THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

**En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux**

**École doctorale Sciences Chimiques Balard**

**Unité de recherche UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM**

# Catalyseurs organiques photolatents pour la polymérisation par ouverture de cycle différée


Présentée par **Emeline PLACET**

Le 06 novembre 2018

Sous la direction de **Patrick LACROIX-DESMAZES**

Devant le jury composé de

| | |
|---|---|
| Mme Laurence LECAMP, Professeur, Université de Rouen | Rapporteur |
| M. Daniel TATON, Professeur, Université de Bordeaux | Rapporteur |
| Mme Sophie GUILLAUME, Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes | Président |
| M. Abraham CHEMTOB, Maître de conférences, Université de Haute Alsace | Examinateur |
| M. Patrick LACROIX-DESMAZES, Directeur de Recherche CNRS, ENSCM | Directeur de Thèse |
| M. Julien PINAUD, Maître de conférences, Université de Montpellier | Co-Encadrant |

ENSCM CHIMIE Montpellier

Si tu ne peux pas voler, alors cours. Si tu ne peux pas courir, alors marche. Si tu ne peux pas marcher, alors rampe, mais quoi que tu fasses, tu dois continuer à avancer ~ **Martin Luther King**

Il n'y a pas de réussite facile, ni d'échec définitifs.~***Marcel Proust***

# Remerciements

Je tiens à remercier Dr. Patrick Lacroix-Desmazes en tant que responsable de l'équipe IAM/ICGM pour m'avoir accueilli au sein des différents locaux de l'IAM et d'avoir contribuer au bon fonctionnement du laboratoire.

Je tiens à remercier Pr. Laurence Lecamp et Pr. Daniel Taton pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail de thèse en qualité de rapporteurs. Je les remercie en particulier pour les discussions enrichissantes sur leur sujet de spécialité que nous avons pu avoir lors de ma soutenance de thèse.

Je tiens à remercier Dr. Abraham Chemtob et Dr. Sophie Guillaume pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et de leur implication dans cet exercice.

Je remercie particulièrement Dr. Patrick Lacroix-Desmazes et Dr. Julien Pinaud, directeur et encadrant de cette thèse, pour leurs conseils et leurs points de vue sur ces travaux ainsi que pour leur disponibilité. En particulier, Dr. Patrick Lacroix-Desmazes pour avoir partagé son expérience pour mener des projets de recherche du stade embryonnaire jusqu'aux présentations/publications.

Je remercie les personnes impliquées au sein de l'ANR PHOTONDROP : Dr. Abraham Chemtob, Dr. Valérie Héroguez, Hoang Trinh et Dr. Loïc Pichavant. Merci, pour les discussions autour de ces nouveaux photogénérateurs NHCs, mais également pour avoir partagé vos savoir-faire.

Je remercie également tous les permanents de l'équipe IAM. La grande diversité de vos thématiques de recherche autour des polymères est un vrai avantage pour les étudiants.

Je remercie en particulier Dr. Joël Couve (toujours disponible pour des analyses DSC ou autres …), Dr. Olinda Gimello (pour l'acquisition et l'optimisation des analyses MALDI-TOF), Dr. Claire Negrell (pour les formations sur les différents appareils); et les personnels administratifs (Emmanuelle, Christine, Gaëlle, et Josépha).

Je remercie par ailleurs les personnels de la plateforme de caractérisation qui ont toujours su répondre à mes questions (Cédric Totee, Karine Parra, Aurélien Lebrun et Gilles Valette).

Je tiens à remercier Tatiana Acero pour le travail qu'elle a fourni à cours de son stage de M2. En espérant, t'avoir fait aimer la synthèse de polymère.

Et bien sûr, ce travail de thèse n'aurait pas été pareil sans la présence de mes chères co-année (de thèse) ; les docteurs : Anthony Phimphachamp, Benoit Briou, Clément Coquery, Juliette Lomège et Payal Baheti. Anciens Escomiens ou non (hein Clément), merci d'avoir été là les weeks-end pour décompresser, découvrir Montpellier ; et aussi pour discuter Science. Benoit, merci pour la musique au labo et pour m'avoir écouté même quand ce n'était pas le bon moment…

Je tiens à remercier particulièrement mes co-bureaux : Dr. Guillaume Couture pour avoir répondu à toutes mes questions au début de ma thèse; Anthony pour m'avoir supporté pendant 3 ans, pour m'avoir incitée à aller nager et m'avoir fait redécouvrir des légumes bannis depuis mon enfance ; Séb (Dr. Sébastien Blanquer), Sylvain (Dr. Sylvain Catrouillet), et Elena pour m'avoir accueillie coté fac.

Merci à tous les anciens ou nouveaux thésards, post doc, stagiaires que j'ai pu croiser : Marine Blain, Adrien Cornille, Ibrahima Faye, Coralie Philippe, Feifei Ng, Andrès Salazar, Tarek Benkhaled, Céline Bonneaud, Vincent Bouad, David Boucher, Thomas Brossier, Tobias Burton, Mélanie Decostanzi, Xianyu Ding, Yvan Ecochard, Panagiotis Falireas, Loona Ferrie, Enrique Folgado, Lérys Granado, Nina Guy, Valentin Hetier, Lucas Jego, Anne-Sophie Mora, Stéphane Patry, Xavier Solimando, Sabri Taleb, Romain Tavernier, Marc-Adrien Tronche…

Je tiens à remercier mes parents et ma famille pour avoir toujours été présents et toujours avoir eu confiance en moi. (- Bac +8 t'es sûre ? - Oui, oui). Merci les Marie (nous n'allons pas divaguer sur qui est Marie 1 ou 2 …) pour être présentes dans ma vie malgré la distance géographique. Pour finir, je remercie Rémi pour être à mes côtés depuis 8 ans, d'avoir discuté science quasiment tous les jours et de m'avoir encouragée dans les moments difficiles.

# Liste des abréviations

| | |
|---|---|
| ACN | Acétonitrile |
| ATG | Analyse thermogravimétrique |
| β-BL | β-Butyrolactone |
| $BPh_4^-$ | Tétraphénylborate |
| BuOH | 1-Butanol |
| BzOH | Alcool benzylique |
| C | Concentration |
| $CaH_2$ | Hydrure de calcium |
| $CH_2Cl_2$ | Dichlorométhane |
| $CHCl_3$ | Chloroforme |
| $CO_2$ | Dioxyde de carbone |
| conv. | Conversion |
| COSY | Résonnance magnétique nucléaire 2D "correlation spectroscopy" |
| $CS_2$ | Disulfure de carbone |
| *Đ* | Dispersité |
| DBU | 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène |
| DFT | Density functionnal theory |
| $\Delta H_{fus}$ | Enthalpie de fusion |
| $\Delta G$ *(m-p)* | Enthalpie libre de polymérisation |
| $\Delta H°$ *(m-p)* | Enthalpie standard de polymérisation |
| $\Delta S°$ *(m-p)* | Entropie standard de polymérisation |
| DMSO | Diméthylsulfoxyde |
| DSC | Analyse enthalpique différentielle (pour differential scanning calorimetry) |
| DTC | Carbonate de diméthyltriméthylène |
| δ-DL | δ-decalactone |
| δ-VL | δ-Valérolactone |
| EB | Brassylate d'éthylène |
| ε-CL | ε-Caprolactone |
| éq. | Equivalent |
| $Et_2O$ | Diéthyl éther |
| EtOH | Ethanol |
| exp. | Expérience |
| γ-BL | γ-Butyrolactone |
| HMBC | Résonnance magnétique nucléaire 2D "heteronuclear multiple bond correlation" |
| HSQC | Résonnance magnétique nucléaire 2D "heteronuclear single quantum correlation" |
| $IMe_2$ | 1,3-Diméthylimidazol-2-ylidène |

| | |
|---|---|
| IMes | 1,3-Dimésitylimidazol-2-ylidène |
| IPr | 1,3-Diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène |
| ITX | 2-Isopropyl-9H-thioxanthèn-9-one |
| $keto^-$ | Kétoprofènate |
| L-LA | L-Lactide |
| M | Monomère |
| MALDI-TOF ms | Spectrométrie de masse par « Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight » |
| $M_n$ | Masse molaire moyenne en nombre |
| $M_w$ | Masse molaire moyenne en poids |
| NHC | Carbène *N*-hétérocylique (pour *N*-heterocyclic carbene) |
| $N\text{-}phta^-$ | Carboxylate de N-pthaloylglycine |
| $PA^-$ | Phénylglyoxylate |
| PBG | Photogénérateur de base |
| PCL | Poly(caprolactone) |
| pKa | Constante d'acidité |
| PLA | Poly(lactide) |
| PS | Poly(styrène) |
| PTMC | Poly(carbonate de triméthylène) |
| PVL | Poly(valérolactone) |
| RMN $^{13}C$ | Résonnance Magnétique Nucléaire du carbone 13 |
| RMN $^{1}H$ | Résonnance Magnétique Nucléaire du proton |
| RMN $^{31}P$ | Résonnance Magnétique Nucléaire du phospore 31 |
| ROMP | Polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle (pour Ring Opening Metathesis Polymerization) |
| ROP | Polymérisation par ouverture de cycle (pour Ring Opening Polymerization) |
| SEC | Chromatographie d'exclusion stérique |
| TBD | 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène |
| TMC | Carbonate de triméthylène |
| $T_{fus}$ | Température de fusion |
| $T_g$ | Température de transition vitreuse |
| THF | Tétrahydrofurane |
| ZROP | Polymérisation par ouverture de cycle zwittérionique |
| %G | Taux de gel |
| $\%_m$ | Pourcentage massique |
| $\%_{mol}$ | Pourcentage molaire |

# Table des matières

**REMERCIEMENTS** ..... **5**

**LISTE DES ABREVIATIONS** ..... **7**

**INTRODUCTION GENERALE** ..... **17**

**CHAPITRE I : ETAT DE L'ART** ..... **23**

1. INTRODUCTION ..... 25
2. LA POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE POUR L'OBTENTION DE POLYESTERS/POLYCARBONATES ALIPHATIQUES ..... 25
   - *2.1. Introduction* ..... *25*
   - *2.2. Présentation des esters cycliques et des carbonates polymérisables par ROP* ..... *26*
   - *2.3. Thermodynamique de la ROP* ..... *29*
   - *2.4. ROP des esters et carbonates cycliques purement anionique et cationique* ..... *33*
     - 2.4.1. Le mécanisme anionique ..... 33
     - 2.4.2. Le mécanisme cationique ..... 34
   - *2.5. Catalyseurs de la ROP des esters et carbonates cycliques* ..... *35*
     - 2.5.1. Introduction ..... 35
     - 2.5.2. Catalyseurs organométalliques : complexes de coordination ..... 36
     - 2.5.3. Catalyseurs organiques : mécanismes ..... 38
     - 2.5.4. Catalyseurs organique acides ..... 40
     - 2.5.5. Catalyseurs basiques de type amidines, guanidines et dérivés pyridine ..... 42
     - 2.5.6. Catalyseurs basiques phosphorés ..... 49
     - 2.5.7. Catalyseurs basiques de type carbènes N-hétérocycliques (NHCs) ..... 51
   - *2.6. Conclusion* ..... *64*
3. PHOTOPOLYMERISATION ET DEVELOPPEMENT DE PHOTOBASES ..... 66
   - *3.1. Introduction* ..... *66*
   - *3.2. Photoacides et photopolymérisation cationique* ..... *67*
   - *3.3. Photobases et photopolymérisation anionique* ..... *68*
     - 3.3.1. PBGs libérant des amines primaires ou secondaires ..... 69
     - 3.3.2. PBGs libérant des amines tertiaires ..... 71
     - 3.3.3. PBGs libérant des superbases ..... 72
   - *3.4. Les photopolymérisations par ouverture de cycles (PhotoROP) d'esters et carbonates cycliques* ..... *80*
     - 3.4.1. Les photoROP d'esters cycliques et carbonates photodéclenchées ..... 81
     - 3.4.2. Les photoROP d'esters cycliques photo régulées ..... 83
   - *3.5. Conclusion* ..... *87*

4. CONCLUSION ..... 89
5. BIBLIOGRAPHIE ..... 90

**CHAPITRE II : PHOTOROP EN SOLUTION AU MOYEN DE PHOTOGENERATEURS DE BASE LIBERANT DES GUANIDINES ET DES AMIDINES CYCLIQUES ..... 97**

1. INTRODUCTION ..... 99
2. PHOTOBASES UTILISEES ET CARACTERISATION ..... 100
3. SELECTION DE LA PHOTOBASE ..... 103
4. ETUDE DE LA PHOTOBASE $TBDH^+.KETO^-$ ..... 106
   4.1. *Evaluation de la photodégradation du PBG à 254 nm* ..... *107*
   4.2. *Evaluation de la photodégradation à 365 nm* ..... *114*
   4.3. *Evaluation de la photodégradation du PBG-Conditions de polymérisation* ..... *115*
   4.4. *Etude de la stabilité en solution* ..... *117*
5. PHOTOPOLYMERISATION DU L-LA EN SOLUTION AVEC $TBDH^+.KETO^-$ ..... 118
   5.1. *Variation de la quantité d'alcool comme amorceur* $^-$ ..... *118*
   5.2. *Etude avec le système* $TBDH^+.BPh_4^-$ ..... *121*
   5.3. *En absence d'alcool* ..... *122*
      5.3.1. Etude comparative avec le TBD pur ..... 125
      5.3.2. Identification du type d'architecture des polymères par viscosimétrie ..... 126
      5.3.3. Identification des bouts de chaînes par phosphitylation : ..... 127
      5.3.4. Confirmation de la présence du TBD en bout de chaîne ..... 129
      5.3.5. Conclusion ..... 131
   5.4. *Réaction de contrôle avec un cation spectateur* ..... *131*
   5.5. *Influence de la durée d'irradiation* ..... *133*
   5.6. *Influence de la longueur d'onde* ..... *133*
6. PHOTOPOLYMERISATION EN SOLUTION D'AUTRES MONOMERES AVEC LA PHOTOBASE $TBDH^+.KETO^-$ ..... 134
   6.1. *PhotoROP du carbonate de triméthylène* ..... *134*
   6.2. *PhotoROP de la δ-valérolactone* ..... *137*
7. CONCLUSION ..... 138
8. BIBLIOGRAPHIE ..... 140

**CHAPITRE III : NHCS PHOTOLATENTS : SYNTHESES, CARACTERISATIONS ET EFFICACITE DE PHOTOGENERATION DES NHCS ..... 141**

1. INTRODUCTION ..... 143
2. SYNTHESES ET CARACTERISATION DES NOUVEAUX NHCS PHOTOLATENTS ..... 146

2.1. *Basé sur l'anion tétraphénylborate* ..... *146*
2.1.1. Synthèse du tétraphényl borate de 1,3-bis(2,4,6)triméthylphényl)imidazolium ($IMesH^+BPh_4^-$) ..... 146
2.1.2. Caractérisations UV ..... 147
2.2. *Basés sur des anions procédant par photodécarboxylation* ..... *147*
2.2.1. Synthèses ..... 147
2.2.2. Caractérisation ..... 150
2.2.3. Hygroscopicité ..... 151
2.2.4. Stabilité thermique ..... 152
3. GENERATION DE NHC SOUS UV A PARTIR DE CES SYSTEMES ..... 154
3.1. *NHCs photolatents basés sur le contre-anion tétraphénylborate* ..... *156*
3.1.1. Irradiation à 254 nm ..... 156
3.1.2. Irradiation à 365 nm ..... 163
3.1.3. $IMesH^+.BPh_4^-$ en tant que précurseur de ligand de complexe organométallique actif pour la ROMP ..... 166
3.1.4. Conclusion ..... 167
3.2. *NHCs basés sur les carboxylates* ..... *167*
3.2.1. Irradiation à 254 nm ..... 169
3.2.2. Irradiation à 365 nm ..... 172
3.2.3. $IMesH^+.keto^-$ en tant que ligand de complexe organométallique ..... 179
3.2.4. Conclusion ..... 180
4. CONCLUSION ..... 181
5. BIBLIOGRAPHIE ..... 183

**CHAPITRE IV : NHCS PHOTOLATENTS ET ROP EN SOLUTION DES ESTERS ET CARBONATES CYCLIQUES ..... 185**

1. INTRODUCTION ..... 187
2. CHOIX DES SYSTEMES ..... 189
2.1. *Photoirradiations en présence d'alcool : amorceur de la ROP* ..... *189*
2.2. *Expériences préliminaires* ..... *193*
2.3. *Conclusion* ..... *194*
3. ETUDE $IMesH^+.KETO^-$ ET L-LA ..... 195
3.1. *Choix du temps d'irradiation* ..... *195*
3.2. *Variation du solvant* ..... *200*
3.3. *Photopolymérisations en présence d'alcool* ..... *201*
3.3.1. Variation de la quantité d'alcool et contrôle sur la masse molaire en photopolymérisation ..... 201

3.3.2. Expérience de référence avec IMes.$CO_2$ en présence d'alcool ..... 205
3.4. *Photopolymérisations en absence d'alcool* ..... *206*
3.4.1. Cinétique et masses molaires obtenues en photopolymérisation en absence d'alcool ..... 206
3.4.2. Architecture du polymère obtenu lors de la photopolymérisation en absence d'alcool (et comparaison avec la polymérisation avec IMes pur) ..... 208
3.4.3. Comparaison avec une expérience de référence avec IMes.$CO_2$ en absence d'alcool ..... 211
3.5. *Latence du système* ..... *213*
3.6. *Rôle du contre-anion* ..... *213*
3.7. *Comparaison des efficacités des systèmes keto$^{-}$.K$^{+}$ et IMesH$^{+}$.keto$^{-}$ en présence d'alcool* ..... *217*
3.8. *Conclusion* ..... *218*
4. ETUDE IPRH$^{+}$.KETO$^{-}$ ET TMC ..... 219
4.1. *Cinétique des photopolymérisations soumises à une irradiation ou non (latence de la réaction)* ..... *220*
4.2. *Analyses des milieux réactionnels non soumis aux irradiations par RMN $^{1}$H* ..... *221*
4.3. *Analyse du polymère obtenu par photopolymérisation dans $CH_2Cl_2$* ..... *222*
4.4. *Conclusion* ..... *223*
5. POINT SUR LA STABILITE DES NHCS PHOTOLATENTS ..... 224
6. CONCLUSION ..... 225
7. BIBLIOGRAPHIE ..... 227

**CHAPITRE V : VERS LA CREATION DE FILMS POLYESTERS RETICULES ENTIEREMENT BIODEGRADABLES ..... 229**

1. INTRODUCTION ..... 231
2. PHOTOPOLYMERISATION EN MASSE DE DIFFERENTES LACTONES ..... 235
2.1. *Introduction* ..... *235*
2.2. *Esters cycliques liquides à moins de 9 chainons* ..... *236*
2.2.1. Comparaison ε-CL et δ-VL ..... 236
2.2.2. Comparaison vide et bullage ..... 240
2.2.3. Validation des conditions expérimentales ..... 242
2.2.4. Etude complémentaire : influence de la pureté du milieu ..... 243
2.3. *Macrolactones* ..... *245*
2.4. *Conclusion* ..... *248*
3. PHOTOPOLYMERISATION EN MASSE DE DIFFERENTES LACTONES EN PRESENCE D'AGENTS RETICULANTS ..... 249

3.1. *Introduction et présentation des paramètres d'étude* ..... *249*
3.2. *Etude de la δ-VL et l'ε-CL en atmosphère contrôlée* ..... *250*
3.2.1. Méthodes d'évaluation de la conversion ..... 251
3.2.2. Caractérisations des matériaux obtenus ..... 252
3.2.3. Résultats pour la δ-VL ..... 253
3.2.4. Résultats pour l'ε-CL ..... 258
3.3. *Essai de formation de films* ..... *262*
3.4. *Conclusion* ..... *263*
4. CAS PARTICULIER DU MELANGE L-LA/TMC ..... 264
4.1. *Introduction* ..... *264*
4.2. *Sans agent réticulant* ..... *265*
4.3. *En présence d'agent réticulant* ..... *269*
4.4. *Conclusion* ..... *271*
5. CONCLUSION ..... 272
6. BIBLIOGRAPHIE ..... 274

**CHAPITRE VI : PARTIE EXPERIMENTALE ..... 275**

1. MATERIEL ET METHODES ..... 277
*1.1. Produits chimiques* ..... *277*
*1.2. RMN* ..... *279*
*1.3. SEC* ..... *279*
1.3.1. Appareillage ..... 279
1.3.2. Principe de la calibration universelle ..... 280
*1.4. Phosphytilation* ..... *280*
*1.5. MALDI-TOF ms* ..... *281*
*1.6. Spectromètrie UV-vis* ..... *282*
*1.7. DSC* ..... *282*
*1.8. ATG* ..... *282*
*1.9. Réactions sous UV* ..... *283*
1.9.1. Réacteur UV ..... 283
1.9.2. Spectres d'émission des lampes utilisées et valeur d'irradiance ..... 283
1.9.3. Spectres d'absorption des matériaux utilisés ..... 285
1.9.4. Spectres UV-visible des monomères ..... 286
2. PARTIE EXPERIMENTALE CHAPITRE II ..... 287
*2.1. Synthèses des photobases* ..... *287*
2.1.1. Avec le ketoprofène ..... 287
2.1.2. Avec la N-phtaloyglycine ..... 288

2.1.3. Avec l'acide phényl glyoxilique ....289
2.1.4. Avec le naproxène....290
2.1.5. Basé sur le tétraphénylborate ....291
*2.2. Photopolymérisations du L-LA, du TMC et de la δ-VL....291*
*2.3. Polymérisation de contrôle du L-LA avec TBD ....292*
3. PARTIE EXPERIMENTALE CHAPITRE III ....292
*3.1. Synthèses des NHCs photolatents ....292*
3.1.1. Synthèses de NHCs photolatents basés sur le tétraphénylborate ....292
3.1.2. Synthèse de NHCs photolatents basés sur l'acide phénylglyoxylique....293
3.1.3. Synthèse des NHCs photolatents basés sur le ketoprofène....294
3.1.4. Synthèse des NHCs photolatents basés sur l'acide 2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionique (XanthH)....296
*3.2. Caractérisations des NHCs photolatents par spectrométrie UV-vis ....297*
*3.3. Synthèses d'adduits caractéristiques NHC.$CO_2$ et NHC.$CS_2$....297*
*3.4. Photoirradiation des NHCs photolatents....299*
*3.5. Interaction entre IMes et $BPh_3$ ....299*
*3.6. Formation de complexe de ruthénium ....300*
*3.7. Formation de complexe de palladium....300*
4. PARTIE EXPERIMENTALE CHAPITRE IV ....302
*4.1. Photopolymérisations ....302*
*4.2. Polymérisations de référence avec IMes.$CO_2$....302*
*4.3. Polymérisation pour obtenir un PLA cyclique de référence (avec IMes pur)[11]....303*
5. PARTIE EXPERIMENTALE CHAPITRE V ....303
*5.1. Photopolymérisation en masse sans agent réticulant ....303*
*5.2. Photopolymérisation en masse avec agent réticulant ....304*
5.2.1. Synthèses des agents réticulants....304
5.2.2. Synthèse de réseaux réticulés....305
5.2.3. Taux de gel ....305
6. CAS PARTICULIER DU MELANGE L-LA/TMC ....306
7. BIBLIOGRAPHIE ....307

**CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES ....309**

**ANNEXES ....319**

1. ANNEXES AU CHAPITRE II ....321
*1.1. Spectre RMN HMBC pour la mise en évidence du carbonate de butanol (irradiation de $TBDH^+$.$keto^-$ + BuOH)....321*

*1.2. Traces des signaux du réfractomètre et du viscosimètre lors de l'analyse SEC de PLAs issus de photoROP avec TBDH$^+$.keto$^-$* ..... *322*
*1.3. Etude complémentaire à l'aide d'un polymère commercial PLA-COOH* ..... *322*
2. ANNEXES AU CHAPITRE III ..... 323
*2.1. Spectres complémentaires* ..... *323*
2.1.1. Paragraphe 3.1.1.i ..... 323
2.1.2. Paragraphe 3.1.2. ..... 324
2.1.3. Paragraphe 3.2.1 ..... 324
2.1.4. Paragraphe 3.2.2 ..... 325
*2.2. Etude complémentaire : IMesH$^+$.keto et complexes organométalliques* ..... *326*
2.2.1. Essai de formation du catalyseur de ruthénium [RuCl$_2$(p-cymène)IMes] (utilisé en ROMP) en utilisant IMesH$^+$.keto$^-$ ..... 326
2.2.2. Essai de formation du complexe de palladium [IMesPdCl(allyl)] en utilisant IMesH$^+$.keto$^-$ ..... 329
3. ANNEXES AU CHAPITRE IV ..... 332
*3.1. Calculs sur l'équilibre NHC.CO$_2$ ⇔ NHC + CO$_2$* ..... *332*
*3.2. Spectre MALDI-TOF complémentaire [L-LA]/[keto$^-$.K$^+$]* ..... *333*
*3.3. Spectres RMN $^1$H démontrant l'instabilité de IMesH$^+$.keto$^-$ et de IPrH$^+$.keto$^-$ dans CD$_2$Cl$_2$* ..... *334*
4. ANNEXES AU CHAPITRE V ..... 335
*4.1. Analyses des polymères précipités et calcul de $M_n$* ..... *335*
*4.2. Problèmes d'évaporation sous forme de films* ..... *336*
*4.3. Analyse des fractions solubles par SEC* ..... *336*
5. BIBLIOGRAPHIE ..... 338
6. NOMS DEVELOPPES DES NHCS (EN COMPLEMENT DU CHAPITRE I) ..... 339
7. FICHE RECAPITULATIVE DEPLIANTE DES MOLECULES UTILISEES AU COURS DE CETTE THESE. ..... 341

# Introduction Générale

Les polymères sont devenus omniprésents dans notre vie de tous les jours. Ils se retrouvent dans des secteurs aussi variés que l'emballage (40 %), le bâtiment (20 %), l'automobile (10 %), vêtements (4 %), l'agriculture (4 %) et l'électronique (6 %).[a] [1] La production mondiale de plastique a augmenté très rapidement depuis la fin de la seconde guerre mondiale en passant de 1,5 en 1950[2] à 355 millions de tonnes en 2016.[1] Les plastiques ont permis une amélioration de la qualité de vie avec notamment une meilleure hygiène (emballage alimentaire), une meilleure isolation ou encore une meilleure protection (airbag, casque de moto).

Un point critique du cycle de vie des plastiques est leur fin de vie. Geyer *et al.* ont estimé une production globale de plastique à ce jour par l'Homme de 8 300 millions de tonnes, mais seulement 9 % ont été recyclés et 12 % incinérés, tandis que 79 % ont été enfouis ou déposés dans l'environnement.[3] Il a également été estimé qu'entre 4,8 et 12,7 millions de tonnes de plastiques se retrouvent dans l'océan par an, formant différents gyres de plastique dans les océans (Figure 0.1).[4] La fin de vie d'un objet dépend grandement du consommateur ainsi que des filières de traitement des déchets.

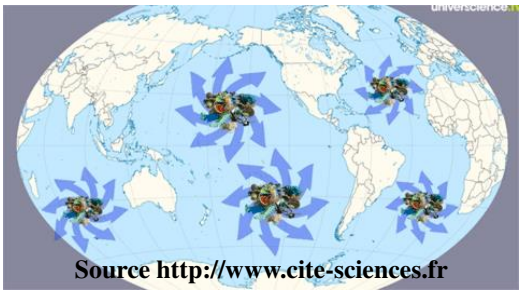



*Figure 0.1 Déchets en flottaison formant différents gyres de plastique dans les océans*

Afin de limiter l'impact de ces matériaux sur l'environnement, de nombreux travaux ont été effectués dans le domaine des polymères biodégradables. Les poly(esters) et les poly(carbonates) aliphatiques font partie des polymères biodégradables comportant une fonction hydrolysable. Ces derniers sont susceptibles de subir un processus de décomposition par hydrolyse ou sous l'action enzymatique de micro-organismes, pour être convertis en des chaînes plus courtes, voire *in fine* en $CO_2$ et $H_2O$. De plus, certains poly(esters) peuvent être biosourcés. L'exemple le plus connu est le poly(lactide) dont le monomère, le lactide, est obtenu industriellement par fermentation de l'amidon par des bactéries.

[a] Les parts de marchés indiquées entre parenthèse correspondent au marché européen en 2016.

Les **poly(esters) et les poly(carbonates) aliphatiques sont les polymères visés** dans cette thèse afin d'obtenir des matériaux biodégradables. Ils trouvent des applications dans de nombreux domaines allant de l'emballage au biomédical, en passant par l'agriculture.[5] Ils sont généralement obtenus par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) en présence d'un catalyseur. Historiquement, les catalyseurs organométalliques ont été les premiers utilisés. Mais l'utilisation des organocatalyseurs, plus particulièrement les organocatalyseurs basiques, est en plein essor. En effet, ces derniers peuvent avoir une efficacité proche des catalyseurs organométalliques (en termes de vitesse de polymérisation, et de contrôle des masses molaires et de la stéréochimie) tout en étant moins toxiques.[6]

L'objectif de cette thèse est d'associer la ROP (pour obtenir des polymères biodégradables), **au procédé de photopolymérisation qui permet à la fois un contrôle temporel et spatial** de la polymérisation autorisant donc, le transfert de masque (photolithographie).[7] Ce procédé est très utilisé en microélectronique pour des matériaux à 2 dimensions mais également dans le domaine de la fabrication additive (stéréolithographie 3D) pour l'obtention de prototypes ou encore d'implants médicaux.[7] La photopolymérisation emploie généralement des photoamorceurs de type radicalaire pour induire la réticulation d'acrylates multifonctionnels par exemple.[7] De nombreux sels d'iodonium appartenant à la famille des photogénérateurs d'acides (PAGs), sont également développés pour libérer des protons $H^+$ et conduire la photopolymérisation cationique, notamment des époxydes.[7] Au contraire, la photopolymérisation utilisant des espèces basiques est peu développée.

Or, comme nous le verrons dans le chapitre I, chapitre bibliographique de ce manuscrit, les catalyseurs basiques tels que les amidines et les guanidines cycliques (DBU et TBD notamment) ou encore les carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) permettent un bon contrôle de la ROP des esters et carbonates cycliques tout en autorisant des cinétiques rapides. Des versions photolatentes de ces catalyseurs (basiques), inactives lorsqu'elles sont en contact des monomères et qui deviennent actives sous irradiation lumineuse, sont donc nécessaires pour le développement de la photoROP des esters et carbonates cycliques. Comme on pourra également le voir dans le chapitre I, il s'agit des photocatalyseurs les moins étudiés. Aussi, comme *premier axe d'étude*, nous nous sommes intéressés à appliquer à la ROP les **photobases déjà existantes**. Dans *un second axe*, nous nous sommes attachés à **développer des photobases libérant des NHCs** sous irradiation UV. En effet, à notre connaissance aucun NHC photolatent (stable) n'a été décrit dans la littérature avant le début du projet. Pourtant, les NHCs sont des catalyseurs utilisés dans de très nombreuses réactions de chimie organique et en polymérisation.

Au travers de ce dernier axe d'étude, cette thèse s'inscrit au sein du projet ANR PHOTON DROP débuté fin 2016 et coordonné par Dr. Julien Pinaud. Ce projet vise le développement des carbènes *N*-hétérocycliques photolatents et leur utilisation pour déclencher sous irradiation UV la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) d'oléfines cycliques ou la ROP d'esters et carbonates cycliques (Figure 0.2). Les laboratoires partenaires de ce projet sont i) ICGM, IAM (Dr. Julien Pinaud, Dr. Patrick Lacroix-Desmazes, Emeline Placet) ii) IS2M (Dr. Abraham Chemtob, et la doctorante Thi Kim Hoang Trinh) iii) LCPO (Dr. Valérie Héroguez, et le post-doctorant Dr. Loïc Pichavant). La ROMP pouvant être catalysée par des complexes organométalliques possédant un ligand NHC, les NHCs photolatents développés auront pour objectif la génération *in situ* de ce catalyseur lors de l'irradiation UV. Selon ce concept, le développement de nouveaux revêtements à base de poly(norbornène) est par exemple visé par l'IS2M alors que le LCPO s'intéresse particulièrement à cette polymérisation en miniémulsion aqueuse afin d'obtenir des latex. De manière analogue, mais en utilisant cette fois-ci, le NHC libéré comme organocatalyseur, le développement de la ROP en solution, en masse et en milieu dispersé sera effectué à l'ICGM. Une partie de cette thèse correspond au développement de ces NHCs photolatents et à leur utilisation en solution pour la ROP d'esters et carbonates cycliques, ce qui constitue un défi scientifique important.

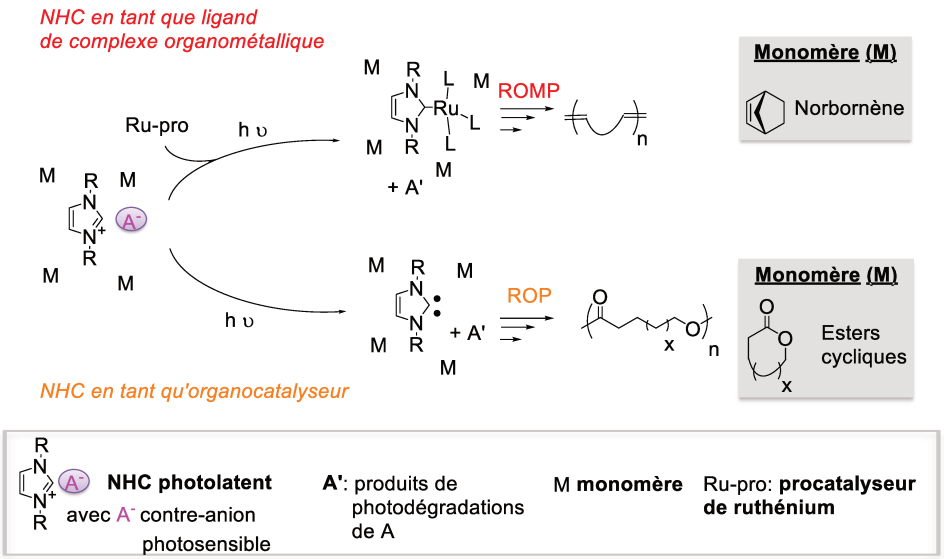



*Figure 0.2. Objectifs de l'ANR PHOTONDROP : développer des NHCs photolatents pour deux types de polymérisation, la ROMP et la ROP.*

Ce manuscrit de thèse est composé de plusieurs chapitres :

Le *chapitre I* sera consacré à une étude bibliographique sur la polymérisation par ouverture de cycle des esters et carbonates cycliques au moyen de différents catalyseurs, avec une attention plus particulière sur les organocatalyseurs basiques. La photopolymérisation et le

développement de photobases, ainsi que les quelques exemples combinant la ROP d'esters cycliques à un processus photodéclenché ou photocontrolé seront également présentés.

Au cours du *chapitre II*, nous décrirons l'utilisation de photobases permettant la libération du TBD ou de la DBU, et dont la synthèse a déjà été décrite dans la littérature, pour la ROP du lactide et du triméthylène carbonate (TMC) en solution. On s'attachera à caractériser finement les polymères ainsi obtenus afin de comprendre les mécanismes de polymérisation mis en œuvre en présence et en absence d'alcool comme amorceur.

Le *chapitre III* détaillera la synthèse et la caractérisation de nouveaux NHCs photolatents et apportera les preuves de libération de NHCs à partir de ces systèmes après irradiation UV.

Le *chapitre IV* montrera que ces nouveaux photoNHCs sont efficaces pour la ROP d'esters cycliques en solution mais que des réactions secondaires rendent leur utilisation délicate. Néanmoins, nous verrons que ces nouveaux photoNHCs permettent d'accéder à des polymères cycliques, contrairement aux photobases étudiées dans le chapitre II.

Le *chapitre V* se focalisera sur la photoROP en masse d'esters et carbonates cycliques, *via* l'utilisation de la photobase ayant donné les meilleurs résultats au chapitre II. L'obtention de matériaux réticulés a notamment été visée *via* l'utilisation d'esters et carbonates cycliques bifonctionnels.

Le *dernier chapitre (VI)* regroupe les méthodes, les appareillages et les protocoles détaillés utilisés au cours de cette thèse.

Une *conclusion générale et des perspectives* clôtureront cette étude.

Quelques *annexes* complètent ce manuscrit de thèse dont une *fiche récapitulative des molécules* utilisées.

**Références :**


1 Plastics-the facts 2017, https://www.plasticseurope.org/application/files/1715/2111/1527/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website.pdf, (accessed May 21, 2018).

2 Plastics-the facts 2010, https://www.plasticseurope.org/application/files/6915/1689/9288/2010plasticsthefacts_PubOct2010.pdf, (accessed May 21, 2018).

