,83	1228
(3,4) diMe-DCPD	H: 11,77	1167	H': 11,73	1203	H'': 12,33	1221
(2,6) diMe-DCPD	I: 1,18	1173	-	-	I''≡G''	1228
(3,6) diMe-DCPD	K: 1,26	1187	-	-	-	-
(3,5) diMe-DCPD	L: 39,71	1193	L': 39,50	1251	L'': 38,40	1279

Le mélange I' est constitué de dix isomères diMe-DHDCPD et cinq d'entre eux ont une concentration appréciable. Cependant, les isomères G, C et B ont subi une hydrogénation plus poussée et on observe aussi la présence de leurs dérivés saturés. Si on tient compte aussi des structures similaires de certaines molécules, le bilan massique est respecté (par exemple, B + C ≈ C'' + C', en pourcentages massiques, tableau 2.3).

De la même façon, il a été montré que le mélange III est composé de huit isomères Me-DCPD et seulement cinq d'entre eux ont une concentration supérieure à 1% (tableau 2.4). Si on admet que les indices de Kovats des isomères a'' ou 7-Me-THDCPD et b'' ou 4-Me-

THDCPD sont identiques, les quatre composés principaux du mélange III'' ont des concentrations équivalentes à celles du mélange initial. On peut alors identifier les isomères a''(4) ≡ b''(7), c''(5), e''(2) et f''(3).

Tableau 2. 4: Pourcentages massiques et indices de Kovats des isomères principaux Me-DCPD dans le mélange III ainsi que de leurs dérivés dihydrogénés (mélange III') et tétrahydrogénés (mélange III'') déterminés par C.G.-S.M.

Structure du composé initial	Mélange III	Indices de Kovats	Mélange III'	Indices de Kovats	Mélange III''	Indices de Kovats
<i>endo</i> -DCPD	26,54	1057	0,04	1057	0,06	1057
<i>endo</i> -DHDCPD	-	-	0,24	1092	0,19	1092
<i>endo</i> -THDCPD	-	-	21,52	1113	21,28	1113
(7) Me-DCPD	a: 1,43	1068	a''≡ b''	1132	a''≡ b''	1132
(4) Me-DCPD	b: 2,42	1073	b'': 3,56	1132	b'': 3,39	1132
(5) Me-DCPD	c: 16,96	1113	c'': 12,19 4,02 ^{a,b}	1196 1170	c'': 15,05 ^a	1196
(2) Me-DCPD	e: 10,27	1121	e': 7,03 e'': 2,60	1158 1157	e'': 9,30	1157
(3) Me-DCPD	f: 13,32	1133	f': 11,54 f'': 2,68	1166 1183	f'': 12,00	1183
(2,4) diMe-DCPD	C: 2,03	1135	C': 2,26	1173	C'': 2,63	1164
(3,7) diMe-DCPD	E: 1,38	1142	-	-	E'': 1,38 ^a	1197
(2,5) diMe-DCPD	G: 10,55	1162	G': 9,67	1228	G'': 11,70	1228
(3,4) diMe-DCPD	H: 1,10	1167	-	-	H'': 1,87	1221
(3,5) diMe-DCPD	L: 9,50	1193	L': 9,99	1251	L'': 10,15	1279

^a Pourcentage massique déterminé par R.M.N. ¹³C (par rapport à une référence interne)

^b Composé contenant une double liaison extracyclique

Le mélange III' obtenu avec le catalyseur Girdler à 60°C ne contient que deux isomères dihydrogénés, e' et f', leurs homologues saturés, e'' et f'', ainsi que les composés a'' et b'' (figure 2.2). De nouveau, le bilan massique pour chaque isomère est satisfaisant sauf pour l'isomère c pour lequel on peut observer son dérivé saturé à la concentration de seulement 12,49% en poids (contre 16,96% dans le mélange initial). Ceci peut être expliqué par la présence d'un composé contenant une double liaison extracyclique (environ 4% en poids, tableau 2.4) et provenant d'une réaction de transposition (voir ci-après). Les isomères diméthylés prépondérants, c'est à dire L, G et C, ont été dihydrogénés. De la même façon, pour le mélange III' obtenu avec le catalyseur présulfuré LD 241, les deux isomères

dihydrogénés Me-DHDCPD, e' et f' ont été observés à des concentrations respectives de 14,63 et 24,87% en poids, ce qui est supérieur aux valeurs attendues pour ces deux composés. La forte concentration observée pour ce dernier isomère doit être due à un mécanisme de transposition de l'isomère c en isomère f (voir ci-après) ce qui explique pourquoi l'isomère c ou ses dérivés hydrogénés ne sont pas présents dans le mélange.

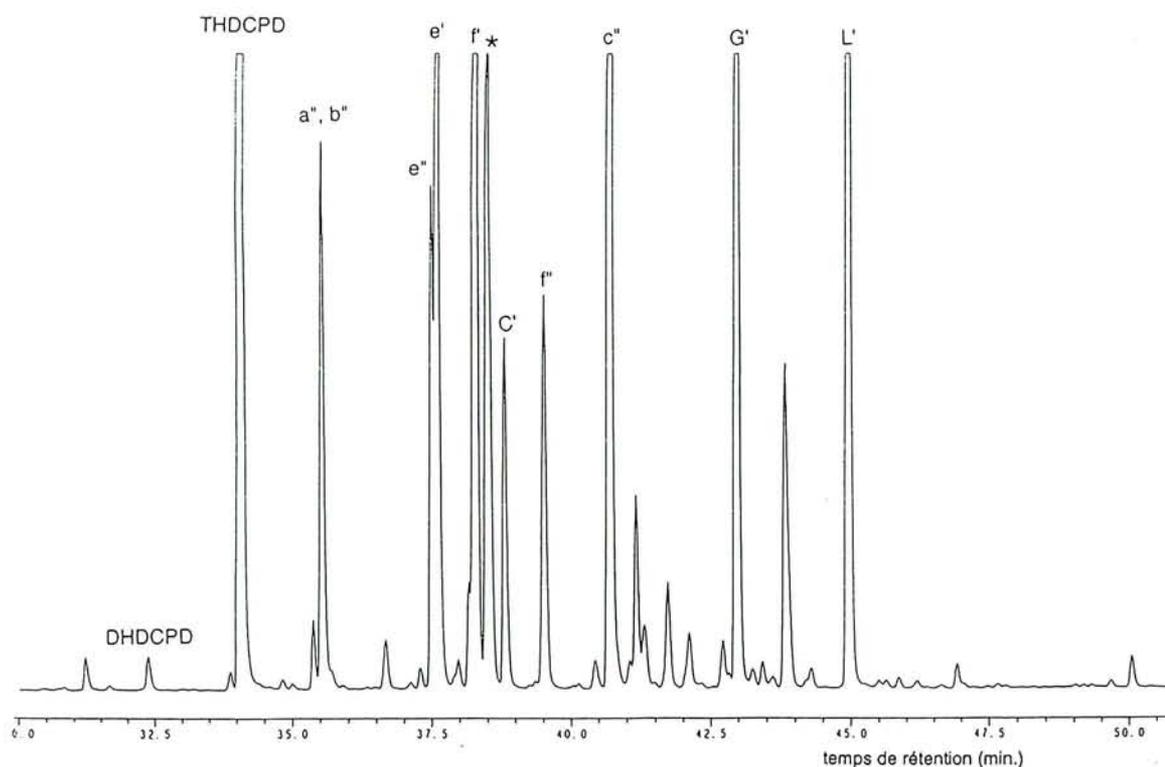


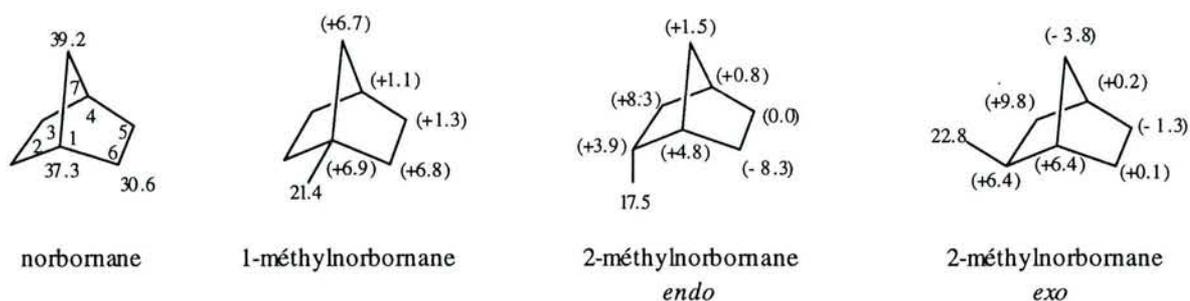
Figure 2.2: Chromatogramme du mélange III'; seuls les produits majoritaires sont indiqués; * indique le composé extracyclique

II. 3 3 Dérivés saturés monométhylés et diméthylés du dicyclopentadiène

II. 3 3 1 Règles semi-empiriques de calcul des déplacements chimiques

Pour déterminer l'influence de la substitution d'un groupe méthyle sur le déplacement chimique des différents carbones des isomères saturés, il est nécessaire d'étudier ses effets sur

les deux cycles constituant la molécule THDCPD. Les déplacements chimiques des isomères méthylés du norbornane ont déjà été déterminés par Lippmaa et coll.²⁰ ainsi que par Grützner et coll.²¹:



Les valeurs entre parenthèses représentent les variations de déplacements chimiques calculées par rapport au norbornane non substitué (à partir des valeurs données par Lippmaa). Bien que quelques différences existent entre les deux auteurs pour certains carbones, il est possible d'établir les règles semi-empiriques suivantes:

* Dans le 1-méthylnorbornane, le carbone substitué et les carbones en position α par rapport à celui-ci ont le même comportement: ils subissent un déblindage de 6,7 à 6,9 ppm, alors que les déplacements chimiques des carbones en position β ne varient pas de façon significative (+ 1,1 et + 1,3 ppm).

* Le déplacement chimique du carbone méthylique dans le 2-méthylnorbornane est de 22,8 ppm quand le groupe méthyle est situé en position *exo* alors qu'il est seulement égal à 17,5 ppm quand il se trouve en position *endo*. Pour le carbone substitué et les carbones situés en position α par rapport à celui-ci, la variation la plus significative est observée quand le groupe méthyle est situé en position *exo*: respectivement + 6,4 ppm et environ + 6 à + 10 ppm, contre seulement + 3,9 ppm et environ + 5 à + 8 ppm dans l'autre configuration de la molécule. Des comportements différents peuvent être observés pour les carbones situés en position β par rapport au carbone substitué: le carbone C-6 est fortement blindé (8,3 ppm) dans l'isomère *endo*, alors que son déplacement chimique varie peu par rapport à celui du norbornane dans l'isomère *exo*, le carbone C-7 subissant l'effet inverse (respectivement + 1,5 et - 3,8 ppm).

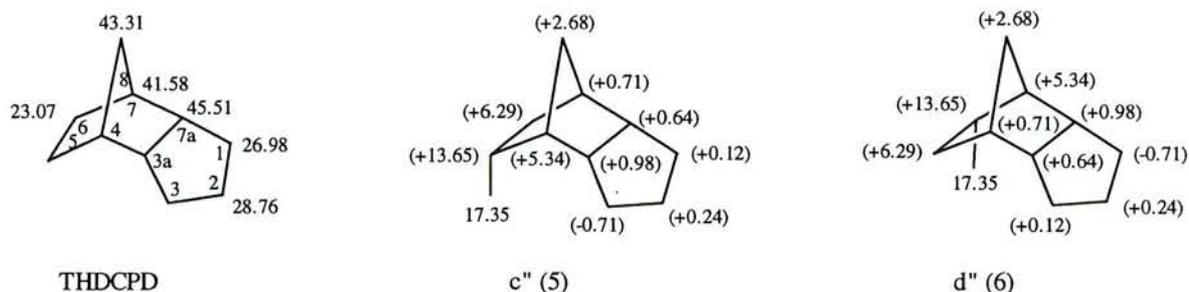
* Pour le cycle pentacarboné, le déplacement chimique du carbone méthylique du méthylcyclopentane⁴ est 21,4 ppm. Cette valeur est en fait une moyenne pondérée de celles

observées lorsque ce groupement est en position axiale ou équatoriale à cause de la rapide inversion du cycle à 25°C. Dans le cas de la molécule de THDCPD, la conformation du cycle est rigide et les positions *endo* et *exo* du groupe méthyle peuvent en théorie être observées.

Comparé aux isomères non hydrogénés des mélanges initiaux, le problème est donc plus complexe; il est alors plus simple de commencer l'analyse par les isomères tétrahydrogénés Me-THDCPD.

II. 3 3 2 Codimères saturés du cyclopentadiène et du méthylcyclopentadiène

Le produit de référence, THDCPD, possède plusieurs atomes de carbone magnétiquement équivalents et a déjà été étudié par Nakagawa et coll.²² Comme attendu, tous les carbones méthylniques et le carbone méthylénique C-8 sont déblindés de façon significative alors que les carbones méthyléniques du cycle pentacarboné apparaissent à champ plus faible que ceux du cycle norbornane.



Les raies des isomères Me-THDCPD présents dans le mélange III'' [figure 2.3(b)] ont été identifiées par élimination des lignes correspondant aux isomères diméthylés qui sont les seuls composants du mélange I'' [figure 2.3(a)]. Les résultats de l'analyse chromatographique montrent que l'isomère prédominant est l'isomère c'' ou 5-Me-THDCPD. Il doit être cependant noté que les carbones de l'isomère d'' ou 6-Me-THDCPD ont des déplacements chimiques identiques bien que l'attribution des carbones soit différente. Il peut être facilement observé que le déplacement chimique du carbone méthylique est égal à 17,35 ppm, ce qui indique que ce groupe est en position *endo*. Ce résultat était attendu puisque dans le cas du catalyseur utilisé, le couple hydrogène-support (Si₂O₃) ne peut approcher la molécule de

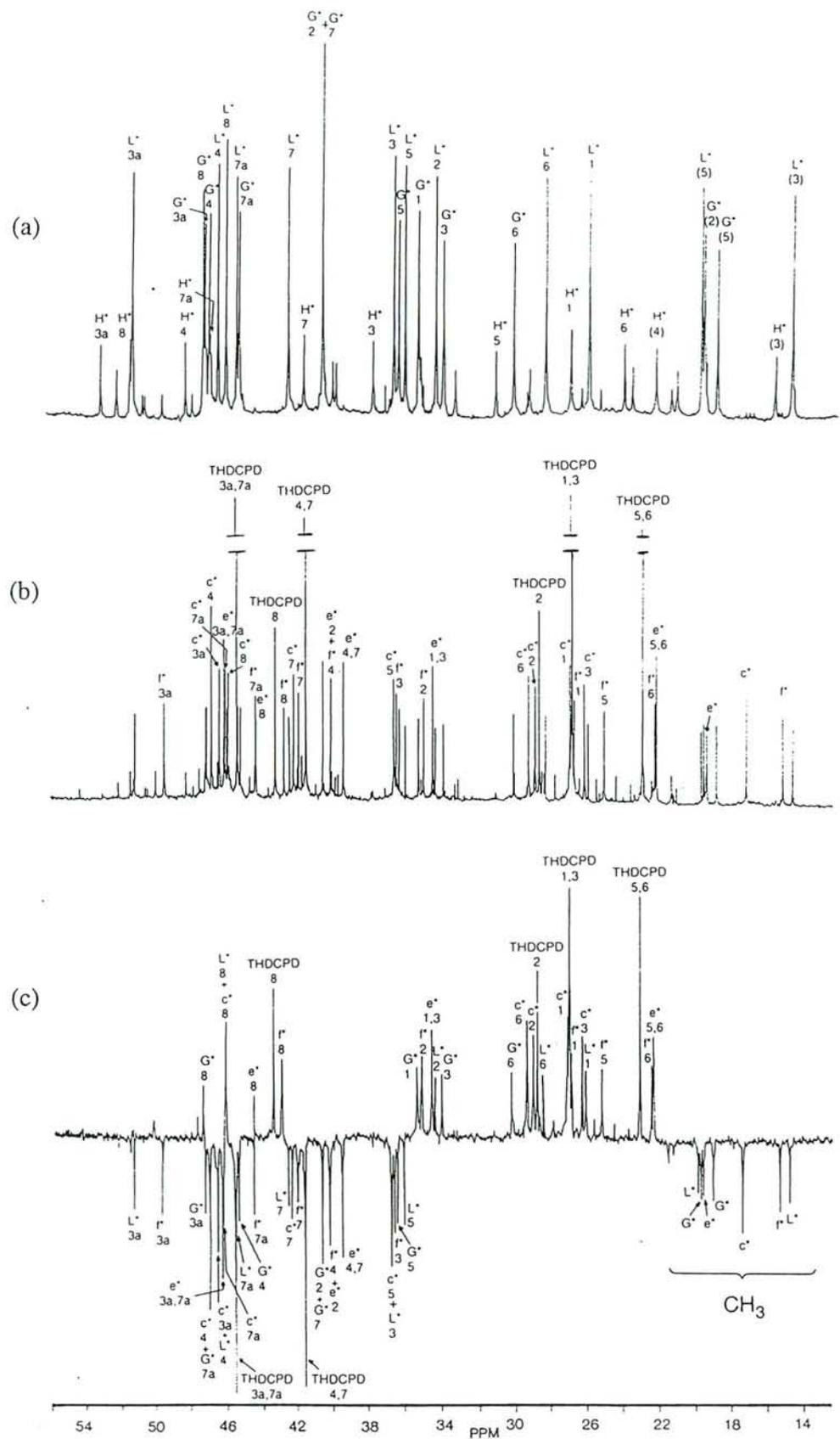
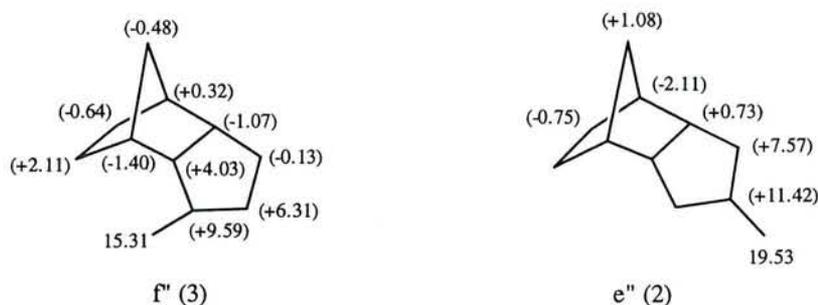


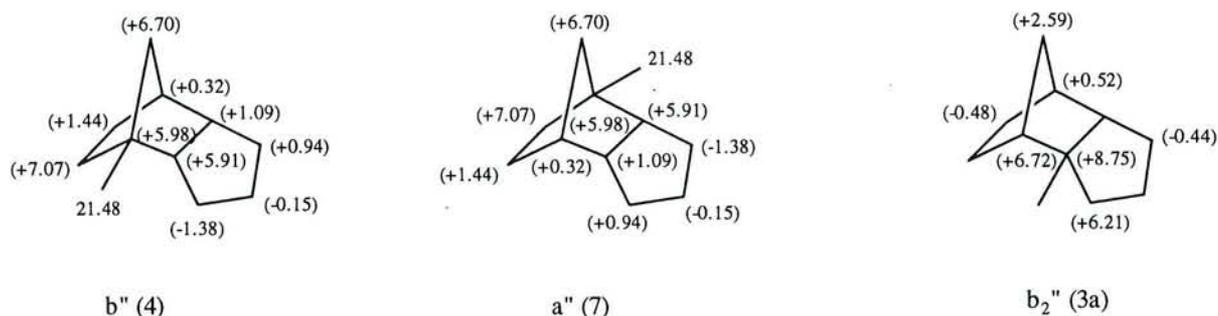
Figure 2.3: (a) Spectre quantitatif ^{13}C du mélange I". Les attributions des trois produits principaux sont indiquées. (b) Spectre quantitatif ^{13}C du mélange III". Les carbones du THDCPD et des trois isomères Me-THDCPD sont mentionnés. (c) Spectre d'écho de spin du mélange III".

DCPD que par sa face supérieure (la moins encombrée), les atomes d'hydrogène additionnés doivent donc être en position *exo* et le(s) substituant(s) en position *endo*. Cette influence stérique du réactif sur la configuration du produit obtenu a été démontrée par Fort et coll.²³ dans le cas de la réduction de cétones bicyciques rigides en alcools avec des agents de réduction complexants. De plus, le spectre obtenu par écho de spin [figure 2.3(c)] révèle la présence d'un carbone méthynique à 36,72 ppm qui, par comparaison avec la molécule de référence THDCPD, ne peut correspondre qu'au carbone C-5 substitué par le groupe méthyle. La variation de déplacement chimique due à la substitution (+ 13,65 ppm) est beaucoup plus importante que celle observée dans le cas de l'*endo* 2-méthylbornane (+ 3,9 ppm). Les carbones méthyléniques C-4 et C-6 en position α par rapport au carbone substitué sont déblindés comme attendu de respectivement 5,34 et 6,29 ppm, alors que le carbone méthynique C-3a en position β n'est pas affecté de façon significative, cet effet étant probablement dû à la position particulière de ce carbone situé à la jonction de deux cycles. Enfin, le déplacement chimique du carbone méthylénique C-8 varie comme prévu (+ 2,68 ppm).



Le carbone méthylénique du second isomère, f'' ou 3-Me-THDCPD, apparaît à seulement 15,31 ppm, démontrant que ce groupe méthyle est en position *endo* pour les mêmes raisons d'encombrement stérique précédemment mentionnées. Le carbone C-3a situé en position α par rapport au carbone substitué est déblindé de 4,03 ppm et le carbone méthylénique C-2 de 6,31 ppm alors que les autres carbones ne sont pas beaucoup affectés à l'exception du carbone C-5 (+ 2,11 ppm) qui est de plus soumis à l'influence stérique du groupe méthyle. Le déplacement chimique du carbone méthylénique de l'isomère e'' est égal à 19,53 ppm; cette valeur est plus grande que celle observée pour les deux isomères précédents.

Cette différence est probablement due à la position particulière du groupe méthyle sur le cycle pentacarboné, mais nous pensons qu'il est aussi situé en position *endo*. Grâce à la symétrie de la molécule, tous les carbones peuvent être aisément attribués.



Les déplacements chimiques de tous les carbones de l'isomère b'' ou 4-Me-THDCPD (équivalent à l'isomère a'' ou 7-Me-DCPD) sont en accord avec les valeurs observées pour le 1-méthylbornane. Les variations du carbone substitué C-4 (C-7 pour l'isomère a'') et celles des carbones C-5 et C-8 (C-6 et C-8 pour a'') situés en α par rapport au carbone substitué doivent être d'environ 6 à 7 ppm si on compare leurs déplacements chimiques avec ceux de la molécule THDCPD, et ils sont donc facilement identifiés. Il en est de même pour les carbones situés en position β puisque la variation des déplacements chimiques est d'environ ± 1 ppm. Pour le dernier isomère b_2'' , présent en faible concentration dans le mélange III'', seuls quelques carbones ont pu être identifiés en particulier les carbones C-3a, C-3 et C-4. Tous ces résultats sont résumés dans le tableau 2.5.

II. 3 3 3 Dimères saturés du méthylcyclopentadiène

Il a été mis en évidence précédemment que les déplacements chimiques de certains carbones des isomères Me-THDCPD, et spécialement le carbone C-3a, n'étaient pas en accord avec les règles semi-empiriques déterminées initialement à partir des 1- et 2-méthylbornane. Pour attribuer les carbones des isomères diméthylés, diMe-THDCPD, on considérera alors que leurs déplacements chimiques peuvent être obtenus à partir des valeurs expérimentales des variations de déplacements chimiques (par rapport au THDCPD) des isomères Me-THDCPD par application des règles d'additivité¹⁶ suivantes, par exemple:

Tableau 2. 5: Déplacements chimiques ^{13}C expérimentaux et calculés pour les isomères tétrahydrogénés Me-THDCPD et diMe-THDCPD dans le CDCl_3 à 25°C

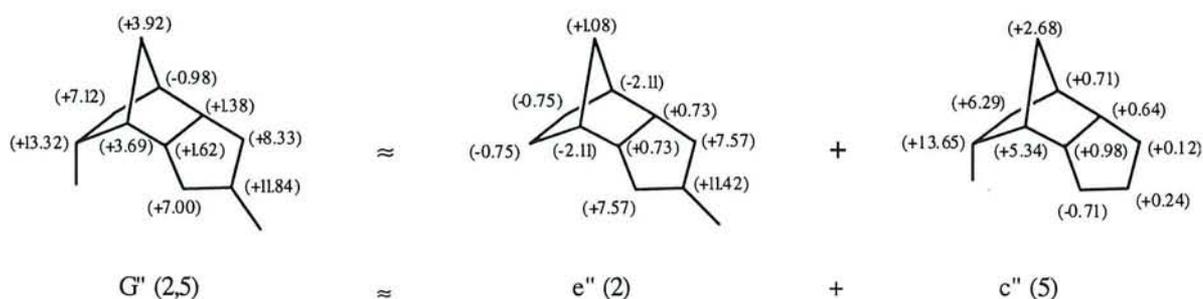
Isomères	C-1	C-2	C-3	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a	C-8	CH_3^b
THDCPD	26,98	28,76	26,98	45,51	41,58	23,07	23,07	41,58	45,51	43,31	-
<i>c" (5) exp.</i>	27;10*	29,00	26,27*	46,49*	46,92*	36,72	29,36	42,29	46,15*	45,99	17,35
<i>L"- f" calc.</i>	26,18	28,06	26,45	47,14	48,48	34,54	29,03	42,17	46,49	46,53	
<i>G"- e" calc.</i>	27,74	29,18	26,41	46,40	47,38	37,14	30,94	42,80	46,16	46,15	
<i>f" (3) exp.</i>	26,85	35,07	36,57	49,54	40,18	25,18	22,43	41,90	44,44	42,83	15,31
<i>L"- c" calc.</i>	25,93	34,13	36,75	50,19	41,10	23,00	22,13	40,78	44,78	43,31	
<i>H"- b" calc.</i>	26,13	-	38,32	47,08	42,25	24,11	22,70	41,33	45,74	44,61	
<i>e" (2) exp.</i>	34,55	40,18	34,55	46,24	39,47	22,32	22,32	39,47	46,24	44,39	19,53
<i>G"- c" calc.</i>	35,18	40,36	34,66	46,15	40,02	22,74	23,90	40,63	46,25	44,54	
<i>C"- b" calc.</i>	34,26	40,02	34,71	46,17	40,13	22,25	22,26	39,75	-	44,51	
<i>b" (4) exp.</i>	27,92	28,61	25,60	51,42	47,56	30,14	24,51	41,90	46,60	50,01	21,48
<i>H"- f" calc.</i>	27,19	-	29,97	48,96	50,27	29,07	26,22	41,33	47,90	51,85	
<i>C"- e" calc.</i>	27,63	28,45	25,76	51,35	48,22	30,07	24,45	42,18	-	50,13	
<i>a" (7) exp.</i>	25,60	28,61	27,92	46,60	41,90	24,51	30,14	47,56	51,42	50,01	21,48
<i>E"- f" calc.</i>	25,58	28,73	27,53	46,59	41,89	24,38	30,06	47,54	51,54	50,05	
<i>b₂" (3a) exp^c</i>	26,54	- ^a	33,19	54,26	48,30	-*	22,59*	42,10	-	45,90	-
<i>L" (3,5) exp.</i>	26,06	34,37	36,04*	51,17	46,44*	36,65*	28,42	42,49	45,42*	45,99	14,76
<i>c"+ f" calc.</i>	26,99	35,31	35,88	50,52	45,52	38,83	28,72	41,23	45,08	45,46	(3) (5)
<i>G" (2,5) exp.</i>	35,31*	40,60	33,98*	47,13*	45,27*	36,39	30,19	40,60	46,89*	47,23	19,70*
<i>c"+ e" calc.</i>	34,68	40,42	33,85	47,22	44,81	35,97	28,61	40,18	46,88	47,08	(2) (5)
<i>H" (3,4) exp.</i>	27,07	-	37,79	52,99	48,23	31,18	24,14	41,65	46,83	51,31	15,72
<i>f"+ b" calc.</i>	27,80	34,72	35,20	55,45	46,16	32,25	23,87	42,22	45,55	49,47	(3) (4)
<i>C" (2,4) exp.</i>	35,20*	39,87*	33,33*	52,08	46,11	29,32	23,70	40,07*	-	51,21	19,57
<i>e"+ b" calc.</i>	35,49	39,90	35,15	52,15	45,45	29,39	23,76	39,79	47,33	51,09	(2) (4)
<i>E" (3,7) exp.</i>	25,45	35,04	37,13	50,62*	40,49	26,49	29,45	47,86*	50,47*	49,51*	14,67
<i>f"+ a" calc.</i>	25,48	34,92	37,52	50,63	40,50	26,62	29,50	47,88	50,37	47,14	(3) (7)

*: Attributions ambiguës

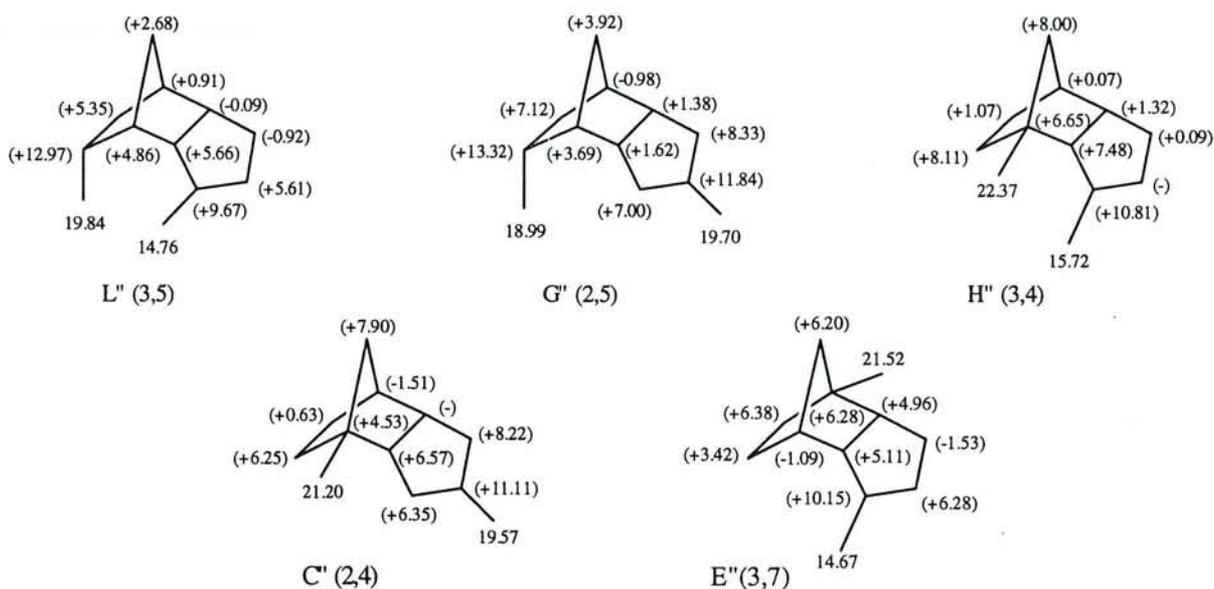
^a Les tirets indiquent des lignes enchevêtrées.

^b Le nombre entre parenthèses indique la position du groupe méthyle

^c Le composé b_2 est présent en quantité inférieure à 1% dans le mélange initial. L'isomère b_2'' a été identifié par R.M.N. du carbone-13 dans le mélange III".



Dans tous les cas, la différence entre les valeurs expérimentales et théoriques calculées par la somme des différences de déplacements chimiques des isomères e'' et c'' , est satisfaisante et n'est pas supérieure à 2 ppm (voire 3 ppm dans le cas de fortes interactions stériques entre deux groupes méthyles comme c'est le cas par exemples des isomères L'' et H'' , tableau 2.5). Les variations de déplacements chimiques de tous les isomères diMe-THDCPD sont indiquées dans les schémas suivants:



II. 3 4 Homologues dihydrogénés mono- et diméthylés du dicyclopentadiène

Pour ces composés, les règles semi-empiriques déterminant l'influence du groupe méthyle sur les déplacements chimiques de leurs carbones sont une combinaison de celles déjà définies pour les isomères initiaux diMe-DCPD et pour leurs dérivés saturés diMe-THDCPD (voir ci-avant).

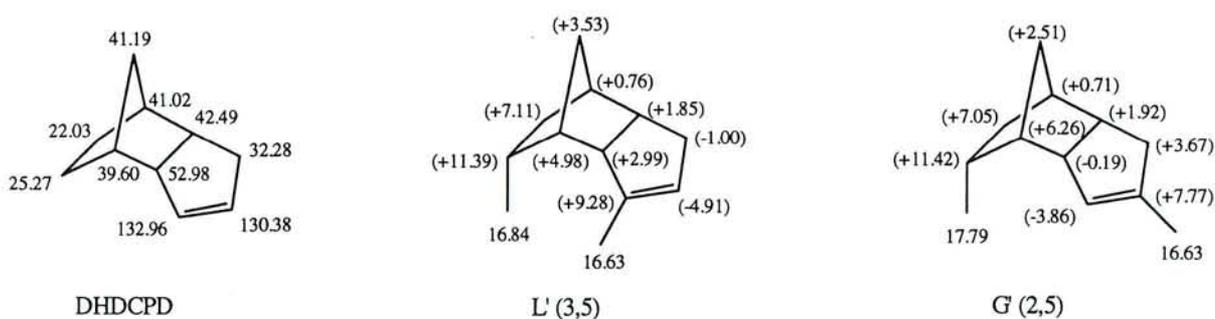
II. 3 4 1 Dimères dihydrogénés du méthylcyclopentadiène

L'hydrogénation douce du DCPD fournit un seul produit de réaction. Le spectre R.M.N. ^{13}C montre l'absence de symétrie du composé formé indiquant que c'est la double liaison du cycle norbornyle qui est hydrogénée en premier conduisant au 5,6-DHDCPD. De plus, cette double liaison doit être protégée pour permettre la réduction de la seconde située sur le cycle penténique²⁴. Nous avons considéré qu'il en était de même pour les isomères diméthylés puisque:

- le groupe méthyle situé sur le cycle norbornyle n'est pas nécessairement substitué sur la double liaison;

- dans tous les cas, le second groupe méthyle est situé sur la double liaison du cycle penténique.

L'attribution des différents carbones de ce composé de référence (noté DHDCPD à la place de 5,6-DHDCPD) peut être réalisée par une expérience COSY (figure 2.4) et par corrélation ^{13}C - ^1H (figure 2.5) en supposant que le carbone C-3a est le carbone saturé le plus déblindé comme pour la molécule de DCPD. La séquence INADEQUATE (figure 2.6) a également été utilisée pour lever les ambiguïtés qui subsistaient concernant les carbones C-2 et C-3 d'une part, C-5 et C-6 d'autre part. Toutes les attributions sont en accord avec celles déjà reportées par Nakagawa et coll.²²



Pour les isomères L' ou 3,5-diMe-DHDCPD et G' ou 2,5-diMe-DHDCPD, les déplacements chimiques des carbones méthyliques montrent que ces groupes sont aussi en position *endo* (figure 2.7). Les déplacements chimiques des raies d'absorption des carbones C-5 et C-6 sont pratiquement égaux à ceux des isomères L'' et G'' respectivement (tableau

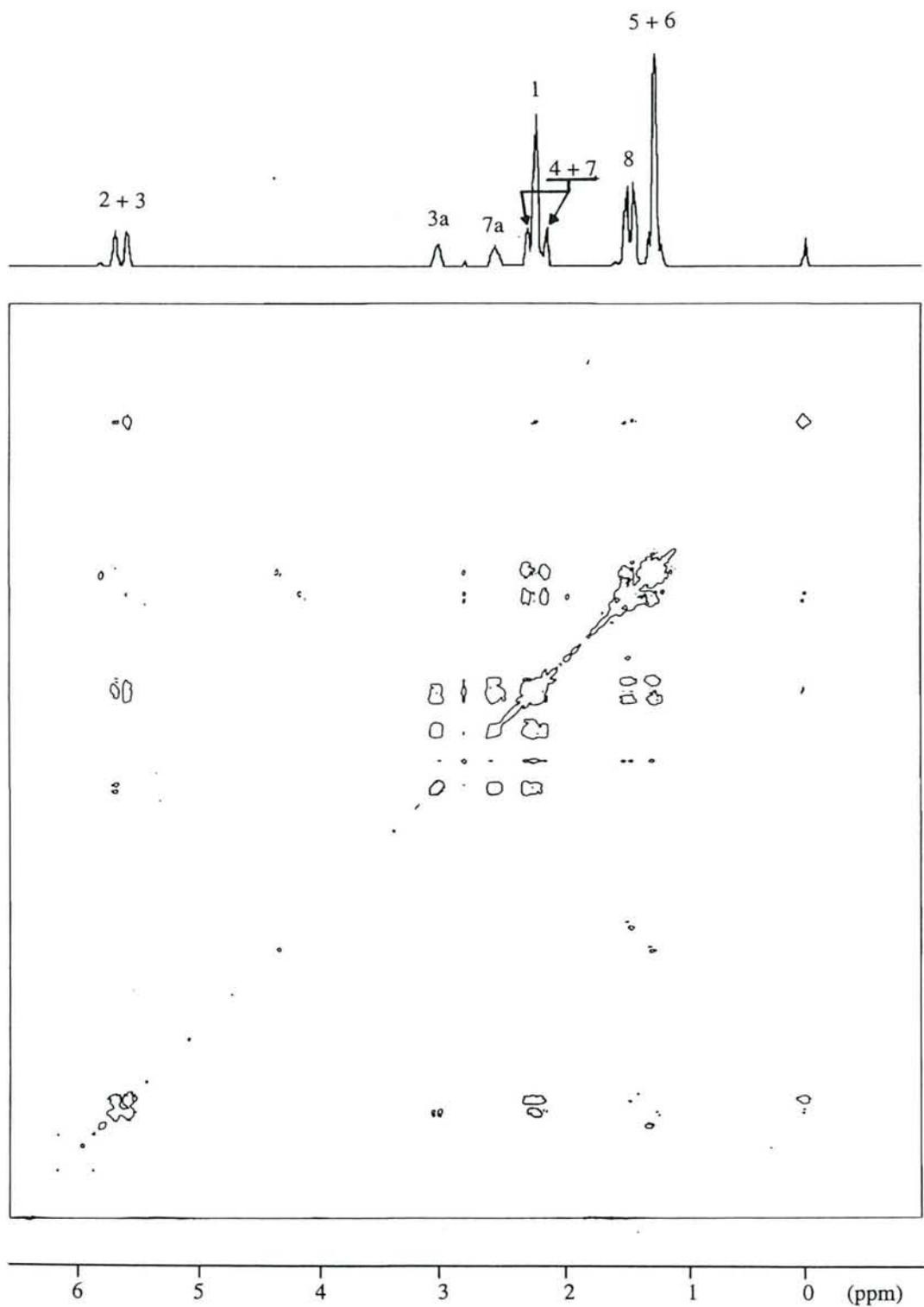


Figure 2.4: Carte COSY du dihydrodicyclopentadiène (DHDCPD).

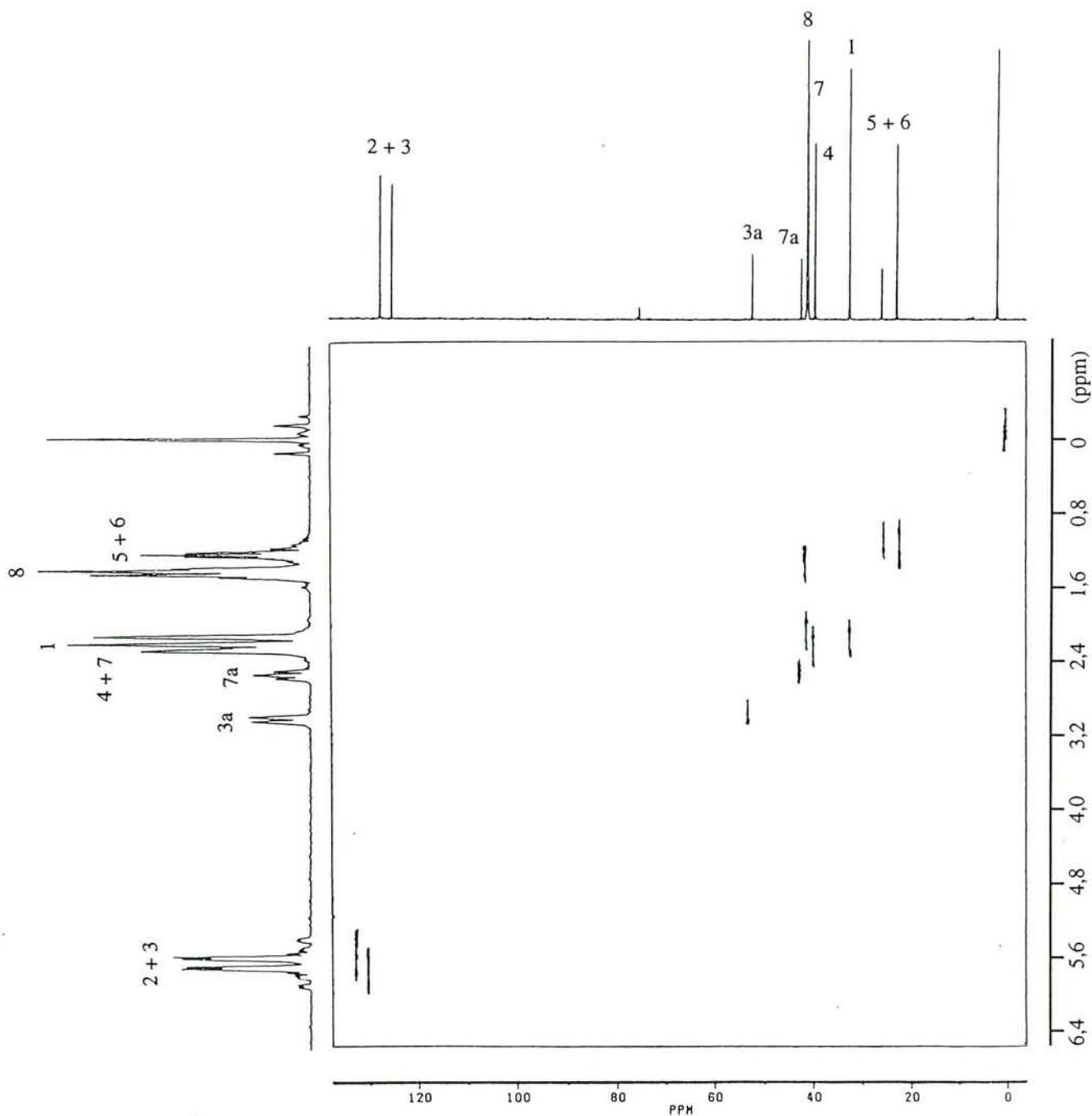


Figure 2.5: Carte de corrélation ^{13}C - ^1H du DHDCPD.

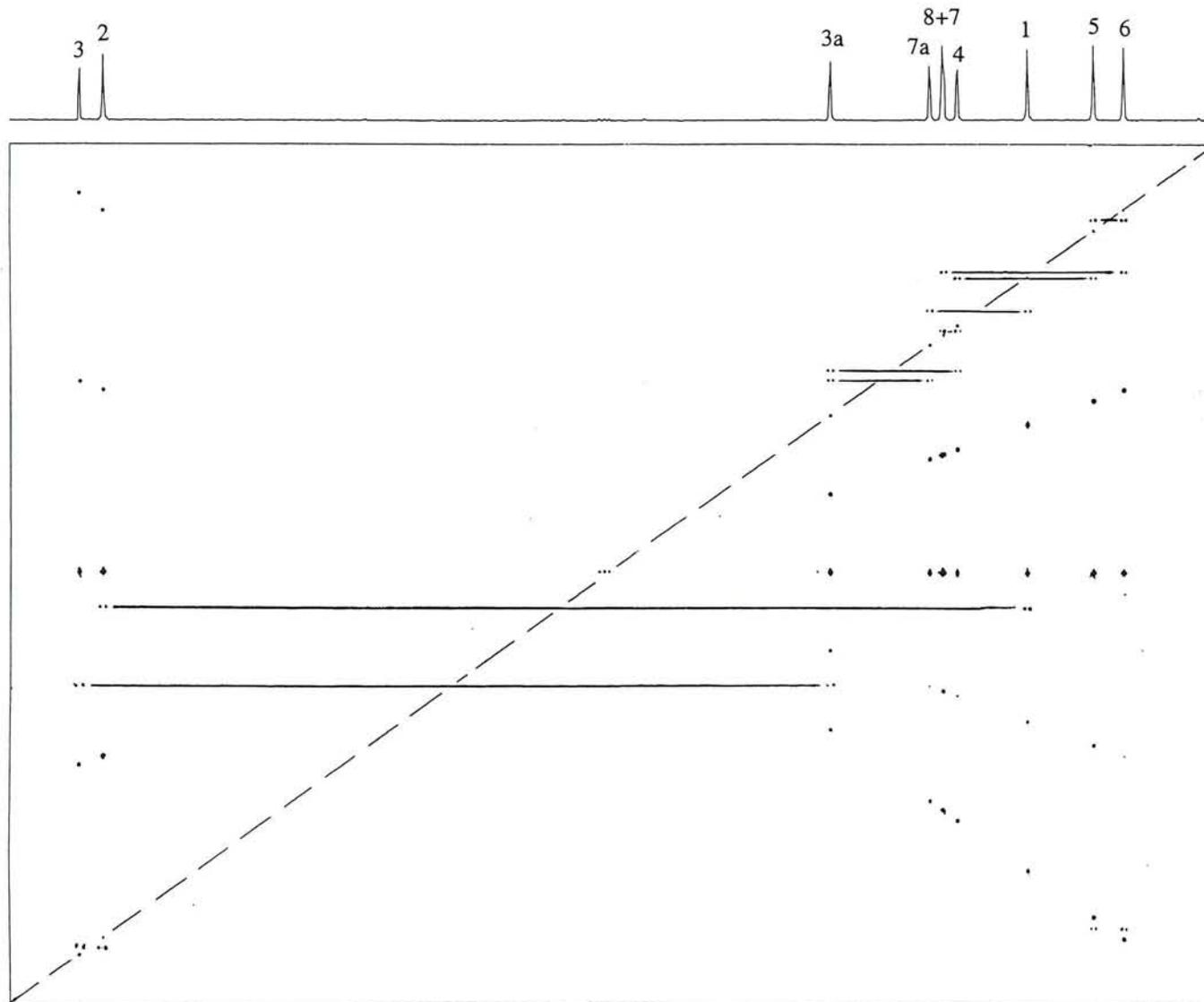


Figure 2.6: Carte résultant de l'application de la séquence INADEQUATE sur le DHDCPD.

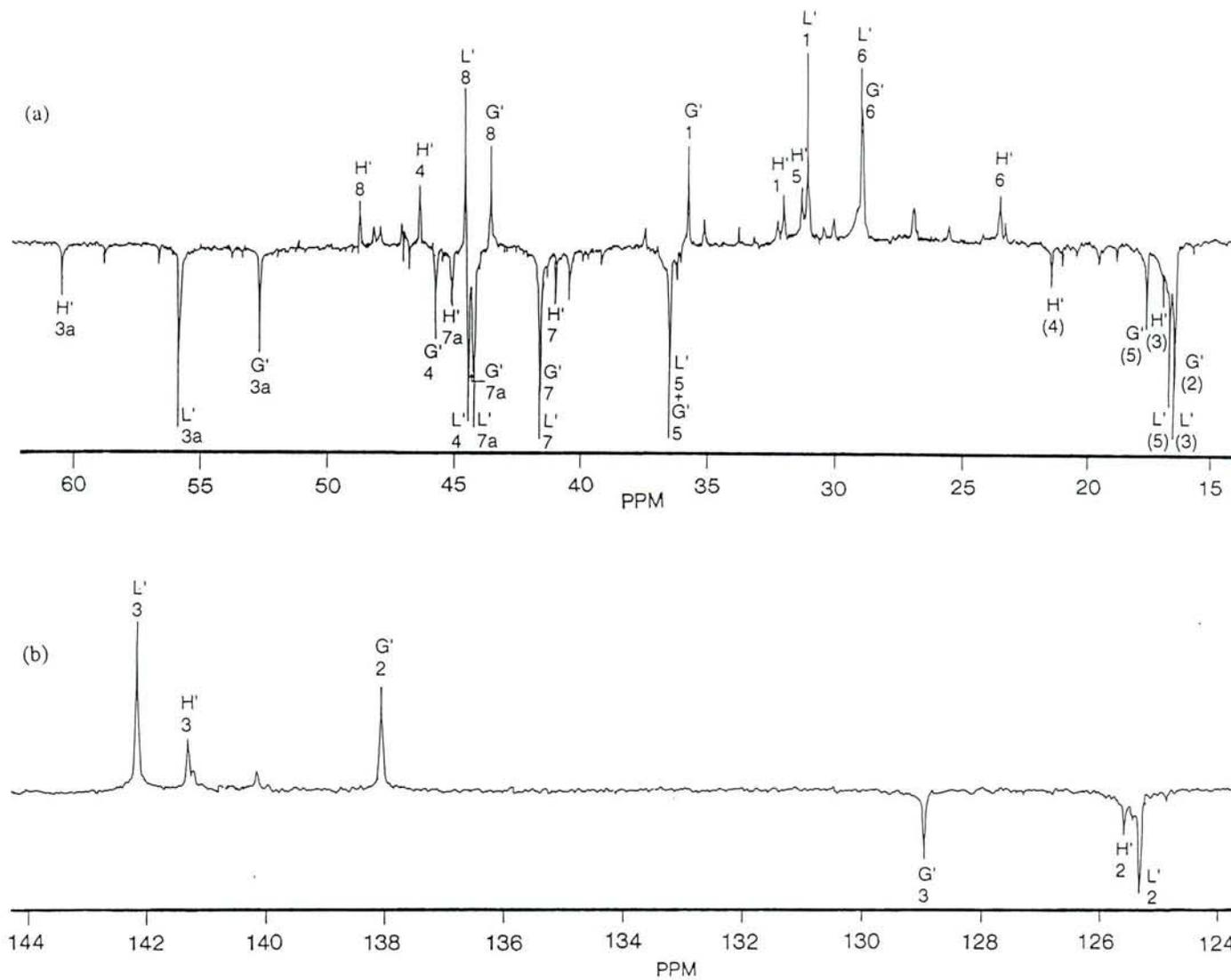
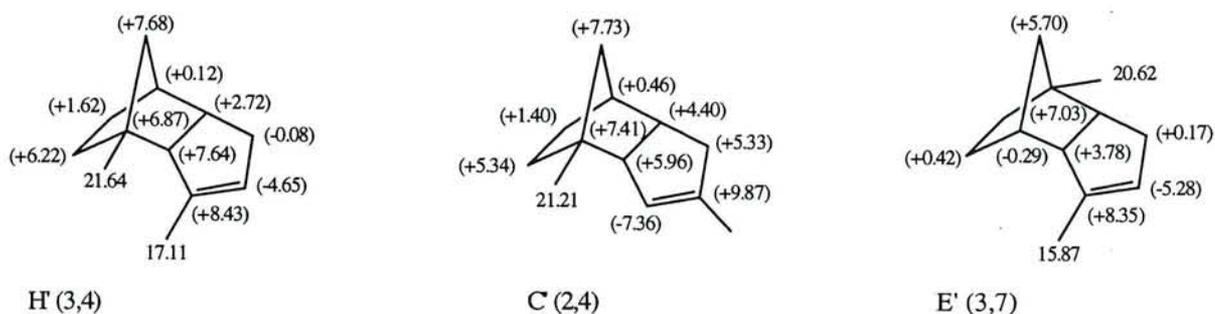


Figure 2.7: (a) Partie aliphatique et (b) partie éthylénique du spectre d'écho de spin du mélange I'. Les attributions des trois produits principaux sont indiquées.

2.5). Cela montre que la double liaison éthylénique du cycle pentacarboné n'a qu'une très petite influence sur ces deux carbones. Leurs carbones éthyléniques C-3 sont déblindés d'environ 2 et 4 ppm par rapport à ceux des isomères L et G (tableau 2.2), ce qui peut être expliqué par un encombrement stérique dû au groupe méthyle situé sur le carbone C-5 dans les composés dihydrogénés. Le second carbone éthylénique C-2 de l'isomère L' ne semble pas beaucoup affecté par la nouvelle configuration de la molécule (par rapport à son homologue dans l'isomère L), alors que l'effet inverse peut être observé pour l'isomère G' (un déblindage d'environ 3 ppm): lorsque ce carbone C-2 est substitué, il semble être plus sensible à l'encombrement stérique provenant de l'autre partie de la molécule. Les déplacements chimiques des autres carbones varient de façon attendue.

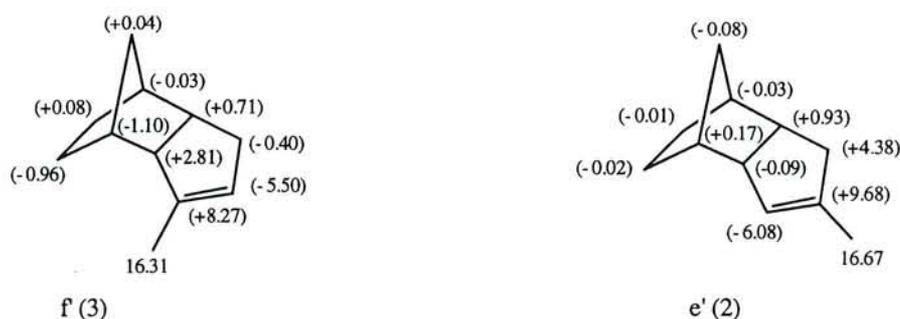
Pour les deux isomères suivants, H' ou 3,4-diMe-DHDCPD et C' ou 2,4-diMe-DHDCPD, l'influence de la double liaison sur les déplacements chimiques des carbones C-5 et C-6 est aussi négligeable. Les variations des déplacements chimiques des carbones C-2 et C-3 sont respectivement similaires à celles observées pour les isomères H et C puisque la position du groupe méthyle substitué sur le carbone C-4 ne varie pas de façon perceptible dans l'espace.



Finalement, tous les carbones de l'isomère E' ou 2,7-diMe-DHDCPD n'ont pu être identifiés à cause de la faible concentration de ce produit dans le mélange I'. Cependant on peut observer le même phénomène pour les carbones C-2 et C-3 qu'avec les isomères H' et C' en raison des très faibles différences de structure entre ces trois composés. Le tableau 2.6 rassemble les déplacements chimiques des cinq isomères diMe-DHDCPD identifiés dans le mélange I'.

II. 3 4 2 Codimères dihydrogénés du cyclopentadiène et du méthylcyclopentadiène

Avec les catalyseurs utilisés, seuls deux isomères Me-DHDCPD ont été obtenus à une concentration supérieure à 1% en poids, alors que trois isomères sont présents à des concentrations appréciables dans le mélange initial III (c'est à dire les isomères c, f et e; tableau 2.4). Le spectre résultant de l'application de la séquence d'écho de spin [figure 2.8(b)] montre que chacun de ces deux composés dihydrogénés possède un carbone éthylénique tertiaire (monoprotoné) et un quaternaire (non protoné). Si on considère que la double liaison du cycle norbornyle est hydrogénée en premier, on peut exclure la formation de l'isomère c' ou 5-Me-DHDCPD. D'autre part, le groupe méthyle de l'isomère c est situé sur le carbone C-5, ce qui pourrait conduire à l'hydrogénation de l'autre double liaison en premier. Dans cette hypothèse, le carbone éthylénique C-5 serait déblindé d'environ 10 ppm comme pour l'isomère c, mais aucune raie correspondante n'est visible dans la zone de déplacement chimique proche de 145 ppm [figure 2.8(b)]. Ces observations permettent d'établir que les deux produits prépondérants présents dans le mélange sont f' ou 3-Me-DHDCPD (aisément identifié par son carbone C-3a situé en position α par rapport au carbone substitué par le groupe méthyle) et e' ou 2-Me-DHDCPD (distingué par le carbone C-1 aussi en position α par rapport au carbone éthylénique substitué). Les déplacements chimiques approximatifs des autres carbones ont été calculés à l'aide des règles semi-empiriques et ont été attribués à partir des spectres R.M.N. des deux échantillons hydrogénés (tableau 2.6).



Il a été montré dans la partie concernant l'analyse chromatographique que, malgré le fait qu'on obtienne les deux isomères f' et e' avec le catalyseur Girdler, la réaction conduit à l'hydrogénation totale de 72% de l'isomère c ou 5-Me-DCPD en isomère c". Le défaut en cet

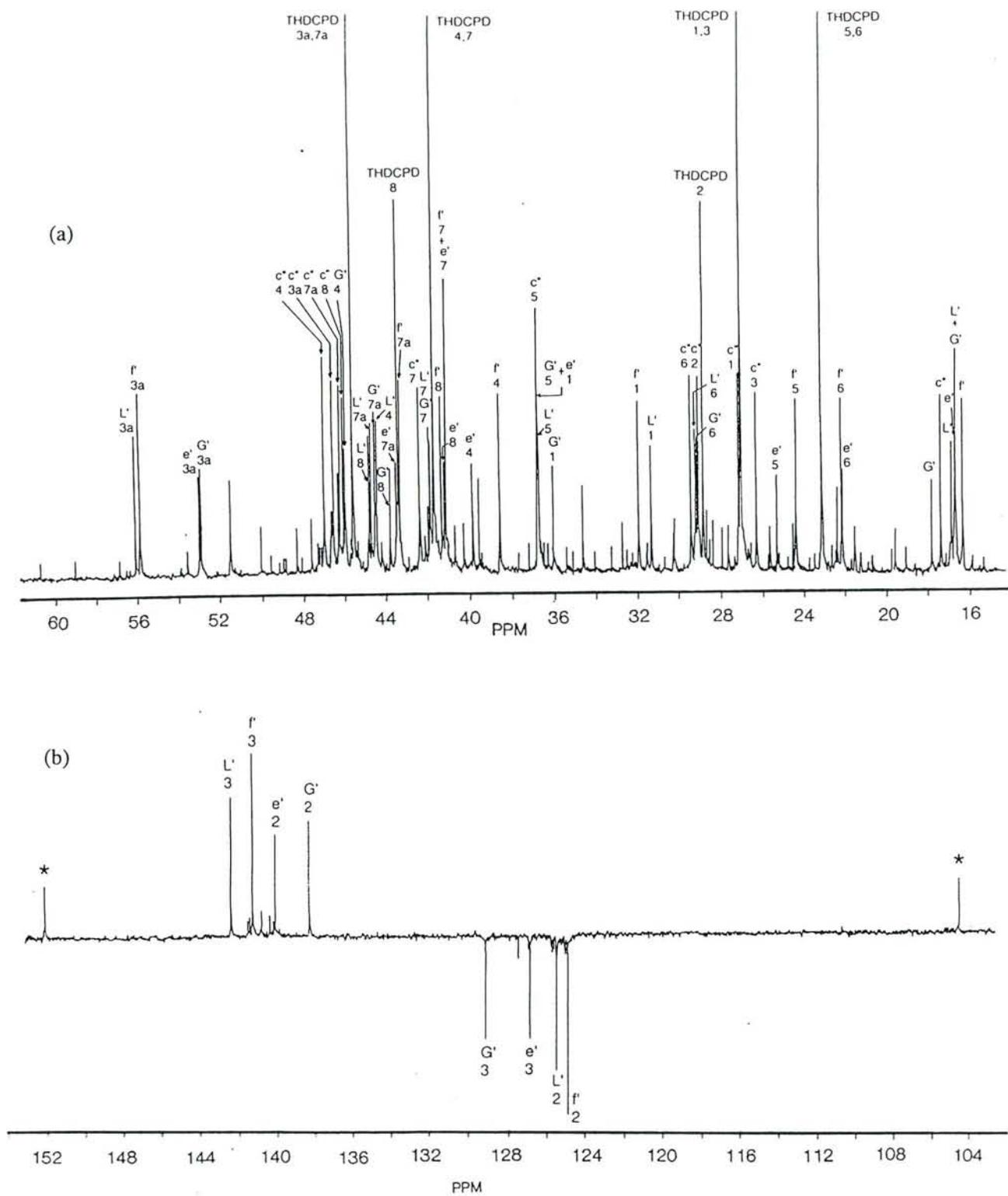
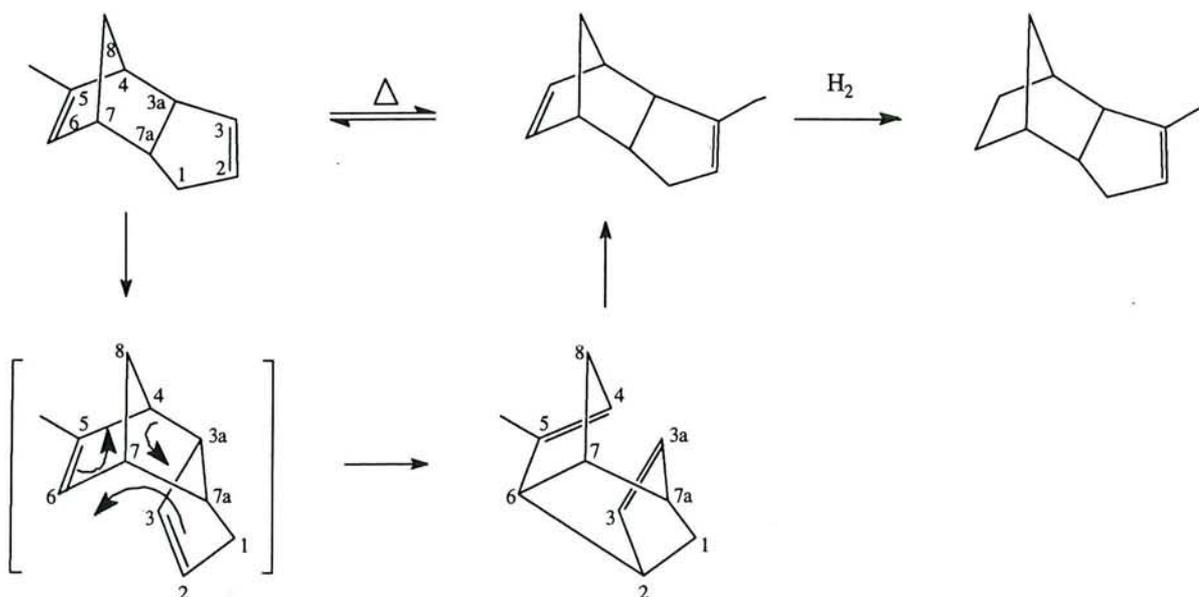


Figure 2.8: (a) Partie aliphatique du spectre quantitatif ^{13}C du mélange III'. Les cinq produits majoritaires sont précisés. (b) Partie éthylenique du spectre d'écho de spin de ce mélange III'; * indique le composé extracyclique.

isomère dans le bilan massique peut être expliqué ici par la présence d'un composé contenant une double liaison éthylénique extracyclique (à la concentration d'environ 4% en poids, tableau 2.4) puisque deux raies caractéristiques de ce type de produit sont trouvées à 104,45 et 152,04 ppm⁴. On peut alors supposer l'existence d'un mécanisme de transposition entre la double liaison et le groupe méthyle substitué sur cette double liaison impliquant l'échange d'un atome d'hydrogène. Comme la structure du produit transposé obtenu ne peut pas être connue exactement à cause de l'enchevêtrement de nombreuses raies dans la partie aliphatique du spectre, on ne donnera pas plus de précisions sur ce mécanisme.

Quand le mélange III a été hydrogéné avec le catalyseur présulfuré (LD 241), les résultats de l'analyse chromatographique et de la R.M.N. ont montré que la concentration en isomère f' était plus forte que celle attendue, soit environ deux fois plus que dans le mélange initial (24,87% contre 13,32% en poids). De la même façon, on peut observer un surplus d'environ 4% en poids (14,63 contre 10,27%) pour l'isomère e'. Ces différences dans le bilan massique peuvent être expliquées dans ce cas par le mécanisme de transposition de Woodward-Katz¹⁹ (se produisant à partir de 70°C) des isomères c et b en isomères f et e respectivement, suivi par l'hydrogénation des produits transposés selon le schéma suivant:



Cependant, même si on ne peut observer l'isomère c' à cause de mécanismes de transposition dépendant du catalyseur utilisé, il est possible de calculer de façon théorique les déplacements chimiques de ses carbones en appliquant les règles d'additivité selon $c' = L' - f'$ et/ou $c' = G' - e'$ (tableau 2.6).

Tableau 2. 6: Déplacements chimiques ^{13}C expérimentaux et calculés pour les isomères dihydrogénés Me-DHDCPD et diMe-DHDCPD dans le CDCl_3 à 25°C

Isomères	C-1	C-2	C-3	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a	C-8	CH_3^b	
DHDCPD	32,28	130,38	132,96	52,98	39,60	25,27	22,03	41,02	42,49	41,19	-	
L' (3,5) <i>exp.</i>	31,28	125,47	142,24	55,97	44,58*	36,66	29,14	41,78	44,34*	44,72	16,63* (3)	16,84* (5)
G' (2,5) <i>exp.</i>	35,95	138,15	129,10	52,79	45,86	36,69	29,08	41,73	44,41	43,70	16,63 (2)	17,79 (5)
H' (3,4) <i>exp.</i>	32,20*	125,73	141,39	60,62	46,47	31,49*	23,65	41,14*	45,21*	48,87	17,11 (3)	21,63 (4)
C' (2,4) <i>exp.</i>	37,61	140,25	125,60	58,94	47,01	30,61	23,43	41,48	46,89	48,92	-	21,21 (4)
E' (3,7) <i>exp.</i>	32,45	125,10	141,31	56,76	39,31	25,69	- ^a	48,05	-	46,89	15,87 (3)	20,62 (7)
c' (5) <i>exp.</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L'- f <i>calc.</i>	31,68	130,75	133,97	53,16	45,68	37,62	29,06	41,81	43,63	44,68		
G'- e' <i>calc.</i>	31,57	128,25	135,18	52,88	45,69	36,71	29,09	41,76	43,48	43,79		
f (3) <i>exp.</i>	31,88	124,88	141,23	55,79	38,50	24,31	22,11	40,99	43,20	41,23		16,31
e' (2) <i>exp.</i>	36,66	140,06	126,88	52,89	39,77	25,25	22,02	40,99	43,42	41,11		16,67

*: Attributions ambiguës

^a Les tirets indiquent des lignes enchevêtrées.

^b Les nombres entre parenthèses indiquent la position du groupe méthyle

II. 3 5 Conclusions

De nombreuses expériences pour optimiser les conditions d'hydrogénation ainsi que des méthodes performantes d'analyse ont été nécessaires pour permettre l'identification et l'attribution des isomères hydrogénés du méthyl- et du diméthylidicyclopentadiène par l'application de règles de calcul des déplacements chimiques. Cette méthode possède l'originalité de ne pas nécessiter la synthèse ou la séparation du mélange de chaque composé étudié. Bien que tous les isomères n'aient pas été identifiés, principalement à cause de leur faible concentration ou en raison de mécanismes de transposition, ces travaux constituent une bonne référence de base pour la caractérisation des essences issues du vapocraquage du naphta. Cette méthodologie doit être poursuivie dans le cas particulier des isomères à liaisons extracycliques dont un composé a été obtenu ici. Le catalyseur Palladium sur charbon semble à ce propos bien approprié puisqu'il favorise le mécanisme de transposition précédemment évoqué même à température ambiante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

1. Bruker
Data bank ^{13}C (1976)
2. L. F. Johnson et W. Jankowski
"Carbon-13 NMR spectra, a collection of assigned, coded and indexed spectra" (1972)
3. E. Breitmaier et W. Woelter
"Carbon-13 NMR spectroscopy", chapitre 3, VCH Publishers, (1987)
4. H. O. Kalinowski, S. Berger et S. Braun
"Carbon-13 NMR spectroscopy", chapitre 3, John Wiley and sons (1988)
5. D. L. Dalrymple, C. L. Wilkings, G. W. A. Milne et S. R. Heller
Org. Magn. Reson. **11**, 535 (1978)
6. L. P. Lindemann et J. Q. Adams
Anal. Chem. **43**, 1245 (1971)
7. T. Pehk et E. Lippmaa
Org. Magn. Reson. **3**, 679 (1971)
8. D. S. Egolf et J. C. Jurs
Anal. Chem. **59**, 1586 (1987)
9. P. A. Couperus, A. D. H. Clague et J. P. C. M. van Dongen
Org. Magn. Reson. **8**, 426 (1976)
10. J. W. de Haan et L. J. M. van de Ven
Org. Magn. Reson. **5**, 147 (1973)
11. T. Pehk, H. Kooskora, E. Lippmaa, V. I. Lisenkov et I. I. Bardyshev
Vestsi Akad. Navuk B. SSR, Ser. Khim. Navuk **2**, 27 (1976), en russe
12. L. Hevesi, J. B. Nagy, A. Krief et E.G. Derouane
Org. Magn. Reson. **10**, 14 (1977)
13. K. Nakagawa, M. Sawai, Y. Ishii et M. Ogawa
Bull. Chem. Soc. Jpn **50**, 2487 (1977)
14. T. Laurens
Thèse de l'Université de Nancy I, 1991
15. R. Benn et H. Günther
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **22**, 350 (1983)
16. T. Laurens, D. Nicole, P. Rubini, J.C. Lauer, M. Matlengiewicz et N. Henzel
Magn. Reson. Chem. **29**, 1119 (1991)
17. J.C. Lauer, T. Laurens, F. Schmit-Quilès, D. Nicole, M. Matlengiewicz et N. Henzel
Analisis **21**, 359 (1993)
18. J. M. Mellor et C. F. Webb
J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, 26 (1974)

19. W. Thommen, H. Pamingle et K. H. Schulte-Elte
Helv. Chim. Acta. **72**, 1346 (1989)
20. E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, N. Belikova et A. Platé
Org. Magn. Reson. **2**, 581 (1970)
21. J. B. Grützner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith et J. D. Roberts
J. Am. Chem. Soc. **92**, 7107 (1970)
22. K. Nakagawa, S. Iwase, Y. Ishii, S. Hamanaka et M. Ogawa
Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 2391 (1977)
23. Y. Fort, A. Feghouli, R. Vanderesse et P. Caubère
J. Org. Chem. **55**, 5911 (1990)
24. K. M. Nicholas
J. Am. Chem. Soc. **97**, 3254 (1975)

CHAPITRE III

ANALYSE PAR R.M.N. DU CARBONE-13 ET DU PROTON DES ESSENCES ISSUES DES PROCÉDES DE TRANSFORMATION DU CHARBON ET DU PÉTROLE

III. 1 Essence issue du procédé d'hydroliquéfaction d'un charbon polonais

Dans ce qui suit, notre méthode d'analyse des spectres R.M.N. du carbone-13 à l'aide du logiciel de désenchevêtrement a été testée sur une essence légère issue de l'hydroliquéfaction¹ d'un charbon polonais. Après avoir donné le procédé d'obtention de cette essence, il sera montré qu'il est possible de réaliser l'analyse individuelle quantitative de chaque produit aromatique présent dans le mélange. Pour cela, on comparera deux algorithmes de désenchevêtrement des raies de déplacement chimique afin d'optimiser nos résultats. L'étude structurale de la fraction saturée de cette essence de charbon sera aussi réalisée sans séparation chromatographique préalable.

III. 1 1 Procédé d'obtention de l'essence. Analyse chromatographique

- L'essence synthétique étudiée ici est issue du procédé d'hydroliquéfaction d'un charbon polonais réalisé sur une station pilote². Le charbon extrait de la mine "Janina" a tout d'abord été broyé jusqu'à une taille moyenne de 0,3 mm puis mélangé avec une huile lourde séparée d'un précédent hydrogénat de ce charbon et utilisée comme solvant (température d'ébullition proche de 350°C) afin d'obtenir une suspension homogène (le rapport charbon/solvant étant égal à 1/2). Ce mélange a ensuite été hydrogéné en l'absence de catalyseur dans les conditions suivantes (figure 3.1):

Température de réaction: 400 à 440°C;

Pression: 20 à 25 MPa;

Vitesse volumique d'alimentation: 0,2 l/h;

Rapport de la suspension hydrogène/charbon: $800 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$;

Température de séparation: 350°C.

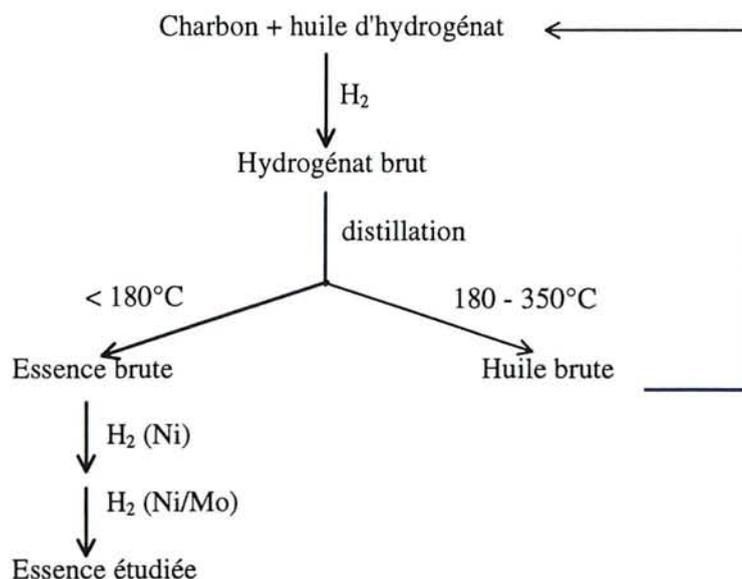


Figure 3. 1: Schéma récapitulatif du procédé d'obtention de l'essence de charbon

L'hydrogénat obtenu est distillé en deux fractions distinctes: l'essence brute (de température d'ébullition inférieure à 180°C) et l'huile brute (180-350°C). L'essence brute est ensuite hydrogénée catalytiquement en deux étapes:

- la première réaction utilise un catalyseur au Nickel (LD-241, Procatalyse, France) à 170°C, sous une pression d'hydrogène de 10 MPa, avec une alimentation en substrat de 2,5 l/heure et un rapport hydrogène/substrat égal à $400 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$;

- la seconde hydrogénation est réalisée avec un catalyseur à base de Nickel et de Molybdène (8199/K, Leuna-Werke, Allemagne) à 390°C, sous une pression de 10 MPa en hydrogène, une alimentation en substrat égal à $400 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$.

C'est l'essence obtenue après cette seconde hydrogénation qui est étudiée ici. Son indice d'octane de 60 a été déterminé sur un moteur test. Du fait de ce faible indice, cette essence

devra être soumise à des traitements ultérieurs comme le reformage catalytique pour qu'elle puisse être utilisée comme carburant.

- Les analyses chromatographiques ont été réalisées au Centre de Recherche ELF-ATOCHEM à Carling. Les fractions aromatique et saturée ont été séparées par H.P.L.C. puis analysées par chromatographie en phase gazeuse (les conditions d'analyse sont données dans la partie expérimentale). Les indices de Kovats des différents composés ont été déterminés par rapport aux indices des n-alcanes en mode de température programmée et ont été comparés à ceux d'un chromatogramme de référence d'une essence issue du vapocraquage du naphta enregistré dans les mêmes conditions. Le chromatogramme obtenu (figure 3.2) montre que cette essence contient approximativement 500 produits (jusqu'à la concentration minimum observable de 0,001% en masse) pouvant être divisés en six familles (tableau 3.1); 47 seulement sont en quantité supérieure à 0,5% en poids et sont donc à la limite de la sensibilité de la spectroscopie R.M.N. ¹³C. Comme attendu, cette essence ne contient plus d'oléfines (0,01%) suite aux deux hydrogénations catalytiques successives effectuées.

Tableau 3. 1: Pourcentages (en poids, par C.G.) des différentes familles de produits présents dans l'essence synthétique polonaise

Familles de composés	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	Total
Paraffines	0,00	0,00	0,02	0,72	2,08	2,94	2,57	2,05	0,49	0,28	0,01	11,16
Isoparaffines	0,00	0,00	0,00	0,30	1,09	2,29	2,26	3,68	2,52	0,49	0,15	12,78
Cyclopentanes	0,00	0,00	0,08	1,10	3,26	2,18	1,91	0,51	0,68	0,12	0,00	9,84
Cyclohexanes	0,00	0,00	0,00	5,27	7,07	5,92	2,72	1,56	1,26	0,11	0,08	23,98
Bicycliques	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,90	1,93	0,19	0,01	0,00	3,08
Aromatiques	0,00	0,00	0,00	0,54	3,53	7,12	11,41	10,13	1,74	0,82	0,00	35,29
Total	0,00	0,00	0,10	5,73	17,03	20,50	21,77	19,86	6,87	1,83	0,24	96,13*

* La quantité des fractions plus lourdes (> C13) est d'environ 3,86% et celle des oléfines est égale à 0,01% (en poids).

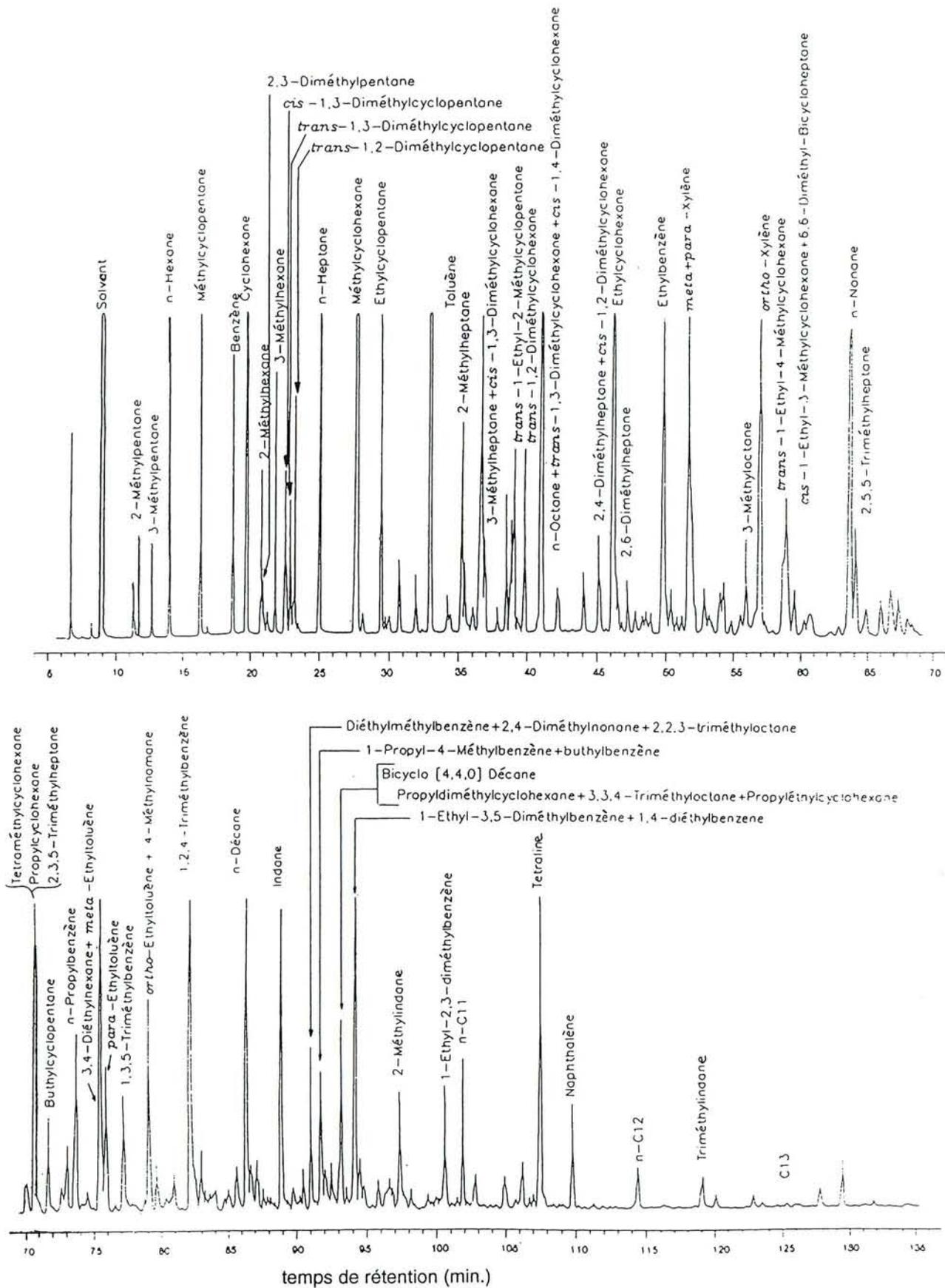


Figure 3.2: Chromatogramme de l'essence de charbon polonais (colonne HP 1).

III. 1 2 Analyse individuelle des composés aromatiques de l'essence: Comparaison de deux méthodes de désenchevêtrement.

D'après la recherche faite dans notre bibliothèque de spectres de produits purs composée de 175 hydrocarbures, il a été possible d'identifier 32 produits (19 aromatiques et 13 saturés) sur les 47 observables. La partie aliphatique du spectre contient en théorie les raies de déplacements chimiques d'environ 400 composés saturés et celles des carbones appartenant aux substituants des cycles aromatiques, soit au total probablement quelques milliers de pics (figure 3.3). En utilisant l'algorithme de filtrage digital (FD), il est possible de désenchevêtrer des zones relativement grandes de l'ordre de 30 ppm environ et contenant jusqu'à 200 lignes. Par contre, la méthode de maximum de vraisemblance (MV) ne peut être utilisée que sur des zones plus petites et un nombre de raies limité à 40. De façon pratique, si on diminue trop le niveau d'acceptance, ces méthodes donnent plus de 200 lignes pour la partie aliphatique et l'erreur introduite dans ce cas est trop grande à cause de l'imprécision du désenchevêtrement des très petits pics (*cf.* paragraphe I. 2 3). C'est pour cette raison que l'analyse de cette région du spectre doit nécessiter des algorithmes de désenchevêtrement (et/ou de filtrage) plus sophistiqués ainsi qu'une bibliothèque de spectres de produits purs plus importante.

La partie aromatique (entre 110 et 150 ppm) est relativement plus simple et afin de comparer les résultats des deux méthodes décrites (FD et MV), elle a été divisée en quatre zones de déplacements chimiques; le désenchevêtrement de chaque zone a été réalisé séparément par les deux méthodes avec des niveaux d'acceptance comparables et donnant le même nombre de raies pour une région donnée. La figure 3.4 permet de comparer les résultats obtenus pour la région des carbones aromatiques protonés (125 - 131 ppm) et montre à partir des spectres différence que la méthode MV donne des résultats sensiblement meilleurs. Le tableau 3.2 récapitule les résultats du désenchevêtrement pour les carbones de produits aromatiques identifiés dans le mélange.

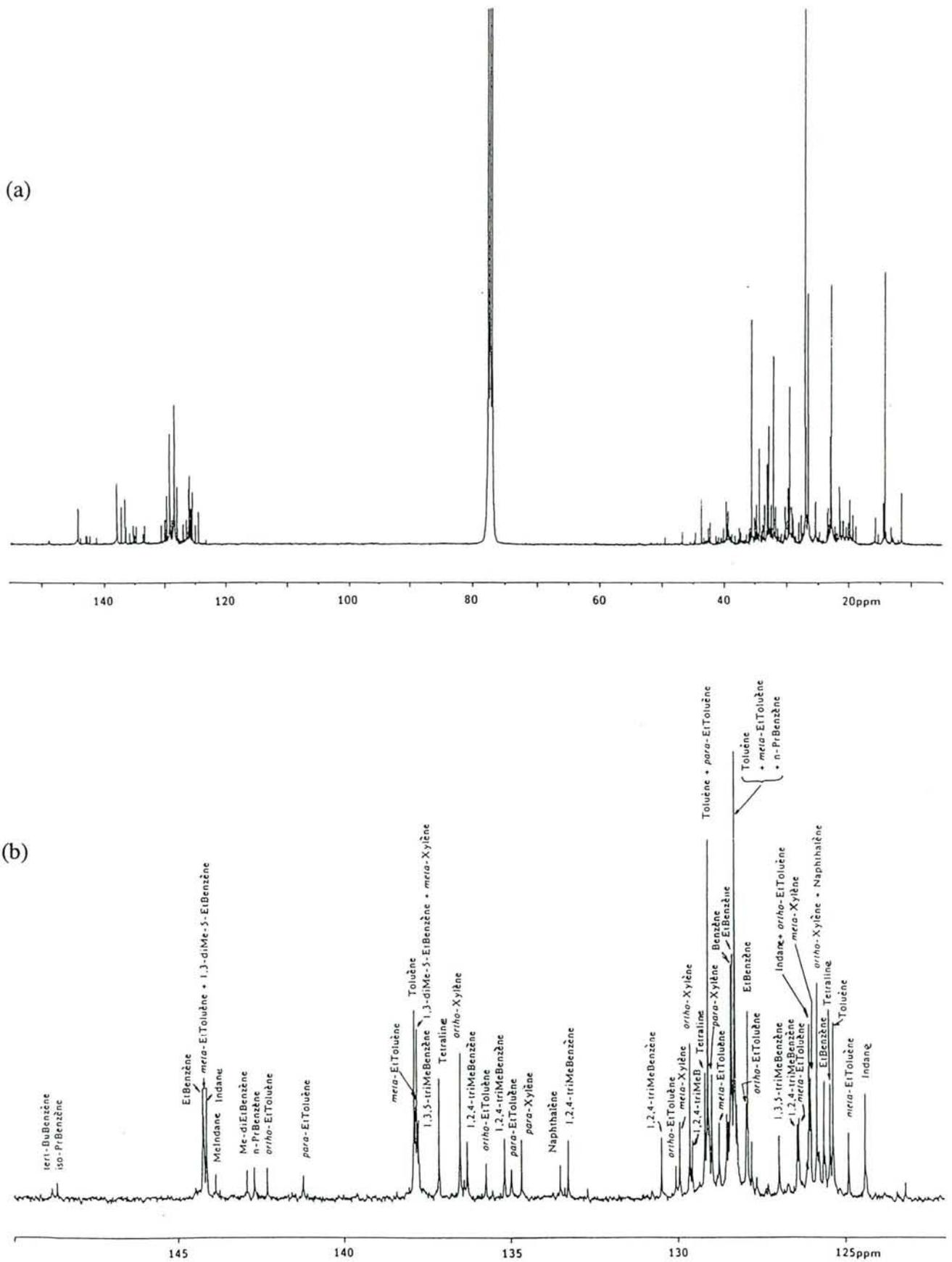
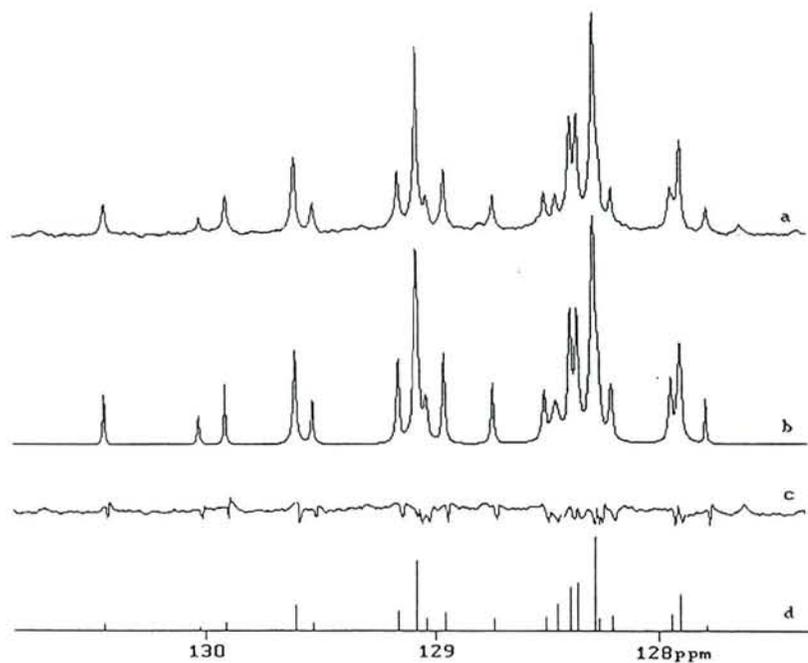


Figure 3.3: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz de l'essence de charbon polonais. (a) Spectre total; (b) Partie aromatique.

Méthode de filtrage digital



Méthode de maximum de vraisemblance

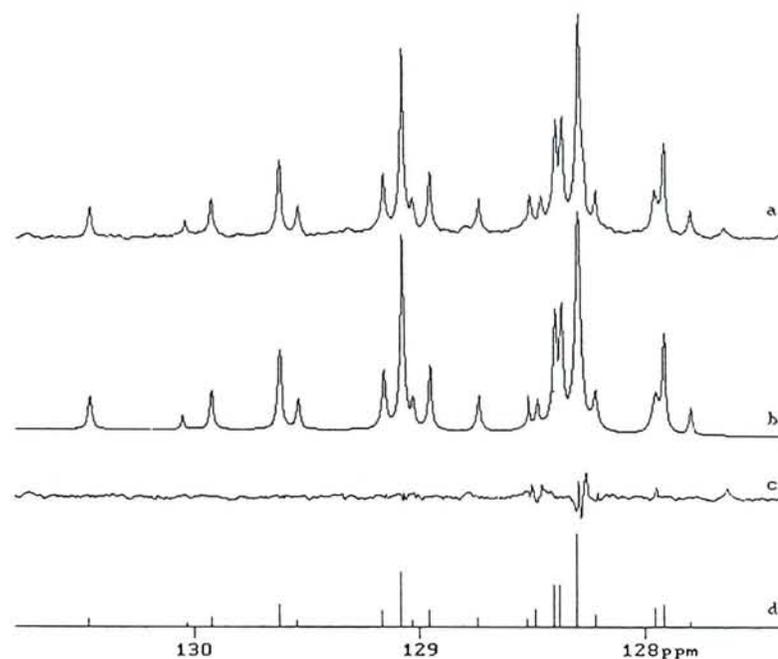


Figure 3.4: Comparaison des résultats du désenchevêtrement par les deux méthodes. (a) Spectre expérimental; (b) spectre simulé; (c) différence entre les spectres expérimental et simulé; (d) spectre de bâtons.

Tableau 3. 2: Comparaison des résultats du désenchevêtrement pour les carbones aromatiques de quelques composés aromatiques présents dans l'essence.

Composé	Carbone	Déplacement chimique [ppm]	Largeur de raie [Hz]		Intensité relative		Remarques
			FD	MV	FD	MV	
éthylbenzène	C-4	125,59	1,7	2,34	6,48	7,75	
	C-2,6	127,86	2,3	1,96	11,43	11,18	
	C-3,5	128,31	2,0	1,74	11,49	10,62	
	C-1	144,26	2,5	1,92	6,93	6,08	
<i>ortho</i> -xylène	C-4,5	125,80	2,1	2,02	12,65	13,32	+ naphtalène
	C-3,6	129,61	2,2	2,03	9,75	9,57	pic de référence
	C-1,2	136,42	2,1	1,96	9,45	9,60	pic de référence
<i>méta</i> -xylène	C-4,6	126,06	1,6	2,42	5,56	7,54	
	C-5	128,15	1,6	2,08	3,64	4,17	
	C-2	129,92	0,9	2,09	2,68	4,82	
	C-1,3	137,75	1,8	1,94	8,66	9,84	+ 1,3-diMe-5-EtB*
tétraline	C-6,7	125,38	1,5	2,03	5,38	6,77	
	C-5,8	129,11	1,6	2,01	5,41	6,56	
	C-9,10	137,11	2,1	1,99	7,27	7,41	
indane	C-4,7	124,37	2,1	2,36	6,52	7,58	
	C-5,6	125,97	1,5	2,52	6,66	6,50	
	C-8,9	144,06	2,2	1,94	6,25	6,52	
<i>para</i> -xylène	C-2,3,5,6	128,94	1,7	1,89	6,43	6,89	
	C-1,4	134,60	1,3	2,14	2,82	3,80	
1,3,5-triméthyl benzène	C-2,4,6	126,95	1,2	1,87	3,24	3,82	
	C-1,3,5	137,71	1,8	2,10	4,32	4,57	

* 5-éthyl-1,3-diméthylbenzène

L'algorithme FD a tendance à donner des valeurs trop faibles pour les largeurs de raies à mi-hauteur (telles que 0,9 ou 1,2 Hz) alors que celles mesurées sur le spectre expérimental sont d'environ 2 Hz. En conséquence, comme la surface d'une ligne lorentzienne est proportionnelle à la largeur de raie à mi-hauteur, les intensités trouvées pour ces raies sont trop faibles comparées à celles des autres pics appartenant au même produit. C'est le cas en particulier pour le *méta*-xylène: si on compare la ligne du carbone C-2 (largeur de raie 0,9 Hz; intensité relative 2,68) à celle du carbone C-5 (largeur de raie 1,6 Hz, intensité relative 3,64). Il doit être souligné à ce propos que les valeurs obtenues pour les largeurs de raies

dépendent du niveau d'acceptance déterminé pour une région donnée. Quand des petits pics sont pris en considération, ils influencent les valeurs trouvées pour les plus grands; par conséquent la détermination du nombre de lignes est le facteur primordial pour la précision des résultats du désenchevêtrement.

Les valeurs obtenues avec l'algorithme MV semblent être plus raisonnables; en particulier les largeurs de raie à mi-hauteur déterminées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur le spectre expérimental. Le spectre différence donné par la méthode FD montre encore quelques résidus principalement dus à la présence de pics très proches, alors que pour la méthode MV, il est quasiment nul à part quelques résidus vers 128 ppm dont la présence peut être expliquée par la résolution insuffisante du spectre quantitatif enregistré en présence de l'agent de relaxation $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Si on compare le spectre quantitatif de cette région (figure 3.5a) où les pics ont une largeur de raie à mi-hauteur proche de 2 Hz avec son homologue non quantitatif (figure 3.5b) enregistré sans agent de relaxation et dans les conditions de ultra-haute résolution³ qui donne des signaux de largeur 0,1 Hz, on peut voir trois autres pics très proches de celui du toluène qui ne peuvent être résolus dans le spectre quantitatif.

Sur la base des résultats du désenchevêtrement des 57 lignes principales dans la région aromatique du spectre R.M.N. ^{13}C et des déplacements chimiques des carbones aromatiques rassemblés dans notre bibliothèque de produits purs, il a été possible d'attribuer 51 lignes. D'après les résultats chromatographiques, les raies non attribuées appartiennent probablement à des isomères du méthylindane et du méthyléthylbenzène. Les concentrations des produits ont été calculées à partir des résultats du désenchevêtrement obtenu par les deux méthodes et sont comparées à celles données par C.G.-S.M. (tableau 3.3). Pour cela, l'*ortho*-xylène a été choisi comme référence interne car ses signaux R.M.N. (à 136,42 ppm) et C.G. (temps de rétention 57 min.) sont bien séparés des autres (d'autres produits comme la tétraline ou l'indane auraient pu être choisis; il est aussi possible d'ajouter une quantité connue de 1,4-dioxanne qui joue alors le rôle de référence externe). Connaissant les aires (c'est à dire les intensités) des pics individuels de l'*ortho*-xylène données par les deux méthodes de désenchevêtrement (tableau 3.2) ainsi que la concentration de ce produit de référence obtenu

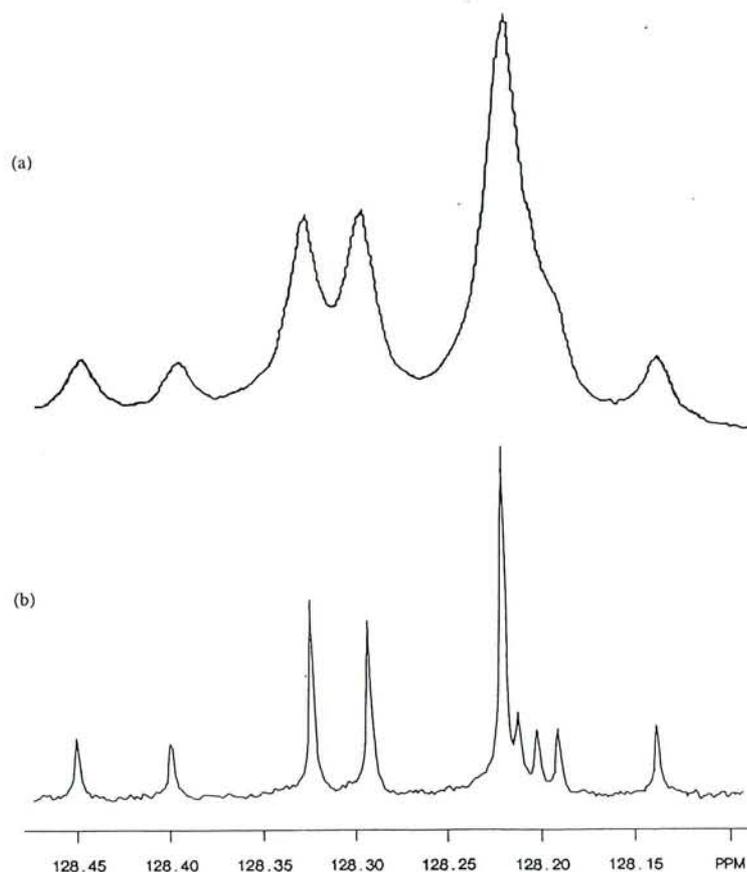


Figure 3.5: Comparaison des spectres (a) quantitatif (largeur de raie proche de 2 Hz) et (b) non quantitatif (largeur de raie d'environ 0,1 Hz) pour une région de carbones aromatiques protonés.

par la C.G. (2,06% en poids), il est possible de recalculer les concentrations des autres produits. Les différences entre les valeurs des concentrations trouvées par chromatographie et R.M.N. peuvent être expliquées par les enchevêtrements des pics en C.G. (par exemple pour le 1,2,4-triméthylbenzène) ou dans le spectre R.M.N. (figures 3.2 et 3.3) et aussi par les imperfections des méthodes de désenchevêtrement. Cependant, on peut noter de nouveau que la méthode ML donne des résultats plus satisfaisants.

Tableau 3. 3: Concentrations (% en poids) des principaux composés aromatiques déterminées par différentes méthodes dans l'essence synthétique (calculée sur une moyenne des différents signaux pour un même produit)

Produit	R.M.N. DF	R.M.N. MV	C. G.-S.M.
Toluène	3,81	3,88	3,53
1,2,4-triméthylbenzène	1,50	1,78	3,04
<i>mé</i> ta-éthyltoluène	2,30	2,25	2,51
éthylbenzène	2,60	2,55	2,39
<i>ortho</i> -xylène	référence	référence	2,06
1,3-diméthyl-5-éthylbenzène	1,79	1,95	1,93
<i>mé</i> ta-xylène	1,26	1,77	1,87
tétraline	1,61	1,85	1,83
indane	1,54	1,68	1,60
<i>ortho</i> -éthyltoluène	1,17	1,06	1,14
<i>para</i> -isopropyltoluène	1,01	1,05	1,12
n-propylbenzène	1,05	1,08	1,07
<i>para</i> -xylène	0,66	0,76	0,79
<i>para</i> -éthyltoluène	0,75	0,77	0,79
1,2-diméthyl-3-éthylbenzène	0,68	0,76	0,72
<i>para</i> -diéthylbenzène	0,46	0,57	0,70
1,3,5-triméthylbenzène	0,51	0,67	0,65
naphthalène	0,43	0,56	0,56
benzène	0,62	0,64	0,54

III. 1 3 Analyse structurale

A partir de l'identification des raies des produits aromatiques et de leur quantification, il est possible d'en déduire les facteurs structuraux des composés saturés. En combinant les résultats précédents et ceux obtenus à partir d'expériences DEPT^{4,5} qui permettent la différenciation de chaque type de carbones, les facteurs structuraux des composés saturés (et particulièrement le facteur de branchement) peuvent alors être obtenus sans séparation chromatographique préalable des deux fractions aromatique et saturée par H.P.L.C. En effet une telle séparation demande l'addition d'une quantité importante d'hexane qui doit être évaporée pour permettre l'analyse par R.M.N. Si cette opération ne change pas la composition des fractions lourdes de pétrole ou celle des coupes provenant des grès bitumineux⁶⁻⁸, il y a perte dans le cas des essences de la majeure partie des produits légers, ceux-ci ayant une

température d'ébullition inférieure à 220°C. La méthode proposée ici est intéressante car elle peut permettre le calcul de l'indice d'octane par spectroscopie R.M.N.

III. 1 3 1 Paramètres structuraux

Tout d'abord, les différents rapports atomiques carbone/hydrogène peuvent être calculés à partir des spectres ^{13}C et ^1H en utilisant l'héxaméthylidisiloxane comme référence

(indice r), selon⁹:
$$\frac{C}{H} = \frac{1}{3} \times \frac{IH_r}{IH} \times \frac{IC}{IC_r} \quad (3.1)$$

où: IH et IC sont respectivement les intensités totales des atomes de carbone et d'hydrogène;

IH_r et IC_r sont celles de la référence.

La valeur ainsi calculée (0,567) est assez peu différente de celle obtenue par l'analyse élémentaire (0,559), ce qui montre que le spectre ^{13}C est quantitatif. Des rapports similaires peuvent être calculés pour les parties saturées et aromatiques (respectivement CS/HS et CA/HA) en utilisant des formules du même type.

Les paramètres structuraux de cette essence synthétique, c'est à dire les pourcentages atomiques des différents carbones (et protons) aromatiques selon leur environnement local, ont été calculés par une méthode décrite par Delpuech et coll.^{10,11} pour des coupes pétrolières lourdes et des dérivés liquides issus de la transformation du charbon. Le facteur le plus

important est le facteur d'aromaticité (FA):
$$FA = \frac{CA}{C} \quad (3.2)$$

avec: $C = CA + CS$ où CA représente les carbones aromatiques
et CS est la somme des carbones des composés saturés (CSs) et des carbones aliphatiques des chaînes alkyles des produits aromatiques (CSa)

Le facteur de branchement total (ou de ramification, FB_{total}):

$$FB_{\text{total}} = \frac{CSH + CSQ}{C} \quad (3.3)$$

où CSH et CSQ représentent les carbones saturés tertiaires et quaternaires, ne peut être obtenu directement par séparation de la partie aliphatique du spectre en zones spécifiques. En effet, seuls les carbones méthyliques, situés entre 10 et 24 ppm, sont bien séparés des autres types de carbones, alors que la région 24 - 60 ppm contient tous les autres signaux c'est à dire les carbones méthyléniques CH₂S, méthyniques CSH et quaternaires CSQ. Les signaux des deux derniers types de carbones ont été obtenus à partir des expériences DEPT. La figure 3.6 montre que les carbones CSQ sont en quantité négligeable, ce qui est confirmé par les résultats chromatographiques: les trois composés les plus importants, c'est à dire le 6,6-diméthyl bicyclo [3.3.1] heptane, le 3,3,4-triméthyl octane et le 2,5,5-triméthyl heptane sont seulement à des concentrations respectives de 0,77; 1,70; et 0,59% en poids. On a alors:

$$FB_{\text{total}} \approx \frac{CSH}{C}$$

Ce facteur de branchement peut être aussi rapporté au nombre total de carbones aliphatiques:

$$FB_{\text{ali}} = \frac{CSH + CSQ}{CS} \quad (3.4)$$

$$\text{ou } FB_{\text{ali}} \approx \frac{CSH}{CS}$$

Les autres facteurs structuraux ont été obtenus en divisant la partie aromatique du spectre en trois zones caractéristiques. Dans le cas des essences légères ces régions sont particulièrement bien séparées (Figure 3.7). La première représente les carbones des chaînes alkyles des carbones aromatiques substitués (excepté les groupements méthyles) et les carbones situés à la jonction d'un cycle aromatique et d'un cycle hydroaromatique pentacarboné tous les deux notés CAL (entre 139 et 152 ppm). La seconde région (entre 131 et 139 ppm) contient les carbones aromatiques substitués par un groupement méthyle et les carbones benzonaphténiques CAN à la jonction de cycles aromatique et hydroaromatique hexacarboné. Cette région inclue aussi les carbones aromatiques internes CAI situés à la jonction d'au moins deux cycles aromatiques, mais les composés correspondants sont en

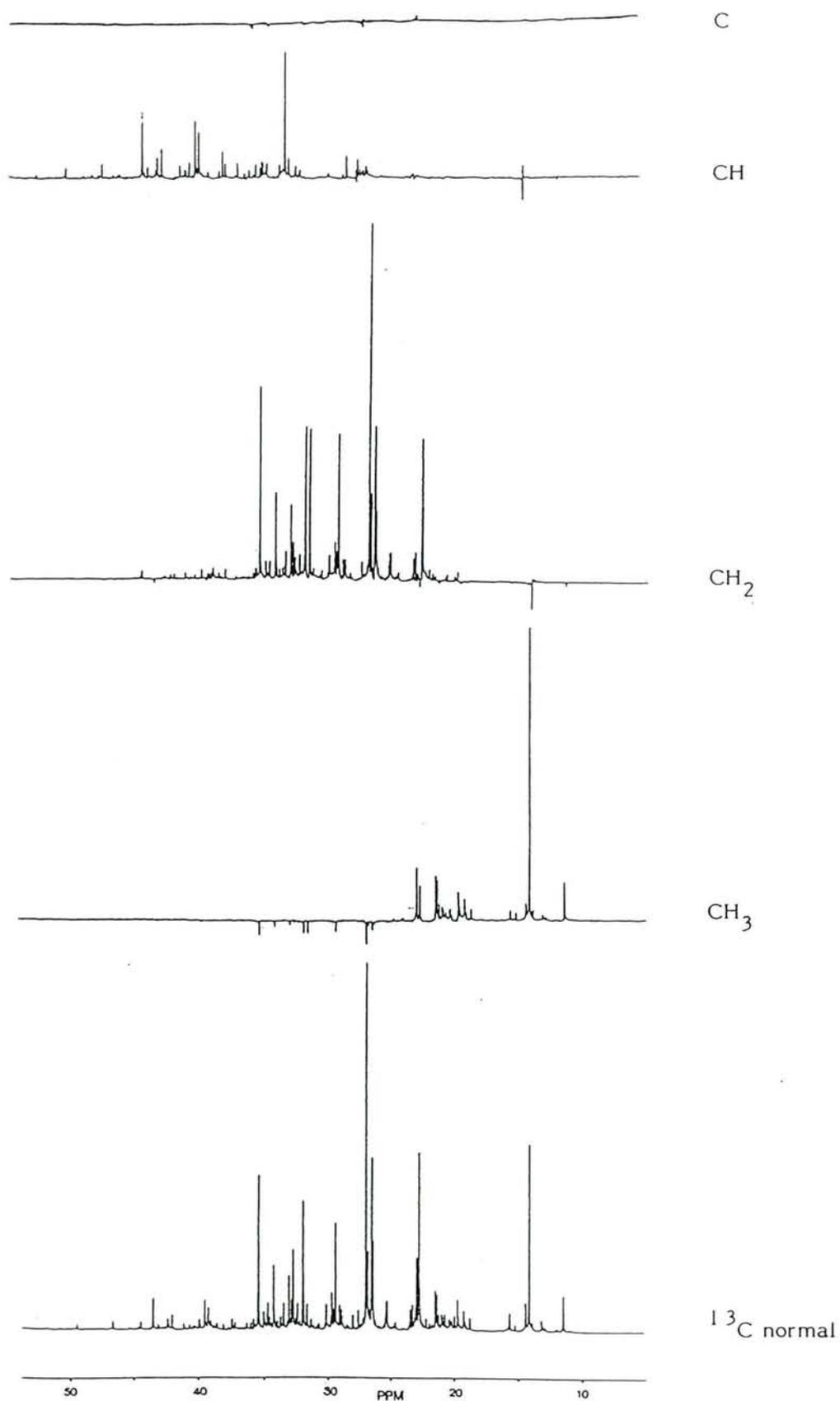


Figure 3.6: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz et spectres édités de l'essence de charbon polonais (partie aliphatique).

quantité négligeable dans le cas des essences légères à l'exception ici du naphthalène. Ces deux régions représentent donc les carbones aromatiques quaternaires CAQ, on a alors:

$$\text{FAQ} = \frac{\text{CAQ}}{\text{C}} \quad (3.5)$$

où FAQ est le facteur d'aromaticité quaternaire relatif aux produits aromatiques substitués.

Les carbones aromatiques protonés CAH apparaissent entre 122 et 131 ppm et le facteur d'aromaticité correspondant est:

$$\text{FAH} = \frac{\text{CAH}}{\text{C}} \quad (3.6)$$

Ce paramètre peut aussi être calculé à partir du spectre proton puisque le nombre d'hydrogènes aromatiques est égal à celui des carbones protonés aromatiques (HA = CAH):

$$\text{FAH} = \frac{\text{HA}}{\text{H}} \times \frac{\text{H}}{\text{C}} \quad (3.7)$$

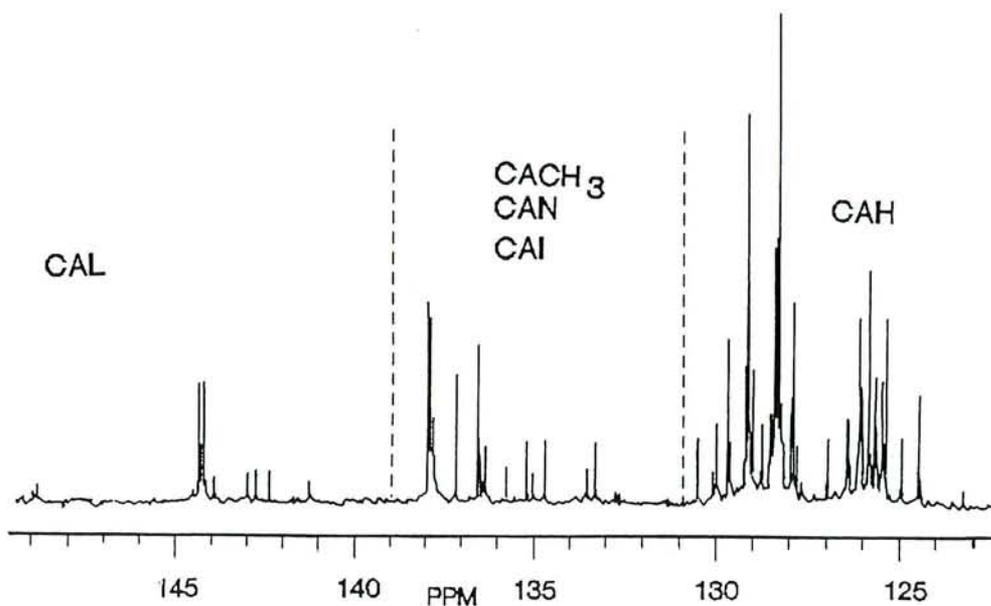


Figure 3. 7: Partie aromatique du spectre ^{13}C quantitatif à 100 Mhz de l'essence de charbon polonais

Les valeurs obtenues à partir des équations (3.6) et (3.7) sont sensiblement identiques (respectivement 0,149 et 0,151). Connaissant le pourcentage atomique des carbones aromatiques quaternaires, il est possible de définir un facteur de branchement potentiel (FB_{pot}) de l'essence si, par exemple, les composés aromatiques doivent être hydrogénés pour donner leurs homologues totalement saturés:

$$FB_{pot} = \frac{CSH + CSQ + CAQ}{C} \quad (3.8)$$

La détermination du facteur d'aromaticité de la seule fraction aromatique

$$FA_a = \frac{CA}{CA + CSa} \quad (3.9)$$

est plus difficile puisque les déplacements chimiques des carbones aliphatiques CSa ne sont pas très différents de ceux des composés saturés CSs (avec $CS = CSs + CSa$). Bien qu'il soit possible d'observer les raies individuelles correspondantes par désenchevêtrement de toute la zone aliphatique par la méthode de filtrage digital, la précision des résultats doit être améliorée en raison de la complexité de cette région du spectre. Il était alors plus judicieux de calculer les intensités des pics des carbones CSa à partir de la région aromatique qui est moins compliquée et plus particulièrement à partir des signaux des carbones aromatiques quaternaires CAQ entre 139 et 152 ppm (Figure 3.7). Par exemple, si on considère la raie de l'indane à 144,1 ppm qui représente les deux carbones quaternaires, son aire peut être calculée avec la méthode MV et une multiplication par le facteur 3/2 donne l'aire correspondant aux trois carbones naphéniques de la région aliphatique. Ce calcul étendu à tous les carbones substitués des produits aromatiques permet de déterminer l'intensité totale des carbones CSa. Nous avons vérifié sur un pic bien séparé des autres que l'intensité des raies désenchevêtrées est identique à celle obtenue expérimentalement par le programme d'intégration du logiciel. La valeur du rapport $CSa/(CA + CSa) = 0,216$ donne quelques informations à propos de la substitution des cycles aromatiques; il y a en effet deux possibilités:

- les cycles aromatiques substitués sont nombreux mais les chaînes alkyles sont courtes (méthyle, éthyle);

- les cycles ramifiés sont au contraire peu nombreux mais les chaînes sont cette fois plus longues.

Si on prend en considération le pourcentage des carbones CH_{3a} rapporté au nombre de carbones CSa (65,33%, tableau 3.4), il semble que la première hypothèse est la plus vraisemblable. Ce résultat est confirmé par l'examen des résultats chromatographiques.

Les intensités des pics des carbones CH_{2a} et CH_{3a} des composés aromatiques ont été calculés de façon similaire. Par exemple, l'aire moyenne des raies des carbones quaternaires du *mé*ta-éthyltoluène a été multipliée par 1 et 2 pour obtenir respectivement les aires pour les carbones CH₂ et CH₃. Si on considère que les chaînes alkyles ne sont pas beaucoup ramifiées, les intensités correspondant aux carbones CSHa et CSQa sont alors négligeables: seuls deux produits en quantité détectable ont été trouvés dans cette essence synthétique, c'est à dire l'isopropyle toluène (1,12% en poids) et le 2-méthylindane (0,61%). Les pourcentages atomiques des différents types de carbones par rapport à tous les carbones présents dans l'échantillon sont donnés dans le tableau 3.4.

Connaissant l'aire relative aux carbones appartenant aux chaînes alkyles des produits aromatiques, il est possible de calculer l'intensité des pics correspondant aux carbones des composés saturés et d'en déduire l'indice de branchement pour la fraction saturée sans séparation physique de celle-ci:

$$FB_s = \frac{CSHs + CSQs}{CSs} \quad (3.10)$$

avec

$$CSs = CS - CSa$$

$$CSHs = CSH - CSHa$$

$$\approx CSH$$

et:

$$CSQs = CSQ - CSQa$$

$$\approx 0$$

La valeur relativement faible trouvée pour ce facteur ($FB_s = 0,169$) indique que les paraffines linéaires et cycliques sont présentes en quantité importante.

Tableau 3. 4: Pourcentages atomiques des carbones* et paramètres moléculaires moyens de la fraction saturée de l'essence synthétique polonaise

ESSENCE TOTALE C/H = 0,56		FRACTION AROMATIQUE (C/H) _a = 1,32		FRACTION SATURÉE (C/H) _s = 0,49	
CA	21,50	CA	78,37		
CAH	14,94	CAH	57,24		
CAQ	6,56	CAQ	21,13		
CAL	2,00	CAL	6,09	Paramètres	
CAN+CACH ₃	4,48	CAN+CACH ₃	14,75	moléculaires moyens	
CAI	0,08	CAI	0,29	(MW _s = 117)	
				expérimentaux	calculés
CS	78,50	CSa	21,63		
CSQ	≈ 0	CSQa	≈ 0	CSQs	≈ 0
CSH	12,43	CSHa	≈ 0	CSHs	16,98
CH ₂ S	43,26	CH ₂ a	7,50	CH ₂ s	56,48
CH ₃ S	44,31	CH ₃ a	14,13	CH ₃ s	26,54
				\overline{CSQs}	≈ 0
				\overline{CSHs}	1,41
				$\overline{CH_2s}$	4,68
				$\overline{CH_3s}$	2,20
					1,40
					4,60
					2,20

*Ces pourcentages sont calculés par rapport au nombre total de carbones (C), de carbones appartenant aux composés aromatiques (CA + CSa) et aux carbones des produits saturés (CSs) pour respectivement, l'essence totale et les fractions aromatique et saturée.

III. 1 3 2 Modélisation de la fraction saturée

La modélisation de la fraction saturée peut être envisagée puisque le poids moléculaire moyen a été calculé à partir des données chromatographiques (tableau 3.1), $\overline{MW}_s = 117$ g / mol. Pour obtenir ce résultat, la contribution de chaque famille d'alcane a été calculée sur la base des pourcentages respectifs obtenus pour chaque type de formule brute. L'application des équations données par Netzels et Guffey¹² conduit à la détermination d'un nombre moyen d'atomes de carbones par molécule \overline{NC}_s :

$$\overline{NC}_s = \frac{\overline{MW}_s}{\sum \frac{CH_nS}{CSs} \overline{MW}_{CHns}}, \quad n = 0 - 3 \quad (3.11)$$

avec: $CSQs \approx 0$
 $CSHs \approx CSH$
 $CH_2s = CH_2 - CH_2a$
 et $CH_3s = CH_3 - CH_3a$

qui sont déterminés à partir de l'analyse spectrale DEPT et de la partie aromatique du spectre ^{13}C quantitatif de la façon expliquée précédemment. Les pourcentages atomiques des carbones de la fraction saturée sont donnés dans le tableau 3.4 Les différents rapports contenus dans l'équation 3.11 sont alors calculés et la valeur obtenue pour $\overline{NC}_s = 8,29$ est en accord avec celle déterminée à partir des résultats chromatographiques ($\overline{NC}_s = 8,27$).

Le nombre de chaque type de carbones saturés \overline{CH}_n pour la molécule moyenne est calculé d'après la formule:

$$\overline{CH}_n s = \overline{NC}_s \times \frac{CH_n s}{CSs} \quad (3.12)$$

et les nombres moyens de sites branchés \overline{BS}_s , de branches \overline{NB}_s et de cycles saturés \overline{NR}_s par molécule moyenne saturée ont été obtenus à l'aide des équations suivantes:

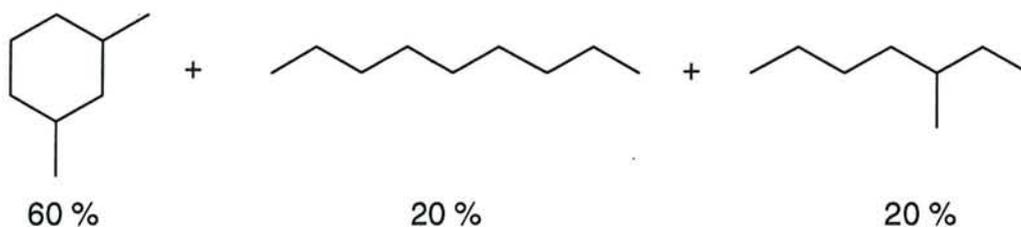
$$\overline{BS}_s = \overline{NC}_s \times FB_s \quad (3.13)$$

$$\overline{NB}_s = \overline{NC}_s \left[2 \frac{CSQs + CSHs}{CSs} \right] \quad (3.14)$$

puisque $CSQs \approx 0$, $\overline{NB}_s \approx \overline{BS}_s$

$$\overline{NR}_s = 0,5 \overline{NC}_s \left[2 \frac{CSQs + CSHs - CH_3s}{CSs} \right] + 1 \quad (3.15)$$

La valeur relativement faible trouvée pour \overline{BS}_s (égale à 1,41) montre que l'essence contient une quantité importante de produits saturés et la valeur relativement grande pour \overline{NR}_s (0,60) indique la présence de nombreux composés cycliques. La détermination de tous ces paramètres permet de dessiner la molécule moyenne de la fraction saturée:



Cette molécule moyenne est en fait composée de trois molécules dans des proportions identiques à celles trouvées par chromatographie (respectivement 59, 19 et 22%, tableau 3.1)

III 1 3 3 Relations entre les facteurs structuraux et le nombre d'octane

Les facteurs structuraux représentent la composition globale d'une essence et sont donc essentiels pour calculer l'indice d'octane par spectroscopie R.M.N. Cette mesure est habituellement effectuée sur la base du spectre proton pour des raisons évidentes de rapidité d'acquisition. Mühl et coll. ont divisé le spectre ^1H en six¹³ ou cinq¹⁴ (pour les essences de reformage) zones caractéristiques de déplacements chimiques de A à F (ou E) (figure 3.7b et tableau 3.5). Cependant, cette division du spectre est arbitraire parce que les déplacements chimiques du proton peuvent être influencés par le phénomène d'auto-association moléculaire (ou stacking)^{15,16}. D'autre part, les raies enchevêtrées sont nombreuses dans ces cinq zones si on regarde les données de la littérature¹⁷ et notre bibliothèque de produits purs (Tableau 3.5).

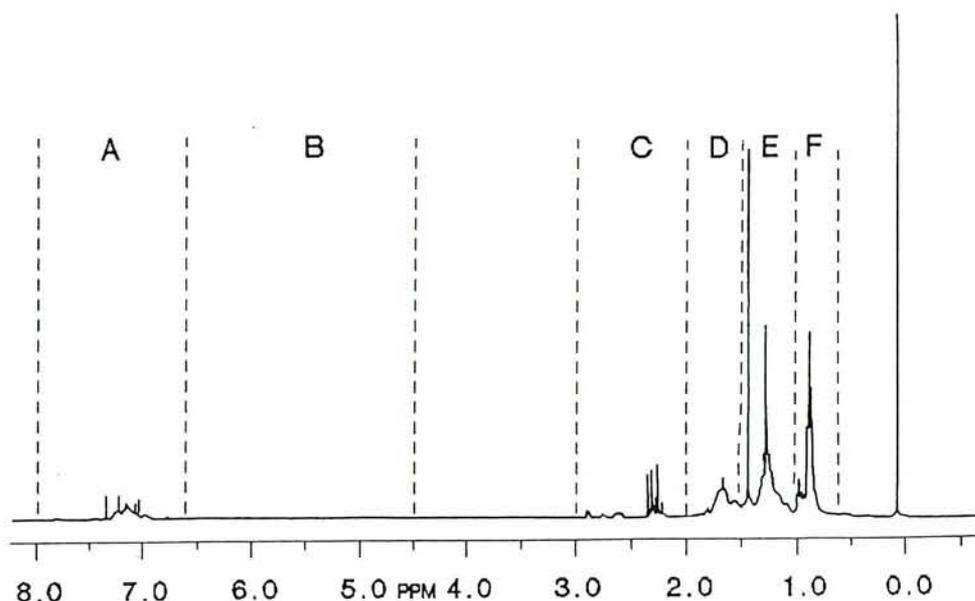


Figure 3. 8: Spectre ^1H à 400 Mhz de l'essence de charbon polonais (référence: hexaméthylsiloxanne, $\delta = 0,55$ ppm par rapport au TMS)

Tableau 3. 5: Zones de déplacements chimiques ^1H pour les groupes fonctionnels des hydrocarbures (en ppm par rapport au TMS).