3 R. Geyer, J. R. Jambeck and K. L. Law, *Sci. Adv.*, 2017, **3**, e1700782.

4 J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan and K. L. Law, *Science*, 2015, **347**, 768–771.

5 P. Dubois, O. Coulembier and J.-M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, John Wiley & Sons, 2009.

6 A. Nachtergael, O. Coulembier, P. Dubois, M. Helvenstein, P. Duez, B. Blankert and L. Mespouille, *Biomacromolecules*, 2015, **16**, 507–514.

7 J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, John Wiley & Sons, 2013.

# Chapitre I : Etat de l'art

# 1. Introduction

Ces travaux de thèse ont pour objectif le développement de revêtements polymères totalement biodégradables, à base de poly(esters) ou de poly(carbonates) aliphatiques, en utilisant la technique de photopolymérisation.

Ces polymères sont principalement obtenus par polymérisation par ouverture de cycle (ROP pour ring-opening polymerization en anglais). Ainsi, dans une première partie, nous présenterons les monomères utilisés, la thermodynamique de la ROP, les mécanismes et les catalyseurs utilisés. Ceci nous permettra de mettre en avant les catalyseurs les plus efficaces.

Dans une seconde partie, nous détaillerons le procédé de photopolymérisation et les photoamorceurs cationiques et basiques. Nous détaillerons les quelques exemples de la littérature traitant de ROP activée par un rayonnement lumineux.

# 2. La polymérisation par ouverture de cycle pour l'obtention de polyesters/polycarbonates aliphatiques

## *2.1. Introduction*

Les poly(esters) et les poly(carbonates) aliphatiques, dont les principaux monomères sont présentés en Figure I.1, font l'objet d'une recherche académique et industrielle intense (plus de 1 148 000 brevets dont 83 000 depuis 2013 pour les mots clés « ROP » ou « Ring Opening Polymerization » associés à « esters » ou « carbonates » sur google patent le 24/07/2018) de par leur grande biocompatibilité, biodégradabilité et leur origine potentiellement bio-sourcée.[1] Leur caractère biodégradable provient de la présence des fonctions ester ou carbonate au sein même de la chaîne principale. Ces fonctions peuvent en effet être hydrolysées en présence d'eau, d'acides et/ou d'enzymes.

Dès les années 1920, Carothers *et al.* ont étudié la synthèse de polyesters biodégradables au moyen de la polymérisation par étapes de diacides carboxyliques avec des diols.[2] Afin d'éliminer l'eau produite, la polycondensation requiert des températures élevées, des temps de réaction relativement longs, tout en donnant accès à des masses molaires restreintes (faibles). La ROP, ne libérant pas de molécule d'eau, ne présente pas ces inconvénients et est largement employée de nos jours pour la synthèse de polyesters aliphatiques, que cela soit d'un point de vue industriel ou académique. De plus, la ROP permet un bon contrôle de la polymérisation (avec des dispersités relativement faibles et un contrôle des extrémités de chaîne) et l'accès à des polymères à blocs ou en étoile.[3] Le poly(ester) le plus produit au moyen d'un mécanisme

par ouverture de cycle est le poly(lactide) (PLA) avec 200 000 tonnes par an.[4] Comme nous le verrons par la suite, différents mécanismes de ROP (anionique, cationique et radicalaire) sont possibles en fonction du centre actif en propagation.[1]Au cours de ce chapitre, nous n'aborderons pas la ROP radicalaire pour laquelle des monomères particuliers, présentant une double liaison, sont utilisés.

Il est à noter que de nombreux autres monomères[1] ont été polymérisés par ouverture de cycle tels que: a) des cycles carbonés tels que les alcènes cycliques ou b) des cycles comprenant un hétéroatome i) des esters cycliques (lactides, lactones) ii) des carbonates cycliques iii) les époxys iV) les *N*-carboxyanhydrides V) les siloxanes…

Au cours des prochains paragraphes, nous nous focaliserons sur les esters et carbonates cycliques car ils constituent l'objet de nos travaux.

### *2.2. Présentation des esters cycliques et des carbonates polymérisables par ROP*

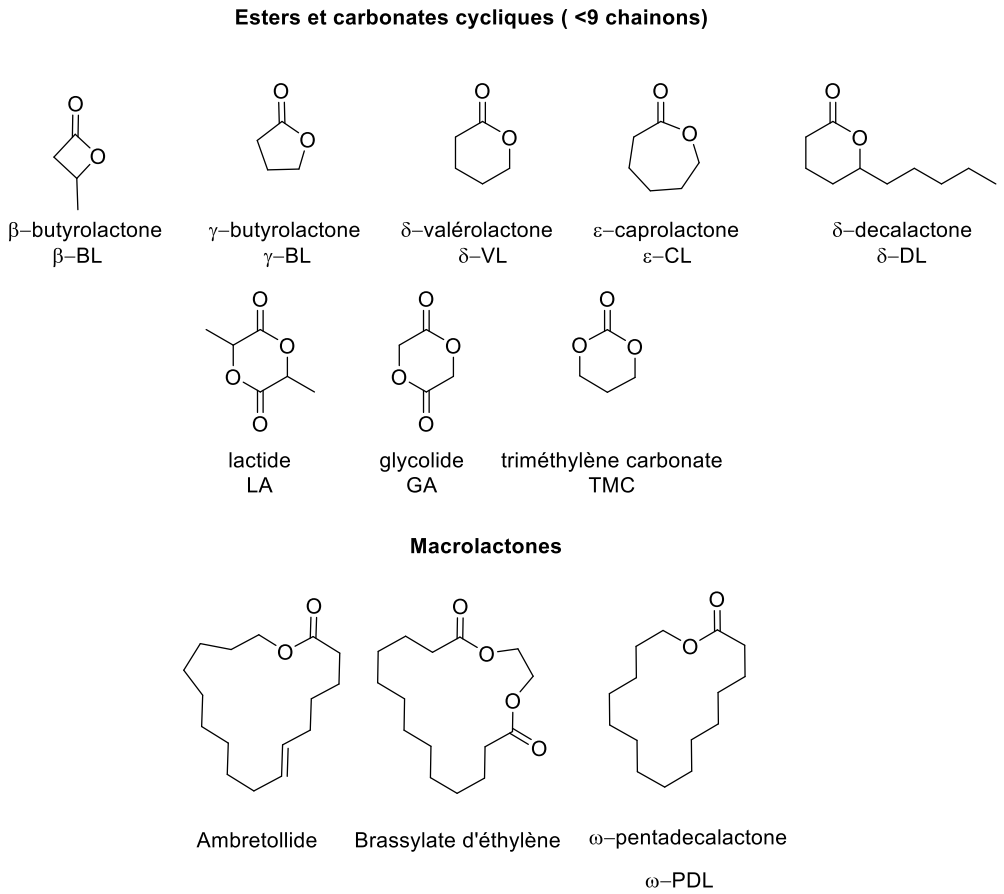



*Figure I.1. Esters et carbonates cycliques couramment utilisés en ROP*

La majorité des esters cycliques ne sont pas disponibles naturellement, mais sont synthétisés au moyen de réactions multi-étapes. Nous pouvons cependant noter le succès de la synthèse du lactide à partir de biomasse. Le procédé de synthèse comprend deux étapes et a été développé par Carothers (Figure I.2).[5] Premièrement, l'acide lactique (obtenu par fermentation de sucres naturels[6]) est polymérisé par polycondensation à haute température et sous faible pression, afin d'obtenir des oligomères de PLA (< 5 kDa). Puis, une dépolymérisation en présence d'octoate d'étain est conduite favorisant les réactions de transestérification intramoléculaire.

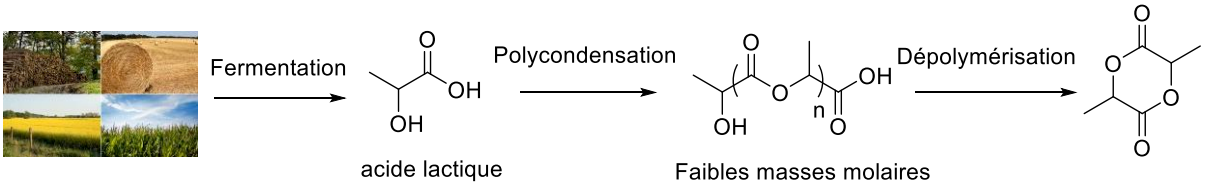



*Figure I.2. Différentes étapes de synthèse pour obtenir le lactide*

Le glycolide est obtenu par un procédé similaire à partir de l'acide glycolique naturellement présent dans les fruits, mais il peut être également obtenu par fermentation de la biomasse.[7]

Les autres lactones ou carbonates cycliques sont majoritairement synthétisés à partir de molécules pétrosourcées. Cependant, pour la plupart d'entre eux, des méthodes de synthèse alternatives, à partir de composés bio-sourcés, ont récemment été développées et font l'objet d'une recherche active.[8]

L'ε-caprolactone et la δ-valérolactone sont produites par une oxydation de Baeyer-Villiger de la cyclohexanone (Schéma I.1,a) et de la cyclopentanone[9], respectivement. Ces dernières peuvent être obtenues de manière bio-sourcée (même s'il ne s'agit pas de la voie industrielle à l'heure actuelle) : à partir de dérivés de la lignine pour la cyclohexanone[10] et à partir du furfural (composé biodisponible) pour la cyclopentanone[11].

La γ-BL est obtenue industriellement (en deux étapes) à partir de l'acide succinique[12,13] qui est classé au cinquième rang (sur 12) des produits dérivés de la biomasse par le département américain de l'Energie (Schéma I.1, b).[14] La β-BL peut quant à elle, être obtenue en faisant réagir un époxyde avec le monoxyde de carbone de manière analogue aux carbonates présentés ci-dessous.[15]

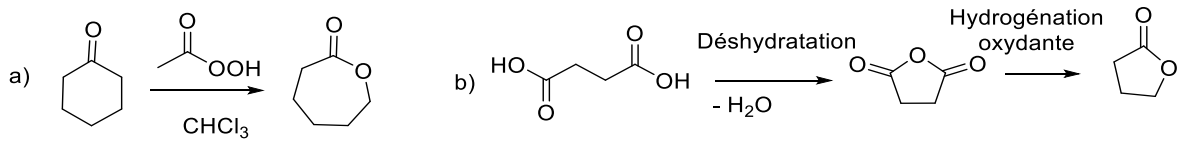



*Schéma I.1. a) Oxydation de Baeyer Villiger pour l'obtention de l'ε-CL à partir de la cyclohexanone b) Synthèse de la γ-BL à partir de l'acide succinique*

Les carbonates cycliques sont généralement obtenus par substitution nucléophile d'un composant précurseur d'un carbonyle avec un diol. Le phosgène, malgré sa très haute toxicité, est souvent utilisé en tant que précurseur de la fonction carbonyle. L'éthyle chloroformate peut également jouer ce rôle. Le carbonate de triméthylène (TMC) est ainsi obtenu par réaction du chloroformiate d'éthyle sur le 1,3-propanediol.[16] Des carbonates cycliques en $C_5$ ont quant à eux été synthétisés par carbonatation de fonctions époxyde en présence de $CO_2$ et d'un catalyseur.[17]

Les macrolactones[18] (esters cycliques avec 9 chainons et plus) sont utilisées en tant qu'arôme et sont généralement synthétiques. L'ambretollide est obtenue industriellement par cyclisation de l'acide thréo-aleuritique (Schéma I.2, a), mais est aussi naturellement présente dans les graines d'Ambrette. La ω-pentadecalactone est industriellement obtenue par dépolymérisation de poly(ω-acide-hydroxy) (Schéma I.2, b) mais elle se retrouve également dans les racines d'Angelica. Le brassylate d'éthylène est synthétisée de façon similaire à la ω-pentadecalactone.

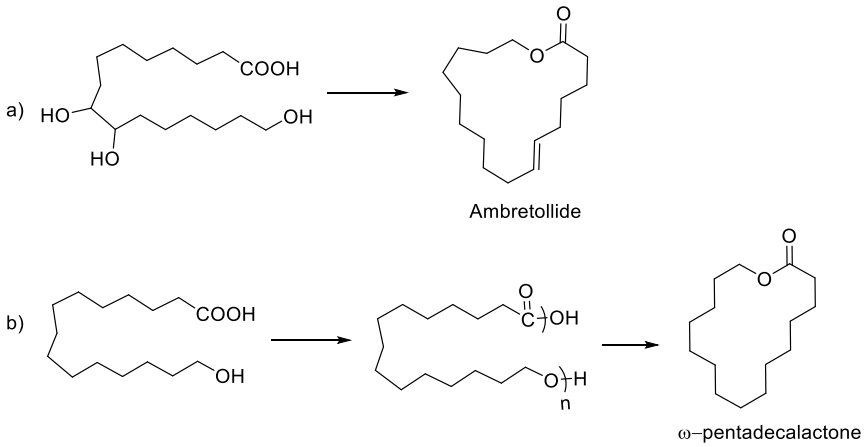



*Schéma I.2. Exemples de synthèses industrielles de macrolactones a) pour l'ambretollide b) pour la ω-pentadecalactone mais également le brassylate d'éthylène*

Comme nous avons pu le voir les esters et les carbonates cycliques présentent des structures chimiques variées qui vont influencer les propriétés des polymères finaux (Tableau I.1).

*Tableau I.1. Propriétés physiques des principaux poly(esters) et poly(carbonates) aliphatiques*

| Polymères | $T_g$ (°C) | $T_{fus}$ (°C) | Module d'Young (GPa) |
|---|---|---|---|
| **Poly(lactide)** | 45 -60 | 150-162 | 0,35-3,5 |
| **Poly(acide glycolique)** [19] | 35-45 | 220-230 | 6-7 |
| **Poly(δ-valérolactone)**[20] | - 67 | 60 | 0,6 |
| **Poly(ε-caprolactone)** [19] | -59-64 | 60 | 0,2-0,4 |
| **Poly(carbonate de triméthylène)**[21] | -20 | - | 0,003 |
| **Poly(brassylate d'éthylène)**[22] | -30 | 70 | 0,3 |

Le poly(triméthylène carbonate) (PTMC) est amorphe avec une température de transition vitreuse $T_g$ de -20 °C et sans température de fusion. Les propriétés du PLA sont variables en fonction de sa tacticité. Le PLLA (avec de faibles fractions de D,L) est le plus synthétisé du fait de la bio-disponibilité du L-LA. Contrairement au PTMC, le PLLA est cristallin, et sa température de transition vitreuse reste trop faible pour certaines applications de commodité (gobelets en plastique).

Comme nous allons le voir par la suite, l'aptitude à polymériser de chaque monomère est différente que cela soit d'un point de vue thermodynamique ou cinétique.

### 2.3. Thermodynamique de la ROP

L'application de la thermodynamique à la ROP[1] permet de connaitre les conditions de polymérisation possibles pour chaque monomère. Comme toute réaction, une réaction de polymérisation, c'est-à-dire transformation du monomère (m) en polymère (p), thermodynamiquement favorisée se traduit par une enthalpie libre négative alors qu'une réaction défavorisée aura une enthalpie libre positive.

*Équation I.1.*

$$\Delta G(m-p) = \Delta H(m-p) - T\,\Delta S\,(m-p)$$

Avec :

$\Delta G(m-p)$ Enthalpie libre de polymérisation
$\Delta H\,(m-p)$ Enthalpie de polymérisation
$\Delta S\,(m-p)$ Entropie de polymérisation

En prenant en compte l'hypothèse de Flory supposant que chaque centre actif a la même réactivité (quel que soit le degré de polymérisation) pour une chaîne suffisamment longue, nous obtenons :

*Équation I.2.*

$$\Delta G\ (m-p) = \Delta H^0(m-p) - T\ (\Delta S^0\ (m-p) + R\ ln[M])$$

Avec :

$\Delta G(m-p)$ : Enthalpie libre de polymérisation
$\Delta\ H^0(m-p)$ : Enthalpie standard de polymérisation
$\Delta\ S^0(m-p)$ : Entropie standard de polymérisation
R : constante des gaz parfaits
[M] : la concentration en monomère

Le Tableau I.2 regroupe les valeurs d'enthalpie et d'entropie de polymérisation pour différents monomères très utilisés en ROP.

*Tableau I.2. Enthalpies et entropies standards de polymérisation pour différents monomères[1]*

| Monomère | Taille du cycle | Passage du monomère au polymère (Etats physiques) [c] | $\Delta H°p\ (m-p)$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta S°p\ (m-p)$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| **β-butyrolactone** | 4 | l-c | -82,3 | -74 |
| **γ-butyrolactone** | 5 | l-c | 5,1 | -29,9 |
| **δ- valerolactone** | 6 | l-c' | -27,4 | -65 |
| **lactide** | 6 | s-s | - 22,9[a] | - 41,1[a] |
| **carbonate de triméthylène** | 6 | s-s | -26,4[b] | -44,8[b] |
| **ε-caprolactone** | 7 | l-c' | -28,8 | -53,9 |

[a] extrapolées à partir de valeurs obtenues dans le THF [b] extrapolées à partir de valeurs obtenues dans le dioxane [c] l pour liquide, c pour solide amorphe, c' pour solide cristallin, s pour solide

Ainsi, avec $\Delta H^0\ (m-p) < 0$ et $\Delta S^0\ (m-p) > 0$ la polymérisation est favorisée à n'importe quelle température alors que les monomères dont $\Delta H^0(m-p) > 0$ et $\Delta S^0(m-p) < 0$ ne peuvent être polymérisés.

Généralement pour les esters cycliques de petite taille, $\Delta H^0(m-p) < 0$ et $\Delta S^0(m-p) < 0$, ce qui signifie que la polymérisation est favorisée par le relâchement de la tension de cycle

des monomères (enthalpie). Nous pouvons également nous rendre compte que pour une température appelée température plafond ($T_c$ pour « ceiling temperature » en anglais), nous avons $\Delta G(m-p) = 0$ pour $[M] = [M]_0$ (la polymérisation ne commence pas). Celle-ci peut être déterminée à l'aide de l'Équation I.3.

*Équation I.3.*

$$T_c = \frac{\Delta H°(m-p)}{\Delta S°p + R\ ln[M\ ]_0}$$

Pour les esters cycliques à faible tension de cycle, comme ceux avec un cycle de plus de 9 atomes (monomères appelés macrolactones), $\Delta\ H^0$ et $\Delta S^0$ sont tous les deux positifs et la polymérisation est alors favorisée par le gain d'entropie. En effet, les unités monomères des chaînes polymères ont plus de liberté de conformation (rotation du C=O) que le monomère. Pour ces monomères, il est également possible de définir une température limite de polymérisation (selon l'Équation I.4) qui est la température plancher ($T_f$ pour « floor temperature » en anglais). En dessous de cette température, la polymérisation n'a pas lieu pour $[M] = [M]_0$. Augmenter la température est alors une solution pour permettre la polymérisation.

*Équation I.4.*

$$T_f = \frac{\Delta H°(m-p)}{\Delta S°p + R\ ln[M\ ]_0}$$

La Figure I.3 illustre l'enthalpie libre de polymérisation de quelques lactones (simples) à 25°C. D'un point de vue thermodynamique, la polymérisation de l'ε-CL est plus favorable que celle de la δ-VL.

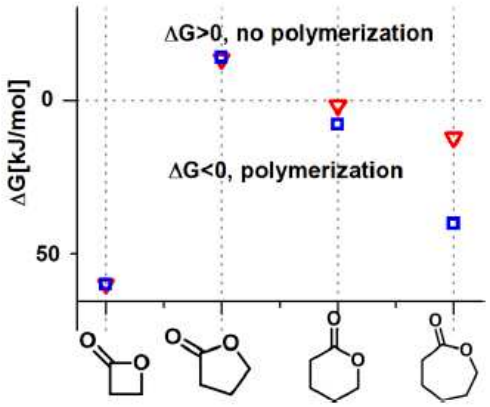



*Figure I.3. Evolution de l'enthalpie libre ($\Delta G$) de polymérisation pour différents esters cycliques (cycles de 4 à 7 atomes) à pression atmosphérique et 25 °C d'après [23]. Valeurs issues de deux sources bibliographiques*

La γ-butyrolactone est souvent surnommé le monomère non polymérisable car la réaction de polymérisation présente $\Delta H^0(m-p) > 0$ et $\Delta S^0(m-p) < 0$ ( $\Delta G(m-p) > 0$ à 25 °C (Figure I.3). Dans les premiers travaux de Carothers, en présence de catalyseur ou non, même après 12 mois de chauffage à 80 °C, aucun polymère n'était détectable. Récemment l'équipe de Chen[12,24–27] s'est intéressée à la polymérisation de cette lactone non contrainte, dont la disponibilité bio-sourcée est forte, à l'aide de catalyseurs organiques[12,28] et métalliques[24]. Ils ont pu montrer que la polymérisation était possible à -40 °C (pression atmosphérique) remettant en cause les valeurs thermodynamiques obtenues jusqu'à maintenant. Des concentrations élevées en monomère (≈ 10 M) et des solvants favorisant la précipitation du polymère (le toluène) ont été utilisés.[24] Ainsi, même si la thermodynamique de la réaction de polymérisation n'est pas favorable, il ne faut pas omettre la contribution des autres phénomènes (précipitation, cristallisation,…) pouvant intervenir lors de la réaction et bouleverser les équilibres.

A l'aide de l'Équation I.2, il est également possible de définir une concentration en monomère à l'équilibre associée à une T définie à laquelle la polymérisation n'évolue plus ($\Delta G = 0$) et où une conversion totale ne sera pas atteinte.

*Équation I.5.*

$$T = \frac{\Delta H°(m-p)}{\Delta S°p + R\ln[M]_{éq}}$$

Par exemple, Hillmyer *et al.* se sont intéressés à la thermodynamique de la ROP de la δ-decalactone (Figure I.4) en masse. A 5 °C, la conversion d'équilibre atteint 95 % contre seulement 60 % à 80 °C. [29]

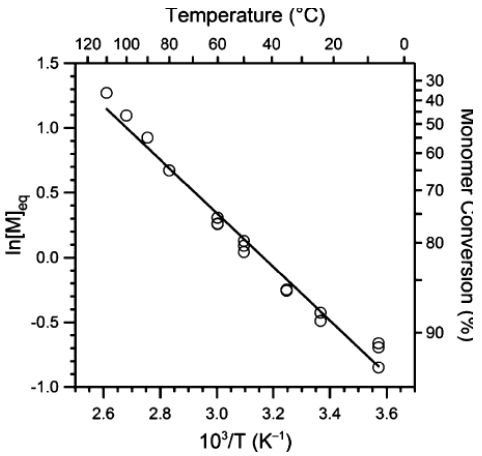



*Figure I.4. Thermodynamiques de polymérisation pour la δ-decalactone d'après*[29]

## 2.4. ROP des esters et carbonates cycliques purement anionique et cationique

Les fonctions ester et carbonate, de par leur nature polarisée, peuvent subir une rupture hétérolytique en fonction des espèces présentes dans le milieu réactionnel.

Dans ce paragraphe nous nous focaliserons sur la ROP en absence de catalyseur. Ainsi, en fonction de l'amorceur utilisé, un mécanisme anionique ou cationique peut avoir lieu.

### 2.4.1. Le mécanisme anionique

Les esters cycliques s'ouvrent principalement par une rupture de la liaison acyle-oxygène. Un cas particulier est celui des β-lactones[1] qui peuvent s'ouvrir soit par une rupture de la liaison acyle-oxygène soit par rupture alkyle-oxygène (Schéma I.3, b).

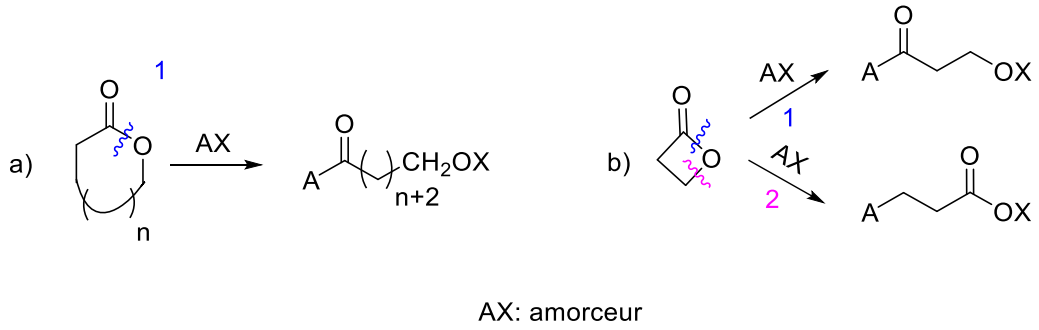



*Schéma I.3. Ouverture de cycle anionique a) des esters cycliques (hors β-lactones) par (1) rupture acyle-oxygène b) des β-lactones par (1) rupture de la liaison acyle-oxygène et/ou (2) rupture de la liaison alkyle-oxygène.*

Les amorceurs nucléophiles attaquent directement le carbone du groupement carbonyle de la fonction ester ou carbonate et ainsi rompre la liaison ester (Schéma I.4) (par la rupture 1 du Schéma I.3). Du fait de la présence constante de l'anion en bout de chaîne, ce mécanisme est dit par activation du bout de chaîne.

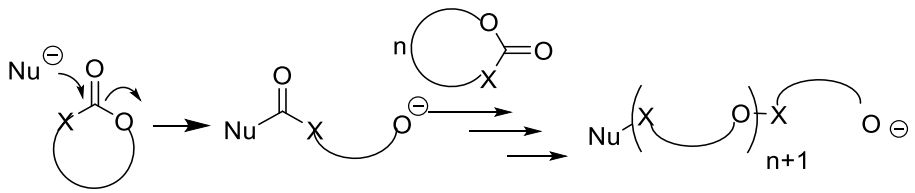



*Schéma I.4. Mécanisme de ROP anionique par bout de chaîne activé*

Les agents nucléophiles classiquement utilisés sont des alkyles ou alcoolates métalliques (principalement alcalins).

Ce mécanisme est souvent accompagné de réactions secondaires de type « back biting » ou le centre actif $O^-$ va attaquer un carbonyle de la chaîne de polymère formant des macrocycles ou reformant du monomère. L'utilisation d'un solvant polaire permet cependant de stabiliser le centre actif et d'atteindre des conversions élevées.

Le lactide peut être polymérisé en voie anionique selon le mécanisme décrit précédemment mais également par déprotonation du monomère en fonction des amorceurs utilisés. En effet, le lactide comporte des protons acides. Les formes mésomères déprotonées (Schéma I.5.) du lactide peuvent alors attaquer un monomère comme un nucléophile (Nu sur Schéma I.4).

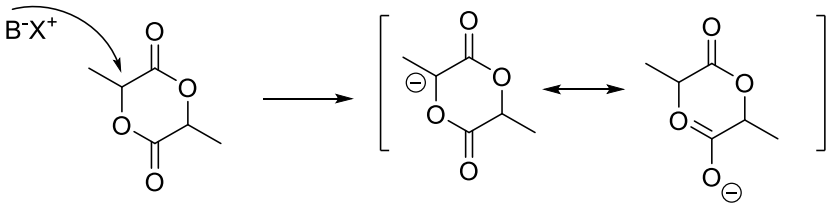



*Schéma I.5. Déprotonation du lactide et formes déprotonées pouvant amorcées une chaîne*

Par exemple, la polymérisation du L-LA dans le toluène avec du *tert*-butoxide de potassium est amorcée par la déprotonation du monomère alors qu'avec LiOR, celui-ci joue directement le rôle de nucléophile.[30]

### 2.4.2. Le mécanisme cationique

La ROP cationique utilisant seulement un amorceur est peu utilisée pour la ROP des esters cycliques comparée à la ROP anionique.

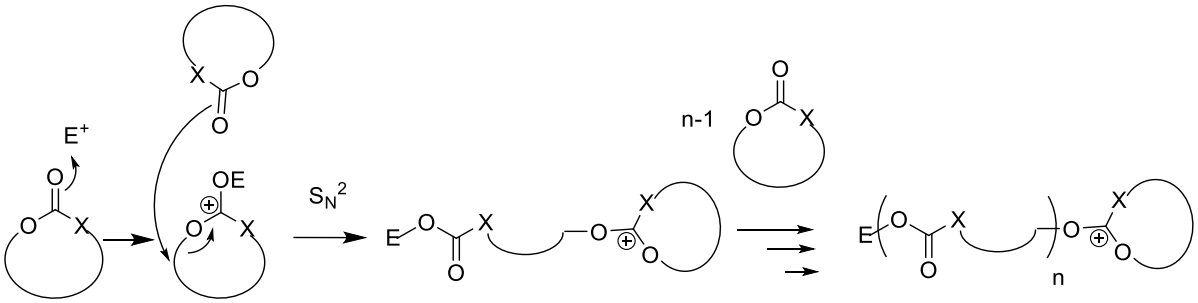



*Schéma I.6. Mécanisme de ROP cationique des esters cycliques par $SN_2$*

La ROP cationique d'esters cycliques de 4-6 et 7 chainons fait intervenir un mécanisme de type $SN_2$ et une ouverture du cycle par une scission O-alkyle (Schéma I.6).

Des amorceurs de type électrophile comme des acides de Lewis ou de Brønsted ont été testés pour la ROP du lactide mais seul l'acide trifluorométhanesulfonique (HOTf) et le méthyle trifluorométhane-sulfonate (MeOTf) se sont révélés efficaces.[31,32] Le TMC peut également être polymérisé en voie cationique.[33]

Les masses molaires des polymères par voie cationique restent généralement limitées < 10 000 g.mol$^{-1}$ dû à de nombreuses réactions de transestérification intramoléculaire (cyclisations) et à des transferts de proton à la chaîne de polymère.[34]

## 2.5. Catalyseurs de la ROP des esters et carbonates cycliques

### 2.5.1. Introduction

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à des systèmes tri-composants contenant un catalyseur, du monomère et un amorceur (un alcool est généralement utilisé). Nous verrons cependant des exemples de ROP conduites en absence d'amorceur.

Le terme de catalyseur est utilisé pour tout composé qui accélère la polymérisation et qui n'est pas lié à la chaîne polymère finale. L'amorceur est quant à lui présent en bout de chaîne de la chaîne polymère.

Nous ne détaillerons pas l'utilisation d'enzyme dans ce manuscrit.

Si la ROP est vivante, la longueur des chaînes est contrôlée par le rapport [M]/[amorceur]. Une polymérisation en chaîne est dite vivante en absence de réaction de transfert et de terminaison irréversible selon la définition IUPAC.[35] Certains auteurs utilisent le terme de ROP immortelle (introduit par Inoue en 1985[23]), non reconnu par l'IUPAC, dans le cas spécifique où le catalyseur est introduit en défaut par rapport à l'amorceur (Figure I.5). Des réactions de transfert rapides réversibles entre des chaînes dormantes et des chaînes vivantes ont alors lieu. La ROP immortelle permet d'envisager l'utilisation de catalyseur en quantité plus faible, baissant ainsi le coût d'un point de vue industriel et réduisant le taux résiduel de catalyseur dans le matériau. Ces réactions de transfert réversibles ne sont pas interdites par la définition IUPAC de polymérisation vivante.

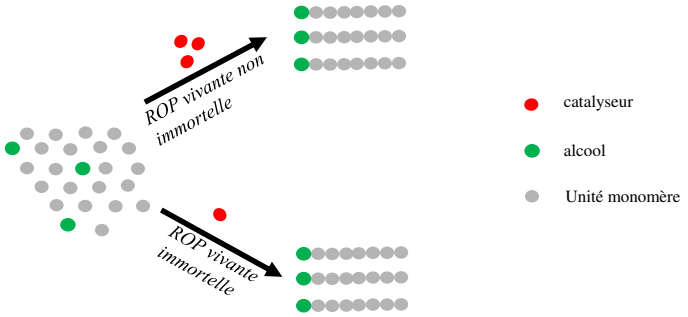



*Figure I.5. ROP vivante (proportion équimolaire entre le catalyseur et l'amorceur) versus ROP vivante-immortelle.*

### 2.5.2. Catalyseurs organométalliques : complexes de coordination

De nombreuses recherches ont été conduites en présence de catalyseurs métalliques présentant des orbitales p ou d vacantes (Figure I.6). Il s'agit sûrement des catalyseurs les plus employés à l'heure actuelle pour la ROP. Dès les années 1980, les catalyseurs à base d'étain[36] ont été utilisés pour la ROP. La polymérisation procède alors par un mécanisme par coordination-insertion qui n'a été prouvé qu'à la fin des années 1990.[37–45]

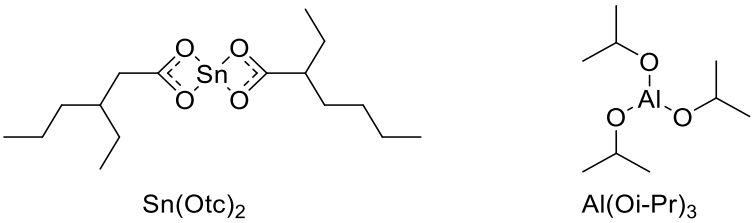



*Figure I.6. Catalyseurs organométalliques très employés pour la ROP*

Le mécanisme de coordination insertion est composé de 3 étapes (Schéma I.7). Dans un premier temps la fonction carbonyle se coordine au métal, puis l'alcoolate va s'insérer dans la liaison carbonyle précédemment activée. Dans un dernier temps le cycle s'ouvre tout en régénérant la fonction carbonyle.

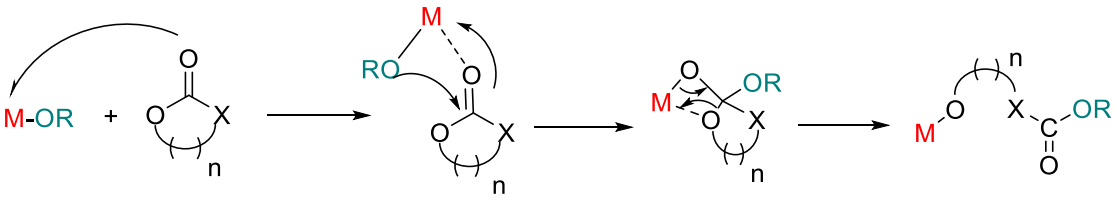



*Schéma I.7. Mécanisme de coordination insertion pour la ROP*

Des catalyseurs à base d'aluminium, en particulier l'isopropoxyde d'aluminium, ou à base d'étain, en particulier le 2-éthylhexanoate d'étain ($Sn(Oct)_2$), sont très employés pour la ROP

des poly(esters) au niveau industriel.[3] Aujourd'hui, $Sn(Otc)_2$ est le seul catalyseur organométallique à être approuvé par la Food and Drug Administration.[3,46]

Les catalyseurs porteurs de groupements alcoolate jouent également le rôle d'amorceur comme par exemple $Al(O\textit{i-Pr})_3$) et sont utilisés seuls. Mais dans le cas de $Sn(Otc)_2$, un alcool est ajouté dans le milieu afin de former un alcoolate d'étain *in situ*.

La polymérisation du L-LA en présence de $Sn(Oct)_2$ s'effectue généralement en masse à haute température (T = 180 °C) en présence d'un alcool (qui sert d'amorceur). En quelques heures un polymère de haute masse molaire (pouvant atteindre $10^6$ g.mol$^{-1}$) avec une dispersité relativement élevée ($1,5 < Đ < 2$) peut être obtenu. Avec $Al(O\textit{i-Pr})_3$ une période d'induction est généralement observée (attribuée à une désagrégation du catalyseur), les temps de réaction sont plus longs mais les polymères obtenus présentent des dispersités plus faibles avec $Đ < 1,5$.

Les catalyseurs présentés ci-dessus sont appelés multi-site, signifiant que plusieurs chaînes grandissent en même temps sur un même catalyseur (une chaîne par groupement alcoolate). Les chaînes en croissance sont donc proches les unes des autres ce qui engendre des réactions de transestérification inter chaînes qui ont pour effet d'augmenter la dispersité.[47] Des réactions de transestérification intra chaînes (back-biting) sont également observées menant à la formation d'oligomères cycliques.

Afin de pallier à ces problèmes, des catalyseurs $L_nMX$ avec un seul site actif (X) ont été développés. Des ligands ancillaires ($L_n$) qui ne participent pas directement au mécanisme ont donc été introduits. Ces ligands permettent d'adapter les propriétés du métal au monomère afin d'éviter les réactions secondaires.

L'introduction de ligands chiraux de type SALEN sur le centre métallique apporte un stéréo-contrôle lors de la polymérisation. Feijen *et al.*[48] ont démontré qu'en utilisant un catalyseur Al(SALEN) chiral (Figure I.7), la polymérisation du L-lactide était plus rapide que celle du D-lactide ($k_{L\text{-}LA}/k_{D\text{-}LA} = 14$) et permettait l'obtention d'un polymère isotactique poly(L-lactide) à partir de rac-lactide (mélange équimolaire de L-LA et D-LA).