Région	Groupes fonctionnels	
	Mühl et coll ^{13,14}	Nos travaux ^{18,19}
6,6 - 8,0 (A)	Cycles aromatiques	Cycles aromatiques
4,5 - 6,0 (B)	Doubles liaisons	Doubles liaisons
2,0 - 3,0 (C)	$\alpha\text{-CH}_3$ des produits aromatiques	$\alpha\text{-CH}_3$ des produits aromatiques $\alpha\text{-CH}_2$ et $\alpha\text{-CH}$ des longues chaînes alkyles des cycles aromatiques $\alpha\text{-CH}_2$ dans les cycles hydroaromatiques comme l'indane ou la tétraline $\beta\text{-CH}_2$ des cycles aromatiques (type indane)
1,5 - 2,0 (D)	CH des paraffines	CH des paraffines $\beta\text{-CH}_2$ des longues chaînes alkyles des cycles aromatiques ou des cycles hydroaromatiques comme l'indane ou la tétraline $\beta\text{-CH}_3$ des cycles aromatiques
1,0 - 1,5 (E)	CH_2 des paraffines	CH_2 des paraffines et isoparaffines $\beta\text{-CH}_3$ des cycles aromatiques $\beta\text{-CH}_2$, $\beta\text{-CH}$ (ou plus) des longues chaînes alkyles des cycles aromatiques
0,6 - 1,0 (F)	CH_3 des paraffines	CH_3 des paraffines linéaires et isoparaffines $\gamma\text{-CH}_3$ (ou plus) des cycles aromatiques

Par exemple, l'indice isoparaffinique défini comme le rapport entre le nombre de groupes méthyliques ($F/3$) et celui de groupes méthyléniques ($E/2$), c'est à dire $2 \text{CH}_3/\text{CH}_2$, n'est pas exact puisque la région comprise entre 0,6 et 1,0 ppm contient, en plus des protons méthyliques des isoparaffines, les signaux des groupes méthyliques des alcanes linéaires et ceux des chaînes alkyles situés en position γ par rapport au cycle aromatique ($\gamma\text{-CH}_3$). De plus, dans ce type de calcul les groupes isométhyliques aux extrémités des chaînes saturées et alkyles sont prises en compte deux fois (trois fois pour les groupements tertiométhyliques), alors qu'il n'y a qu'un seul site de branchement comme dans le cas de l'isobutane: $\text{iso-CH}_3/2 = \text{CSH}$. En outre, si on considère les spectres édités DEPT, on peut définir plusieurs zones de déplacements chimiques correspondant aux différents types de carbones. Par comparaison de ces spectres avec une carte de corrélation $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ réalisée sur cette essence (figure 3.9), il est

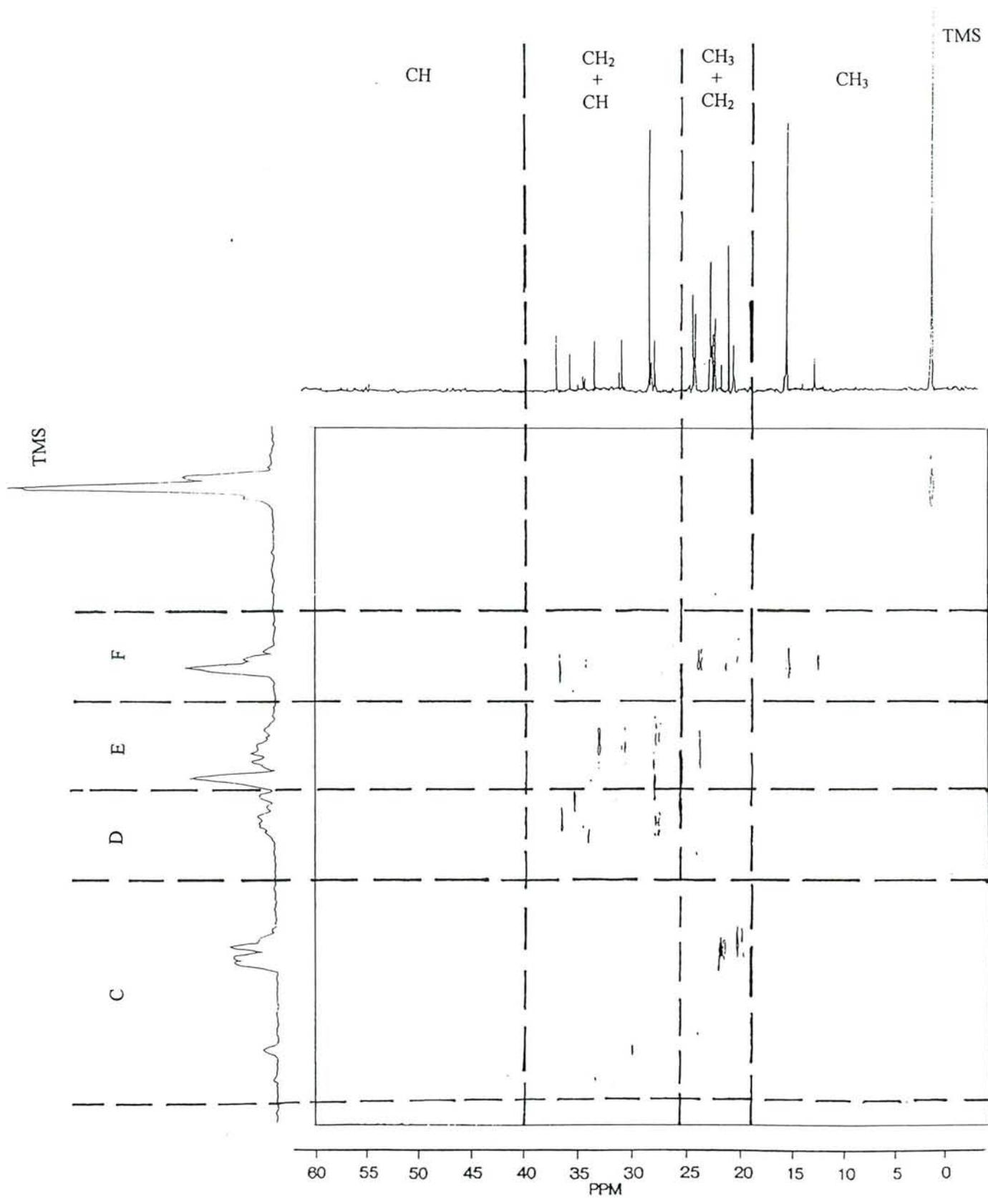


Figure 3.9: Carte de corrélation ^{13}C / ^1H de l'essence de charbon polonais.

clair qu'il y a de nombreux enchevêtrements des signaux des zones spécifiques définies pour le spectre ^1H . Il est alors évident que cet indice d'isoparaffinie doit être remplacé par le facteur de branchement FB ou FB_s . De même, l'amélioration de la définition des autres facteurs structuraux par R.M.N. du ^{13}C devrait permettre de perfectionner le calcul du nombre d'octane.

III. 1 4 Conclusions

La méthode d'analyse des spectres R.M.N. ^{13}C assistée par ordinateur de mélanges complexes se révèle être une méthode complémentaire à la C.G.-S.M. Il vient d'être montré que les algorithmes de désenchevêtrement développés pour des ordinateurs peu puissants (PC compatibles IBM) peuvent être appliqués pour analyser entièrement la partie aromatique du spectre ^{13}C de cette essence de charbon et pour en préciser son étude structurale. L'analyse précise de cas plus compliqués (par exemple la partie aliphatique du spectre) demande l'amélioration des algorithmes de désenchevêtrement ou l'application d'autres méthodes de traitement de l'interférogramme que la transformée de Fourier (telle que la méthode de Prony). L'agrandissement de notre bibliothèque de spectres de produits saturés purs est aussi essentiel.

III. 2 Essences issues du procédé de vapocraquage du naphta

III. 2 1 Procédé industriel

Les échantillons d'essence étudiés ci-après proviennent de la société ELF-ATOCHEM (plate-forme de Carling-Saint Avold) et sont issus du procédé de vapocraquage du naphta.

Ce procédé comprend deux étapes:

• Le vapocraquage proprement dit: il consiste en une pyrolyse d'hydrocarbures lourds en présence de vapeur d'eau vers 800°C sous faible pression et en l'absence de catalyseur. On forme ainsi un mélange d'hydrocarbures de masse molaire plus faible contenant en particulier des molécules plus réactives chimiquement. Les produits issus de ce vapocraquage sont (figure 3.10):

- * l'hydrogène: utilisé dans le traitement des essences brutes et du benzène (pour la fabrication du cyclohexane);
- * le méthane: matière première pour l'obtention d'acide cyanhydrique qui lui-même sert de produit de base à la synthèse du méthacrylate de méthyle;
- * l'éthylène: employé dans la production de polymères: polyéthylène, polystyrène... (420 000 t/an);
- * le propylène: utilisé dans la synthèse du polypropylène et de l'acide citrique (210 000 t/an);
- * la coupe C4: mélange de composés constitués de quatre atomes de carbones. On en extrait le butadiène utilisé dans l'industrie des caoutchoucs synthétiques (140 000 t/an);
- * les essences de vapocraquage: constituées de produits contenant 5 à 12 atomes de carbones;
- * l'huile de pyrolyse qui est autoconsommée comme combustible.

• L'essence de vapocraquage, notée E1, mélange homogène d'hydrocarbures (température d'ébullition finale 210 à 220°C) est traitée dans l'atelier des essences et subit:

- * Une hydrostabilisation (hydrogénation catalytique) destinée à stabiliser les essences brutes en réduisant les dioléfines présentes dans la charge. Cette opération évite la formation de gommes par polymérisation pouvant encrasser les échangeurs. L'hydrogène est comprimé (40 bars) et est mélangé aux essences dans deux réacteurs sur des lits catalytiques (Ni/Mo). L'essence prend alors la dénomination E8.

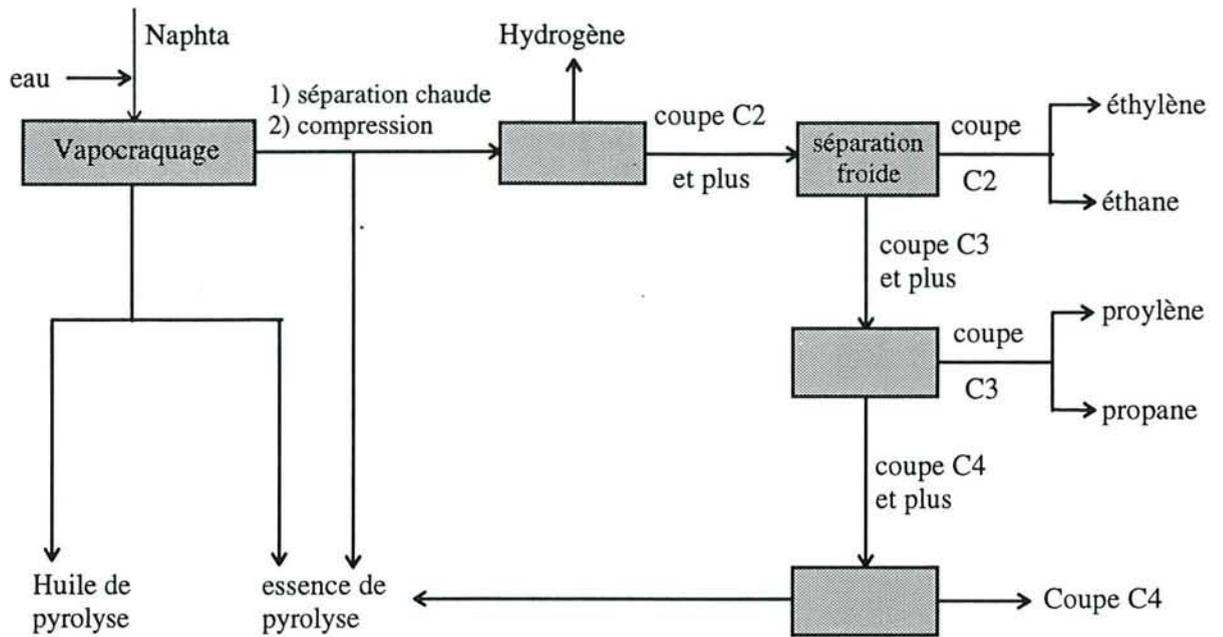


Figure 3. 10: Schéma de principe du procédé industriel de traitement du naphta

* Les essences stabilisées sont fractionnées en plusieurs coupes (suivant différents intervalles de températures d'ébullition) pour obtenir (figure 3.11):

- la coupe C5 (dépentaniseur) fournissant des carburants (100 000 t/an);
- la coupe C6 (déhexaniseur) qui est ensuite hydrodésulfurée (sous H_2 à 40 bars, $300^\circ C$ et en présence d'un catalyseur), et qui subit une distillation extractive de façon à séparer le benzène qu'elle contient;
- la coupe C7/C8 qui après avoir été désulfurée subit une hydrodéalkylation (ou craquage thermique sous hydrogène) pour produire aussi du benzène par distillation des produits hydroalkylés, cette dernière réaction se faisant sous 40 bars et $700^\circ C$. (avec la coupe C6: 240 000 t/an);
- la coupe C9 qui fournit les résines thermoplastiques Norsolènes et les dopes pour carburants;
- la coupe C10 constituant les huiles lourdes pour goudrons (20 000 t/an);
- enfin les produits plus lourds ($> C10$) sont réutilisés en tant que combustible complémentaire pour le chauffage des vapocraqueurs.

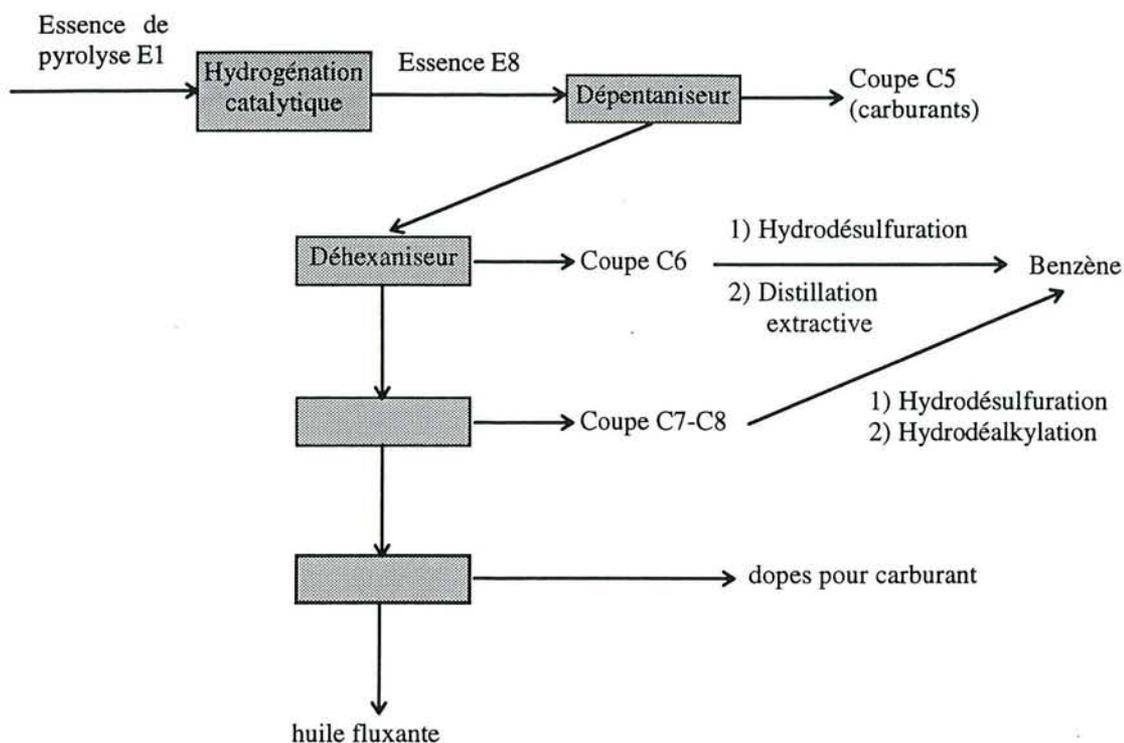


Figure 3. 11: Procédé de traitement des essences. Atelier des essences.

L'essence brute E1 ainsi que la fraction lourde de la coupe C9 (résines Norsolènes) ont déjà été étudiées par T. Laurens¹⁹. Dans l'étude qui suit se sont l'essence E8 issue de l'hydrotraitement de E1 ainsi que la fraction résiduelle après polymérisation de la coupe C9 (ou dopes pour carburants) qui seront analysées en relation avec les composés identifiés dans la bibliothèque.

III. 2 2 Analyse de l'essence hydrostabilisée

III. 2 2 1 Résultats chromatographiques

Au centre de recherches ELF-ATOCHEM, l'analyse de l'essence E8 est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (C.G.-S.M.). La sensibilité de la méthode est très grande (0,001% en poids) mais elle demande un temps de dépouillement relativement long de part la complexité des chromatogrammes (figure 3.12).

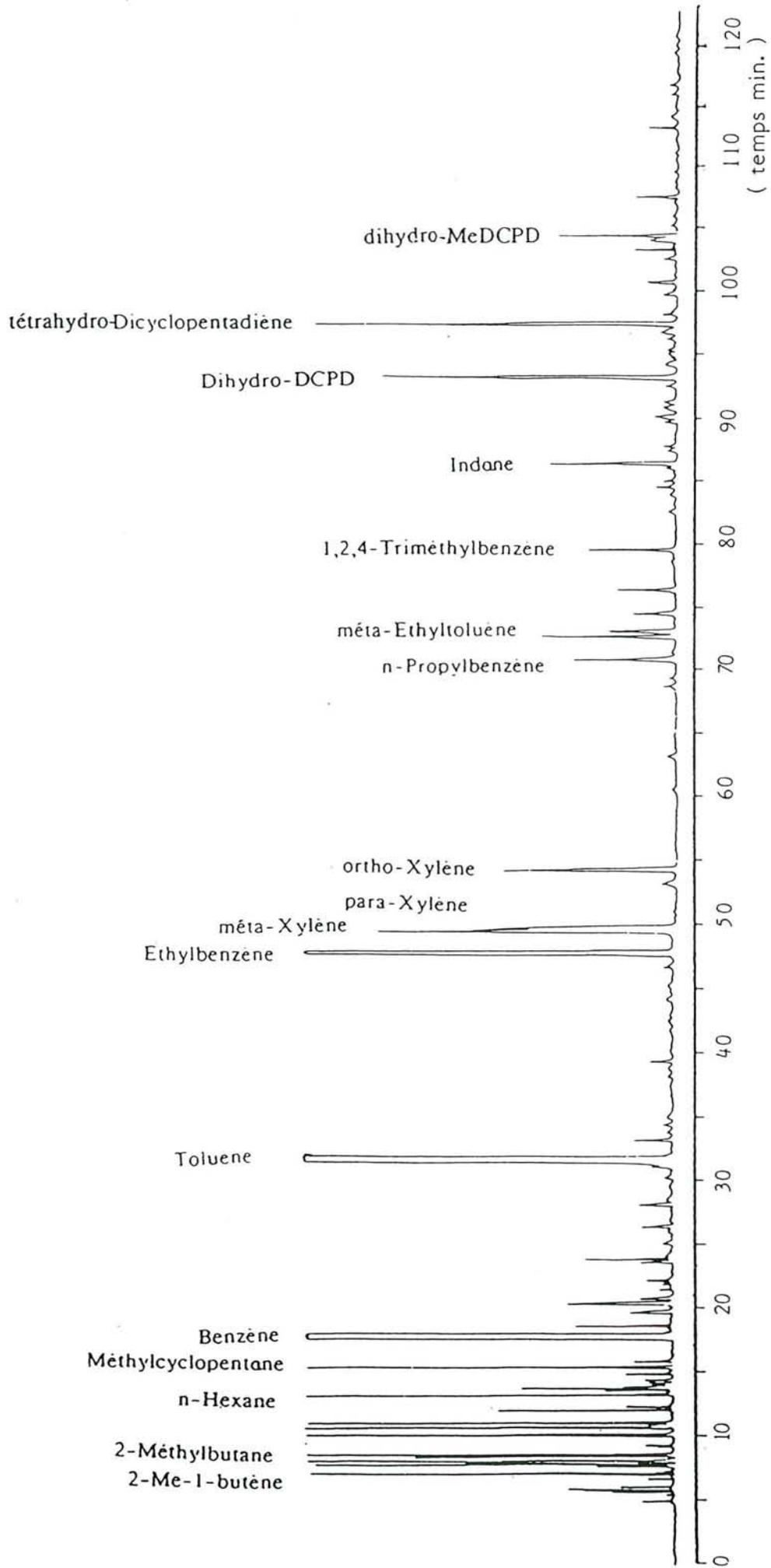


Figure 3.12: Chromatogramme de l'essence E8. Seuls les pics principaux sont mentionnés. (colonne HP 1)

De plus, certaines erreurs de quantitativité sont possibles à cause de l'enchevêtrement des pics notamment pour les produits légers qui sont situés dans une région très encombrée.

L'essence hydrostabilisée E8 est composée d'environ 380 hydrocarbures (contre 500 dans l'essence E1); son analyse chromatographique donne la composition moyenne suivante: 60 à 75% de composés aromatiques (dont moins de 1% ont des chaînes latérales non saturées), 10 à 20% de composés saturés, 10 à 15% d'oléfines et moins de 5% de dioléfines résiduelles selon la charge de départ (tableau 3.6).

Tableau 3. 6: Pourcentages en poids (par C.G.) des différentes familles de produits présents dans une essence E8.

Familles de composés	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	Total
Alcanes linéaires	0,07	0,14	2,53	0,89	0,26	0,11	0,07	0,02	-	-	4,09
Isoparaffines	-	0,01	1,05	0,71	0,24	0,07	0,03	0,02	0,02	-	2,15
Paraffines cycliques	-	-	2,45	0,95	0,57	0,25	0,16	0,92	0,12	-	5,42
Oléfines linéaires	0,11	0,55	1,99	0,30	0,03	-	-	-	-	-	2,98
Oléfines ramifiées	-	0,12	2,99	0,62	0,08	0,01	0,01	-	-	-	3,83
Oléfines cycliques	-	-	1,74	0,53	0,34	0,20	0,14	2,23	0,68	0,01	5,87
Dioléfines linéaires	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	0,01
Dioléfines ramifiées	-	-	-	-	0,01	0,01	-	-	-	-	0,02
Cylodioléfines	-	-	-	0,01	0,01	-	-	0,09	0,07	0,02	0,21
Aromatiques à chaîne latérale saturée	-	-	-	36,65	16,86	13,76	4,14	2,41	0,02		73,84
Composés indéniques	-	-	-	-	-	-	0,08	0,21	-	-	0,29
Composés styréniques	-	-	-	-	-	0,11	0,12	0,04	-	-	0,27
Total	0,18	0,82	12,75	40,66	18,41	14,52	4,76	5,94	0,91	0,03	98,98*

*La quantité des produits plus lourds (> C12) représente 1,02%

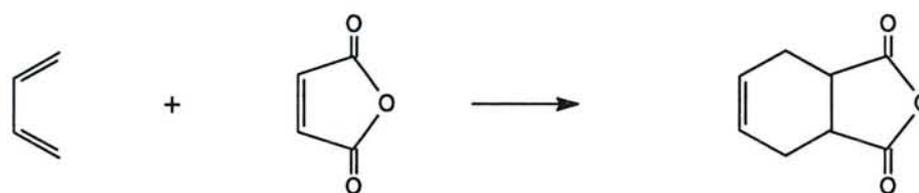
Il reste donc, même après hydrostabilisation, des dioléfines (responsables des gommes) qu'il conviendra de doser. Cependant, s'il est nécessaire d'éliminer tous les produits polymérisables, le taux de composés aromatiques doit rester constant entre les essences E1 et E8 afin de conserver un bon indice d'octane. C'est l'un des objectifs de cette étude qui

comprend également l'analyse rapide à l'aide de notre logiciel des oléfines et dioléfinés résiduelles présentes dans l'essence finale.

III. 2 2 2 Dosage par R.M.N. ^{13}C et ^1H des différentes familles de composés

• Détermination de la teneur en dioléfinés conjugués

Par leur stabilité relative, se sont les seules dioléfinés susceptibles de subsister après hydrostabilisation de l'essence E1. Leur quantité est très faible: moins de 5%. Dans l'industrie, la détermination de la teneur en composés polymérisables se fait par la mesure de la valeur en anhydride maléique: MAV. Cette méthode est basée sur la réaction de Diels-Alder entre un diène conjugué et l'anhydride maléique mis en excès dans la solution à analyser:



butadiène

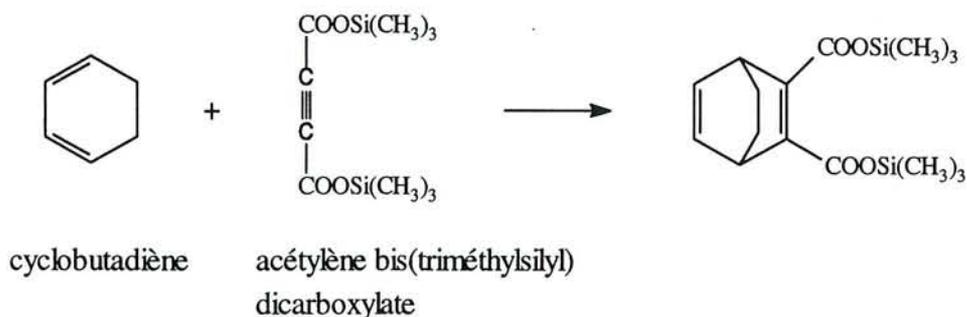
anhydride maléique

La valeur en anhydride maléique est la quantité d'anhydride (en mg) consommée par un gramme d'échantillon dans les conditions de quantitativité de la réaction de Diels-Alder. Le principe de cette méthode de dosage est le suivant:

- réaction de Diels-Alder sous reflux dans le toluène pendant trois heures;
- dissolution de l'anhydride maléique en excès dans l'eau (les adduits, ainsi que les autres composés organiques de l'essence restent dans la phase organique);
- séparation des deux phases et dosage de l'anhydride excédentaire par la soude.

Cependant, si les résultats sont cohérents lorsque le taux de diènes conjugués est important (c'est le cas de l'essence E1), il n'en est pas de même lorsque ce pourcentage est très faible comme pour l'essence E8. En effet, puisqu'il s'agit d'un dosage en retour, de graves erreurs sont commises concernant le volume de soude nécessaire au titrage.

L'idée est alors d'utiliser la R.M.N. du proton et d'exalter les pics correspondants à ces diènes résiduels en utilisant un réactif silylé: l'acétylène bis(triméthylsilyl)dicarboxylate. Le principe de dosage est alors de réaliser de façon quantitative la réaction de Diels-Alder entre cet alcyne (mis en excès dans le milieu) et les diènes conjugués, par exemple:



Les déplacements chimiques (δ) des protons méthyliques de ces produits sont alors déplacés vers les champs forts dans une région dégagée de tout autre pic ($\delta < 0,5$ ppm) et l'aire du signal est multipliée par neuf. Les spectres R.M.N. proton réalisés sur les produits de réaction montrent que les déplacements chimiques des protons des groupements méthyles portés par l'atome de Silicium sont: 0,35 ppm pour l'alcyne, $0 < \delta < 0,5$ ppm pour les adduits (en accord avec la littérature^{20,21}). L'alcyne en excès pourrait être théoriquement complexé sélectivement par le dicobalt octacarbonyl (Co(CO)₈) avec la possibilité d'un "shiftage" suffisamment important pour que les raies correspondantes n'interfèrent pas avec celles des produits attendus.

Des essais ont été réalisés sous reflux dans le toluène et dans le tétrachloroéthylène. Cependant malgré toutes les précautions prises, nous n'avons pu réaliser cette réaction de façon quantitative. En effet:

- soit la réaction n'est pas menée à son terme (temps de manipulation trop court);
- soit, si le temps de réaction est trop long, les produits silylés sont dégradés (observation d'un précipité dans le milieu réactionnel initialement homogène).

Le dosage de ces oléfines résiduelles a cependant pu être réalisé à Carling par spectroscopie I.R., méthode plus sensible que la R.M.N.

- Détermination du taux de composés aromatiques

Dans un premier temps, il est nécessaire de vérifier que l'hydrotraitement fait disparaître toutes les dioléfines puis que le taux de composés aromatiques reste constant. Pour cela, plusieurs méthodes sont à notre disposition:

* La chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode très sensible permet d'obtenir des résultats précis: si on calcule la concentration en produits aromatiques présents avant et après hydrogénation, on trouve respectivement 72,24 et 74,40 % (en masse). Cependant, le nombre de ces composés est important dans l'essence (environ 70 produits dont une vingtaine ont une concentration supérieure à 0,1%). De plus, il faut dépouiller entièrement le chromatogramme pour pouvoir déterminer la présence ou non de dioléfines.

* Bien que moins sensible, la R.M.N. du proton est une méthode de choix. En effet, les protons insaturés non aromatiques des hydrocarbures ont des déplacements chimiques compris entre 4,6 et 6,8 ppm alors que les protons oléfiniques sont situés entre 4,5 et 5,8 ppm et les protons des produits polymérisables entre 4,5 et 6,8 ppm¹⁹. On peut admettre que la région comprise entre 5,8 et 6,8 ppm qui contient environ 85% des protons des composés polymérisables, permet d'observer si ces produits ont été suffisamment réduits (figure 3.13).

Par ailleurs, les protons aromatiques des hydrocarbures ont des déplacements chimiques caractéristiques compris entre 6,9 et 8 ppm alors qu'il n'y a pas de protons éthyléniques dans cette région. Lors de l'hydrogénation, ces protons éthyléniques sont transformés en protons saturés tandis que la partie aromatique reste inchangée si la réaction n'est pas trop poussée. Le nombre de carbones aromatiques protonés doit donc aussi rester constant ce qui peut être aisément vérifié par le calcul du rapport CAH/C (équations 3.7 et 3.1, chapitre III. 1 3 1) pour chacune des deux essences E1 et E8. Les calculs (respectivement 0,505 et 0,512 pour E1 et E8) montrent que le taux en produits aromatiques avant et après hydrotraitement est relativement constant et sont cohérents avec les résultats de la C.G.

- Détermination de la teneur en monooléfines

La plupart de ces alcènes sont facilement identifiables par R.M.N. ¹³C car ils possèdent des déplacements chimiques situés dans des régions caractéristiques (figure 3.14):

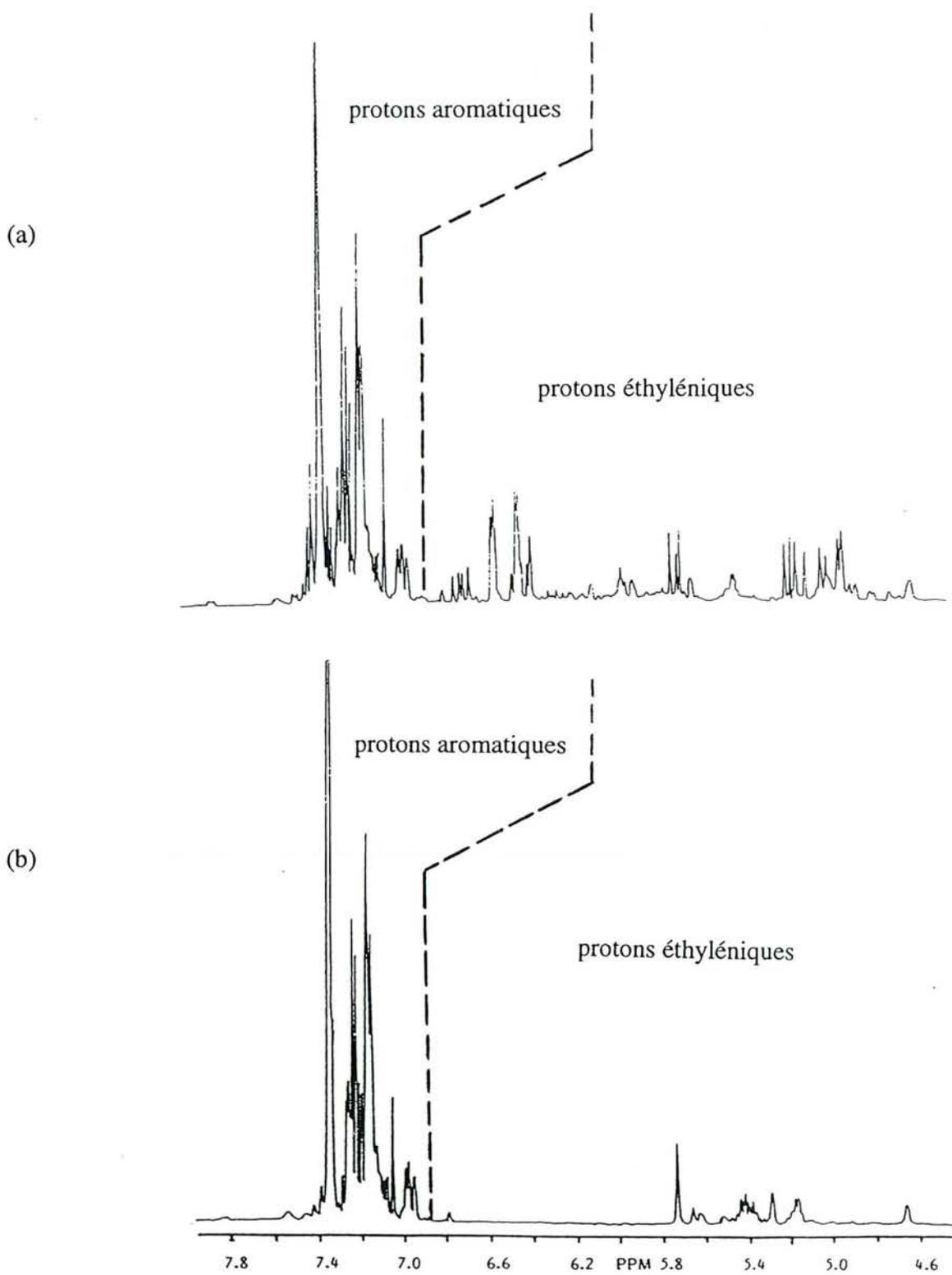


Figure 3.13: Spectres ^1H à 400 MHz des parties éthylnique et aromatique (a) de l'essence E1, (b) de l'essence E8.

* Pour les oléfines polycycliques étudiées dans le chapitre II (ou dérivés méthylés du DHDCPD), on peut remarquer que les pics des carbones numérotés C-3a apparaissent dans une zone bien distincte des autres carbones saturés: au delà de 52,8 ppm. Seuls les carbones de deux isomères saturés échappent à cette règle: ce sont le 3a-Me-THDCPD et le 3,4-diMe-THDCPD (respectivement 54,26 et 52,99 ppm). L'observation de la région comprise entre 50 et 70 ppm (figure 3.14) montre effectivement la présence de DHDCPD (pic à 52,93 ppm) et de l'isomère f ou 3-Me-DHDCPD (raie à 55,75 ppm). Les concentrations trouvées par intégration de ces deux pics sont similaires à celles obtenues par la C.G. (tableau 3.7) qui montre également la présence d'autres produits appartenant à cette famille mais qui sont en concentration trop faible pour être détectés ici.

* Oléfines à double liaison terminale: les déplacements chimiques des carbones CH₂ sont situés dans une région comprise entre 102 et 117 ppm²² alors que ceux des autres composés éthyléniques ne sont pas inférieurs à 118 ppm. De plus, aucune autre famille d'hydrocarbures contenus dans l'essence ne se retrouve dans cette zone puisque les produits polymérisables comme le styrène ont été éliminés par hydrogénation et il est donc facile de les doser. En particulier ici, on observe uniquement la présence de 2-méthyl but-1-ène (pic à 108,4 ppm, figure 3.14 et tableau 3.7).

Tableau 3. 7: Analyse R.M.N. des composés oléfiniques de l'essence E8 (par rapport à une référence interne, l'*ortho*-xylène)

Produit	Concentrations massiques (%)	
	C.G.	R.M.N.
2 méthyl but-1-ène	0,50	0,48
<i>trans</i> pent-2-ène	1,37	1,25
<i>cis</i> pent-2-ène	0,50	0,48
2-méthyl but-2-ène	2,47	2,43
cyclopentène	1,75	1,75
cyclohexène	0,34	0,39
DHDCPD	2,15	1,93
3-Me-DHDCPD (f)	0,35	0,46
TOTAL	9,43	9,01

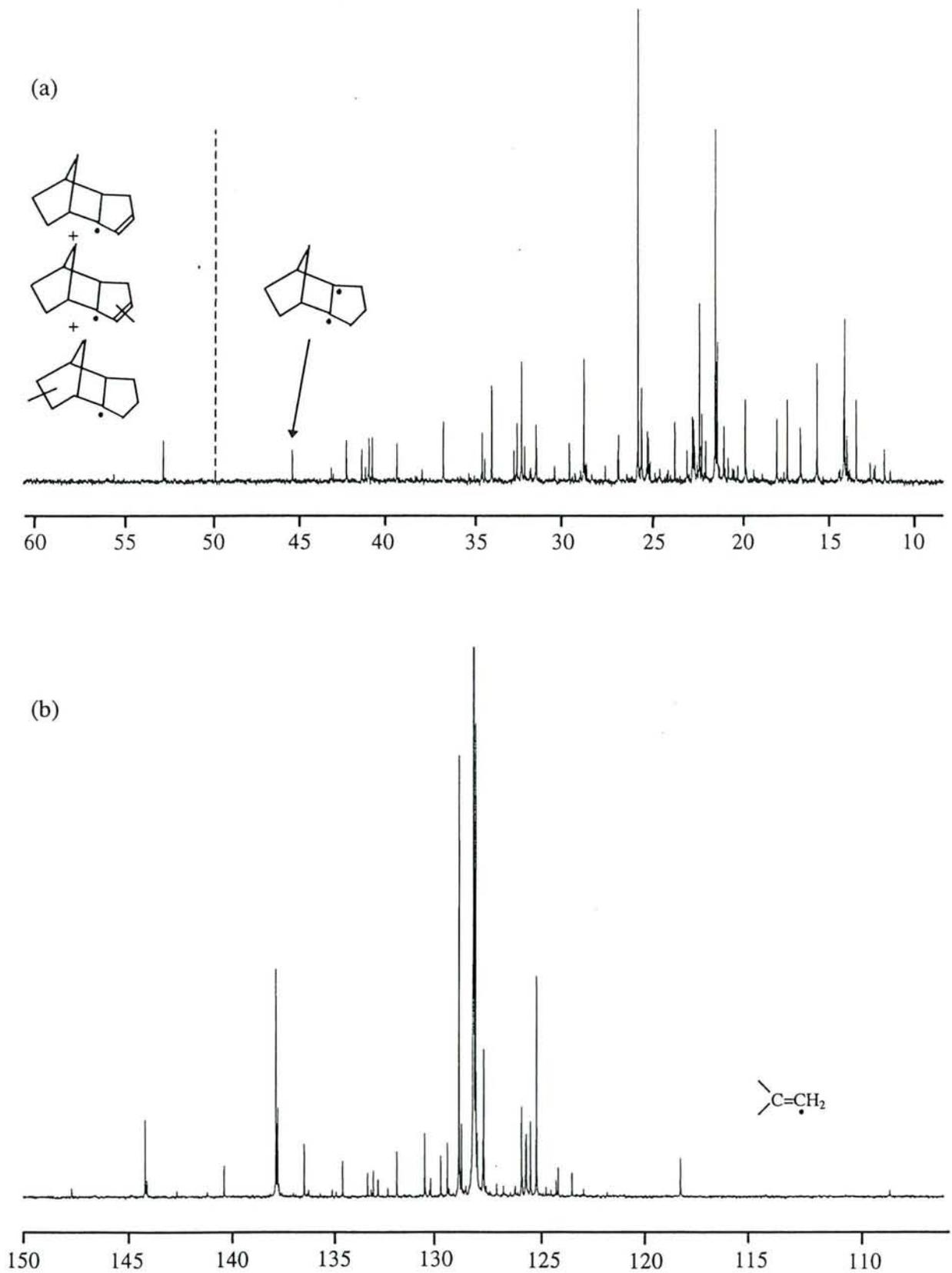


Figure 3.14: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz de l'essence E8. (a) Partie aliphatique; (b) partie insaturée.

* En ce qui concerne les oléfines à double liaison interne, le déplacement chimique des deux carbones éthyléniques est supérieur à 120 ppm. Or, les déplacements chimiques des carbones aromatiques contenus en grande quantité dans cette essence débutent à 124 ppm. En réalité, les interférences ne sont que partielles car:

- au-delà de 130 ppm, seuls sont présents les carbones quaternaires des produits aromatiques alors que les carbones protonés ont des déplacements chimiques inférieurs à cette valeur. Le benzène et le toluène étant en concentration très importante (respectivement 36,65 et 16,85%), de très grands pics apparaissent entre 124 et 130 ppm et le désenchevêtrement de cette région se révèle difficile. En effet, on risque de ne pas prendre en considération des produits de faible teneur dont les raies seraient situées dans cette zone.

Tableau 3. 8: Déplacements chimiques des carbones éthyléniques des oléfines^{9,22,23} présentes dans l'essence E8¹

Oléfine	Déplacements chimiques	
dont la concentration est supérieure ou égale à 0,5%		
<i>trans</i> pent-2ène	123,86	133,24
2-méthyl but-2-ène	118,46	132,11
cyclopentène*	130,71	130,71
DHDCPD	130,38	132,96
dont la concentration est inférieure à 0,5%		
<i>trans</i> but-2-ène*	125,42	125,42
2-méthyl but-1-ène	108,39	147,77
<i>cis</i> pent-2-ène	122,84	132,43
cyclohexène*	127,25	127,25
Me-DHDCPD,f(3)	124,88	141,23

* Produits dont les carbones éthyléniques n'ont pas un de leurs déplacements chimiques supérieur 130 ppm et l'autre inférieur à cette valeur (en gras)

- De plus, il apparaît que l'un des carbones éthyléniques possède un déplacement chimique inférieur à 130 ppm. Il s'agit du carbone éthylénique tertiaire portant la chaîne linéaire la plus courte alors que l'autre possède un déplacement chimique situé au-delà de 130 ppm (carbones éthyléniques quaternaires et carbones éthyléniques tertiaires portant la chaîne aliphatique linéaire la plus longue). Seuls quelques produits particuliers dérogent à cette règle (tableau 3.8). Ces composés étant assez peu nombreux, il est possible de réaliser l'analyse

individuelle en observant la zone de déplacements chimiques comprise entre 130 et 160 ppm, en ajoutant ceux du cyclopentène et du cyclohexène. Les résultats obtenus à partir du désenchevêtrement à l'aide de la méthode MV sont donnés dans le tableau 3.7 et sont comparables à ceux déterminés par C.G.

Remarque:

Une autre méthode pour doser la totalité des alcènes consiste à déplacer leurs carbones éthyléniques vers les champs forts à l'aide d'un réactif de déplacement chimique les complexant de façon sélective. Les plus connus sont des dérivés des lanthanides qui complexent facilement les hétéroatomes (O, N, ...)²⁴. Cependant, les alcènes ne sont pas des bases de Lewis assez fortes et il faut utiliser un intermédiaire qui est à la fois acide et base de Lewis: le 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro 7,7-diméthyl 4,6-octadionate d'argent (ou Agfod)^{25,26}. Les spectres enregistrés montrent des variations de déplacements très importantes pour les carbones éthyléniques mais aussi pour les carbones aromatiques. De plus, ces agents paramagnétiques provoquent un élargissement considérable des raies rendant impossible une analyse quantitative même quand l'agent complexant est présent en très faible quantité. D'autres essais, effectués avec uniquement le réactif Agfod, montrent des variations de déplacements chimiques pour les carbones éthyléniques de l'ordre de 3 à 5 ppm vers les champs forts alors que les carbones aromatiques ne sont pratiquement pas influencés. Malgré ces résultats encourageants, les difficultés de mise en oeuvre des manipulations (insolubilité partielle de Agfod, temps de manipulation excessivement long car l'ajout de Fe(acac)₃ n'est pas possible...) rendent cette méthode inapplicable de façon routinière au niveau industriel.

III. 2 3 Analyse des dopes pour carburant

Comme il a été mentionné dans le procédé général, ces composés sont issus directement de l'essence hydrostabilisée E8 par fractionnement de celle-ci en différentes coupes suivant leurs points d'ébullition (figure 3.11). Les produits résiduels après réaction de polymérisation de la coupe C9 (résines Norsolènes) constituent les dopes pour carburants car ajoutés aux essences, ils permettent d'améliorer leur indice d'octane.

L'analyse chromatographique montre que cette coupe est essentiellement constituée de produits aromatiques non polymérisables et de dérivés du dimère du cyclopentadiène (tableau 3.9). Il est donc important pour l'industriel de connaître le taux de composés correspondant à ces deux familles de produits. Nous nous proposons donc d'effectuer une double approche: individuelle pour chaque composé identifié et globale concernant ces familles.

Tableau 3. 9: Analyse chromatographique de deux échantillons de dopes (pourcentages massiques).

Famille de produits	Dopes A	Dopes B
Diènes	0,05	0,81
Saturés	2,17	2,36
Aromatiques	51,64	55,47
dont: Polymérisables	1,64	10,33
Naphtalène	0,53	4,31
Monooléfines	2,53	3,19
Famille des dimères du CPD et dérivés méthylés	42,75	33,68
- non hydrogénés	0,49	1,16
dont DCPD	0,00	0,42
- dihydrogénés	18,79	21,69
dont DHDCPD	13,79	15,73
- tétrahydrogénés	23,47	10,83
dont THDCPD	22,26	10,42
TOTAL	99,14*	95,51*

* Le reste des composés est constitué des produits plus lourds non identifiés (respectivement 0,86 et 4,49% pour A et B)

III. 2 3 1 Analyse globale par familles de composés

Cette coupe de distillation comprend donc trois grandes familles de composés:

- celle issue de la dimérisation du cyclopentadiène et de ces dérivés méthylés qui sont un facteur important pour l'indice d'octane;

- les produits aromatiques, se décomposant eux-même en deux sous familles: celle des composés aromatiques polymérisables résiduels qui sont essentiellement des dérivés du

styrène et de l'indène (responsables des gommes) et les composés aromatiques non polymérisables en quantité prépondérante.

- enfin celles des composés saturés et des oléfines qui constituent des produits mineurs tant en quantité qu'en "qualité" pour l'indice d'octane.

Les autres composés sont en proportions négligeables (tableau 3.9).

- Dimères du cyclopentadiène et de ses dérivés méthylés oléfiniques et saturés

L'analyse peut être menée de deux façons:

* Pour un dosage global, il faut intégrer la zone de déplacements chimiques des carbones C-3a situés entre 50 et 70 ppm et ajouter la moitié de la valeur de l'intégrale du pic correspondant au carbone C-3a du THDCPD à 45,51 ppm (en raison de la symétrie de ce produit). Soit:

$$\frac{C(\text{DIM})}{C} = \frac{I(50-70) + \frac{1}{2}I(45,51)}{C} \times 10 \quad (3.16)$$

où C(DIM) représente tous les carbones composant les dérivés du dimère du cyclopentadiène, le facteur 10 étant approximativement le nombre de carbones contenus dans ces produits (le DCPD et ses dérivés hydrogénés étant en large excès par rapport aux composés méthylés correspondants, tableau 3.10). I(50-70) et I(45,51) sont respectivement les intégrales des pics compris entre 50 et 70 ppm et de la raie de déplacement chimique située à 45,51 ppm

* Si on ne compte que les dérivés dihydrogénés [C(DHDIM)], l'intégration de la zone 52-70 ppm est suffisante. Il faut cependant tenir compte du fait que les carbones C-3a des isomères 3a-Me-THDCPD et 3,4-diMe-THDCPD ont leurs déplacements chimiques situés respectivement à 54,26 et 52,99 ppm. On peut alors calculer un rapport similaire au précédent. Le taux de carbones des homologues saturés [C(THDIM)] est alors obtenu par différence (tableau 3.10).

- Composés polymérisables

Les seuls produits présents en faible proportion (figure 3.15) sont le styrène, l'indène ainsi que leurs dérivés alkylés dont la zone spécifique de déplacements chimiques est comprise entre 110 et 121,5 ppm¹⁹: carbones de type =CH₂ styréniques entre 110 et 117 ppm

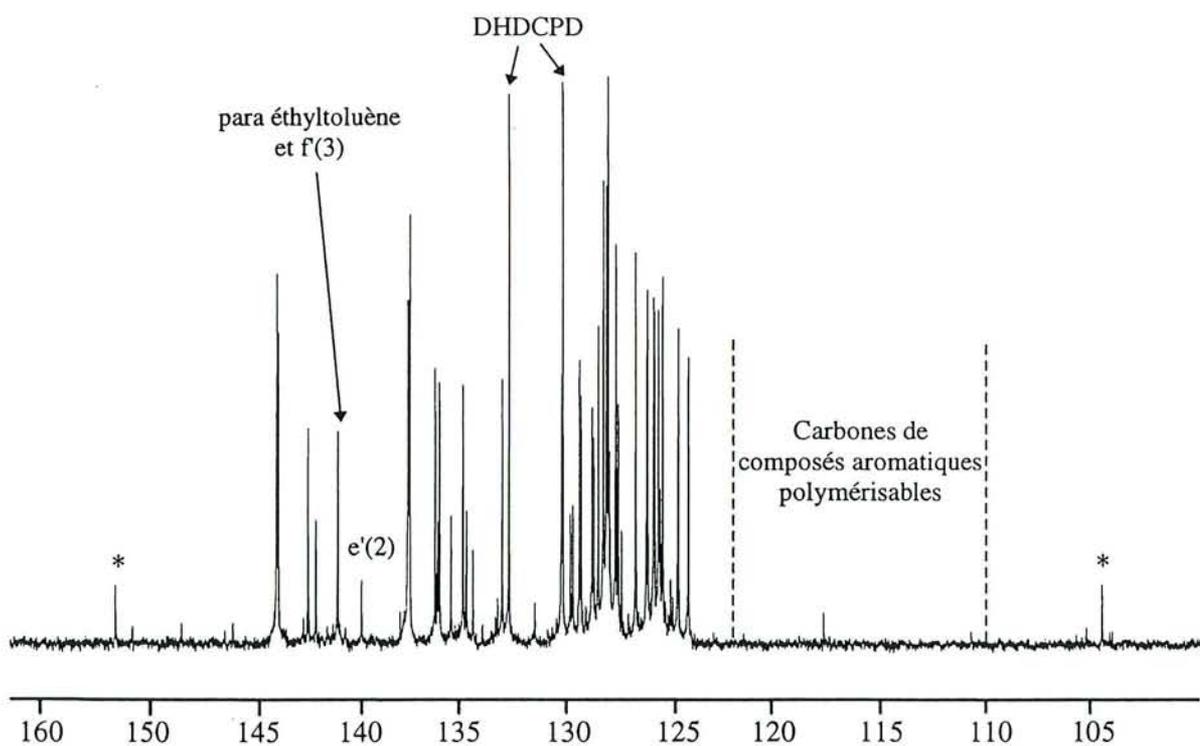
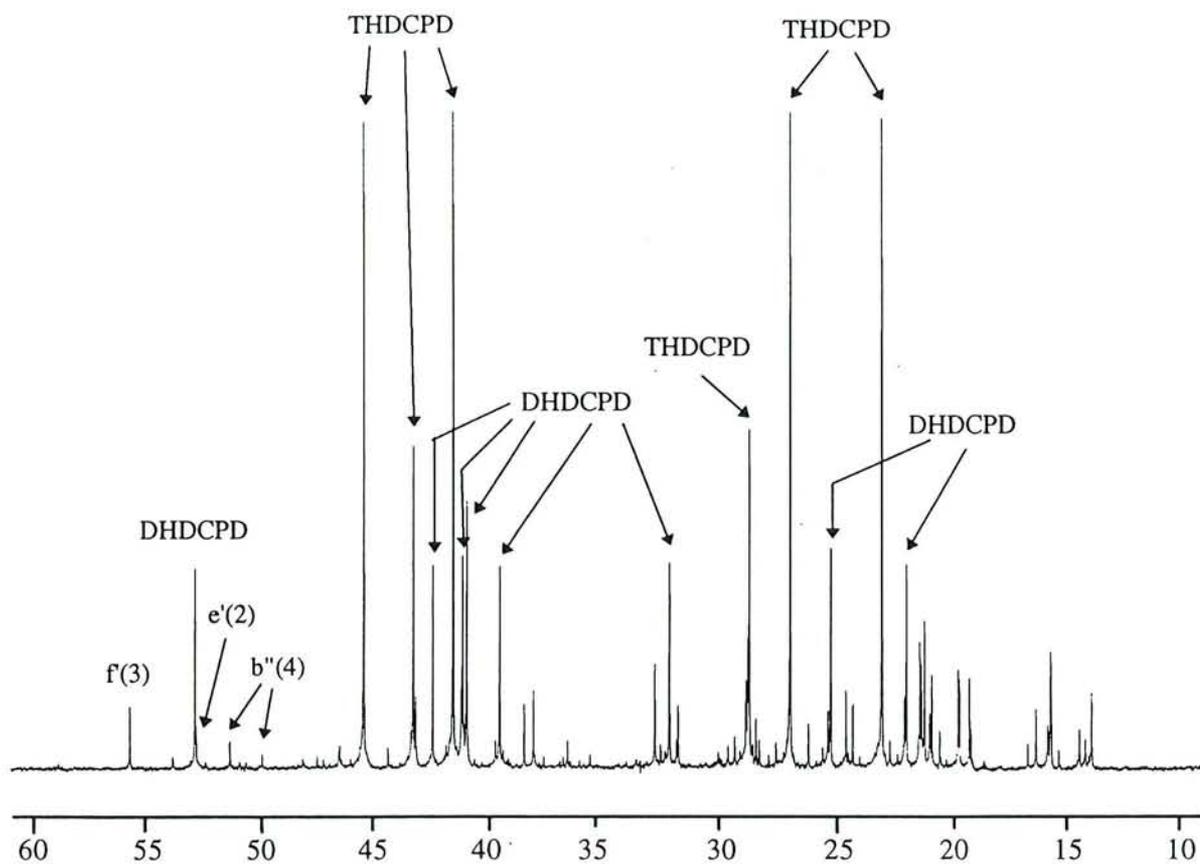


Figure 3.15: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz de dopes pour carburant. (a) Partie aliphatique; (b) partie insaturée. Seuls certains pics sont mentionnés; * indique le dérivé du dimère du cyclopentadiène comportant une double liaison extracyclique

et carbones C-4 indéniques entre 117 et 121,5 ppm. De plus, il n'y a normalement plus d'oléfines à CH₂ terminal plus légères dans cette région car elles sont normalement éliminées par hydrostabilisation puis par distillation tout au long du procédé (figure 3.11). On peut alors, soit intégrer les deux zones séparément, soit simultanément pour obtenir ainsi la somme de tous ces carbones polymérisables (CP, tableau 3.10):

$$\frac{CP_{pol}}{C} = \frac{CP}{C} \times 9,5 = \frac{I(110-122)}{C} \times 9,5 \quad (3.17)$$

où CP_{pol} représente tous les carbones des composés polymérisables. Le facteur moyen a été choisi égal à 9,5 puisque les dérivés méthylés du styrène et de l'indène, majoritaires, comportent respectivement 9 et 10 atomes de carbone par molécule (les produits plus lourds sont de plus très peu nombreux).

Tableau 3. 10: Pourcentages atomiques des carbones par rapport au nombre total de carbones des dopes A, et pourcentages massiques des différentes familles de produits comparés avec les résultats de la C.G.

Famille de composés.	Pourcentages atomiques des carbones		Pourcentages atomiques des produits		Pourcentages massiques par famille de produits.	
					R.M.N.	C.G.
Fraction totale	CI=CE+CA					
	CI	37,60	-		-	-
	CS	62,40	-		-	-
Dimères du cyclopentadiène	C-3a	4,93	C(DIM)	49,30	45,25	42,75
Dérivés dihydrogénés	C-3a(DH)	2,08	C(DHDIM)	20,80	19,59	18,79
Dérivés saturés	C-3a(TH)	2,84	C(THDIM)	28,50	25,66	23,47
Aromatiques						
polymérisables	CP	0,344	CP _{pol}	3,26	2,78	1,64
non polymérisables	-		CANP	30,04	42,79*	50,00
	$\bar{n} = 1,48$		$\frac{CAQNP}{CANP} = 29,56$			

* Cette valeur est sous estimée à cause de l'emploi d'une masse molaire moyenne pour ces produits (nécessaire dans la conversion de la concentration molaire donnée par R.M.N. en concentration massique) car il existe une hétérogénéité assez grande du nombre et de la longueur de chaîne dans ces produits.

- Composés aromatiques non polymérisables

Pour obtenir la proportion de cette famille de produits, il suffit d'intégrer toute la région insaturée du spectre et de soustraire la valeur correspondant aux carbones C-3a (zone 52 - 70 ppm) des dérivés dihydrogénés du DCPD [C-3a(DH)] multipliée par deux et celle des composés aromatiques polymérisables (entre 110 et 122 ppm multipliée par huit, nombre de carbones insaturés moyen). On a alors:

$$\frac{CANP}{C} = \frac{CI - 2 [C - 3a(DH)] - 8 CP}{C} \quad (3.18)$$

où CANP sont les carbones aromatiques non polymérisables et CI tous les carbones insaturés.

Cependant, l'intégration de la zone aromatique résiduelle après soustraction des carbones des dérivés du DCPD et des polymérisables du spectre ne donne pas d'information sur les chaînes latérales de ces composés aromatiques. Il est cependant possible de calculer le nombre moyen de carbones par chaînes latérales \bar{n} . Cette valeur est habituellement évaluée par la RMN du proton par la méthode de Williams²⁷, mais cette formule pose des problèmes quand les chaînes latérales sont ramifiées et nous ne l'utiliseront donc pas ici. Si on note:

CSa: carbones saturés des chaînes latérales aliphatiques branchées sur les cycles aromatiques;

\bar{n} : nombre moyen de carbones dans la chaîne latérale aliphatique;

On peut écrire la relation suivante¹⁰:

$$\frac{CSa}{\bar{n}} = CAL + CACH_3 + CAN \quad (3.19)$$

où $\frac{CSa}{\bar{n}}$ représente le nombre de carbones aromatiques substitués. D'où:

$$\bar{n} = \frac{CSa}{CAL + CACH_3 + CAN} \quad (3.20)$$

Les valeurs CAL, CACH₃ et CAN sont obtenues en soustrayant de l'intégrale mesurée au delà de 131 ppm celle correspondant aux carbones des dérivés méthylés dihydrogénés du DCPD, des produits aromatiques polymérisables et du naphthalène (seul composé diaromatique présent). Pour la détermination de CSa, on procède de la même manière sur la partie aliphatique du spectre en éliminant l'intensité des pics appartenant aux carbones

aliphatiques des composés insaturés cités ci-dessus et des dérivés saturés (méthylés ou non) du DCPD (les autres alcanes sont en quantité négligeable).

On peut aussi calculer la proportion de carbones aromatiques quaternaires dans ces composés non polymérisables (CANP) à l'aide du rapport:

$$\frac{CAQNP}{CANP} = \frac{CAL + CACH_3 + CAN}{CANP} \quad (3.21)$$

On en déduit qu'il y a 1,78 carbones aromatiques quaternaires non polymérisables par molécule soit 2,63 carbones saturés en moyenne sur chacun de ces produits aromatiques (tableau 3.10).

III. 2 3 2 Analyse individuelle

Le désenchevêtrement du spectre expérimental a été réalisé à l'aide de la méthode de maximum de vraisemblance. Les produits les plus importants sont des dérivés hydrogénés des dimères du cyclopentadiène (DHDCPD, THDCPD, 3-Me-DHDCPD, 2-Me-DHDCPD, 4-Me-THDCPD) ainsi que le composé à double liaison extracyclique dont la structure exacte n'est pas définie (figure 3.15). Ces produits ont été identifiés grâce à l'étude menée au chapitre II, et les trois premiers étaient déjà observables dans l'essence E8 (figure 3.14). Les autres constituants sont des composés aromatiques (tableau 3.11).

En conclusion, il apparaît que le logiciel d'analyse s'applique bien à des zones de déplacements chimiques spécifiques dans le spectre ^{13}C qui n'apparaissent pas sur les chromatogrammes et qui sont représentatives du type de produits recherché sur le procédé d'obtention de l'essence. L'intérêt qu'apporte notre méthode d'analyse assistée par ordinateur est confirmé dans ce paragraphe pour l'étude des coupes issues de la transformation du pétrole (naphta); aussi bien pour l'analyse individuelle des produits que pour leur quantification par famille.

Tableau 3. 11: Concentrations des produits majoritaires contenus dans les dopes pour carburant (par rapport à une référence interne, l'*ortho*-xylène).

Produit	Concentration massique (%)	
	R.M.N.	C.G.
Dimères du cyclopentadiène		
DHDCPD	13,14	13,48
THDCPD	23,13	22,26
3-Me-DHDCPD (f')	4,69	4,72
2-Me-DHDCPD (e')	1,64	1,86
4-Me-THDCPD (b'')	1,01	≤1,58 [#]
composé à double liaison extracyclique	1,53	-*
Composés aromatiques		
n-propyl benzène	4,27	4,73
n-butyl benzène	0,71	≤ 0,97 [#]
<i>mé</i> ta-xylène	2,81	2,66
<i>para</i> -xylène	0,96	0,79
1,2,3 triméthyl benzène	1,15	1,18
1,2,4 triméthyl benzène	5,22	5,51
1,3,5 triméthyl benzène	2,47	2,88
<i>ortho</i> -éthyl toluène	2,35	2,71
<i>mé</i> ta-éthyl toluène	6,70	6,70
<i>para</i> -éthyl toluène	2,40	2,45
indane	2,94	3,38
naphtalène	0,44	0,53

[#] Ce produit n'est pas seul présent dans le pic chromatographique considéré.

* Composé non identifié par C.G.

III. 3 Etude par R.M.N. d'essences issues du procédé de "Fluid Catalytic Cracking" (FCC)

III. 3 1 Introduction. Procédé industriel

Le "Fluid Catalytic Cracking" (FCC, ou craquage catalytique en lit fluidisé) est un procédé classique et performant de conversion de fractions lourdes de pétrole brut en essences à haut indice d'octane²⁸. Ce procédé, mis en oeuvre à l'usine ELF de Feyzin, est caractérisé par l'utilisation d'un catalyseur (zéolithe acide) sous la forme d'une poudre très fine qui est transportée par l'intermédiaire d'air ou d'un hydrocarbure gazeux dans toute l'unité de

production. La charge vaporisée ainsi que le catalyseur toujours dispersé dans le gaz porteur sont amenés dans le réacteur. La réaction se fait alors à une température de 500°C environ et sous pression atmosphérique. Les produits obtenus par le craquage sont recueillis sous forme gazeuse au sommet du réacteur. Le catalyseur, contaminé par le coke formé pendant la réaction, est récupéré dans la partie inférieure et transporté dans un régénérateur où le coke est supprimé par combustion contrôlée. Le catalyseur ainsi régénéré peut alors être réutilisé (figure 3.16).

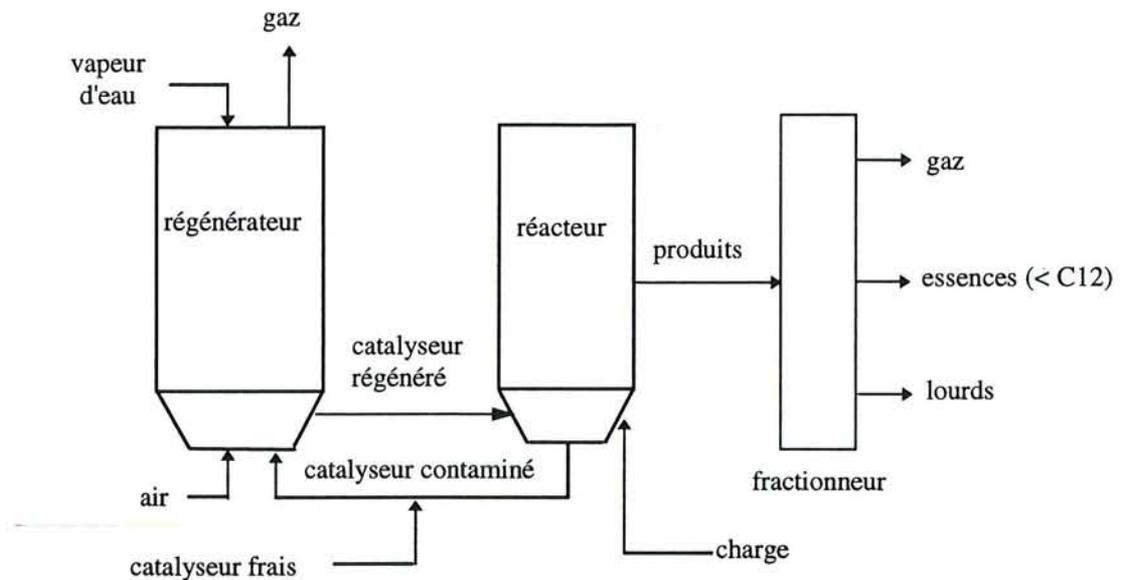


Figure 3. 16: Schéma récapitulatif du procédé de craquage catalytique en lit fluidisé

Les produits de craquage sont fractionnés en plusieurs coupes: deux sont très intéressantes pour leur utilisation dans les carburants moteurs: ce sont d'une part la coupe légère (comportant en moyenne des produits à cinq atomes de carbones) et d'autre part la fraction lourde (composée essentiellement de produits à plus de huit atomes de carbones). La coupe de distillation intermédiaire dont les composés possèdent six à huit atomes de carbone, dite "FCC de coeur", est malheureusement dotée d'un trop faible indice d'octane pour être utilisée directement. C'est cette dernière fraction que l'industriel cherche à valoriser.

L'analyse C.G.-S.M. de cette "essence de coeur" (figure 3.17) montre qu'elle contient plus de 300 produits répartis de la façon suivante: 19% d'aromatiques, 42% de composés saturés, 37% d'oléfines et 2% de dioléfines (tableau 3.12). Si on compare les différentes

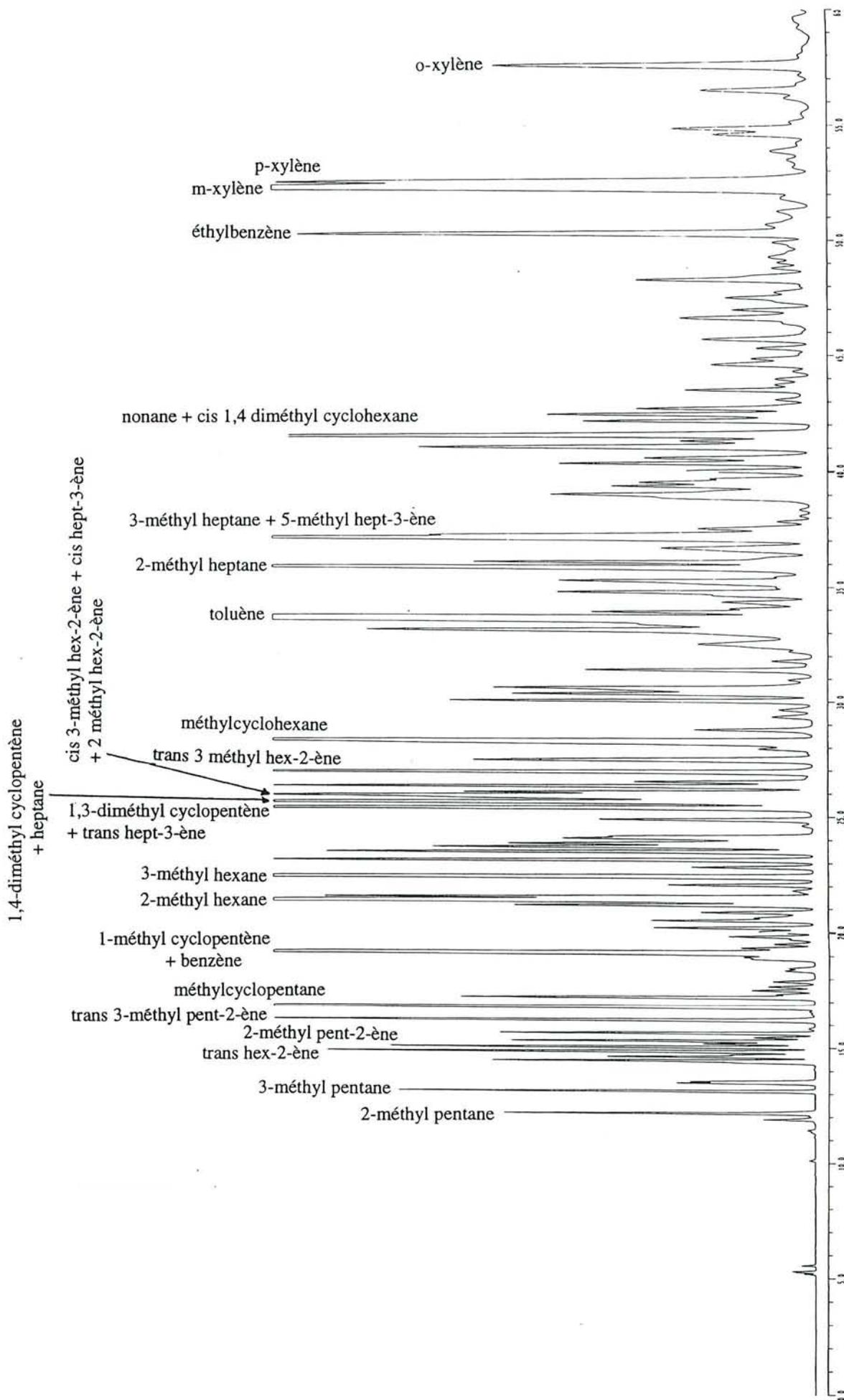


Figure 3.17: Chromatogramme de l'essence FCC de coeur brute. Seuls les pics principaux sont attribués. (colonne HP 1).

proportions pour chaque famille de produits par rapport à l'essence E8, on peut remarquer qu'il y a environ trois fois moins d'aromatiques et trois fois plus d'alcènes dans l'essence FCC. Les carburants à haut indice d'octane sont principalement constituées d'isoparaffines et de composés aromatiques, la valorisation de cette FCC de coeur par hydrogénation ménagée des oléfines est donc envisagée.

Tableau 3. 12: Pourcentages (en poids, par C.G.) des différentes familles de produits présents dans l'essence FCC de coeur brute.

Familles de composés	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	Total
Alcanes linéaires	0,01	0,01	-	-	-	0,47	1,30	1,00	0,08	-	2,87
Isoparaffines	-	-	-	0,00	-	1,09	8,35	7,88	3,09	0,13	20,54
Paraffines monocycliques	-	-	-	-	0,00	1,94	6,72	8,10	1,66	-	18,42
Paraffines bicycliques	-	-	-	-	-	-	0,01	-	0,01	-	0,02
Oléfines linéaires	-	0,02	0,01	-	-	1,88	3,41	3,04	0,26	-	8,62
Oléfines ramifiées	-	-	-	-	0,00	2,88	8,12	2,41	0,79	-	14,20
Oléfines monocycliques	-	-	-	-	0,00	2,05	6,61	4,40	0,65	0,02	13,73
Dioléfines linéaires	-	-	-	-	-	0,02	0,24	0,07	-	-	0,33
Dioléfines ramifiées	-	-	-	-	-	0,15	0,33	0,24	0,14	-	0,86
Monocyclodioléfines	-	-	-	-	0,01	0,20	0,34	0,15	-	-	0,70
Aromatiques à chaîne latérale saturée	-	-	-	-	-	1,06	8,90	9,23	-	-	19,19
Total	0,01	0,03	0,01	0,00	0,01	11,74	44,33	36,52	6,68	0,15	99,48

* Il y a de plus 0,52% de produits plus lourds non identifiés

III. 3 2 L'essence FCC de coeur "brute" (non hydrogénée)

Le but de l'analyse R.M.N. entreprise ici est de:

- déterminer la quantité et la nature des oléfines et des composés saturés présents dans le mélange. Une telle analyse se révèle en effet très complexe par chromatographie en phase gazeuse (figure 3.17).

- vérifier que le taux global de dioléfines est effectivement très faible, car comme dans le cas des essences issues du vapocraqueur, ces dernières peuvent polymériser et encrasser les échangeurs.

III. 3 2 1 Dosage global des oléfines

Il est possible d'effectuer un dosage global des carbones éthyléniques (CE) malgré une complexité assez grande de cette zone de déplacements chimiques (figure 3.18). Le nombre de produits aromatiques étant réduit à six (il s'agit du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et des trois isomères du xylène), et ces composés étant présents dans notre bibliothèque, il suffit de désenchevêtrer la partie insaturée du spectre et de soustraire les pics correspondant à ces six produits aromatiques:

$$\frac{CE}{C} = \frac{I(100-160) - CA}{C} \quad (3.22)$$

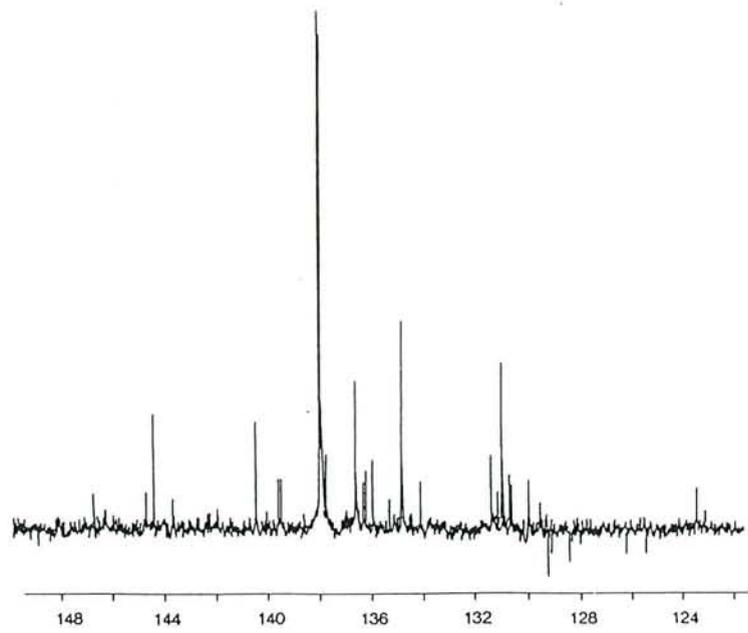
où I(100-160) représente l'intégrale de tous les carbones compris entre 100 et 160 ppm. La valeur obtenue montre qu'il y a 8,03% de carbones éthyléniques par rapport au nombre total de carbones.

Une autre méthode de calcul est envisageable si on considère qu'à quelques exceptions près [cas de deux carbones éthyléniques substitués, alcènes symétriques ou alcènes à chaînes très longues ($\geq C_9$)], un des carbones éthyléniques possède un déplacement chimique inférieur à 130 ppm alors que l'autre est situé au-delà de cette valeur (figure 3.18). On peut constater (tableau 3.13) que seuls quelques produits de concentration inférieure à 0,5% n'obéissent pas à cette règle mais la marge d'erreur introduite est suffisamment faible pour les négliger.

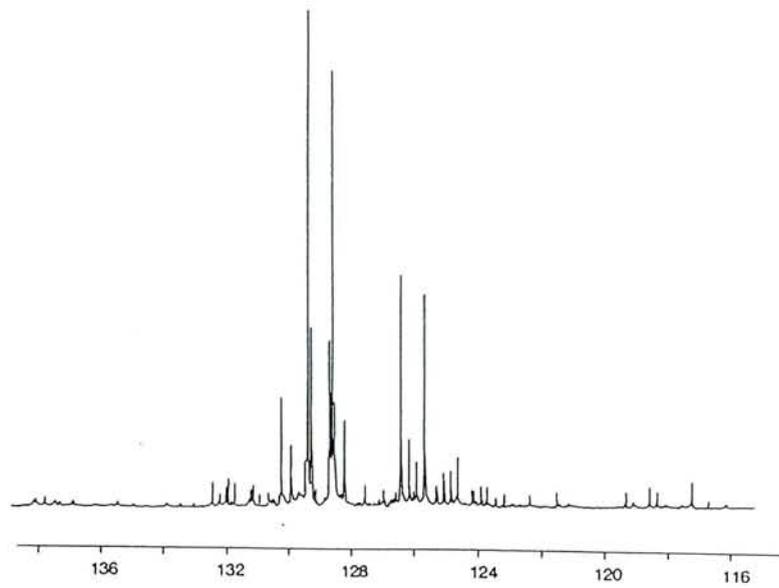
Il reste alors à intégrer la zone de déplacements chimiques comprise entre 130 et 160 ppm, à soustraire la valeur de l'intégrale correspondant aux carbones quaternaires aromatiques (ce sont les seuls à être situés dans cette zone), et enfin de multiplier le tout par deux (puisqu'il y a deux carbones éthyléniques par composé). On a alors:

$$\frac{CE}{C} = \frac{I(130-160) - CAQ}{C} \times 2 \quad (3.23)$$

C



CH



^{13}C normal

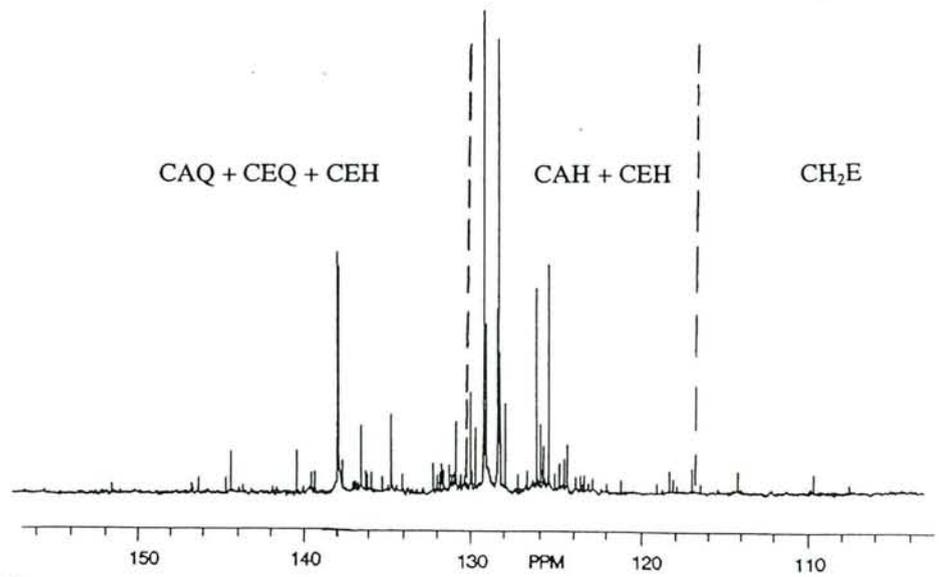


Figure 3.18: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz et spectres édités de l'essence FCC de coeur brute (partie insaturée).

La valeur obtenue (8,04%) est très proche de celle déterminée précédemment. Le pourcentage massique trouvé par R.M.N. (28,1%, après conversion à l'aide d'une référence interne) est plus faible que celui donné par C.G.-S.M. (36,75%). L'erreur provient des produits en faible concentration, en effet, les oléfines dont la teneur individuelle est inférieure à 0,3% (donc non détectables par R.M.N. ¹³C) représentent au total plus de 7% des produits présents dans cette essence. Cette valeur critique de 0,3% sera conservée dans la suite et seuls les produits dont la proportion est supérieure dans les résultats de la C.G. seront pris en considération.

Tableau 3. 13: Déplacements chimiques des carbones éthyléniques de la majorité des oléfines présentes dans l'essence FCC de coeur (d'après notre bibliothèque et les données de la littérature^{19,22,23})

Alcène	Déplacements chimiques	
dont la concentration est supérieure ou égale à 0,5%		
<i>trans</i> 3-méthyl pent-2-ène	116,87	137,67
1-méthyl cyclopent-1-ène	124,8	140,20
<i>trans</i> hept-3-ène	129,19	132,16
<i>cis</i> 3-méthyl hex-2-ène	119,17	136,13
2-méthyl hex-2-ène	124,96	131,29
<i>trans</i> hept-2-ène	124,60	131,82
<i>trans</i> hex-2-ène	124,93	131,66
2-méthyl pent-2-ène	126,85	130,64
<i>cis</i> 3-méthylpent-2-ène	118,22	137,89
<i>cis</i> hex-2-ène	123,95	130,79
<i>trans</i> 4-méthyl hex-2-ène	123,00	137,61
hept-1-ène	114,20	139,24
<i>trans</i> 3-méthyl hex-3-ène	125,18	136,27
<i>trans</i> 3-méthyl hex-2-ène	118,44	135,91
<i>cis</i> hept-2-ène	123,70	130,98
1-méthyl cyclohexène	121,50	133,70
dont la concentration est inférieure à 0,5%		
<i>trans</i> 2-méthyl hex-3-ène	129,00	136,76
2-méthyl hex-1-ène	109,79	146,08
3-méthyl cyclohexène	126,20	133,50
4-méthyl cyclohexène*	126,60	126,60
<i>trans</i> oct-4-ène*	130,64	130,64
<i>trans</i> oct-3-ène	129,67	132,29
<i>cis</i> oct-4-ène*	130,06	130,06

* Produits dont les carbones éthyléniques n'ont pas un de leurs déplacements chimiques supérieur à 130 ppm et l'autre inférieur à cette valeur (en gras)

III. 3 2 2 Nature des oléfines

Bien qu'il soit normalement possible de réaliser l'analyse de chaque oléfine présente dans le mélange, beaucoup d'entre elles ne sont pas commerciales et notre bibliothèque est donc incomplète. Cependant il est possible de séparer ces oléfines en différentes familles selon leur structure comme cela a déjà été fait pour l'essence de vapocraquage E8 et de les doser selon la structure de leur double liaison éthylénique.

- Dosage des alcènes à CH₂ terminal

La caractérisation de ces composés est aisée par intégration de la zone caractéristique aux carbones éthyléniques terminaux (CH₂E) comprise entre 102 et 117 ppm, les produits indéniques étant absents (figure 3.18). La valeur globale obtenue est de 3,6% en masse pour ces composés, donc peu éloignée de celle donnée par C.G. (4,5%).

- Dosage des alcènes comportant un carbone éthylénique quaternaire (CEQ)

Ils sont importants car susceptibles de donner des composés saturés ramifiés après hydrogénation augmentant ainsi l'indice d'octane. Les carbones éthyléniques tertiaires et quaternaires n'ayant pas de zones de déplacements chimiques bien séparées, il faut faire appel ici à l'édition de spectres et plus particulièrement à la séquence DEPT modifiée⁵ pour n'avoir accès qu'aux carbones quaternaires aromatiques et éthyléniques (figure 3.18). Il suffit d'intégrer la région éthylénique résiduelle du spectre après suppression des carbones quaternaires des composés aromatiques (tableau 3.14). Le résultat équivaut à 14,5 % de composés à carbone(s) quaternaire(s) éthylénique(s) en poids. Ici, une erreur est possible dans le cas de produits comprenant deux carbones quaternaires (c'est-à-dire des ramifications sur leurs deux carbones éthyléniques), mais ces composés représentent moins de 3 % de la composition totale de cette essence. Le pourcentage obtenu est de nouveau plus faible mais il est compatible avec celui de la C.G. (16,2 %).

- Dosage des oléfines comportant une double liaison interne non ramifiée (CHE_i)

Il y a plusieurs façons de procéder:

* Connaissant déjà les taux d'oléfines à carbone quaternaire et à CH₂ terminal, il suffit de les soustraire au pourcentage total de carbones éthyléniques des oléfines présentes pour obtenir la proportion de tous les carbones éthyléniques appartenant à des liaisons non ramifiées:

$$\frac{CHE_i}{C} = \frac{CE - 2 CEQ - 2 CH_2E}{C} \quad (3.24)$$

Le facteur 2 prend en compte le fait qu'il y a deux carbones insaturés dans chaque monooléfine. On obtient alors 2,72 % de ce type de carbone. Le pourcentage massique correspondant (10,2%) est cohérent avec la somme globale des concentrations trouvées par R.M.N. ¹³C et est assez satisfaisant si on tient compte du fait que les oléfines cycliques peuvent aussi contenir de tels carbones (tableau 3.14).

* Une deuxième méthode consiste à utiliser le fait qu'un carbone éthylénique tertiaire est situé au delà 130 ppm (tandis que l'autre est en dessous) et le spectre édité des carbones tertiaires insaturés (figure 3.18). Il reste alors à intégrer la zone de déplacements chimiques supérieure à 130 ppm. Ici, il faut cependant soustraire la valeur de l'intégrale des composés à CH₂ terminal (dont le deuxième carbone éthylénique a un déplacement chimique supérieur à 135,8 ppm²²). Or, par une étude détaillée des résultats chromatographiques, on a pu remarquer que plus de la moitié de ces derniers composés possède de plus un carbone éthylénique quaternaire. Afin de ne pas sous-estimer de façon excessive les CHE_i, seule la moitié des CH₂E sont soustraits à l'intégrale des CHE au-delà de 130 ppm:

$$\frac{CHE_i}{C} = 2 \left[\frac{I(130-160)_{DEPT(CH)}}{C} - 0,5 \frac{CH_2E}{C} \right] \quad (3.25)$$

où I(130-160)_{DEPT(CH)} représente l'intégrale des carbones CHE entre 130 et 160 ppm sur le spectre édité des carbones éthyléniques tertiaires. La valeur obtenue dans ce cas (2,72%) est identique à la précédente.

Tableau 3. 14: Pourcentages atomiques des différents carbones de l'essence FCC de coeur par rapport au nombre total de carbones.

Carbones insaturés		Carbones saturés	
CE+CA	24,94	CS	75,06
CA	16,90	CSQ	≈ 0
CAH	13,21	CSH	08,20
CAQ	3,69	CH ₂ S	37,81
CACH ₃	3,42	CH ₃ S	29,05
CAL	0,27		
CAI+CAN	0		
CE [#]	8,04		
CH ₂ E*	0,58		
CEQ*	2,08		
CHE _i *	1,36		

[#] Pourcentage donné pour tous les carbones éthyléniques (deux par produit)

* Pourcentages pour un seul carbone éthylénique

III. 3 2 3 Indice d'octane - Facteur de branchement

Comme dans le cas de l'essence issue de l'hydroliquéfaction du charbon, cette étude structurale se fait sur la partie saturée du spectre ¹³C. Cette fraction FCC de coeur présente donc un "trou" d'octane qui peut être lié à l'insuffisance de produits ramifiés. La complexité de la zone aliphatique est grande à cause du nombre très important d'oléfines (figure 3.19) et le problème de notre bibliothèque incomplète se pose de nouveau pour une analyse détaillée de la fraction saturée seule. On ne pourra donc malheureusement pas obtenir le degré de ramification des composés saturés seuls et/ou celui des chaînes aliphatiques des oléfines.

Dans cette étude, notre démarche est la même que dans le cas de l'essence de charbon polonais et on utilisera les spectres édités des séquences DEPT pour discriminer les carbones substitués CH et C (figure 3.19). Cependant, les seuls produits aromatiques présents dans cette coupe FCC de coeur qui sont le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les trois isomères du xylène; ne possèdent que des carbones saturés secondaires et primaires qui n'apparaissent donc pas sur les spectres édités des carbones tertiaires et quaternaires et ils ne sont donc pas gênants lors du calcul des facteurs de branchement.

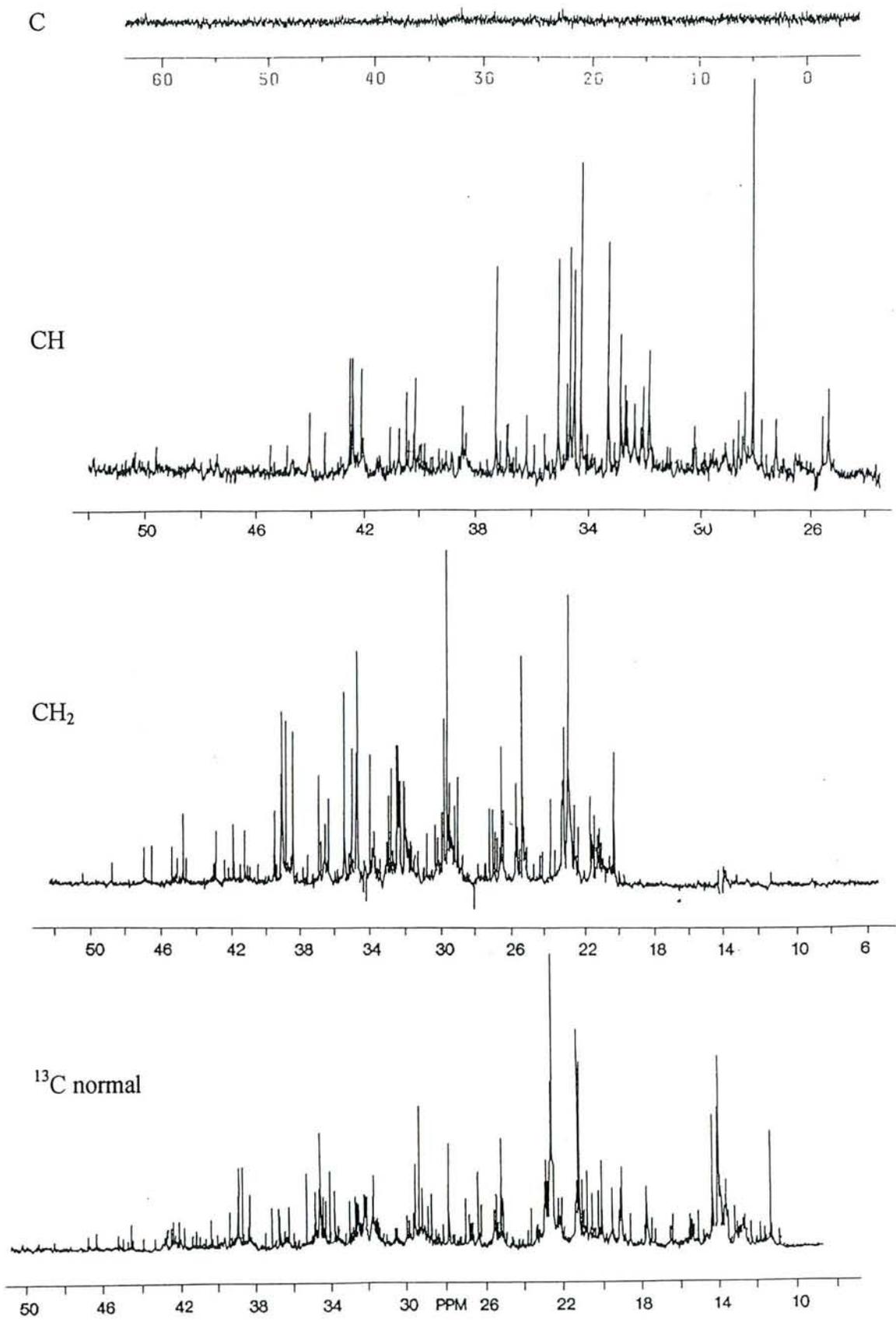


Figure 3.19: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz et spectres édités de l'essence FCC de coeur brute (partie aliphatique).

Nous rappelons ici la définition générale du facteur de branchement total (FB_{total}) pour les composés saturés et les oléfines (d'après l'équation 3.3):

$$FB_{\text{total}} = \frac{CSH + CSQ}{C}, \quad \text{soit } FB_{\text{total}} = 0,082.$$

D'après le spectre édité des carbones aliphatiques quaternaires (figure 3.19), on peut voir que la quantité de carbones quaternaires saturés est négligeable ($CSQ \approx 0$). Cette observation est confirmée par les résultats chromatographiques puisque la somme des concentrations en poids de tous ces composés n'est que de 1,35 %. De même, on peut calculer un facteur de branchement potentiel en tenant compte des carbones éthyléniques des oléfines. En rappelant que les oléfines dont au moins un carbone éthylénique est substitué donnent, après hydrotraitement, des composés saturés ramifiés, le facteur de branchement potentiel s'écrit:

$$FB_{\text{pot}} = \frac{CSH + CSQ + CEQ}{C}$$

soit $FB_{\text{pot}} \approx \frac{CSH + CEQ}{C}$ puisque $CSQ \approx 0$.

La valeur de 0,127 trouvée pour ce facteur est sensiblement plus grande que celle calculée précédemment et comparable à celle déterminée pour l'essence de charbon polonais. Cependant cet accroissement est faible et laisse présager une amélioration de l'indice d'octane insuffisante.

III. 3 2 4 A propos des diènes de cette coupe

Nous savons qu'environ 85% des protons styréniques et dioléfiniques apparaissent entre 5,8 et 6,8 ppm alors que cette zone ne contient aucun proton monooléfinique¹⁹. De plus l'essence FCC de coeur ne contient pas de composés styréniques (analyse C.G.-S.M. et R.M.N. ¹³C). Les résultats chromatographiques donnent une concentration inférieure à 2% en poids pour ces composés dont chacun pris individuellement ne dépasse pas 0,35% (tableau 3.12). D'après le spectre proton (figure 3.20), on peut remarquer que s'il y a effectivement présence de ces composés, leur concentration est beaucoup trop faible pour envisager une analyse individuelle par R.M.N. ¹³C.

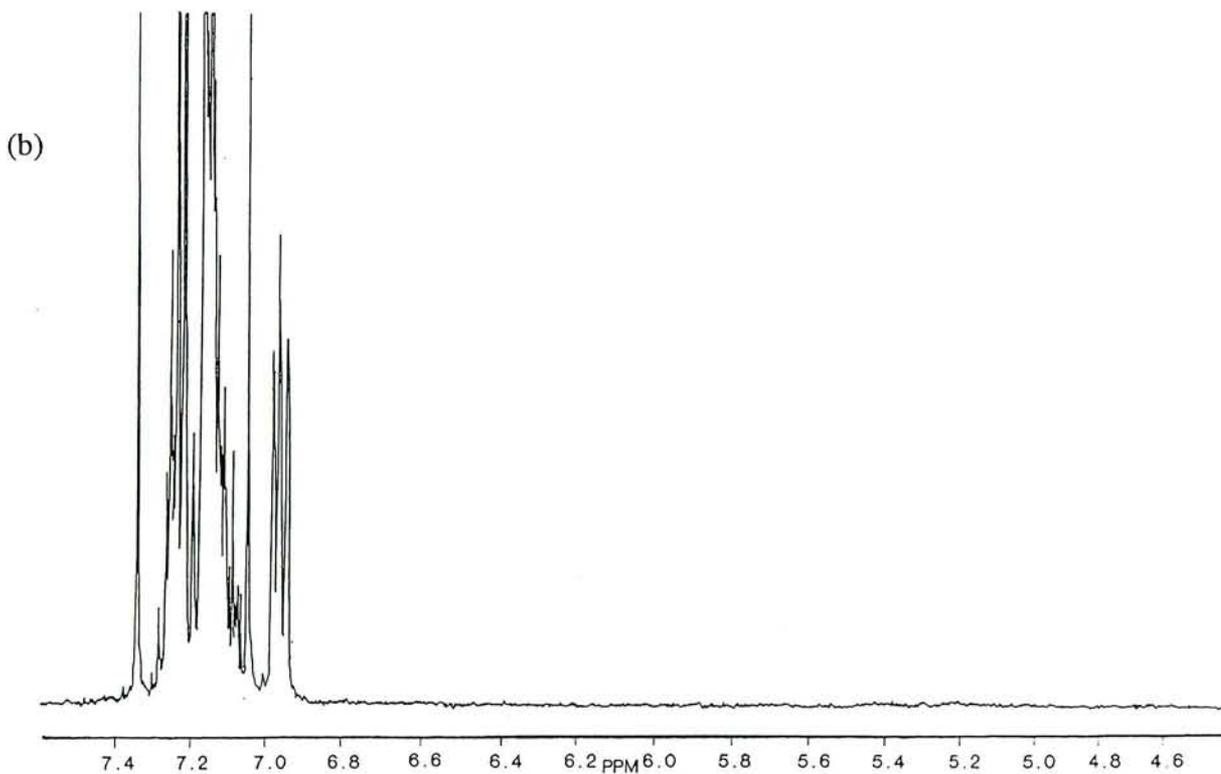
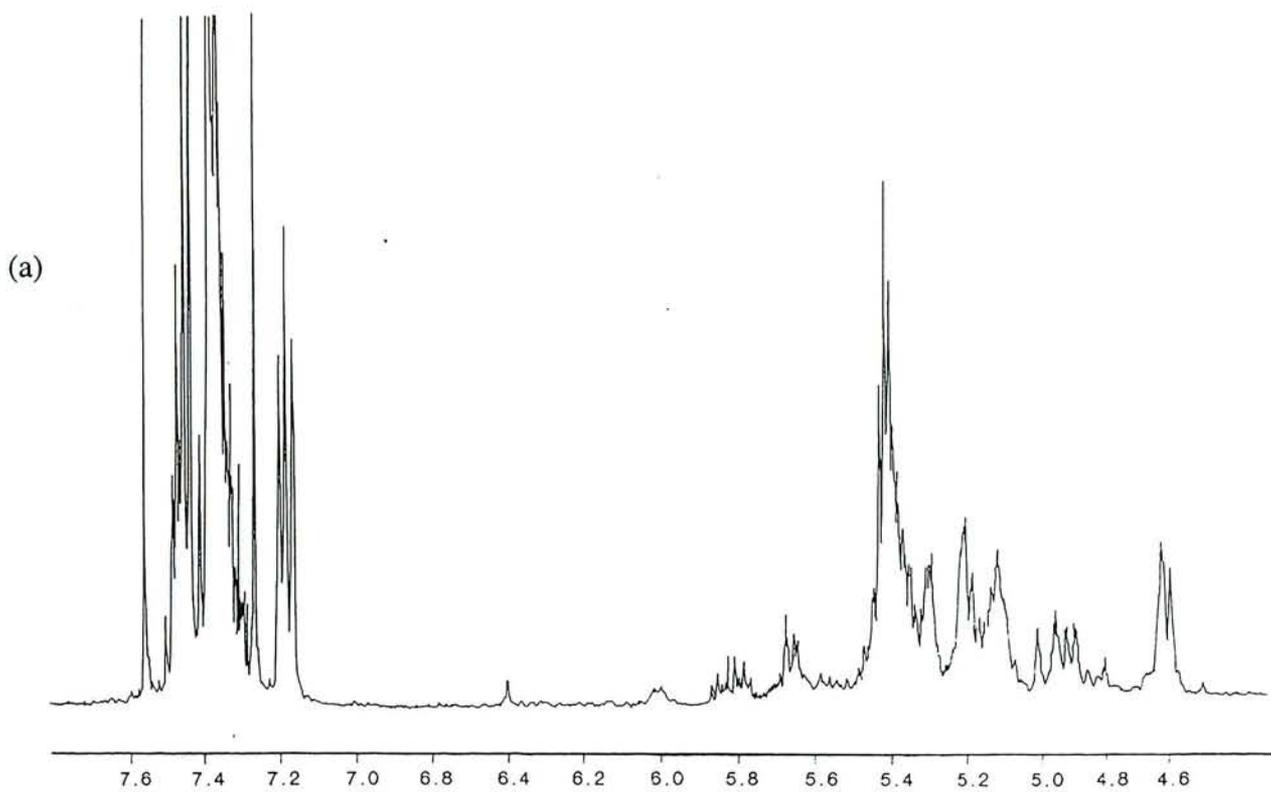


Figure 3.20: Spectres ^1H à 400 MHz des parties éthylnique et aromatique (a) de l'essence FCC de coeur brute (b) de l'essence FCC de coeur hydrogénée.

III. 3 3 L'essence FCC de coeur hydrogénée

III. 3 3 1 Résultat de l'hydrotraitement

L'hydrogénation de cette essence FCC de coeur a été réalisée à Feyzin sur lit catalytique fixe de Ni/Mo sous 30 bars d'hydrogène à 300°C dans des conditions similaires à celles employées pour les essences issues du vapocraquage. D'après les résultats de la C.G., les taux de composés aromatiques présents avant et après hydrogénation sont respectivement de 19,19 % et 18,92 % (en masse); de plus la concentration totale des oléfines résiduelles est de 0,57 % (tableau 3.15). Si dans ce cas précis le calcul est relativement rapide puisqu'il n'y a que six produits aromatiques, il n'est cependant pas possible de constater rapidement s'il reste des oléfines à cause de la complexité du chromatogramme.

Or, le spectre R.M.N. du proton (zone 4,4 - 6,8 ppm) montre que cette essence ne contient plus de composés éthyléniques (figure 3.20). De plus, connaissant le rapport C/H de l'essence, on peut de nouveau calculer le rapport CAH/C pour les deux mélanges (*cf.* paragraphe III. 1 3 1). La même valeur (0,107) est trouvée pour les deux, ce qui confirme le fait que les produits aromatiques n'ont pas réagi lors de l'hydrogénation.

Tableau 3. 15: Pourcentages (en poids par C.G.) des différentes familles de composés présents dans l'essence FCC hydrogénée

Famille	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	Total
Paraffines linéaires	0,003	0,009	0,013	0,022	2,591	5,398	3,283	0,250	-	11,569
Isoparaffines	-	-	0,003	0,023	4,146	16,473	13,838	4,671	0,076	39,230
Paraffines monocycliques	-	-	-	0,011	4,449	13,035	10,297	1,634	0,025	29,451
Paraffines bicycliques	-	-	-	-	-	0,029	0,051	0,181	0,002	0,263
Aromatiques à chaîne latérale saturée	-	-	-	-	0,898	8,447	9,499	0,077	-	18,921
Total	0,003	0,009	0,016	0,056	12,084	43,382	36,968	6,813	0,103	99,434*

*Le reste représente les oléfines résiduelles (0,566%)

La comparaison des parties insaturées des spectres quantitatifs ^{13}C des deux essences montre aussi presque immédiatement l'absence d'oléfines dans l'hydrogénat (figure 3.21). De plus, grâce au désenchevêtrement des zones insaturées des deux essences, on peut réaliser une analyse individuelle des composés aromatiques (tableau 3.16). Les résultats obtenus par la R.M.N. sont cohérents avec ceux de la C.G.-S.M.

Tableau 3. 16: Résultat de l'hydrogénation de l'essence FCC de coeur: Concentrations comparées pour chaque produit aromatique dans les deux essences.

Produits	FCC de coeur		FCC de coeur hydrogénée	
	C.G.-S.M.	R.M.N. ^{13}C	C.G.-S.M.	R.M.N. ^{13}C
Benzène	1,06	0,77	0,90	0,82
Toluène	8,90	9,08	8,45	8,95
Ethylbenzène	1,83	2,05	2,02	2,08
<i>mé</i> ta-xylène	4,38	4,46	4,45	4,58
<i>para</i> -xylène	1,66	1,81	1,61	1,74
<i>ortho</i> -xylène*	1,36	référence	1,42	référence
Total	19,19	19,53	18,84	19,59

* l'*ortho*-xylène est choisi comme référence interne

III. 3 3 2 Paramètres structuraux

Comme dans le cas de l'essence issue de l'hydroliquéfaction d'un charbon polonais, nous pouvons séparer la partie aromatique du spectre carbone-13 en plusieurs zones distinctes (figure 3.21). Nous pouvons de plus remarquer une grande similitude entre ces deux essences: en effet, mis à part les proportions inversées, ces deux mélanges sont composés pratiquement uniquement de composés aromatiques et saturés (respectivement 18,9 et 60,8% de produits aromatiques pour l'essence FCC de coeur hydrogénée et celle issue du charbon polonais). D'autres remarques peuvent être faites:

- les seuls substituants des cycles aromatiques de l'essence FCC hydrogénée sont des groupements méthyles (CACH₃) ou éthyle (CAL). Dans l'hydroliquéfiat de charbon, on trouve en plus de ces composés des produits naphténiques comme la tétraline ou l'indane.

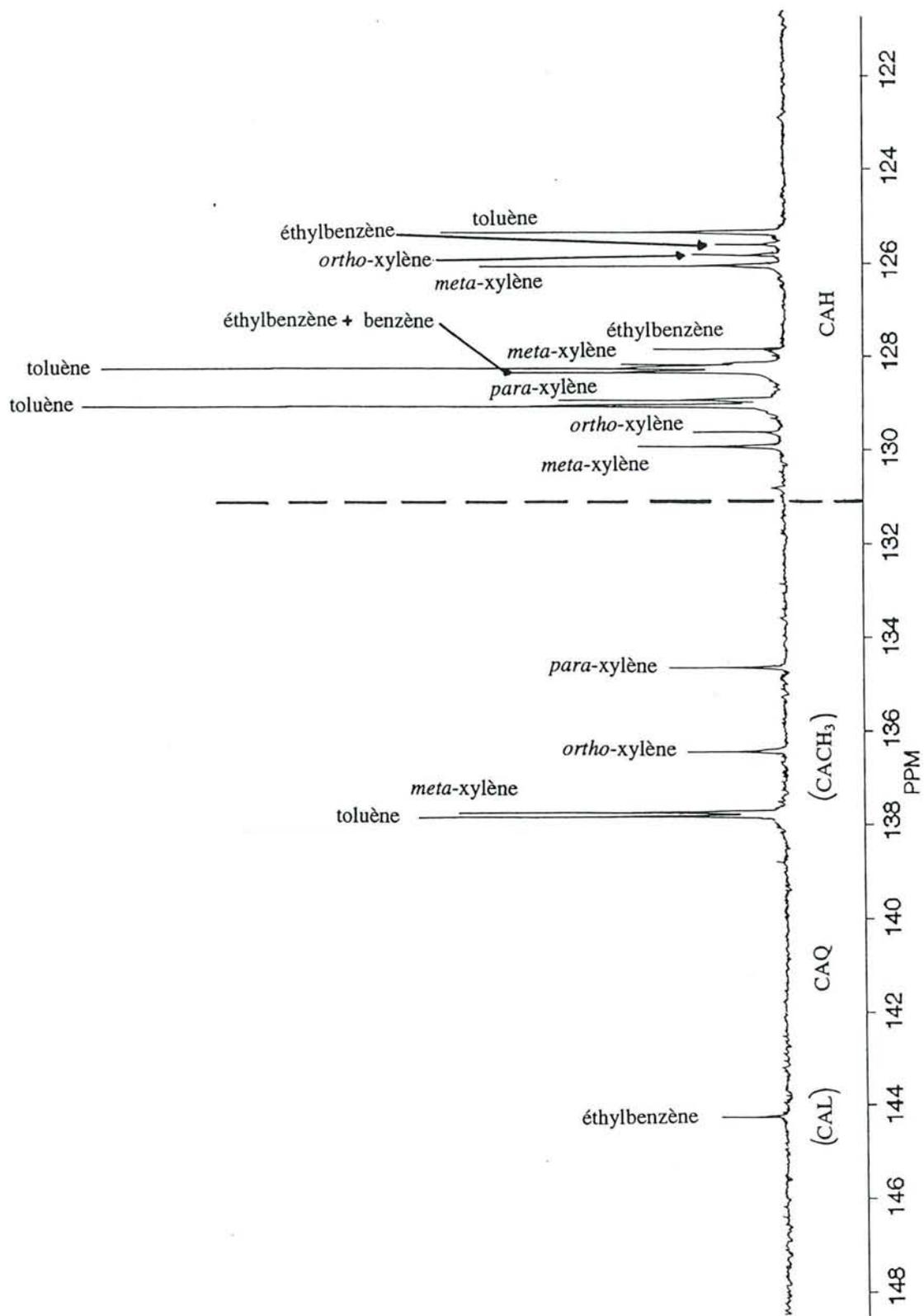


Figure 3.21: Partie aromatique du spectre quantitatif à 100 MHz de l'essence FCC de coeur hydrogénée.

- En ce qui concerne les composés saturés, et d'après les résultats chromatographiques (tableaux 3.1 et 3.12), les quantités d'alcane linéaires et cycliques sont approximativement les mêmes, alors que celle des isoparaffines est trois fois plus importante dans l'essence FCC.

Ces essences étant du même type, l'étude structurale de l'essence FCC de coeur hydrogénée sera menée de façon similaire. Le calcul des paramètres structuraux "classiques" tels que les facteurs d'aromaticité... (paragraphe III. 1 3 1) sont calculés et les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le tableau 3.17. Le facteur de branchement total est aussi calculé à partir des spectres édités des expériences DEPT (figure 3.22). Puisque nous n'avons pas observé de carbones quaternaires sur le spectre de l'essence FCC de coeur brute, ceux-ci sont obligatoirement absents ici. Nous avons donc:

$$FB_{\text{tot}} \approx \frac{CSH}{C} \quad \text{puisque } CSQ \approx 0.$$

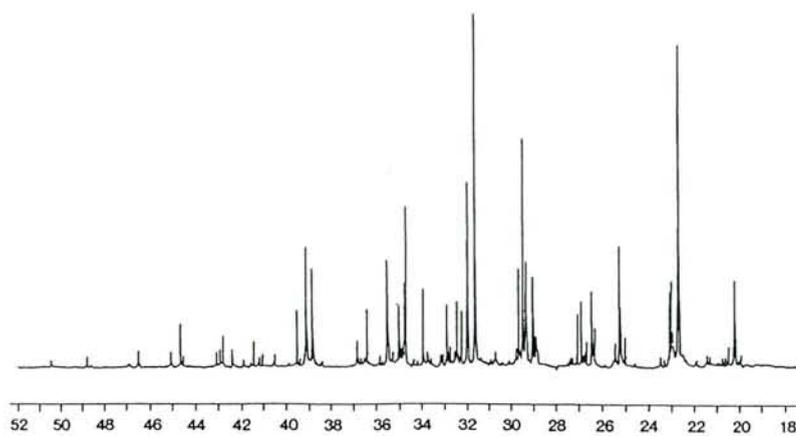
De plus, comme précédemment, les calculs sont faits directement sur les spectres édités sans aucun traitement préalable puisque les carbones des chaînes latérales des composés aromatiques n'apparaissent de nouveau pas sur le spectre édité des carbones tertiaires. La valeur trouvée pour le facteur de branchement total est de 0,125. Comparée à celle du facteur de branchement potentiel de l'essence FCC de coeur brute ($FB_{\text{pot}} = 0,127$), nous pouvons confirmer l'hydrogénation totale des oléfines. Il est aussi possible de définir ici un facteur de branchement potentiel, FB'_{pot} , qui tient compte des carbones quaternaires aromatiques CAQ au cas où cette essence devrait être hydrogénée une seconde fois afin d'obtenir une fraction totalement saturée, bien que ce ne soit pas le but initialement recherché. Nous avons alors:

$$FB'_{\text{pot}} = \frac{CSH + CSQ + CAQ}{C}$$

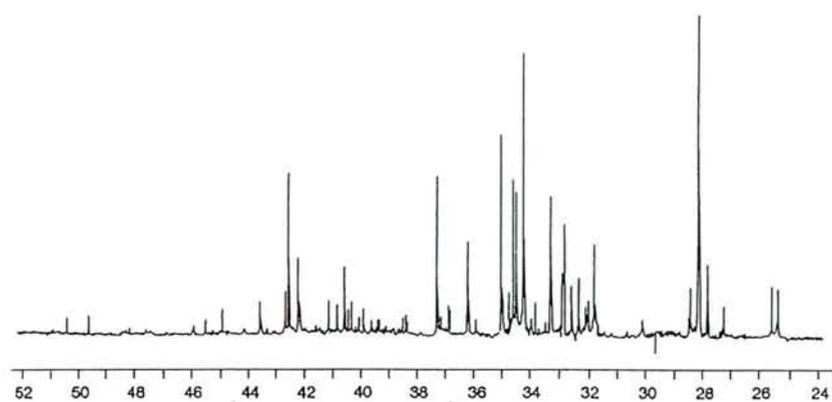
soit
$$FB'_{\text{pot}} \approx \frac{CSH + CAQ}{C} \quad \text{puisque } CSQ \approx 0$$

La valeur trouvée est de 0,156, soit une augmentation assez faible étant donné la petite quantité de composés aromatiques présents dans cette essence.

CH₂



CH



¹³C normal

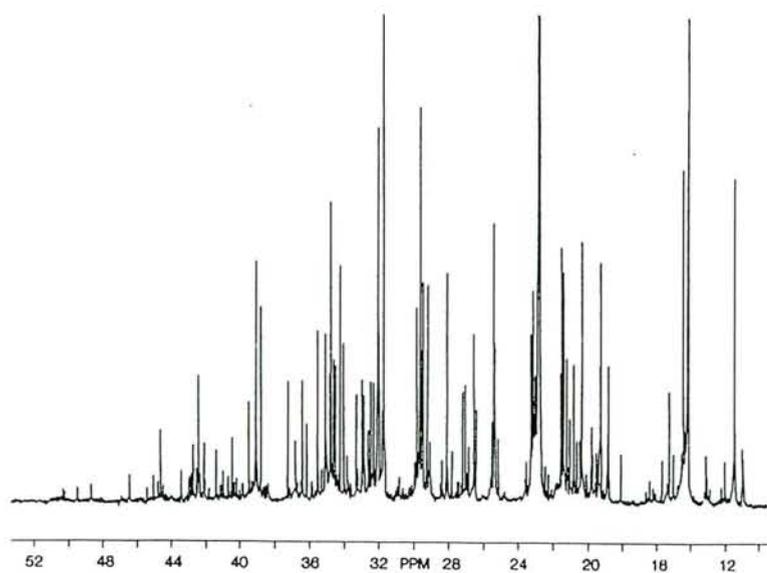


Figure 3.22: Spectre ¹³C quantitatif à 100 MHz et spectres édités de l'essence FCC de coeur hydrogénée (partie aliphatique).

Tableau 3. 17: Pourcentages atomiques des carbones* et paramètres moléculaires moyens de la fraction saturée de l'essence FCC de coeur hydrogénée

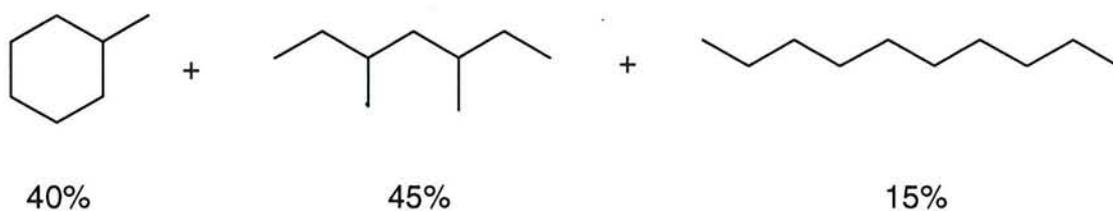
ESSENCE TOTALE		FRACTION AROMATIQUE		FRACTION SATURÉE			
CA	15,45	CA	83,11	Paramètres moléculaires moyens ($\overline{MW}_s = 118,4$)			
CAH	10,16	CAH	54,67	$\overline{BS}_s = 1,28$			
CAQ	5,29	CAQ	28,44	$\overline{NB}_s = \overline{BS}_s$			
CAL	0,21	CAL	1,11	$\overline{NR}_s = 0,358$			
CAN+CAI	0,00	CAN+CAI	0				
CACH ₃	5,08	CACH ₃	27,33				
				expérimentaux calculés			
CS	84,54	CSa	16,89				
CSQ	≈ 0	CSQa	0	CSQs	≈ 0	\overline{CSQ}_s	≈ 0 0
CSH	12,47	CSHa	0	CSHs	15,33	\overline{CSH}_s	1,28 1,30
CH ₂ S	44,16	CH ₂ a	1,11	CH ₂ s	53,99	\overline{CH}_2s	4,52 4,55
CH ₃ S	27,91	CH ₃ a	15,78	CH ₃ s	30,68	\overline{CH}_3s	2,57 2,50

*Ces pourcentages sont calculés par rapport au nombre total de carbones (C), de carbones appartenant aux composés aromatiques (CA + CSa) et aux carbones des produits saturés (CSs) pour respectivement, l'essence totale et les fractions aromatique et saturée.

III. 3 3 3 Modélisation de la fraction saturée

La modélisation de la fraction saturée peut être envisagée car nous avons pu ici aussi calculer sa masse moléculaire moyenne grâce aux résultats de l'analyse C.G.-S.M. ($\overline{MW}_s = 118,4$, tableau 3.17). Pour le détail des calculs, on se reportera à la méthodologie utilisée dans le cas de l'essence du charbon polonais (paragraphe III. 1 3 2). L'application des équations de Netzel et Guffey¹² permet de nouveau d'obtenir le nombre de carbones par molécule moyenne saturée ($\overline{NC}_s = 8,365$). Pour réaliser ce calcul, nous avons aussi procédé à la suppression des valeurs des intégrales correspondant aux carbones des chaînes latérales des composés aromatiques et nous avons utilisé les spectres édités des expériences DEPT (figure 3.22) pour déterminer les pourcentages des différentes espèces de carbones de la fraction

saturée. Le nombre moyen de chaque type de carbone saturé ($\overline{CH_n}$), de sites de branchement ($\overline{BS_s}$), de "branches" ($\overline{NB_s}$) et de cycles saturés ($\overline{NR_s}$) par molécule moyenne ont aussi été déterminés (tableau 3.17). Tous ces paramètres ont permis de dessiner "la molécule moyenne" de cette fraction:



Cette molécule moyenne est composée de trois molécules qui sont dans des proportions comparables à celles déterminées par la chromatographie en phase gazeuse (respectivement 37, 49 et 14 %). Cette formule moyenne est du même type que celle trouvée pour l'essence de charbon (mis à part les proportions) malgré une origine différente.

III. 3 4 Conclusions

Nous avons montré ici que l'analyse d'une essence peut se faire de manière contrôlée à travers ses différents procédés de transformation. Il peut être remarqué que l'hydrogénation des oléfines de cette FCC de coeur n'est pas concluante au regard des facteurs de branchement total et potentiel. En effet les valeurs trouvées pour ces paramètres sont très proches de celles obtenues pour l'essence de charbon polonais. L'accroissement de cet indice reste largement insuffisant pour une utilisation de cette coupe comme carburant (ou additif pour carburant) automobile. Cette coupe hydrogénée (bien qu'étant une fraction assez lourde) a finalement été utilisée comme charge de vapocraquage pour obtenir des essences de type E1/E8 déjà étudiées précédemment donnant ainsi de meilleurs produits finaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

1. D. D. Whitehurst, T. O. Mitchell, M. Farcasiu
"Coal liquefaction. The chemistry and technology of thermal processes", Academic Press (1980)
2. W. Matula, S. Pawlak and J. Swiadrowski
Koks. Smola. Gaz **11-12**, 248 (1988) (en polonais)
3. A. Allerhand and S. R. Maple
Anal. Chem. **59**, 441A (1987) et les références incluses
4. M. R. Bendall and D. T. Pegg
J. Magn. Reson. **53**, 272 (1983)
5. P. Cléon
Thèse de l'Université de Metz, 1984
6. T. Suzuki, M. Itoh, Y. Tagekami and Y. Watanabe
Fuel **61**, 402 (1982)
7. N. Cyr, D. D. McIntyre, G. Toth and O. P. Strausz
Fuel **66**, 1709 (1987)
8. D. J. Cookson, C. L. Rolls and B. E. Smith
Fuel **68**, 788 (1989)
9. S. Gillet, P. Rubini, J. J. Delpuech, J. C. Escalier and P. Valentin
Fuel **60**, 221 (1981)
10. J. J. Delpuech, D. Nicole, J. M. Daubenfeld and J. C. Boubel
Fuel **64**, 325 (1985)
11. J. J. Delpuech, D. Nicole, M. Le Roux, P. Chiche and S. Prégermain
Fuel **65**, 1600 (1986)
12. D. A. Netzel and F. D. Guffey
Energy & Fuels **3**, 455 (1989)
13. J. Mühl and V. Srica
Fuel **66**, 1146 (1987)
14. J. Mühl, V. Srica and M. Jednacak
Fuel **68**, 201 (1989)
15. R. Foster and C. A. Fyfe
Trans Faraday Soc. **61** 1626 (1965)
16. M. W. Hanna and A. L. Ashbaugh
J. Phys. Chem. **68**, 811 (1964)
17. N. F. Chamberlain
"The practice of N.M.R. spectroscopy (with spectra structure correlation for Hydrogen-1)", Plenum press New York and London (1974)

18. M. Le Roux
Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Nancy I (1983)
19. T. Laurens
Thèse de l'Université de Nancy I (1991)
20. D. R. Anderson et T. H. Koch
J. Org. Chem. **43**, 2726 (1978)
21. W. Verboom, G. W. Visser et D. N. Reinhoudt
Synthesis communications 807 (1981)
22. P. A. Couperus, A. D. H. Clague et J. P. C. M. van Dongen
Org. Magn. Reson. **8**, 426 (1976)
23. H. O. Kalinowski, S. Berger et S. Braun
"Carbon-13 NMR spectroscopy", chapitre 3, John Wiley and sons (1988)
24. A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden et D. M. Rackam
Chem. Rev. **73**, 553 (1973)
25. A. Damska et A. Janowski
Org. Magn. Reson. **13**, 122 (1980)
26. W. B. Smith
Org. Magn. Reson. **17**, 124 (1981)
27. R. B. Williams
ASTM Spectrosc. Techn. Publ. **224**, 168 (1968)
28. J. G. Speight
"The chemistry and technology of petroleum", M. Dekker, Inc. New York and Basel (1980)

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA METHODE D'ANALYSE AUTOMATIQUE PAR R.M.N. ^{13}C AUX POLYMERES ACRYLIQUES

IV. 1 Introduction

IV. 1 1 Généralités sur les polymères organiques

Un polymère est composé de macromolécules caractérisées par l'enchaînement de petites unités moléculaires (ou monomères) reliées entre elles par des liaisons covalentes. Les polymères se trouvent à l'état naturel (protéines, cellulose, amidon, caoutchouc...) ou peuvent être synthétisés par l'Homme pour former des matières plastiques (comme le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle (PVC), le polystyrène *etc.*), des peintures et vernis, des colles ainsi que des matières composites.

IV. 1 1 1 Les différents types de polymérisation

On distingue essentiellement deux types de réaction: celles qui se produisent par un mécanisme dit "par étapes" et celles qui sont propagées par un mécanisme "en chaîne"¹.

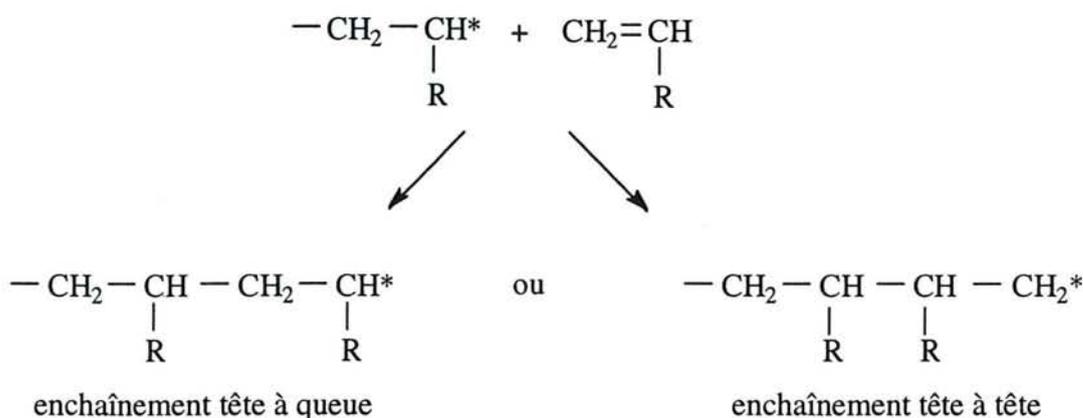
- Les premières d'entre elles ou polycondensations sont réalisées à partir de réactions "classiques" de la chimie organique (par exemple l'estérification) et nécessitent que le(s) monomère(s) possède(nt) au moins deux fonctions réactives. Une illustration de ce type de réaction est la polymérisation de l'acide adipique ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$) et de l'éthylène glycol ($\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$). Le polymère résultant se forme donc par condensations successives des molécules de monomères bifonctionnelles. C'est une réaction dite lente et le groupement de bout de chaîne conserve sa réactivité.

• Les réactions de polymérisation en chaîne font intervenir des centres actifs très réactifs présents en faible quantité. Les réactions se font très rapidement selon le mécanisme classique en trois étapes rappelé ci-dessous:

1. Initiation: $R \rightarrow R^*$ Activation du centre actif (R) ou initiateur de la réaction par voie ionique ou radicalaire.
 $R^* + M \rightarrow R-M^*$ Addition de l'initiateur sur un monomère (M) et activation de celui-ci.
2. Propagation: $R-M^* + M \rightarrow R-M-M^*$ Etape très rapide de passage du
 $R-(M)_n-M^* + M \rightarrow R-(M)_{n+1}-M^*$ monomère au polymère
3. Terminaison: Etape au cours de laquelle le site réactif est détruit (par recombinaison ou dismutation pour les polymérisations radicalaires, avec le catalyseur d'initiation... pour les ioniques). On désactive ainsi la chaîne en croissance. Ce processus est aléatoire, on obtient donc un polymère avec plusieurs longueurs de chaînes.

Remarque: il est possible de trouver des conditions opératoires pour lesquelles il n'y a pas de terminaison possible entre unités anioniques; s'il n'y a pas d'impuretés dans le milieu, il reste en bout de chaîne une charge négative. Si on remet du monomère, la polymérisation repart: on parle alors de polymérisation vivante.