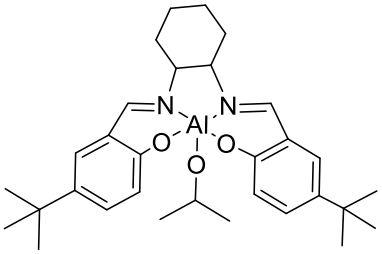



*Figure I.7. Catalyseur Al(SALEN) permettant de contrôler la tacticité du polymère*

Des équipes se sont également intéressées à d'autres centres métalliques comme par exemple des métaux de la famille des lanthanides (yttrium et lanthane). Ces catalyseurs sont généralement plus actifs que les alcoolates d'aluminium pour le L-LA[49] et ont permis la polymérisation à température ambiante de l'ε-CL[50] et du carbonate de triméthylène.[51] Nous pouvons également noter le succès de la polymérisation de la γ-BL en présence du complexe de lanthanide présenté Figure I.8.[24] En absence d'alcool ce catalyseur mène à des PBLs cycliques (formés par « back-biting »). Il est intéressant de noter que la dépolymérisation du polymère est possible en le chauffant 1 h à 250 °C et permet de reformer du monomère sans l'apparition de sous-produit (en fonction de l'application visée ceci peut être un inconvénient).

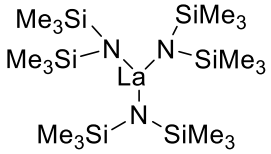



*Figure I.8. Complexe de lanthanide efficace pour la ROP de la β-BL*

De nombreux autres systèmes catalytiques organométalliques ont été développés et ont fait l'objet d'articles de revue.[52,53]

### 2.5.3. Catalyseurs organiques : mécanismes

Plusieurs mécanismes sont possibles en fonction du couple monomère/catalyseur organique étudié. L'étape d'activation est l'étape clé et dépend de la nature de catalyseur. L'amorçage peut correspondre à :

- une attaque nucléophile du catalyseur sur le monomère (Schéma I.8, a et b). En absence d'espèce protique, un mécanisme zwittérionique se produit, conduisant à l'obtention de polymère macrocyclique (Schéma I.8, a) si l'étape de macrolactonisation est possible. En présence d'une espèce protique de type alcool ou amine, la chaîne en croissance peut être protonée et le nucléophile libéré. Ce dernier peut alors réagir avec une nouvelle molécule de monomère, et la chaîne en croissance présentant un alcool en bout de chaîne jouera le rôle de l'espèce protique. Il s'agit d'un mécanisme par activation du monomère (Schéma I.8, b)
- une attaque nucléophile du bout de chaîne (alcool), en utilisant une base de Brønsted pour l'activation ou la déprotonation de l'alcool, sur le carbonyle du monomère (Schéma I.8, c). La chaîne en croissance est activée par la base de Brønsted permettant l'attaque sur un nouveau monomère. Il s'agit d'un mécanisme par bout de chaîne activé.

- un mécanisme bifonctionnel par activation simultanée du monomère et de l'alcool. Les composés bifonctionnels ou les systèmes multi-composants ont un groupement de type base de Brønsted et une fonction acide de Lewis (Schéma I.8, d). Il s'agit d'un mécanisme par bout de chaîne activé et par monomère activé en même temps.
- une attaque électrophile du monomère permettant son activation, suivie de l'attaque nucléophile par l'alcool. L'électrophile est alors libéré et peut activer un nouveau monomère. Il s'agit d'un mécanisme par monomère activé (Schéma I.8, e)

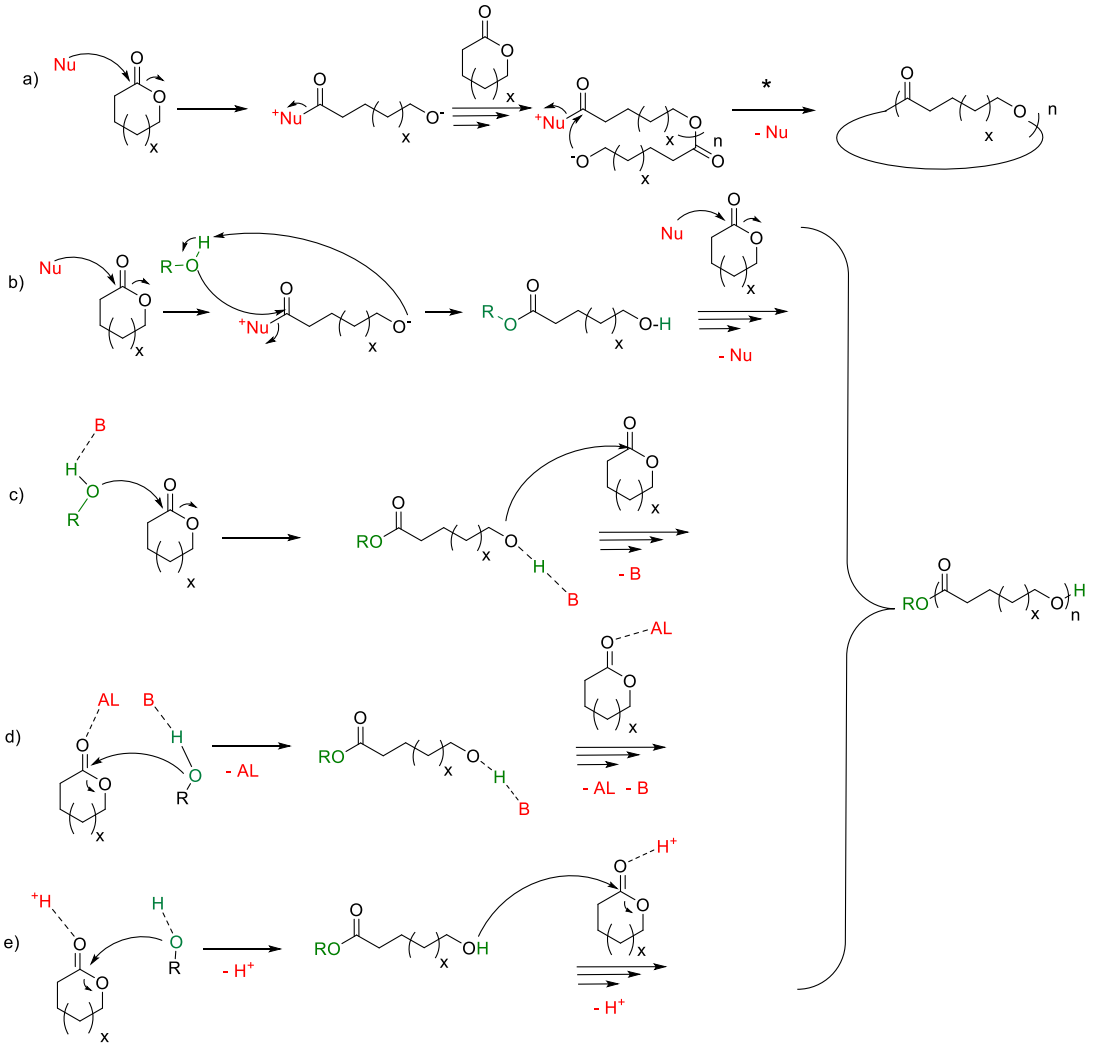



*Schéma I.8. Mécanisme de polymérisation en présence de catalyseurs organiques a) Activation nucléophile du monomère (mécanisme zwittérionique) b) Activation nucléophile du monomère (mécanisme par monomère activé) c) Activation basique de l'amorceur (mécanisme par bout de chaîne activé) c) Activation bi fonctionnelle de l'amorceur et du monomère d) Activation électrophile du monomère (mécanisme par monomère activé)*

De nombreuses revues répertorient les différentes avancées en matière d'organocatalyse pour des réactions de polymérisation et en particulier la ROP.[54–57]

### *2.5.4. Catalyseurs organique acides*

De nombreux composés de types acides de Lewis ou de Brønsted ont été employés pour catalyser la ROP des esters et carbonates cycliques. En 1991, Okamato décrit pour la première fois la ROP cationique des lactones (ε-caprolactone, δ-valérolactone, β−butyrolactone) en présence de triéthyloxonium hexafluorophosphate comme agent d'alkylation et d'alcool comme amorceur.[58] Ce n'est que peu de temps après que les premiers acides de Lewis sont utilisés pour la ROP des lactones et des carbonates. Ainsi, en 1998, Endo *et al.* montrent que l'acide trifluoroacétique permet de catalyser la ROP du carbonate de tétraméthylène en présence d'alcool.[59] En 2000, les mêmes auteurs rapportent l'utilisation d'acide fort $HCl.Et_2O$ en tant que catalyseur de la ROP de l'ε-CL et de la δ-VL en présence d'alcool en solution dans le dichlorométhane.[60] Avec ce système Jérôme *et al.* ont montré la possibilité de synthétiser de la poly(valérolactone)[61] avec des masses contrôlées allant jusqu'à 20 000 $g.mol^{-1}$ en fonction du rapport [monomère] /[alcool] dans le milieu. Les synthèses sont effectuées à basse température (T = 0 °C) afin de diminuer les réactions de transestérification. Des acides forts de type acide sulfonique ont également été utilisés pour la ROP du lactide, de l'ε-CL, de la δ-VL. L'acide méthane sulfonique s'est notamment montré efficace pour catalyser la ROP de l'ε-CL en deux heures et à température ambiante pour un rapport [M]/[catalyseur]/[alcool] = 40/1/1.[62] Hedrick *et al.* ont étudié la ROP du TMC en solution avec différents acides et un excès de catalyseur ([M]/[alcool]/[catalyseur] = 100/1/10) (Tableau I.3).[63] Seuls les acides forts ont conduit à la polymérisation du TMC. Nous pouvons également noter que plus le pKa de l'acide est faible plus la polymérisation est rapide.

*Tableau I.3. Conditions de polymérisation du TMC en présence de différents catalyseurs acides [M] /[catalyseur]/[alcool] = 100/10/1 d'après* [63]

| Acide organique | $pK_a$ | Conversion (%) | Temps (h) | $M_n$ (kDa) | *Đ* |
|---|---|---|---|---|---|
| **Acide Triflique** | -13 | >99 | 6 | 7,6 | 1,26 |
| **PTSA** | -2,8 | >99 | 17 | 9,7 | 1,08 |
| **MSA** | -2 | >82 | 24 | 6,8 | 1,09 |
| **DPP** | 1,1 | >99 | 22 | 11 | 1,06 |
| **TFA** | 0 | 0 | 24 | n/a | n/a |
| **Acide benzoïque** | 4,2 | 0 | 24 | n/a | n/a |
| **Acide acétique** | 4,8 | 0 | 24 | n/a | n/a |

Par ailleurs des acides faibles (3 < pKa < 5) comme par exemple l'acide salicylique ont démontré une activité catalytique pour la ROP de l'ε-CL et de la δ-VL.[64] Dans ces cas, les polymérisations été conduites en masse à 80 °C avec des rapports équimolaires entre l'alcool et l'acide salicylique. Les polymères obtenus présentaient des dispersités faibles (*Đ* < 1,20) et des masses molaires contrôlées avec des $M_n$ allant jusqu'à 41 000 g.mol$^{-1}$ pour la PCL et 12 000 g.mol$^{-1}$ pour la PVL. Des acides carboxyliques (acide lactique, acide propanoïque, acide hexanoïque) ont aussi été efficaces pour catalyser la ROP de l'ε-CL en présence d'amorceur. Mais les chaînes de PCL obtenues ne dépassaient pas les 7 000 g.mol$^{-1}$ et présentaient des dispersités (*Đ* ≈ 1,5) relativement élevées pour cette gamme de masse molaire. Parmi les acides faibles rapportés dans la littérature, nous pouvons également citer les acides phosphoriques (2 < pKa < 4) qui permettent d'activer à la fois les esters /carbonates cycliques par un site accepteur de proton et d'activer l'amorceur par un site donneur de proton (Figure I.9).

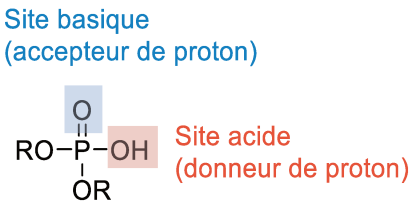



*Figure I.9. Acides phosphoriques (2 < pKa < 4) en tant que catalyseurs bifonctionnels*

En 2011, Kaluchi *et al.* ont démontré l'efficacité du phosphate de diphényle [65] pour la ROP de la δ-VL. Des conversions en monomère quasi-quantitatives (≈ 95 %) ont ainsi été obtenues avec [M]/[alcool] = 100/1 pour des temps de polymérisation d'environ 2h30 pour la δ-VL et de 24 h pour l'ε-CL. Ce catalyseur a également été appliqué avec succès à la polymérisation en

masse à 80 °C de macrolactones[66,67] (ω-PDL, AMB, GB, EB) et du TMC[68] en solution. Les masses molaires obtenues pour le PTMC restent faibles, inférieures à 11 000 g.mol$^{-1}$.

### *2.5.5. Catalyseurs basiques de type amidines, guanidines et dérivés pyridine*

Les catalyseurs de type amidines, guanidines et dérivés pyridine (Figure I.10) sont des composés basiques (Tableau I.4) plus ou moins nucléophiles. Ils peuvent être employés seuls ou bien dans des systèmes catalytiques comprenant des urées ou thiourées (Figure I.10). Ces dernières constituent une pince électrophile servant à activer le monomère. Elles rendent le système catalytique efficace même si la base n'est pas suffisamment active à elle seule. Les catalyseurs ci-dessous sont commerciaux sauf les thiourées et les urées qu'il faut synthétiser.

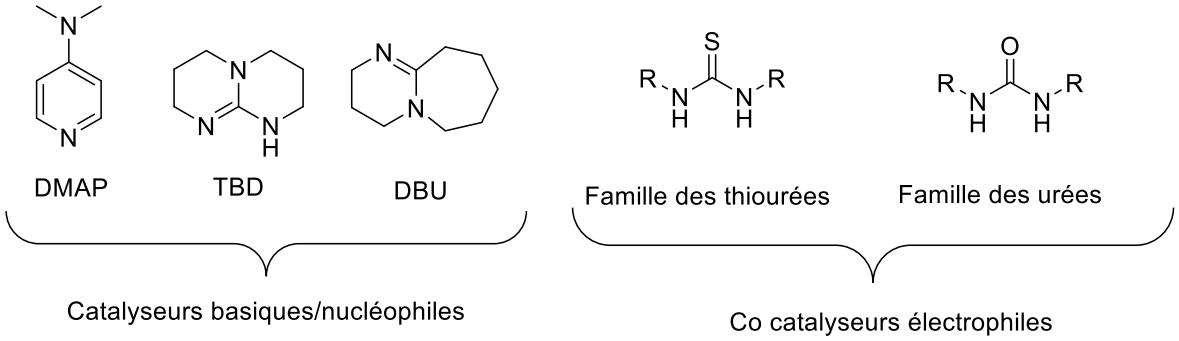



*Figure I.10. Structures chimiques des catalyseurs basiques de type amidine, guanidine et dérivés pyridine très fréquemment utilisés pour la ROP et pouvant être associés à un co-catalyseur de type urée ou thiourée*

*Tableau I.4. Constantes d'acidité pour différentes bases utilisées en tant que catalyseurs pour la ROP*

| | **pKa $^{eau}$** | **pKa $^{ACN}$** |
|---|---|---|
| **DMAPH$^+$/DMAP** | 9,60[69] | 18,2[69] |
| **TBDH$^+$/TBD** | 14,5[70] | 26,0[70] |
| **DBUH$^+$/DBU** | 11,5[70] | 24,3[70] |

Pour la première fois en 2001, un catalyseur organique nucléophile, la DMAP s'est montrée efficace pour la ROP vivante du lactide.[71] En présence d'alcool, la vitesse de polymérisation est relativement faible à basse température (T = 35 °C) puisqu'il faut 60 h pour atteindre une conversion de 95 % en solution dans le dichlorométhane avec [L-LA]/[DMAP]/[EtOH] = 30/1/1. Les auteurs ont également essayé de réaliser la ROP en

utilisant un déficit de DMAP par rapport à l'amorceur (0,1 éq. par rapport à l'alcool). Cependant, la polymérisation est très lente et les conversions restent faibles après 96 h de réaction. En utilisant les mêmes rapports, mais en effectuant la réaction en milieu fondu à 135 °C (en utilisant l'alcool benzylique comme amorceur au lieu de l'éthanol), la polymérisation est beaucoup plus rapide et 5 min suffisent pour atteindre un degré de polymérisation de 29. Des polymérisations de lactones en masse du L-LA et de la δ-VL à 100 °C procédant par un mécanisme bifonctionnel ont également été décrites.[72] Celles-ci utilisaient un système catalytique combinant la DMAP et le sel DMAP.HX (DMAP protonée) et ont mené à des polymères avec des masses molaires contrôlées relativement faible (< 15 000 $g.mol^{-1}$).

En 2006, le triazabicyclodécène (TBD), une base forte, a également été utilisée avec succès en tant que catalyseur organique pour la ROP de différentes lactones : le lactide, la δ-VL et l'ε-CL.[73,74] La polymérisation du lactide dans le dichlorométhane en présence de 0,1 $\%_{mol}$ de TBD par rapport au monomère et avec des rapports [LA]/[4-pyrènebutanol] allant de 100/1 à 500/1 a conduit en quelques secondes à la formation de PLA de masses molaires respectives de 24 200 et 62 600 $g.mol^{-1}$ (éq. PS), avec une faible dispersité ($Đ$ < 1,20). Les deux autres monomères se sont montrés moins réactifs avec ce système: en augmentant la charge de catalyseur à 0,5 $\%_{mol}$ avec [M]/[4-pyrènebutanol] = 100/1, 30 min ont été nécessaires pour atteindre 91 % de conversion pour la δ-VL et presque 8 h pour atteindre 70 % de conversion dans le cas de l'ε-CL. Le mécanisme retenu par les auteurs fait intervenir une double activation de l'alcool et du monomère par le catalyseur (Schéma I.8, d). Il faut noter ici que les réactions de transestérification inter- ou intra-chaînes sont défavorisées par rapport à l'addition du monomère, ainsi ce n'est qu'à haute conversion que la dispersité des chaînes augmente.

Legon'koa *et al.* ont étudié la polymérisation avec du TBD (en présence d'un alcool) de différents esters et carbonates cycliques (δ-VL, l'ε-CL et le TMC) de manière expérimentale et théorique, en faisant varier la taille du cycle afin de déterminer le mécanisme réactionnel.[75] Le but de cette étude était de corréler la différence de réactivité du TBD aux calculs DFT des différents intermédiaires réactionnels et de conclure sur le mécanisme suivi. Les auteurs se sont alors attachés à effectuer des tests comparatifs dans les mêmes conditions pour tous les monomères. Il a alors été possible de comparer la réactivité des monomères en présence de TBD. Ainsi l'ordre de réactivité est TMC > carbonate de tétraméthylène > δ-VL > ε-CL (Tableau I.5). Le rapport étudié était [M]/[TBD]/[alcool] = 100/1/1 à [M] = 1 $mol.L^{-1}$ dans le dichlorométhane à température ambiante. Ils ont conclu, en accord avec les calculs DFT et les résultats expérimentaux, que la polymérisation s'effectuait par une activation bifonctionnelle

du monomère et de l'alcool. Les auteurs ont noté qu'en absence d'alcool, la ROP du TMC se révélait impossible.

*Tableau I.5. Comparaison des vitesses de conversions pour plusieurs monomères [M]/[TBD]/[alcool] = 100/1/1 avec [M] = 1 mol.L$^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$* [75]

| | Temps de réaction (min) | Conversion (%) |
|---|---|---|
| **TMC** | 6 | 65 |
| **Carbonate de tétraméthylène** | 6 | 42 |
| **δ-VL** | 6 | 11 |
| **ε-CL** | 100 | 8 |

Jusqu'en 2012, la ROP de la β-BL en présence d'amidine et de guanidine était un échec, mais Guillaume *et al.* ont alors démontré que dans certaines conditions, ces catalyseurs étaient efficaces.[76] L'explication privilégiée pour l'échec de la polymérisation malgré la grande tension de cycle du monomère était la formation d'un intermédiaire TBD-monomère activé trop stable. Les auteurs ont alors décidé de travailler en milieu concentré (ici en masse) et à 60 °C. La polymérisation a alors lieu en absence d'alcool dans des rapports [BL]/[C] allant de 50 à 500 pour des temps de réaction de 4 à 28 h. Les bases utilisées en absence d'alcool jouent le rôle d'amorceurs nucléophiles et se retrouvent en bout de chaîne. Le mécanisme alors mis en évidence (Schéma I.9), se base sur une attaque nucléophile du TBD sur le monomère, suivi d'une élimination d'eau menant à des bouts de chaîne crotonate. La mise en évidence de ces bouts de chaîne crotonate a été corroborée par analyse MALDI-TOF ms, RMN $^1$H et RMN $^{13}$C. Les bouts de chaîne restent identiques lors de l'ajout de 5 éq. d'alcool benzylique par rapport au catalyseur.

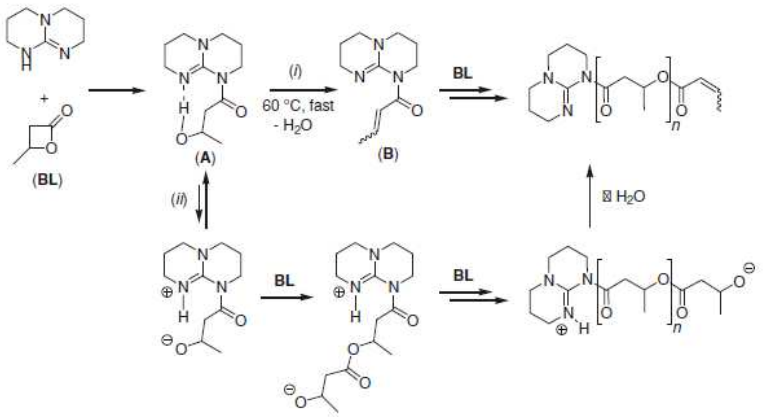



*Schéma I.9. Mécanisme de polymérisation de la β-BL en masse à 60°C avec le TBD en absence d'alcool d'après*[76]

D'autres lactones liquides ont par ailleurs été polymérisées en masse avec le TBD.[29,67,77] Hillmyer *et al.* se sont ainsi intéressés à la polymérisation en masse d'une lactone bio-sourcée, la δ-decalactone, en présence de TBD et de 1,4-phenylènediméthanol (PDM) (un diol).[29] A température ambiante, la polymérisation atteint un plateau à 80 % de conversion après 10 h de réaction ([M]/[Catalyseur][alcool] = 60/0,3/1). Cette étude met en évidence la température d'équilibre du système (cf. paragraphe 2.3). En effet, les auteurs ont fait varier la température de réaction entre 7 °C et 110 °C et ont pu mettre en évidence un plateau de conversion. Le maximum de conversion est ainsi de 40 % à 110 °C contre 96 % à 7 °C (Figure I.4).

Le brassylate d'éthylène (EB) ainsi que l'ε-CL ont également été polymérisés en masse à l'aide de TBD relativement rapidement à 80 °C avec [M]/[TBD]/[BzOH] = 42/1/1. Ainsi, 45 min et 2 min, respectivement, sont nécessaires pour atteindre une conversion totale.[67,77] Les auteurs ont également montré que le brassylate d'éthylène pouvait être polymérisé en absence d'alcool et que les vitesses de polymérisation étaient similaires dans les deux cas (Tableau I.6).

*Tableau I.6. Comparaison des résultats de polymérisation du brassylate d'éthylène avec le TBD en masse à 80 °C en présence ou en absence d'alcool [77]*

| EB/TBD/BzOH | T (°C) | Temps (min) | Conv. (%) | $M_{n,théo}$ (kg.mol$^{-1}$) | $M_{n,RMN}$ $^1$H (kg.mol$^{-1}$) | $M_n$ SEC (kg.mol$^{-1}$) | Đ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **42/1/1** | 80 | 45 | 99 | 11,3 | 13,9 | 10 | 1,8 |
| **42/1/0** | 80 | 60 | 85 | 9,7 | 15,2 | 32,2 | 1,7 |

En absence d'amorceur protique, les auteurs considèrent le TBD comme l'amorceur. D'ailleurs, l'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF de ce polymère révèle que le TBD est toujours lié en bout de chaîne. La polymérisation de l'ε-CL est beaucoup plus rapide avec des temps de réaction de l'ordre de la minute pour [M]/[TBD]/[alcool] = 42/1/1 (80 °C).

Egalement en 2006, Lohmeijer *et al.* ont montré que les amidines comme la DBU étaient pertinentes pour catalyser la ROP des lactones décrites précédemment.[73] Les vitesses de polymérisation sont néanmoins plus faibles qu'en présence de TBD : avec [L-LA]/[DBU]/[alcool] = 100/1/1, 2 h sont nécessaires pour atteindre une conversion totale, contre 20 secondes avec le TBD. La polymérisation d'autres lactones (ε-CL, δ-VL, TMC) en solution s'est révélée impossible en présence de DBU sans l'ajout d'une thiourée comme co-catalyseur, comme nous le verrons par la suite.

La ROP zwittérionique du lactide a été rapporté en utilisant la DBU en absence d'amorceur protique (mécanisme en Schéma I.8, a) en 2012 : des macrocycles se forment par macrocyclisation du fait de la présence d'un zwittérion.[78] Les polymérisations sont efficaces dans le dichlorométhane et dans un mélange THF/$CH_2Cl_2$ 50/50 (v : v) et non dans le THF pur qui présente une polarité trop faible pour stabiliser le zwittérion. Avec un rapport [L-LA]/[DBU] = 100/1, la conversion en monomère est de 85 % après 1 h de conversion et les masses molaires obtenues par SEC en équivalents polystyrène sont importantes ($M_n$,SEC = 17 000 g.mol$^{-1}$) avec une dispersité de 1,13. Les macrocycles ont été caractérisés par analyse viscosimétrique et MALDI-TOF ms. Les analyses viscosimétriques démontrent que les polymères obtenus en absence d'alcool ont une viscosité environ 0,80 fois plus faible que celle d'un PLA linéaire de même masse molaire. D'après la théorie $\frac{\eta\ cyclique}{\eta\ linéaire}$ doit être égale à 0,667 dans un solvant thêta.[79] Ici le rapport étant supérieur, les auteurs concluent à la présence d'un mélange de chaînes linéaires et de chaînes cycliques.

La concomitance du mécanisme zwittérionique et du mécanisme par bout de chaîne activé pour la ROP du L-LA en présence de la DBU a été étudiée par Sherck *et al.*[80] Pour $n_{ROH} < n_{DBU}$ un mélange de mécanisme apparait plus $n_{ROH}$ diminue. Ce mélange de mécanisme est à l'origine d'un mélange de polymère cyclique et de polymère linéaire et d'une augmentation de la dispersité.

Hedrick *et al.* se sont intéressés à la famille des thiourées en tant que catalyseur pour la ROP la première fois en 2005.[81] Ils ont alors mis en évidence qu'une thiourée simple (Figure I.11., 1) ne pouvait pas catalyser la ROP du L-LA. Le motif thiourée peut activer le monomère par liaison hydrogène mais pas suffisamment pour permettre l'attaque de l'alcool ; l'introduction d'une base est nécessaire pour cette dernière activation. Les auteurs ont alors développé une thiourée bifonctionnelle (Figure I.11., 2) porteuse d'une amine tertiaire pouvant activer les alcools. Les temps de réaction sont également longs en présence de 2, mais les polymérisations sont bien contrôlées avec une absence de réactions de transestérification. Avec une proportion de catalyseur relativement importante et un rapport [M]/[C]/[[alcool] = 20/1/1, 24 h sont nécessaires pour atteindre 100 % de conversion. Par contre, la dispersité des chaines reste faible même à haute conversion ($Đ$ < 1,08) et un contrôle des masses molaires est possible en fonction de la quantité d'alcool introduite. Par ailleurs, les auteurs ont montré que 1 et 3 utilisés séparément ne menaient pas à la polymérisation du lactide, contrairement au mélange 1+3.

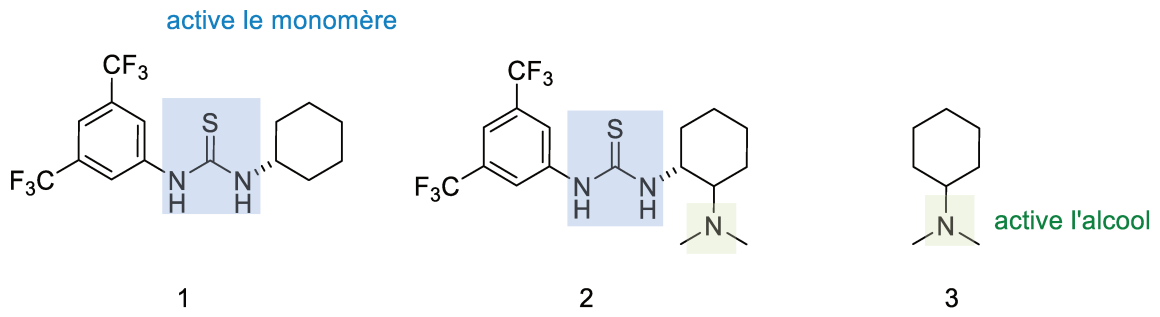



*Figure I.11. Catalyseurs de type (1) thiourée monofonctionnelle (2) thiourée bifonctionnelle (3) N,N-diméthylcyclohexanamine utilisés pour la ROP du L-LA* [81]

Plusieurs systèmes bicomposants thiourée + base (non liée) ont été rapportés. Ainsi Pratt *et al.* en 2006[82] ont démontré l'efficacité de la DMAP, la spartéine, la triéthylamine, ou la DABCO (activant l'alcool) en présence de diverses thiourées pour la ROP du lactide. Des charges importantes de catalyseur [LA]/[thiourée]/[base]/[4-pyrène butanol] = 100/10/10/1 et des temps de polymérisation longs, de l'ordre de plusieurs jours, sont nécessaires pour atteindre des conversions > 95 %. La dispersité des polymères obtenus est très faible ($Đ$ < 1,10). Des PLAs isotactiques peuvent également être obtenus[82] à partir de L-LA et de la thiourée 1 et de la DMAP ou de la spartéine.

De nombreux systèmes catalytiques basés sur une combinaison d'un électrophile et d'une base ont été développés pour la ROP des lactones.[83–85] Nous pouvons noter notamment la volonté de Kiesewetter *et al.* de développer des systèmes à partir d'urées/thiourées commerciales. Ils ont ainsi montré l'efficacité d'une urée commerciale, le triclocarban, en combinaison avec la DBU, pour la polymérisation de la δ-VL et de l'ε-CL en présence d'alcool benzylique.[83] Le triclocarban est une molécule (Figure I.12) qui a été utilisée en tant qu'antibactérien dans les savons mais qui est maintenant interdite car une bioaccumulation est suspectée. Son utilisation n'est peut-être pas judicieuse d'un point de vue toxicité mais démontre l'efficacité de ces catalyseurs bi-composants en se basant sur des produits commerciaux.

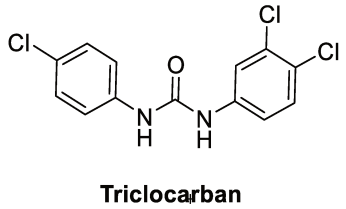



*Figure I.12. Urée commerciale efficace pour la ROP de la δ-VL et de l'ε-CL*[83]

De nouveaux composés de type bis- et tri-urées ont récemment été développés par Kiesewetter *et al.*[84] Ils se sont avérés extrêmement efficaces pour la ROP de l'ε-CL en présence de MTBD. Des conversions quantitatives ont pu être obtenues en moins de 30 min à température ambiante tout en gardant un bon contrôle de la polymérisation. Plus récemment (2016 et 2017), Waymouth *et al.* se sont intéressés à l'utilisation des anions de thiourée et d'urée pour catalyser la ROP (Figure I.13) du L-LA, de l'ε-CL, de l'δ-VL et du TMC.[85,86] Les anions ont été générés *in situ* par l'ajout de méthanolate de potassium qui joue aussi le rôle d'amorceur. Ce dernier est également efficace seul en absence de thiourée ou d'urée, un mécanisme anionique a alors lieu mais les polymères obtenus ne sont pas contrôlés ($Đ$ > 2,20). L'ajout d'urée ou de thiourée permet d'obtenir des polymères avec des dispersités faibles ($Đ$ < 1,10) tout en gardant des temps de réaction faibles. Par exemple, [ε-CL]/[urée]/[KOMe] = 100/1/3 atteint 90 % de conversion en seulement 7 secondes.

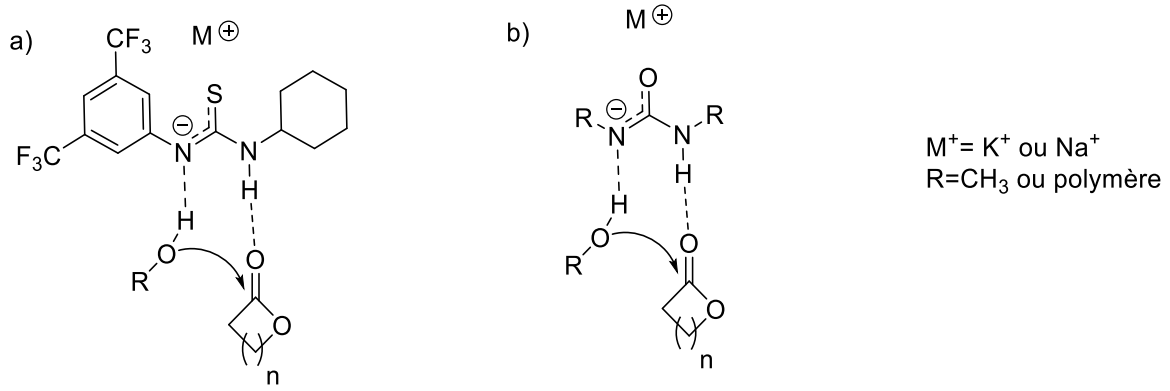



*Figure I.13. Anions de thiourée a) ou d'urée b) très actifs pour la ROP d'esters*[85]

Par ailleurs un contrôle temporel de la ROP a été rapporté par Coulembier *et al.* au moyen d'amidine comme catalyseur et d'un stimulus externe : le $CO_2$.[87] Le contrôle s'appuie sur le principe de la formation d'un sel de DBU protonée avec pour contre-anion un carbonate suite à l'exposition de DBU et d'un alcool linéaire à une atmosphère de $CO_2$ (Schéma I.10).[88] Les bouts de chaînes carbonates P-OC(O)O$^-$, DBUH$^+$ sont inactifs en polymérisation. Ils ont alors prouvé que la polymérisation de l'ε-CL en solution dans le toluène pouvait s'arrêter sous atmosphère de $CO_2$ et pouvait reprendre après un bullage d'azote. Une combinaison judicieuse du TBD (aussi réactif vis-à-vis du $CO_2$) et de la DBU ([ε-CL]/[DBU]/[TBD]/[BzOH] = 50/1/10/1) a été choisie, la DBU ne pouvant pas polymériser l'ε-CL sans un co-catalyseur. Le TBD est un catalyseur bifonctionnel efficace pour la ROP de l'ε-CL. Des cycles $CO_2/N_2$ ont été menés démontrant la réversibilité du système.

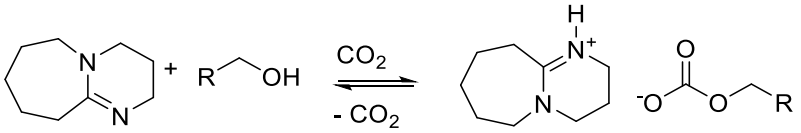



*Schéma I.10. Formation d'un sel R-OCOO⁻.DBUH⁺ lors de la mise sous atmosphère de $CO_2$ d'un mélange DBU/ROH (équilibre réversible sous azote)*

### 2.5.6. Catalyseurs basiques phosphorés

Les phosphines tertiaires ($P(Bu)_3$, $PhPMe_2$, $Ph_2PMe$, $PPh_3$) ont également montré leur efficacité pour la ROP du lactide en présence d'alcool (Figure I.14).[89] Le groupement de substitution de la phosphine a une grande influence sur sa réactivité, les substituants alkyle apportant une plus grande réactivité au catalyseur. Les polymérisations ont été conduites en masse entre 130 °C et 180 °C. Les auteurs concluent sur un mécanisme de ROP vivante par activation du monomère par une attaque nucléophile. Les dispersités sont peu élevées (entre 1,15 et 1,35). Par contre les temps de réaction sont relativement longs : avec des rapports [M]/[catalyseur]/[alcool] = 30/1/1, 24 h sont nécessaires pour atteindre 80 % de conversion en monomère.