Dans ce type de polymérisation, on obtient des polymères beaucoup plus longs (1000 à 10000 unités environ) que dans le cas des polycondensats (où le nombre d'unités ne dépasse guère 300 par macromolécule). Dans le cas de la polymérisation par étape de composés vinyliques du type $CH_2=CHR$, il y a plusieurs possibilités d'enchaînement des monomères pendant l'étape de propagation. En effet, si on considère le schéma suivant:



on remarque qu'une isomérisation peut se manifester suivant le sens d'addition des monomères. Si on prend en compte les trois facteurs suivants:

- la stabilisation par résonance des entités réactives formées,
- l'effet stérique,
- la polarité,

on s'aperçoit que l'addition tête-à-queue est dans la majorité des cas favorisée² (la réaction est alors régiosélective). C'est une hypothèse que nous ferons dans toute la suite de notre travail sur les polymères acryliques.

IV. 1 1 2 Les différents procédés de polymérisation

Nous nous limiterons ici aux procédés de polymérisation impliquant un mécanisme en chaîne (les plus répandus). Ces réactions de polymérisation sont très exothermiques. La maîtrise et le transfert de la quantité de chaleur dégagée par la réaction sont des aspects de la polymérisation à examiner avec soin, notamment dans les procédés industriels où la quantité de produits réagissants est grande. Les techniques de polymérisation diffèrent essentiellement par le mode d'absorption et de transfert de la chaleur de réaction. Les principaux modes de polymérisation sont donc^{1,3}:

- La polymérisation en masse:

L'initiateur est directement additionné au monomère. La réaction étant très exothermique, il faut contrôler sévèrement la température du réacteur. Si le polymère est soluble dans le monomère, on observe une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel (un exemple est l'obtention de sirops de copolymères acryliques pour les peintures routières). Si le polymère y est insoluble (comme le polyacrylonitrile ou le polyméthacrylate de méthyle qui forme un verre acrylique), les macromolécules précipitent mais la polymérisation continue.

- La polymérisation en solution:

L'ajout d'un solvant du monomère (et éventuellement du polymère) permet de mieux diluer et évacuer la chaleur de polymérisation. A partir d'un certain poids moléculaire, il y a souvent précipitation des macromolécules qui sont encore gonflées de monomères et d'oligomères intermédiaires. La polymérisation peut ainsi se poursuivre dans le précipité. A la

fin de la réaction, on filtre et sèche sauf si la solution est directement utilisable (comme c'est le cas des colles pour les solvants organiques et des encres et hydrogels pour l'eau).

- La polymérisation en suspension:

Cette technique, ainsi que la suivante, est beaucoup utilisée pour les polymérisations radicalaires. Le monomère est dispersé dans un liquide (souvent l'eau) qui n'est ni solvant du monomère ni solvant du polymère. Le mélange réactionnel (composé d'environ 10 à 25 % de monomère) est soumis à une vive agitation mécanique, il y a alors formation d'une suspension de gouttelettes de monomère. L'addition d'un amorceur soluble dans le monomère uniquement permet une polymérisation en masse à l'intérieur de chaque gouttelette de monomère (alors que si l'initiateur n'est soluble que dans le diluant, la réaction ne se développe qu'à l'interface monomère/diluant). Le milieu liquide diluant permet essentiellement une évacuation aisée de la chaleur. A la fin de la réaction, on récupère le polymère sous forme de perles qui peuvent être retraitées par la suite (elles sont soit dissoutes dans un solvant pour être filées, soit fondues pour donner des joncs, des plaques ou être moulées).

- La polymérisation en émulsion:

On ajoute dans de l'eau un tensioactif formant des micelles puis on introduit dans cette suspension le monomère hydrophobe qui tend donc à se rassembler dans chaque micelle qui augmente alors de volume. Cependant, le monomère est toujours en trop grande quantité pour qu'il puisse être complètement occlus dans les micelles, l'excès se retrouve sous forme de gouttelettes entourées par des molécules de tensioactif. En simplifiant les mécanismes, on peut dire que l'initiateur utilisé est soluble dans l'eau et les radicaux libres se forment dans la phase aqueuse. Les micelles présentant une surface de contact avec l'eau beaucoup plus grande que les gouttelettes, capturent les radicaux libres issus de la phase aqueuse et la polymérisation est amorcée dans la micelle. Les monomères consommés sont renouvelés par une rapide diffusion des monomères des gouttelettes vers les micelles dont le volume croît. La conversion se poursuit jusqu'à disparition complète des monomères dans les micelles. Les macromolécules en croissance sont isolées les unes des autres et la probabilité de terminaison précoce des chaînes est faible. Il en résulte que la vitesse et le degré de polymérisation sont

élevés. Cette méthode présente cependant le désavantage d'une séparation difficile du polymère obtenu et du milieu réactionnel.

IV. 1 1 3 Classification des polymères synthétiques

On peut en effet distinguer plusieurs types de polymères suivant que l'on considère leur(s) unité(s) structurale(s) de base, leur structure macromoléculaire ou leur comportement thermique.

- Classification basée sur la structure chimique du (ou des) monomère(s):

En effet, suivant le monomère que l'on va employer on obtiendra un polymère avec des propriétés physiques et chimiques bien caractérisées. On distingue alors les polyoléfines, les polyacrylates, les polyesters, les polyimides...

- Classification basée sur leur structure de chaîne⁴:

On distingue les polymères à chaînes linéaires (comme le polyéthylène basse densité et les autres polymères vinyliques) et les polymères branchés (comme c'est le cas du polyéthylène haute densité). Ces deux types de polymères sont généralement solubles dans les solvants organiques classiques. L'augmentation de la ramification peut cependant conduire à des structures bidimensionnelles (mica, kératine que nous ne savons pas synthétiser) et/ou tridimensionnelles par réticulation (c'est le cas des polyuréthanes et résines époxy par exemple) qui sont cette fois insolubles dans ces mêmes solvants.

- Classification basée sur leur composition en unités structurales⁴:

On appelle homopolymère, un polymère constitué d'un seul type de monomères enchaînés (par exemple le fluorure de polyvinyle, le polyméthacrylate de méthyle ou PMAM...). Les polymères constitués de différentes unités structurales (ou comonomères) sont appelés copolymères (exemple: le copolymère styrène - acrylonitrile).

- Classification basée sur leur comportement thermique⁵:

Les polymères qui se ramollissent lorsqu'on les chauffe au dessus d'une certaine température et qui redeviennent solides en dessous en un phénomène réversible sont des matières thermoplastiques. Par chauffage, on peut donc changer leur forme indéfiniment (par

moulage). Quelques exemples: les polymères vinyliques tels le polystyrène, les polymères acryliques (PMAM, polyacrylonitrile, le copolymère styrène - PMAM...), les polymères oléfiniques (polyéthylène), cellulosiques et les polyamides sont des matières thermoplastiques. Les polymères thermodurcissables sont des produits qui, sous l'action de la chaleur, durcissent pour atteindre un état solide conservé définitivement. On peut nommer dans cette catégorie des produits de polycondensation (voir ci-dessus) comme le polymère résultant de la réaction entre le formol et le phénol qui forme un réseau tridimensionnel. On peut enfin citer les polymères thermostables comme c'est le cas de certains polyimides qui protègent les capsules spatiales (sous de fortes températures ils se dégradent pour former des couches graphitiques isolantes): de manière générale, ce sont des polymères linéaires contenant des noyaux benzéniques que l'on ne peut faire fondre.

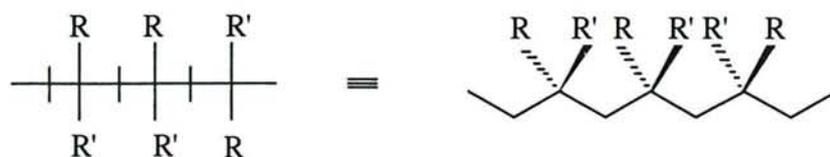
La liste des différentes catégories de polymères citée ci-dessus n'est pas exhaustive et on peut en envisager d'autres (classification des polymères selon leur comportement mécanique...).

IV. 1 1 4 Stéréochimie des polymères / Séquences configurationnelles dans les polymères vinyliques

La polymérisation d'un composé vinylique $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{R}']$ conduit à la création de centres asymétriques (C^*). En supposant un enchaînement purement tête-à-queue, on a effectivement:



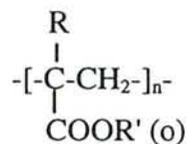
Si on représente le polymère de telle façon que la chaîne carbonée soit dans un plan, les substituants se trouvent de part et d'autre de ce plan à cause de la géométrie spatiale du carbone tétravalent [voir figure 4.1(a) dans le cas du polyméthacrylate de méthyle (PMAM)]. Une autre présentation, plane, couramment utilisée est une projection de Fischer avec les conventions inhabituelles suivantes⁶:



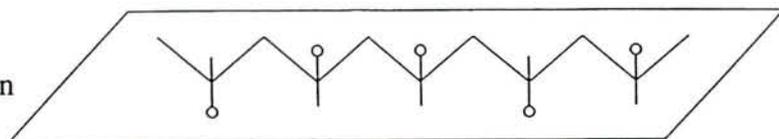
Dans la majorité des cas, les macromolécules linéaires peuvent être considérées comme non chirales. Seules les relations diastéréoisomériques à l'intérieur de la molécule sont intéressantes. Natta et Danusso⁷ ont défini une nomenclature pour décrire les différentes configurations de ces polymères vinyliques: une chaîne polymérique ne contenant que des carbones asymétriques de configuration absolue R ou S est appelée isotactique [figure 4.1(b)]; une chaîne alternant des carbones asymétriques R et S est appelée syndiotactique [figure 4.1(c)]. L'adjectif atactique a été ajouté pour qualifier un polymère ne présentant pas de régularité stérique [figure 4.1(d)].

Pour décrire les configurations relatives des chaînes de longueurs différentes, Bovey et coll.⁸⁻¹¹ définissent le mot de diade pour décrire un segment de polymère comprenant deux unités monomériques homologues successives. Si, d'après la représentation plane, les groupements R (ou R') se situent du même côté par rapport à la chaîne "principale" du polymère, la diade est dite méso (ou *m*). Si les substituants se trouvent de côtés différents, la diade est cette fois racémique (ou *r*, figure 4.2). Un polymère idéalement isotactique ne contient donc que des diades méso (...*mmmmmm*...) et un polymère idéalement syndiotactique uniquement des diades racémiques (...*rrrrrrrr*...).

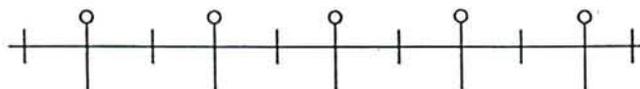
Les séquences contenant trois centres de stéréoisomérisation sont appelées triades et résultent de la succession de deux diades: elles sont donc indiquées par *mm*, *mr*, *rm* et *rr*. Dans les polymères vinyliques et du point de vue de l'observation R.M.N., les triades *mr* et *rm* sont indiscernables (on les note aussi $\overline{mr} = \overline{rm} = mr + rm$) ce qui réduit les triades observables au nombre de trois. Les termes d'isotactique (ou *i*) pour *mm*, d'hétérotactique (ou *h*) pour *mr* et *rm*, ainsi que de syndiotactique (ou *s*) pour *rr* sont aussi proposés¹². Les séquences plus longues sont appelées tétrades, pentades, hexades, heptades... (figure 4.2, annexe 2).



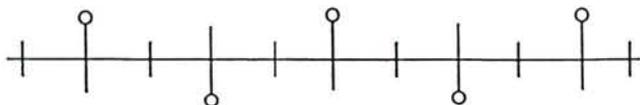
(a) plan d'observation



(b) isotactique



(c) syndiotactique



(d) atactique

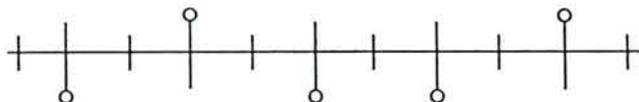


Figure 4.1: Nomenclature utilisée pour les différents types d'homopolymères acryliques sur la base des configurations des carbones asymétriques.

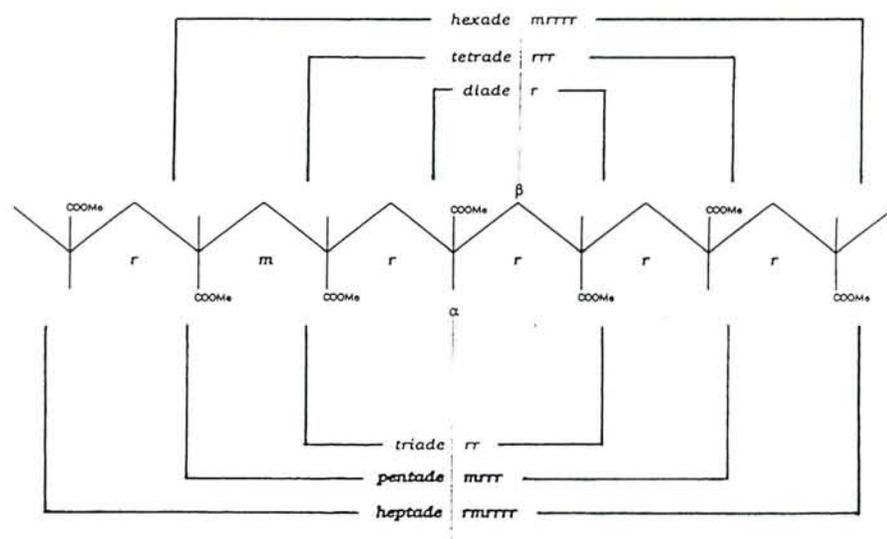


Figure 4.2: Exemples de séquences de configuration sur le polyméthacrylate de méthyle (PMAM).

La distribution des configurations m et r est dénommé sous le terme général de tacticité. On désigne par microtacticité le terme décrivant les phénomènes de tacticité observables sur de petits segments de chaîne.

IV. 1 1 5 Aspect quantitatif du concept de microtacticité

A partir de la cinétique de réaction et des hypothèses de mécanisme, il est possible de développer des schémas probabilistes dont les résultats peuvent être comparés avec les concentrations des différentes stéréoséquences (diades, tétrades...). Il existe deux types de relations:

- Des relations quantitatives nécessaires définies par Frisch et al.⁹ qui sont de caractère très général (puisque basées sur des notions de statistiques élémentaires) et qui décrivent des considérations de stoechiométrie et de continuité de chaîne (tableau 4.1). Elles servent à tester les données expérimentales quantitatives et qualitatives.

- Des relations dépendant du type de distribution et donc du mécanisme de polymérisation présumé¹³:

- * Si la probabilité $P(m)$ de former une diade méso lorsqu'on additionne un monomère (de la même façon $P(r)$ pour une diade racémique) est indépendante de la (ou des) configuration(s) précédente(s), la distribution des diades peut être exprimée en fonction du seul paramètre $P(m)$ (puisque $P(r) = P(m) - 1$) et la génération de la chaîne est décrite par la statistique dite de Bernoulli. La probabilité de formation de la triade mm est alors $P(m)^2$ et celle de \overline{mr} est $2P(m)P(r)$ (puisque rm et mr sont indiscernables). Les probabilités de formation des triades aux pentades selon la statistique de Bernoulli sont données dans le tableau 4.2.

- * Si la probabilité de configuration de la diade nouvellement formée dépend de la nature de la diade précédente, la distribution suit la statistique de Markov de premier ordre. On introduit alors les probabilités conditionnelles avec:

Tableau 4. 1: Quelques relations nécessaires entre les séquences stoechiométriques

Type de séquences	Relations entre les séquences
Diade	$P(m) + P(r) = 1$
Triade	$P(mm) + P(\overline{mr}) + P(rr) = 1$
Diade-triade	$P(m) = P(mm) + 1/2 P(\overline{mr})^*$ $P(r) = P(rr) + 1/2 P(\overline{mr})$
Triade-Tétrade	$P(mm) = P(mmm) + 1/2 P(\overline{mmr})$ $P(\overline{mr}) = P(\overline{mmr}) + 2 P(\overline{rmm}) = P(\overline{mrr}) + 2 P(mrm)$ $P(rr) = P(rrr) + 1/2 P(\overline{mrr})$
Tétrade-tétrade	$P(\overline{mmr}) + P(\overline{mrr}) + P(\overline{mrr}) + P(rrr) = 1$ $P(\overline{mmr}) + 2 P(\overline{rmm}) = 2 P(mrm) + P(\overline{mrr})$
Pentade-pentade	$\sum P(\text{pentades}) = 1$ $P(\overline{mmmr}) + 2 P(\overline{rmmr}) = P(\overline{mmrm}) + P(\overline{mmrr})$ $P(\overline{mrrr}) + 2 P(\overline{mrrm}) = P(\overline{rrmr}) + P(\overline{mmrr})$
Tétrade-pentade	$P(\overline{mmr}) = P(\overline{mmmm}) + 1/2 P(\overline{mmmr})$ $P(\overline{mrr}) = P(\overline{mmmr}) + 2 P(\overline{rmmr}) = P(\overline{mmrm}) + P(\overline{mmrr})$ $P(\overline{rmm}) = 1/2 P(\overline{mrrm}) + 1/2 P(\overline{rrmm})$ $P(mrm) = 1/2 P(\overline{mrrm}) + 1/2 P(\overline{mmrm})$ $P(\overline{mrr}) = 2 P(\overline{mrrm}) + P(\overline{mrrr}) = P(\overline{mmrr}) + P(\overline{rrmr})$ $P(\overline{rrr}) = P(\overline{rrrr}) + 1/2 P(\overline{mrrr})$

* En effet on a: $P(m) = P(mm) + P(rm) = P(mm) + P(mr)$ d'où $P(rm) = P(mr)$ et $P(mr) = 1/2 P(\overline{mr})$

$$P(r/m) = \frac{P(rm)}{P(r)}$$

où $P(r/m)$ représente la probabilité qu'un groupement m suive une disposition r (parfois aussi notée P_{rm}).

De la même façon, on définit la probabilité conditionnelle $P(m/r)$. On peut ainsi calculer les distributions de séquences plus longues dans le polymère (tableau 4.2). Le nombre de paramètres indépendants nécessaires à la détermination des distributions est cette fois égal à trois [si on ajoute $P(m)$] puisque la condition de normation est:

Tableau 4. 2: Distribution des séquences des polymères vinyliques suivant les lois statistiques de Bernoulli et de Markov de premier ordre

Séquences		Probabilités selon Bernoulli	Probabilités selon Markov de premier ordre
Diades	<i>m</i>	$P(m)$	$P(m)$
	<i>r</i>	$P(r) = 1 - P(m)$	$P(r) = 1 - P(m)$
Triades	\overline{mm} (<i>i</i>)	$P(m)^2$	$P(m) P(m/m)$
	\overline{rm} (<i>h</i>)	$2 P(m) [1 - P(m)]$	$2 P(r) P(r/m)$
	\overline{rr} (<i>s</i>)	$[1 - P(m)]^2$	$P(r) P(r/r)$
Tétrades	\overline{mmm}	$P(m)^3$	$P(m) P(m/m)^2$
	\overline{mmr}	$2 P(m)^2 [1 - P(m)]$	$2 P(m) P(m/m) P(m/r)$
	\overline{rmr}	$P(m) [1 - P(m)]^2$	$P(r) P(r/m) P(m/r)$
	\overline{mrm}	$P(m)^2 [1 - P(m)]$	$P(m) P(m/r) P(r/m)$
	\overline{rrm}	$2 P(m) [1 - P(m)]^2$	$2 P(r) P(r/r) P(r/m)$
	\overline{rrr}	$[1 - P(m)]^3$	$P(r) P(r/r)^2$
Pentades	\overline{mmmm}	$P(m)^4$	$P(m) P(m/m)^3$
	\overline{mmmr}	$2 P(m)^3 [1 - P(m)]$	$2 P(m) P(m/m)^2 P(m/r)$
	\overline{rmmr}	$P(m)^2 [1 - P(m)]^2$	$P(r) P(r/m) P(m/m) P(m/r)$
	\overline{mmrm}	$2 P(m)^3 [1 - P(m)]$	$2 P(m) P(m/m) P(m/r) P(r/m)$
	\overline{mmrr}	$2 P(m)^2 [1 - P(m)]^2$	$2 P(m) P(m/m) P(m/r) P(r/r)$
	\overline{rmmr}	$2 P(m)^2 [1 - P(m)]^2$	$2 P(r) P(r/m)^2 P(m/r)$
	\overline{rmrr}	$2 P(m) [1 - P(m)]^3$	$2 P(r) P(r/m) P(m/r) P(r/r)$
	\overline{mrrm}	$P(m)^2 [1 - P(m)]^2$	$P(m) P(m/r) P(r/r) P(r/m)$
	\overline{rrrm}	$2 P(m) [1 - P(m)]^3$	$2 P(r) P(r/r)^2 P(r/m)$
	\overline{rrrr}	$[1 - P(m)]^4$	$P(r) P(r/r)^3$

$$\begin{cases} P(m/m) + P(m/r) = 1 \\ P(r/r) + P(r/m) = 1 \end{cases}$$

Remarque: On peut considérer la statistique de Bernoulli décrite précédemment comme une loi de Markov à l'ordre zéro.

* Dans le cas où la probabilité de configuration du dernier monomère additionné dépend de la triade de bout de chaîne, la distribution est alors décrite par la statistique de Markov de deuxième ordre et on a pour la pentade *mrrm*:

$$P(mrrm) = P(mrr) \times P(mrr/m)$$

$$P(mrrm) = P(mrr) \times P(rr/m) \quad (\text{puisque c'est uniquement la dernière triade qui est déterminante})$$

$$P(mrrm) = P(mr) \times P(mr/r) \times P(rr/m)$$

Toutes les séquences de configuration sont alors décrites par les quatre probabilités conditionnelles indépendantes suivantes: $P(rr/r)$, $P(rm/r)$, $P(mr/r)$ et $P(mm/r)$ (les autres probabilités conditionnelles du même ordre sont déduites de la condition de normation). Il faut donc pouvoir déterminer quatre paramètres indépendants pour décrire un système régi par cette loi statistique.

* Compte tenu de ce qui vient d'être rappelé à propos des deux statistiques de détermination de séquences: si on considère uniquement les diades, les deux modèles décrivent généralement assez bien les données expérimentales. Par contre au niveau des triades, le modèle de Bernoulli peut être vérifié ou rejeté. Au niveau des tétrades, on confirme ou non la validité de la statistique de Markov de premier ordre *etc...*

* Un autre modèle statistique décrit par Coleman et Fox^{14,15} a été proposé dans le cas où la chaîne de polymère n'est pas décrite par le modèle de Markov. L'hypothèse qu'une chaîne polymérique en croissance a deux états réactifs dans l'équilibre dynamique capables d'additionner un monomère a été émise. Chacun de ces deux états impose sa propre stéréochimie. A partir de ce postulat, les probabilités des séquences stéréochimiques peuvent être calculées. Ce modèle statistique, assez complexe dans ses calculs, reste toutefois très peu utilisé, les polymères acryliques étant dans la quasi-totalité des cas bien décrits par la statistique de Markov.

IV. 1 1 6 Distribution des unités de monomères et de configuration dans les copolymères: microstructure des copolymères

Nous venons de voir que les homopolymères vinyliques peuvent être décrits par les deux diades méso (m) et racémique (r). De la même façon, il est possible de décrire les copolymères comme une séquence de deux unités monomériques (A et B par exemple) et une séquence partielle de copolymère peut s'écrire: ...ABBBABAAB... Dans les copolymères

vinyliques linéaires, les séquences de comonomères sont soit distribuées de façon aléatoire (comme ci-dessus), soit alternée (...ABABABABA...) ou encore en blocs de comonomères (...AAAAABBBBBAAAAABBBB...).

Remarque: On peut citer ici des copolymères branchés particuliers que l'on appelle aussi copolymères greffés. En effet, ils sont composés d'une chaîne linéaire principale (formée à partir d'un seul monomère) sur laquelle on greffe d'autres chaînes plus courtes formées par un autre monomère.

Par une simple extension à la notation précédente (c'est-à-dire A et B), on peut ajouter les phénomènes configurationnels en ajoutant en indice les notations r et m. Par exemple: ...A_mB_rB_rB_mA_rB_m...

On observe cependant trois cas de dégénérescence: en effet, l'analyse est réduite à la détermination de la distribution des deux monomères A et B si les monomères A et B ne conduisent pas à l'isomérisation de configuration ou si cette isomérisation existe mais les effets anisotropiques sont trop faibles pour être observés. Le formalisme employé dans le cas des homopolymères est directement applicable en remplaçant simplement m et r par A et B. Enfin, si l'isomérisation configurationnelle n'est présente que pour un seul des deux comonomères (B par exemple), un segment s'écrit alors: ...A_rB_rB_rA_rA_rB...

Dans le cas général de deux monomères présentant une asymétrie après leur polymérisation, il faut ajouter à la détermination de la séquence de distribution des deux monomères les différentes stéréoisomérisations possibles pour une même séquence de comonomères (tableau 4.3).

Notons bien que statistiquement par exemple:
$$\begin{cases} P(A_m B) \neq P(B_m A) \\ P(A_m A_r B) \neq P(B_r A_m A) \end{cases}$$

mais que:
$$\begin{cases} P(\overline{B_m A}) = P(\overline{A_m B}) = P(A_m B) + P(B_m A) \\ P(\overline{B_r A_m A}) = P(\overline{A_m A_r B}) = P(A_m A_r B) + P(B_r A_m A) \end{cases}$$

Le nombre des n-ades observables augmente alors considérablement. En effet, si on prend le cas des tétrades, il y en a 72 à considérer pour les copolymères contre seulement 6 pour les homopolymères.

Tableau 4. 3: Séquences configurationnelles des copolymères: diades et triades observables

Diades	AA	\overline{AB}	BB
<i>m</i>			
<i>r</i>			
Triades	AAA	\overline{AAB}	BAB
<i>mm</i>			
\overline{mr}			
<i>rr</i>			
plus 10 autres triades avec • et o inversés			

Comme pour les homopolymères:

* Si l'addition de chaque comonomère ne dépend pas du monomère de bout de chaîne, les relations définies pour la microtacticité des homopolymères dans le cadre de la statistique de Bernoulli s'appliquent en remplaçant *m* et *r* par A et B. De même, si la configuration de chaque comonomère additionné à la chaîne en croissance est indépendante de la nature du bout de chaîne, la statistique de Bernoulli décrit correctement le système. On détermine alors les paramètres d'isotacticité (σ_{AA} et σ_{BB}) qui sont respectivement les probabilités de formation d'une diade méso entre les deux

monomères AA et BB) et de coisotacticité (σ_{AB} et σ_{BA} qui sont cette fois les probabilités respectives de formation d'une diade méso entre AB et BA)¹⁶.

* Si la nature de l'addition de chaque monomère dépend de la nature et de la configuration du monomère de bout de chaîne, les séquences statistiques sont décrites par les deux paramètres $P(A/B)$ et $P(B/A)$ pour les séquences de composition d'une part, et par les quatre paramètres tenant compte de la stéréochimie de l'addition: $\sigma_{A/A}$, $\sigma_{A/B}$, $\sigma_{B/A}$ et $\sigma_{B/B}$ d'autre part comme dans le cas de la loi de Markov de premier ordre définie pour les homopolymères [et dont les définitions sont analogues à celles déjà données pour $P(r/m)$].

* Il est évident que si, par exemple, la nature du monomère additionné dépend du type de monomère de bout de chaîne mais que la configuration de la diade nouvellement formée ne dépend pas de celle du bout de chaîne, on mélange alors les deux statistiques en appliquant ici la loi de Markov de premier ordre pour les séquences de composition et la loi de Bernoulli pour les séquences de configuration puisque les relations globales de probabilités sont le produit de la probabilité d'addition d'un monomère donné avec la probabilité de configuration des deux derniers monomères additionnés.

* L'éventuelle utilisation d'ordres plus élevés de cette même loi de Markov se révèle très vite complexe au niveau des calculs de probabilités par l'augmentation très rapide du nombre des paramètres indépendants nécessaires.

Remarque: Pour des raisons de lourdeur excessive dans le texte nous avons volontairement choisi de ne pas développer plus ici ces notions de statistique de polymérisation sur les copolymères. Le lecteur intéressé peut se référer à l'annexe 4 pour une étude plus détaillée des statistiques de détermination de leur microstructure.

IV. 1 2 Le cas particulier des polymères acryliques.

IV. 1 2 1 Importance industrielle et économique

Avant 1940, l'impact industriel et économique des polymères de synthèse était très limité. Il fallut attendre 1945 pour franchir le cap du million de tonnes de production

mondiale annuelle. Depuis, il y a eu une explosion du développement industriel des polymères et la production est aujourd'hui environ cent fois plus importante qu'en 1945 grâce au nombre presque illimité de leurs applications, aussi bien dans la vie de tous les jours que dans les domaines de pointe.

Parmi toute la production de matières plastiques et caoutchoucs en France en 1992, la production acrylique se situe après le polychlorure de vinyle, le polyéthylène basse densité, le polypropylène qui sont produits dans des proportions quasiment identiques (soit environ 21% chacun) et le polystyrène (10%). Sa production annuelle est d'environ 130 000 tonnes par an, soit 2,6% de la production totale de matières plastiques et caoutchoucs en France (source: Informations Chimie 1992/93).

Pour de multiples raisons (disponibilité des matières premières, complexité des procédés de fabrication...), il n'y a qu'environ 20 monomères acryliques qui sont significatifs au point de vue industriel. Sur près de six millions de tonnes de polymères acryliques produits dans le monde, la moitié concerne l'acrylonitrile; 20% le méthacrylate de méthyle; le reste étant principalement constitué de l'acide acrylique et des acrylates d'éthyle, de butyle et d'éthyl-2-hexyle. D'autres acrylates d'alcool à chaîne plus longue, plus ramifiée, fonctionnalisée ou comportant un atome de fluor ou de chlore sont en développement (pour une utilisation comme flocculants ou diluants réactifs)³.

IV. 1 2 2 Caractéristiques des polymères acryliques

Le domaine d'application des polymères acryliques est vaste et nous ne pouvons pas citer ici toutes les possibilités qu'offrent ces composés. Néanmoins, les monomères acryliques sont d'un grand intérêt car ils sont réactifs: les initiateurs utilisables sont variés (U.V., électrons...), les différents processus de polymérisation décrits ci-avant sont applicables. Ces vingt monomères (polymérisables entre eux) constituent une gamme avec laquelle on peut faire varier les propriétés des homopolymères et copolymères de façon continue.

Certains paramètres sont déterminants lors du choix du monomère que l'on va utiliser pour synthétiser un polymère ayant des caractéristiques bien déterminées: le plus important

d'entre eux est la température de transition vitreuse (T_V); d'autres critères comme la résistance aux solvants, aux rayonnements U.V. permettent ensuite d'affiner les choix. La température de transition vitreuse est une température caractéristique de chaque polymère à laquelle on observe de grandes modifications des propriétés physiques de ce polymère³. En effet, à des températures inférieures à T_V le polymère acrylique est dur, vitreux et souvent cassant; aux températures supérieures à T_V , ce même polymère devient plastique ou élastique (voire un liquide visqueux). Les polymères durs et vitreux à température ambiante ont des T_V supérieures à 50°C (c'est le cas du PMAM et de l'acrylonitrile); les polymères durs mais encore thermoplastiques sont souvent des copolymères dont la T_V est comprise entre 15 et 30°C (comme pour les polymères composant les peintures à séchage à l'air). Les polymères plastifiants internes ont une T_V variant de 0 à 20°C (ils amènent des propriétés de souplesse et de plasticité aux composés dans lesquels ils sont incorporés). Enfin les polymères souples mais non collants (servant par exemple au finissage du cuir) sont des homo- et copolymères dont la température de transition vitreuse est comprise entre -25 et -15°C (Ce sont par exemple des polymères comme l'acrylate d'éthyle ou le copolymère méthacrylate de méthyle - acrylate de butyle). La température de transition vitreuse est donc une donnée très importante et est aussi une limite d'utilisation pratique des polymères. Ce paramètre est lié aux mouvements des segments de chaînes macromoléculaires: plus les interactions entre les macromolécules sont fortes et plus leur rigidité est grande, plus la température de transition vitreuse est élevée. La structure chimique du polymère est donc importante. En effet, si on considère en premier lieu la nature des groupes latéraux et compte tenu de ce qui vient d'être rappelé¹:

- La substitution de groupements latéraux non polaires par des groupes polaires de même dimension augmente la T_V .

- Si les groupes latéraux sont rigides et volumineux (comme les noyaux benzéniques), la T_V est élevée. Le simple ajout d'un groupement méthyle latéral rend la rotation plus difficile et la température de transition vitreuse est augmentée. Ainsi, on observe une différence significative de dureté entre les polyacrylates et les polyméthacrylates d'alkyle¹⁷.

L'addition de carbones dans la chaîne alkoxy rend celle-ci plus flexible et la T_V baisse (ceci est valable quelque soit le type de polymère: acrylique ou méthacrylique).

- La stéréorégularité des polymères se révèle aussi importante: ainsi on a pu remarquer que la température de transition vitreuse est plus basse pour le PMAM isotactique que pour les PMAM syndio- et atactique¹⁸.

- De même, un polymère de poids moléculaire relativement faible et/ou une augmentation de la ramification de celui-ci donne une flexibilité plus grande et tend à baisser sa T_V , alors qu'un polymère réticulé a une T_V très élevée.

- Enfin, la copolymérisation permet de modifier la température de transition vitreuse: pour les polymères statistiques (copolymérisation aléatoire), on observe une T_V intermédiaire comprise entre celles des homopolymères correspondants. Ainsi dans le cas des copolymères méthacrylate de méthyle - méthacrylate d'éthyle isotactiques, la température de transition vitreuse baisse avec l'augmentation du pourcentage de méthacrylate d'éthyle¹⁹. Il est alors facile de contrôler cette température de transition vitreuse en ajustant les proportions de chaque comonomère. Comme pour les homopolymères la T_V dépend aussi de la tacticité du copolymère et on observe pour le copolymère isotactique précédent une température de transition vitreuse inférieure à celle de ce même copolymère syndiotactique, d'où une possibilité supplémentaire de contrôle de cette température. Pour les polymères séquencés ou greffés, il y a deux T_V très proches de celles des homopolymères initiaux.

Nous venons de voir de façon détaillée la plus frappante des modifications physiques des polymères (puisque elle est visible à l'oeil nu), mais on peut noter aussi que certaines propriétés chimiques du polymère peuvent se trouver modifiées à cause de la tacticité de celui-ci. Par exemple, la réaction d'anhydrisation (avec perte d'une molécule d'eau) du polyacide acrylique est dépendante de la proximité des groupements acides carboxyliques dans la chaîne et donc de la tacticité de celui-ci.

D'autres facteurs comme le mode de polymérisation mis en oeuvre vont permettre une utilisation différenciée des polymères acryliques. Dans l'annexe 3, le tableau 1 récapitule ces différents procédés de polymérisation et le type de produit que l'on obtient; les tableaux 2 et 3

indiquent les monomères acryliques les plus courants ainsi que les applications pratiques des polymères correspondants.

Finalement, à la vue des descriptions faites dans ces deux paragraphes (IV. 1 1 et IV. 1 2), plusieurs facteurs sont importants pour les propriétés physico-chimiques des polymères:

- * tout d'abord leur structure, c'est à dire la structure linéaire ou branchée des chaînes macromoléculaires

- * il est aussi important de connaître la microstructure (ou la structure primaire) de celles-ci. Soit:

- la régiorégularité de la polymérisation (isomérisme tête-queue): nous avons supposé que pour les polymères acryliques, l'addition est régiosélective tête à queue;

- la tacticité de la chaîne (ou la distribution des différentes séquences de configuration *m* et *r*);

- l'isomérisme géométrique: ce qui est vrai pour les molécules de faible poids moléculaire (c'est à dire des propriétés physiques et chimiques différentes pour deux oléfines isomères géométriques *Z* et *E* comme les acides maléïque et fumarique), l'est aussi pour les polymères (exemple: le polyisoprène). Mais cette caractéristique n'intervient pas dans le cas des polymères acryliques.

- Enfin, plus particulièrement pour les copolymères, la composition et la distribution des comonomères.

IV. 1 3 Caractérisation spectroscopique des polymères acryliques

La nature et la structure de chaque polymère sont donc déterminantes pour leurs propriétés physiques et chimiques. Il est donc important de pouvoir préciser leur structure interne (distribution des séquences) et en plus la proportion et la distribution des monomères présents dans le cas des copolymères.

La méthode de diffraction des rayons X a été une des premières à être utilisée dans ce but. C'est une méthode puissante de détermination de structures mais elle présente le

désavantage de nécessiter un échantillon suffisamment cristallisé, donc très régulier au niveau de sa stéréochimie. Pour des polymères moins (ou peu) stéréoréguliers, on a souvent eu recours à la spectroscopie de vibration (infrarouge, Raman) qui présente l'avantage certain d'analyser des échantillons "bruts" ou en solution. Cependant les analyses quantitatives se révèlent complexes (à cause de la nécessité d'un lissage peu évident des courbes) et donc limitées. Une autre méthode analytique, la spectrométrie de masse, ne requiert qu'une très petite quantité de produit et permet d'obtenir beaucoup d'informations structurales en une seule opération: composition et nature des homo- et copolymères ainsi que parfois le type de copolymère étudié (alternant, statistique, en bloc...). De plus cette méthode spectroscopique peut être facilement couplée à l'I.R., la chromatographie en phase gazeuse.... Cependant c'est une technique destructive et on ne peut analyser que des fragments de polymère.

Enfin, la méthode analytique la plus performante à l'heure actuelle pour l'étude des structures chimiques est la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.). Le désir d'appliquer cette méthode aux polymères commença dès que la technique fut mise au point. Les premiers résultats concluants ont été obtenus dans les années 60 quand Bovey et Thiers¹² ont découvert que les spectres R.M.N. proton du PMAM contenaient des informations stériques. En effet, les déplacements chimiques et les couplages homonucléaires sont sensibles à la configuration de la chaîne (c'est-à-dire à sa tacticité). La méthode a été rapidement aussi appliquée aux copolymères, ce qui a permis la détermination de la distribution des unités monomères ainsi que la microtacticité de ces unités dans les chaînes de polymères.

Cependant, la multiplicité des pics en R.M.N. du proton entraîne des enchevêtrements de raies importants. Grâce au développement de l'instrumentation (utilisation de la transformée de Fourier, du découplage du proton...), la R.M.N. du carbone-13 a pu être utilisée de façon profitable (malgré la faible abondance de cet isotope et son rapport magnétogyrique quatre fois plus petit que celui du proton). L'échelle des déplacements chimiques étant multipliée par environ 20, nous avons une meilleure résolution pour les différences structurales et la plupart du temps un enchevêtrement beaucoup moins important par rapport aux spectres ¹H car il n'y a qu'un seul pic pour chaque carbone non équivalent.

Les attributions sont aussi simplifiées par le calcul possible des déplacements chimiques, l'utilisation de composés modèles *etc...* De plus l'étude de la relaxation du carbone-13 est plus significative que celle du proton: son interprétation est plus simple et la valeur T_1 de la relaxation longitudinale du noyau est rattachée au mouvement moléculaire (on a ainsi pu remarquer qu'en solution le PMAM isotactique est plus mobile que le PMAM syndiotactique²⁰).

Le développement des séquences multi impulsionsnelles à une et deux dimensions (DEPT, COSY, corrélation $^{13}\text{C}/^1\text{H}$, NOESY...) ainsi que l'augmentation de la puissance des appareils permettent l'attribution de séquences de plus en plus longues. Les déterminations de poids moléculaires moyens sont possibles et les résultats obtenus sont comparables à ceux déterminés par osmométrie ou chromatographie par perméation de gel^{21,22}.

Une seule limitation à l'application de cette méthode: le polymère doit être soluble. Pour les polymères non solubles, il existe un remède: la R.M.N. à l'état solide. Cette technique permet d'étudier le polymère "brut". De plus, les déplacements chimiques anisotropiques sont souvent proches des déplacements chimiques observés en solution et donnent des informations sur les conformations et le degré de cristallinité des polymères étudiés. Les paramètres de relaxation indiquent les mobilités à l'état solide *etc...*²³

Finalement, la R.M.N. du ^{13}C et du ^1H (à l'état liquide et solide) constitue un arsenal puissant et varié d'investigation dans le domaine de la physico-chimie des polymères puisqu'elle permet de déterminer et de mesurer des paramètres aussi différents que la microtacticité, le poids moléculaire, la température de transition vitreuse, la cinétique de polymérisation, la réticulation...²⁴ C'est aussi une méthode simple et non destructive.

Cependant toutes ces méthodes ne donnent pas une résolution complète de tous les signaux. C'est pour cette raison que l'extraction d'informations à propos de microtacticité et de conformation de chaîne nécessite l'utilisation de programmes informatiques.

IV. 2 Analyse automatique de la microstructure des polymères acryliques par R.M.N. du carbone-13

IV. 2 1 Démarche générale

Les polymères sont donc des mélanges de macromolécules très similaires mais pas identiques, caractérisées par des paramètres moléculaires moyens de toutes les espèces présentes dans l'échantillon. Par suite, les spectres du carbone-13 de polymères acryliques, de mélanges pétroliers ou d'hydroliquéfiats du charbon sont de complexité analogue. L'augmentation de la puissance du champ magnétique permet d'observer plus de raies et donc de déterminer des séquences de plus en plus longues, mais une limite existe toujours à cause des enchevêtrements de pics. Notre logiciel de désenchevêtrement se révélera donc utile quelle que soit la puissance du spectromètre R.M.N. utilisé pour effectuer l'intégration de tous les pics visibles sur le spectre. Il est raisonnable de penser que les raies de déplacements chimiques des carbones des polymères organiques sont aussi de forme lorentzienne tant que la viscosité ou la concentration des solutions n'est pas trop importante (le programme permet cependant d'ajouter un pourcentage de fonction Gaussienne déterminé par l'opérateur au cas où le lissage ne serait pas satisfaisant). Nous n'avons de plus pas intérêt à trop concentrer les solutions de polymère car les raies d'absorption sont alors plus larges et il en résulte une perte non négligeable de résolution.

Dans le cas des polymères une approche complémentaire peut être celle de la simulation basée sur la statistique de distribution des séquences stéréochimiques et de composition pour les copolymères pour le calcul des intensités de chaque pic. Cette simulation directe des spectres permet de faire une vérification des attributions des raies de déplacement chimique sur le spectre expérimental et d'examiner la validité de la statistique de polymérisation employée. Des spectres protoniques de polymères ont déjà été simulés par Ferguson²⁵ pour le polypropylène et par Ober²⁶ pour des PMAM de tacticités différentes dans ce but. Ces études ont été réalisées avec des méthodes qui tiennent compte de la statistique de polymérisation et les déplacements chimiques sont ceux observés sur les spectres

expérimentaux. Ce principe est applicable en R.M.N. du carbone-13 et par exemple Cheng et Bennett²⁷ ont mis au point une méthode d'analyse du spectre ¹³C de copolymères vinyliques par cette approche de simulation spectrale. Connaissant les deux comonomères mis en présence, leur concentration initiale et leurs rapports de réactivité, un spectre carbone-13 est généré. Les déplacements chimiques sont calculés à partir de règles semi-empiriques d'additivité déterminées sur des molécules analogues de poids moléculaire beaucoup plus faible. Les résultats obtenus sont moyennement satisfaisants car ces calculs sont approximatifs et les auteurs ne considèrent dans leur méthode ni les effets stériques ni la configuration de la chaîne polymérique. Crowther et Levy²⁸ utilisent quant à eux une routine d'optimisation non linéaire jusqu'à obtention d'une bonne correspondance entre les spectres simulé et expérimental.

Les trois paramètres nécessaires pour la simulation des spectres ¹³C ont été choisis de la manière suivante:

- les intensités des pics pour chaque séquence sont déterminés par les lois statistiques de Bernoulli ou de Markov;
- la largeur de raie à mi-hauteur des pics du spectre expérimental est variable. Elle sera donc une moyenne des valeurs trouvées sur les raies désenchevêtrées;
- les positions des raies d'absorption sur le spectre sont pour l'instant soit celles du spectre expérimental quand on peut les observer clairement, soit les valeurs des déplacements chimiques données par le programme quand les pics sont trop enchevêtrés.

La démarche générale que nous avons alors décidé de suivre pour aboutir à terme à l'analyse automatique d'un échantillon de polymère acrylique est la suivante (figure 4.3):

1. Enregistrement du spectre ¹³C quantitatif: il est nécessaire de vérifier la stabilité des déplacements chimiques en fonction de la concentration et de la température, comme pour les mélanges d'hydrocarbures, afin d'identifier le polymère sur la base d'une bibliothèque.

2. Transformation des données expérimentales en spectre de bâtons par désenchevêtrement du spectre expérimental (ou éventuellement par la méthode de Prony).

3. Analyse du spectre de bâtons: en premier lieu, il faut attribuer les raies d'absorption en prenant comme référence une bibliothèque de déplacements chimiques des différentes séquences de configuration (jusqu'aux heptades pour les signaux carbonyles) des homopolymères acryliques sur la base des trois échantillons suivants: un syndiotactique, un isotactique et un atactique. Ensuite, il faut déterminer la microstructure de l'homopolymère (c'est à dire sa microtacticité) ou celle du copolymère étudié (en mesurant sa composition en comonomères, la distribution de ses unités de comonomères et les séquences de configuration ou microtacticité).

4. Simulation du spectre ^{13}C du polymère acrylique étudié à l'aide de lorentziennes avec les paramètres obtenus précédemment sur la base des différentes statistiques et vérification de la validité de ceux-ci par comparaison des spectres expérimental et calculé.

Remarque: Dans notre programme de désenchevêtrement, nous recherchons les paramètres optimaux pour chaque pic observé dans le spectre. La simulation du spectre obtenu avec ces paramètres de lignes individuelles n'est réalisée que dans le seul but d'obtenir la différence minimale entre les spectres expérimental et simulé et ainsi avoir les résultats quantitatifs pour chaque pic individuel les plus proches possibles des valeurs expérimentales.

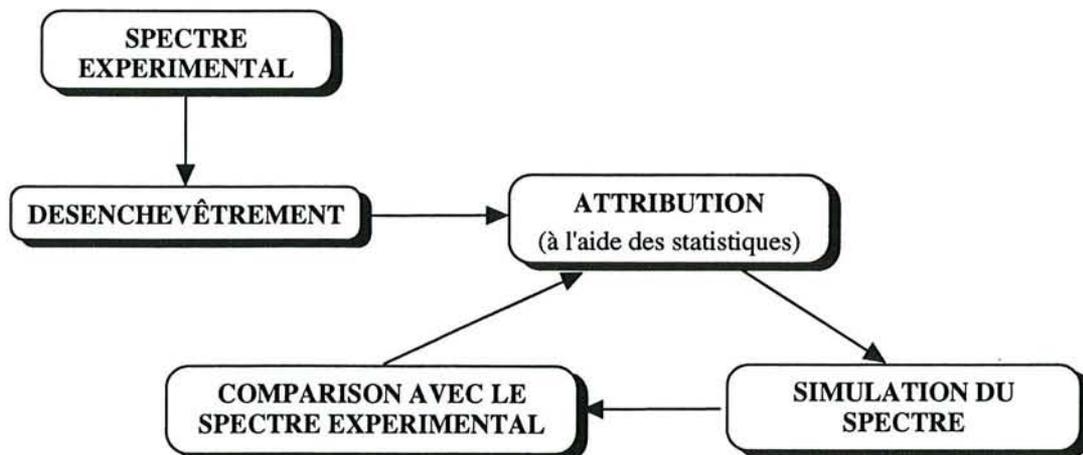


Figure 4. 3: Schéma récapitulatif de la démarche d'analyse des spectres ^{13}C des polymères acryliques.

Pour arriver à cette analyse automatique finale des polymères acryliques, nous avons tout d'abord décidé de tester notre méthode sur des composés connus comme le polyméthacrylate de méthyle (PMAM), le polyacrylate d'éthyle (PAE) et le copolymère correspondant.

IV. 2 2 Etude préliminaire d'un homopolymère modèle: le polyméthacrylate de méthyle

IV. 2 2 1 Introduction

Le polyméthacrylate de méthyle (PMAM) est sans conteste le polymère acrylique le plus étudié soit pour déterminer sa stéréochimie issue de nouveaux modes de synthèse, soit pour appliquer et tester de nouvelles séquences R.M.N. à une ou deux dimensions (voire trois...) afin de déterminer avec précision la microstructure d'autres polymères. Le PMAM est en effet le premier polymère de la série des méthacrylates et l'un des plus simples de la grande famille des acrylates. De plus, il est l'un des plus importants de la série au niveau industriel.

Les premiers travaux sur ce composé ont été réalisés vers 1960 par Bovey et Thiers¹² qui sont les précurseurs de l'application de la R.M.N. aux polymères organiques ainsi que par Johnson et coll.^{29,30} et Nishioka et coll.^{31,32} Même aux fréquences faibles utilisées à l'époque (environ 40 MHz), ils ont pu identifier sans ambiguïté ses différentes triades. Ces résultats ont été améliorés par la synthèse et la séparation d'oligomères (des dimères aux octamères) utilisés comme modèles des configurations spécifiques³³⁻³⁹; par la synthèse de polymères à partir de monomères partiellement deutérés afin de supprimer certains couplages proton-proton⁴⁰, ainsi que celle de polymères de tacticité relativement pure.^{41,42} De plus, grâce à l'augmentation de la puissance des spectromètres R.M.N., l'analyse des tétrades sur le groupement méthylénique (-CH₂-) et des pentades sur le groupement α -méthyle a pu être réalisée à des fréquences allant de 220 à 500 MHz.^{10,43-46}

L'observation des spectres du carbone-13 découplé du proton s'est révélée très intéressante pour l'étude de la tacticité des polymères puisque le carbone constitue le squelette de la chaîne polymérique. L'étude du PMAM enrichi à 10% en carbone-13 (on évite ainsi les couplages carbone-carbone) a été réalisée par Moad et coll.⁴⁷ afin d'améliorer la sensibilité de la méthode. La corrélation ¹³C/¹H a été utilisée pour attribuer les hexades de ce polymère⁴⁸; les corrélations COSY et NOESY ont servi à l'identification de signaux de faible intensité

dans le spectre à une dimension du proton⁴⁶; la séquence COSY ainsi que la carte résolue en J ont été utilisées dans l'analyse de la tacticité et des bouts de chaînes polymériques⁴⁹⁻⁵¹ etc...

Ce polymère est donc très adapté pour vérifier l'applicabilité de notre logiciel de désenchevêtrement. Notre méthode devrait permettre de préciser les données aux séquences longues comme les heptades...

IV. 2 2 2 Résultats bibliographiques

Une dizaine d'années après la réalisation des premiers spectres protoniques du PMAM, Johnson et al.⁵² ont mené une étude succincte de cet homopolymère en faisant remarquer l'intérêt des signaux carbonyles dans le spectre ¹³C. Inoue et al.⁵³ ont ensuite comparé les spectres du proton et du carbone-13 des PMAM syndiotactiques et en blocs et ont attribué leurs tétrades et pentades respectivement à partir des groupements méthylénique et carbonyle. Les travaux de Peat et Reynolds⁵⁴ ainsi que ceux de Mustafa et coll.⁵⁵ ont confirmé ces résultats. L'utilisation de monomères deutérés est aussi mise à profit par Neppel et Butler⁵⁶ pour attribuer les raies de déplacement chimique d'un PMAM isotactique. Müller et Stricker⁵⁷ ont également déterminé la tacticité de polyméthacrylates polymérisés par transfert de groupe (observation de sept pentades sur le groupement carbonyle).

De façon plus concrète, si on considère le spectre R.M.N. du carbone-13 réalisé à 25°C d'un PMAM syndiotactique (figure 4.4), on peut observer plusieurs types de carbones dans des zones de déplacements chimiques bien spécifiques:

* Les carbones méthyliques en α du carbone quaternaire porteur de la fonction ester (ou α -CH₃) qui ont des déplacements chimiques compris entre 15 et 23 ppm. Sur cette partie de spectre, on peut facilement voir les trois triades *rr* à 16,5 ppm, *mr* entre 18.3 et 18.7 ppm, et *mm* vers 21 ppm. Seuls Ferguson et coll.⁵⁸ ont pu observer sept pentades sur les dix de ce groupement sans pouvoir les quantifier exactement sur un échantillon de PMAM atactique.

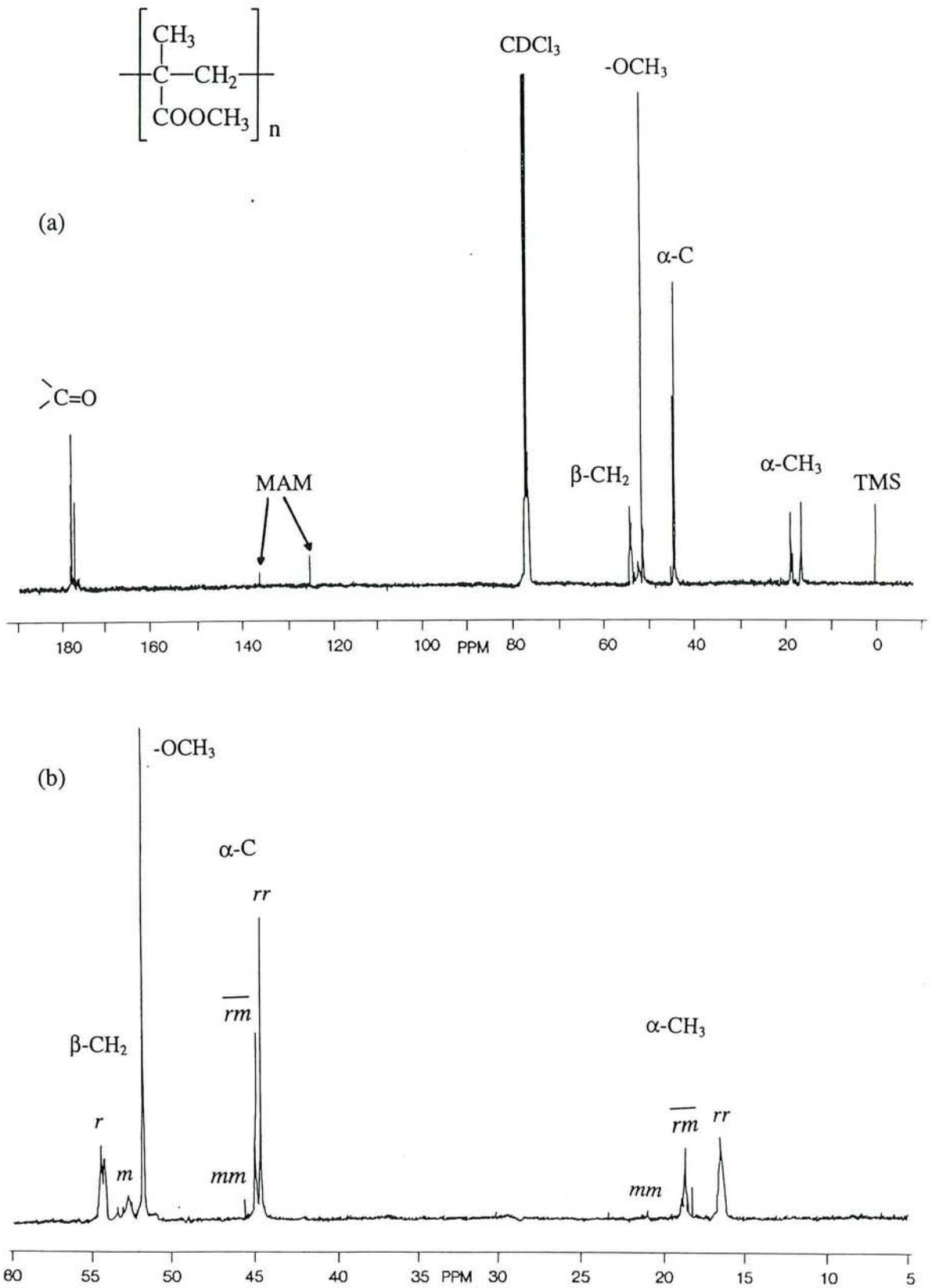


Figure 4.4: Spectre ^{13}C à 100 MHz du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique. (a) spectre total; (b) partie aliphatique.

* Les carbones quaternaires porteurs de la fonction ester (ou α -C) dont les raies d'absorption ont des déplacements chimiques compris entre 44,5 et 45,6 ppm. Comme dans le cas des signaux appartenant aux carbones α -CH₃, on peut observer les trois séquences impaires triades. L'attribution de chaque massif est conforme aux résultats de la littérature^{55,59}.

* Les carbones méthyliques de la fonction ester (COOCH₃) ainsi que tous les autres carbones constituant la chaîne de la fonction ester ne sont généralement pas sensibles aux différences de tacticité de la chaîne polymérique. Comme nous pouvons le voir sur le spectre ¹³C, le pic correspondant au signal de ce carbone à 51,81 ppm est un singulet contrairement à ceux déjà décrits. Ceci peut être simplement expliqué par le fait que ces carbones sont trop éloignés du squelette de la chaîne polymérique (par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène) pour être affectés par la configuration de celle-ci.

* Les carbones méthyléniques (ou β -CH₂) dont les raies correspondantes sont situées dans la zone 52-55 ppm. Ces carbones, sensibles à la tacticité du polymère, se révèlent intéressants pour la détermination des séquences paires (diades, tétrades...) malgré les enchevêtrements existant avec les signaux des carbones composant le groupement ester. Les tétrades⁵³ et les hexades⁵¹ ont pu être observées et attribuées.

* Enfin, les carbones carbonyles sont les plus intéressants dans le cas de notre étude puisque les pics correspondants présentent l'avantage d'être situé dans une zone de déplacements chimiques bien séparée de toutes les autres entre 176 et 179 ppm. Bien que ces carbones possèdent le temps de relaxation longitudinal (T_1) le plus long ($T_1 \approx 1,9$ s pour un PMAM syndiotactique et 3,7 s pour un PMAM isotactique⁶⁰) d'où un temps de manipulation accru, ce sont eux qui nous révèlent les séquences stéréochimiques impaires les plus longues. En effet, en 1986, Moad et al.⁴⁷ observaient et attribuaient six des dix pentades sur les signaux carbonyles d'un PMAM syndiotactique obtenu par polymérisation radicalaire enrichi à 10% en ¹³C (afin d'obtenir un bon rapport signal/bruit) à 62.9 MHz dans CDCl₃, ainsi que neuf heptades centrées par la triade *rr* dans le toluène D-8 (le calcul des intensités des pics a été réalisé en faisant une moyenne sur quatre spectres enregistrés). Zhi-Ping et coll.⁵⁹ se sont arrêtés à l'attribution des pentades sur un PMAM majoritairement syndiotactique obtenu par

polymérisation initiée aux rayons γ . Enfin, Ferguson et Ovenall⁶¹ ont réalisé l'étude d'une gamme de cinq échantillons de PMAM de tacticités différentes dans laquelle un logiciel de désenchevêtrement a été utilisé pour la première fois à notre connaissance sur les signaux carbonyles et α -méthyle d'un échantillon atactique de cet homopolymère. Ainsi une partie des heptades de ces signaux a pu être quantifiée et attribuée.

La méthode d'analyse des spectres ^{13}C qui consiste à utiliser l'outil informatique semble prometteuse et nous allons vérifier dans ce qui suit l'applicabilité de notre logiciel de désenchevêtrement sur les signaux carbonyles d'un échantillon de PMAM syndiotactique.

IV. 2 2 3 Analyse des signaux carbonyles d'un PMAM syndiotactique

Un agrandissement de la partie du spectre correspondant aux carboxylates de cet homopolymère est présenté figure 4.5.