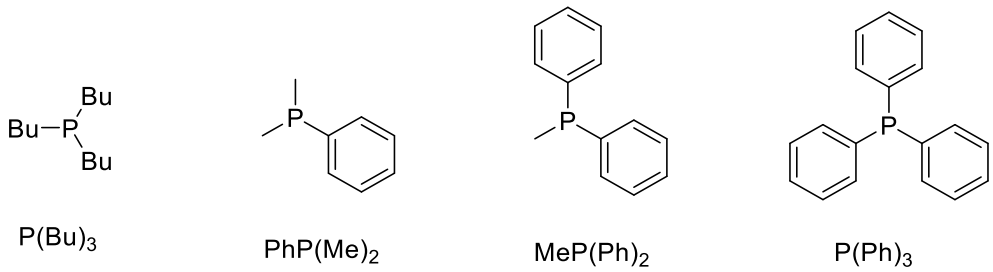



*Figure I.14. Phosphines utilisées pour la ROP[89]*

En 2007, Zangh *et al.* ont prouvé l'efficacité des phosphazènes pour la ROP du LA, de la δ-VL et de l'ε-CL.[90] Les phosphazènes (Figure I.15) sont des composés non ioniques comportant un phosphore pentavalent avec au moins une double liaison P=N. Il s'agit de bases fortes de Brønsted avec des pKas > 25 dans l'acétonitrile. La ROP des esters en présence d'un alcool opère selon un mécanisme anionique par déprotonation de l'alcool.

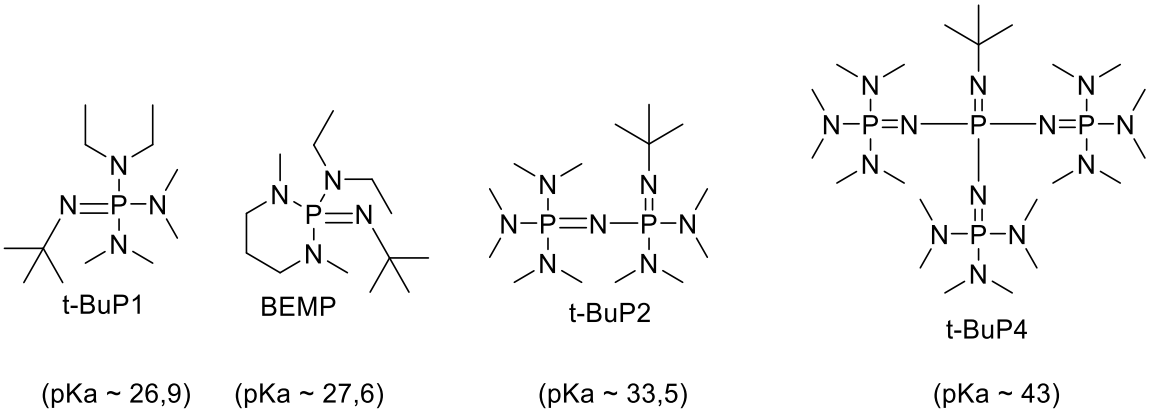



*Figure I.15. Phosphazènes utilisés pour la ROP (pKa dans l'acétonitrile[91])*

La polymérisation du lactide dans le toluène avec [M]/[pyrène butanol]/[BEMP] = 100/1/1 mène à 80 % de conversion après 23 h. Le polymère obtenu a une masse molaire de 13 100 g.mol$^{-1}$ en équivalent polystyrène avec une dispersité très faible de 1,08. La ROP de l'ε-CL et de la δ-VL, effectuées en masse présentent des vitesses de polymérisation beaucoup plus faibles que pour celle du lactide avec les mêmes rapports monomère/amorceur/catalyseur. Ainsi, 70 % de conversion sont atteints après 73 h de réaction pour la δ-VL et seulement 14 % pour l'ε-CL après 10 jours (polymérisation effectuée à 80 °C). La polymérisation du L-LA et de la δ-VL sont considérées vivantes. Guillaume *et al.* ont appliqué avec succès le BEMP à la copolymérisation du TMC et du PLA en solution dans le toluène à 100 °C.[92] Des polymères de hautes masses molaires ont ainsi été obtenus ($M_n$,SEC = 36 100 g.mol$^{-1}$) après 22 h de réaction avec [TMC]/[L-LA]/[BEMP]/[BzOH] = 100/300/0,2/1. Dans cette étude, les auteurs ont comparé la réactivité du BEMP avec un catalyseur organométallique à base de zinc (le complexe β-diiminate zinc). La cinétique de polymérisation était bien plus rapide pour le complexe organométallique. Plus récemment, les phosphazènes se sont avérées efficaces pour la ROP de la PDL.[93] t-BuP$_4$ s'est montré plus efficace que t-BuP$_2$. Avec ce dernier, les masses molaires obtenues ne dépassent pas 10 000 g.mol$^{-1}$. Avec t-BuP$_4$ des masses plus élevées ont pu être obtenues mais elles ne sont généralement pas en accord avec les masses attendues et les dispersités sont relativement élevées ($Đ$ > 1,54). Ainsi la polymérisation à 80 °C pendant 2 h de [M]/[t-BuP$_4$]/[alcool] = 100/1/1 avec [M] = 1 mol.L$^{-1}$ conduit à la formation d'un polymère de 34 000 g .mol$^{-1}$ et de dispersité 1,73, contre une masse molaire de 24 000 g.mol$^{-1}$ attendue à 90 % de conversion. Par ailleurs, t-BuP$_4$ comme catalyseur a été utilisé par différentes équipes[12,28] pour polymériser la γ-BL. Des polymères de haute masse molaire autour de 25 000 g.mol$^{-1}$ ont ainsi été obtenus en présence d'alcool.

### 2.5.7. Catalyseurs basiques de type carbènes N-hétérocycliques (NHCs)

#### 2.5.7.i Introduction

*Au vue de la nomenclature relativement complexe des NHCs, des abréviations données dans les figures ci-dessous seront utilisées dans ce chapitre. Par ailleurs, leur nom complet est disponible dans l'annexe 6.*

Avant de détailler l'utilisation des NHCs en tant que catalyseurs de la ROP, la famille des NHCs sera rapidement présentée. Des revues s'attachent à décrire les avancées des NHCs pour les réactions de polymérisations.[54,94]

Un carbène *N*-hétérocyclique est défini par la présence d'un carbène (carbone divalent avec 6 électrons de valence) au sein d'un cycle contenant au moins un atome d'azote. Bien que les NHCs aient été utilisés en tant que ligands dans la chimie organométallique dès les années 70,[95,96] de par leur grande instabilité il faudra attendre 1991 pour qu'Arduengo isole le premier NHC (le 1,3-diadamantylimidazol-2-ylidène) (Figure I.16).

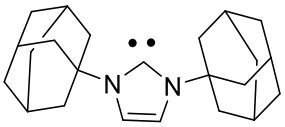



*Figure I.16. Premier NHC isolé :1,3-diadamantylimidazol-2-ylidène*[97]

Depuis, de nombreux NHCs ont pu être isolés et employés dans diverses réactions de chimie organique en tant qu'organocatalyseurs.[98–100] Aujourd'hui, de nouvelles structures NHCs sont encore découvertes[101], mais les NHCs de type imidazol-2-ylidènes, imidazolin-2-ylidènes et les thiazol-2-ylidènes sont les plus employés (Figure I.17), que ce soit en tant que ligands ou bien en tant que catalyseurs organiques.

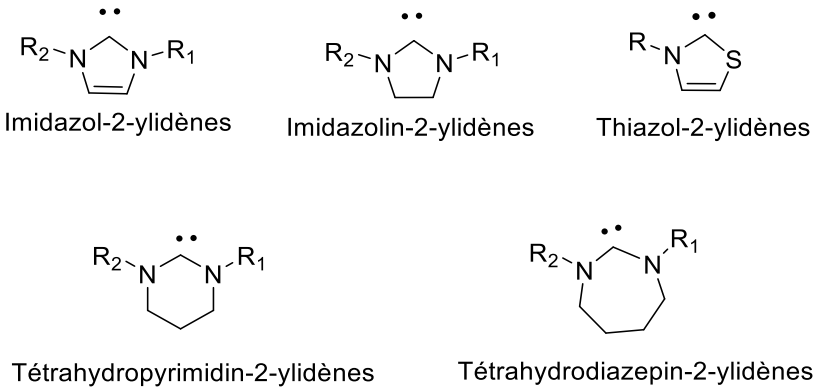



*Figure I.17. Différentes familles de NHCs*

De nombreux NHCs peuvent être synthétisés en modifiant les groupements présents sur les azotes du cycle, ce qui permet d'adapter les propriétés des NHCs (encombrement, nucléophilie, ..) selon l'application visée.

L'utilisation des NHCs est freinée par leur sensibilité à l'air et plus particulièrement à l'eau.[55] Ils sont généralement générés au sein du milieu réactionnel (*in situ*) par la déprotonation d'un sel d'imidazolium à l'aide d'une base forte dans un solvant aprotique (Schéma I.11).[102]

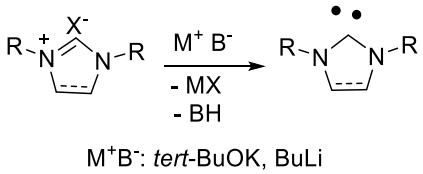



*Schéma I.11. Déprotonation d'un sel d'imidazolium à l'aide d'une base forte*

La présence résiduelle de base forte dans le milieu peut être un problème pour les monomères sensibles aux bases fortes comme le lactide. C'est pourquoi, des équipes se sont intéressées à la formation de composés pouvant être manipulés à l'air et qui libèrent des NHCs dans le milieu par chauffage (Figure I.18).[102–104] Les adduits NHCs.$CO_2$ sont sûrement les NHCs masqués les plus étudiés.[102] Les adduits basés sur la réaction avec un alcool sont également très judicieux pour la ROP car en chauffant le composé, le NHC (catalyseur) et un alcool, seront libérés.[105]

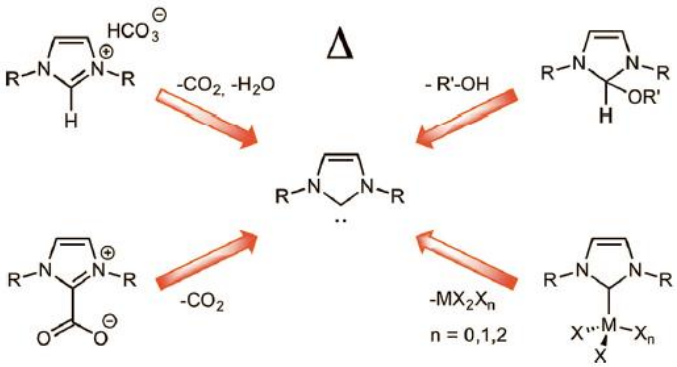



*Figure I.18. Principaux NHCs thermolatents développés selon Naumann et al.* [102]

Plus récemment, Taton *et al.* ont rapportés l'utilisation d'acétate d'imidazolium comme NHCs thermolatents.[106–108] Mais pour l'instant ils n'ont été employés que pour catalyser des réactions de chimie organique (transestérification, cyanosilylation, condensation de la benzoïne).

#### *2.5.7.ii NHCs « purs » et ROP*

Au cours de cette partie, nous décrirons l'utilisation de NHCs « purs » pour la ROP. L'utilisation d'adduits masqués comme catalyseurs de ROP est décrite dans la partie suivante (2.5.7.iii).

La première polymérisation par ouverture d'esters cycliques à l'aide de NHCs a été rapportée par Connor *et al.* en 2002.[109] Ils se sont intéressés à la polymérisation du lactide et de deux lactones, l'ε-caprolactone et la β-butyrolactone, avec le NHC IMes (Figure I.19). Ils ont rapporté que la polymérisation du L-LA avec ce système catalytique est très efficace et rapide. Les réactions ont été effectuées à température ambiante, dans le THF à une concentration de 1 mol.$L^{-1}$ (pour le monomère), en présence d'alcool ([M]/[IMes]/[BzOH] = 100/1,5/1 par exemple). Elles conduisent à des conversions en monomères supérieures à 90 % en 2 h. Les polymères obtenus ont des masses molaires en accord avec le rapport [M]/[alcool] et des dispersités inférieures à 1,5. Cette première publication concernant la ROP d'esters cycliques avec des NHCs met également en avant l'efficacité de IMes pour la polymérisation de l'ε-caprolactone et de la β-butyrolactone. Cependant, les temps de réaction (24 h) sont beaucoup plus longs pour obtenir des conversions similaires, et les solutions utilisées sont plus concentrées.

Une seconde étude plus détaillée, par la même équipe, confirme l'efficacité de IMes pour la polymérisation du L-LA mais révèle que ce système est inefficace pour l'ε-CL.[110] Celle-ci nécessite en effet l'emploi de NHCs moins encombrés comme par exemple IPr (Figure I.19). Plusieurs NHCs, plus ou moins encombrés et plus ou moins riches en électrons, ont été testés pour la ROP du lactide. Les NHC3 et NHC10 (Figure I.19), se sont révélés également efficaces pour la ROP du lactide. Le NHC4 étant moins riche en électron que le NHC3 de par la présence de substituants attracteurs d'électrons s'est montré beaucoup moins efficace. Ainsi, 97 % de conversion ont été obtenus avec le NHC3 en 5 min contre 85 % avec le NHC4 en 200 min de réaction.

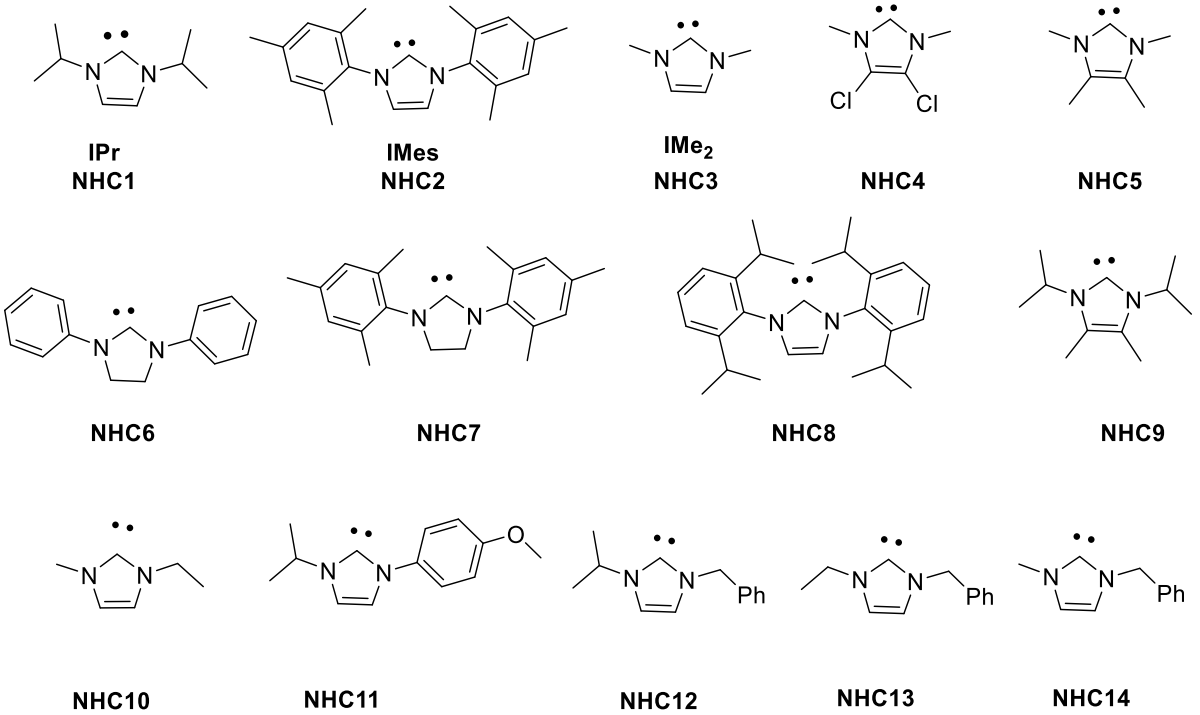



*Figure I.19. Structures des NHCs utilisés pour la ROP*

En ce qui concerne la ROP de l'ε-CL, les NHC2 et NHC7 sont inefficaces pour la polymérisation de ce monomère. Le NHC6 généré *in situ* (pouvant former le bis(1,3-diphényl)imidazolin-2-ylidène par dimérisation de Wanzlick), conduit à une conversion en monomère de 99 % en 30 min pour un rapport [M]/[ NHC6]/[alcool benzylique] = 100/1/1. La suppression des groupements méthyle sur les phényles a donc une grande influence sur l'efficacité de catalyse des NHCs envers la ROP de l'ε-CL. Des essais de polymérisation de l'ε-CL avec des NHCs encore moins encombrés tels que NHC3 et NHC5 se sont révélés positifs, confirmant cette hypothèse. Un paramètre à contrôler est la concentration en monomère initiale. En effet, celle-ci peut influer grandement sur la conversion finale en monomère. Par exemple, la ROP de l' ε-CL dans le THF avec [alcool]/[NHC3] = 1/1 est rapide à 1 $g.mL^{-1}$ (conversion totale après 2 h) alors qu'à 0,1 $g.mL^{-1}$ la conversion stagne à 60 % même après 24 h de réaction.

Le mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques avec des NHCs reste un point à élucider. Deux mécanismes sont généralement décrits en présence d'alcool : le mécanisme par bout de chaîne activé (Schéma I.8, c) ou le mécanisme du monomère activé par attaque nucléophile (Schéma I.8, b). Le premier consiste à l'activation/ou la déprotonation totale de l'amorceur protique (l'alcool) du fait de la basicité des NHCs. Le second implique la formation d'un acylazolium produit par l'attaque nucléophile du NHC sur le carbonyle de

l'ester cyclique. Une preuve de l'existence de ce mécanisme par attaque nucléophile est l'obtention de macrocycles en l'absence d'alcool entre certains couples NHC/monomère (Schéma I.8, a).

Par exemple, IMes s'est montré efficace pour générer du PLA cyclique avec des hautes masses molaires ($M_n$ > 30 000 g.mol$^{-1}$), de manière contrôlée ($Đ$ < 1,35) mais non vivante (le nombre de centre actif n'est pas constant au cours de la polymérisation).[111] L'analyse des polymères obtenus par MALDI-TOF ms a montré la présence d'une population séparée par 72 m/z, alors que le lactide a une masse molaire de 144 g.mol$^{-1}$ démontrant la présence de réactions de transestérification. Par ailleurs, IMes n'a pas conduit à l'obtention de macrocycle de PCL (tout comme il n'est pas efficace pour mener à de la PCL linéaire).

La polymérisation zwittérionique (ZROP) de la δ-VL[112] ainsi que celle de l'ε-CL[113] ont toutefois été étudiées en détail par Waymouth. La ZROP de la δ-VL est efficace en solution dans le THF à température ambiante en présence de deux NHCs peu encombrés : le NHC9 et le NHC5. Avec ce dernier, les cinétiques sont cependant trop rapides pour mener une étude comparative dans différentes conditions. Les cinétiques avec le NHC9 restent rapides, la conversion en monomère atteint 71 % après seulement 3 min de réaction avec un rapport [δ-VL]/[NHC9] = 125/1. Pour la PCL, seul le NHC5, le plus actif, est efficace du fait de la faible tension de cycle du monomère. Des temps de réactions plus élevés sont également nécessaires. Ainsi, dans le toluène et avec un rapport [ε-CL]/[NHC5] = 100/1, il faut 1 h pour atteindre 60 % de conversion en monomère. La masse molaire déterminée par chromatographie d'exclusion stérique en équivalents PS est 16 fois supérieure à la masse molaire théorique (calculée en considérant que chaque NHC amorce une chaîne).

Dans tous les cas, les masses molaires des macrocycles de PLA, PVL et PCL sont plus élevées que celles attendues. Des études théoriques[112,114] ont montré que la vitesse d'amorçage est faible au regard de la vitesse de propagation, ce qui se traduit par l'impossibilité pour une partie des NHCs présents dans le milieu d'effectuer l'attaque nucléophile sur le carbonyle. La faible dispersité des chaînes (typiquement < 1,35) peut être expliquée dans ce cas par la vitesse de fermeture du macrocycle (ou réaction de macrolactonisation) qui reste faible devant la vitesse de propagation.

De manière surprenante, des macrocycles de β-butyrolactone de masse molaire en adéquation avec le rapport [M]/[NHC] ont été formés avec le NHC7.[115] Les auteurs expliquent cela par la formation d'un intermédiaire stable, le spiroimidazolidine (Schéma I.12), qui favorise l'étape d'amorçage.

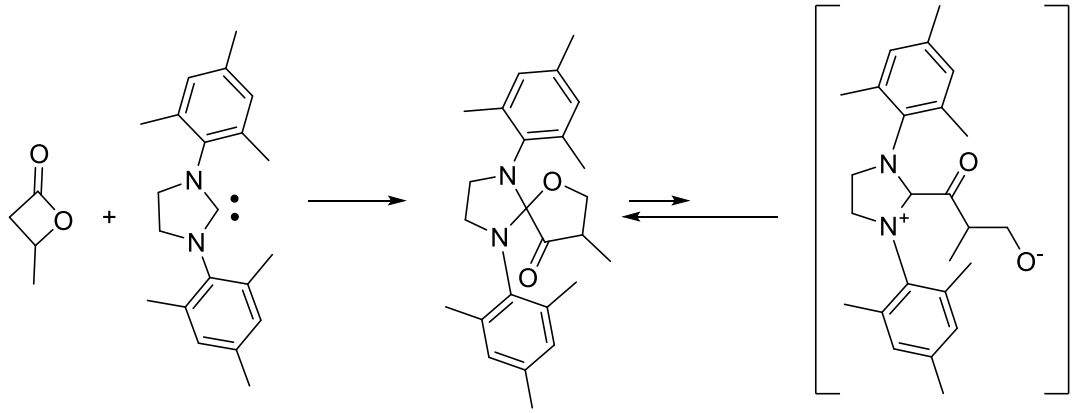


*Schéma I.12. Formation de l'intermédiaire spiroimidazolidine avec la β-BL*[115]

La polymérisation du TMC à l'aide de NHCs a été pour la première fois décrite en 2007 par Dove *et al.*[116]. Les NHCs 8 et 9 sont efficaces pour la ROP du TMC à température ambiante avec [TMC]/[NHC]/[BzOH] = 50/5/1. Le NHC9 permet d'obtenir des polymères de degré de polymérisation de 50 en quelques secondes. Cette polymérisation trop rapide ne permet cependant pas d'obtenir des polymères bien définis ($Đ$ > 2). Avec le NHC8 la polymérisation du TMC est un peu plus lente (30 min pour 100 % de conversion pour le même rapport) mais permet d'obtenir des polymères bien définis ($Đ$ = 1,06).

Par ailleurs des NHCs non symétriques (NHCs 11-14, Figure I.19) ont également montré leur efficacité pour la ROP du L-LA, de l'ε-CL et du carbonate de diméthyltriméthylène.[117,118] Des homopolymères PLA de masses molaires allant jusqu'à 27 000 g.mol$^{-1}$ ont été synthétisés. La dispersité augmente avec la conversion et un léger refroidissement à 15 °C (par rapport à 25 °C) permet d'obtenir des dispersités plus faibles (1,44 versus 1,71). Le NHC12 s'est montré plus efficace que les NHC13 et 14 pour la copolymérisation du carbonate de diméthyltriméthylène et de l'ε-Cl.[117] Des conditions optimales de polymérisations semblent avoir été atteintes avec [DTC + ε-CL]/[NHC]/[BzOH] = 200/0,4/1 dans le THF à 15 °C. Un copolymère de masse molaire 29 000 g.mol$^{-1}$ est obtenu avec une dispersité de 1,44.

Par ailleurs, afin de mieux prédire les mécanismes de polymérisation entre un NHC et un monomère donné, Cavallo *et al.* ont mené une étude théorique par calculs DFT entre 45 couples monomère/NHC.[119] Leur but était de corréler les propriétés des NHCs avec la préférence d'un mécanisme zwittérionique ou spirocyclique (Figure I.20). Pour un mécanisme zwittérionique (d'énergie libre $G_Z$) le carbène conserve une hybridation sp2, alors que pour le mécanisme spirocyclique (d'énergie libre $G_S$) le carbène adopte une hybridation sp3.

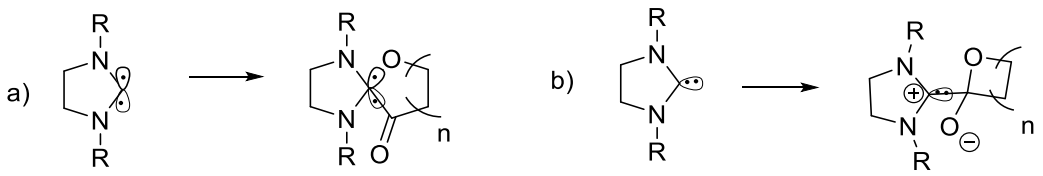
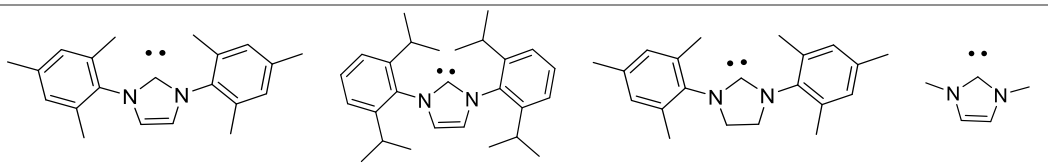



*Figure I.20. Structure électronique du carbène impliquant la formation d'un spirocycle (a) ou (b) d'un zwittérion lors de l'ajout sur un monomère*

Les auteurs ont calculé les énergies libres pour chaque intermédiaire et ainsi défini la différence d'énergie libre (Tableau I.7) entre l'adduit zwittérionique et l'adduit spirocyclique $G_{z/s} = Gz - Gs$. Si ce paramètre est négatif la formation d'un zwittérion est privilégiée et inversement. Si le zwittérion est formé les masses molaires seront normalement plus élevées que le rapport [M]/[NHC].

*Tableau I.7. $G_{z/s}$ (kcal.mol$^{-1}$) pour la δ-VL et le glycolide (GL) avec différents NHCs*

| |  | | | |
|---|---|---|---|---|
| **δ-VL** | -7,6 | -4,0 | 1,9 | 7,1 |
| **GL** | -18,8 | -15,5 | -8,8 | 2,60 |

D'un point de vue général, il ressort de cette étude que des carbènes peu encombrés favorisent la formation de l'espèce spirocyclique. L'absence d'insaturation dans le cycle imidazole rend le carbène plus riche en électron et favorise également l'espèce spirocyclique.

Il est à noter que les NHCs ont également été utilisés avec succès pour la ROP des siloxanes[120], et des époxys.[121,122]

#### *2.5.7.iii NHCs masqués pour la ROP*

Les adduits NHCs.$CO_2$ sont sûrement la classe la plus importante de NHCs masqués (libérant des NHCs purs par chauffage sous vide et/ou en solution). Afin d'estimer leur température de décarboxylation, les adduits ont été étudiés par analyses thermogravimétriques.[102]

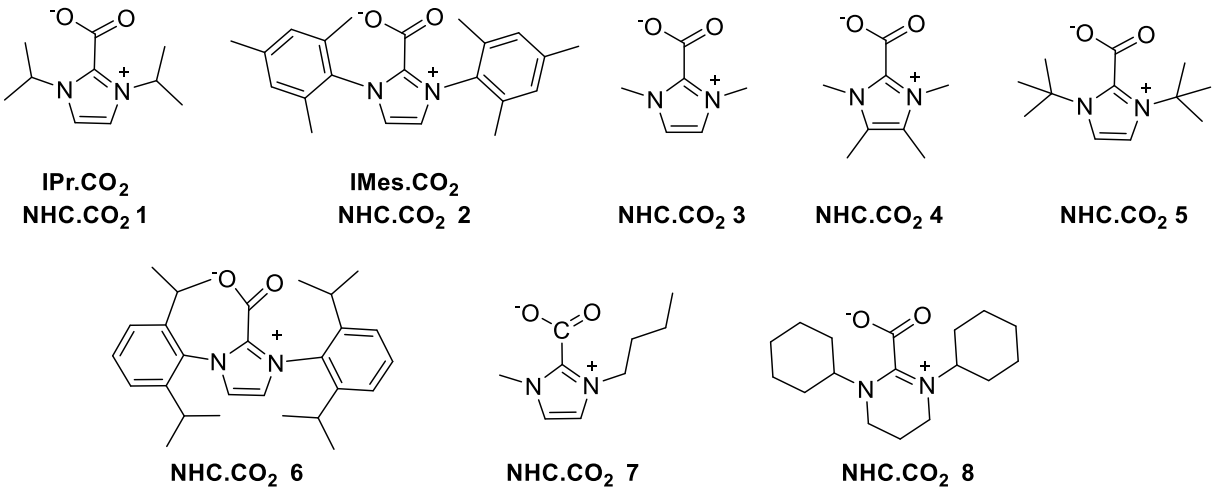



*Figure I.21. NHC.$CO_2$ utilisés pour la ROP des esters dans différentes publications*

Il a été démontré qu'à l'état solide, les substituants présents sur les atomes d'azote ont une grande influence sur la température de décarboxylation des NHC.$CO_2$. Les NHC.$CO_2$ 1, 3 et 4 (structures Figure I.21) se décomposent à environ 150 °C avant de se décarboxyler, ne permettant pas la libération du NHC pur. Au contraire, les NHC.$CO_2$ 2, 5 et 6 se décarboxylent avant de se décomposer à des températures supérieures. Par exemple, IMes.$CO_2$ libère le $CO_2$ à 155 °C et se décompose à 180 °C. Le NHC.$CO_2$ 5 est celui qui se décarboxyle à la plus basse température, vers 80 °C. Les substituants les plus encombrants contraignent le $CO_2$ à sortir du plan de la molécule rendant la décarboxylation plus facile.

Cette étude à l'état solide ne suffit cependant pas à comprendre la latence de ces composés en polymérisation. En effet, de nombreux paramètres interviennent comme par exemple la polarité du solvant utilisé, la nature des monomères… Il est prouvé que le THF est un bon solvant pour former le NHC pur à partir du NHC.$CO_2$. [37] De par sa faible polarité, le THF ne permet pas la stabilisation de l'adduit zwittérionique mais permet en revanche la stabilisation des NHCs purs qui sont peu polaires. Ainsi, plus le solvant utilisé est polaire plus le NHC.$CO_2$ est stabilisé ce qui défavorise la libération du NHC. La décarboxylation des NHC.$CO_2$ peut aussi être influencée par la présence d'un partenaire réactif dans le milieu réactionnel comme un monomère.[102] Il est ainsi très difficile de prédire la température de décarboxylation en solution pour un système donné.

En 2013, Plasseraud *et al.*[123] ont développé un NHC latent asymétrique (NHC.CO2 7) capable de copolymériser en masse l'ε-CL et le LA. Précédemment, il avait été montré que les NHCs encombrés de type IMes étaient adaptés pour la polymérisation du lactide (mais

inadaptés à la ROP de l'ε-CL) alors que les NHCs très riches en électrons et très peu encombrés étaient adaptés à l'ε-CL.

De plus, les auteurs ont étudié l'influence de la libération du NHC à partir de l'adduit NHC.$CO_2$ 7 lors de la polymérisation, en comparant deux méthodes de libération : la première étant le chauffage (75 °C) sous vide et la deuxième le chauffage (75 °C) en présence d'un sel de type $NaBPh_4$. Pour cette dernière voie, ils se sont basés sur une publication de Tommasi *et al.* mentionnant l'efficacité de transfert du $CO_2$ du NHC.$CO_2$ vers le méthanol en présence de sel $Na^+$ ($NaBF_4$,$NaBPh_4$) ou $K^+$ ($KPF_6$).[124] Ce principe n'a cependant pas été repris depuis.

La première méthode s'est avérée plus efficace pour la ROP de l'ε-CL, permettant d'atteindre une conversion en monomère de 100 % en 75 min à 75 °C pour [ε-CL]/[NHC.$CO_2$ 7]/[alcool] = 90/0,5/1 et pour 9/0,5/1. Pour le rac-lactide, les conversions restent plus limitées 67 % étant atteints dans le même temps pour [M]/[NHC.$CO_2$ 7]/[alcool] = 7/0,05/1. Par contre, la deuxième méthode utilisant le $NaBPh_4$ a permis d'augmenter les conversions pour le rac-lactide jusqu'à 83 % en 75 min à 75 °C pour [M]/[NHC.$CO_2$ 7]/[alcool] = 7/0,05/1. L'utilité de $NaBPh_4$ pour induire la décarboxylation reste à notre avis à confirmer car l'absence de réaction à 75 °C à pression atmosphérique ne permet de mettre en évidence l'accélération de la vitesse de libération du NHC par rapport à un simple chauffage. Par ailleurs les masses molaires des polymères obtenus sont faibles, de l'ordre de 500 g.mol$^{-1}$ ($Đ$ = 1,38) contre 1 300 g.mol$^{-1}$ attendue. Cette technique ne semble donc pas efficace. Les auteurs soulignent le fait que le $CO_2$ présent dans le milieu (lors de la deuxième méthode, pas de vide), réagirait avec l'alcool formant ainsi le carbonate correspondant par libération d'un proton. Ce proton pourrait alors réagir avec le NHC libéré pour former l'imidazolium et consommerait ainsi une partie du catalyseur (Schéma I.13, a). Nous proposons dans ce manuscrit un autre mécanisme menant aux mêmes produits (Schéma I.13, b) : premièrement la déprotonation de l'alcool benzylique par le NHC pur puis sa réaction *in situ* avec le $CO_2$.

Les auteurs clament également l'obtention de polymères linéaires, branchés et en étoile en faisant varier l'alcool utilisé (l'alcool benzylique, l'éthylène glycol, le glycérol ou le penta-érythritol) en utilisant la première technique pour l'ε-CL. Cependant, les masses molaires obtenues sont relativement faibles ($M_n$ < 3 000 g.mol$^{-1}$) et inférieures aux masses molaires théoriques (environ 2 fois plus faibles). Ce système ne nous parait pas efficace par rapport aux autres exemples de la littérature. [103]

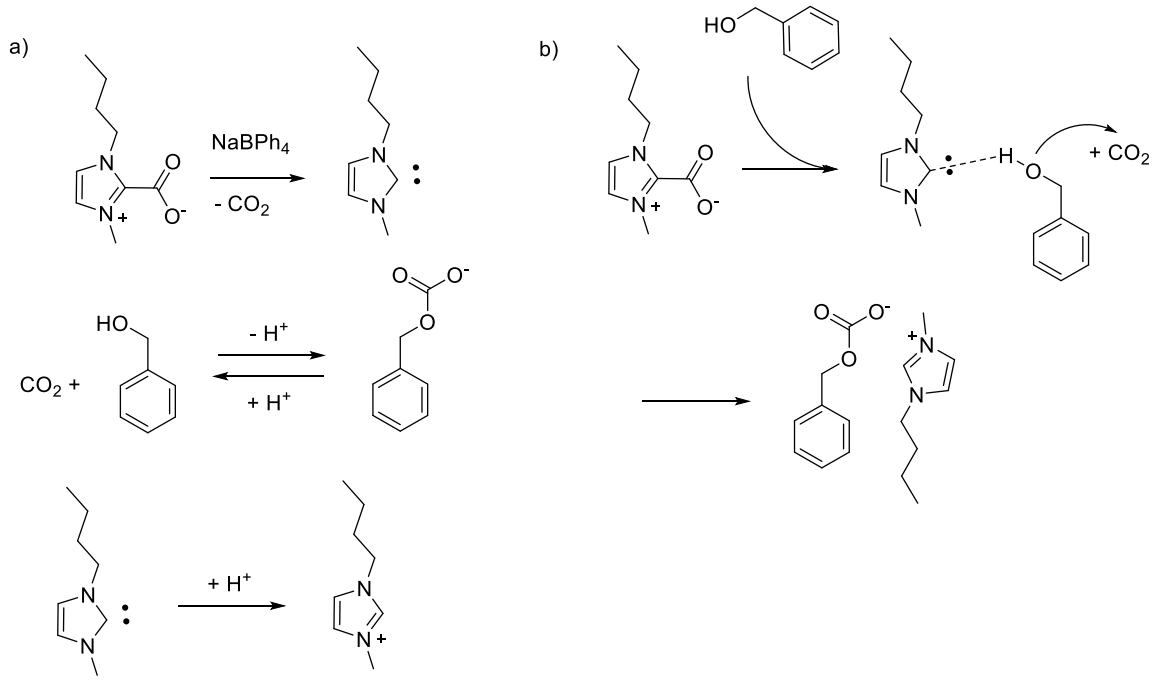



*Schéma I.13. Formation d'un carbonate sur l'alcool benzylique et désactivation du catalyseur en présence de $CO_2$, d'alcool et de NHC a) d'après les auteurs b) mécanisme proposé dans ce manuscrit*

Naumann *et al* ont étudié la ROP de l'ε-CL en masse à l'aide d'un panel de NHCs thermolatents (NHC.$CO_2$ ainsi que des adduits de zinc, magnésium et étain), en présence d'un excès d'amorceur protique.[103] Les auteurs se sont intéressés à des précurseurs d'imidazol-2-ylidènes et d'imidazolin-2-ylidènes ainsi qu'à des NHCs à 6 et 7 chainons. Nous notons que IPr.$CO_2$ donne les meilleurs résultats avec une charge initiale [ε-CL]/[IPr.$CO_2$]/[alcool] = 140/0,5/1. Ainsi, 91 % de conversion sont obtenus après 8 h à 90 °C. La masse molaire obtenue est de 17 000 g.mol$^{-1}$ ($M_{n,théo}$ = 14 500 g.mol$^{-1}$) avec une dispersité relativement élevée de 1,7. La masse molaire est calculée par SEC en appliquant un facteur correctif pour passer des équivalents polystyrènes à la PCL. Le système est quasi inactif à température ambiante (thermolatence), une conversion de 3 % étant atteinte au bout de 22 h. Le NHC.$CO_2$ 8 (Figure I.21) s'est également révélé efficace à 70 °C. Des conversions supérieures à 80 % ont été atteintes après 24 h, ce qui n'est pas le cas pour les autres NHCS thermolatents de l'étude. Les bouts de chaîne attendus (alcool benzylique) sont retrouvés dans le spectre MALDI-TOF d'un échantillon de PCL obtenu à l'aide de NHC.$CO_2$ 5 (masse molaire de 4 000 g.mol$^{-1}$) en présence d'alcool benzylique.