• Paramètres nécessaires

L'attribution des triades (rr , \overline{mr} et mm) a été réalisée d'après la littérature^{47,54} (figure 4.5) et l'intégration de ces trois groupes de signaux nous permet de déterminer la composition stéréochimique du polymère:

$$\left\{ \begin{array}{l} \%(\text{syndiotactique}) \text{ ou } \%(\overline{rr}) = 59,8\% \\ \%(\text{isotactique}) \text{ ou } \%(\overline{mm}) = 3,5\% \\ \%(\text{hétérotactique}) \text{ ou } \%(\overline{rm}) = 36,7\% \end{array} \right. \quad \text{ou:} \quad \left\{ \begin{array}{l} P(\overline{rr}) = 0,598 \\ P(\overline{mm}) = 0,035 \\ P(\overline{rm}) = 0,367 \end{array} \right.$$

Ces pourcentages ont été vérifiés et confirmés à 1% près par l'intégration de chacun des trois massifs correspondant aux carbones quaternaires α -C (entre 44 et 46 ppm) et aux groupements méthyles (entre 15 et 23 ppm). Ces trois valeurs nous permettent de calculer les proportions des diades $P(m)$ et $P(r)$ selon les relations du tableau 4.1:

$$P(m) = P(\overline{mm}) + \frac{1}{2} P(\overline{mr}) = 0,2185$$

$$P(r) = P(\overline{rr}) + \frac{1}{2} P(\overline{mr}) = 1 - P(m) = 0,7815$$

qui seront indispensables pour le calcul des probabilités selon la loi statistique de Bernoulli (tableau 4.2). Ces deux séries de valeurs seront aussi utilisées pour la détermination des

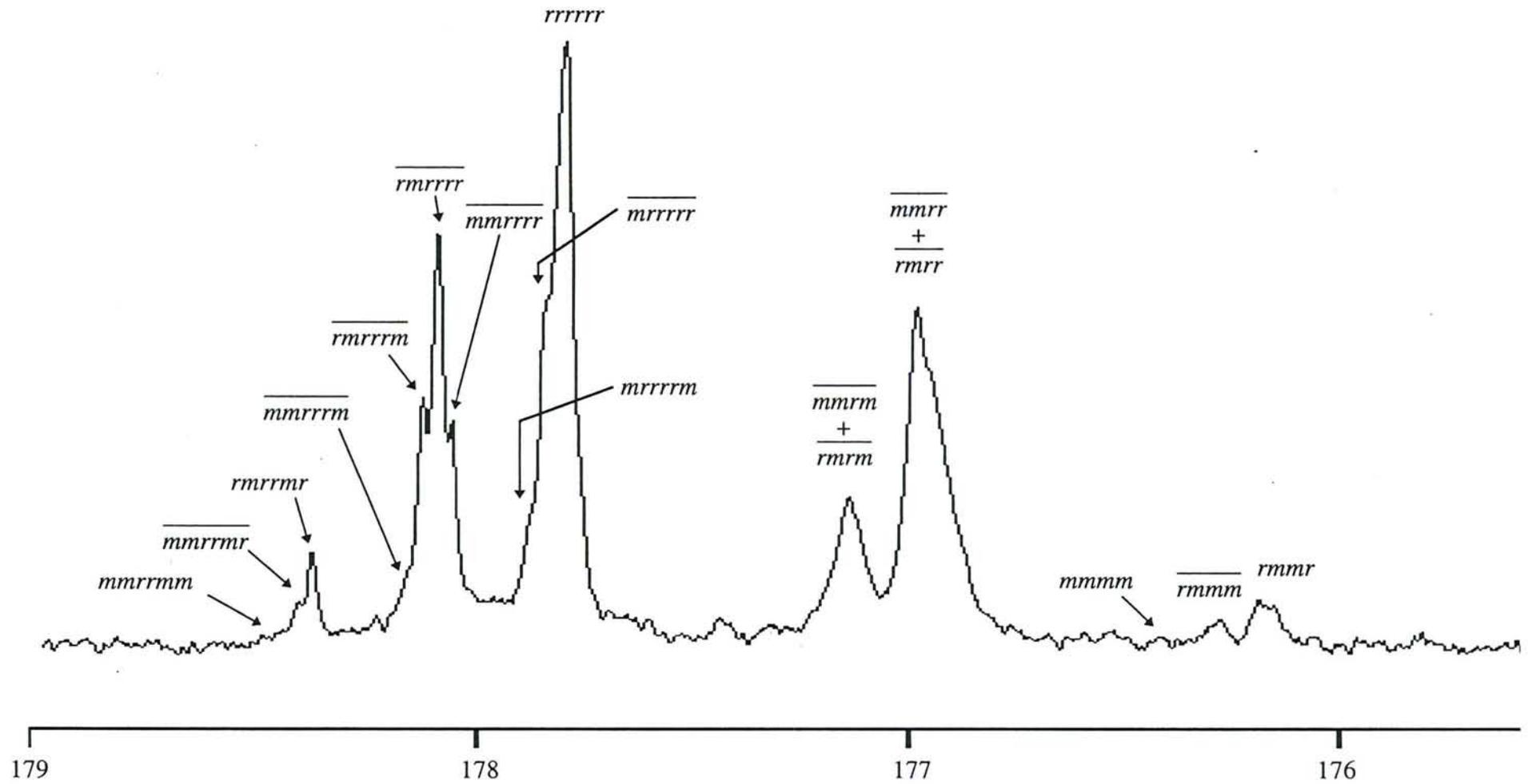


Figure 4.5: Partie carbonyle du spectre ^{13}C du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique.

probabilités conditionnelles de la statistique de Markov de premier ordre. Par exemple:

$$P(r / m) = \frac{P(\overline{mr}) / 2}{P(r)} = 0,235$$

- Résultats du désenchevêtrement:

Le désenchevêtrement de tous les pics correspondant aux groupements carbonyles a été réalisé en utilisant l'algorithme du maximum de vraisemblance puisqu'il y a ici un nombre limité de raies. La meilleure forme de ligne est une Lorentzienne pure (figure 4.6) et les résultats sont donnés dans le tableau 4.4. Seules 17 raies sur les 30 trouvées par les calculs sont retenues. La sélection est opérée sur les caractéristiques individuelles de chaque ligne comme le déplacement chimique et la largeur de raie à mi-hauteur. Par exemple, la ligne 3 qui est très large (10,5 Hz) et dont l'intensité et la signification relative sont faibles est éliminée. Les intensités des pics individuels trouvés servent aux calculs des proportions de chaque raie de déplacement chimique appartenant aux séquences de configuration.

- Attribution des pentades

Les raies les mieux résolues ici sont celles appartenant au massif "syndiotactique" c'est à dire le plus déblindé entre 177,5 et 178,5 ppm, figure 4.5. Dans ce cas le désenchevêtrement n'est pas indispensable et leur attribution se fait par intégration des trois pics. Les statistiques de Bernoulli et de Markov de premier ordre ont été utilisées afin de calculer les probabilités de chaque pentade selon les relations indiquées dans le tableau 4.2 et les résultats obtenus sont comparés avec les proportions de chaque pic intégré. Les résultats expérimentaux et calculés par les deux types de statistique sont rassemblés dans le tableau 4.5 et les attributions correspondantes sont mentionnées sur le spectre de la figure 4.5. L'attribution des trois pentades comportant comme triade centrale *rr* est aisément obtenue de part la grande différence d'intensité des pics et est en accord avec les résultats déjà énoncés par la littérature^{54,55,58}.

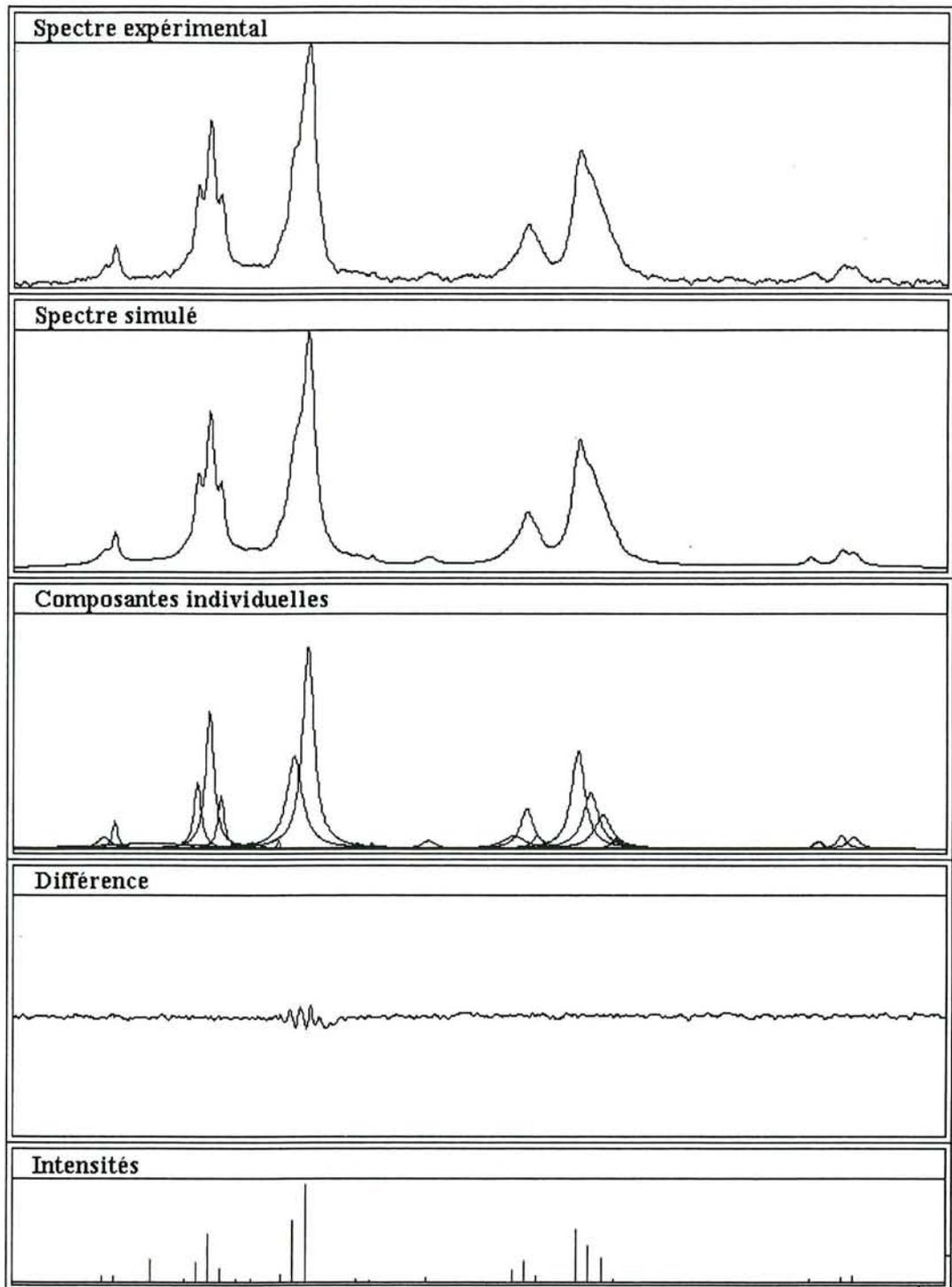


Figure 4. 6: Résultat du désenchevêtrement de la partie carbonyle du spectre du PMAM syndiotactique selon l'algorithme du maximum de vraisemblance.

Tableau 4. 4: Résultats du désenchevêtrement de la partie carbonyle du spectre carbone-13 du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique

No. du pic	Amplitude []	Position [ppm]	Largeur de raie [Hz]	Intensité absolue	Intensité relative	Signification relative du pic
1*	15101.3	178.405	4.504	350102.0	5.826	26.322
2*	43713.0	178.372	2.275	511828.7	8.517	53.767
3	5338.6	178.234	10.515	288948.7	4.808	5.752
4*	11817.6	178.160	3.431	208674.6	3.472	6.704
5*	95475.5	178.120	2.718	1335667.5	22.226	100.089
6*	198432.3	178.082	3.092	3158563.0	52.558	232.982
7*	76141.7	178.048	2.282	894466.6	14.884	89.958
8	7828.1	177.999	3.981	160389.3	2.669	10.867
9	8515.5	177.955	3.887	170391.4	2.835	13.404
10*	11007.6	177.873	1.194	67668.8	1.126	11.874
11*	136268.1	177.825	5.835	4092505.5	68.099	150.950
12*	286970.0	177.783	4.069	6009616.5	100.000	292.844
13	3772.8	177.762	0.008	153.1	0.003	0.000
14	1397.7	177.673	0.048	343.4	0.006	0.001
15	5683.0	177.636	2.774	81156.4	1.350	10.116
16	8074.1	177.592	1.558	64743.6	1.077	11.358
17	10892.1	177.419	4.229	237114.6	3.946	25.847
18	243.9	178.188	4.262	5350.8	0.089	0.104
19*	19433.2	177.157	9.732	973457.1	16.198	12.827
20*	52715.3	177.123	4.629	1256110.3	20.902	16.306
21	23106.8	177.093	3.699	439922.1	7.320	14.518
22	919.4	177.003	0.013	59.3	0.001	0.000
23*	139720.3	176.966	4.778	3435931.8	57.174	57.301
24*	79883.4	176.928	5.860	2409631.3	40.096	12.409
25*	49144.7	176.891	6.513	1647512.0	27.415	8.832
26	12992.8	176.852	2.761	184676.8	3.073	6.761
27	2640.2	176.792	7.138	96999.2	1.614	4.339
28*	11140.6	176.266	3.898	223531.1	3.720	24.685
29*	18744.0	176.171	3.184	307185.2	5.112	26.531
30*	16580.0	176.135	3.880	331123.5	5.510	26.474

* Raies retenues dans les calculs ultérieurs

La plus faible teneur de la triade hétérotactique ($P(\overline{rm}) = 0,367$) nous permet uniquement d'observer deux massifs de pics pour quatre pentades centrées par la triade \overline{rm} . Les résultats obtenus par la statistique de Bernoulli comparés à ceux du désenchevêtrement de ces deux massifs ne nous permettent pas d'attribuer définitivement ces pentades. En effet, selon cette loi on trouve $P(\overline{rmm}) = P(\overline{mmrr}) = 0,058$ alors que le programme donne quatre pics d'intensités différentes. Seule la statistique de Markov de premier ordre nous permet de discriminer les deux couples de pentades pour chaque massif observé (figure 4.5 et tableau

4.5). Nos résultats sont conformes à ceux déjà publiés par Peat et Reynolds⁵⁴ et Moad et al.⁴⁷ Par contre, deux de ces pentades ont été mal attribuées par Ferguson et Ovenall⁶¹

Malgré la très faible teneur en triade isotactique (moins de 4%), il a tout de même été possible d'attribuer avec certitude les deux pentades $\overline{m m m r}$ et $r m m r$ grâce aux calculs statistiques. La troisième et dernière pentade est en proportion trop faible ($P(m m m m) < 0,2\%$) pour permettre son attribution sur le spectre. (tableau 4.5 et figure 4.5)

La statistique de Markov de premier ordre s'avère plus adéquate que celle de Bernoulli, les valeurs obtenues se rapprochant le plus de celles trouvées par l'intégration (tableau 4.5). Il est en effet reconnu que cette statistique ne s'applique pas parfaitement pour les polyméthacrylates de méthyle obtenus par voie radicalaire⁴⁷. Ce résultat peut être aussi vérifié par la relation¹⁵:

$$\frac{4 P(mm)P(rr)}{P(\overline{mr})^2} = 1 \text{ si la loi de Bernoulli est vérifiée, alors qu'ici ce rapport est égal à } 0,73.$$

- Attribution des heptades

Le spectre ¹³C est suffisamment résolu dans cette partie carbonyle pour que l'on puisse observer des raies correspondant aux heptades dans le cas du massif appartenant à la tacticité la plus importante en quantité c'est à dire la stéréochimie syndiotactique (ou heptades centrées rr). En effet, les deux autres groupes de pics ne présentent pas de dégénérescence bien marquée pouvant correspondre aux heptades centrées \overline{rm} et mm . Les pics représentant ces heptades entre 177,5 et 178,5 ppm étant enchevêtrés, il faut donc de nouveau recourir aux résultats du désenchevêtrement afin d'accéder aux intensités de chaque pic individuel.

Les intensités des pics correspondant aux trois heptades centrées par la pentade $m r r m$ ainsi que celles des heptades qui le sont par la pentade $r r r r$ autorisent une attribution non ambiguë de chaque pic désenchevêtré par comparaison des intensités expérimentales et calculées, les statistiques de Bernoulli et de Markov de premier ordre donnant des résultats concordants même si les valeurs trouvées diffèrent (tableau 4.5 et figure 4.5).

Par contre, l'attribution des quatre heptades centrées $\overline{m r r r}$ se révèle plus difficile: a priori nous n'observons que trois pics au lieu des quatre attendus. Cependant après

Tableau 4.5: Attributions et probabilités des séquences de configuration des signaux carbonyles du PMAM syndiotactique (premier et deuxième nombres: respectivement résultats des statistiques de Bernoulli et de Markov de premier ordre; troisième nombre: valeur expérimentale obtenue par intégration ou désenchevêtrement)

Intégration			Désenchevêtrement								
Triade	δ (ppm)	P()	Pentade	δ (ppm)	P()						
rr	178	0,598 0,611 0,598	mrrm	178,4	0,0291 0,0330 0,0350	mmrrmm	178,43	0,0014 0,0008			
						mmrrmr	178,40	0,0099 0,0089 0,0127			
						rmrrmr	178,37	0,0178 0,0233 0,0186			
						mmrrrr	178,16	0,0099 0,0081 0,0063			
						rmrrrr	178,12	0,0356 0,0424 0,0468			
						rrrrrr	178,08	0,1273 0,1381 0,1107			
			rrrr	177,7	0,3730 0,3501 0,3442	mrrrr	178,1	0,2086 0,2149 0,2188	mmrrrr	178,05	0,0356 0,0263 0,0313
									mmrrrr	177,87	0,0178 0,0193 0,0026
									mmrrrr	177,83	0,1274 0,1258 0,1574
									rrrrrr	177,78	0,2278 0,2050 0,2311

Intégration			Désenchevêtrement								
Triade	δ (ppm)	P()	Pentades	δ (ppm)	P()	Heptades	δ (ppm)	P()			
mr	177	0,367 0,342 0,367	mmrm	177,2	0,0164 0,0138 0,0395	mmmmmm	-	0,0008 0,0004 0,0027			
						mmmmmr	-	0,0018 0,0027 0,0018			
						mmmmrr	-	0,0099 0,0099			
						mmrrrr	-	0,0028 0,0017 0,0099			
						mmrrrr	-	0,0055 0,0099 0,0089			
						mmrrrr	-	0,0356 0,0465			
			mmrr	177,1	0,0584 0,0724 0,0510	mmrr	177,1	0,0584 0,0724 0,0510	mmrrrr	-	0,0028 0,0027 0,0099
									mmrrrr	-	0,0089 0,0099 0,0143
									mmrrrr	-	0,0356 0,0465
									mmrrrr	-	0,0028 0,0017 0,0099
									mmrrrr	-	0,0055 0,0099 0,0089
									mmrrrr	-	0,0356 0,0465
mmrr	177,0	0,0584 0,0450 0,0940	mmrr	177,0	0,0584 0,0450 0,0940	mmrrrr	-	0,0099 0,0130 0,0356			
						mmrrrr	-	0,0424 0,0356 0,0424			
						mmrrrr	-	0,1274 0,1381			
						mmrrrr	-	0,0001 2.10 ⁻⁵ 0,0008			
						mmrrrr	-	0,0002 0,0014 0,0006			
						mmrrrr	-	0,0008 0,0003 0,0028			
mmrr	176,9	0,2086 0,2386 0,1825	mmrr	176,9	0,2086 0,2386 0,1825	mmrrrr	-	0,0011 0,0018 0,0099			
						mmrrrr	-	0,0061 0,0014 0,0014			
						mmrrrr	-	0,0099 0,0178 0,0144			
						mmrrrr	-	0,0163 0,0094 0,0019			
						mmrrrr	-	0,0292 0,0247 0,0225			
						mmrrrr	-	0,0014 0,0014 0,0099			
mm	176	0,035 0,048 0,035	mmmm	176,3	0,0023 0,0009	mmmmmm	-	0,0001 2.10 ⁻⁵ 0,0008			
						mmmmmr	-	0,0002 0,0014 0,0006			
						mmmmrr	-	0,0008 0,0003 0,0028			
						mmmmrr	-	0,0011 0,0028 0,0018			
						mmmmrr	-	0,0099 0,0061			
						mmmmrr	-	0,0014 0,0014 0,0099			

désenchevêtrement, on peut remarquer deux autres raies apparaissant dans le pied du massif appartenant à cette pentade \overline{mrrr} . Le pic situé à 178,00 ppm semble avoir une largeur de raie à mi-hauteur trop importante. De plus, on peut observer sur un spectre ^{13}C d'un échantillon enrichi à 10% par Moad et coll.⁴⁷ une raie de déplacement chimique identique, ce qui nous a porté à admettre qu'elle correspondait bien à l'heptade de probabilité la plus faible: \overline{mmrrrm} à 178,16 ppm. Un élément pouvant confirmer cette hypothèse est l'écart observé entre ces quatre raies: en effet il est à peu près constant et égal à 0,04 ppm. Nous pouvons alors attribuer assez facilement les trois raies restantes en comparant les intensités mesurées après désenchevêtrement avec les valeurs trouvées par la statistique de Markov de premier ordre (tableau 4.5 et figure 4.5).

IV. 2 2 4 Simulation de la partie carbonyle du spectre ^{13}C du PMAM

La simulation des parties carbonyles du spectre ^{13}C du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique va permettre de vérifier la validité des attributions. Les simulations sont réalisées quand c'est possible à partir des pics correspondant aux heptades (et si la résolution n'est pas suffisante, à partir des pentades). Chaque intensité de raie est déterminée par les calculs statistiques de Bernoulli et Markov de premier ordre. La largeur de raie des pics varie entre 1,2 et 4,5 Hz, mais nous en avons choisi une seule pour chaque simulation qui est une moyenne cohérente de toutes celles observées. Les déplacements chimiques sont ceux observés sur le spectre sauf ceux des heptades centrées rr qui sont donnés par le désenchevêtrement.

La figure 4.7(a) présente les spectres expérimental et simulé obtenu d'après la statistique de Bernoulli avec une largeur de raie à mi-hauteur de 1 Hz, dans l'unique but de montrer le positionnement des raies ainsi que leurs proportions relatives. La figure 4.7(b) présente ces mêmes spectres mais avec cette fois une largeur de raie à mi-hauteur égale à 3 Hz. De la même façon, les figures 4.7(c) et 4.7(d) montrent des spectres équivalents mais ici les intensités sont déduites des proportions calculées par la statistique de Markov de premier ordre. Nous pouvons vérifier sur la figure 4.7(d) que la concordance entre les spectres

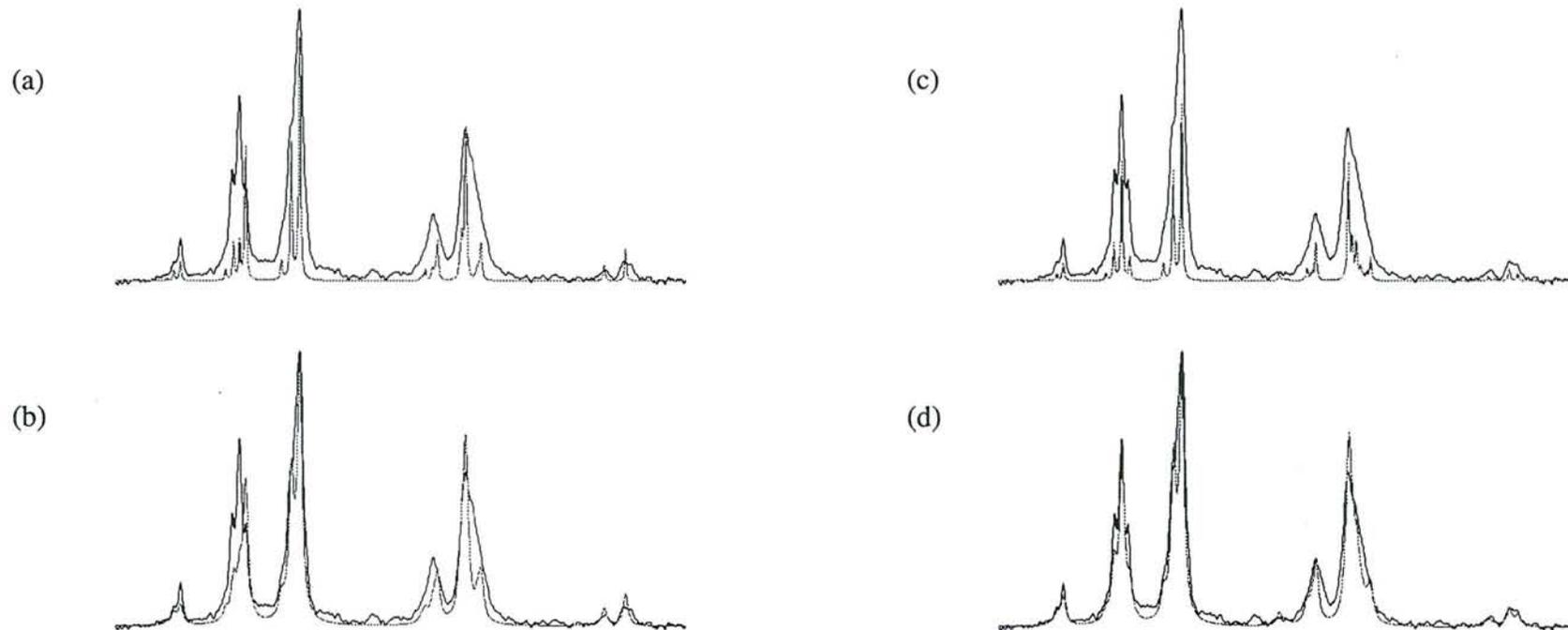


Figure 4.7: Simulations des signaux carbonyles du PMAM syndiotactique.

- a) Selon la statistique de Bernoulli et une largeur de raie de 1 Hz
- b) Selon la statistique de Bernoulli et une largeur de raie de 3 Hz
- c) Selon la statistique de Markov de premier ordre et une largeur de raie de 1 Hz
- d) Selon la statistique de Markov de premier ordre et une largeur de raie de 3 Hz

expérimental et calculé est maintenant beaucoup plus satisfaisante comme nous le laissait déjà présager la comparaison des résultats numériques obtenus par les calculs statistiques.

En ce qui concerne les deux massifs de pics correspondant aux résonances centrées par la triade \overline{rm} , le manque de résolution ne nous a permis d'attribuer que les déplacements chimiques des quatre pentades correspondantes. Nous nous sommes donc limités à l'utilisation de ces pentades pour simuler cette partie de spectre (malgré des raies assez larges). De nouveau, en comparant les figures 4.7(b) et 4.7(d), nous constatons que l'accord entre le spectre expérimental et calculé est meilleur dans le cas de l'utilisation de la statistique de Markov de premier ordre.

Remarque: Il est possible d'améliorer l'analyse en essayant de répartir les heptades autour des pentades de façon à obtenir le meilleur résultat par comparaison du spectre expérimental avec le spectre calculé. Pour cela, il faut supposer que l'écart observé entre les déplacements chimiques des heptades centrées rr (0,04 ppm) est conservé dans le cas de celles centrées rm .

Enfin, pour les deux pentades centrées par les triades isotactiques dont la teneur est très faible, nous n'observons pas de différence significative entre les deux simulations.

IV. 2 3 Application aux copolymères acryliques industriels

IV. 2 3 1 Introduction

Nous avons déjà fait remarquer que dans le cas des copolymères, la composition globale mais aussi la distribution des comonomères dans la chaîne et leur microtacticité (quand différentes configurations peuvent exister) sont déterminantes pour les caractéristiques physico-chimiques des copolymères acryliques. Il est donc important de connaître tous ces paramètres. Les copolymères séquencés ou "en blocs" de comonomères et les copolymères greffés contiennent des séquences plus ou moins longues d'un seul monomère et leur composition globale est en général connue de part leur mode particulier de synthèse. De plus, comme les problèmes de microstructure de ces copolymères sont très peu différents de ceux des homopolymères, nous nous intéresseront donc ici essentiellement aux

copolymères statistiques linéaires présentant deux unités de comonomères distribuées de façon plus ou moins aléatoire dans chaque chaîne macromoléculaire.

La concentration (ou composition) en comonomères des copolymères acryliques peut être rapidement déterminée par R.M.N. du proton⁶²⁻⁶⁴. Elle peut aussi l'être par ¹³C à partir des signaux appartenant aux chaînes latérales alcoolates^{63,65,66}, ce noyau permettant d'avoir plus facilement accès aux informations séquentielles (distribution des comonomères, microtacticité). Dans le cas des copolymères acryliques, les deux comonomères sont susceptibles de présenter une isomérisation de configuration; nous avons donc à examiner à la fois les séquences de distribution de chaque comonomère et les séquences de configuration (microtacticité). Cependant, l'attribution même des séquences de composition se révèle assez complexe à cause du manque de résolution des pics d'absorption et on observe donc un enchevêtrement important des résonances de composition et de configuration surtout lors de l'observation du proton, mais aussi pour le carbone-13. C'est la raison pour laquelle dans la littérature, l'analyse des spectres est très souvent limitée au niveau des triades de composition (exceptionnellement à quelques pentades) et il est en effet rare que les paramètres de microtacticité soient pris en compte comme c'est le cas pour les copolymères synthétisés à partir du méthacrylate de méthyle soit avec le méthacrylate d'éthyle⁶⁷, soit avec le méthacrylate de *n*-butyle⁶² par voie radicalaire, ou avec le méthacrylate d'éthyle dans un copolymère isotactique en blocs¹⁹. Des études analogues réalisées sur d'autres copolymères méthacryliques comme le méthacrylate de glycidyl copolymérisé avec l'acrylate de *n*-butyle ou l'acrylate d'isobutyle ne sont pas plus précises⁶⁶.

Dans certains cas, la prise en compte de la tacticité n'est que partielle comme pour l'analyse des copolymères composés de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle synthétisés par voie radicalaire réalisée par Cheng⁶⁸ ou par San Román et Valero⁶⁹. En effet, seules les triades de configuration comprenant les unités de méthacrylate de méthyle ont pu être quantifiées, les signaux carbonyles de l'acrylate d'éthyle étant très peu sensibles à la microtacticité de la chaîne. A notre connaissance, il n'y a que deux types de copolymères dont l'étude approfondie a permis l'attribution de signaux ¹³C en termes de composition et de tacticité: Johnsen et coll.⁷⁰ ainsi que Llauro et coll.⁷¹ ont attribué les signaux carbonyles de

copolymères composés de méthacrylate de méthyle et d'acide acrylique jusqu'aux triades de composition et aux pentades de configuration (ce copolymère étant formé d'un monomère à fonction acide et d'un autre à fonction ester, les déplacements chimiques des carbones carbonyles sont suffisamment différents pour permettre une telle analyse). Deux autres auteurs, San Román et Levenfeld⁶³, ont quant à eux attribué les triades de composition et de configuration des signaux α -CH₃ et les pentades de configuration des signaux ¹³C des groupements carbonyles de copolymères d'intérêt biologique formés de 4-(méthacryloxy)acétanilide et de 2-hydroxyéthyl méthacrylate synthétisés par voie radicalaire (en faisant remarquer qu'il n'y a pas d'effet de la distribution des comonomères sur les signaux carbonyles).

IV. 2 3 2 Cadre de cette étude

Les échantillons de copolymères statistiques ont été synthétisés radicalairement par la société ELF-ATOCHEM qui est intéressée par la modification du polyméthacrylate de méthyle par copolymérisation. Le premier d'entre eux est un copolymère composé de méthacrylate de méthyle (ou MAM: 30%) et de méthacrylate de nonyle (ou MANON: 70%). Le spectre quantitatif ¹³C de ce copolymère ainsi que ceux des homopolymères correspondants sont présentés sur la figure 4.8. L'examen de la partie carbonyle du spectre du copolymère montre que celle-ci est assez mal résolue (figure 4.9). L'enchevêtrement très important des différents pics d'absorption peut être expliqué par plusieurs facteurs:

- la proximité des déplacements chimiques des signaux carbonyles respectifs de chaque homopolymère ($\Delta\delta \approx 2,3$ ppm) à cause d'une similitude de structure due à la présence du groupement α -CH₃ sur le carbone porteur de la fonction ester;

- la résolution des pics individuels est en plus détériorée par la longue chaîne latérale du MANON qui réduit la mobilité des macromolécules et donc augmente la viscosité de la solution (malgré une faible concentration en poids de ce copolymère: 5%).

De la même façon nous n'étudierons pas dans l'immédiat les copolymères formés uniquement de monomères de la famille des acrylates puisque leurs signaux carbonyles sont

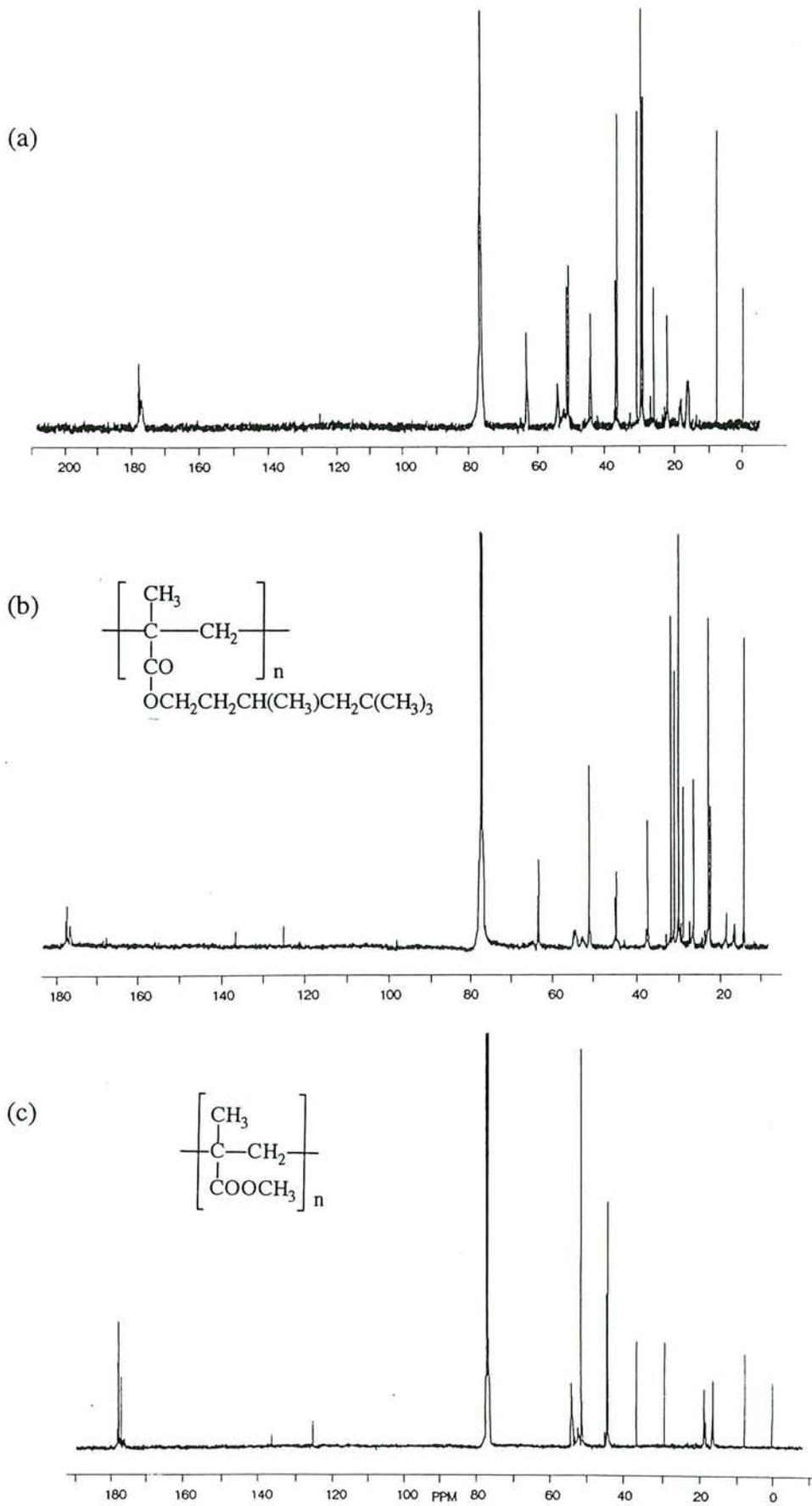


Figure 4.8: Spectres ^{13}C à 100 MHz (a) du copolymère PMANON/MAM (70/30); (b) de l'homopolymère PMANON et (c) du PMAM

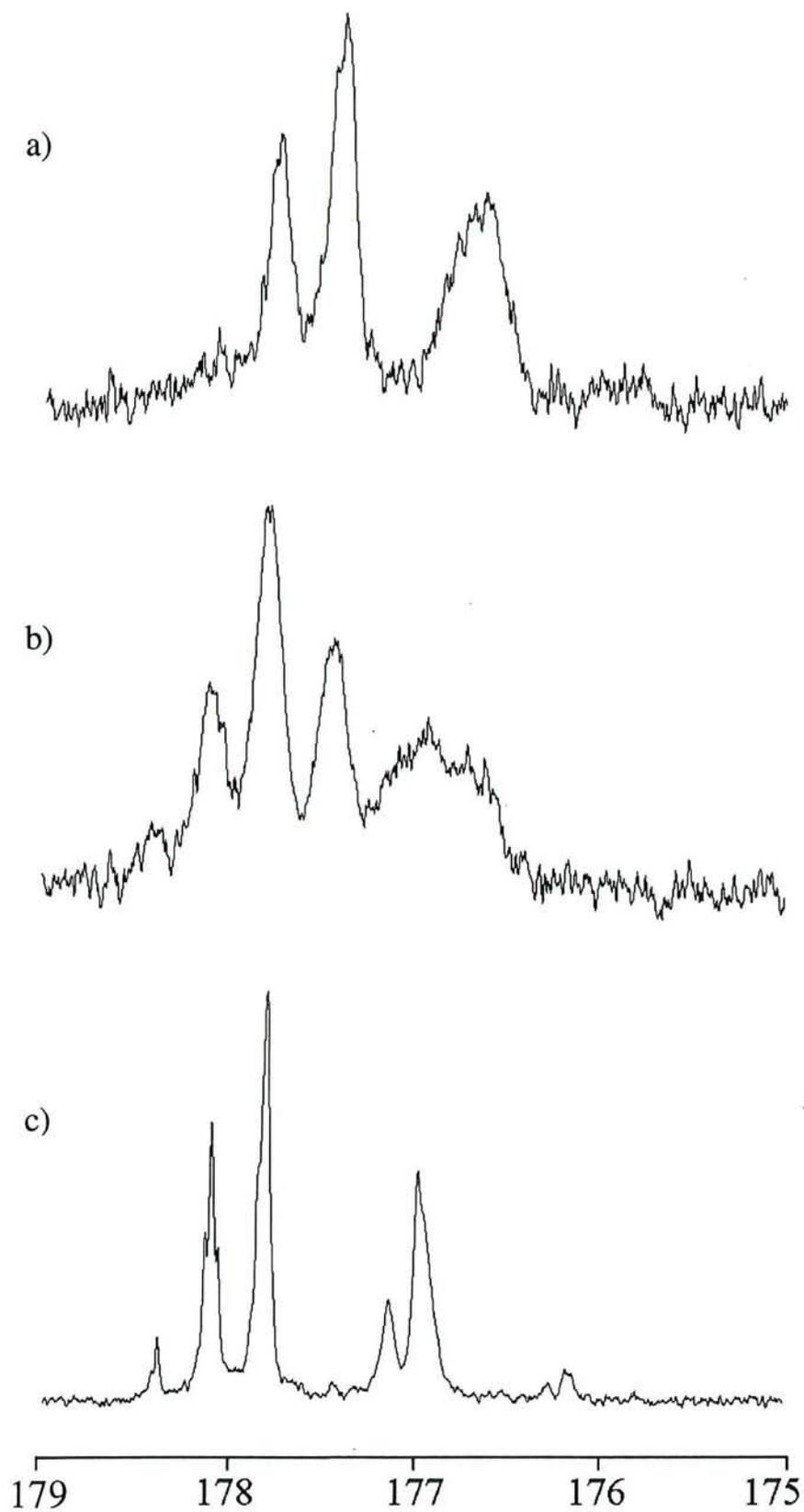


Figure 4. 9: Parties carbonyles des spectres ^{13}C :

- a) de l'homopolymère polyméthacrylate de nonyle (PMANON)
- b) du copolymère MANON/MAM (70/30)
- c) de l'homopolymère polyméthacrylate de méthyle (PMAM)

très peu sensibles à la microstructure de la macromolécule comme on peut le voir dans le cas du copolymère acrylate de nonyle - acrylate de diméthylaminoéthyle (PANON/ADAME, 50/50) (figure 4.10). Pour une analyse plus détaillée de ce type de copolymère, l'étude d'autres carbones comme les carbones méthyléniques (β -CH₂) ou méthyniques (α -CH) par exemple sur un spectre édité à partir de la séquence DEPT pour séparer ces pics des autres se trouvant dans la même zone de déplacements chimiques se révélerait certainement plus fructueuse.

Nous avons donc choisi d'étudier en premier lieu les systèmes de copolymères méthacrylate - acrylate dont les déplacements chimiques des carbones carbonyles présentent un étalement plus grand comme nous pouvons le constater sur la figure 4.11 pour les copolymères méthacrylate de méthyle - acrylate d'éthyle (PMAM/AE), méthacrylate de méthyle - acrylate d'éthyl-2-héxyle (PMAM/AE2H) et méthacrylate de méthyle - acrylate de butyle (PMAM/ABU). La différence entre les déplacements chimiques des deux extrémités de ces signaux est presque le double (environ 4,5 ppm) de celle observée sur le système méthacrylate - méthacrylate examiné plus haut. Les problèmes d'attribution des carbones devraient donc se révéler plus accessibles.

Notre approche méthodologique se limitera donc ici dans un premier temps à l'étude détaillée de la partie carbonyle du spectre ¹³C du copolymère PMAM/AE (50/50) en se basant sur les spectres quantitatifs des homopolymères correspondants synthétisés dans les mêmes conditions opératoires: c'est à dire le PMAM étudié précédemment et le polyacrylate d'éthyle (PAE) synthétisés par voie radicalaire. Nous pourrions comparer une partie de nos résultats avec ceux obtenus par Cheng⁶⁸ et par San Román et Valero⁶⁹ qui ont déjà mené une étude R.M.N. ¹³C sur ces copolymères issus d'un mode de synthèse similaire.

Il est cependant tout d'abord nécessaire de posséder certaines données relatives au polyacrylate d'éthyle pour pouvoir poursuivre notre étude. Nous nous proposons donc de commencer par une étude restreinte de cet homopolymère avant d'aborder celle du copolymère PMAM/AE.

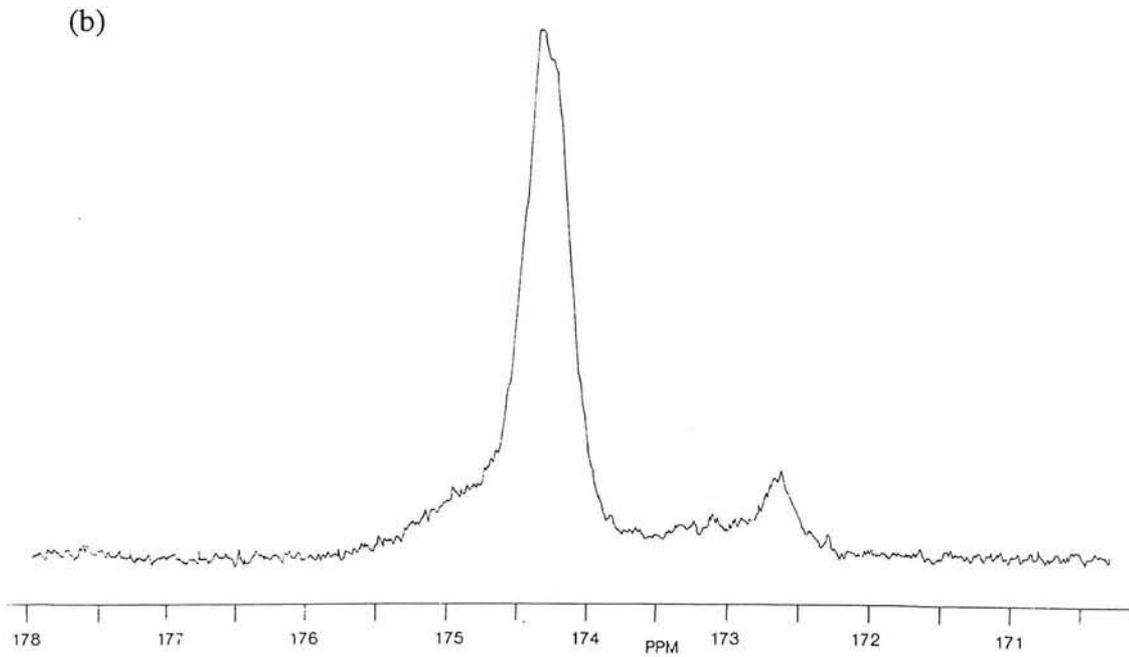
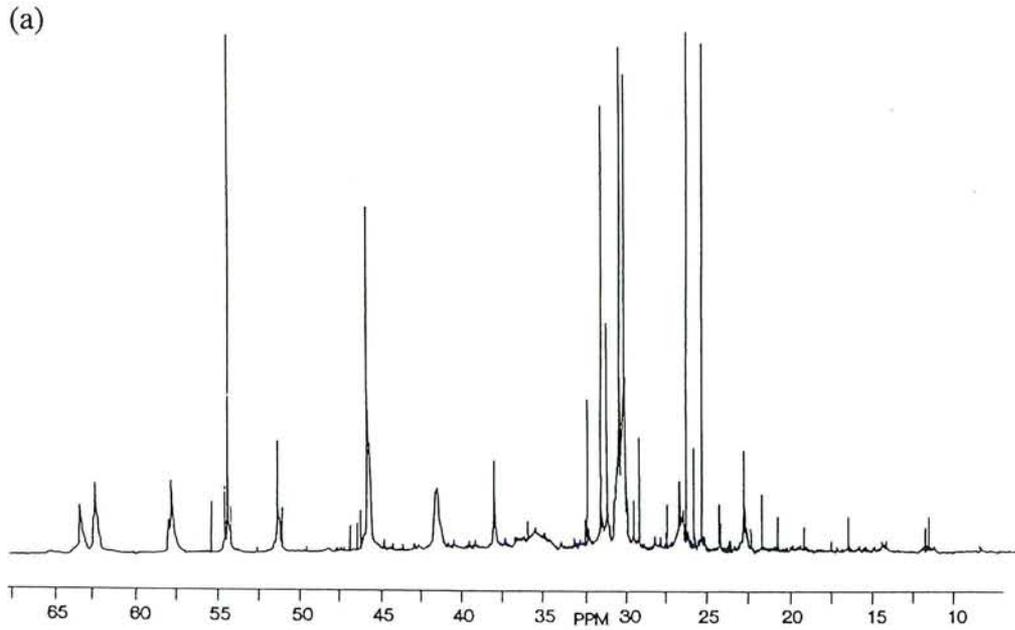
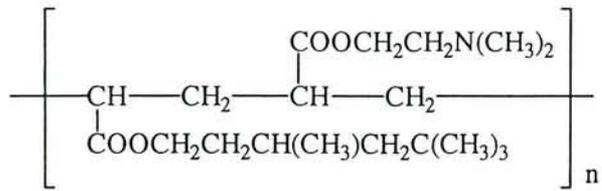


Figure 4.10: Spectre ^{13}C du copolymère PANON/ADAME (50/50); (a) partie aliphatique; (b) partie carbonyle.

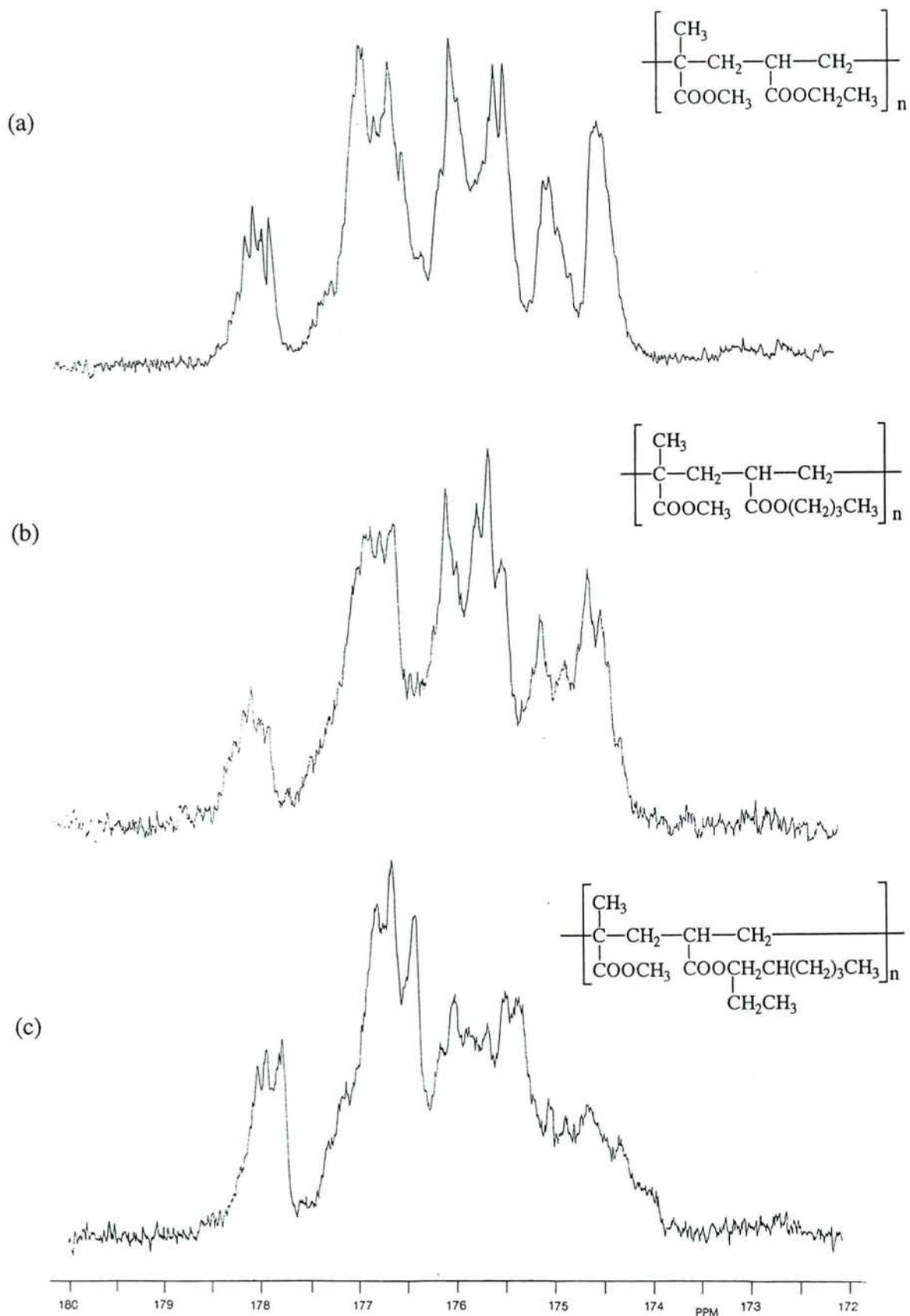


Figure 4.11: Parties carbonyles des spectres ^{13}C à 100 MHz de systèmes de copolymères méthacrylate/acrylate. (a) Copolymère PMAM/AE (50/50); (b) copolymère PMAM/ABU (40/60); (c) copolymère PMAM/AE2H (40/60).

IV. 2 3 3 Etude sommaire du polyacrylate d'éthyle (PAE)

Le spectre ^{13}C (figure 4.12(b)) montre que les signaux carbonyles sont très peu sensibles à la tacticité de la macromolécule, comme il a déjà été observé pour d'autres systèmes similaires⁶⁶. Les triades peuvent être seulement entrevues sur le pic à 174,5 ppm, par contre, nous pouvons les observer nettement sur les pics des groupements OCH_2 vers 60,5 ppm (ce qui est un peu surprenant puisque que la raie d'absorption des groupements OCH_3 du PMAM n'était pas sensible à la tacticité de la macromolécule). Nous pouvons encore noter que les signaux des groupements $\beta\text{-CH}_2$ sont mieux résolus car il est possible d'observer les tétrades sur le massif de pics situé entre 34 et 37 ppm [figure 4.12(a)].

Les résultats donnés par le désenchevêtrement du massif correspondant aux signaux OCH_2 [figure 4.12(c)] nous ont permis de déterminer les proportions des séquences de configuration triades de cet homopolymère en faisant l'hypothèse que, comme pour le PMAM, le polymère obtenu est majoritairement syndiotactique car la polymérisation a été réalisée par voie radicalaire dans les mêmes conditions opératoires. On obtient:

$$\begin{cases} \%(\overline{rr}) = 48,41\% \\ \%(\overline{rm}) = 34,73\% \\ \%(\overline{mm}) = 16,86\% \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} P(\overline{rr}) = 0,4841 \\ P(\overline{rm}) = 0,3473 \\ P(\overline{mm}) = 0,1686 \end{cases}$$

En utilisant les relations de composition indépendantes de toute statistique définies au chapitre IV. 1 1 5, on en déduit les probabilités des diades:

$$P(m) = P(\overline{mm}) + \frac{1}{2}P(\overline{mr}) = 0,342$$

$$P(r) = P(\overline{rr}) + \frac{1}{2}P(\overline{mr}) = 1 - P(m) = 0,658$$

C'est la probabilité de diade méso qui est nécessaire à l'étude du copolymère MAM/AE puisque nous utiliserons cette valeur pour le paramètre d'isotacticité σ_{EE} défini par Bovey et Thiers¹² (voir chapitre IV. 1 1 et/ou annexe 4) pour la tacticité correspondant à l'acrylate d'éthyle dans le copolymère. La valeur trouvée ($\sigma_{EE} = 0,342$) est proche de celle déjà déterminée par San Román et Valero⁶⁹ pour le même type d'homopolymère ($\sigma_{EE} = 0,31$).

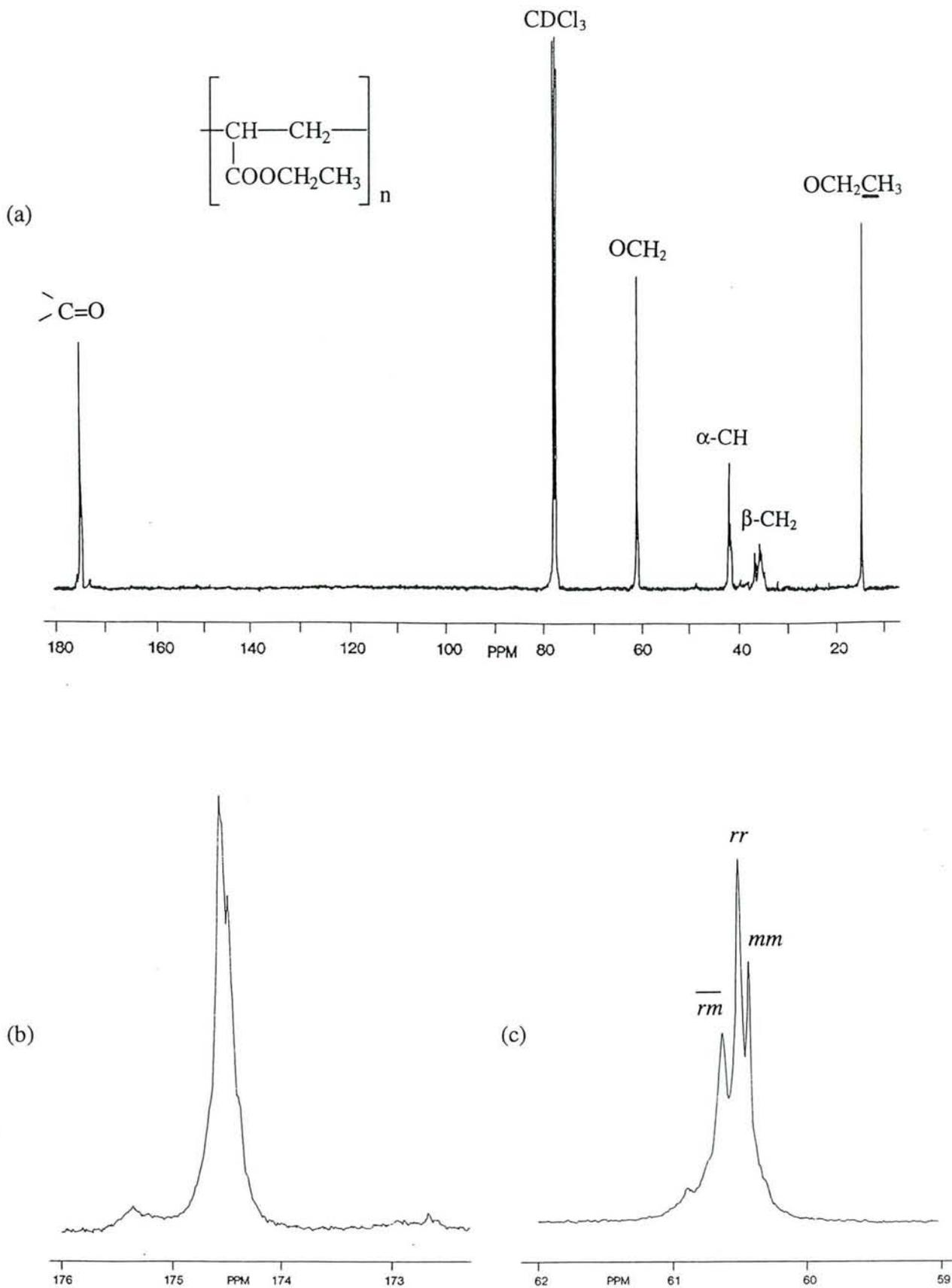


Figure 4.12: Spectre ^{13}C à 100 MHz du polyacrylate d'éthyle. (a) Spectre total; (b) partie carbonyle; (c) carbones OCH_2 .

IV. 2 3 4 Application du logiciel à l'étude des signaux carbonyles du copolymère méthacrylate de méthyle - acrylate d'éthyle (PMAM/AE)

- Description du spectre ^{13}C :

La figure 4.13 montre les parties saturée et carbonyle du spectre carbone-13 du copolymère PMAM/AE. Par comparaison avec les spectres ^{13}C des deux homopolymères (figures 4.4, 4.5 et 4.12), nous pouvons attribuer assez facilement les différents groupes de pics observés sur le spectre du copolymère:

- Le massif composé de trois pics individuels entre 14 et 14,5 ppm correspond aux carbones méthyliques du groupement alcoolate de l'acrylate d'éthyle [ou $\text{OCH}_3(\text{E})$]. La présence des trois raies traduit l'effet anisotrope de la distribution des comonomères dans la chaîne au niveau des triades. En effet, ces trois pics représentent les triades de composition centrées par le monomère acrylate d'éthyle (E): EEE , $\overline{\text{MEE}}$ et MEM (où M représente le méthacrylate de méthyle). Nous pouvons effectivement éliminer ici des effets possibles de la microtacticité car ce groupement méthyle n'y est pas sensible dans l'homopolymère PAE.

- Les pics des groupements méthyles substitués sur le carbone quaternaire du squelette de la chaîne polymérique du méthacrylate de méthyle ou $\alpha\text{-CH}_3(\text{M})$ sont situés entre 16 et 23,5 ppm. Ces carbones étaient déjà sensibles à la tacticité dans l'homopolymère correspondant, il s'ajoute ici les effets dus aux séquences de composition impaires expliquant la complexité de ce groupe de pics.

- En suivant l'ordre croissant des déplacements chimiques, il vient ensuite une large zone entre 35 et 56 ppm où sont rassemblées les raies de résonance des groupements $\beta\text{-CH}_2(\text{E})$ et $\alpha\text{-CH}(\text{E})$ de l'acrylate d'éthyle (respectivement entre 33 et 41 ppm et vers 42 ppm dans l'homopolymère), ainsi que celles des carbones quaternaires $\alpha\text{-C}(\text{M})$ entre 44 et 46 ppm, puis les carbones méthyle de la chaîne alcoolate du méthacrylate de méthyle [$\text{OCH}_3(\text{M})$ à 51,73 ppm]; enfin les groupements $\beta\text{-CH}_2(\text{M})$ du squelette principal entre 52 et 55 ppm dans le polyméthacrylate de méthyle correspondant. Le groupement méthyle du méthacrylate de méthyle ne semble pas affecté par les effets anisotropiques dus à aux distributions de composition puisque que, comme dans le cas le l'homopolymère correspondant, la résonance est aussi un singulet. Tous les autres carbones dont les déplacements chimiques se trouvent

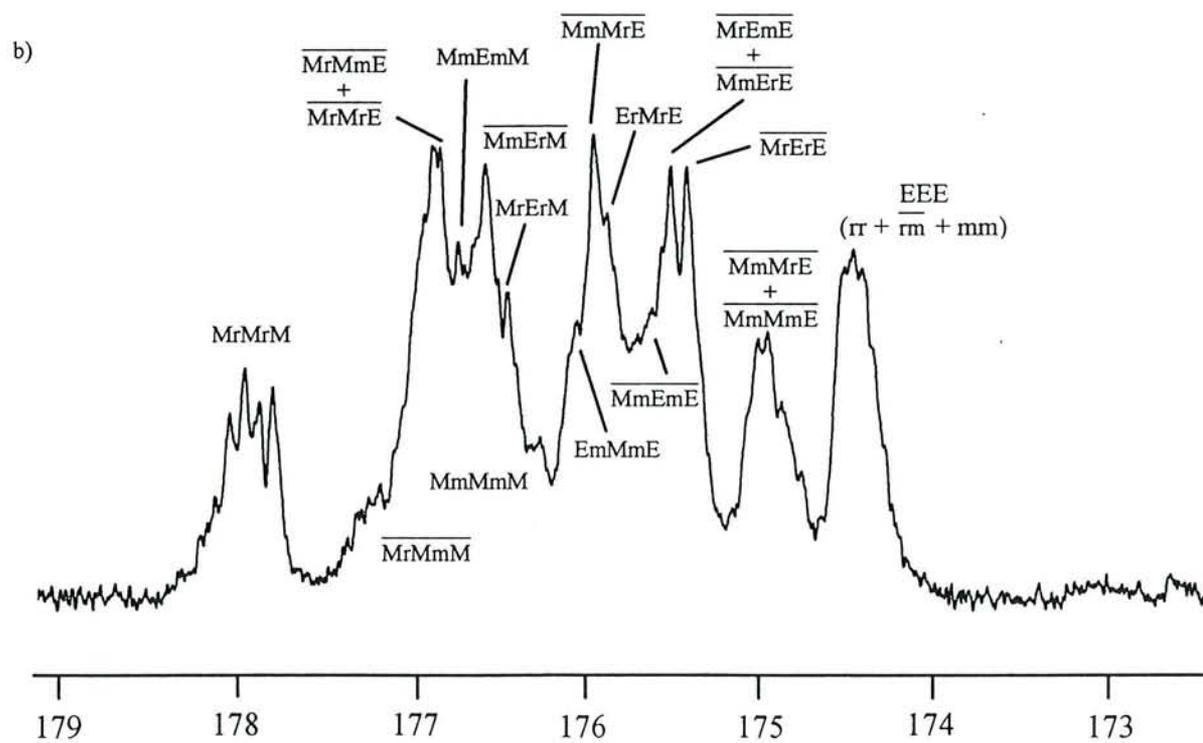
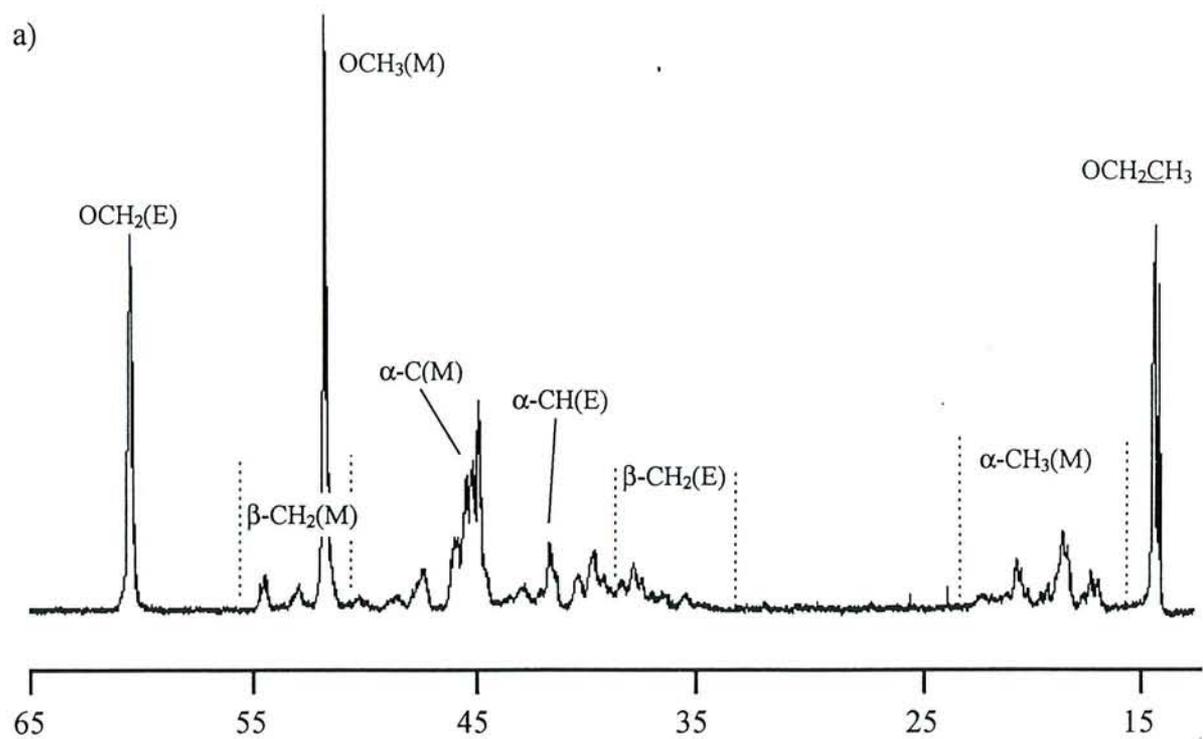


Figure 4.13: Spectre ^{13}C à 100 MHz du copolymère méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (50/50); (a) partie aliphatique; (b) partie carbonyle.

dans cette zone sont sensibles à la tacticité dans les homopolymères respectifs. Nous observons donc de nouveau l'addition des effets de composition de la chaîne macromoléculaire à ceux de sa microtacticité.

- Vers 60,5 ppm, on trouve les signaux $\text{OCH}_2(\text{E})$ de la chaîne alcoolate de l'acrylate d'éthyle.

- Enfin, les raies des carbones carbonyles sont situées entre 174 et 178,5 ppm. D'après l'étude comparée de cette zone de déplacements chimiques sur chacun des spectres des homopolymères, nous pouvons seulement dire pour l'instant que les séquences de composition centrées par l'acrylate d'éthyle apparaissent à champ fort et celles centrées par le méthacrylate de méthyle à champ plus faible. De plus, deux types de sous-structures sont observés dans la totalité du massif de raies: en effet, on peut aisément constater l'existence de neuf groupes de pics qui correspondent aux triades de composition et de configuration puisque ces carbones sont sensibles à la microtacticité, au moins de façon évidente dans le cas du PMAM, les effets étant cependant moins importants pour le PAE. Les pics très enchevêtrés contenus dans ces neuf groupes appartiennent quant à eux à des pentades. Ces dernières ne peuvent être toutes observées étant donnée la complexité de cette partie du spectre.

- Composition du copolymère

La composition du copolymère est aisément déterminée en calculant par exemple le rapport de l'intégrale des carbones des groupements OCH_2CH_3 de l'acrylate d'éthyle et celle de l'ensemble des groupements carbonyles. Par différence, on en déduit la proportion en méthacrylate de méthyle. La quantité d'acrylate d'éthyle trouvée (48,41 %) était attendue car la polymérisation a été menée jusqu'à disparition quasi-totale des monomères dans le milieu réactionnel.

• Paramètres nécessaires à l'étude des distributions de composition et de configuration

* *Distributions de composition:*

Le modèle de propagation de la chaîne macromoléculaire le plus probable est celui de l'unité terminale^{69,72}. La statistique s'appliquant est donc celle de Markov de premier ordre et il faut alors calculer en plus de P(E) les probabilités conditionnelles indépendantes suivantes: P(E/M) et P(M/E).

Il est normalement possible de déterminer ces probabilités conditionnelles en utilisant les rapports de réactivité des monomères respectifs si la polymérisation est arrêtée à un faible taux de conversion ($\approx 10\%$, annexe 4). Or ici la polymérisation a été menée jusqu'à disparition des deux monomères: au début de la polymérisation, la composition du copolymère est donc conforme à la réactivité de chaque monomère, mais avec l'augmentation du degré d'avancement de la réaction et la variation des proportions de chaque monomère dans le milieu réactionnel, la distribution des monomères en fin de réaction n'est plus la même qu'au début (par appauvrissement progressif de l'un d'entre eux si les réactivités par exemple sont très différentes). Cette hétérogénéité ne nous permet donc pas d'utiliser les rapports de réactivité des comonomères pour ce calcul.

Nous utiliserons alors les définitions des probabilités conditionnelles où nous avons:
$$P(E / M) = \frac{P(\overline{EM}) / 2}{P(E)} \quad \text{et} \quad P(M / E) = \frac{P(\overline{EM}) / 2}{P(M)}$$
, et les données du spectre R.M.N. ¹³C.

Pour déterminer les proportions des diades de composition, nous allons considérer le spectre du copolymère dans la zone 34-55 ppm qui contient les raies des carbones méthyléniques (β -CH₂) des deux comonomères qui sont seules à donner des renseignements sur les séquences de composition et de configuration paires. Cependant cette région contient aussi les résonances des carbones α -CH(E), α -C(M) et OCH₃(M). Si on compare cette partie de spectre (figure 4.14) avec celle des homopolymères respectifs (figures 4.4(b) et 4.12(a)), on remarque que:

- les résonances des séquences de composition pure (par exemple EE ou EEEE) des groupements β -CH₂(E) se trouvent entre 34,15 et 36,90 ppm. D'après le spectre du PAE, on sait qu'il n'y a pas de signaux appartenant à ces séquences dans d'autres régions du spectre.

- Entre 50,80 et 54,90 ppm, il n'y a que les pics de résonance des groupements $\text{OCH}_3(\text{M})$ à 51,70 ppm et méthyléniques $\beta\text{-CH}_2(\text{M})$ du méthacrylate de méthyle. De même, on peut admettre qu'il n'y a pas de raies correspondant aux séquences de composition pure des carbones $\beta\text{-CH}_2(\text{M})$ en dehors de cette zone de déplacements chimiques.

- Entre ces deux zones (c'est à dire entre 36,90 et 50,80 ppm), on doit donc retrouver la quasi-totalité des diades de composition mixte $\overline{\text{EM}}$. Cependant, il est possible qu'une faible fraction de ces diades mixtes aient leurs déplacements chimiques compris dans les deux régions citées ci-dessus.

L'intégration de toute la région comprise entre 34,15 et 54,90 ppm ainsi que celle correspondant aux résonances des séquences paires de composition mixte (entre 36,90 et 54,90 ppm) devrait nous permettre de déterminer toutes les données recherchées.

Cependant, il faut tenir compte de la présence dans cette zone intermédiaire (figure 4.14):

- des résonances des triades des groupements $\alpha\text{-CH}(\text{E})$ entre 40,80 et 42,10 ppm;
- des pics correspondant aux carbones $\alpha\text{-C}(\text{M})$ entre 44,40 et 45,00 ppm;
- de la raie de résonance des carbones des groupements $\text{OCH}_3(\text{M})$ à 51,70 ppm.

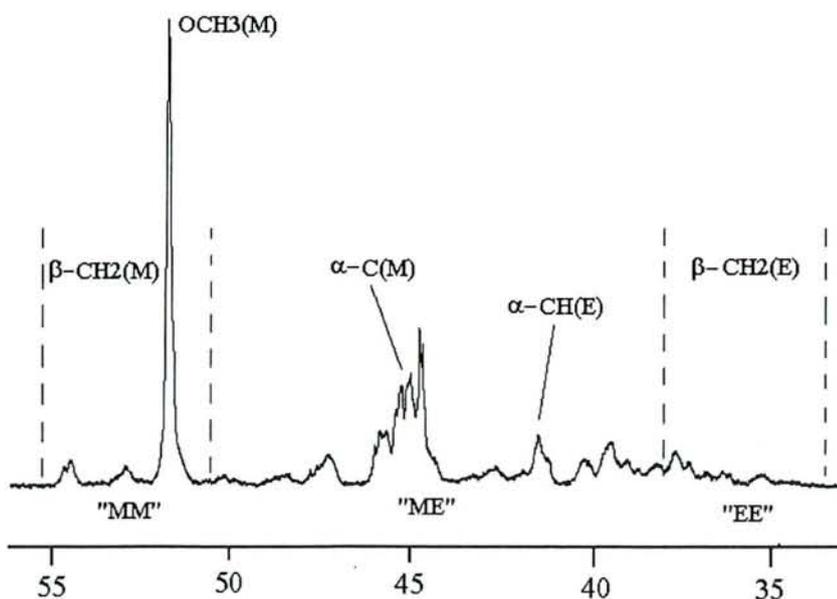


Figure 4. 14: Agrandissement de la zone de déplacements chimiques contenant en particulier les carbones méthyléniques $\beta\text{-CH}_2$

Les intégrales correspondantes doivent être soustraites pour ne mesurer que celles des signaux β -CH₂. Pour cela, comme il est possible qu'il y ait des enchevêtrements entre les pics indésirables et ceux des carbones β -CH₂, nous avons procédé comme il suit:

- Intégration de toute la région de déplacements chimiques considérée (31,15-54,90 ppm)

- Intégration des deux zones de déplacements chimiques correspondant aux diades de composition pure des carbones β -CH₂(E) et β -CH₂(M) (c'est à dire: 31,15 - 36,90 et 50,80 - 54,90 ppm)

- Intégration de la zone intermédiaire et suppression des valeurs des intégrales des carbones indésirables mesurées sur un autre carbone du même monomère afin d'atteindre la valeur recherchée pour l'intégrale des diades de composition mixte \overline{EM} uniquement. Car nous avons en effet par exemple: $[\alpha\text{-CH}_3(\text{M})] = [\alpha\text{-C}(\text{M})]$ et $[\text{OCH}_2(\text{E})] = [\alpha\text{-CH}(\text{E})]$.

La valeur que nous trouvons pour cette probabilité $[P(\overline{EM}) = 0,593]$ n'est cependant qu'une approximation (à environ 10% de la valeur effective) car, comme nous l'avons indiqué plus haut, nous ne pouvons pas tenir compte ici du fait qu'il puisse y avoir des diades (ou des séquences paires plus longues) mixtes dont les raies de résonance sont contenues dans les massifs de pics des diades de composition pure cités ci-dessus. Mais cette méthode est la seule que nous ayons trouvée pour l'instant pour calculer cette valeur nécessaire à la suite de notre travail. On en déduit alors les valeurs des probabilités conditionnelles recherchées: $P(\text{E/M}) = 0,577$ et $P(\text{M/E}) = 0,610$.

**Microtacticité:*

Les deux comonomères sont susceptibles de donner lieu à l'apparition de carbones asymétriques en polymérisant. Les probabilités des différentes séquences observables sont le produit des probabilités de séquences et de stéréochimie (annexe 4). Puisque la polymérisation est radicalaire et dans le souci de simplifier les calculs, nous avons supposé en première approximation que, pour la détermination des proportions des séquences de configuration, la loi statistique de Bernoulli est applicable bien que nous ayons vu que ce n'est pas rigoureusement vrai dans l'étude du PMAM syndiotactique. Nous avons donc besoin

des paramètres d'isotacticité (σ_{EE} pour l'acrylate d'éthyle et σ_{MM} pour le méthacrylate de méthyle) ainsi que des paramètres de coisotacticité (σ_{EM} et σ_{ME}) des comonomères. Ces paramètres ne sont pas accessibles directement:

- pour les paramètres d'isotacticité, on suppose alors que les valeurs des probabilités de diades méso pour chacun des homopolymères respectifs synthétisés dans les mêmes conditions opératoires que le copolymère sont égales aux paramètres d'isotacticité correspondant aux diades M_mM et E_mE du copolymère. Soit, d'après les études menées précédemment sur les homopolymères (chapitres IV. 2 2 3 et IV. 2 3 3): $\sigma_{MM} = 0,218$ et $\sigma_{EE} = 0,342$. Ces valeurs sont proches de celles données par San Román et Valero (respectivement 0,24 et 0,31).

- En ce qui concerne les paramètres de coisotacticité, nous ferons tout d'abord l'hypothèse qu'ils sont égaux⁷³⁻⁷⁵: $\sigma_{EM} = \sigma_{ME} = \sigma^*$. Cette supposition paraît raisonnable compte tenu du faible encombrement stérique engendré par ces deux monomères et des structures assez peu différentes de ces deux composés. De plus, puisque nos valeurs des paramètres d'isotacticité sont comparables avec celles de San Román et Valero⁶⁹, nous avons décidé d'utiliser dans un premier temps la valeur de 0,41 trouvée par ces auteurs pour le paramètre de coisotacticité σ^* .

- Désenchevêtrement. Attribution des raies de déplacements chimiques

- *Résultats. Principe d'attribution:*

Le désenchevêtrement des signaux carbonyles du copolymère PMAM/AE (50/50) a été réalisée cette fois en ajustant les paramètres du programme incluant l'algorithme de filtrage digital. En effet, malgré une performance inférieure de celui-ci par rapport à la méthode de "Maximum Likelihood", les figures 4.15(c) et (e) montrent que l'on trouve un nombre trop important de raies (≈ 100) pour permettre l'utilisation de cette dernière. Le lissage obtenu est cependant tout à fait satisfaisant comme nous pouvons le voir sur les spectres simulé et différence des figures 4.15(b) et (d). Etant donné le nombre très important de résonances, nous avons trouvé plus judicieux d'effectuer les attributions en deux étapes distinctes. Dans la partie descriptive du spectre ^{13}C de ce copolymère, nous avons fait

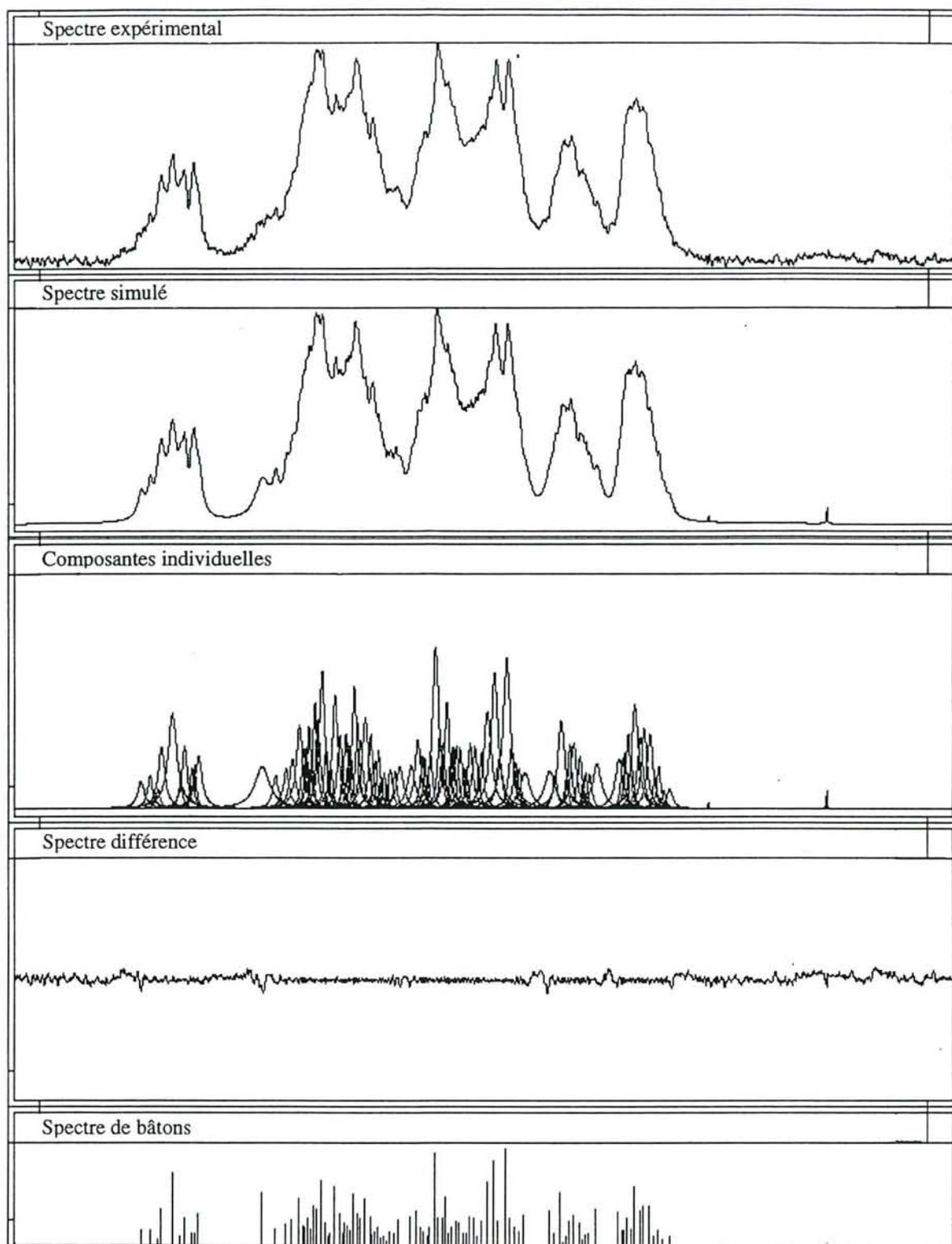


Figure 4.15: Résultat du désenchevêtrement des signaux carbonyles du copolymère PMAM/AE syndiotactique selon l'algorithme de filtrage digital

remarquer la structure en sous groupes de raies des signaux carbonyles: les massifs les plus importants correspondent aux triades et les structures fines aux pentades. Nous allons donc en premier lieu, attribuer les triades de composition et de configuration; puis les pics correspondant aux pentades. Le résultat de désenchevêtrement ne fournit qu'environ 100 raies pour un total de 272 pentades observables en théorie si les deux monomères donnaient lieu à l'isomérisation de configuration: les pentades de proportions faibles (moins de 0,5%) ne sont probablement pas visibles. De plus le manque de résolution du spectromètre implique la présence de plusieurs pentades dans un même pic ou des pentades dont les déplacements chimiques sont si proches que les raies correspondantes sont indiscernables, expliquant en partie les largeurs de raies différentes trouvées après désenchevêtrement [figure 4.15(c)]. Grâce aux valeurs des paramètres nécessaires déterminés dans le paragraphe précédent, nous avons pu calculer toutes les probabilités des séquences de composition et de configuration des triades et pentades respectivement selon les lois de Markov de premier ordre et de Bernoulli (figures 4.16 et 4.17). On remarque des différences dans les probabilités calculées surtout pour les triades de composition pure et mixtes MEM et EME qui sont dans des proportions plus importantes dans le cas de l'emploi de la statistique de Bernoulli pour les séquences de composition.

**Attribution des triades:*

Le nombre des triades observables sont au nombre de vingt en théorie. Cependant nous avons remarqué que le signal carbonyle du polyacrylate d'éthyle est assez peu sensible à sa microtacticité. Ce manque de sensibilité fait que Cheng⁶⁸ a dû négliger totalement les différentes séquences de configuration de l'AE et n'a attribué que les neuf triades restantes. Pour les mêmes raisons, San Román et Valero⁶⁹ ont négligé la tacticité des triades centrées par l'AE, ce qui réduit cette fois le nombre de triades observables à treize. Dans ce qui suit, nous considérerons le total des vingt triades, puisque même si les effets de l'anisotropie de configuration sont faibles pour ce comonomère, ils sont cependant observables sur le spectre que nous avons enregistré [figure 4.13(b)]. La méthode de travail appliquée ici est la suivante:

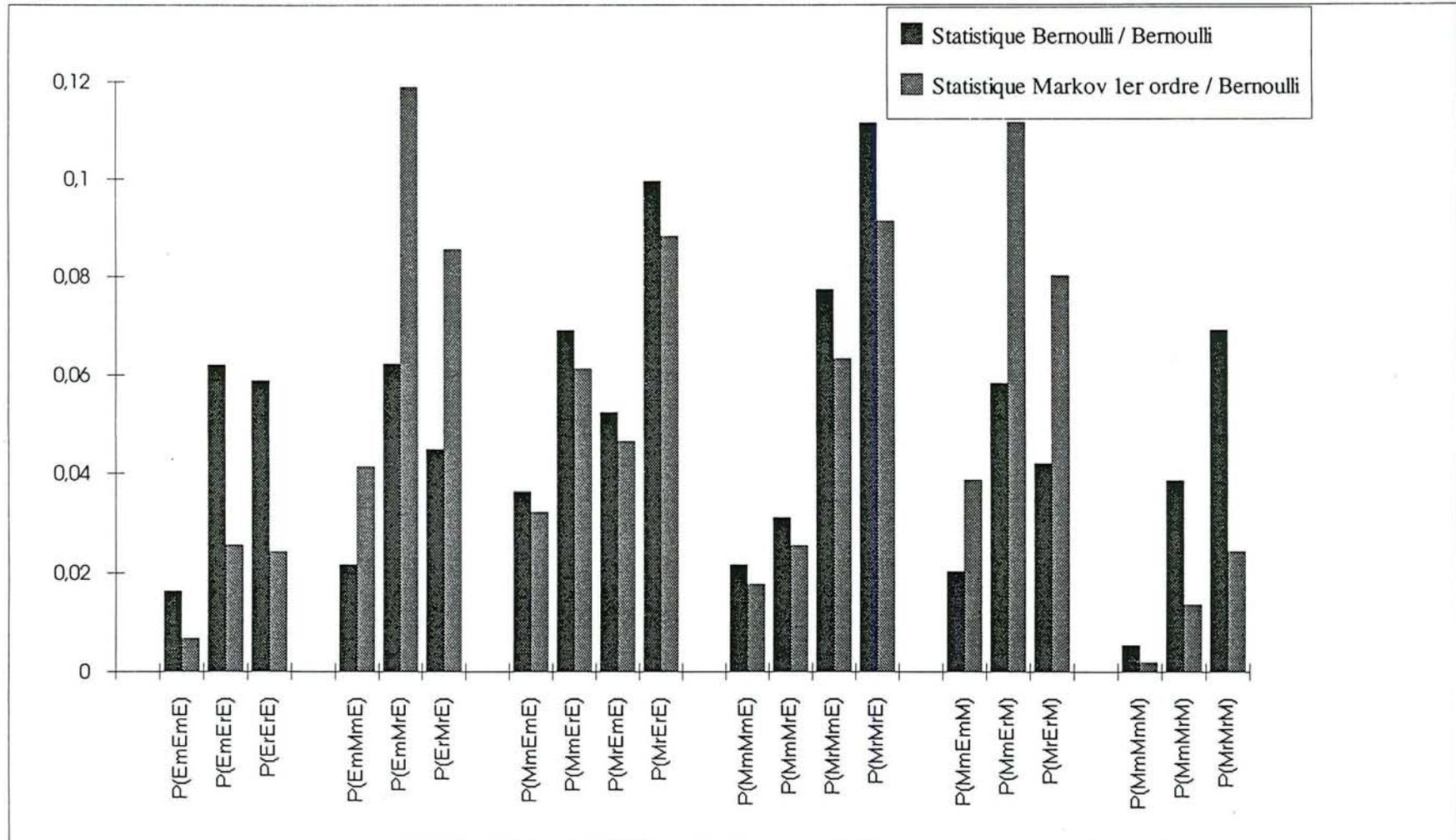


Figure 4.16: Distribution des probabilités des triades de composition et de configuration selon les deux types de lois statistiques pour le copolymère MAM/AE (50/50)

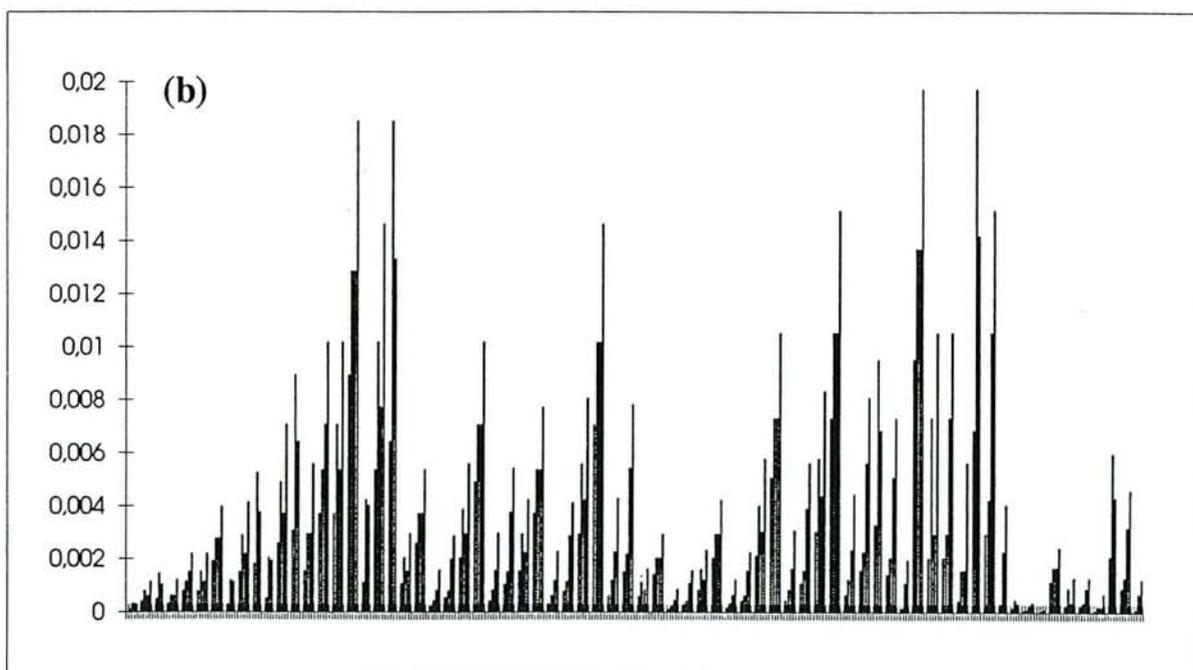
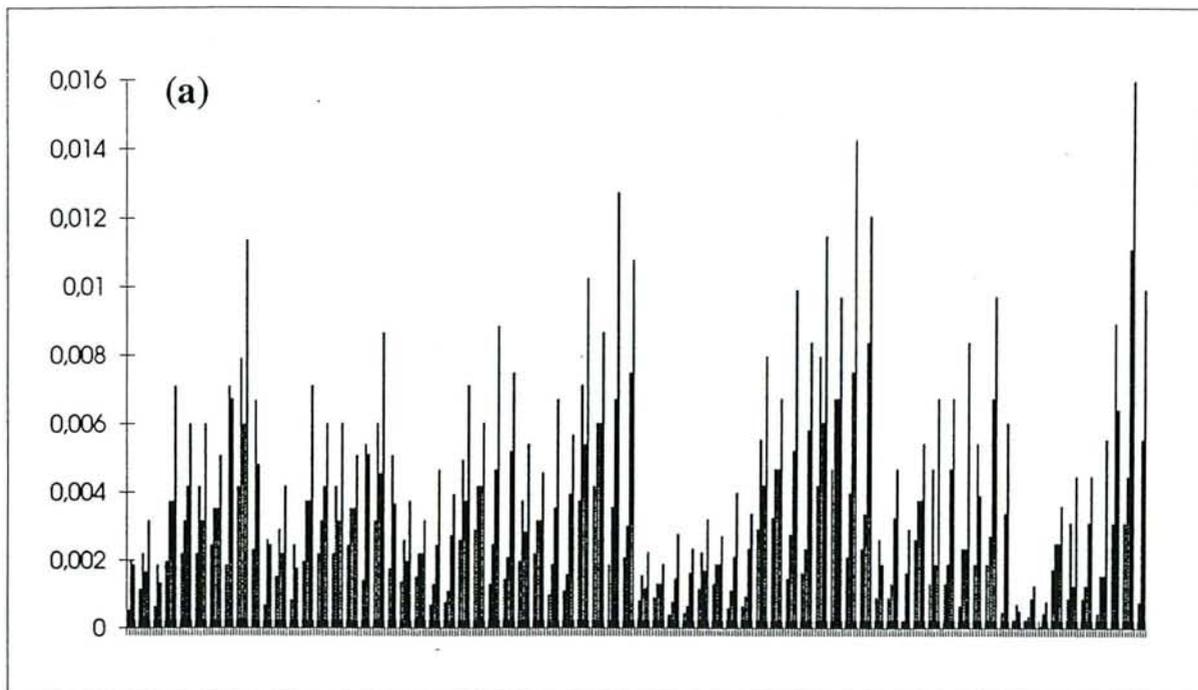


Figure 4.17: Distribution des probabilités des pentades de composition et de configuration selon les deux types de lois statistiques pour le copolymère MAM/AE (50/50)

(a) selon la statistique de Bernoulli pour les deux types de pentades;

(b) selon la statistique de Markov de premier ordre pour les pentades de composition et de Bernoulli pour celles de configuration.

- Réalisation d'une partie de l'attribution des signaux correspondants aux triades grâce à la comparaison du spectre du copolymère avec ceux des homopolymères. En effet, nous avons remarqué que les résonances des signaux carbonyles du PMAM sont situés au delà de 176 ppm alors que celles du PAE sont entre 174 et 175 ppm. On en déduit alors aisément que comme pour les triades du PMAM, le massif de pics vers 178 ppm correspond à la triade \overline{MrMrM} , le premier épaulement apparaissant entre 177 et 177,5 ppm et le second entre 176 et 176,5 ppm appartiennent respectivement aux triades \overline{MmMrM} et \overline{MmMmM} (où \overline{MMM} représente la triade de composition formée uniquement de méthacrylate de méthyle). Comme pour le PAE, le massif de pics entre 174 et 174,5 ppm appartient aux triades de composition pure d'acrylate d'éthyle (EEE). On peut remarquer ici de nouveau la faible influence de la microtacticité sur les déplacements chimiques des signaux carbonyles du PAE puisqu'il n'y a en effet que 0,05 ppm d'écart entre les déplacements chimiques de ses triades configurationnelles.

- Le reste des massifs dont les déplacements chimiques sont intermédiaires correspondent aux triades mixtes (par exemple \overline{MrEmE} ou \overline{ErMrE}) et les attributions réalisées par Cheng⁶⁸ et San Román et Valero⁶⁹ ont été utilisées comme base de travail. En effet, le but de notre travail est de vérifier l'applicabilité de notre logiciel à la caractérisation des polymères, et non d'attribuer une nouvelle fois par des méthodes similaires les raies des signaux carbonyles de ce copolymère déjà étudié par deux auteurs et dont les résultats concordent. Grâce aux résultats des calculs statistiques qui donnent les proportions de toutes les triades de composition et de configuration pour la détermination des intensités de pics, nous pouvons faire une première vérification de ces attributions en simulant le spectre correspondant.

Les résultats montrent qu'il est possible d'exclure immédiatement la validité de la statistique de Bernoulli pour la détermination des triades de composition. En effet, s'il y a une certaine similitude dans l'intensité des deux massifs de pics extrêmes, la partie centrale ne correspond pas au spectre expérimental [figure 4.18(a)]. De plus, si l'on se réfère aux attributions faites par ces deux auteurs, nous pouvons remarquer que le massif situé vers 175 ppm (attribué à EME) a une intensité trop forte comparée à celui situé vers 176 ppm (attribué

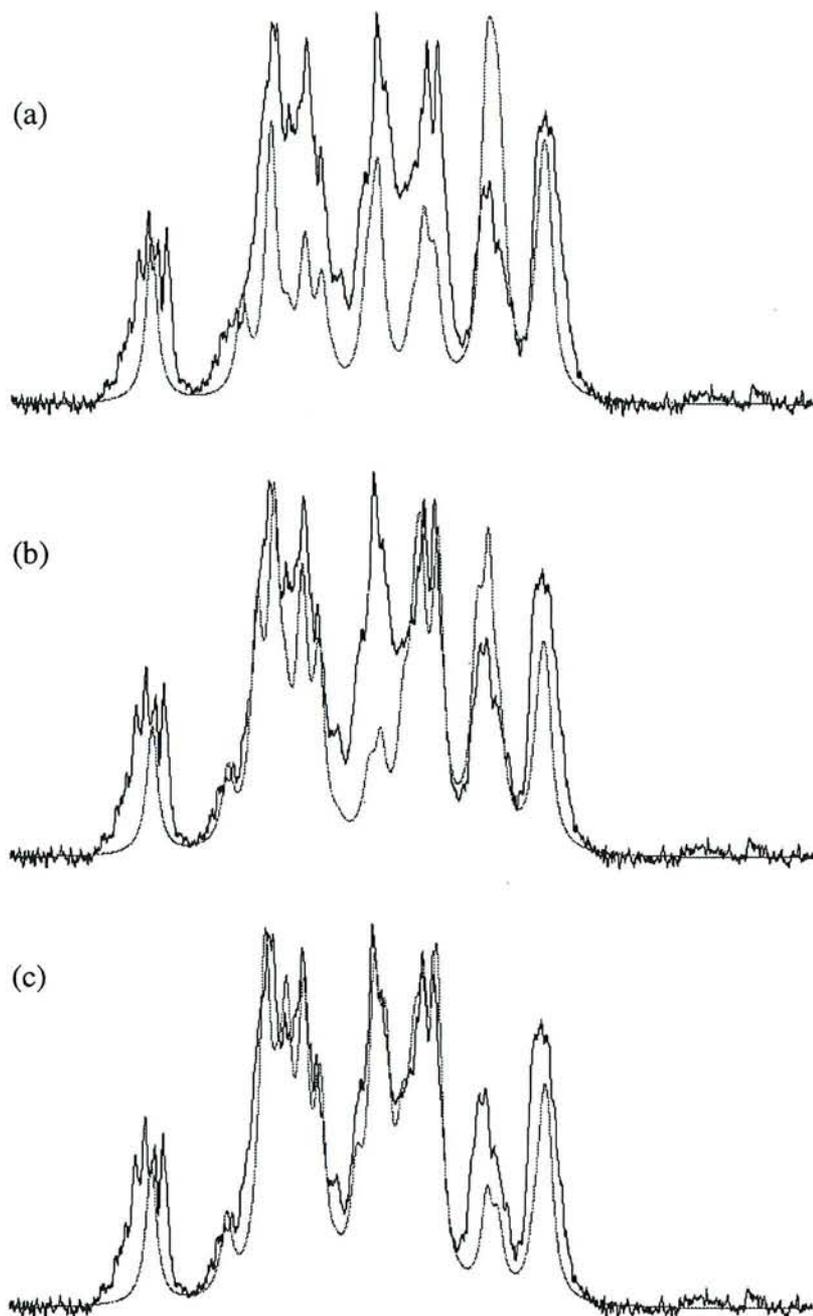


Figure 4. 18: Simulations (au niveau des triades, largeur de raie 12 Hz) de la partie carbonyle du spectre carbone-13 du copolymère MAM/AE (50/50).

- a) Selon la statistique de Bernoulli (pour les deux types de séquences)
- b) Selon la statistique de Markov de 1er ordre (pour les séquences de composition) et les attributions de Cheng⁶⁸ et San Román⁶⁹:
- c) Simulation après inversion de deux pics par rapport à b) (cette simulation tient aussi compte des séquences de configurations de l'acrylate d'éthyle).

à $\overline{M_mME}$) qui est trop faible [figure 4.18(b)]. Ce résultat prouverait donc une erreur d'attribution et une inversion de ces deux massifs conduit à une simulation beaucoup plus satisfaisante [figure 4.18(c)]. Les résultats de l'attribution de ces triades sont indiqués sur la figure 4.13.

**Attribution des pentades:*

Après avoir déterminé l'emplacement de chaque triade de composition et de configuration, nous pouvons normalement en déduire l'attribution des pentades qui en découlent. Cependant, de part leur nombre extrêmement important (272), la simple comparaison des intensités calculées et mesurées par le programme de désenchevêtrement n'est plus suffisante. Il faut en effet pouvoir à ce niveau prévoir les déplacements chimiques des différentes séquences de composition et de configuration en déterminant les effets de blindage et/ou de déblindage sur les carbones qu'induit l'ajout de deux comonomères (identiques ou non) et ceux de leur configuration respective. Une méthode souvent employée pour les polymères est celle de l'effet γ -gauche²³. Cependant Tonelli⁷⁶ a montré que cette théorie de calcul de déplacements chimiques ne peut pas s'appliquer sur un polyméthacrylate de méthyle atactique. On peut donc s'attendre malheureusement à ce qu'il en soit de même pour les autres polymères acryliques. Le prochain objectif sera donc de trouver d'autres règles de calcul des déplacements chimiques en fonction des (co)monomères additionnés et de leurs configurations respectives, par exemple par incrémentation semi-empirique. Il sera sans doute possible de se baser sur les résultats obtenus pour les triades du copolymère PMAM/AE (avec des effets atténués pour les séquences plus longues) et les effets de configuration dans le cas du PMAM (pentades, heptades) par exemple.

IV. 3 Conclusions

Nous avons vu que notre méthode d'analyse des parties carbonyles des spectres ¹³C pouvait permettre:

- d'attribuer et quantifier des séquences longues de configuration (jusqu'aux heptades) du polyméthacrylate de méthyle utilisé comme homopolymère test;

- d'attribuer toutes les triades de composition et de configuration observables du copolymère MAM/AE (50/50) ce qui, à notre connaissance, n'a pas été réalisé jusqu'à présent. De plus, puisque les pentades sont observables, leur attribution doit être possible par la mise au point d'une méthode de calcul théorique de leurs déplacements chimiques. Cette méthode est générale pour les systèmes de copolymères acrylate/méthacrylate.

En ce qui concerne les systèmes de copolymères acrylate/acrylate, les carbones carbonyles étant très peu sensibles aux effets anisotropiques de composition et de configuration des n-ades, l'étude d'autres types de carbones sur des spectres édités à partir de la séquence DEPT par exemple, semble plus prometteuse.

Enfin, pour les copolymères du type méthacrylate/méthacrylate, il doit être possible d'améliorer la sensibilité des mesures en utilisant des complexes de métaux rares comme agents de déplacement chimique. En effet dans certains cas particuliers (notamment pour le copolymère MAM/MANON dont le deuxième comonomère cité possède une chaîne alcoolate très longue et donc encombrante), nous pouvons espérer étaler les résonances de la région carbonyle du spectre et donc le désenchevêtrement de certains pics malgré une augmentation sensible de la largeur de raie à mi-hauteur car ces complexes sont paramagnétiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- 1 C. Aubineau et R. Audebert
"Les polymères organiques", Collection SUP. Presses Universitaires de France (1974)
- 2 J. P. Mercier et E. Maréchal
"Traité des matériaux. 13. Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne (1993)
- 3 Mme Cretenot, MM. Abad, Aubry, Avenas, Cassiani, de Champs, Darcas, Evrard, Faust, Huré, Legros, Robinet, Vandome et Vigouroux
"La chimie des acryliques", NORSOLOR/Groupe CDF Chimie/TECHNO-NATHAN (1987)
- 4 D. Cagniant
"Chimie des polymères. I. Polymères de synthèse", Cours, Université de Metz
- 5 J. Bost
"Matières plastiques. Chimie - applications", Technique et documentation (1980)
- 6 M. Farina
"The stereochemistry of linear macromolecules", *Top. Stereochem.* **17**, 1 (1987)
- 7 G. Natta et F. Danusso
J. Polym. Sci. **34**, 3 (1959)
- 8 F. A. Bovey
"Polymer conformation and configuration", Academic Press, New York (1969)
- 9 H. L. Frisch, C. L. Mallows et F. A. Bovey
J. Chem. Phys. **45**, 1565 (1966)
- 10 H. L. Frisch, C. L. Mallows, F. Heatley et F. A. Bovey
Macromolecules **1**, 533 (1968)
- 11 F. A. Bovey
Acct. Chem. Res. **1**, 175 (1968)
- 12 F. A. Bovey et G. V. D. Tiers
J. Polym. Sci. **44**, 173 (1960)
- 13 D. O. Hummel
"Polymer spectroscopy", Verlage Chemie (Monographs in modern chemistry, vol. 6) chapitre 3 (1974)
- 14 B. D. Coleman et T. G. Fox
J. Chem. Phys. **38**, 1065 (1963)
- 15 B. D. Coleman et T. G. Fox
J. Am. Chem. Soc. **85**, 1241 (1963)
- 16 F. A. Bovey
J. Polym. Sci. **62**, 197 (1962)
- 17 R. Subramanian, R. D. Allen, J. E. McGrath et T. C. Ward
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) **26**, 238 (1985)

- 18 F. E. Karasz et W. J. Macknight
Macromolecules **1**, 537 (1968)
- 19 T. Kitayama, K. Ute et K. Hadata
Br. Polym. J. **23**, 5 (1990)
- 20 Y. E. Shapiro
Bull. Magn. Reson. **7**, 27 (1985)
- 21 R. Raghavan, T. L. Maver et F. D. Blum
Macromolecules **20**, 814 (1987)
- 22 K. Hadata, K. Ute et M. Kashiyaama
Polym. J. **22**, 853 (1990)
- 23 A. E. Tonelli
"NMR spectroscopy and polymer microstructure. The conformational connection", V. C. H. Publishers: New York (1989)
- 24 R. Ramharack
Polym. News **13**, 174 (1988)
- 25 R. C. Ferguson
J. Magn. Reson. **12**, 296 (1973)
- 26 C. K. Ober
J. Chem. Ed. **66**, 645 (1989)
- 27 H. N. Cheng et M. A. Bennett
Anal. Chem. **56**, 2320 (1984)
- 28 M. W. Crowther et G. C. Levy
Polym. Mater. Sci. Eng. **58**, 481 (1988)
- 29 U. Johnsen et K. Tessmar
Kolloid-Z **168**, 160 (1960)
- 30 U. Johnsen
Kolloid-Z **178**, 161 (1961)
- 31 A. Nishioka, H. Watanabe, I. Yamaguchi et H. Shimizu
J. Polym. Sci. **45**, 232 (1960)
- 32 A. Nishioka, H. Watanabe, K. Abe et Y. Sono
J. Polym. Sci. **48**, 241 (1960)
- 33 S. Fujishige
Makromol. Chem. **177**, 375 (1976)
Makromol. Chem. **179**, 2251 (1978)
- 34 P. Cacioli, D. G. Hawthorne, S. R. Johns, D. H. Solomon, E. Rizzardo et R. I. Willing
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **107**, 1355 (1985)
- 35 K. Hadata, K. Ute, K. Tanaka et T. Kitayama
Polym. J. **19**, 1325 (1987)
- 36 A. Bledzki, H. Balard et D. Braun
Makromol. Chem. **189**, 2807 (1988)

- 37 T. Konishi, Y. Tamai, M. Fujii, Y. Einaga et H. Yamakawa
Polym. J. **21**, 329 (1989)
- 38 K. Ute, T. Nishimura et K. Hadata
Polym. J. **21**, 1027 (1989)
- 39 R. Volpe et T. E. Hogen-Esch
Macromolecules **23**, 4196 (1990)
- 40 K. Hadata, T. Kitayama, K. Fumikawa, K. Ohta et H. Yuki
ACS Symp. Ser. **166**, 327 (1981)
- 41 K. Hadata, K. Ute, K. Tanaka, T. Kitayama et Y. Okamoto
Polym. J. **17**, 977 (1985)
- 42 K. Hadata, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto et T. Kitayama
Polym. J. **18**, 1037 (1986)
- 43 R. C. Ferguson
Macromolecules **2**, 237 (1969)
- 44 N. J. Turro, I. F. Pierola et C.-J. Chung
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **21**, 1085 (1983)
- 45 A. J. White et F. E. Filisko
J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. **20**, 525 (1982)
- 46 F. C. Schilling, F. A. Bovey, M. D. Bruch et S. A. Kozlowski
Macromolecules **18**, 1418 (1985)
- 47 G. Moad, D. H. Solomon, T. H. Spurling, S. R. Johns et R. I. Willing
Aust. J. Chem. **39**, 43 (1986)
- 48 G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, S. R. Johns et R.I. Willing
Macromolecules **19**, 2494 (1986)
- 49 K. Hadata, K. Ute, K. Tanaka, M. Imanari et N. Fujii
Polym. J. **19**, 425 (1987)
- 50 J. J. Kotyk, P. A. Berger et E. E. Remsen
Macromolecules **23**, 5167 (1990)
- 51 P. A. Berger, J. J. Kotyk et E. E. Remsen
Macromolecules **25**, 7227 (1992)
- 52 L. F. Johnson, F. Heatley et F. A. Bovey
Macromolecules **3**(2), 175 (1970)
- 53 Y. Inoue, A. Nishioka et R. Chûjô
Polym. J. **4**, 535 (1971)
- 54 I. R. Peat et W. F. Reynolds
Tetrahedron Lett. **14**, 1359 (1972)
- 55 A. B. Moustafa, A. S. Badran, J. R. Ebdon et B. J. Hunt
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **20**, 2903 (1982)
- 56 A. Neppel et I. S. Butler
J. Molec. Struct. **117**, 109 (1984)

- 57 M. A. Müller et M. Stickler
Makromol. Chem., Rapid Commun. **7**, 575 (1986)
- 58 R. C. Ferguson et D. W. Ovenall
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) **26**, 182 (1985)
- 59 Z. Zhi-Ping, S. He-Ping et W. Yi-Ming
Radiat. Phys. Chem. **30**, 303 (1987)
- 60 K. Hadata, T. Kitayama, Y. Okamoto, K. Ohta, Y. Umemura et H. Yuki
Makromol. Chem. **179**, 485 (1978)
- 61 R. C. Ferguson et D. W. Ovenall
Macromolecules **20**, 1245 (1987)
- 62 A. S. Brar et G. S. Kapur
Polym. J. **20**, 811 (1988)
- 63 J. San Román et B. Levenfeld
Macromolecules **23**, 3036 (1990)
- 64 T. Narasimhaswamy, S. C. Sumathi et B. S. R. Reddy
Polymer **32**, 3426 (1991)
- 65 K. J. Ivin, S. Pitchumani, C. Rami Reddy et S. Rajadurai
Eur. Polym. J. **17**, 341 (1981)
- 66 P. K. Dhal, G. N. Babu et R. K. Nanda
Macromolecules **17**, 1131 (1984)
- 67 A. S. Brar et A. K. Saini
J. Appl. Polym. Sci. **32**, 4607 (1986)
- 68 H. N. Cheng
J. Chem. Inf. Comput. Sci. **27**, 8 (1987)
- 69 J. San Román et M. Valero
Polymer **31**, 1216 (1990)
- 70 A. Johnsen, E. Klesper et T. Wirthlin
Makromol. Chem. **177**, 2397 (1976)
- 71 M.-F. Llauro, R. Spitz, C. Pichot et S. Nishida
J. Macromol. Sci. - Chem. **A19**, 881 (1983)
- 72 T. Alfrey et G. Goldfinger
J. Chem. Phys. **12**, 205 (1944)
- 73 H. Yuki, Y. Okamoto, Y. Shimada, K. Ohta et K. Hadata.
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **17**, 1215 (1979)
- 74 K. Ito, S. Iwase, K. Umehara et Y. Yamashita
J. Macromol. Sci. - Chem. **A1**, 891 (1967)
- 75 K. Hadata, T. Kitayama, T. Ochi et H. Yuki
Polym. J. **19**, 1105 (1987)
- 76 A. E. Tonelli
Macromolecules **24**, 3065 (1991)

CONCLUSION GENERALE

Dans un premier temps, nous avons décrit le principe général du logiciel d'analyse et les différentes méthodes permettant de transformer un spectre réel en spectre de bâtons. En particulier la validité des méthodes de désenchevêtrement a été testée sur différents mélanges réels. Tout d'abord sur un échantillon issu de l'hydroliquéfaction d'un charbon polonais en analysant de façon quantitative chacun des produits aromatiques présents. La même méthode a été appliquée aux principaux produits contenus dans des essences provenant du vapocraquage du naphta et du procédé de craquage catalytique en lit fluidisé de charges lourdes de pétrole. Pour cela, il a été nécessaire de compléter notre bibliothèque de produits purs avec des produits spécifiques existant dans ces mélanges industriels. C'est le cas en particulier des isomères méthylés du dimère du cyclopentadiène dont les dérivés hydrogénés sont présents en quantité non négligeable dans les essences de vapocraquage et les dopes pour carburants qui en dérivent. L'attribution des différents isomères s'est faite par l'application de séquences complexes à une et deux dimensions et par l'utilisation de règles semi-empiriques s'appliquant à des mélanges de composés appartenant à la même famille sans nécessiter leur synthèse individuelle ou leur séparation chromatographique préalable. L'analyse individuelle a été complétée par une étude structurale (par famille de composés) à partir de zones de déplacements chimiques spécifiques à certains carbones de ces produits. Une telle analyse structurale ne peut être réalisée directement par les méthodes chromatographiques classiques et la R.M.N., bien que moins sensible, est donc une méthode complémentaire des méthodes analytiques plus classiques comme la chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge. A ce stade de l'élaboration, le logiciel permet donc le dosage automatique de composés préalablement connus et contenus dans des mélanges dont

la composition ne varie pas de manière importante, comme c'est le cas en général de ceux issus des procédés industriels.

La méthodologie employée pour les essences a aussi été appliquée avec succès à l'analyse de la microstructure d'homo- et copolymères acryliques. Pour la première fois, nous avons pu réaliser la détermination quantitative des séquences de configuration heptades du polyméthacrylate de méthyle et nous avons montré que notre méthode d'analyse est aussi applicable aux copolymères acryliques au niveau des triades. Il reste à la développer pour aller jusqu'aux pentades en calculant leurs déplacements chimiques par des méthodes semi-empiriques d'incrémentation. Une fois ces études réalisées il sera normalement possible de déterminer rapidement la microstructure d'un copolymère acrylique.

Bien que la partie traitement du signal du logiciel, c'est à dire le désenchevêtrement du spectre en tranches successives soit pratiquement terminée, des améliorations sont cependant indispensables dans le cas de zones particulièrement enchevêtrées comme pour les parties aliphatiques des spectres ^{13}C des essences ou les signaux carbonyles des copolymères acryliques. Une autre solution consisterait à employer les méthodes de traitement direct du signal telles que la méthode de Prony avec décomposition en sous bandes décrite dans le premier chapitre. Cette dernière, très sensible en résolution, semble prometteuse mais il reste à la tester sur des échantillons réels.

Concernant la partie analytique proprement dite, c'est à dire la détermination de tous les composés d'un mélange inconnu à partir de la bibliothèque de produits purs, il reste à mettre au point la reconnaissance automatique des différents pics à l'aide d'algorithmes faisant intervenir des systèmes experts.

PARTIE EXPERIMENTALE

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES ET SPECTROMETRIE DE MASSE

Ces analyses ont été réalisées par le "Centre de Recherches ELF-ATOCHEM" à Carling. Les échantillons pétroliers et ceux issus du charbon Polonais ont été analysés par couplage chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse (C.G.-S.M.) et par chromatographie en phase gazeuse avec détection F.I.D. (Flame Ionisation Detector) pour l'analyse quantitative sur un chromatographe HP 5890 équipé d'un ordinateur HP 1000 et un logiciel Aries. Trois colonnes capillaires à phase stationnaire greffée ont été utilisées:

HP 1 (polyméthylsiloxane): polarité 5

CP-SIL 19 CB (cyanopropyl-(7%), phényl-(7%), méthyl-(85%), vinyl-(1%) polysiloxane: polarité 19

CP-WAX 52 CB (polyéthylèneglycol): polarité 52

Les autres caractéristiques de ces colonnes sont identiques:

longueur: 50 m; diamètre: 220 μm ; épaisseur du film: 0,5 μm ; gaz vecteur: hélium; pression d'entrée: 1,4 bar; splittage: 1/100; température de l'injecteur: 150°C; température du détecteur: 250°C; le chauffage des fours se fait avec programmation de température.

Les indices de Kovats des différents composés sont déterminés par rapport aux n-alcanes dans le mode de programmation de la température.

Les analyses C.G.-S.M. sont réalisées dans les mêmes conditions chromatographiques avec un spectromètre de masse Finnigan MAT 95 Q. Le mode d'ionisation est l'impact électronique à 70 eV et la température de source est voisine de 235°C.

Avant l'analyse chromatographique en phase gazeuse, les fractions aromatique et saturée de l'essence issue de l'hydroliquéfaction du charbon Polonais ont été séparées par H.P.L.C. sur un chromatographe Waters dans les conditions suivantes:

colonne Lichosphère Si 60: 25 cm de long; 4 mm de diamètre; 5 μm de diamètre pour

les sphères de remplissage

solvant: hexane (0,5 ml/min.)

détecteur: réfractomètre

volume injecté: 20 μl

CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES R.M.N.

Les spectres des produits analysés ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) sur un spectromètre Bruker AM 400 (permettant l'observation du proton à 400 MHz et celle du carbone-13 à 100,62 MHz) équipé d'un ordinateur Aspect 3000 effectuant la transformée de Fourier de l'interférogramme.

Spectres carbone-13 et proton des mélanges d'hydrocarbures et pétroliers

Les spectres quantitatifs ^{13}C ont été enregistrés à 25°C par découplage pulsé du proton. La méthode d'enregistrement des spectres carbone-13 est basée sur l'addition d'un agent de relaxation, l'acétylacétonate de fer III ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Le temps d'attente entre deux accumulations successives est alors de 35 s. Toutes les séquences utilisées dans ce travail ont été effectuées à partir des microprogrammes Bruker. La capacité mémoire de chaque interférogramme était de 64 K et lors du traitement de celui-ci une multiplication exponentielle impliquant un élargissement des raies de 1 Hz a été utilisée (la transformée de Fourier se faisant sur un total de 128 K de mémoire).

Les spectres d'écho de spin (J-MOD) ont été obtenus avec une largeur spectrale de 10000 Hz (soit ≈ 100 ppm) pour les mélanges ne contenant que des composés saturés et de

20000 Hz (soit \approx 200 ppm) pour ceux contenant des produits saturés, éthyléniques et/ou aromatiques.

Les expériences DEPT, nécessaires à la génération des spectres édités CH_n ($n= 1-3$), ont été réalisées en utilisant la séquence décrite par Bendall et Pegg¹. Les signaux des carbones quaternaires ont été obtenus avec la séquence DEPT θ_{90} avec un décalage de phase de 90° pour le récepteur comme déjà décrit par Cléon². Les temps d'impulsion à 90° pour le ^{13}C et le proton sont respectivement de 20 et $30,9 \mu\text{s}$. Etant donné que seule la région aliphatique des spectres nous intéressait, la constante de couplage hétéronucléaire a été moyennée à 125 Hz. La même quantité d'agent de relaxation que pour les spectres quantitatifs classiques a été additionnée avec un temps d'attente entre deux accumulations de 12 s pour les séquences DEPT classiques et 35 s pour la séquence DEPT "modifiée" utilisée pour observer les carbones quaternaires. Les spectres édités ont été obtenus par les combinaisons de spectres suivantes:

$$\text{CH} = \theta_{90} - x (\theta_{90} + y \theta_{135})$$

$$\text{CH}_2 = \theta_{45} - y \theta_{135}$$

$$\text{CH}_3 = \theta_{45} + y \theta_{135} - z \theta_{90}$$

où θ_n sont les interférogrammes des spectres avec des impulsions de 45 , 90 et 135° pour le proton³, les valeurs de x , y et z sont différentes des valeurs théoriques (respectivement 0,00; 1,00 et 0,707) à cause de l'imperfection des impulsions. Les valeurs effectives dépendent de l'accord et de la sonde utilisée. Les valeurs obtenues ($x = 0,21$; $y = 0,97$ et $z = 0,71$) ont été déterminées grâce à un échantillon test de deux composés (l'éthylbenzène et l'iso-octane) et sont reproductibles. Quelques pics résiduels apparaissent dans les spectres des carbones quaternaires, mais ils sont aisément supprimés par soustraction d'une fraction du spectre édité des carbones CH_2 . Pour avoir des intensités absolues comparables entre les spectres édités, le nombre d'accumulations de l'expérience DEPT θ_{90} est pris égal au double de celui des autres. L'exaltation des pics de chaque famille de carbones étant considérée comme identique, nous

¹ M. R. Bendall et D. T. Pegg, *J. Magn. Reson.* **53**, 272 (1983)

² P. Cléon, Thèse de l'Université de Metz (1984)

³ D. A. Netzel, *Anal. Chem.* **59**, 1775 (1987)

avons donc utilisé des références internes (trans décaline, méthylcyclohexane et éthylcyclohexane respectivement pour les carbones CH, CH₂ et CH₃ pour l'essence du charbon) pour comparer les spectres édités et quantitatif.

La carte COSY du DHDCPD a été réalisé avec une fenêtre spectrale de 3200 Hz, une capacité mémoire de 1K et un temps d'attente de 1 s entre chaque impulsion pour l'obtention de 256 expériences. Les données ont été traitées par l'application d'une multiplication préalable de type "sine bell".

Les cartes de corrélation ¹³C-¹H ont été réalisées en utilisant la séquence classique décrite par Bax et Morris⁴. Les spectres ont été enregistrés avec une capacité mémoire de 4092×512 blocs de données et une multiplication sinusoïdale a été appliquée dans chaque dimension. Dans le cas de l'essence issue de l'hydroliquéfaction du charbon polonais, les domaines de fréquence étaient égaux respectivement à 4000 Hz et 9000 Hz pour les dimensions du proton et du carbone-13. Pour le DHDCPD, les fenêtres spectrales utilisées étaient cette fois égales respectivement 3800 et 9000 Hz.

La carte 2D INADEQUATE du DHDCPD a été réalisée à partir de la séquence de Mareci et Freeman⁵ sur un spectromètre Bruker AC 250. Un délai de 7 ms a été utilisé pour cette séquence avec une fenêtre spectrale de 8000 Hz; 256 accumulations ont été enregistrées pour chacun des 512 interférogrammes avec une capacité mémoire de 2K points. Une multiplication de type "squared sine-bell" a été appliquée dans les deux dimensions avant les transformées de Fourier.

Spectres carbone-13 des polymères acryliques

Des solutions de polymères concentrées respectivement à 5% et 10% en poids pour les homo- et copolymères ont été utilisées. La température d'enregistrement a été portée à 40°C afin de réduire la viscosité des solutions. Les temps de relaxation longitudinale des carbones

⁴ A. Bax, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **42**, 501 (1981)

⁵ T. H. Mareci et R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **48**, 158 (1982)

dans les polymères étant inférieurs à ceux dans les molécules de poids moléculaire beaucoup plus faible (T_1 inférieur à 2 s pour les polymères syndiotactiques et à 4 s pour les polymères isotactiques), l'addition de l'agent de relaxation n'est pas nécessaire. Le temps d'attente entre deux accumulations consécutives est respectivement de 15 s pour les polymères syndiotactiques synthétisés par voie radicalaire.

La quantitativité des spectres enregistrés a été vérifiée en intégrant tous les massifs correspondant aux différents types de carbones et par comparaison des valeurs obtenues. Les différences entre les intensités des groupes de pics n'excèdent pas 2% et sont expliquées par la variation du domaine d'intégration pour chaque pic (ou groupes de pics). Les spectres enregistrés dans ces conditions sont donc bien quantitatifs.

CONDITIONS DE SYNTHÈSE DES POLYMERES ACRYLIQUES

Les échantillons de polymères syndiotactiques étudiés ont été synthétisés par la société ELF-ATOCHEM. L'initiateur radicalaire utilisé est l'azobisisobutyronitrile (AIBN). Les polymérisations ont été réalisées en milieu solvant dans la méthyléthylcétone sous atmosphère inerte de diazote jusqu'à disparition complète du (ou des) monomère(s). Les réactions sont laissées sous léger reflux de solvant ($\approx 80^\circ\text{C}$) pendant cinq heures. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation dans une étuve sous vide.

ANNEXE 1

Déplacements chimiques ^{13}C de composés oléfiniques, monoaromatiques et saturés commerciaux dans le chloroforme deutérié à 25°C

Les attributions ont été réalisées à partir de la littérature^{1,2,3,4} et dans certains cas à l'aide de règles de calculs⁵.