Brulé *et al.* se sont intéressés à la polymérisation de la β-butyrolactone en solution ainsi qu'à sa copolymérisation avec le L-LA à l'aide de différents NHC.$CO_2$ (IMes.$CO_2$, IPr.$CO_2$ et s-IPr.$CO_2$) en absence d'amorceur protique.[125] IMes.$CO_2$ s'est montré efficace à 60 °C pour la

ROP de la β-BL en masse ainsi qu'en solution dans l'acétonitrile, le DMSO, le toluène et le THF. Les analyses MALDI des polymères révèlent que dans le cas d'une polymérisation en masse et dans l'acétonitrile, le NHC.$CO_2$ se retrouve en bout de chaîne alors que pour la polymérisation effectuée dans le THF, le NHC pur a été identifié comme bout de chaîne. Ceci peut en partie s'expliquer par la plus forte polarité de l'acétonitrile vis-à-vis du THF, qui permet ainsi de stabiliser le NHC.$CO_2$. Celui-ci est alors capable d'attaquer la β-BL par attaque nucléophile du fait de la forte tension de cycle du monomère. Les auteurs ont prouvé, par calcul DFT et par identification des bouts de chaînes par un adduit de phosphore, que dans les deux cas, la β-BL s'ouvre par une rupture de la liaison alkyle-oxygène (Schéma I.14) comme rapporté dans les mécanismes anioniques (paragraphe 2.4.1). Des polymères de 40 000 g.mol$^{-1}$ ont été obtenus en masse avec [β-BL]/[IMes.$CO_2$] = 2000/1 avec une dispersité faible de 1,22 en 45 min à 60 °C ($M_n$ ,théorique = 48 000 g.mol$^{-1}$, conv. : 28 %)

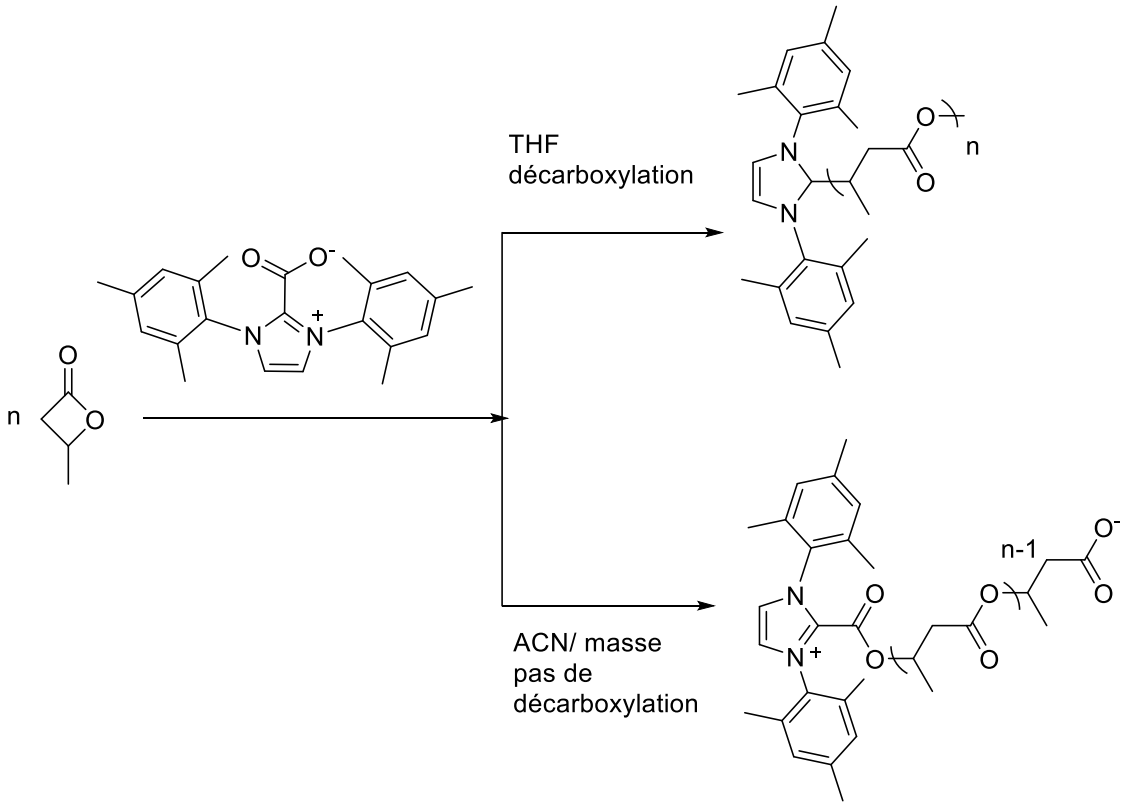



*Schéma I.14. Ouverture de la β-BL par scission alkyle-oxygène à l'aide de IMes.$CO_2$. Bout de chaîne détectée par MALDI en fonction du solvant utilisé (décarboxylation ou non)[125]*

Les NHCs.$CO_2$ ( comme IMes.$CO_2$, NHC $CO_2$ 3,7 et 8) ont également été utilisés pour la ROP du TMC en solution (différents solvants) ou en masse en présence d'alcool.[126,127] Avec [TMC]/[IMes.$CO_2$]/[BzOH] = 100/1/1 en masse à 60 °C pendant 1 h, une masse molaire (éq.

PS) de 8 500 g.mol$^{-1}$ est obtenue ($Đ$ = 2,7). Parmi les solvants testés, le dichlorométhane a permis d'obtenir les polymères avec la masse molaire la plus haute de 5 400 g.mol$^{-1}$ ($Đ$ = 1,7) (dans les mêmes conditions).

En 2013, Taton *et al.* ont montré l'efficacité de IPr.$CO_2$ pour la polymérisation du TMC, de l'ε-CL et du lactide en présence d'un alcool dans le THF à 25 °C en présence d'un excès d'alcool.[128] Nous remarquons que la polymérisation du (D,L)-LA est rapide avec IMes.$CO_2$ et IPr.$CO_2$. Dans le THF, des conversions de 80 % en monomère sont obtenues après 1 h de réaction en présence de [(D,L)-LA]/[IMes.$CO_2$]/[alcool] = 27/0,03/1. La vitesse de polymérisation du TMC en présence de IPr.$CO_2$ est du même ordre de grandeur. En effet, une conversion de 90 % est obtenue après 1 h de réaction pour [TMC]/[IPr.$CO_2$]/[alcool] = 27/0,1/1. Dans le cas de l'ε-CL, la polymérisation est beaucoup plus lente et il faut attendre 96 h pour atteindre 25 % de conversion dans les mêmes conditions que pour le TMC. Les polymères obtenus ont des dispersités faibles ($Đ$ < 1,20).

Il est connu que les NHC.$CO_2$ en présence d'eau forment des adduits NHCH$^+$.$HCO_3^-$(Figure I.22, a).[129] Comme l'ont démontré Taton *et al.*, il s'agit également d'une forme thermolatente qui libère le NHC, de l'eau et du $CO_2$. Cet adduit thermolatent est intéressant car il peut être obtenu par un simple changement d'anion à partir d'un sel d'imidazolium sans passer par un intermédiaire NHC pur (Figure I.22, b).

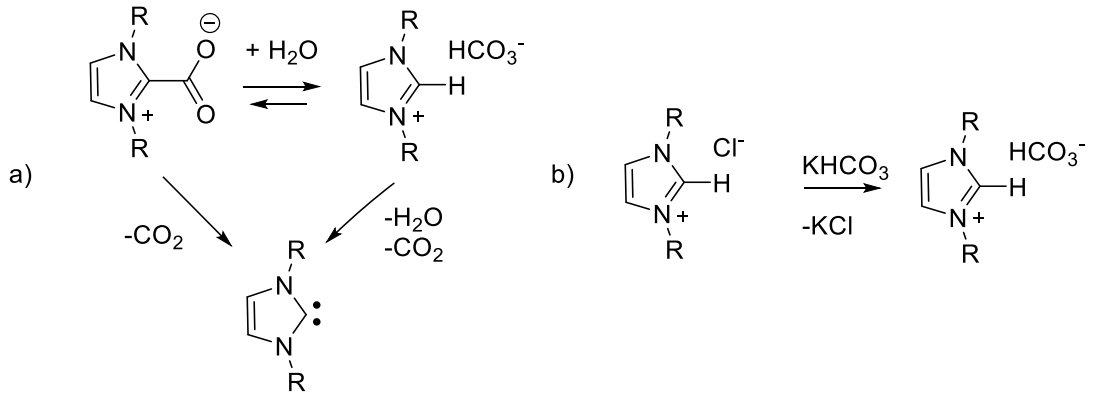



*Figure I.22. a) Equilibre de réaction entre les NHCs carboxylates, les NHCs hydrogénocarbonates et les NHCs purs b) Formation des NHCs hydrogénocarbonates par échange d'anion*

Les NHCs hydrogénocarbonates (Figure I.23) ont également été utilisés par Taton *et al.* pour la ROP du lactide et du TMC dans le THF à 25 °C en présence de tamis moléculaire pour éviter un amorçage par l'eau.[128] Les auteurs ont comparé leurs résultats avec les adduits NHC.$CO_2$

discutés précédemment. Les cinétiques de polymérisation sont moins rapides qu'avec les NHCs carboxylates. Ainsi la polymérisation du TMC dans le THF à 25 °C avec [TMC]/[IPrH$^+$.HCO$_3$]/[BzOH] = 28/0,1/1 mène à une conversion de 70 % en 5 h contre 90 % en 1 h pour le carboxylate. Le degré de polymérisation par SEC en équivalent PS vaut 32 avec un faible dispersité de 1,07. Aucune différence d'un point de vue cinétique (avec une charge de catalyseur plus importante) n'est observée pour le (D,L)-LA. Par exemple, [(D,L)-LA]/[IMesH$^+$.HCO$_3^-$]/[alcool] = 27/0,1/1 mène à 94 % de conversion en 1 h de manière similaire à [(D,L)-LA]/[IMes.CO$_2$]/[alcool] = 27/0,03/1 (86 % de conversion en 1 h)

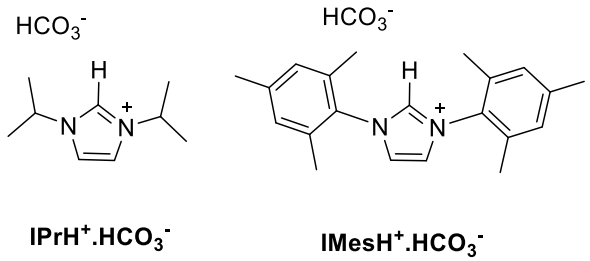



*Figure I.23. NHCs hydrogénocarbonates utilisés pour la ROP des esters et carbonates*

D'autres NHCs thermolatents ont été développés de façon astucieuse. Ceux-ci sont basés sur des NHCs masqués avec des alcools et ont été appliqués pour la ROP.[105,130] Ce système mono composant permet d'introduire le NHC (catalyseur) et l'alcool (amorceur protique) en une seule fois. Les polymérisations du lactide sont rapides pour un rapport [L-LA]/[NHC-alcool] = 100/1 avec le système présenté en Figure I.24 et les conversions sont d'environ 90 % après 10 min à 25 °C.

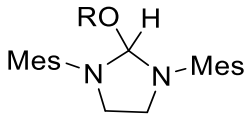
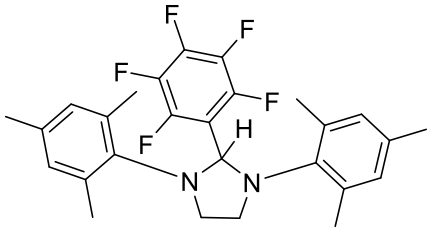
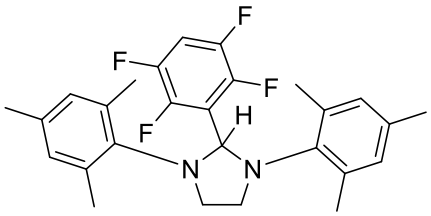



*Figure I.24. NHCs latents masqués par un alcool utilisés pour la ROP du lactide (R=Et, Me…)[105]*

Des NHCs pentafluroaryl (Figure I.25) ont également été utilisés par Waymouth *et al.* pour la ROP du L-LA dans le THF à 65 °C.[131] Avec [L-LA]/[NHC-C$_6$F$_5$H]/[BzOH] = 100/1,5/1, après 3 h à 65 °C, 50 % de conversion sont obtenus. Un polymère de masse molaire de 9 900 g.mol$^{-1}$ éq PS avec une dispersité faible de 1,13 est obtenu. Le composé NHC-C$_6$F$_4$H$_2$ est beaucoup moins efficace comme attendu, avec seulement 30 % dans les mêmes conditions et le même temps.




NHC-$C_6F_5H$




NHC-$C_6F_4H_2$

*Figure I.25. NHCs pentafluroaryl utilisés comme NHCs masqués pour la ROP du L-LA*[131]

## 2.6. Conclusion

La ROP permet de polymériser différents monomères allant des esters cycliques contraints à des macrolactones. La thermodynamique est beaucoup plus favorable pour les esters cycliques de petites tailles (≤ 6 chainons), permettant des polymérisations à température ambiante. La thermodynamique permet aussi d'expliquer une limitation de la conversion par la présence d'une concentration d'équilibre. Il faut ainsi éviter de se placer dans ces conditions pour ne pas avoir d'étapes d'élimination de monomère supplémentaires (purification après polymérisation).

Comme nous l'avons vu, la ROP peut être conduite en absence ou en présence de catalyseur. Dans le premier cas, les conditions de polymérisation ne permettent pas d'obtenir des polymères bien définis. Les complexes de métaux de transition sont sûrement les catalyseurs les plus utilisés à l'heure actuelle, notamment $Sn(Otc)_2$ de par son agrément par la FDA associé à une robustesse (catalyseur peu sensible aux impuretés) et l'obtention de hautes masses molaires ($M_n > 10^6$ g.mol$^{-1}$). Nous pouvons noter néanmoins que le $Sn(Otc)_2$ est de plus en plus controversé à l'heure actuelle. De nombreux catalyseurs organiques (acide, bases comportant un/des atome(s) d'azote ou de phosphore) ont également démontré leur efficacité pour la ROP tout en permettant l'absence de résidus métalliques. Il est à noter que la ROP catalysée en voie cationique conduit généralement à des polymères de faibles masses molaires.

De très nombreux travaux récents se concentrent sur la ROP anionique ou pseudo-anionique (mécanismes basique, nucléophile, bifonctionnel).

En particulier, les guanidines et les amidines cycliques se distinguent de par leur facilité d'utilisation, leur très bonne efficacité catalytique (polymérisation de quelques minutes à quelques heures) et leur bon contrôle sur la polymérisation. Le TBD, de par son mécanisme de

double activation du monomère et de l'amorceur, permet de polymériser les monomères les moins réactifs sans l'ajout de co-catalyseur.

En effet, l'utilisation de catalyseur basique pour les monomères moins réactifs (autre que le lactide) n'est généralement pas suffisante pour induire la polymérisation. Il est ainsi nécessaire d'activer l'amorceur par un composé basique et le monomère par un composé électrophile.

Les thiourées et les urées sont d'excellents co-catalyseurs (de base) jouant le rôle d'électrophile. Afin d'obtenir les polymérisations les plus rapides et les mieux contrôlées, une équipe a utilisé un sel comportant soit une urée soit une thiourée protonée associée à un alcoolate. L'alcoolate, composé très réactif permet une polymérisation très rapide en quelques secondes et la thiourée va quant à elle, amener un contrôle sur la polymérisation.

La famille des NHCs a également démontré son efficacité pour la ROP et permet, en fonction des substituants des atomes d'azote, d'adapter les propriétés nucléophiles du catalyseur à chaque monomère. Il est généralement admis une concomitance des mécanismes par monomère activé et nucléophile. Il est ainsi possible, en absence d'amorceur, d'obtenir des architectures cycliques (de PLA, PCL, PVL) souvent inaccessibles avec les autres types de catalyseurs (sauf pour le lactide, très réactif avec certains catalyseurs nucléophiles comme la DBU et la spartéine).

Les phosphines et les phosphazènes mènent à des polymérisations plus lentes (de l'ordre de la journée).

Ainsi, les catalyseurs qui semblent les plus efficaces (compromis cinétique/contrôle) sont les amidines et guanidines cycliques ainsi que les NHCs. Ces catalyseurs ont ainsi été sélectionnés pour ce projet de thèse, comme nous le verrons dans les prochains chapitres.

# 3. Photopolymérisation et développement de photobases

## *3.1. Introduction*

La photopolymérisation est un procédé permettant le déclenchement de réactions de polymérisation lors de la soumission du milieu réactionnel à un rayonnement lumineux (UV c'est-à-dire < 400 nm ou proche visible).[132] Ce procédé est en plein essor depuis 25 ans (comme nous pouvons le voir sur la Figure I.26.).

*Figure I.26. Pourcentage cumulé de publications par année contenant le mot « photopolymerization » (données issues de Web of Science le 02 mai 2018- Nombre total de publications : 11 834)*

Les photopolymérisations sont amorcées généralement par la décomposition photochimique d'un composé qui va générer au sein du milieu des espèces réactives (typiquement radicalaires, acides ou basiques). Les photoamorceurs radicalaires, les photoacides ou les photobases subissent des réactions photochimiques telles que des ruptures homolytiques de liaison, des cyclisations, des isomérisations ou la libération d'une petite molécule. Les photoacides et les photobases servent souvent de catalyseurs et non d'amorceurs, contrairement au photoamorceurs radicalaires. L'efficacité d'un photoamorceur/catalyseur dépend de la quantité de lumière absorbée dans la zone spectrale utilisée mais aussi du rendement quantique des réactions photoinduites pour libérer l'espèce active.

Le terme de photopolymérisation est un terme général recouvrant deux grands concepts :[132] i) la photopolymérisation en chaîne (photoinduite) où un nombre de monomère important est

incorporé dans le polymère ii) la photoréticulation, qui correspond à l'utilisation d'un prépolymère porteur de fonctions réactives ou de monomères multifonctionnels.

Les fonctions réactives classiquement utilisées (acrylate par exemple) réagissent par voie radicalaire. En effet, 90 % des résines photosensibles industrielles utilisent des photoamorceurs radicalaires.[133] Les 10 % restants correspondent à des formulations comprenant des composés réactifs par voie cationique.

Les réactions de photopolymérisation nécessitent généralement moins d'énergie que lors d'une activation thermique et sont généralement conduites en absence de solvant, limitant ainsi le rejet de composés organiques volatiles. Ces derniers points sont particulièrement vrais pour les réactions de type radicalaire. Le déclenchement par une irradiation lumineuse de la réaction permet un contrôle spatial et un contrôle temporel de la polymérisation. Les autres stimuli extérieurs tels que le chauffage, le changement de pH, le changement de potentiel électrochimique permettent essentiellement un contrôle temporel (mais pas spatial).

De par ses avantages (rapidité, contrôle spatial et temporel), la photopolymérisation est utilisée dans de nombreux domaines tels que les revêtements, les adhésifs, les encres et la microélectronique.[134] La photopolymérisation permet également d'effectuer la stéréolithographie.[135] Cette dernière correspond à la photoréticulation couche par couche de résines photosensibles. La stéréolithographie 3D permet le prototypage de pièces « uniques » (où la fabrication d'un moule ne serait pas rentable pour les industriels) ou la fabrication de pièces complexes avec des cavités. Les résines utilisées en stéréolithographie doivent être liquides au début du processus puis devenir solides très rapidement après avoir subi une irradiation lumineuse.

Comme il a été mentionné, les photopolymérisations radicalaires sont les plus utilisées. Mais les esters et carbonates cycliques ne peuvent être polymérisés par cette voie. Ainsi nous ne développerons pas les différents types de photoamorceurs radicalaires. Nous aborderons le cas des photoamorceurs cationiques de manière non exhaustive, de par la limitation en masse obtenue en polymérisation par ouverture de cycle cationique. Nous nous attacherons par contre à décrire les différentes photobases puis les quelques exemples de photopolymérisation par ouverture de cycle d'esters et de carbonates rapportés.

### *3.2. Photoacides et photopolymérisation cationique*

La photopolymérisation cationique procède généralement par la libération de protons dans le milieu lors de la décomposition photochimique d'un composé. De ce fait, elle est connue pour ne pas subir d'inhibition au dioxygène car les espèces générées ne réagissent pas avec $O_2$.

Contrairement à la photopolymérisation radicalaire qui génère des radicaux instables (durée de vie typiquement inférieure à la seconde), elle possède donc une propriété de « dark curing » signifiant qu'une fois amorcée, la polymérisation continue même en absence d'irradiation.[136]

Les principaux composés pouvant amorcer la photopolymérisation cationique sont basés sur des sels d'onium (iodonium et sulfonium). Ces sels sont composés d'un cation organique et d'un anion inorganique. La nature de l'anion et sa stabilité déterminent la force de l'acide formé. Au contraire, la nature du cation est à l'origine des propriétés d'absorption du rayonnement lumineux et du rendement quantique. Le mécanisme de décomposition sous UV (Figure I.27) fait intervenir une rupture homolytique entre le métal et un groupement aromatique. Le radical aryle ou le cation radical aryliodionium formés sont très réactifs et vont alors réagir avec des impuretés, le solvant ou encore le monomère, pour libérer des protons dans le milieu réactionel.[137] Ces protons pourront alors réagir avec le monomère ou l'amorceur pour amorcer la polymérisation cationique.

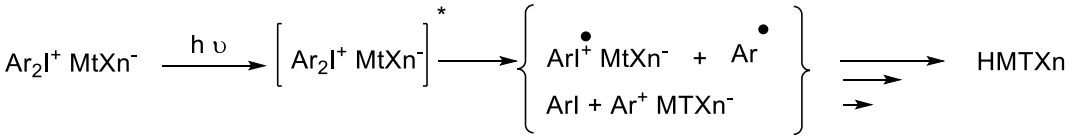



*Figure I.27. Mécanisme général de photodécomposition des sels de diaryliodonium*

Une revue rassemble les différents monomères polymérisables en voie photocationique.[136] De nombreux exemples de polymérisation par ouverture de cycle sont rapportés (époxydes, lactones, oxétanes) mais également la polymérisation d'éthers vinyliques. Nous reviendrons en particulier sur les photopolymérisations par ouverture de cycles d'esters et de carbonates au moyen de photogénérateurs d'acides en paragraphe 3.4.

### 3.3. Photobases et photopolymérisation anionique

Tout comme la photopolymérisation cationique, les photopolymérisations utilisant des générateurs de base (PBGs) continuent après l'arrêt de l'irradiation UV du fait de la génération dans le milieu d'espèces relativement stables. Les photopolymérisations anioniques sont cependant sensibles à l'humidité (composés protiques) ce qui présente d'autres inconvénients pour leur mise en œuvre.

Le développement des photobases (PBG) est récent et de ce fait, il existe très peu de matériaux commerciaux d'UV curing polymérisés par voie anionique. En effet, les photobases

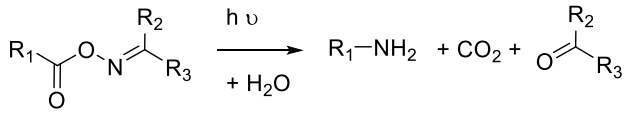
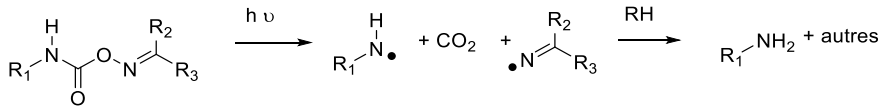
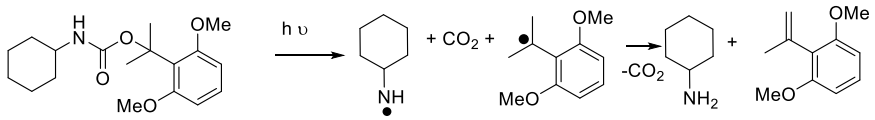
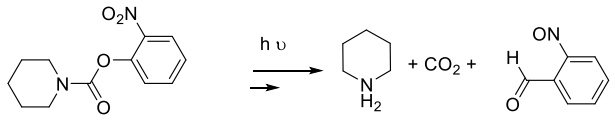
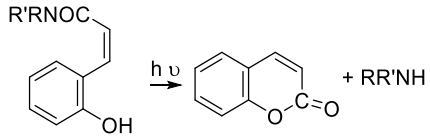
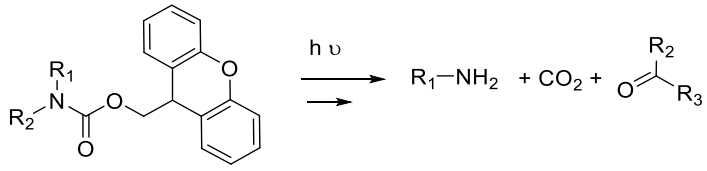
sont les composés photochimiques les moins présents dans la littérature, même s'il existe des brevets décrivant leur utilisation. Le premier exemple de PBG date de 1987 et est basé sur des complexes organométalliques de cobalt libérant des amines.[138] Depuis, de nombreux exemples de PBGs libérant des amines primaires ou secondaires[138] ont été rapportés, qui sont basées sur des composés non-ioniques.[138] Ce n'est que dans un second temps que des PBGs libérant des amines tertiaires, principalement basés sur une structure ionique, ont été décrits.[138] Dans un troisième temps, des photobases capables de libérer des superbases de type amidines et guanidines cycliques ont été développées.[139,140] Ces dernières peuvent être très intéressantes pour la photoROP des esters et carbonates cycliques du fait de leur activité catalytique (paragraphe 2.5.5).

### *3.3.1. PBGs libérant des amines primaires ou secondaires*

Dès la fin des années 80 des photobases ont été rapportées dans la littérature.[132,138,141] Dans ces travaux, seules des amines primaires ou secondaires ont pu être générées. Les systèmes sont basés sur des molécules neutres comportant une partie chromophore et une fonction de type acyloxime. Le Tableau I.8 regroupe les PBGs neutres générant des amines primaires et secondaires.

La fonction acyloxime a été la première utilisée pour la synthèse de PBG. Les PBGs rapportés un peu plus tard sont basés sur la fonction carbamate (uréthane) associée à des groupements labiles (BOC-carbamates, NBOC-carbamates, FMOC carbamates). Les mécanismes de génération sont généralement connus mais de nombreux sous-produits peuvent exister du fait de la présence de radicaux et des différentes recombinaisons possibles. Cependant, la majorité des PBGs libèrent du $CO_2$ lors de leur photodégradation. Ceci peut poser des problèmes de bullage lors de la synthèse des matériaux par photopolymérisation, ou encore inhiber certaines amines libérées[142], ces dernières pouvant réagir avec le $CO_2$ pour former des sels carbamates $RR'NC(O)O^-,RR'NH_2^+$ (ou des sels bicarbonates en présence d'eau : $RR'NH_2^+,HCO_3^-$). Pour remédier à cela, l'utilisation de la coumarine comme groupement chromophore peut être une solution. Celle-ci va en effet cycliser sous irradiation lumineuse et permettre la libération d'amines secondaires sans libération de $CO_2$.[123]

*Tableau I.8. Principaux PBGs développés avant 2000 libérant des amines primaires ou secondaires*

| PBG et libération de bases sous UV | Amines libérées | Année |
|---|---|---|
|  **O-acyloximes** | Amines primaires | 1988[143] |
|  **O-carbamoyloximes** | | 1998[144] |
|  **BOC-carbamates** | Amines primaires ou secondaires | 1990[145] |
|  **NBOC-carbamates** | | |
|  **amine-coumarine** | Amines primaires ou secondaires | 1997 [146–148] |
|  **FMOC-carbamates** | Amines primaires ou secondaires | 2000[149] |

Une photobase libérant de la cyclohexylamine (basée sur les NBOC-carbamate) a été utilisée pour photo-amorcer la ROP de N-carboxyanhydrides en 2016 par Heise *et al.* (Figure I.28).[150]

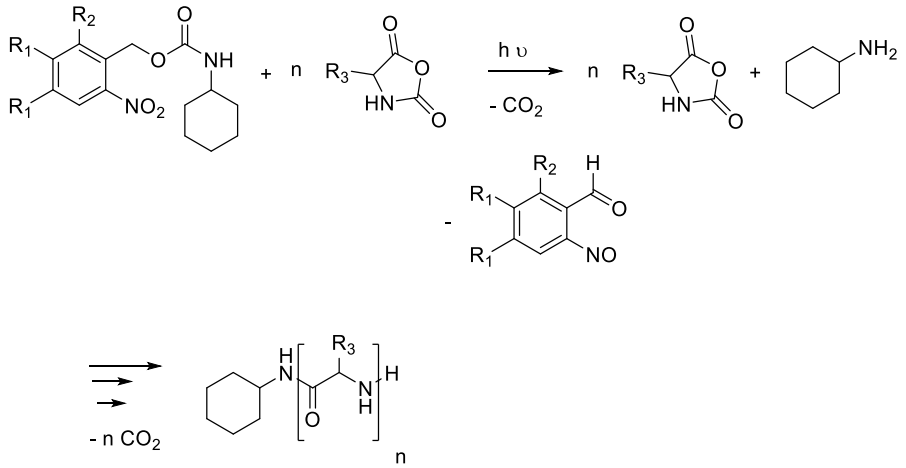



*Figure I.28. ROP des N-carboxyanhydrides photoamorcée par une photobase libérant de la cyclohexylamine* [150]

Puis récemment de nouveaux exemples de photopolymérisation des *N*-carboxyanhydrides ont été rapportés avec d'autres amines primaires[151,152] (pouvant même être accrochées sur de la silice[153]). Cependant, les amines primaires et secondaires générées ne sont pas assez fortes pour catalyser la ROP des esters cycliques, ainsi nous ne détaillerons pas plus leur utilisation.

### *3.3.2. PBGs libérant des amines tertiaires*

La synthèse de PBGs neutres générant des amines tertiaires est plus compliquée car l'introduction d'un groupement clivable rend l'amine quartenaire. Ainsi, les premiers composés permettant la génération d'amine tertiaires sous irradiation UV sont rapportés à la fin des années 90 sous la forme de sels d'ammonium avec des contre-anions borate ou iode. Les sels avec le borate en contre-anion ont particulièrement été développés par Necker *et al.*.[154] Sous irradiation, le borate effectue un échange d'électron avec le chromophore (alors dans un état triplet), puis la liaison CN va se rompre de manière homolytique (Figure I.29). Le choix du contre-anion est primordial pour augmenter le rendement quantique. Le tétraphénylborate s'est ainsi montré plus efficace que le butyltriphényl borate.[155]

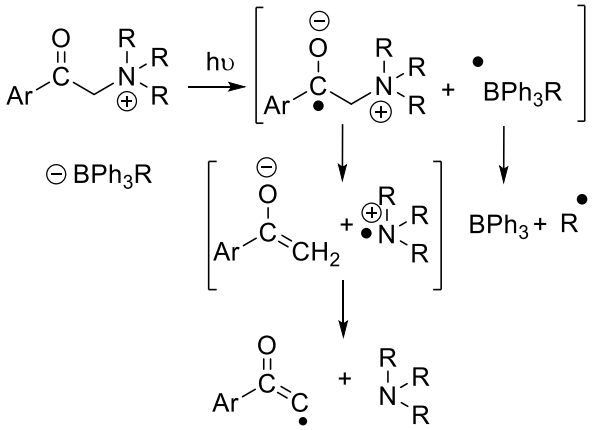



*Figure I.29. Génération d'amine tertiaire sous UV à partir de sel de borate d'ammonium*[138]

Dans un second temps des sels d'ammonium ont été créés en liant directement l'amine à des groupements benzhydryle ou fluorenyle (Figure I.30).[156] Ici, le contre-anion n'influe pas sur les rendements quantiques. Les auteurs concluent à une rupture homolytique libérant simultanément l'amine et un carbocation. La triéthylamine ($Et_3N$), la quinuclidine, et la DABCO ont pu être libérées avec ces systèmes. On rappelle que ces dernières (formes pures) ont démontré une activité catalytique pour la ROP du L-LA seulement en présence de co-catalyseur de type urée/thiourée.[82]

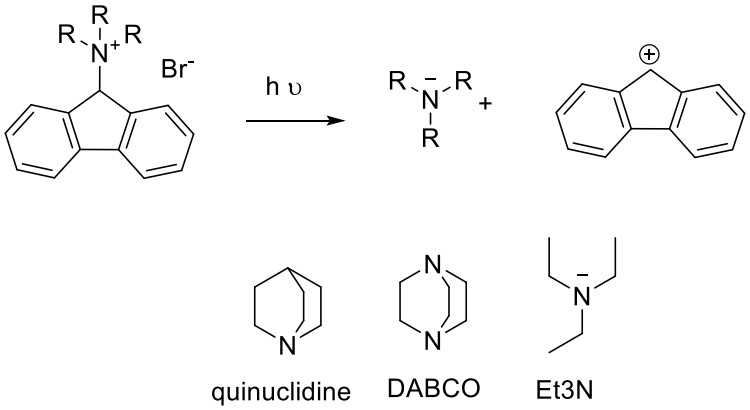


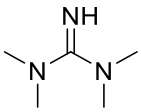
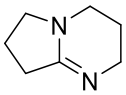
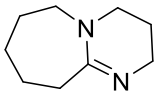
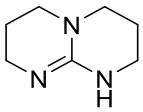

*Figure I.30. Génération d'amines tertiaires à partir de sels d'ammonium utilisant un fluorenyle*

### 3.3.3. PBGs libérant des superbases

Au cours des dix dernières années des équipes se sont attachées au développement de photobases libérant des superbases (guanidines et amidines bicycliques ainsi que la tétraméthylguanidine) afin d'étendre l'utilisation de la photopolymérisation anionique (moins développée que la photopolymérisation cationique). Les superbases ont un pKa plus élevé (Tableau I.9) du fait de la conjugaison d'une imine avec une (amidine) ou deux amines

(guanidine). Le développement de PBGs avec des pKas plus élevés permet d'étendre la photopolymérisation à d'autres monomères tels que les esters et carbonates cycliques.

*Tableau I.9. Comparaison des pKas de superbases versus la triméthylamine*

| | **Triméthylamine** | **TMG** | **DBN** | **DBU** | **TBD** |
|---|---|---|---|---|---|
| | |  |  |  |  |
| **pKa$^{eau}$** | 9,8[58] | 13,6[58] | 12,7[92] | 11,9[92] | 14,5[92] |
| **pKa$^{ACN}$** | | 23,3[92] | 23,8[92] | 24,3[92] | 26,5[92] |

Des PBGs libérant des guanidines et des amidines ont été développés par plusieurs équipes[139,141,157–161] par protonation de la base (la rendant inactive en tant que catalyseur). Le contre-anion a été judicieusement choisi afin qu'il soit sensible au UV, et qu'il puisse arracher l'atome d'hydrogène lors de sa photodégradation (Figure I.31).

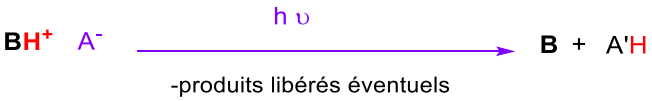



*Figure I.31. Principe de libération d'une superbase sous UV à partir de sels de superbases par abstraction du proton par le produit de photodégradation du contre-anion*

Les contre-anions employés peuvent être classés en deux grandes familles: i) ceux basés sur le tétraphénylborate (A1) et ii) ceux qui peuvent subir une réaction de photodécarboxylation (A2-A6) (Figure I.32).

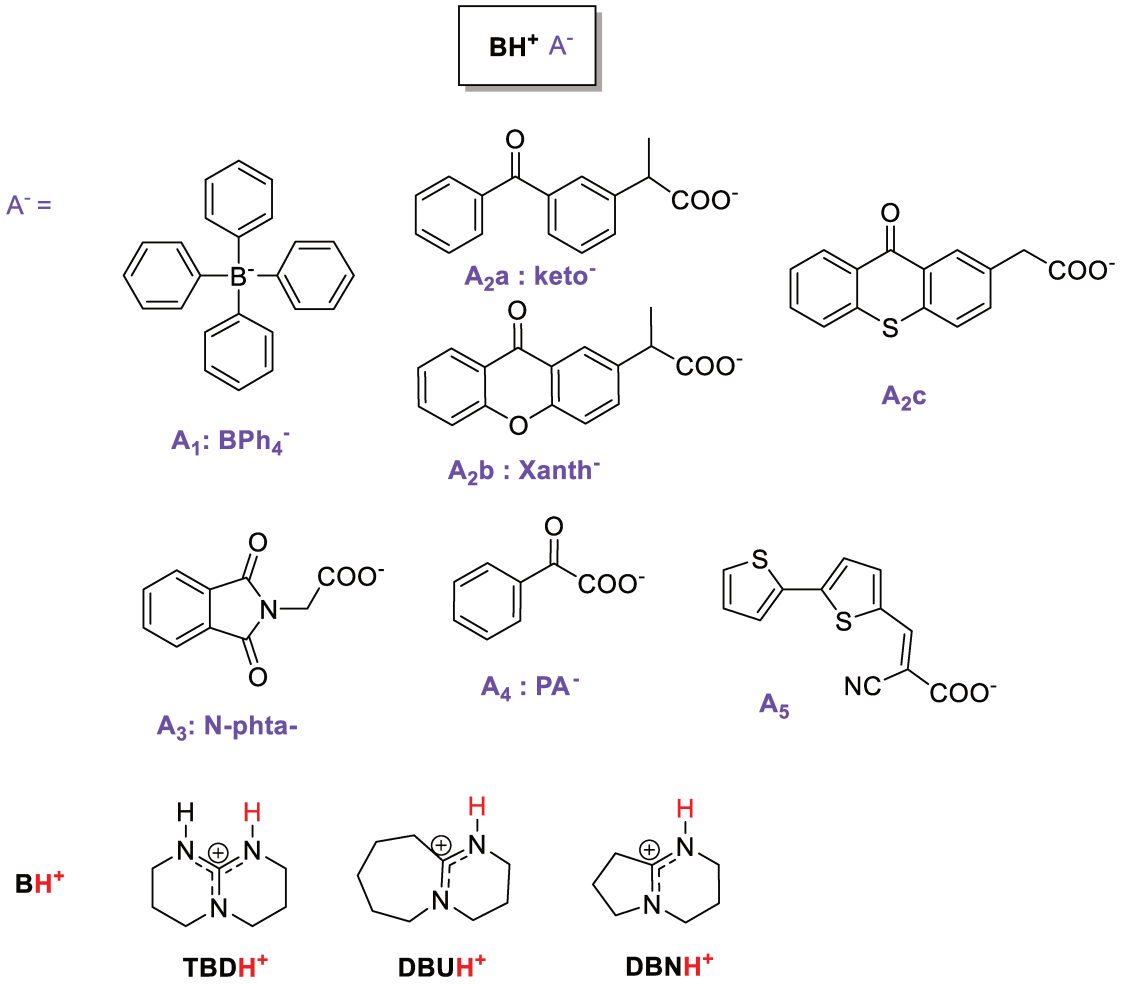



*Figure I.32. Panels de PBGs sous forme de sels pouvant libérer des superbases*

La photodégradation du tétraphénylborate de sodium est connue depuis longtemps[162,163] et permet d'arracher un hydrogène dans un milieu désoxygéné selon le mécanisme décrit Schéma I.15.

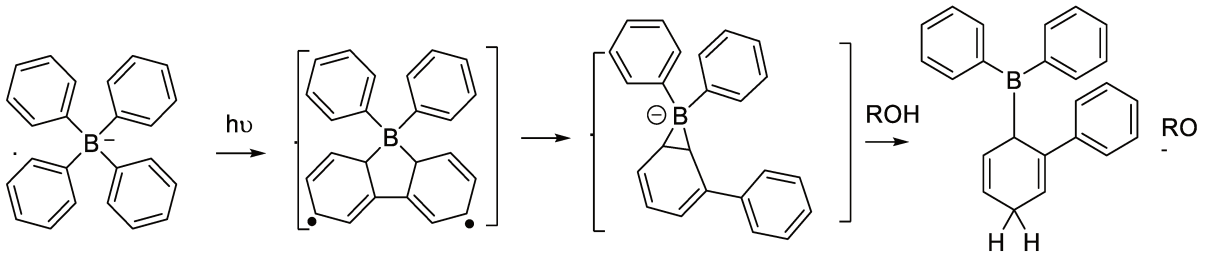



*Schéma I.15. Mécanisme de photodégradation du sodium tétraphénylborate dans un solvant désoxygéné en présence d'un donneur d'hydrogène [163]*

La photodécarboxylation de carboxylates conduit à l'abstraction d'un hydrogène. Ce phénomène photo-induit est irréversible augmentant ainsi l'efficacité de libération de la base.[164] Le kétoprofène (A2a) est un anti inflammatoire non stéroïdien. Il est souvent introduit sous la forme basique dans les médicaments afin de permettre sa solubilité dans l'eau. Son pKa étant de 4,7, il reste sous forme basique dans les milieux physiologiques. Sa photodécarboxylation a été particulièrement étudiée du fait de son usage médicinal. La perte du $CO_2$ conduit à la formation d'un carbanion ayant une forme mésomère biradicalaire qui peut arracher un hydrogène par voie anionique (Schéma I.16).

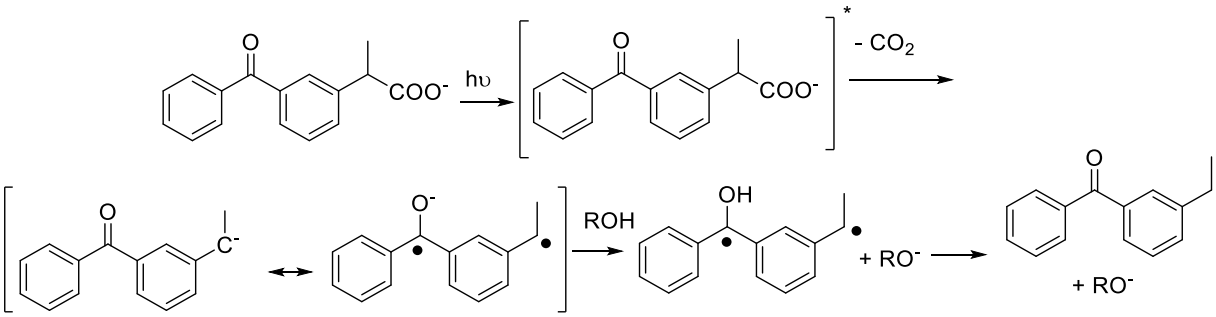



*Schéma I.16. Mécanisme de photodécarboxylation du kétoprofènate (forme basique) en présence d'un donneur d'hydrogène [165]*

Borsarelli[165] en utilisant la technique de spectroscopie opto-acoustique induite par laser ($\lambda$ = 355 nm) dans l'eau dans une gamme de pH de 6 à 11 a prouvé la décarboxylation rapide du kétoprofène ainsi que la reprotonation du biradical par le solvant (Schéma I.16) avec un rendement quantique de 0,75.

Sun *et al.* rapportent les premiers PBGs basés sur le tétraphénylborate en 2008, puis Arimitsu *et al.* mettent en évidence l'efficacité des PBGs basés sur le ketoprofène en 2009. Les autres contre-anions développés depuis sont basés sur le même principe de photodécarboxylation avec comme objectif d'être sensibles à des longueurs d'onde d'utilisation de plus en plus proche du visible. Pour cela des hétéroatomes sont introduits sur le motif ketoprofène (A2b, A2c, Figure I.32.), mais d'autres contre-anions peuvent également être utilisés (A3, A4 et A5).

Pour prouver l'efficacité des sels et la génération d'une base après irradiation UV, les auteurs utilisent généralement une méthode qualitative avec du rouge de phénol. Après irradiation des PBGs, généralement dans l'acétonitrile, du rouge de phénol est ajouté (en solution soit dans

l'eau soit dans le méthanol). Si le rouge de phénol est déprotoné par la base, une bande d'absorption à 550 nm apparait qui donne une couleur rouge à la solution.

Pour les PBGs avec un contre-anion carboxylate, un test pour détecter la libération de $CO_2$ après irradiation peut également être mis en place. Il consiste à connecter une bouteille contenant la solution irradiée à une bouteille contenant du $Na_2CO_3$ dans de l'eau en présence de phénolphtaléine. Au début du test, la solution aqueuse est rose correspondant à pH > 8, si du $CO_2$ est libéré, celui-ci va acidifier le milieu (par formation de l'acide carbonique) et la solution deviendra incolore.

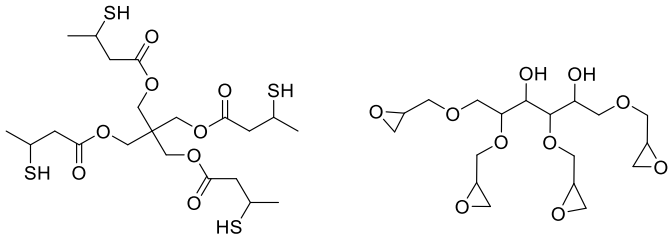
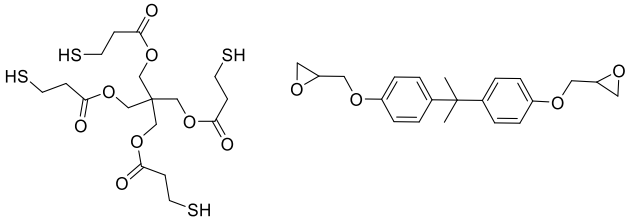
Les synthèses de ces PBGs sont relativement simples. Dans le cas des PBGs à base de carboxylate, il suffit de mélanger la base (B) et l'acide carboxylique ($RCO_2H$). Ce dernier va ainsi protoner la base pour former le sel ($RCO_2^-$,$BH^+$) (réaction quantitative). Les acides carboxyliques utilisés sont majoritairement disponibles commercialement même si les prix peuvent être un frein à leur utilisation (Tableau I.10). Dans certains cas, il peut être plus avantageux de les synthétiser.

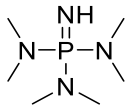
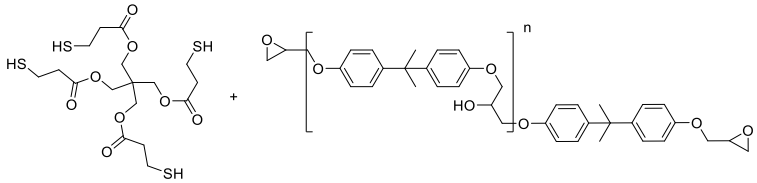
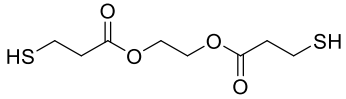
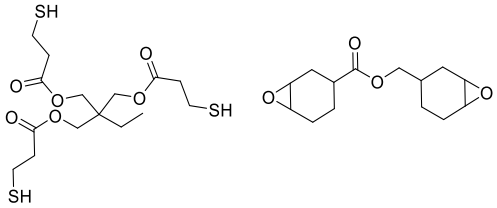
*Tableau I.10. Prix des contre-anions utilisés pour la génération de superbases $BH^+.A^-$*

| | **Prix extrapolé €/kg** | **Fournisseur** |
|---|---|---|
| **A1** | 5 000 | Sigma Aldrich |
| **A2aH** | 2 100 | TCI Chemical |
| **A2bH** | 187 000 | TCI Chemical |
| **A3H** | 350 | TCI Chemical |
| **A4H** | 3 000 | Sigma Aldrich |

Pour les PBGs à base de tétraphénylborate (A1) il est nécessaire d'acidifier le milieu par ajout de HCl afin de protoner la superbase. Puis, par l'ajout de $NaBPh_4$, un échange d'anion a lieu entre $Cl^-$ et $BPh_4^-$.

Les photobases ont été classiquement utilisées pour la réticulation d'époxy et de thiol amorcée par la déprotonation du thiol par la photobase. Il est difficile de comparer ces systèmes car les conditions opératoires utilisées ne sont pas les mêmes (nature des monomères, formulation utilisée, longueur d'onde, énergie d'irradiation). Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques des PBGs ainsi que les résultats obtenus en photopolymérisation.

| Bases générées | $A^-$ | Rendement quantique | Plage d'absorption (nm) | Photopolymérisation | Réf |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **ROP d'un ester cyclique** | |
| TBD | A1 | $\Phi_{254} = 0{,}18^{a}$ | 100-280 | ε-CL en masse [ε-CL]/[$TBDH^+.BPh_4^-$]/[1-hexanol] = 100/1/1<br>5 min irradiation à 254 nm puis 8 h à 60 °C | 139 |
| | | | | **Epoxy thiol** | |
| TBD DBN<br>DBU CyA | A2a<br>A2b | $\Phi_{365}^{(A2a)} = 0{,}75^{b}$<br>$\Phi_{365}^{(A2b)} = 0{,}38^{a}$<br>(déterminé dans un film polystyrène) | < 300 pour A2a<br>< 300 et 310 – 370 pour A2b |  <br>PBG : 10 % massique par rapport à la formulation<br>Pas de conversion indiquée. Seulement la dureté du film après irradiation à 365 nm (10 $J.cm^{-2}$) | 157 |
| | | | | **Epoxy Thiol** | |
| DBU TBD<br>CyA | A2c | | < 300<br>+ 330 – 400 |  <br>Composition : 50 $\%_{mol}$ thiol/50 $\%_{mol}$ époxy + 2 $\%_{mol}$ du PBG.<br>Conversion en 15 min : 82 % (des époxys et des thiols) avec TBD, après irradiation à 365 nm (20 $J.cm^{-2}$) | 159 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| TBD CyA  | A3 | $\Phi_{254}$ = 0,20 [a] (déterminé dans un film poly (méthyl méthacrylate) | < 250 + 330 – 400 | **Epoxy thiol**  Composition : 50%$_{mol}$ thiol/50%$_{mol}$ époxy + 20 %$_{mol}$ du PBG Pas de conversion indiquée. Seulement la dureté du film après irradiation à 365 nm (10 J.cm$^{-2}$) | 158 |
| DBN DBU CyA TMG DABCO | A4 | $\Phi_{366}$= 0,72 [b] | 360-480 |  **Epoxy Thiol** + Epalloy 500 Composition : 50 %$_{mol}$ thiol/50 %$_{mol}$ époxy + 8 %$_{mol}$ du PBG (par rapport à la formulation) Conversion : 82 % (des époxys et des thiols) avec tous les PBGs après irradiation à 254 nm (460 J.cm$^{-2}$) | 160 |
| DBU TBD | A5 | | 350-450 |  **Epoxy Thiol** Composition : 51 %$_m$ thiol/49 %$_m$ époxy + 6%$_m$ du PBG (par rapport à la formulation) Irradiation 385 nm pendant 90 min (2700 J.cm$^{-2}$) pour 65 % de conversion (PBG libérant DBU) | 161 |

[a] déterminé pour le PBG [b] déterminé pour A$^-$

En parallèle de ces systèmes ioniques, Dietliker *et al.* se sont intéressés à des PBGs sous une forme neutre libérant de la DBU ou de la DBN (Schéma I.17).[140,166] Pour cela, ils ont introduits un groupement chromophore benzyle sur l'azote et réduit la double liaison.

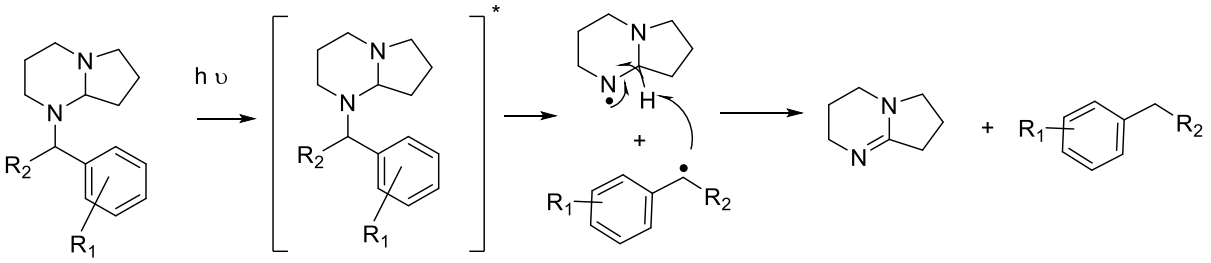



*Schéma I.17. Génération de DBU à partir de DBU-benzylé*

Sous irradiation UV, la liaison C-N se rompt de manière homolytique, puis la double liaison est reformée par un transfert de proton ce qui permet la formation de l'amidine.

Selon les auteurs, les systèmes développés précédemment, basés sur les carboxylates, ont un problème de stabilité dans le temps de par la présence d'amines libres du à l'équilibre $AmineH^+$-$COO^-$ / Amine-COOH, limitant ainsi la durée de vie des résines formulées.

Les DBN et DBU porteurs de benzyle sont des composés non-ioniques ce qui est également un avantage pour une meilleure solubilité dans les formulations.

Le tétraméthylguanidine est un cas particulier. En effet, le squelette de la molécule étant acyclique, l'imine est présente sous la forme NH. Deux types de protection peuvent être envisagés (Schéma I.18) i) la protonation comme dans le cas du TBD[160] ou ii) l'incorporation d'un groupement clivable.[167,168]

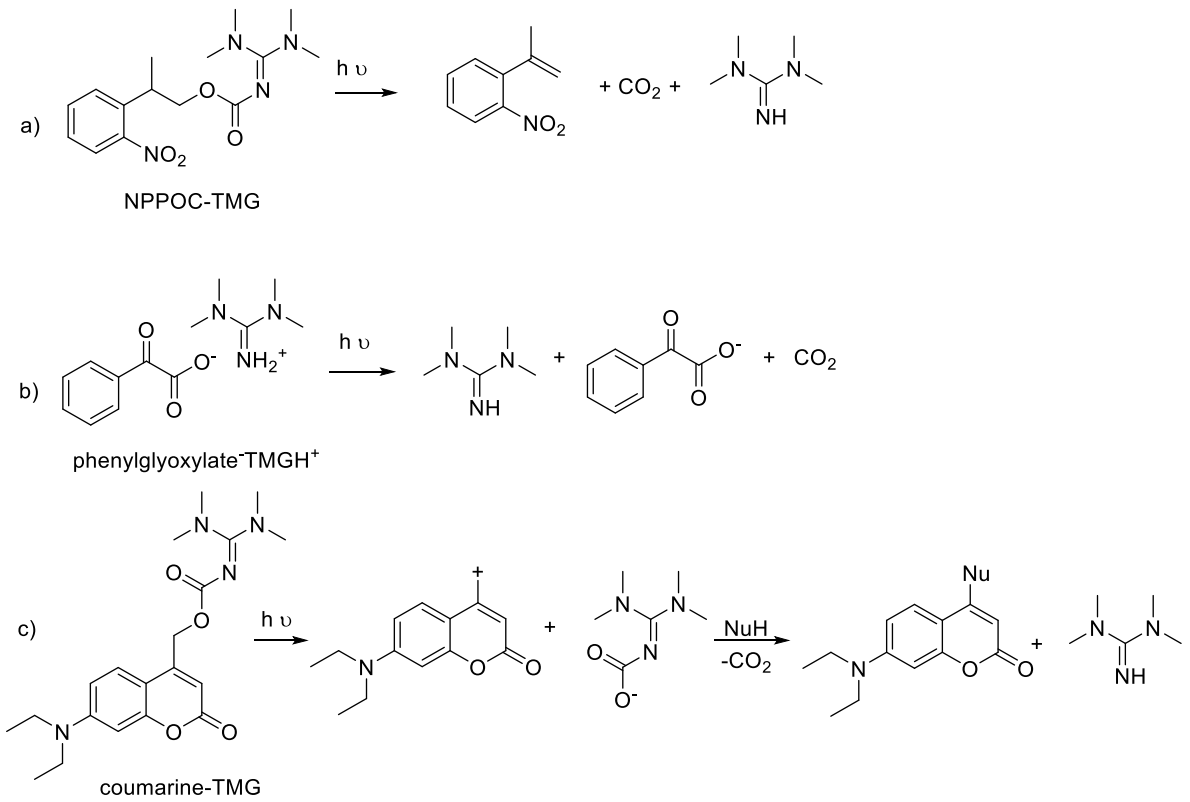



*Schéma I.18. PBGs générant la superbase TMG*

Des réactions classiques époxy-thiol ont pu être catalysées par le phénylglyoxylate.TMGH$^{+}$[160], alors que Bowman *et al.* se sont davantage intéressés à la réaction de thio-Michael avec les composés NPPOC-TMG et coumarine-TMG. [115,116]

## *3.4. Les photopolymérisations par ouverture de cycles (PhotoROP) d'esters et carbonates cycliques*

Nous nous attacherons à décrire ici les ROP d'esters cycliques photodéclenchées ou photorégulées par la lumière. La polymérisation est considérée photodéclenchée lorsque le catalyseur est libéré dans le milieu par une réaction photochimique non réversible. Des générateurs de base précédemment décrits dans le paragraphe 3.3 sont utilisés. Au contraire, une ROP photorégulée pourra avoir des cinétiques de polymérisation ajustées dans le temps grâce à des réactions photochimiques réversibles. L'irradiation peut par exemple engendrer une cyclisation réversible. Des photopolymérisations cationiques et anioniques seront décrites ici.

### 3.4.1. Les photoROP d'esters cycliques et carbonates photodéclenchées

Très peu de polymérisations par ouverture de cycle (outre les époxydes) photodéclenchées ont été rapportées[139,169–171] bien que l'on observe une accélération des publications dans ce domaine au cours de ces dernières années, démontrant l'intérêt de ce système.

En 2008, Sun *et al.* ont utilisé le système $TBDH^+.BPH_4^-$ (également développé par la même équipe) en présence d'alcool pour la ROP de l'ε-CL en masse avec [ε-CL]/[$TBDH^+.BPH_4$]/[1-hexanol] = 100/1/1. Le système a été irradié pendant 5 min à 254 nm puis soumis à une température de 60 °C afin que la polymérisation se déroule. La conversion atteinte était de 70 % après 8 h, et la masse molaire de la PCL déterminée par SEC était de 16 500 $g.mol^{-1}$. Une réaction de contrôle a aussi été conduite en remplaçant la photobase par $NaBPh_4$, afin d'éliminer un quelconque rôle du contre-anion dans le mécanisme de polymérisation. Aucune conversion n'a été détectée après irradiation ce qui confirme la nécessité du TBD.

Très récemment, Dove *et al.* ont appliqué une photobase, décrite précédemment, pour libérer la TMG et permettre la catalyse de la ROP en solution du lactide, et de la δ-VL.[170] La photobase possède un groupement protecteur NPOC qui va induire un clivage de la liaison N-(C=O) et ainsi la libération de la tétraméthylguanidine (TMG) (Schéma I.18, a). Cette dernière n'avait jamais été utilisée en tant que catalyseur de la ROP des esters cycliques (seulement pour les *N*-carboxyanhydrides). Les auteurs ont donc premièrement démontré l'efficacité de la TMG pour la ROP du lactide en solution en présence d'alcool benzylique. Les cinétiques de polymérisation ne sont pas aussi rapides qu'avec le TBD, mais plutôt similaires à celles obtenues avec la DBU. De plus, pour la ROP de la δ-VL, une thiourée est nécessaire pour agir en tant que co-catalyseur activant le monomère. Dans un second temps, une solution de L-LA dans le $CDCl_3$ avec un rapport de [L-LA]/[NPPOC-TMG]/[BzOH] = 100/1/2 a été irradiée pendant 15 min à 320-400 nm. Un taux de conversion de 90 % a ainsi été atteint après 3 h à température ambiante (un peu plus lent qu'avec la TMG pure, puisque 2 h sont nécessaires pour atteindre la même conversion avec les mêmes rapports). Un PLA de 9,9 $kg.mol^{-1}$ avec une dispersité faible de 1,05 a pu être obtenu. Le bout de chaîne O-benzyle a également été confirmé par MALDI-TOF ms.

Les exemples ci-dessus utilisent des photobases, mais des photoacides se sont également montrés capables de catalyser la ROP des esters.

A notre connaissance, le premier exemple de photopolymérisation d'ester cyclique date de 1990.[171] Rozenberg s'est intéressé aux sels d'onium (sels d'ammonium et sels de phosphonium)

afin de déclencher la ROP cationique (en absence d'amorceur) de l'ε-CL. Les acides de Lewis peuvent être générés sous irradiation UV et/ou en chauffant. Une lampe irradiant entre 300 et 360 nm a été utilisée et le milieu réactionnel chauffé à 140 °C. Il est ainsi difficile d'évaluer l'influence de chaque type d'activation. Des polymères avec des masses molaires relativement faibles $M_n$ < 5 000 g.mol$^{-1}$ et des dispersités élevées 2,5 < *Đ* < 4 ont été obtenus, sans accord avec la masse théorique.

Avant d'employer des photobases, Dove *et al.* se sont intéressés à la photoROP de l'ε-CL, la δ-VL et du TMC catalysée par des sels de triarylsulfonium hexaflurophosphate (Figure I.33) en solution dans le carbonate de propylène (17 mol.L$^{-1}$) en présence d'alcool benzylique.[169] Les milieux réactionnels ont été irradiés à 365 nm pendant des durées relativement longues. Par exemple pour [δ-VL]/[triarylsulfonium hexaflurophosphate]/[BzOH] = 100/0,33/1, 1h30 d'irradiation suivis de 2 h de polymérisation ont été nécessaires pour atteindre 70 % de conversion en monomère. De plus, la présence d'un épaulement lors des analyses SEC pour des conversions supérieures à 50 % suggère la présence de réactions de transestérification, malgré l'obtention de polymères avec une dispersité faible de 1,10. Le degré de polymérisation de 157 du polymère final, déterminée par RMN, s'est révélé plus élevé qu'attendu. La photopolymérisation du L-LA ne s'est pas avérée efficace avec ce système cationique.

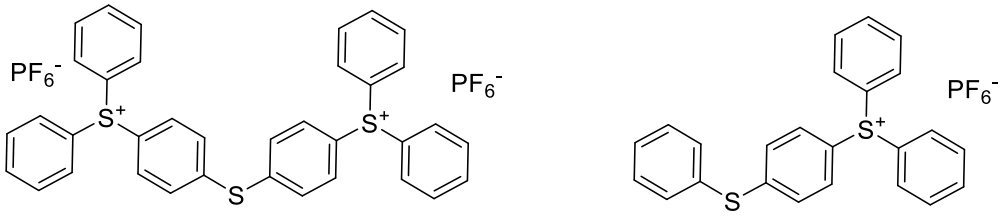



*Figure I.33. Sels de triarylsulfonium hexaflurophosphate libérant un acide après irradiation UV.*

Par ailleurs, des groupes se sont attachés à copolymériser des époxydes avec des lactones (ε-CL[172], ou des cycles à 5[173,174]) afin d'éviter un trop fort retrait des résines époxydes en utilisant la photopolymérisation cationique. Ces systèmes ne menant pas à des poly(esters) aliphatiques ils ne seront pas détaillés ici.

### 3.4.2. *Les photoROP d'esters cycliques photo régulées*

Les systèmes catalytiques permettant de réguler la ROP à l'aide de la lumière utilisent souvent des réactions réversibles de cyclisation ou d'isomérisation sous UV.

On peut noter un premier essai de photoROP régulée par la lumière en 2009. Premièrement Harada *et al.* se sont intéressés à la polymérisation en masse de lactones en présence de cyclodextrine sans l'ajout d'un co-catalyseur ou co-amorceur.[175] Le mécanisme fait intervenir une reconnaissance entre le monomère et la cavité de la molécule cage. Les auteurs ont alors décidé de bloquer l'entrée de la cavité par un groupement photosensible afin de pouvoir réguler la polymérisation grâce à la lumière (Figure I.34).[176] Un groupement cinnamoyl a été lié par une liaison covalente à la cyclodextrine. L'irradiation dans le domaine de l'UV entraine une photoisomérisation de ce groupement qui vient alors se positionner à l'entrée de la cyclodextrine bloquant ainsi l'accès au monomère. Les auteurs n'ont pas irradié le milieu *in situ* mais ont utilisé des cyclodextrines porteuses de groupement cinnamoyl trans ou cis au préalable. Pour la ROP de la δ-VL, à 100 °C après 24 h de réaction, 82 % de conversion ont été obtenus pour la forme trans contre seulement 12 % en présence de la molécule cis.

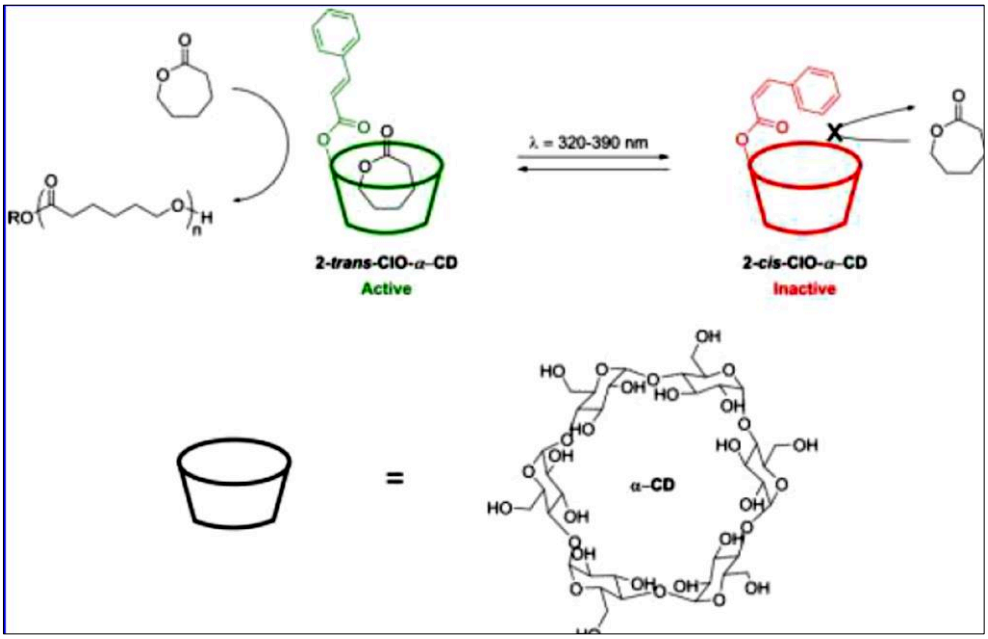



*Figure I.34. ROP « switchable » de la δ-VL via l'utilisation d'un groupement cinnamoyl sur la α-cyclodextrine d'après*[177]

Basé sur un principe de cyclisation sous UV, un NHC switchable « interrupteur » sous UV a été développé par Bielawski en 2013.[178] Sous UV, la cyclisation rend le carbène beaucoup moins riche en électron et ainsi moins actif en tant que catalyseur de la ROP (Schéma I.19). Le sel d'imidazolium est déprotoné par l'ajout de 0,95 éq de NaHMDS dans du benzène. Après filtration, la solution est séparée en deux parties. Une partie est gardée à l'abri de la lumière tandis que l'autre partie est soumise à 1 h d'irradiation à 313 nm. Par la suite, dans chaque expérience, de l'ε-CL ainsi que de l'alcool benzylique sont ajoutés. Les conditions de réaction correspondent à [ε-CL]/[NHC]/[alcool benzylique] = 100/3/1. Après 1 h de réaction, 95 % de conversion sont obtenus pour l'expérience sans UV contre seulement 5 % pour le milieu qui avait subi l'irradiation. Des résultats similaires ont été obtenus avec la δ-VL. Des expériences de cycle « on/off » ont pu être menées montrant que les polymérisations n'étaient pas stoppées à 100 %. Une décomposition de 13 % du catalyseur a aussi été démontrée lors de chaque cycle.

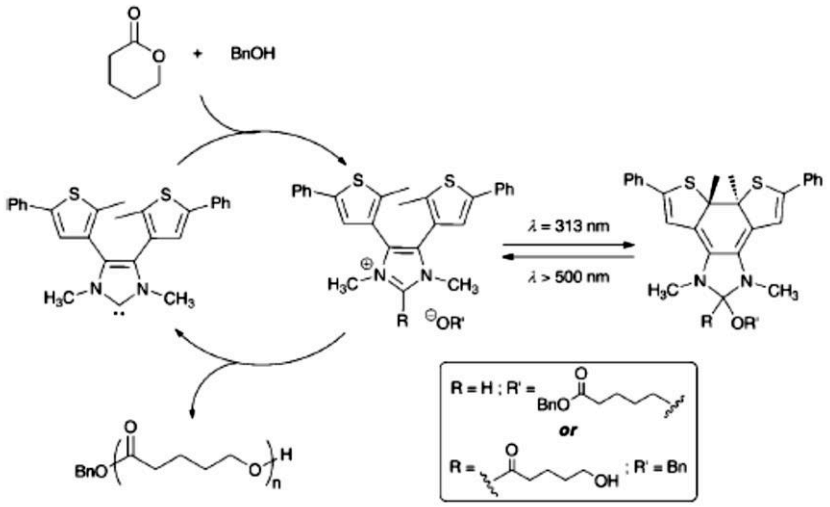



*Schéma I.19. ROP de la δ-VL photorégulée à l'aide d'un NHC switchable d'après[178]*

En 2016 Boyer *et al.* ont réemployé un composé basé sur le merocyanine, connu pour cycliser sous rayonnement visible et libérer un proton, pour la photoROP de la δ-VL et de l'ε-CL (mécanisme cationique).[179]

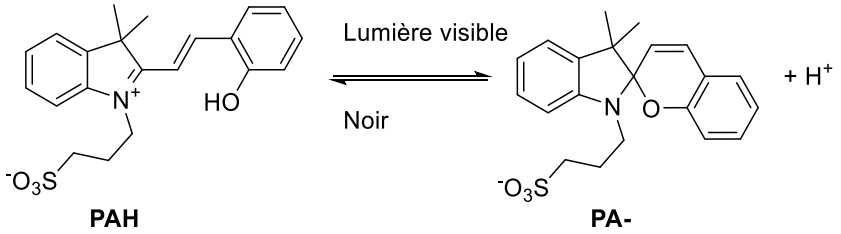



*Schéma I.20. Photoacide libérant un proton acide par cyclisation, utilisé pour la ROP de la δ-VL et de l'ε-CL*

Au vu de l'équilibre de la réaction (Schéma I.20), les polymérisations ont dans un premier temps été conduites sous irradiation continue. Le carbonate de propylène a également été utilisé comme diluant. Après 22 h de polymérisation avec un rapport [δ-VL]/[PAH]/[alcool benzylique] = 100/0,25/1, 70 % de conversion ont été atteints alors que dans les mêmes conditions, seulement 54 % de conversion ont été obtenus en 48 h pour l'ε-CL. Les auteurs ont également pu prouver que la polymérisation était vivante. D'autre part, les auteurs ont observé un ralentissement de la polymérisation lors de l'arrêt de l'irradiation lumineuse, la cinétique de polymérisation ne s'arrêtant pas instantanément (Figure I.35). Ceci est expliqué par une reprotonation lente de PA- conduisant à un arrêt différé de la polymérisation. Ce système est un cas particulier de la photopolymérisation cationique et ne présente pas de propriété de « dark curing ».