¹ H.O. Kalinowski, S. Berger et S. Braun "Carbon-13 N.M.R. Spectroscopy", J. Wiley and Sons, New York, 1988

² L. P. Lindemann et J. Q. Adams *Anal. Chem.* **43**, 1245 (1971)

³ E. Breimaier et W. Woelter "Carbon-13 NMR spectroscopy", chapitre 3, VCH Publishers, (1987)

⁴ P. A. Couperus, A. D. H. Clague et J. P. C. M. van Dongen *Org. Magn. Reson.* **8**, 426 (1976)

⁵ D. F. Ewing *Org. Magn. Reson.* **12**, 499 (1979)

Produit	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
trans hex-2-ène	17,91	124,74	131,43	34,72	22,73	13,67							
cyclopentène	130,71	130,71	32,46	22,80	32,46								
1-méthyl cyclopentène	140,43	124,25	32,68	23,74	36,89	16,56							
1,2,4-triéthylbenzène	141,70*	141,59*	128,26*	138,88	127,93*	125,33	28,48	25,55	25,08	15,64	15,39		
1,2-diméthyl, 3-éthyl benzène	134,28	136,70	142,25	127,55	125,45	126,03	20,67	14,86	26,98	14,78			
1,3-diméthyl, 5-éthyl benzène	137,78	127,25	125,72	144,22	21,27	28,72	15,68						
tertiopentylbenzène	149,41	127,94	125,91	125,27	36,87	28,43	9,12						
sec-pentylbenzène	147,93	128,23	126,98	125,72	40,70	39,67	22,28	20,51	14,12				
nonylbenzène	142,97	128,40	128,21	125,54	36,02	31,92	31,56	29,55	29,36	22,70	14,12		
dodecylbenzène	142,99	128,42	128,23	125,56	36,03	31,96	31,57	29,70	29,64	29,58	29,39	22,72	14,14
Naphtalène	125,81	127,88	133,46										

Produit	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
2,2-diméthylbutane	28,91	30,30	36,39	8,86				
n-pentane	14,08	22,41	34,22					
2-méthylpentane	22,64	27,75	41,44	20,50	14,33			
2,2,4-triméthylpentane (isooctane)	30,24	31,06	53,14	25,48	24,64			
2,3,4- triméthylpentane	18,34	21,76	29,74	10,83				
cyclopentane	25,90							
méthylcyclopentane	34,63	34,78	25,38	20,74				
trans 1,2-diméthylcyclopentane	42,42	42,42	34,78	23,14	18,79			
éthylcyclopentane	42,09	32,41	25,27	28,97	13,14			
trans 1-éthyl, 2-méthyl cyclopentane	49,50	40,33	34,95	23,52	31,98	27,36	12,86	19,57
n-hexane	14,15	22,76	31,68					
2-méthylhexane	22,67	27,99	38,78	29,70	22,99	14,16		
2,4-diméthylhexane	22,34*	23,46*	25,30	46,48	31,96	29,88	11,33	19,30
2,5-diméthylhexane	22,72	28,34	36,63					
1,1-diméthylcyclohexane	30,24	39,64	22,58	26,55	28,88			
trans 1,4-diméthylcyclohexane	32,53	35,46	22,73					
isopropylcyclohexane	33,05	44,26	26,85*	26,87*	30,01	19,77		
butylcyclohexane	37,75	37,31	33,54	26,54	23,08	29,21	26,85	14,17
n-heptane	14,16	22,77	31,98	29,11				
2-méthylheptane	22,67	28,02	39,07	27,12	32,22	22,75	14,12	
3-méthylheptane	11,41	29,42*	34,45	36,32	29,55*	34,45	14,17	19,25
n-octane	14,16	22,77	31,98	29,41				
n-nonane	14,16	22,77	31,98	29,45	29,71			
n-décane	14,16	22,77	31,98	29,45	29,79			
n-undécane	14,16	22,77	31,98	29,46	29,76	29,80		

ANNEXE 2

Séquences de configuration dans les homopolymères

Tableau 1: Séquences de configurations paires (jusqu'aux hexades) dans les chaînes d'homopolymères

SEQUENCES PAIRES		
DIADES	TETRADES	HEXADES
<i>m</i>	<i>mmm</i>	<i>mmmmm</i> <i>mmmmr</i> <i>rmmmr</i>
	<i>mmr</i>	<i>mmrmr</i> <i>mmrrr</i> <i>rmrmr</i> <i>rmrrr</i>
	<i>rmr</i>	<i>mrmmr</i> <i>mrrrr</i> <i>rrmrr</i>
<i>r</i>	<i>mrmm</i>	<i>mmrmm</i> <i>mmrmr</i> <i>rmrmr</i>
	<i>mrr</i>	<i>mmrrm</i> <i>mmrrr</i> <i>rmrrm</i> <i>rmrrr</i>
	<i>rrr</i>	<i>mrrrm</i> <i>mrrrr</i> <i>rrrrr</i>

Tableau 2: Séquences de configurations impaires (jusqu'aux heptades) dans les chaînes d'homopolymères

SEQUENCES IMPAIRES		
TRIADES	PENTADES	HEPTADES
<i>mm</i>	<i>mmmm</i>	<i>mmmmmm</i> <i>mmmmmr</i> <i>rrmmmm</i>
	<i>mmmr</i>	<i>mmmmrm</i> <i>rrmmrm</i> <i>mmmmrr</i> <i>rrmmrr</i>
	<i>rmnr</i>	<i>mrmmrm</i> <i>mrmmrr</i> <i>rrmmrr</i>
<i>m\bar{r}</i>	<i>m\bar{r}rm</i>	<i>mm\bar{r}rm</i> <i>mm\bar{r}rm</i> <i>rr\bar{r}rm</i> <i>rr\bar{r}rm</i>
	<i>m\bar{r}rr</i>	<i>mm\bar{r}rr</i> <i>mm\bar{r}rr</i> <i>rr\bar{r}rr</i> <i>rr\bar{r}rr</i>
	<i>r\bar{r}rm</i>	<i>mr\bar{r}rm</i> <i>mr\bar{r}rm</i> <i>rr\bar{r}rm</i> <i>rr\bar{r}rm</i>
	<i>r\bar{r}rr</i>	<i>mr\bar{r}rr</i> <i>mr\bar{r}rr</i> <i>rr\bar{r}rr</i> <i>rr\bar{r}rr</i>
<i>rr</i>	<i>m\bar{r}rr</i>	<i>mm\bar{r}rr</i> <i>mm\bar{r}rr</i> <i>rr\bar{r}rr</i> <i>rr\bar{r}rr</i>
	<i>m\bar{r}rr</i>	<i>mm\bar{r}rr</i> <i>mm\bar{r}rr</i> <i>rr\bar{r}rr</i> <i>rr\bar{r}rr</i>
	<i>rrrr</i>	<i>mm\bar{r}rr</i> <i>mm\bar{r}rr</i> <i>rr\bar{r}rr</i>

ANNEXE 3

Importance industrielle et économique des polymères acryliques. Application de ces polymères selon leur procédé de synthèse

Tableau 1: Tableau récapitulatif des applications des polymères acryliques et méthacryliques suivant leur mode de polymérisation¹.

PROCEDE DE POLYMERISATION	PRODUITS OBTENUS
En masse	Obtention de sirops: - dans le monomère: diluants réactifs, résines, adhésifs - par coulée: blocs, plaques, feuilles, films
En solution dans un solvant (organique)	- Liants, peintures, adhésifs - Diluants réactifs, résines, adhésifs - Par évaporation du solvant et extrusion: blocs, plaques, feuilles, films - Fibres par extrusion dans filière, coagulation et étirage
En solution dans l'eau ou en suspension dans un solvant (organique)	Hydrogels, superabsorbants, encres, floculants
En suspension dans l'eau	- Obtention de perles: blocs, plaques, feuilles, films (par extrusion) - Obtention de poudres: - par injection: pièces en forme de films - par redissolution dans un solvant, extrusion filière et coagulation: fibres
En émulsion	Obtention d'un latex: liants, peintures, adhésifs

Tableau 2: Importance économique de la série des monomères acryliques¹:

MONOMERES	ABREVIATIONS	PRODUCTION MONDIALE (1985, en milliers de tonnes)	USAGES PRINCIPAUX
Acrylonitrile	AN	3000	<ul style="list-style-type: none"> - Fibres acryliques: 70% - Matières plastiques ABS: 15% - Elastomères: 5% - Résines et dispersions pour peintures, vernis, encres, colles, adhésifs, papiers - Synthèse organique
Acrylamide	ACRIDE	150	<ul style="list-style-type: none"> - Floculants / traitement des eaux - Textiles, récupération assistée du pétrole
Acide acrylique	AA	250 (hors consommation pour fabrication des esters)	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrosolubles pour dispersants, floculants et super absorbants - Détergence - Copolymères pour peintures etc... - Elastomères - Synthèse organique
Acrylate de méthyle	AM	200	<ul style="list-style-type: none"> - Fibres acryliques - Résines de dispersion pour peintures etc... - Matières plastiques - Synthèse organique
Acrylate d'éthyle	AE	250	<ul style="list-style-type: none"> - Résines diverses pour peintures, encres, vernis, colles, adhésifs, papiers - Dispersions aqueuses pour non tissés, textiles et cuirs, épaississants
Acrylate de butyle	ABu	450	Mêmes usages que AE, mais plus spécialement: peintures et adhésifs
Acrylate d'éthyl-2-héxyle	AE2H	200	Mêmes usages que AE et ABu, mais plus spécialement: adhésifs; additifs pétroliers et huiles

Tableau 3: Importance économique de la série de monomères méthacryliques¹:

MONOMERES	ABREVIATIONS	PRODUCTION MONDIALE (1985, en millions de tonnes)	USAGES PRINCIPAUX
Méthacrylate de méthyle	MAM	1100	- C'est le représentant le plus important de la série méthacrylique. Usage principal: le verre organique (Altuglas, Plexiglas...): 60% - Autres usages: comonomère dans les résines et matières plastiques diverses, dans les fibres; peintures, vernis, colles, adhésifs, papiers; synthèse organique.
Méthacrylate de diméthylamino-éthyle	MADAME	-*	Floculants; dispersants, épaississants; additifs pétroliers, huiles; résines synthétiques.
Méthacrylate de butyle	MABu	-*	Peintures, vernis, encres, adhésifs; matières plastiques; additifs pétroliers.
Méthacrylate de lauryle	MALAU	-*	Additifs pétroliers, huiles; produits d'entretien, cires
Méthacrylate de stéaryle	MAS	-*	Adhésifs, huiles; résines pour peintures, vernis et encres; non tissés
Acide méthacrylique	AMA	-*	- Hydrosolubles pour dispersants, épaississants; - Copolymères pour peintures, vernis papiers, cuirs non tissés, adhésifs; - Synthèse organique

* Données non fournies

¹ La chimie des acryliques.

Mme Cretenot, MM. Abad, Aubry, Avenas, Cassiani, de Champs, Darcas, Evrard, Faust, Huré, Legros, Robinet, Vandome, Vigouroux. NORSOLOR/Groupe CDF Chimie/TECHNO-NATHAN (1987)

ANNEXE 4

Copolymérisation et microstructure des copolymères

I. INTRODUCTION

On peut définir la copolymérisation comme la polymérisation de deux monomères sous l'action d'un même amorceur, les chaînes macromoléculaires formées au cours de cette réaction contenant à la fois des motifs monomères de l'un et l'autre type. Lorsque plus de deux monomères sont associés dans un même enchaînement, le produit formé s'appelle un terpolymère.

La copolymérisation est avantageuse à plusieurs niveaux. En effet:

- il est possible de contrôler les propriétés physico-chimiques par l'ajustement des proportions de chaque comonomère dans les chaînes macromoléculaires¹ (ce qui est important dans les applications industrielles notamment)

- on peut introduire des fonctions chimiques intéressantes par ce procédé: utiles biochimiquement ou en médecine par exemple^{2,3}

- il est aussi possible de polymériser des produits qui ne polymérisent pas eux même par homopolymérisation. C'est le cas du dioxyde de soufre qui copolymérise assez facilement avec de nombreuses oléfines de manière radicalaire pour former des copolymères rigoureusement alternés (des polysulfones)⁴.

Selon les conditions de la réaction et la nature des monomères, la réaction peut conduire à un composé présentant trois types principaux de distribution des comonomères:

- des copolymères dans lesquels les motifs sont répartis au hasard le long de la chaîne macromoléculaire ou copolymères statistiques. Si A et B désignent chacun les deux monomères, cette structure peut être ainsi schématisée: ...ABBAAAABABBAABAB...

- des copolymères dans lesquels les motifs A et B se succèdent régulièrement ou copolymères alternés: ...ABABABABA...

- des copolymères dans lesquels des séries de segments AAAA...AAA alternent avec des séries de segments BBB...BBBB ou polymères séquencés ou en blocs.

- des copolymères qui sont formés de longues chaînes composées d'un seul monomère sur lesquelles sont greffées des chaînes constituées d'un autre monomère: ce sont les polymères greffés.

Ces deux derniers types de monomères forment des structures multiphasées plus complexes que les précédentes car en général les longues chaînes de chaque type de monomère ne sont pas compatibles entre elles et existent donc dans des domaines séparés.

La caractérisation des copolymères peut être divisée en deux parties distinctes: la première concerne directement la réaction de copolymérisation (et son mécanisme, sa cinétique...). La seconde est l'analyse à proprement parlé du copolymère synthétisé c'est à dire sa microstructure (ou structure de chaîne linéaire) qui comporte entre autres l'étude de la distribution des unités de comonomères et de la structure stéréochimique de celle ci (c'est par exemple le cas des copolymères acryliques).

Entre 1940 et 1960, la spectroscopie R.M.N. n'était pas suffisamment développée pour permettre son utilisation analytique de manière routinière. L'étude de la copolymérisation se réduisait alors à la description cinétique classique des réactions par analyse du mélange réactionnel (étude de la disparition des monomères...) et à la composition globale du copolymère formé. Après 1960, avec l'utilisation possible de la spectroscopie R.M.N. (ainsi que d'autres méthodes analytiques comme les rayons X et la spectroscopie infra rouge cependant moins performantes), on a pu étudier et faire des mesures sur le copolymère lui-même ce qui a permis son identification aisée, la mesure de sa composition globale (sur le copolymère et non sur la base de la disparition des monomères), et enfin la détermination de sa microstructure.

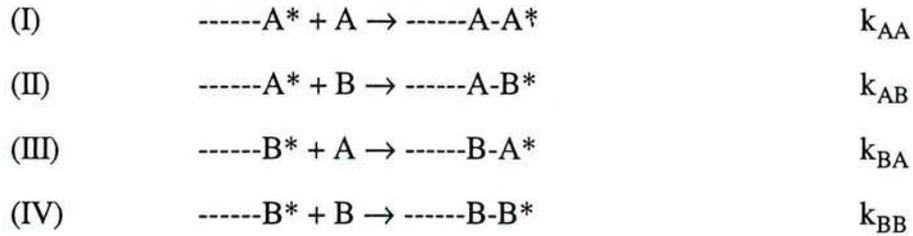
Les problèmes de caractérisation de copolymères par spectroscopie R.M.N. sont présentés ici pour les chaînes linéaires. Les cas plus particuliers de branchements observés pour les chaînes macromoléculaires branchées et greffées sont souvent à la limite de la sensibilité de la R.M.N. et présentent des problèmes qui s'additionnent à ceux exposés ici.

Il existe plusieurs types de réactions de formation de chaînes macromoléculaires (comme la polycondensation ou la polymérisation par ouverture de cycle...). Dans ce qui suit, on s'intéressera uniquement à la copolymérisation dont la réaction est décrite par un mécanisme en chaîne qui donne des structures linéaires et qui s'applique aux copolymères acryliques (objets de notre étude). Comme pour la polymérisation d'un seul monomère on distingue la copolymérisation radicalaire amorcée par la création de radicaux libres dans le monomère et la copolymérisation ionique dans laquelle l'espèce activée est un ion (carbanion ou carbocation lorsque le monomère est une oléfine). Nous traiterons donc par la suite essentiellement le cas de la copolymérisation radicalaire qui est le procédé le plus utilisé mais les lois énoncées sont aussi valables pour la polymérisation ionique.

II. EQUATION DE COMPOSITION DES COPOLYMERES STATISTIQUES

L'équation donnant la composition d'un copolymère statistique est valable quel que soit le type d'amorçage choisi (radicalaire, ionique, catalyseurs complexes). Dans tous les cas, la composition globale comme la succession des motifs dans la chaîne sont déterminés essentiellement par les vitesses d'addition des monomères sur les centres actifs. De plus cette vitesse est surtout fonction de la nature de la dernière unité de la chaîne, elle ne dépend pratiquement pas de la composition de la chaîne (modèle de l'unité terminale⁵); il n'y a donc, a priori, aucune raison pour que cette dernière soit identique à la concentration en monomère dans le milieu réactionnel.

Les étapes d'initiation et de terminaison du mécanisme de polymérisation en chaîne n'interviennent pas dans la composition et la distribution des unités de comonomères et seule l'étape de propagation est déterminante. Considérons donc deux chaînes en croissance portant l'une un centre actif A^* et l'autre le centre actif B^* (* indique soit un radical, soit un ion). Sur chacune d'entre elles, soit le monomère A soit le monomère B peut venir s'ajouter. Quatre réactions peuvent donc se dérouler et elles possèdent chacune une vitesse de propagation propre (et donc des constantes de vitesse propres notées k_{ij}):



Les vitesses de disparition de chacun des monomères s'écrivent:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[\text{---A}^*][A] + k_{BA}[\text{---B}^*][A] \quad (1)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{AB}[\text{---A}^*][B] + k_{BB}[\text{---B}^*][B] \quad (2)$$

En divisant membre à membre les équations (1) et (2), on obtient le rapport des vitesses avec lesquelles les deux monomères entrent à chaque instant dans le copolymère, c'est à dire la composition instantanée du copolymère formé:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \times \frac{k_{AA}[\text{---A}^*] + k_{BA}[\text{---B}^*]}{k_{AB}[\text{---A}^*] + k_{BB}[\text{---B}^*]} \quad (3)$$

Lorsqu'un régime stationnaire de copolymérisation est établi, le nombre de radicaux libres est constant: il y a autant de centres actifs A* qui apparaissent [équation de réaction (III)] et qui disparaissent [équation de réaction (II)]. En effet, les réactions (I) et (IV) ne font pas changer le nombre de centres actifs A* et B* respectivement: on est alors à "l'état quasi-stationnaire".

La vitesse d'apparition de A* étant [équation (III)]:

$$\frac{d[\text{---A}^*]}{dt} = k_{BA}[\text{---B}^*][A]$$

et sa vitesse de disparition [équation (II)]:

$$-\frac{d[\text{---A}^*]}{dt} = k_{AB}[\text{---A}^*][B]$$

nous avons donc:

$$k_{BA}[\text{---B}^*][A] = k_{AB}[\text{---A}^*][B] \quad (4)$$

Dans ces conditions, l'équation (3) s'écrit:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{k_{AA}[-A^*] + k_{AB} \frac{[-A^*][B]}{[A]}}{k_{AB}[-A^*] + \frac{k_{BB}k_{AB}}{k_{BA}} \frac{[B] [-A^*]}{[A]}} \right\}$$

ou encore

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{\frac{k_{AA}}{k_{AB}} + \frac{[B]}{[A]}}{1 + \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \frac{[B]}{[A]}} \right\}$$

soit enfin:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{\frac{k_{AA}}{k_{AB}} [A] + [B]}{\frac{k_{BB}}{k_{BA}} [B] + [A]} \right\} \quad (5)$$

En introduisant les rapports de réactivité définis par:

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{et} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

l'équation de polymérisation s'écrit alors:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{r_A [A] + [B]}{r_B [B] + [A]} \right\} \quad (6)$$

Le raisonnement utilisé pour l'obtention de l'équation de copolymérisation fait appel à l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, cependant la même expression peut être obtenue par une méthode statistique qui ne nécessite plus cette hypothèse^{6,7}.

Il est plus commode d'exprimer la concentration en monomères à l'aide des fractions molaires. Soient f_A et f_B les fractions molaires des monomères A et B dans le mélange et F_A et F_B dans le copolymère formé à cet instant. On a:

$$f_A = 1 - f_B = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad ; \quad F_A = 1 - F_B = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]}$$

L'équation de copolymérisation (6) peut alors être exprimée à l'aide des fractions molaires définies ci-dessus (aussi appelée courbe d'incorporation):

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (7)$$

Cette équation de copolymérisation décrit la composition instantanée du copolymère. Si l'un des monomères est plus réactif que l'autre, le polymère formé en sera initialement plus

riche, mais le milieu s'appauvrissant progressivement de celui-ci, en fin de réaction le copolymère formé sera plus riche en l'autre monomère. L'hétérogénéité en composition du copolymère sera d'autant plus marquée que le taux de conversion sera élevé. Cette remarque qualitative a une portée pratique considérable. En effet, la composition du copolymère variant au cours du temps en fonction de la composition [A]/[B] du mélange de monomères, il est nécessaire de bien maîtriser ces paramètres au cours de la réaction. Industriellement, on choisit souvent d'effectuer la copolymérisation en continu et on introduit dans le réacteur un mélange de monomères correspondant à celui qui disparaît; on obtient ainsi un copolymère de composition homogène.

III. LES RAPPORTS DE REACTIVITE ET LEUR DETERMINATION

III. 1 Les différents types de copolymérisation statistique

Les rapports r_A et r_B sont une mesure de la préférence d'un centre actif pour le monomère du même type ou de l'autre type. Par exemple $r_A > 1$ c'est à dire $k_{AA} > k_{AB}$ signifie que A^* additionne plus facilement A que B; le monomère A a tendance à s'homopolymériser. Au contraire, si r_A et r_B sont tous les deux faibles, chaque radical additionnera de préférence le monomère de l'autre type: le copolymère final a alors tendance à être alterné.

On peut distinguer plusieurs types de copolymérisation statistique selon que le produit $r_A r_B$ des rapports de réactivité est égal, inférieur ou supérieur à l'unité.

* Copolymérisation idéale ou aléatoire: $r_A r_B = 1$

La copolymérisation est dite idéale lorsque les espèces actives A^* et B^* ont la même préférence pour additionner l'un ou l'autre des deux monomères, c'est à dire:

$$\frac{k_{AA}}{k_{AB}} = \frac{k_{BA}}{k_{BB}} \quad \text{soit} \quad r_A = \frac{1}{r_B} \quad \text{ou} \quad r_A r_B = 1.$$

Dans ces conditions, l'équation de copolymérisation (6) s'écrit:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = r_A \frac{[A]}{[B]}$$

et l'équation de la courbe d'incorporation (7):

$$F_A = \frac{r_A f_A}{r_A f_A + f_B}$$

On peut remarquer en particulier que lorsque $r_A = r_B = 1$, les deux monomères ont la même réactivité vis à vis des deux centres actifs et la composition du copolymère est identique à celle du mélange de monomères (c'est par exemple le cas de la copolymérisation ionique de l'isoprène et du butadiène par le système chlorure de diéthyl aluminium - diacétyl acétonate de cobalt)⁸. Au contraire lorsqu'un des monomères est plus réactif (r_A ou $r_B > 1$), le copolymère contient évidemment une plus grande proportion de ce monomère, mais la copolymérisation reste parfaitement statistique.

* Copolymérisation alternée: $r_A = r_B = 0$

Lorsque les rapports de réactivité sont tous les deux nuls, c'est à dire lorsque chaque centre actif ne peut additionner que le monomère de l'autre type ($k_{AA} = k_{BB} = 0$), le copolymère n'est plus statistique mais alterné. L'équation de copolymérisation (6) se réduit alors à:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = 1 \quad \text{et} \quad F_A = F_B = 0,5.$$

Quelle que soit la proportion des monomères dans le milieu réactionnel le copolymère a alors la même structure alternée (c'est le cas par exemple de la copolymérisation radicalaire de l'anhydride maléïque avec le styrène ou l'acétate de vinyle)⁸.

* Copolymérisation séquencée: $r_A > 1$ et $r_B > 1$

Si r_A et r_B sont tous deux supérieurs à 1, chaque monomère a plus d'affinité pour son centre actif que pour celui de l'autre monomère. Le copolymère a donc tendance à être formé de longues séquences AAAA...AA et BBBB...BB. A la limite si r_A et r_B sont tous les deux très grands, il n'y a plus formation d'un copolymère mais de deux homopolymères. La copolymérisation séquencée ne se produit pas par amorçage radicalaire mais uniquement dans quelques cas de copolymérisation ionique.

* Cas général

Les cas les plus rencontrés sont ceux où $0 < r_A r_B < 1$, le copolymère est alors statistique avec une tendance à être alterné d'autant plus marquée que le produit $r_A r_B$ est proche de zéro.

III. 2 Détermination expérimentale des rapports de réactivité

Le principe de la méthode de détermination des rapports de réactivité découle directement de l'équation de copolymérisation (6):

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] \left\{ r_A [A] + [B] \right\}}{[B] \left\{ r_B [B] + [A] \right\}} = \frac{r_A \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_B \frac{[B]}{[A]} + 1}$$

On effectue toute une série de copolymérisations pour des valeurs de [A] et [B] initiales différentes. On arrête la réaction à un très bas taux de conversion afin de pouvoir assimiler la composition du copolymère formé aux valeurs différentielles d[A] et d[B].

• La méthode la plus simple pour utiliser l'ensemble des données, consiste à linéariser l'équation (6) sous la forme: $Y = r_A + r_B X$ comme l'ont proposé Fineman et Ross⁹; où:

$$X = \frac{[A]}{[B]} \left(\frac{d[B]}{d[A]} - 1 \right) \quad \text{et} \quad Y = - \left(\frac{[A]}{[B]} \right)^2 \frac{d[B]}{d[A]}$$

On place les points expérimentaux sur un graphique en X, Y. Par application de la méthode des moindres carrés, on trace la droite expérimentale, son ordonnée à l'origine donne r_B et sa pente r_A .

• Mayo et Lewis¹⁰ ainsi que Kelen et Tüdös¹¹ ont proposé d'autres méthodes graphiques de détermination des rapports de réactivité par réarrangement des équations (6) ou (7).

• Tidwell et Mortimer¹² ont quant à eux développé une méthode utilisant une analyse de moindres carrés non linéaire pour calculer ces deux rapports de réactivité.

• Borchardt¹³ a mis au point une méthode impliquant le calcul des paramètres de Alfrey et Price¹⁴ (Q et e) à l'aide de la R.M.N. du carbone-13 et une analyse de corrélation multiple. Il en déduit ensuite les rapports de réactivité correspondants puisque:

$$r_A = \frac{Q_A}{Q_B} \exp[-e_A(e_A - e_B)] \quad \text{et} \quad r_B = \frac{Q_B}{Q_A} \exp[-e_B(e_B - e_A)]$$

en donnant par exemple à la constante de vitesse k_{AB} la relation suivante:

$$k_{AB} = P_A Q_B \exp(-e_A e_B)$$

où: P_A est une mesure de la réactivité de l'espèce réactive A^*

Q_A et Q_B sont des mesures des réactivités des monomères A et B respectivement

e_A et e_B caractérisent les polarités respectives des espèces réactives et des monomères A et B.

Les valeurs obtenues ne sont cependant pas en très bon accord avec celles obtenues par les méthodes décrites précédemment pour les copolymères acryliques.

• Enfin Rudin et coll.¹⁵ donnent une méthode de détermination des rapports de réactivité qui utilise la R.M.N. du proton et du carbone-13 et qui relie directement les longueurs moyennes de séquences de distribution (dédites des proportions des diades et triades de composition calculées par R.M.N.) aux deux rapports de réactivité du copolymère (selon le modèle de l'unité terminale décrit dans le paragraphe II). Les résultats obtenus sont dans l'ensemble satisfaisants.

III. 3 Influence des conditions de copolymérisation sur les rapports de réactivité

Les rapports de réactivité sont indépendants du mode d'initiation et de terminaison de la réaction radicalaire en chaîne. De plus, ils sont pratiquement indépendants des conditions dans lesquelles se déroule la polymérisation:

- l'influence de la température est peu sensible, cependant un accroissement de température rend la copolymérisation moins sélective puisque les valeurs des rapports de réactivité se rapprochent de l'unité;

- une élévation de pression tend à faire perdre à chacun des deux centres actifs leur sélectivité, la polymérisation se rapproche alors du cas idéal où le produit $r_A r_B$ est égal à 1;

- enfin, la méthode de polymérisation (en solution, en masse, en suspension ou en émulsion) n'a pratiquement pas d'influence sur les rapports de réactivité en tout cas pour la polymérisation radicalaire puisque l'état de transition correspondant ne fait pas intervenir les interactions polaires avec le solvant.

IV. LES SEQUENCES DE COMONOMERES ET LEUR DETERMINATION STATISTIQUE

IV. 1 Séquences de distribution des comonomères

Si la copolymérisation n'est pas strictement séquencée (ou en blocs) ou strictement alternée, on peut distinguer par exemple les diades et les triades suivantes avec les deux comonomères A et B (indépendamment de toute configuration):

Diades	AA	AB \equiv BA	BB
Triades	AAA		BBB
	AAB \equiv BAA		BBA \equiv ABB
	BAB		ABA

Remarque: Comme dans le cas des homopolymères (pour les séquences mr et rm par exemple), les séquences AB et BA, AAB et BAA, ainsi que BBA et ABB (et toutes les séquences de composition plus longues de même type) sont indiscernables en spectroscopie R.M.N..

Les probabilités des diades s'écrivent:

- Si on suppose que l'unité en bout de chaîne n'influe pas sur l'addition du monomère suivant, la statistique employée dans ce cas est directement dérivée de la statistique de Bernoulli déjà définie pour les homopolymères (en remplaçant m et r par A et B, voir le chapitre IV. 1 1 5), c'est à dire qu'il suffit de connaître les concentrations de chaque monomère dans le copolymère pour pouvoir déterminer les proportions de toutes les n-ades du copolymère étudié. Mais cette situation est exceptionnelle.

• Si on fait l'hypothèse que le modèle de l'unité terminale s'applique⁵ cela implique que seule la dernière unité additionnée en bout de chaîne influence l'addition du monomère suivant (voir paragraphe II). Si on suppose que les chaînes macromoléculaires sont infiniment longues, on peut faire l'hypothèse que F_A (fraction molaire de A dans le copolymère) représente aussi la probabilité non conditionnelle $P(A)$ de trouver le comonomère A dans le copolymère¹⁶. Les probabilités des diades s'écrivent alors:

$$P(AA) = F_A \times P(A/A) = P(A) \times P(A/A)$$

$$P(\overline{AB}) = 2 F_A [1 - P(A/A)] = 2 P(A) [1 - P(A/A)]$$

$$\text{car } P(A/B) = 1 - P(A/A)$$

$$\text{et } P(BB) = F_B \times P(B/B) = P(B) \times P(B/B)$$

avec: $P(A)$ et $P(B)$: fractions molaires des monomères A et B dans le copolymère (c'est à dire la probabilité non conditionnelle de trouver chaque comonomère dans la chaîne) déterminées par R.M.N.

$P(A/A)$: probabilité conditionnelle qu'un monomère A s'additionne sur un autre monomère A situé en bout de chaîne. Par analogie avec les homopolymères, il y a quatre probabilités conditionnelles d'addition des monomères selon la dernière unité située en bout de chaîne reliées par la condition de normation suivante:

$$\begin{cases} P(A / A) + P(A / B) = 1 \\ P(B / A) + P(B / B) = 1 \end{cases}$$

Si on utilise $P(A/A)$ et $P(B/B)$, on peut montrer pour un faible taux de conversion de la polymérisation que:

$$P(A / A) = \frac{r_A (f_A / f_B)}{1 + r_A (f_A / f_B)} \quad \text{et} \quad P(B / B) = \frac{r_B (f_B / f_A)}{1 + r_B (f_B / f_A)}$$

où: r_A et r_B sont les rapports de réactivité de A et de B

et: f_A et f_B les proportions des monomères mis au départ de la réaction.

Des relations analogues sont employées pour le calcul des probabilités des triades, on a par exemple pour les triades centrées par le monomère A:

$$P(AAA) = P(A) \times P(A/A)^2$$

$$P(\overline{AAB}) = 2 P(A) \times P(A/A) \times [1 - P(A/A)]$$

$$\text{et } P(BAB) = P(B) \times [1 - P(B/B)] \times [1 - P(A/A)]$$

Les probabilités des séquences de composition sont données dans le tableau 1 jusqu'aux triades.

- Dans le cas où les deux unités de bout de chaîne gouvernent l'addition d'un nouveau monomère, la copolymérisation suit alors le modèle de l'unité pénultième. Il faut donc déterminer les rapports de réactivité d'ordre supérieur prenant en compte les deux dernières unités du bout de chaîne (r_{AA} , r_{AB} , r_{BA} et r_{BB})¹⁷. Les probabilités de séquences correspondantes aux triades sont indiquées dans le tableau 1.

- Dans le modèle de l'unité terminale, l'équation de composition du copolymère est déduite de quatre équations de réactions irréversibles (cf. paragraphe II). Howell et coll.^{18,19} considèrent, dans le modèle de dépropagation, que les réactions de "propagation" de la polymérisation sont réversibles. L'influence sur la forme de l'équation de composition du copolymère et les probabilités de distribution des comonomères sont déterminées dans les cas où le dernier et les deux derniers monomères de la chaîne macromoléculaire influencent l'addition du monomère suivant.

IV. 2 Séquences de configuration dans les copolymères

Dans le cas général où les deux comonomères sont susceptibles de donner lieu à l'isomérisation de configuration par leur addition dans la chaîne polymérique, il y a formation de diades méso et racémiques. A la différence des homopolymères où il n'y a qu'une seule diade méso, les copolymères donnent lieu à quatre diades méso différentes: A_mA , A_mB et B_mA (indiscernables en R.M.N.), et B_mB ainsi que quatre diades racémiques.

Si on considère en première approximation que la tacticité des copolymères synthétisés par voie radicalaire suivent la loi statistique de Bernoulli, on a besoin des paramètres d'isotacticité σ_{AA} et σ_{BB} définis par Bovey et Thiers²⁰ où σ_{AA} (respectivement σ_{BB}) représente la probabilité de formation d'une diade méso entre deux unités identiques AA (respectivement BB) selon la statistique de Bernoulli. Ces deux valeurs σ_{AA} et σ_{BB} sont en général déduites du spectre R.M.N. des homopolymères respectifs synthétisés dans les mêmes conditions que le copolymère. De même, pour les diades méso entre deux unités différentes A et B, on définit les paramètres de coisotacticité qui représentent les probabilités de formation

d'une diade méso entre les deux unités monomériques A et B: σ_{AB} pour A_mB et σ_{BA} pour B_mA . Ces deux paramètres ne sont pas accessibles directement. Certains auteurs²¹⁻²³ ont pu vérifier que si les deux monomères (ou un seul des deux) n'induisent pas un trop gros encombrement stérique que l'hypothèse que ces deux paramètres sont égaux ($\sigma_{AB} = \sigma_{BA} = \sigma^*$) est raisonnable. Nous pouvons ainsi déterminer ce dernier paramètre par l'analyse de la distribution des configurations stéréochimiques déduite par certaines données du spectre R.M.N. La probabilité d'avoir la pentade $A_mB_mArB_mB$ s'écrit alors, au niveau stéréochimique uniquement:

$$\begin{aligned} P(A_mB_mArB_mB) &= \sigma_{AB} \sigma_{BA} (1-\sigma_{AB}) \sigma_{BB} \\ &= \sigma^{*2} (1-\sigma^*) \sigma_{BB} \quad \text{dans le cas où } \sigma_{AB} = \sigma_{BA} = \sigma^* \end{aligned}$$

Les séquences de distribution configurationnelles des triades d'un copolymère formé des deux unités A et B sont données dans le tableau 1 dans le cadre de la statistique de Bernoulli.

IV. 3 Séquences de composition et de configuration

Quand les comonomères d'un copolymère donnent lieu à la stéréoisomérisation, les séquences de composition et de configuration sont intimement liées. Finalement, en considérant les deux données de composition et de stéréoisomérisation, la fraction molaire d'une n-ade donnée est le produit des deux composantes définies dans les paragraphes précédents²². Ainsi la probabilité de la pentade $A_mB_mArB_mB$ s'écrit (en termes de composition et de configuration):

$$P(A_mB_mArB_mB) = P(A) \times [1-P(A/A)]^2 \times [1-P(B/B)] \times P(B/B) \times \sigma_{AB} \times \sigma_{BA} \times (1-\sigma_{AB}) \times \sigma_{BB}$$

$$P(A_mB_mArB_mB) = P(A) \times [1-P(A/A)]^2 \times [1-P(B/B)] \times P(B/B) \times \sigma^{*2} \times (1-\sigma^*) \times \sigma_{BB}$$

(voir aussi le tableau 1)

Il est évident que, comme dans le cas des homopolymères (voir chapitre IV. 1 1 5), il existe des relations entre les probabilités observables indépendantes de toute loi statistique. Quelques unes de ces relations "nécessaires" sont indiquées dans le tableau 2 dans le cas général où les comonomères donnent lieu à la stéréoisomérisation mais aussi quand un des deux ou les deux monomères ne le donnent pas en polymérisant¹⁶.

Tableau 1: Séquences de distribution et de configuration dans les copolymères (selon les modèles de l'unité terminale et de l'unité pénultième pour les séquences de distribution, selon la statistique de Bernoulli pour la configuration)

SEQUENCES DE COMPOSITION		SEQUENCES DE COMPOSITION ET DE CONFIGURATION	
Modèle de l'unité terminale	Modèle de l'unité pénultième ¹⁹	Séquence	Probabilité ¹⁹
$P(A/A) = \frac{r_A(f_A/f_B)}{1+r_A(f_A/f_B)}$	$P(AA/A) = \frac{r_{AA}(f_A/f_B)}{1+r_{AA}(f_A/f_B)}$	AmAmA	$P(AAA) \times \sigma_{AA}^2$
$P(A/B) = \frac{1}{1+r_A(f_A/f_B)}$	$P(AA/B) = \frac{1}{1+r_{AA}(f_A/f_B)}$	\overline{AmArA}	$P(AAA) \times 2 \sigma_{AA} (1 - \sigma_{AA})$
	$P(BA/A) = \frac{r_{BA}(f_A/f_B)}{1+r_{BA}(f_A/f_B)}$	ArArA	$P(AAA) \times (1 - \sigma_{AA})^2$
	$P(BA/B) = \frac{1}{1+r_{BA}(f_A/f_B)}$	\overline{AmAmB}	$P(\overline{AAB}) \times \sigma_{AA} (\sigma_{AB} + \sigma_{BA})$
	$P(AAA) = \frac{P(BA/A) + P(AA/A)}{P(BA/A) + P(AA/B)}$	$\overline{AmArB} + \overline{BrAmA}$	$P(\overline{AAB}) \times \sigma_{AA} [(1 - \sigma_{AB}) + (1 - \sigma_{AA})]$
$P(AAB) = 2 P(A) P(A/A) P(A/B)$	$P(AAB) = \frac{2 P(AA/B) P(BA/A)}{P(AA/B) + P(BA/A)}$	$\overline{ArAmB} + \overline{BmArA}$	$P(\overline{AAB}) \times (1 - \sigma_{AA}) (\sigma_{AB} + \sigma_{BA})$
$P(BAB) = P(B) P(B/A) P(A/B)$	$P(BAB) = \frac{P(AA/B) P(BA/B)}{P(AA/B) + P(BA/A)}$	\overline{ArArB}	$P(\overline{AAB}) \times (1 - \sigma_{AA}) [(1 - \sigma_{AB}) + (1 - \sigma_{BA})]$
		BmAmB	$P(BAB) \times \sigma_{BA} \times \sigma_{AB}$
		\overline{BrAmB}	$P(BAB) \times [\sigma_{BA} (1 - \sigma_{AB}) + \sigma_{AB} (1 - \sigma_{BA})]$
		BrArB	$P(BAB) \times (1 - \sigma_{BA}) (1 - \sigma_{AB})$

Tableau 2: Quelques relations entre les probabilités observables.

Type de copolymère	Relations nonades-diades	Relations diades-triades
Donnant lieu à l'apparition de deux carbones asymétriques	$P(A) = P(A_m A) + P(A_r A) + P(\overline{A_m B})/2 + P(\overline{A_r B})/2$ $P(B) = P(B_m B) + P(B_r B) + P(\overline{A_m B})/2 + P(\overline{A_r B})/2$	$P(A_m A) = P(A_m A_m A) + P(\overline{A_m A_r A})/2 + P(\overline{A_m A_m B})/2 + P(\overline{A_m A_r B})/2$ $P(A_r A) = P(A_r A_r A) + P(\overline{A_m A_r A})/2 + P(\overline{A_r A_m B})/2 + P(\overline{A_r A_r B})/2$ $P(A_m B) = 2 P(A_m B_m A) + P(\overline{A_m B_r A}) + P(\overline{A_m B_m B}) + P(\overline{A_m B_r B})$ $= 2 P(B_m A_m B) + P(\overline{B_m A_r B}) + P(\overline{B_m A_m A}) + P(\overline{B_m A_r A})$ $P(A_r B) = 2 P(A_r B_r A) + P(\overline{A_r B_m A}) + P(\overline{A_r B_r B}) + P(\overline{A_r B_m B})$ $= 2 P(B_r A_r B) + P(\overline{B_r A_m B}) + P(\overline{B_r A_r A}) + P(\overline{B_r A_m A})$ $P(B_m B) = P(B_m B_m B) + P(\overline{B_m B_r B})/2 + P(\overline{B_m B_m A})/2 + P(\overline{B_m B_r A})/2$ $P(B_r B) = P(B_r B_r B) + P(\overline{B_r B_m B})/2 + P(\overline{B_r B_r A})/2 + P(\overline{B_r B_m A})/2$
Donnant lieu à l'apparition d'un carbone asymétrique (isomère B)	$P(A) = P(AA) + P(\overline{AB})/2$ $P(B) = P(B_m B) + P(B_r B) + P(\overline{AB})/2$	$P(AA) = P(AAA) + P(\overline{AAB})/2$ $P(\overline{AB}) = 2 P(ABA) + P(\overline{AB_m B}) + P(\overline{AB_r B})$ $= 2 P(BAB) + P(\overline{AAB})$ $P(B_m B) = P(B_m B_m B) + P(\overline{B_m B_r B})/2 + P(\overline{B_m B_m A})/2$ $P(B_r B) = P(B_r B_r B) + P(\overline{B_r B_m B})/2 + P(\overline{B_r B_m A})/2$
Ne donnant pas lieu à l'apparition de carbone asymétrique	$P(A) = P(AA) + P(\overline{AB})/2$ $P(B) = P(BB) + P(\overline{AB})/2$	$P(AA) = P(AAA) + P(\overline{AAB})/2$ $P(\overline{AB}) = 2 P(ABA) + P(\overline{AAB})$ $= 2 P(BAB) + P(\overline{AAB})$ $P(BB) = P(BBB) + P(\overline{AAB})/2$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE 4

- 1 T. Kitayama, K. Ute et K. Hadata
Br. Polym. J. **23**, 5 (1990)
- 2 J. San Román et B. Levenfeld
Macromolecules **23**, 3036 (1990)
- 3 T. Narasimhaswamy, S. C. Sumathi et B. S. R. Reddy
Polymer **32**, 3426 (1991)
- 4 F. A. Bovey
"Chain structure and conformation of macromolecules", Academic Press (1982)
- 5 T. Alfrey et G. Goldfinger
J. Chem. Phys. **12**, 205 (1944)
- 6 H. W. Melville, B. Noble et W. F. Watson
J. Polym. Sci. **2**, 229 (1947)
- 7 G. Goldfinger et T. Kane
J. Polym. Sci. **3**, 462 (1948)
- 8 Polycopié de ELF-ATOCHEM de rappels sur la copolymérisation
- 9 M. Fineman et S. D. Ross
J. Polym. Sci. **5**, 259 (1950)
- 10 F. R. Mayo et F. M. Lewis
J. Am. Chem. Soc. **66**, 1594 (1944)
- 11 T. Kelen et F. J. Tüdös
J. Macromol. Sci. - Chem. **A9**, 1 (1975)
- 12 P. W. Tidwell et G. A. Mortimer
J. Polym. Sci. Part A **3**, 369 (1965)
- 13 J. K. Borchardt
J. Macromol. Sci. - Chem. **A22**, 1711 (1985)
- 14 T. Alfrey, Jr, J. Bohrer et H. Mark
"Copolymerization" (High polymers Vol. VIII), Intersciences Publishers, John Wiley and Sons (1952)
- 15 A. Rudin, K. F. O'Driscoll et M. S. Rumack
Polymer **22**, 740 (1981)
- 16 D. O. Hummel
"Polymer spectroscopy", Verlage Chemie (Monographs in modern chemistry, vol. 6) chapitre 3 (1974)
- 17 K. Ito et Y. Yamashita
J. Polym. Sci. Part A, **3**, 2165 (1965)
- 18 J. A. Howell, M. Izu et K. F. O'Driscoll
J. Polym. Sci. Part A-1, **8**, 699 (1970)

- 19 R. Roussel et J. C. Galin
J. Macromol. Sci.-Chem., **A11**, 347 (1977)
- 20 F. A. Bovey et G. V. D. Tiers
J. Polym. Sci. **44**, 173 (1960)
- 21 H. Yuki, Y. Okamoto, Y. Shimada, K. Ohta et K. Hadata.
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **17**, 1215 (1979)
- 22 K. Ito, S. Iwase, K. Umehara et Y. Yamashita
J. Macromol. Sci. - Chem. **A1**, 891 (1967)
- 23 K. Hadata, T. Kitayama, T. Ochi et H. Yuki
Polym. J. **19**, 1105 (1987)

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

- Figure 1. 1:** Effet du champ de radiofréquence \vec{B}_1 sur l'aimantation d'équilibre \vec{M}_0 dans un trièdre tournant à la fréquence ν_0 . (a) position d'équilibre dans le champ \vec{B}_0 ; (b) aimantation soumise au champ de radiofréquence à la résonance. 12
- Figure 1. 2:** Principe général de la méthode d'analyse automatique de mélanges complexes assistée par ordinateur..... 19
- Figure 1. 3:** (a) Spectre R.M.N. ^{13}C à 100,62 MHz d'un mélange synthétique constitué de dix produits purs monoaromatiques dérivés du benzène, de la téraline et de l'indane; (b) spectre bâton; (c) spectre après soustraction (sans désenchevêtrement) des raies de trois produits..... 20
- Figure 1. 4:** Résultat du désenchevêtrement de raies de déplacement chimique d'un mélange synthétique aromatique composé de 18 produits par les méthodes (a) de filtrage digital; (b) de maximum de vraisemblance (zone 129,54 - 127,60 ppm). 27
- Figure 1. 5:** Résultats de l'application de (a) la TF; (b) SVD-Prony; (c) MUSIC; (d) Lagunas et de (e) LORIV-Prony sur le FID de l'éthylbenzène dans le chloroforme deutéré. 30
- Figure 1. 6:** Résultats de l'application de (a) la TF; (b) SVD-Prony; (c) LORIV-Prony et de (d) LORIV-Prony décomposée en sous-bandes sur le FID d'un mélange synthétique composé de benzène, d'éthylbenzène, de toluène, de *mé*ta-xylène et de 1,3-diméthyl, 5-éthylbenzène dans le chloroforme deutéré..... 32
- Figure 1. 7:** (a) Spectre ^{13}C à 100 MHz d'un échantillon synthétique composé de 18 produits aromatiques obtenu par Transformée de Fourier (b) Spectre bâton correspondant par application de la méthode LORIV-PRONY avec décomposition en sous-bandes..... 34

CHAPITRE II

- Figure 2. 1:** Chromatogramme du mélange commercial initial (I)..... 42
- Figure 2. 2:** Chromatogramme du mélange III'; seuls les produits majoritaires sont indiqués; * indique le composé extracyclique 50

Figure 2. 3: (a) Spectre quantitatif ^{13}C du mélange I". Les attributions des trois produits principaux sont indiquées. (b) Spectre quantitatif ^{13}C du mélange III". Les carbones du THDCPD et des trois isomères Me-THDCPD sont mentionnés. (c) Spectre d'écho de spin du mélange III".....	53
Figure 2. 4: Carte COSY du dihydrodicyclopentadiène (DHDCPD).....	59
Figure 2. 5: Carte de corrélation ^{13}C - ^1H du DHDCPD.	60
Figure 2. 6: Carte résultant de l'application de la séquence INADEQUATE sur le DHDCPD.....	61
Figure 2. 7: (a) Partie aliphatique et (b) partie éthylénique du spectre d'écho de spin du mélange I'. Les attributions des trois produits principaux sont indiquées.	62
Figure 2. 8: (a) Partie aliphatique du spectre quantitatif ^{13}C du mélange III'. Les cinq produits majoritaires sont précisés. (b) Partie éthylénique du spectre d'écho de spin de ce mélange III"; * indique le composé extracyclique.....	65
 CHAPITRE III	
Figure 3. 1: Schéma récapitulatif du procédé d'obtention de l'essence de charbon.....	71
Figure 3. 2: Chromatogramme de l'essence de charbon polonais (colonne HP 1).	73
Figure 3. 3: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz de l'essence de charbon polonais. (a) Spectre total; (b) Partie aromatique.	75
Figure 3. 4: Comparaison des résultats du désenchevêtrement par les deux méthodes. (a) Spectre expérimental; (b) spectre simulé; (c) différence entre les spectres expérimental et simulé; (d) spectre de bâtons.....	76
Figure 3. 5: Comparaison des spectres (a) quantitatif (largeur de raie proche de 2 Hz) et (b) non quantitatif (largeur de raie d'environ 0,1 Hz) pour une région de carbones aromatiques protonés.	79
Figure 3. 6: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz et spectres édités de l'essence de charbon polonais (partie aliphatique).	83
Figure 3. 7: Partie aromatique du spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz de l'essence de charbon polonais.....	84

Figure 3. 8: Spectre ^1H à 400 MHz de l'essence de charbon polonais (référence: hexaméthylsiloxane, $\delta = 0,55$ ppm par rapport au TMS).....	89
Figure 3. 9: Carte de corrélation $^{13}\text{C} / ^1\text{H}$ de l'essence de charbon polonais.	91
Figure 3. 10: Schéma de principe du procédé industriel de traitement du naphta	94
Figure 3. 11: Procédé de traitement des essences. Atelier des essences.....	95
Figure 3. 12: Chromatogramme de l'essence E8. Seuls les pics principaux sont attribués. (colonne HP 1).....	96
Figure 3. 13: Spectres ^1H à 400 MHz des parties éthylénique et aromatique (a) de l'essence E1, (b) de l'essence E8.	101
Figure 3. 14: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz de l'essence E8. (a) Partie aliphatique; (b) partie insaturée.....	103
Figure 3. 15: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz de dopes pour carburant. (a) Partie aliphatique; (b) partie insaturée. (certains pics sont attribués, * indique le dérivé du dimère du cyclopentadiène comportant une double liaison extracyclique)	108
Figure 3. 16: Schéma récapitulatif du procédé de craquage catalytique en lit fluidisé	113
Figure 3. 17: Chromatogramme de l'essence FCC de coeur brute. Seuls les pics principaux sont attribués. (colonne HP 1).....	114
Figure 3. 18: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz et spectres édités de l'essence FCC de coeur brute (partie insaturée).....	117
Figure 3. 19: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz et spectres édités de l'essence FCC de coeur brute (partie aliphatique).....	122
Figure 3. 20: Spectres ^1H à 400 MHz des parties éthylénique et aromatique (a) de l'essence FCC de coeur brute (b) de l'essence FCC de coeur hydrogénée.	124
Figure 3. 21: Partie aromatique du spectre quantitatif à 100 MHz de l'essence FCC de coeur hydrogénée.....	127
Figure 3. 22: Spectre ^{13}C quantitatif à 100 MHz et spectres édités de l'essence FCC de coeur hydrogénée (partie aliphatique).....	129

CHAPITRE IV

- Figure 4. 1:** Nomenclature utilisée pour les différents types d'homopolymères acryliques sur la base des configurations des carbones asymétriques. 141
- Figure 4. 2:** Exemples de séquences de configuration sur le polyméthacrylate de méthyle (PMAM). 141
- Figure 4. 3:** Schéma récapitulatif de la démarche d'analyse des spectres ^{13}C des polymères acryliques. 158
- Figure 4. 4:** Spectre ^{13}C à 100 MHz du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique. (a) spectre total; (b) partie aliphatique. 161
- Figure 4. 5:** Partie carbonyle du spectre ^{13}C du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique. 164
- Figure 4. 6:** Résultat du désenchevêtrement de la partie carbonyle du spectre du PMAM syndiotactique selon l'algorithme du maximum de vraisemblance. 166
- Figure 4. 7:** Simulations des signaux carbonyles du PMAM syndiotactique. 171
- Figure 4. 8:** Spectres ^{13}C à 100 MHz (a) du copolymère PMANON/MAM (70/30); (b) de l'homopolymère PMANON et (c) du PMAM. 175
- Figure 4. 9:** Parties carbonyles des spectres ^{13}C :
- a) de l'homopolymère polyméthacrylate de nonyle (PMANON)
 - b) du copolymère MANON/MAM (70/30)
 - c) de l'homopolymère polyméthacrylate de méthyle (PMAM). 176
- Figure 4. 10:** Spectre ^{13}C du copolymère PANON/ADAME (50/50). (a) Partie aliphatique; (b) partie carbonyle. 178
- Figure 4. 11:** Parties carbonyles des spectres ^{13}C à 100 MHz de systèmes de copolymères méthacrylate/acrylate. (a) Copolymère PMAM/AE (50/50); (b) copolymère PMAM/ABU (40/60); (c) copolymère PMAM/AE2H (40/60). 179
- Figure 4. 12:** Spectre ^{13}C à 100 MHz du polyacrylate d'éthyle. (a) Spectre total; (b) partie carbonyle; (c) carbones OCH_2 181
- Figure 4. 13:** Spectre ^{13}C à 100 MHz du copolymère méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (50/50). (a) Partie aliphatique; (b) partie carbonyle. 183
- Figure 4. 14:** Agrandissement de la zone de déplacements chimiques contenant en particulier les carbones méthyléniques $\beta\text{-CH}_2$ 186

Figure 4. 15: Résultat du désenchevêtrement des signaux carbonyles du copolymère PMAM/AE syndiotactique selon l'algorithme de filtrage digital.....	189
Figure 4. 16: Distribution des probabilités des triades de composition et de configuration selon les deux types de lois statistiques pour le copolymère PMAM/AE (50/50).	191
Figure 4. 17: Distribution des probabilités des pentades de composition et de configuration selon les deux types de lois statistiques pour le copolymère MAM/AE (50/50)	192
Figure 4. 18: Simulations (au niveau des triades, largeur de raie 12 Hz) de la partie carbonyle du spectre carbone-13 du copolymère MAM/AE (50/50).....	194

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau 1. 1: Comparaison des méthodes appliquées dans chaque étape du désenchevêtrement.....	25
--	----

CHAPITRE II

Tableau 2. 1: Pourcentages massiques des différents isomères Me-DCPD et diMe-DCPD dans le mélange commercial et dans les fractions F1, F2, F3 et F16 déterminés par C.G. et indices de Kovats correspondants sur la colonne capillaire CB 19.	41
Tableau 2. 2: Déplacements chimiques ^{13}C expérimentaux et calculés des isomères des diMe-DCPD et Me-DCPD dans CDCl_3 à 25°C	45
Tableau 2. 3: Pourcentages massiques et indices de Kovats des isomères principaux diMe-DCPD dans le mélange I ainsi que de leurs dérivés dihydrogénés (mélange I') et tétrahydrogénés (mélange I'') déterminés par C.G.-S.M.....	48
Tableau 2. 4: Pourcentages massiques et indices de Kovats des isomères principaux Me-DCPD dans le mélange III ainsi que de leurs dérivés dihydrogénés (mélange III') et tétrahydrogénés (mélange III'') déterminés par C.G.-S.M.	49

Tableau 2. 5: Déplacements chimiques ^{13}C expérimentaux et calculés pour les isomères tétrahydrogénés Me-THDCPD et diMe-THDCPD dans le CDCl_3 à 25°C	56
Tableau 2. 6: Déplacements chimiques ^{13}C expérimentaux et calculés pour les isomères dihydrogénés Me-DHDCPD et diMe-DHDCPD dans le CDCl_3 à 25°C	67

CHAPITRE III

Tableau 3. 1: Pourcentages (en poids, par C.G.) des différentes familles de produits présents dans l'essence synthétique polonaise.....	72
Tableau 3. 2: Comparaison des résultats du désenchevêtrement pour les carbones aromatiques de quelques composés aromatiques présents dans l'essence.	77
Tableau 3. 3: Concentrations (% en poids) des principaux composés aromatiques déterminées par différentes méthodes dans l'essence synthétique (calculée sur une moyenne des différents signaux pour un même produit).....	80
Tableau 3. 4: Pourcentages atomiques des carbones* et paramètres moléculaires moyens de la fraction saturée de l'essence synthétique polonaise	87
Tableau 3. 5: Zones de déplacements chimiques ^1H pour les groupes fonctionnels des hydrocarbures (en ppm par rapport au TMS).....	90
Tableau 3. 6: Pourcentages en poids (par C.G.) des différentes familles de produits présents dans une essence E8.....	97
Tableau 3. 7: Analyse R.M.N. des composés oléfiniques de l'essence E8 (par rapport à une référence interne, l' <i>ortho</i> -xylène)	102
Tableau 3. 8: Déplacements chimiques des carbones éthyléniques des oléfines présentes dans l'essence E8.....	104
Tableau 3. 9: Analyse chromatographique de deux échantillons de dopes (pourcentages massiques).	106
Tableau 3. 10: Pourcentages atomiques des carbones par rapport au nombre total de carbones des dopes A, et pourcentages massiques des différentes familles de produits comparés avec les résultats de la C.G.	109

Tableau 3. 11: Concentrations des produits majoritaires contenus dans les dopes pour carburant (par rapport à une référence interne, l' <i>ortho</i> -xylène).....	112
Tableau 3. 12: Pourcentages (en poids, par C.G.) des différentes familles de produits présents dans l'essence FCC de coeur brute.	115
Tableau 3. 13: Déplacements chimiques des carbones éthyléniques de la majorité des oléfines présentes dans l'essence FCC de coeur (d'après notre bibliothèque et les données de la littérature).....	118
Tableau 3. 14: Pourcentages atomiques des différents carbones de l'essence FCC de coeur par rapport au nombre total de carbones.	121
Tableau 3. 15: Pourcentages (en poids par C.G.) des différentes familles de composés présents dans l'essence FCC hydrogénée.....	125
Tableau 3. 16: Résultat de l'hydrogénation de l'essence FCC de coeur: Concentrations comparées pour chaque produit aromatique dans les deux essences.....	126
Tableau 3. 17: Pourcentages atomiques des carbones* et paramètres moléculaires moyens de la fraction saturée de l'essence FCC de coeur hydrogénée	130

CHAPITRE IV

Tableau 4. 1: Quelques relations nécessaires entre les séquences stoechiométriques.....	143
Tableau 4. 2: Distribution des séquences des polymères vinyliques suivant les lois statistiques de Bernoulli et de Markov de premier ordre.....	144
Tableau 4. 3: Séquences configurationnelles des copolymères: diades et triades observables	147
Tableau 4. 4: Résultats du désenchevêtrement de la partie carbonyle du spectre carbone-13 du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique.....	167
Tableau 4. 5: Attributions et probabilités des séquences de configuration des signaux carbonyles du PMAM syndiotactique (premier et deuxième nombres: respectivement résultats des statistiques de Bernoulli et de Markov de premier ordre; troisième nombre: valeur expérimentale obtenue par intégration ou désenchevêtrement)	169

ANNEXE 1

Déplacements chimiques ^{13}C de composés oléfiniques, monoaromatiques et saturés commerciaux dans le chloroforme deutérié à 25°C.....I

ANNEXE 2

Tableau 1: Séquences de configuration paires (jusqu'aux hexades) dans les chaînes d'homopolymères.....IV

Tableau 2: Séquences de configuration impaires (jusqu'aux heptades) dans les chaînes d'homopolymères.....V

ANNEXE 3

Tableau 1: Tableau récapitulatif des applications des polymères acryliques selon leur mode de polymérisation.....VI

Tableau 2: Importance économique de la série des monomères acryliques.....VII

Tableau 3: Importance économique de la série des monomères méthacryliques.....VIII

ANNEXE 4

Tableau 1: Séquences de distribution et de configuration dans les copolymères (selon les modèles de l'unité terminale et de l'unité penultième pour les séquences de distribution, selon la statistique de Bernoulli pour la configuration).....XXII

Tableau 2: Quelques relations entre les probabilités observables.....XXIII

Nom : SCHMIT (épouse QUILES)

Prénom : Fabienne

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I
en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 28 NOV. 1994 - n° 363

Le Président de l'Université



RESUME

Après un rappel des principes de la Spectroscopie RMN et des conditions nécessaires pour effectuer l'analyse automatique de spectres ^{13}C , le principe du logiciel d'analyse est présenté : il s'agit de transformer le spectre réel en spectre "bâtons" puis, sur la base d'une bibliothèque de produits purs, de soustraire du spectre total chaque produit identifié dans le mélange. L'obtention d'un spectre "bâtons" peut être réalisé selon deux manières: soit à partir du spectre obtenu classiquement par Transformée de Fourier puis désenchevêtrement des lignes à l'aide d'algorithmes puissants, soit à partir du signal originel de précession libre ou FID en appliquant les méthodes modernes de détermination de la densité spectrale.

La deuxième partie montre comment il est possible d'établir une bibliothèque de produits sophistiqués sans effectuer la synthèse individuelle de ces composés. A titre d'exemple original, les différents dérivés hydrogénés des isomères du méthyl- et du dimethyldicyclopentadiène ont pu être identifiés dans le mélange hydrogéné. Le principe consiste à utiliser des séquences d'écho de spin permettant de discriminer les différents types de carbones ainsi que des règles semi-empiriques concernant l'influence du groupe méthyle sur les déplacements chimiques des différents carbones constituant le dicyclopentadiène di- ou tétrahydrogéné. Les résultats peuvent alors être comparés à ceux issus de la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) et les produits identifiés sans ambiguïté.

Dans un troisième chapitre, il est montré que cette méthode d'analyse automatique peut s'appliquer aux essences issues des procédés de transformation du pétrole et du charbon. La partie saturée du spectre étant pour l'instant trop complexe, nous avons désenchevêtré les lignes de la totalité de la zone aromatique puis quantifié chaque composé aromatique présent. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux déterminés par CG-MS. A partir de ces résultats il est alors possible, par soustraction dans la région saturée des carbones appartenant aux chaînes latérales des composés aromatiques, d'en déduire des paramètres structuraux pour la fraction saturée seule, sans séparation chromatographique préalable. L'analyse par famille de produits et la modélisation de chaque fraction a enfin été effectuée.

Cette méthodologie a aussi été appliquée à la caractérisation de la microstructure des polymères acryliques puisque certains signaux RMN qui sont susceptibles de différencier la tacticité de la chaîne du polymère sont souvent très enchevêtrés. Après des rappels bibliographiques, il a été montré qu'à partir de la partie carbonyle du spectre ^{13}C , il est possible d'observer les séquences du polyméthacrylate de méthyle jusqu'aux heptades. Le spectre peut alors être désenchevêtré et les différentes séquences de configuration quantifiées. Les résultats expérimentaux sont alors comparés avec ceux des différentes lois statistiques, ce qui permet l'attribution de chaque raie. A l'aide de ces paramètres, le spectre peut être simulé afin de vérifier si les attributions précédentes sont correctes, celles-ci pouvant être changées afin d'obtenir le meilleur lissage. La même méthodologie a été appliquée au copolymère méthacrylate de méthyle - acrylate d'éthyle bien que le problème soit plus complexe en raison de la présence supplémentaire de séquences correspondant aux différentes compositions.

MOTS CLES:

Résonance Magnétique Nucléaire; Analyse automatique;
Mélanges complexes;
Dérivés hydrogénés du dicyclopentadiène;
Pétrole; Hydroliquéfiat de charbon;
Polymères acryliques