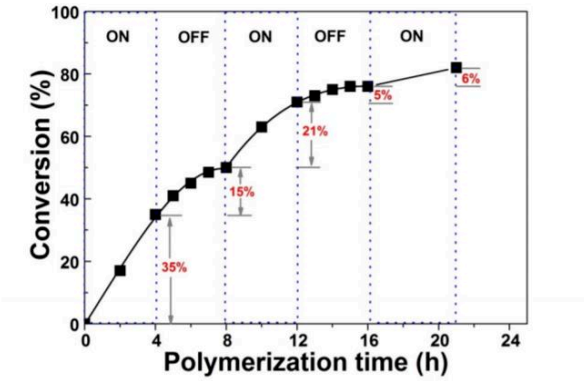



*Figure I.35. Evolution de la conversion de la [δ-VL]/[PAH]/[alcool benzylique] = 100/0,5/1 suite à des périodes d'irradiation à 460 nm suivies de la mise à l'obscurité de l'échantillon d'après[180]*

Plus récemment, en 2016, Dai *et al.* ont introduit un groupement azobenzène sur une thiourée (Figure I.36,a).[181] Les azobenzènes sont bien connus pour leur photo-isomérisation sous UV. Avec une longueur d'onde d'irradiation inférieure à 400 nm la forme cis est prédominante. La thiourée utilisée contient également un groupement $NO_2$ sur le benzène qui, lorsque

l'azobenzène est sous forme cis, peut interagir avec la thiourée par liaison hydrogène. Le site de la thiourée est alors beaucoup moins accessible pour activer les fonctions carbonyle des monomères (par exemple le lactide). La cinétique de polymérisation est une nouvelle fois ralentie et non arrêtée (Figure I.36, b).

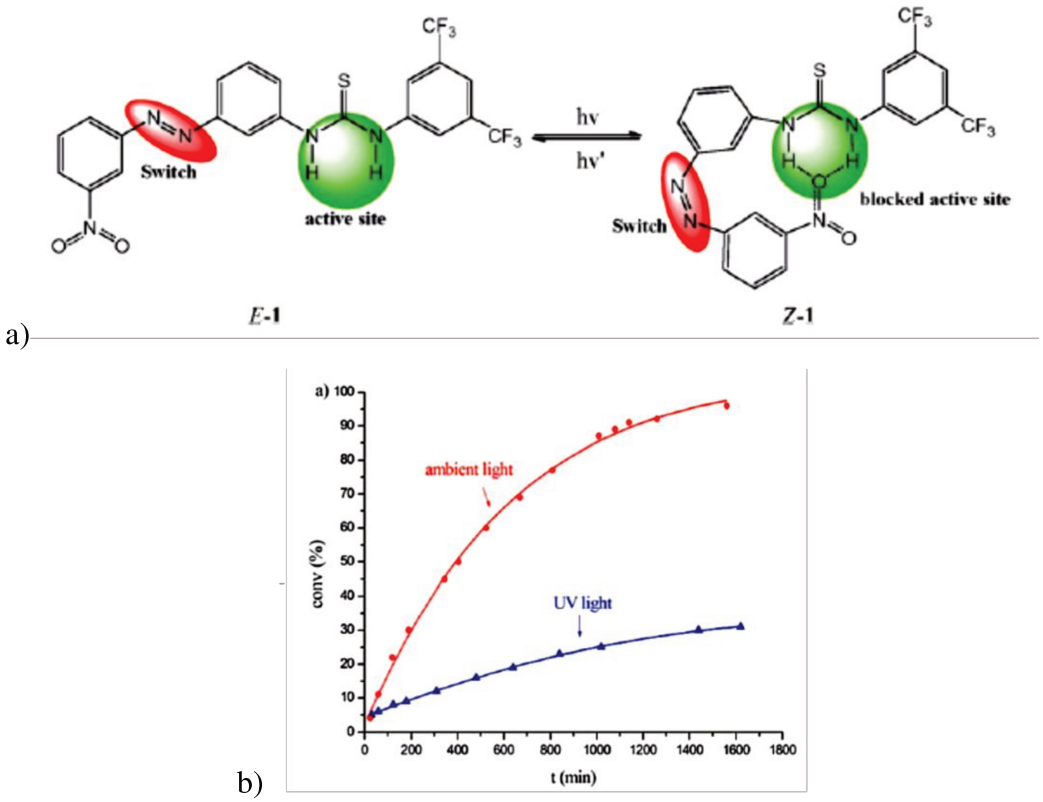



*Figure I.36. a) Utilisation d'un groupement azobenzène couplé à une fonction accepteur d'hydrogène pour moduler l'activité d'une thiourée b) Cinétique de polymérisation de L-LA en présence de cette thiourée sous UV ou non d'après* [178]

Dans les exemples ci-dessus, pour la majorité des systèmes une irradiation UV rend les catalyseurs moins actifs (sauf l'exemple de Boyer *et al.*). Pour une application industrielle, le fait d'utiliser les UV pour bloquer la réaction est beaucoup moins pratique que l'utilisation d'UV pour déclencher la polymérisation.

### 3.5. Conclusion

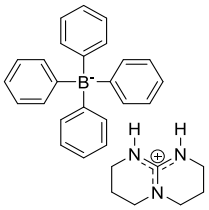
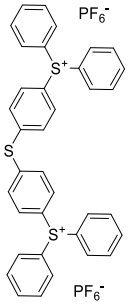
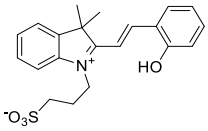
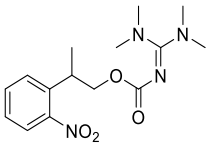
Comme nous avons pu le voir, la photopolymérisation est un procédé utilisé dans de nombreuses applications. Environ 90 % du marché des résines UV repose sur des procédés radicalaires de par la très grande disponibilité des photoamorceurs radicalaires comparée à celle des photoacides ou des photobases. Les photoamorceurs radicalaires souffrent de l'inhibition à l'oxygène ainsi, les polymérisations s'arrêtent très rapidement sans irradiation. De plus, les résines utilisées sont majoritairement des polymères modifiés pour incorporer des fonctions réticulables de type acrylate. Cette stratégie nécessite donc plusieurs étapes de synthèse : la synthèse du prépolymère préalable, la modification chimique, la formulation de la résine puis la photoréticulation. La réticulation du matériau le rend non biodégradable (partie acrylate). Le récent développement[138] des photobases ouvre la voie à de nouvelles réactions de photopolymérisation comme l'addition de polyols sur des isocyanates pour former des polyuréthanes ou l'ouverture de cycle des époxydes par des nucléophiles tels que des amines et des thiols.

Le développement de photogénérateurs de superbases est récent (10 ans)[158,159,161,182] limitant les exemples d'utilisation: la ROP des esters cycliques a ainsi été très peu explorée.[141,172] Les photoacides de type sels de sulfonium peuvent également être utilisés pour la ROP photodéclenchée mais demandent un temps d'irradiation long.[169]

Les ROP photorégulées ne permettent pas une latence totale de la polymérisation. De plus, de nombreux systèmes deviennent (et restent) inactifs seulement sous irradiation UV, compliquant une application industrielle potentielle. Seul le système décrit par Boyer *et al.*, utilisant un photoacide, semble adapté au procédé de photopolymérisation.[180]

Le Tableau I.11 résume les différents exemples de photoROP les plus prometteurs mais nous pouvons remarquer que les cinétiques restent lentes : de quelques heures à un jour de polymérisation pour les systèmes libérant des protons.

*Tableau I.11. Exemples de photoROP d'esters les plus performantes (PA pour photoacide et PBG pour générateur de base)*

| | **PBG** | **PA** | **PA** | **PBG** |
|---|---|---|---|---|
| **Système** |  139 |  169 |  180 |  170 |
| **Année** | 2008 | 2013 | 2016 | 2018 |
| **Monomères** | ε-CL | δ-VL ; ε-CL | ε-CL ; δ-VL | L-LA |
| **[M]/[PBG ou PA]/[alcool]** | 100/1/1 (hexanol) | 100/0,33/1 (BzOH) | 100/0,25/1 (BzOH) | 100/1/2 (BzOH) |
| **Résultats** | En masse<br>5 min à 254 nm<br>+ 8 h à 60 °C<br>Conv. = 70 %<br>$M_n$ = 16 500 g.mol$^{-1}$ | En solution<br>1h30 à 365 nm<br>*Pour δ-VL*<br>+ 2 h $T_{amb}$<br>Conv.= 74 %<br>$M_n$ = 14 500 g.mol$^{-1}$<br>(Đ = 1,10)<br>*Pour ε-CL*<br>+ 21 h $T_{amb}$<br>Conv.= 72 %<br>$M_n$ = 18 000 g.mol$^{-1}$<br>(Đ = 1,20) | En masse<br>Irradiation continue à 460 nm<br>*Pour δ-VL*<br>Conv. = 70 % après 22 h<br>$M_n$ = 6 500 g.mol$^{-1}$<br>(Đ = 1,12)<br>*Pour ε-CL*<br>Conv.= 54 % après 48 h<br>$M_n$ = 4 500 g.mol$^{-1}$<br>(Đ = 1,15) | En solution<br>15 min à 320-400 nm + 3 h à $T_{amb}$<br>Conv. = 90 %<br>$M_n$ = 9 900 g.mol$^{-1}$<br>(Đ = 1,05) |

Des recherches doivent encore être menées afin de rendre la photoROP plus rapide.

# 4. Conclusion

L'augmentation récente du nombre de publications traitant de photoROP d'esters cycliques [169,170,180] démontre bien l'intérêt de combiner la photopolymérisation à la ROP afin d'obtenir des poly(esters)/poly(carbonates) aliphatiques (polymères biodégradables avec des propriétés intéressantes) sur demande et avec un contrôle spatial.

Comme développé dans la partie 2, les superbases telles que les guanidines et amidines sont des catalyseurs très efficaces pour la ROP alors que les catalyseurs acides ne permettent pas d'obtenir des hautes masses molaires. Afin de simplifier le système de photopolymérisation et d'obtenir une meilleure latence, l'utilisation de systèmes catalytiques bi composants (co-catalyseur de type thiourée) n'a pas été envisagé. Des composés latents libérant des bases (photobases) sont donc à privilégier. Malgré le développement de photogénérateurs de superbases, le seul exemple de photoROP utilisant ces composés au début de cette thèse était celui décrit par Sun *et al.* Il serait donc intéressant d'appliquer les autres photosuperbases, déjà rapportées dans la littérature, pour la ROP d'autres esters et carbonates cycliques.

Il peut aussi être intéressant de développer de nouvelles photobases comme par exemple, des photogénérateurs de carbènes *N*-hétérocycliques qui n'existent pas dans la littérature. En effet, l'état de l'art sur cette famille de catalyseur fait ressortir leur grande efficacité pour la ROP et une possibilité d'obtenir des polymères d'architecture cyclique. De plus, un moyen de génération des NHCs par photochimie pourrait permettre une plus large utilisation des NHCs dans d'autres types de réaction. Ainsi, la stratégie des laboratoires partenaires est de les utiliser en tant que générateur de ligand de complexes organométalliques, formant ainsi des catalyseurs de polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP).

Par ailleurs, l'apparition des LED (Diode électroluminescente pour Light Emitting Diode) dans le domaine de la photopolymérisation est un point à prendre en compte.[183] En effet, les LEDs consomment peu d'énergie, ne libèrent pas d'ozone, ne libèrent pas de chaleur, demandent peu de maintenance et sont moins dangereuses pour les opérateurs (absence d'UV-C). Leur principal inconvénient est leur spectre d'émission spécifique : bandes d'émission étroite (20 nm) avec des raies disponibles seulement supérieures à 365 nm. Dans ces travaux de thèse, les plus hautes longueurs d'onde seront privilégiées si possible (et disponible) afin de permettre l'extension vers des systèmes à LED.

Deux stratégies seront donc menées en parallèle lors de ces travaux de thèse : i) l'application de photobases de la littérature à la photoROP des esters cycliques et ii) le développement de NHC photolatents (nouveauté) et leur utilisation pour la photoROP.

# 5. Bibliographie

1 P. Dubois, O. Coulembier and J.-M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, John Wiley & Sons, 2009.
2 W. H. Carothers and J. A. Arvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2560–2570.
3 C. Jérôme and P. Lecomte, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2008, **60**, 1056–1076.
4 Global production capacity 2017 by material, https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2017/11/Global_production_capacity_2017_by_material_en.jpg, (accessed July 20, 2018).
5 W. . Carothers, G. L. Dorough and F. J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 761–772.
6 M. Dusselier, P. V. Wouwe, A. Dewaele, E. Makshina and B. F. Sels, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 1415–1442.
7 United States, US20120178136A1, 2012.
8 X. Zhang, M. Fevre, G. O. Jones and R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 839–885.
9 United States, US6559322B1, 2003.
10 Q. Meng, M. Hou, H. Liu, J. Song and B. Han, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 14190–14190.
11 A. Caretto, M. Noè, M. Selva and A. Perosa, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 2131–2141.
12 M. Hong and E. Y.-X. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 4188–4193.
13 U. G. Hong, S. Hwang, J. G. Seo, J. Lee and I. K. Song, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2011, **17**, 316–320.
14 T. Werpy and G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, 2004.
15 J. T. Lee, P. J. Thomas and H. Alper, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 5424–5426.
16 J. Cornier, A. Owen, A. Kwade and M. V. de Voorde, *Pharmaceutical Nanotechnology, 2 Volumes: Innovation and Production*, John Wiley & Sons, 2017.
17 B.-H. Xu, J.-Q. Wang, J. Sun, Y. Huang, J.-P. Zhang, X.-P. Zhang and S.-J. Zhang, *Green Chem.*, 2015, **17**, 108–122.
18 A. S. Williams, *Synthesis*, 1999, **1999**, 1707–1723.
19 R. E. Cameron and A. Kamvari-Moghaddam, in *Durability and Reliability of Medical Polymers*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 96–118.
20 M. Aubin and R. E. Prud'homme, *Polymer*, 1981, **22**, 1223–1226.
21 K. J. Zhu, R. W. Hendren, K. Jensen and C. G. Pitt, *Macromolecules*, 1991, **24**, 1736–1740.
22 J. Fernández, H. Amestoy, H. Sardon, M. Aguirre, A. L. Varga and J.-R. Sarasua, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2016, **64**, 209–219.
23 P. Olsén, K. Odelius and A.-C. Albertsson, *Biomacromolecules*, 2016, **17**, 699–709.
24 M. Hong and E. Y.-X. Chen, *Nat. Chem.*, 2016, **8**, 42–49.
25 D. Myers, A. Cyriac and C. K. Williams, *Nat. Chem.*, 2016, **8**, 3–4.
26 X. Tang, M. Hong, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo and E. Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 14326–14337.
27 M. Hong and E. Y.-X. Chen, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3614–3624.
28 N. Zhao, C. Ren, H. Li, Y. Li, S. Liu and Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 12987–12990.
29 M. T. Martello, A. Burns and M. Hillmyer, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 131–135.
30 A. Bhaw-Luximon, D. Jhurry, N. Spassky, S. Pensec and J. Belleney, *Polymer*, 2001, **42**, 9651–9656.
31 H. R. Kricheldorf and I. Kreiser, *Makromol. Chem.*, 1987, **188**, 1861–1873.
32 H. R. Kricheldorf and R. Dunsing, *Makromol. Chem.*, 1986, **187**, 1611–1625.
33 H. R. Kricheldorf, R. Dunsing and A. S. i Albet, *Makromol. Chem.*, **188**, 2453–2466.
34 G. G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 4th ed., 2004.

35 S. Penczek, J. Pretula and P. Lewiński, *Polymers*, 2017, **9**, 646.
36 R. Vasanthakumari and A. J. Pennings, *Polymer*, 1983, **24**, 175–178.
37 J. L. Eguiburu, M. J. Fernandez-Berridi, F. P. Cossío and J. S. Román, *Macromolecules*, 1999, **32**, 8252–8258.
38 H. von Schenck, M. Ryner, A.-C. Albertsson and M. Svensson, *Macromolecules*, 2002, **35**, 1556–1562.
39 P. Degée, P. Dubois and R. Jérôme, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, **198**, 1973–1984.
40 P. Degée, P. Dubois and R. Jérŏme, *Macromol. Symp.*, 1997, **123**, 67–84.
41 M. Ryner, K. Stridsberg, A.-C. Albertsson, H. von Schenck and M. Svensson, *Macromolecules*, 2001, **34**, 3877–3881.
42 A. Kowalski, A. Duda and S. Penczek, *Macromolecules*, 2000, **33**, 7359–7370.
43 H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders and A. Stricker, *Macromolecules*, 2000, **33**, 702–709.
44 A. Kowalski, A. Duda and S. Penczek, *Macromolecules*, 1998, **31**, 2114–2122.
45 P. Degée, P. Dubois, R. Jérŏme, S. Jacobsen and H.-G. Fritz, *Macromol. Symp.*, 1999, **144**, 289–302.
46 C. Scholz, *Polymers for Biomedicine: Synthesis, Characterization, and Applications*, John Wiley & Sons, 2017.
47 M. Möller, R. Kånge and J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **38**, 2067–2074.
48 Z. Zhong, P. J. Dijkstra and J. Feijen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4510–4513.
49 W. M. Stevels, Ankoné Marc J. K., P. J. Dijkstra and J. Feijen, *Macromolecules*, 1996, **29**, 6132–6138.
50 B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer and W. B. Tolman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, **0**, 2215–2224.
51 D. J. Darensbourg, W. Choi, O. Karroonnirun and N. Bhuvanesh, *Macromolecules*, 2008, **41**, 3493–3502.
52 A. K. Sutar, T. Maharana, S. Dutta, C.-T. Chen and C.-C. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1724–1746.
53 S. Dagorne, M. Normand, E. Kirillov and J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1869–1886.
54 S. Naumann and A. P. Dove, *Polym. Int.*, 2016, **65**, 16–27.
55 W. N. Ottou, H. Sardon, D. Mecerreyes, J. Vignolle and D. Taton, *Prog. Polym. Sci.*, 2016, **56**, 64–115.
56 M. K. Kiesewetter, E. J. Shin, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, 2010, **43**, 2093–2107.
57 A. P. Dove, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 1409–1412.
58 Y. Okamoto, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1991, **42–43**, 117–133.
59 J. Matsuo, S. Nakano, F. Sanda and T. Endo, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 1998, **36**, 2463–2471.
60 Y. Shibasaki, H. Sanada, M. Yokoi, F. Sanda and T. Endo, *Macromolecules*, 2000, **33**, 4316–4320.
61 X. Lou, C. Detrembleur and R. Jérôme, *Macromolecules*, 2002, **35**, 1190–1195.
62 D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou and C. Navarro, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8828–8835.
63 D. J. Coady, H. W. Horn, G. O. Jones, H. Sardon, A. C. Engler, R. M. Waymouth, J. E. Rice, Y. Y. Yang and J. L. Hedrick, *ACS Macro Lett.*, 2013, **2**, 306–312.
64 J. Xu, J. Song, S. Pispas and G. Zhang, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2014, **52**, 1185–1192.
65 K. Makiguchi, T. Satoh and T. Kakuchi, *Macromolecules*, 2011, **44**, 1999–2005.
66 A. Pascual, J. R. Leiza and D. Mecerreyes, *Eur. Polym. J.*, 2013, **49**, 1601–1609.

67 A. Pascual, H. Sardón, F. Ruipérez, R. Gracia, P. Sudam, A. Veloso and D. Mecerreyes, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2015, **53**, 552–561.
68 K. Makiguchi, Y. Ogasawara, S. Kikuchi, T. Satoh and T. Kakuchi, *Macromolecules*, 2013, **46**, 1772–1782.
69 I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito and I. A. Koppel, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 1019–1028.
70 K. Kaupmees, A. Trummal and I. Leito, *Croat. Chem. Acta*, 2014, **87**, 385–395.
71 F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser and J. L. Hedrick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2712–2715.
72 J. Kadota, D. Pavlović, H. Hirano, A. Okada, Y. Agari, B. Bibal, A. Deffieux and F. Peruch, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 14725–14732.
73 B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, 2006, **39**, 8574–8583.
74 R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4556–4557.
75 I. Nifant'ev, A. Shlyakhtin, V. Bagrov, B. Lozhkin, G. Zakirova, P. Ivchenko and O. Legon'kova, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2016, **117**, 447–476.
76 C. G. Jaffredo, J.-F. Carpentier and S. M. Guillaume, *Macromol. Rapid Commun.*, 2012, **33**, 1938–1944.
77 A. Pascual, H. Sardon, A. Veloso, F. Ruipérez and D. Mecerreyes, *ACS Macro Lett.*, 2014, **3**, 849–853.
78 H. A. Brown, A. G. De Crisci, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 1113–1115.
79 E. R. Semlyen, Ed., *Cyclic Polymers*, Springer Netherlands, 2nd edn., 2000.
80 N. J. Sherck, H. C. Kim and Y.-Y. Won, *Macromolecules*, 2016, **49**, 4699–4713.
81 A. P. Dove, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13798–13799.
82 R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, P. N. P. Lundberg, A. P. Dove, H. Li, C. G. Wade, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, 2006, **39**, 7863–7871.
83 N. U. Dharmaratne, J. U. Pothupitiya, T. J. Bannin, O. I. Kazakov and M. K. Kiesewetter, *ACS Macro Lett.*, 2017, **6**, 421–425.
84 K. V. Fastnacht, S. S. Spink, N. U. Dharmaratne, J. U. Pothupitiya, P. P. Datta, E. T. Kiesewetter and M. K. Kiesewetter, *ACS Macro Lett.*, 2016, **5**, 982–986.
85 B. Lin and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 1645–1652.
86 X. Zhang, G. O. Jones, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *Nat. Chem.*, 2016, **8**, 1047–1053.
87 O. Coulembier, S. Moins, R. Todd and P. Dubois, *Macromolecules*, 2014, **47**, 486–491.
88 P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckert and C. L. Liotta, *Nature*, 2005, **436**, 1102–1102.
89 M. Myers, E. F. Connor, T. Glauser, A. Möck, G. Nyce and J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2002, **40**, 844–851.
90 L. Zhang, F. Nederberg, R. C. Pratt, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick and C. G. Wade, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4154–4158.
91 T. Ishikawa, *Superbases for organic synthesis: guanidines, amidines and phosphazenes and related organocatalysts*, Wiley, Chichester, West Sussex, U.K, 2009.
92 W. Guerin, M. Helou, J.-F. Carpentier, M. Slawinski, J.-M. Brusson and S. M. Guillaume, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 1095–1106.
93 V. Ladelta, P. Bilalis, Y. Gnanou and N. Hadjichristidis, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 511–515.
94 M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle and D. Taton, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2142.

95 H.-W. Wanzlick and H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, **7**, 141–142.
96 K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, P42–P43.
97 A. J. Arduengo, R. L. Harlow and M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361–363.
98 N. Marion, S. Díez-González and S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 2007, **46**, 2988–3000.
99 A. Grossmann and D. Enders, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 314–325.
100 M. C. Jahnke and F. E. Hahn, in *N-Heterocyclic Carbenes*, 2010, pp. 1–41.
101 R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 755–766.
102 S. Naumann and M. R. Buchmeiser, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 2466–2479.
103 S. Naumann, F. G. Schmidt, W. Frey and M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 4172–4181.
104 S. Naumann and M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, **35**, 682–701.
105 S. Csihony, D. A. Culkin, A. C. Sentman, A. P. Dove, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9079–9084.
106 J. W. Yu, J. Jung, Y.-M. Choi, J. H. Choi, J. Yu, J. K. Lee, N.-H. You and M. Goh, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 36–43.
107 R. Lambert, A.-L. Wirotius and D. Taton, *ACS Macro Lett.*, 2017, **6**, 489–494.
108 R. Lambert, P. Coupillaud, A.-L. Wirotius, J. Vignolle and D. Taton, *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, **37**, 1143–1149.
109 E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck and J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 914–915.
110 G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3046–3056.
111 D. A. Culkin, W. Jeong, S. Csihony, E. D. Gomez, N. P. Balsara, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2627–2630.
112 A. K. Acharya, Y. A. Chang, G. O. Jones, J. E. Rice, J. L. Hedrick, H. W. Horn and R. M. Waymouth, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 6553–6560.
113 H. A. Brown, S. Xiong, G. A. Medvedev, Y. A. Chang, M. M. Abu-Omar, J. M. Caruthers and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, 2014, **47**, 2955–2963.
114 W. Jeong, E. J. Shin, D. A. Culkin, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4884–4891.
115 W. Jeong, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8414–8415.
116 F. Nederberg, B. G. G. Lohmeijer, F. Leibfarth, R. C. Pratt, J. Choi, A. P. Dove, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 153–160.
117 R. Zhang, L. Zhang, J. Wang and X. Guo, *Polym. Bull.*, 2013, **70**, 1289–1301.
118 Y. Wang, L. Zhang, X. Guo, R. Zhang and J. Li, *J. Polym. Res.*, 2013, **20**, 87.
119 L. Falivene and L. Cavallo, *Macromolecules*, 2017, **50**, 1394–1401.
120 B. G. Lohmeijer, G. Dubois, F. Leibfarth, R. C. Pratt, F. Nederberg, A. Nelson, R. M. Waymouth, C. Wade and J. L. Hedrick, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 4683–4686.
121 J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou and D. Taton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3201–3209.
122 J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou and D. Taton, *Macromolecules*, 2010, **43**, 2814–2823.
123 A. Hoppe, F. Sadaka, C.-H. Brachais, G. Boni, J.-P. Couvercelle and L. Plasseraud, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 647–654.
124 I. Tommasi and F. Sorrentino, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 2141–2145.
125 E. Brulé, V. Guérineau, P. Vermaut, F. Prima, J. Balogh, L. Maron, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan and C. M. Thomas, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 2414–2423.
126 A. Reitz, R. Wilhelm and D. Kuckling, *Macromol. Symp.*, 2013, **334**, 92–97.
127 A. Katharina Reitz, Q. Sun, R. Wilhelm and D. Kuckling, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2017, **55**, 820–829.
128 M. Fèvre, J. Vignolle and D. Taton, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 1995–2003.

129 M. Fèvre, J. Pinaud, A. Leteneur, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, K. Miqueu and J.-M. Sotiropoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6776–6784.
130 O. Coulembier, B. G. G. Lohmeijer, A. P. Dove, R. C. Pratt, L. Mespouille, D. A. Culkin, S. J. Benight, P. Dubois, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5617–5628.
131 G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 4073–4079.
132 J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, John Wiley & Sons, 2013.
133 K. Arimitsu, *RADTECH Rep.*, 2014, 25–29.
134 Y. Yagci, S. Jockusch and N. J. Turro, *Macromolecules*, 2010, **43**, 6245–6260.
135 I. T. Ozbolat, *3D Bioprinting: Fundamentals, Principles and Applications*, Academic Press, 2016.
136 Sangermano Marco, Razza Nicolò and Crivello James Vincent, *Macromol. Mater. Eng.*, 2014, **299**, 775–793.
137 J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 1999, **37**, 4241–4254.
138 K. Suyama and M. Shirai, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34**, 194–209.
139 X. Sun, J. P. Gao and Z. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8130–8131.
140 K. Dietliker, R. Hüsler, J.-L. Birbaum, S. Ilg, S. Villeneuve, K. Studer, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto and H. Oka, *Prog. Org. Coat.*, 2007, **58**, 146–157.
141 X. Sun, Bibliothèque et Archives Canada, 2009.
142 B. Dutcher, M. Fan and A. G. Russell, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 2137–2148.
143 K.-H. Song, M. Tsunooka and M. Tanaka, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 1988, **44**, 197–208.
144 K. H. Chae and H. B. Song, *Polym. Bull.*, 1998, **40**, 667–674.
145 J. F. Cameron and J. M. J. Frechet, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 5919–5922.
146 B. Wang and A. Zheng, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 1997, **45**, 715–718.
147 S. Fukuda, K. Amagai, S. Kanke and K. Sakayori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2011, **24**, 267–268.
148 K. Arimitsu, Y. Takemori, A. Nakajima, A. Oguri, M. Furutani, T. Gunji and Y. Abe, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2015, **53**, 1174–1177.
149 K. Arimitsu, M. Miyamoto and K. Ichimura, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2000, **13**, 157–158.
150 T. Stukenkemper, J. F. G. A. Jansen, C. Lavilla, A. A. Dias, D. F. Brougham and A. Heise, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 828–832.
151 P. Li and C.-M. Dong, *ACS Macro Lett.*, 2017, **6**, 292–297.
152 P. Li, Y. Song and C.-M. Dong, *Polym. Chem.*, , DOI:10.1039/C8PY00641E.
153 T. Stukenkemper, X. Paquez, M. W. G. M. Verhoeven, E. J. M. Hensen, A. A. Dias, D. F. Brougham and A. Heise, *Macromol. Rapid Commun.*, , DOI:10.1002/marc.201700743.
154 A. Y. Polykarpov and D. C. Neckers, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 5483–5486.
155 Y. Kaneko, A. M. Sarker and D. C. Neckers, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 170–176.
156 K. H. Jensen and J. E. Hanson, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 918–923.
157 K. Arimitsu and R. Endo, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4461–4463.
158 K. Arimitsu, K. Fukuda and N. Sakai, *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 831–833.
159 X. Dong, P. Hu, G. Zhu, Z. Li, R. Liu and X. Liu, *RSC Adv*, 2015, **5**, 53342–53348.
160 H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, A. Defoin and A. Ak, *Polym Chem*, 2014, **5**, 6577–6583.
161 M. Bouzrati-Zerelli, M. Frigoli, F. Dumur, B. Graff, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Polymer*, 2017, **124**, 151–156.
162 J. L. R. Williams, J. C. Doty, P. J. Grisdale, R. Searle, T. H. Regan, G. P. Happ and D. P. Maier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5153–5157.
163 J. D. Wilkey and G. B. Schuster, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 2117–2122.
164 J. A. Blake, E. Gagnon, M. Lukeman and J. C. Scaiano, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 1057–1060.

165 C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, S. Sortino, G. Marconi and S. Monti, *Photochem. Photobiol.*, 2000, **72**, 163–171.
166 B. Blickenstorfer, E. Peregi, A. Carroy, M. A. Meier, K. Dietliker and E. V. Sitzmann, *RADTECH Rep.*
167 X. Zhang, W. Xi, C. Wang, M. Podgórski and C. N. Bowman, *ACS Macro Lett.*, 2016, 229–233.
168 W. Xi, H. Peng, A. Aguirre-Soto, C. J. Kloxin, J. W. Stansbury and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 2014, **47**, 6159–6165.
169 I. A. Barker and A. P. Dove, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1205.
170 P. Kishi Kuroishi and A. P. Dove, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 6264–6267.
171 B. Rozenberg, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1990, **32**, 267–284.
172 M. Sangermano, M. Tonin and Y. Yagci, *Eur. Polym. J.*, 2009, **46**, 254–259.
173 M. Arasa, X. Ramis, J. M. Salla, A. Mantecón and A. Serra, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2007, **45**, 2129–2141.
174 X. Fernández-Francos, J. M. Salla, G. Pérez, A. Mantecón, À. Serra and X. Ramis, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 1450–1460.
175 Y. Takashima, M. Osaki and A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13588–13589.
176 M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi and A. Harada, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 1646–1651.
177 A. J. Teator, D. N. Lastovickova and C. W. Bielawski, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 1969–1992.
178 B. M. Neilson and C. W. Bielawski, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5453–5455.
179 Z. Shi, P. Peng, D. Strohecker and Y. Liao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14699–14703.
180 C. Fu, J. Xu and C. Boyer, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 7126–7129.
181 Z. Dai, Y. Cui, C. Chen and J. Wu, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 8826–8829.
182 K. Arimitsu, A. Kushima and R. Endo, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2009, **22**, 663–666.
183 C. Dietlin, S. Schweizer, P. Xiao, J. Zhang, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.-P. Fouassier and J. Lalevée, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 3895–3912.

# Chapitre II : PhotoROP en solution au moyen de photogénérateurs de base libérant des guanidines et des amidines cycliques

# 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) photodéclenchée sous irradiation UV grâce à des photobases (PBG) libérant des amidines ou des guanidines cycliques. Comme nous avons vu dans le chapitre I, le TBD et la DBU sont de très bons catalyseurs de la ROP et leurs formes photolatentes ont déjà été rapportées.[1–4]

Au début de cette thèse, seul le PBG, permettant la libération du TBD à partir d'un sel présentant un anion tétraphénylborate ($TBDH^+.BPh_4^-$), avait été appliqué par Sun *et al.*[5] à la photoROP des esters cycliques. Dans ces travaux, la ROP de l'ε-CL avait été conduite en masse pendant 8 h à 60 °C avec [ε-CL]/[$TBDH^+.BPh_4^-$]/[1-hexanol] = 100/1/1, après 5 min d'irradiation à 254 nm. La conversion finale était de 70 %, et la masse molaire de la PCL obtenue, déterminée par SEC, était de 16 500 $g.mol^{-1}$. La faible vitesse de polymérisation de ce système ainsi que le faible rendement quantique de ce PBG (0,18 à 254 nm), nous ont donc conduit à tester les autres photobases décrites dans le chapitre I, capables de libérer du TBD ou de la DBU, pour la ROP d'esters cycliques.

Cette étude a été réalisée principalement en employant le monomère L-lactide (L-LA) qui présente l'avantage de polymériser rapidement à température ambiante en présence des organocatalyseurs TBD et DBU. L'aspect solide et cristallin de ce monomère à température ambiante nous a mené à conduire cette étude en solution (aucun contrôle spatial peut ainsi être apporté). L'étude a été principalement menée en irradiant le milieu réactionnel 254 nm puis quelques expériences ont été réalisées à 365 nm.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés d'absorption et de dégradation sous irradiation UV, de différentes photobases. Des tests de polymérisation du L-LA à 254 nm nous ont ensuite permis de sélectionner la PBG la plus efficace pour le reste de l'étude. La photodégradation de la photobase sélectionnée a alors été étudiée plus en détails par spectroscopie RMN $^1H$. Une étude approfondie de la photopolymérisation du L-LA a été effectuée en faisant varier le rapport monomère/amorceur, la durée d'irradiation et la longueur d'onde d'irradiation. Nous nous sommes aussi intéressés à l'utilisation de cette photobase pour la polymérisation déclenchée sous UV d'autres monomères : le carbonate de triméthylène (TMC) et la δ-valérolactone (δ-VL).

Une partie de ce travail a donné lieu à une publication : "UV-initiated Ring Opening Polymerization of L-Lactide using a photobase generator" E. Placet, J. Pinaud, O. Gimello, P. Lacroix-Desmazes ***ACS MacroLetters*** **2018**, *7*, 688-692. http://dx.doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00251

## 2. Photobases utilisées et caractérisation

*Pour une faciliter de lecture, les protocoles sont détaillés dans le chapitre expérimental (chapitre VI). Plus d'informations sur les lampes UV utilisées y sont également disponibles.*

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre I, de nombreuses photobases basées sur des sels avec des contre-anions carboxylates capables de libérer du TBD et de la DBU ont été décrites dans la littérature. Cependant, celles-ci n'ont jamais été appliquées à la ROP des esters cycliques.[1–4] Parmi ces composés, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ceux présentant un contre-anion carboxylate pouvant subir une photodécarboxylation, et dont la synthèse aisée à partir de composés commerciaux, ne nécessite qu'une seule étape. Nous nous intéresserons seulement aux contre-anions dont l'acide carboxylique est disponible commercialement (en date du début 2016) (A2aH, A3H et A4H) (Figure II.1).

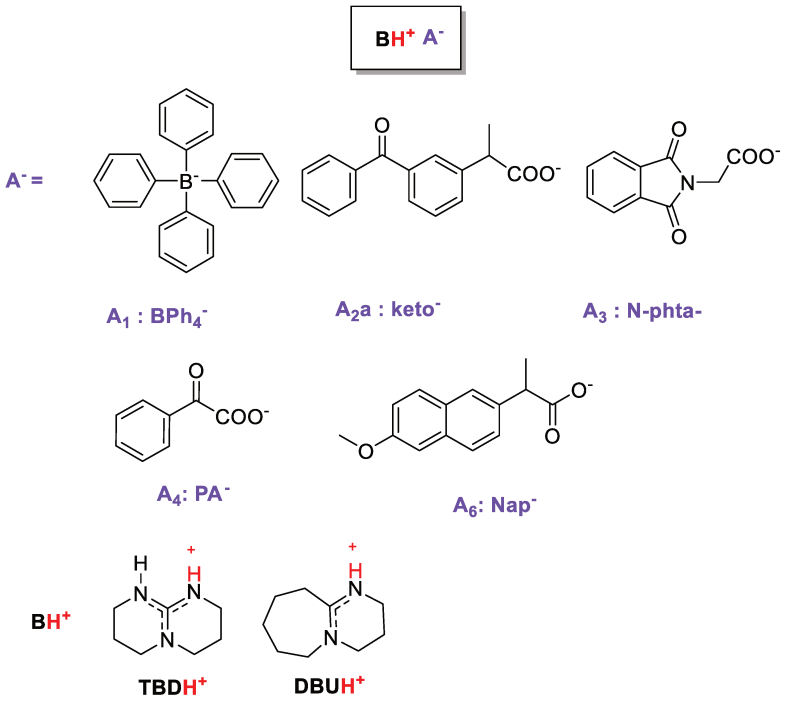



*Figure II.1. Photobases générant du TBD et de la DBU utilisées pour la ROP*

Dans un premier temps, les composés ont été synthétisés selon les protocoles décrits dans la littérature, en mélangeant simplement la base avec les acides carboxyliques commerciaux en proportion stœchiométrique (Schéma II.1) (neutralisation d'un acide faible par une base forte).[1,2] Cette réaction est un équilibre acido-basique mais les constantes de réaction sont supérieures à $10^3$ pour la formation de la base protonée. On peut ainsi considérer la réaction totale.

$$B + RCO_2H \rightleftharpoons BH^+.RCO_2^-$$

*Schéma II.1. Formation des photobases par protonation de la base par un acide faible*

Par ailleurs, deux nouvelles photobases ont été synthétisées de manière analogue en utilisant le naproxène (A6H) comme acide de départ, en association avec du TBD ou de la DBU. En effet, le naproxène est décrit comme pouvant subir une photodécarboxylation sous irradiation UV,[6] tout comme le kétoprofène.

Les PBGs ainsi synthétisés ont été caractérisés par RMN $^1$H (résultats disponibles dans le chapitre VI) et les spectres obtenus sont conformes aux structures attendues. Ces sels ont ensuite été analysés par spectrométrie d'absorption UV-visible (Figure II.2) L'absorption de la lumière à la longueur d'onde utilisée pour la photopolymérisation est un prérequis indispensable pour que le processus photochimique fonctionne. Cependant, l'efficacité du composé pour photogénérer la base ne peut pas être prédite en se basant uniquement sur le coefficient d'extinction molaire de celui-ci. En effet, en complément de ce mécanisme de photodégradation, d'autres phénomènes tels que la fluorescence et le transfert d'énergie de l'état excité vers une autre espèce peuvent intervenir et ainsi diminuer le rendement quantique de photodégradation

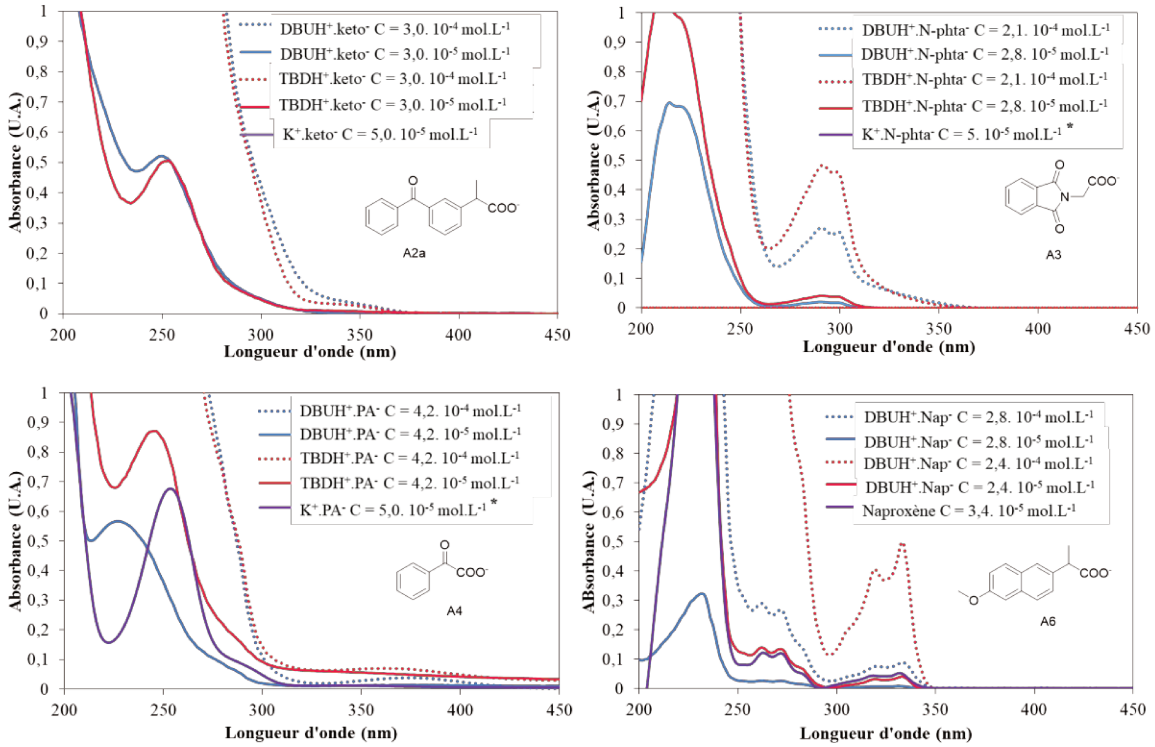



*Figure II.2. Spectres d'absorption UV dans l'acétonitrile (ACN) (sauf * dans l'eau) pour les différents PBGs et comparaison avec le contre-anion*

D'après l'allure de ces différents spectres, on peut noter que les PBGs présentant les contre-anions A2a et A4 ont des spectres d'absorption UV similaires, avec une bande d'absorption principale aux alentours de 250 nm, alors que pour ceux basés sur A3et A6, la bande maximale d'absorption est décalée vers 230 nm. On trouve une deuxième bande d'absorption aux alentours de 350 nm pour les PBGs basés sur A2a et A4 mais avec un très faible coefficient d'extinction molaire (~ 70 $L.moL^{-1}.cm^{-1}$), tandis qu'A3 et A6 font apparaitre une bande d'absorption relativement forte vers 290 nm et 320 nm respectivement. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire des différentes photobases sont données dans le Tableau II.1.

*Tableau II.1. Coefficients d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) des différentes photobases à 254 nm et 365 nm*

| | **A2a** | | **A3** | | **A4** | | **A6** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **λ (nm)** | **$TBDH^+$. $X^-$** | **$DBUH^+$. $X^-$** | **$TBDH^+$. $X^-$** | **$DBUH^+$. $X^-$** | **$TBDH^+$. $X^-$** | **$DBUH^+$. $X^-$** | **$TBDH^+$. $X^-$** | **$DBUH^+$. $X^-$** |
| **254** | 19 000 | 16 800 | 1 700 | 1 600 | 18 000 | 7 100 | 4 600 | 6 000 |
| **365** | 60 | 70 | 3 | 10 | 70 | 80 | 0 | 0 |

**Il faut noter que les PBG étudiés procèdent par photodécarboxylation, libérant alors du $CO_2$ dans le milieu réactionnel. Or, il est rapporté dans la littérature que les bases libérées (TBD et DBU) peuvent former des adduits avec le $CO_2$ ou encore des sels de carbonates en présence d'alcool (Figure II.3).[7,8] Ces formes (zwittérion et sel de carbonate) ne présentent aucune activité catalytique. Ces réactions sont réversibles et le $CO_2$ peut être libéré par chauffage du milieu réactionnel et/ou par bullage sous azote par exemple.**

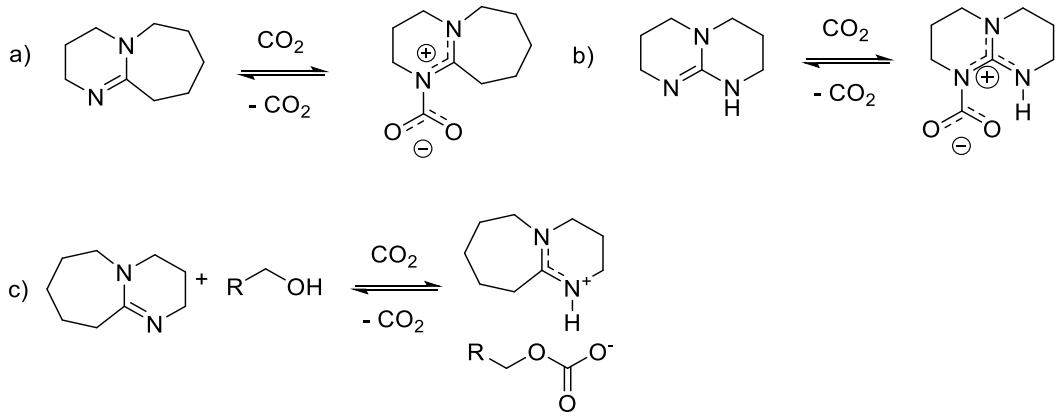



*Figure II.3. Adduits de $CO_2$ avec la DBU (a) et le TBD (b), et sel pouvant se former en présence d'alcool, de DBU et de $CO_2$*

## 3. Sélection de la photobase

Afin de sélectionner le PBG le plus efficace pour la ROP des esters cycliques sous irradiation UV, nous avons tout d'abord testé les PBGs synthétisés en tant que catalyseurs photolatents pour une réaction modèle : la ROP du L-LA. En effet, ce monomère polymérise facilement en présence ou en absence d'alcool et présente des cinétiques de polymérisation différentes en fonction du catalyseur employé (TBD ou DBU).

Dans la littérature, il est rapporté que la polymérisation du L-LA est quasiment instantanée (20 sec) en présence d'une faible quantité de TBD (0,1 $\%_{mol}$ par rapport au monomère) et d'alcool avec un rapport [L-LA]/[BzOH] = 100/1 dans le dichlorométhane.[9] Alors que cette cinétique rapide de polymérisation présente un avantage indéniable pour le procédé de photopolymérisation, elle s'avère également être un inconvénient pour notre étude visant à comparer l'efficacité de la libération de la base en fonction des différents contre-anions. En effet, une faible quantité de catalyseur libéré suffit pour avoir des cinétiques de polymérisation très rapides. Pour pallier à cela, une étude a également été réalisée en employant les PBGs capables de libérer la DBU pour la photoROP du lactide. La ROP du lactide avec la DBU dans $CH_2Cl_2$ est plus lente : 1 h est requise pour atteindre 99 % avec un rapport [L-LA]/[DBU]/[BzOH] = 100/1/1 ($CHCl_3$).[9] De même en absence d'alcool, 1 h est également nécessaire pour atteindre 85 % de conversion avec [L-LA]/[DBU] = 100/1 selon un mécanisme zwittérionique.[10]

La photoROP du L-LA en absence d'alcool nous est apparue très intéressante car elle permet de s'affranchir de l'ajout d'un composé protique. Ce dernier pourrait entrer en compétition avec la déprotonation de l'acide conjuguée du catalyseur ($TBDH^+$ et $DBUH^+$) nécessaire pour la libération du catalyseur (TBD et DBU). Ainsi, pour réaliser notre étude, la photoROP du lactide a été effectuée sans alcool, avec un temps d'irradiation à 254 nm relativement long (30 min) pour s'assurer de la bonne libération de la base, et avec une charge de monomère par rapport au catalyseur de [M]/[C] = 60/1. Du fait de la forte hygroscopie des PBGs, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, et d'un séchage non poussé (en appliquant les protocoles de la littérature), on pourra s'attendre à ce que la polymérisation procède au moins partiellement par amorçage avec l'eau contenue dans les photobases.

*Tableau II.2. Influence du contre-anion sur la photoROP du L-LA à 254 nm avec [M]/[PBG]=60/1*

| Exp. | PBG | Durée d'irradiation (min) | Conv. (%)[b] |
|---|---|---|---|
| **P0** | - | 30 | 0 |
| **P1** | $TBDH^+.keto^-$ | 30 | 100 |
| **P2** | $DBUH^+.keto^-$ | 30 | 97 |
| **P3*** | $TBDH^+.Nphta^-$ | 30 | 0 |
| **P4** | $DBUH^+.Nphta^-$ | 30+60 | UV1 :0<br>UV2 :80 |
| **P5** | $TBDH^+.PA^-$ | 30 | 100 |
| **P6** | $DBUH^+.PA^-$ | 30 | 25 |
| **P7** | $TBDH^+.Nap^-$ | 60+60 | UV1 :0<br>UV2 :0 |

[a] Conditions expérimentales $[M]_0 = 3$ mol.L$^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$ sauf * $[M]_0 = 1,5$ mol.L$^{-1}$ par manque de solubilité de la photobase ; [b] Conversion en monomère après la fin de l'irradiation déterminée par RMN $^1$H en comparant l'intensité des signaux de monomère et du polymère -OC(O)-C***H***($CH_3$)-O- à 5,0 ppm et 5,1 ppm respectivement).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la latence de ces systèmes qui a été contrôlée par un prélèvement de la solution avant irradiation, puis stockage de celui-ci sous argon à l'abri de la lumière. Sans irradiation, aucune polymérisation n'a été détectée, indiquant ainsi que la photobase n'est pas capable de jouer seule le rôle d'un catalyseur. Par ailleurs, une expérience en absence de photobase (P0) a été réalisée et a démontré que le lactide ne pouvait pas polymériser par la seule présence des UV.

Comme nous pouvons l'observer dans le Tableau II.2, les composés $TBDH^+.keto^-$ (P1) et $TBDH^+.PA^-$ (P5) se sont révélés efficaces pour la photoROP du L-LA. Ainsi, après irradiation UV du mélange réactionnel à 254 nm pendant 30 min, des conversions totales en monomère ont été obtenues avec ces trois photobases. Au contraire, les composés $TBDH^+.Nphta^-$ (P3) et $TBDH^+.Nap^-$ (P7) conduisent à une conversion nulle.

En ce qui concerne les expériences conduisant à de hautes conversions en monomère (P1, P2, P5…), nous avons également noté que le milieu devenait visqueux après avoir subi les irradiations UV. Ceci peut être attribué à la concentration en monomère relativement élevée et qui pourra être diminuée pour les prochaines réactions. De plus, des bulles ont été observées à

la sortie du milieu réactionnel du réacteur UV pendant une dizaine de secondes dans le milieu réactionnel ce qui pourrait confirmer le dégagement de dioxyde de carbone.

Comme déjà mentionné, pour évaluer l'efficacité de la photodégradation du contre-anion pour libérer la base, nous nous basons sur les PBGs libérant de la DBU (système de polymérisation moins rapide donc plus différenciant). Ainsi la comparaison des expériences P2, P4 et P6 nous indique qu'après 30 min d'irradiation le système $DBUH^+$.$keto^-$ (P2) est le plus efficace et permet d'obtenir une conversion en monomère de 97 %. Vient ensuite $DBUH^+$.$PA^-$ (P6) qui donne une conversion de 25 %, tandis que $DBUH^+$.N-$phta^-$ (P4) n'amorce pas la polymérisation après 30 min et s'avère donc être le moins efficace. Néanmoins, pour $DBUH^+$.N-$phta^-$ (P4), un temps d'irradiation plus important (30+60, soit 90 minutes au total) permet la libération de la base et l'obtention d'une conversion en monomère de 80 %.

Ainsi, le classement des contres anions en fonction de leur efficacité pour libérer la base est le suivant : $keto^-$ > $PA^-$ >> N-$phta^-$. On pourra remarquer que ce classement est en accord avec les valeurs des coefficients d'extinction molaire des PBGs déterminés par spectrométrie UV-vis. On remarque également que le nouveau système $TBDH^+$.$Nap^-$ (P7) n'a pas conduit à une réaction de polymérisation même après 2 h d'irradiation, ce qui peut s'expliquer par un rendement quantique très faible (0,012 d'après[6]). **On retient donc que le kétoprofènate est le contre-anion le plus efficace pour libérer la base (TBD ou DBU) qui constitue le catalyseur de la polymérisation.**

Les polymères ne sont pas étudiés en détail ici car les réactions n'ont pas été quenchées rapidement. Or les réactions de transestérification sont très rapides à haute conversion.[11]

De manière générale, la photopolymérisation et la stéréolithographie requièrent des cinétiques de réaction très rapides (quelques secondes à quelques minutes). Ainsi, le catalyseur TBD, connu pour moins bien contrôler la polymérisation mais permettant des cinétiques rapides apparaît comme un candidat idéal. **La photobase $TBDH^+$.$keto^-$ semble donc être la plus adaptée pour la suite de l'étude.**

## 4. Etude de la photobase TBDH⁺.keto⁻

Afin de mieux appréhender le comportement de la photobase sélectionnée, $TBDH^+.keto^-$, nous avons choisi d'étudier le système en absence de monomère directement dans des tubes RMN afin de pourvoir suivre facilement l'évolution par RMN au cours de l'irradiation UV. Deux longueurs d'onde disponibles sur le photoréacteur ont été sélectionnées : 254 nm où $TBDH^+.keto^-$ a un coefficient d'absorption très élevée et 365 nm où son absorption est moindre (< 100 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) mais qui est moins destructive (moins dangereuse).

Il est en effet, possible de suivre par RMN $^1H$, la disparition du kétoprofènate (diminutions du quadruplet f -C***H***($CH_3$)($COO^-$) et du doublet e -CH(C***H₃***)($COO^-$), l'apparition du produit de photodécarboxylation (apparitions du quadruplet f' –C***H₂***$CH_3$ et du doublet e' –$CH_2$***CH₃***) et la déprotonation du TBD (diminution du singulet non défini d) (Schéma II.2).

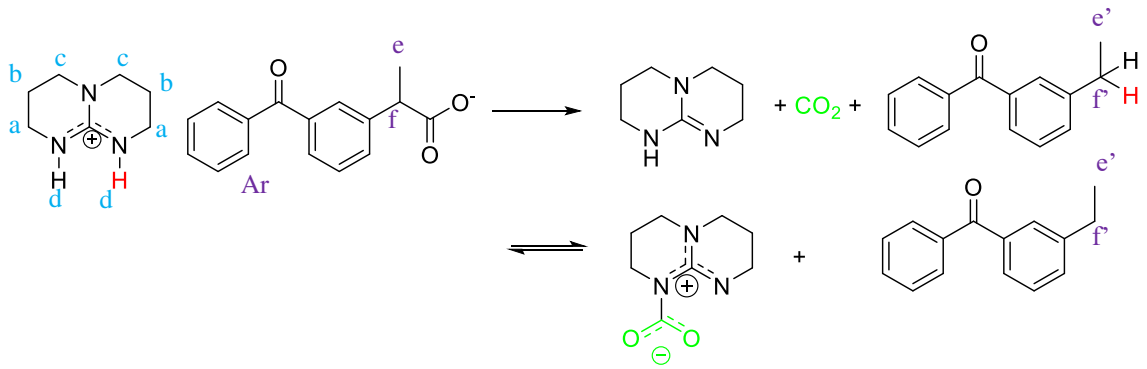



*Schéma II.2. Réaction de photodégradation de la photobase $TBDH^+.keto^-$ avec mise en évidence de massifs évoluant particulièrement en RMN $^1H$ (d, f, e, f' et e')*

$CD_2Cl_2$ a été choisi comme solvant car il n'absorbe pas les UV à 254 nm. Il faut ici noter que le solvant deutéré utilisé a été séché sur tamis moléculaire pour éviter la présence d'eau, mais les milieux réactionnels n'ont pas été dégazés. De même, pendant cette étude nous avons remarqué la nécessité de sécher de manière poussée la photobase. En effet, ce composé est très hygroscopique. La littérature l'identifie comme un liquide[1] alors qu'après un séchage à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60°C pendant 48 h, nous obtenons un solide jaune pâle. Par ailleurs, après exposition pendant 1 h à l'air, le solide redevient un liquide pâteux et son spectre RMN $^1H$ (Figure II.4) nous montre la présence d'eau liée. Ainsi, avant chaque expérience présentée dans la suite de ce chapitre, la quantité désirée de photobase a été séchée à nouveau à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant 1 nuit.

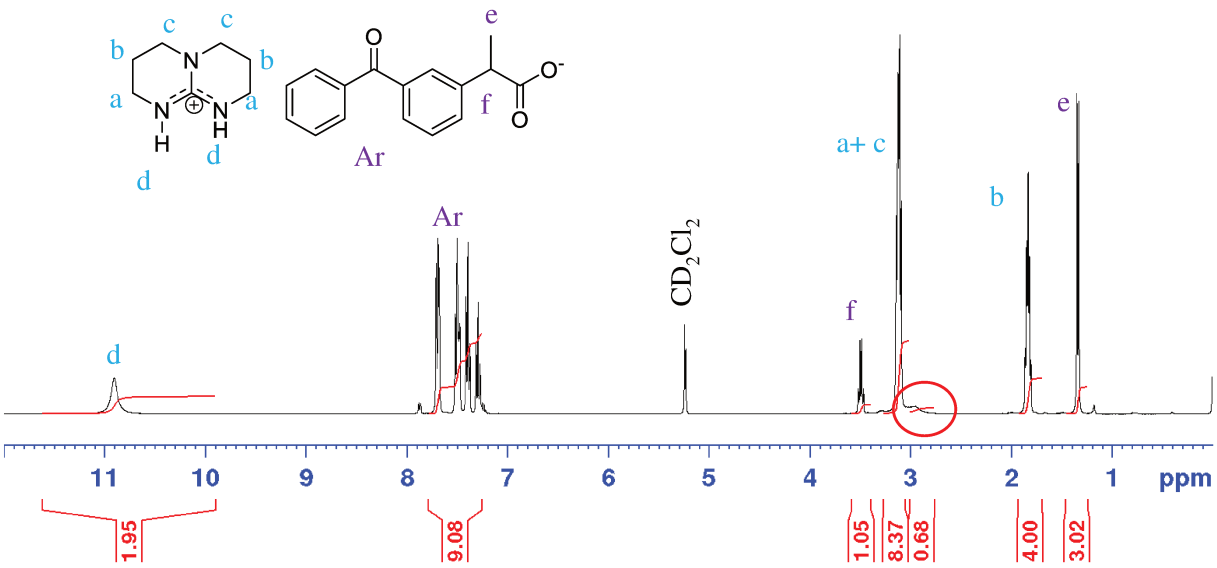



*Figure II.4. Spectre RMN $^1$H dans $CD_2Cl_2$ de TBDH$^+$.keto$^-$ après 1h d'exposition à l'air. Présence d'eau liée (entourée en rouge)*

## 4.1. *Evaluation de la photodégradation du PBG à 254 nm*

Le spectre RMN $^1$H dans $CD_2Cl_2$ de TBDH$^+$.keto$^-$ présente les massifs caractéristiques du TBD à 1,82 ppm et à 3,12 ppm attribués aux protons b et (a+c), ainsi que ceux du contre-anion kétoprofènate avec 9 protons dans la zone des aromatiques, un quadruplet à 3,50 ppm et un doublet à 1,34 ppm correspondant respectivement au proton f -C*H*($CH_3$)($COO^-$) et e -CH(C*H*$_3$)($COO^-$) (Figure II.5, a). Après 10 min d'irradiation, les massifs correspondants au $CH_2$ (f') et $CH_3$ (e') du produit de photodécarboxylation (Figure II.5, b) apparaissent à 2,64 et 1,18 ppm respectivement. Dans le même temps, on observe que les signaux du kétoprofènate (f et e) disparaissent. On observe également la déprotonation du TBD avec la diminution du signal d passant d'une intégration de 2 à 1,60. Il est néanmoins difficile d'évaluer la valeur d'intégration de ce signal car il s'agit d'un massif non défini (proton labile).

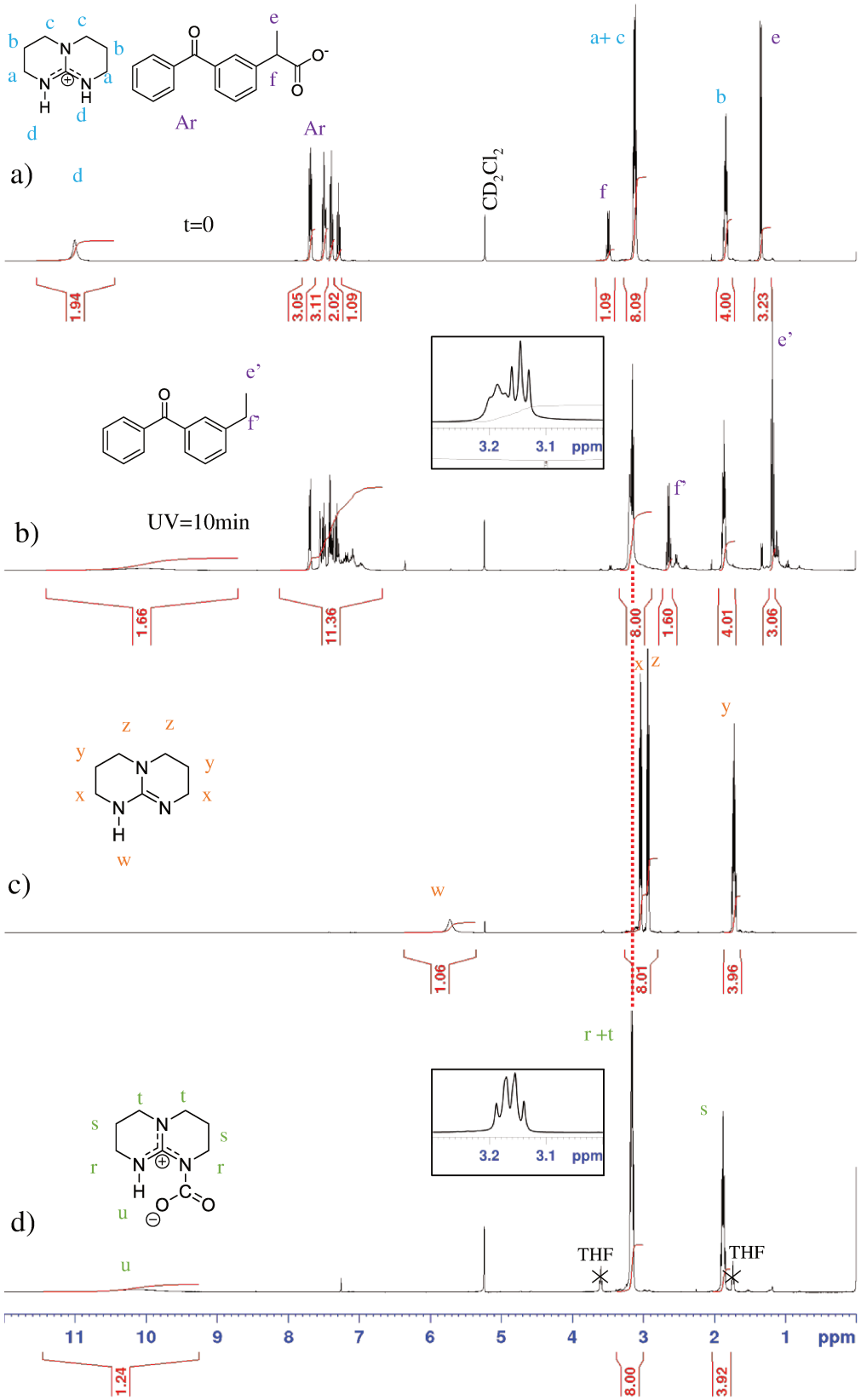



*Figure II.5. Suivi par RMN $^1H$ de la photodégradation de $TBDH^+.keto^-$ dans $CD_2Cl_2$, C = 0,080 mol.L$^{-1}$. a) Milieu avant irradiation b) Après irradiation pendant 10 min à 254 nm ; c) TBD dans $CD_2Cl_2$ d) TBD soumis à un bullage de $CO_2$ dans $CD_2Cl_2$.*

La RMN $^1$H du TBD pur dans $CD_2Cl_2$ présente des massifs avec des déplacements chimiques légèrement différents du spectre de $TBDH^+$.keto$^-$ irradié. En effet, alors que le spectre du TBD (Figure II.5, c) pur fait apparaitre deux massifs distincts pour x et z à 2,95 ppm et 3,10 ppm, le spectre de $TBDH^+$.keto$^-$ après irradiation (Figure II.5, b) présente deux massifs superposés, à 3,14 ppm. On peut donc en conclure que le produit formé après irradiation de $TBDH^+$.keto$^-$ n'est pas du TBD pur.

Comme discuté auparavant le TBD peut réagir avec le $CO_2$ pour former du TBD.$CO_2$. Ce composé a notamment été caractérisé par spectroscopie de RMN $^1$H dans le THF-$d_8$ ou dans ACN-$d_3$ mais n'a en revanche jamais été caractérisé dans $CD_2Cl_2$.[8] Ce composé est relativement instable dans le THF où une atmosphère de $CO_2$ est nécessaire pour éviter sa décarboxylation, mais dans l'acétonitrile (solvant plus polaire stabilisant le zwittérion) cet adduit est stable sous argon. La RMN $^1$H dans ces deux solvants fait apparaitre trois triplets pour « r+r' », « t » et « s » intégrant chacun pour 4; et un signal large pour « u » intégrant pour 1 (attributions visibles sur Figure II.6).

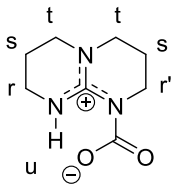



*Figure II.6. Attribution des signaux en RMN $^1$H du TBD.$CO_2$*

En plus de l'instabilité (libération de $CO_2$ en solution), la synthèse de ce composé n'est pas non plus évidente. Des auteurs ont montré qu'avec des solvants non séchés et donc en présence d'eau résiduelle, (or $TBDH^+$.keto$^-$ est hygroscopique), le bullage de $CO_2$ dans une solution de TBD dans le THF ou l'acétonitrile mène à la formation d'hydrogénocarbonate de TBD[8] ou à un mélange de TBD.$CO_2$ et d'hydrogénocarbonate de TBD[12,13]. En effet, une analyse RMN à l'état solide a permis d'identifier la présence d'un mélange de trois espèces (Schéma II.3) dont deux adduits TBD.$CO_2$ et l'hydrogénocarbonate de TBD.

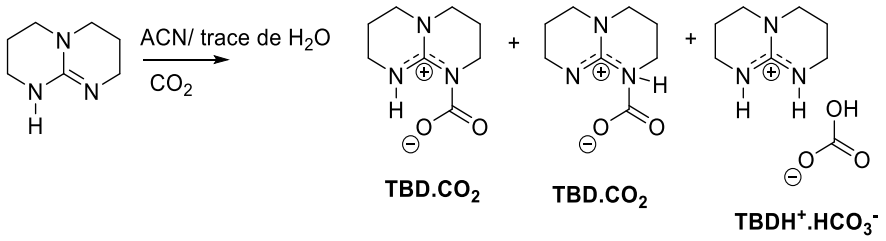



*Schéma II.3. Trois espèces formées lors du bullage de $CO_2$ dans une solution d'ACN non sec*

Le spectre RMN $^1$H liquide de ce mélange, conduit seulement à l'identification de l'hydrogénocarbonate de TBD (Schéma II.3, $TBDH^+.HCO_3^-$) car les deux autres composés sont insolubles. Il est caractérisé par un massif non défini vers les hauts déplacements chimiques intégrant pour trois correspondants à la fois aux protons acides NH et au proton OH.[8]

Aussi, nous avons réalisé le spectre de $TBD.CO_2$ dans $CD_2Cl_2$ pour le comparer avec le spectre RMN $^1$H obtenu après irradiation (Figure II.6, d). Pour cela, une solution de TBD (C = 0,1 mol.L$^{-1}$) dans $CD_2Cl_2$ (sec) a été soumise à un bullage de $CO_2$ pendant 3 × 30 secondes tout en refroidissant le tube pour éviter l'évaporation du solvant. Un solide blanc est alors apparu dans le tube (Figure II.7). Le spectre de RMN $^1$H de la partie soluble (Figure II.5, d) fait apparaitre un signal non défini vers 10 ppm intégrant pour 1,24 attribué au proton « u », un quadruplet à 3,16 ppm qui est en fait la superposition de 2 triplets intégrant pour 8 correspondant au groupements r et t ; et un quintuplet à 1,88 ppm intégrant pour 4 assigné au groupement s. Au vue de la faible intégration du signal large vers 10 ppm (environ 1 comme pour $TBD.CO_2$ contre 3 pour $TBDH^+.HCO_3^-$), $TBD.CO_2$ est bien formé.

*Figure II.7. Apparition d'un solide blanc après bullage de $CO_2$ dans une solution de TBD*

**Le massif obtenu après irradiation de $TBDH^+.keto^-$ (Figure II.5, b) a un déplacement chimique similaire à celui du $TBD.CO_2$. Cependant, les massifs « a » et « c » n'étant pas entièrement superposés après irradiation cela laisse penser à la présence d'un mélange TBD pur et $TBD.CO_2$.**

Dans un second temps, la photodégradation de $TBDH^+.keto^-$ en présence d'alcool (généralement utilisé en tant qu'amorceur de la ROP) a également été étudiée. Le 1-butanol a été utilisé en tant qu'alcool, l'alcool benzylique (généralement employé comme amorceur de la ROP des esters cycliques) ayant été initialement écarté pour éviter l'utilisation de composé absorbant les UV. Les spectres RMN $^1$H d'un mélange de $TBDH^+.keto^-$ et de 1-butanol avec

[BuOH]/[TBDH$^+$.keto$^-$]=1,1/1 dans $CD_2Cl_2$ avant et après irradiation UV sont présentés en Figure II.8.

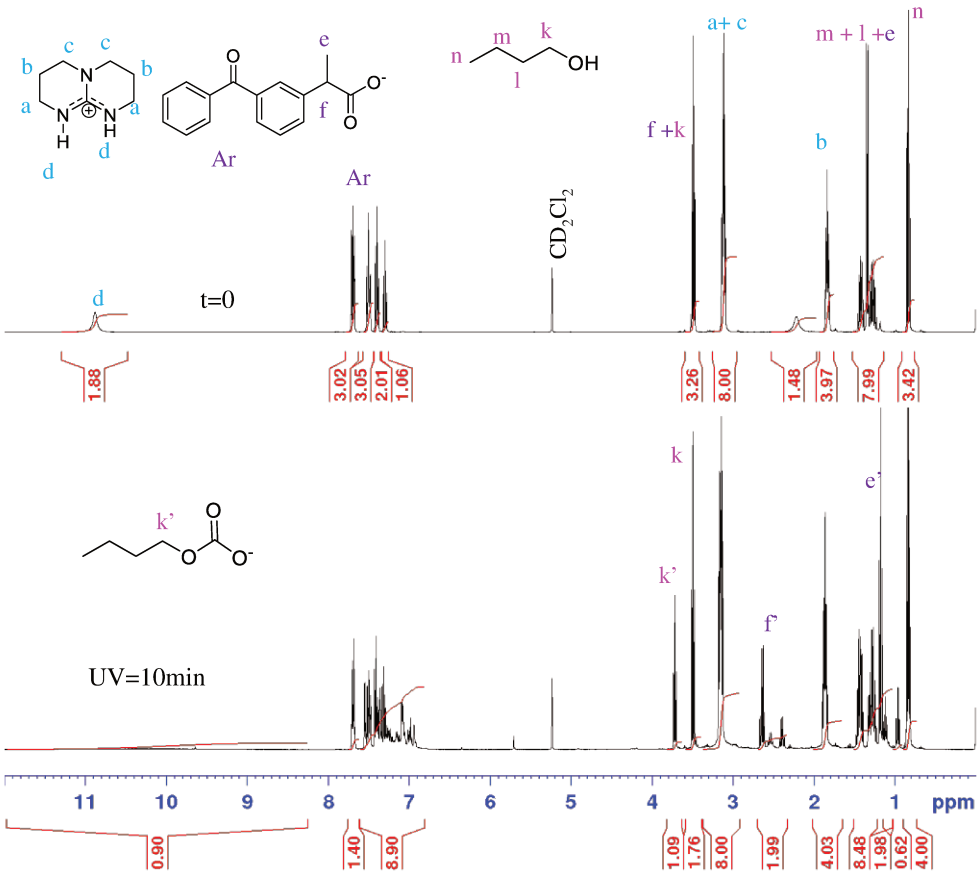



*Figure II.8. Suivi par RMN $^1$H de la photodégradation de TBDH$^+$.keto$^-$ dans $CD_2Cl_2$ c=0,080 mol.L$^{-1}$ avec [TBDH$^+$.keto$^-$]/[BuOH]=1/1,1. Irradiation pendant 10 min à 254 nm*

Le spectre de RMN $^1$H du mélange avant irradiation montre qu'aucune interaction ne se produit entre l'alcool et le carboxylate ou le TBD. En effet, les déplacements chimiques des massifs attribués à TBDH$^+$.keto$^-$ sont identiques à ceux observés dans le cas où l'alcool n'est pas présent (Figure II.5). Comme précédemment en absence d'alcool, les signaux correspondants au produit de photo dégradation du ketoprofènate (f' et e') ainsi que la diminution du signal d (signe de la déprotonation du TBD), sont observés après les 10 minutes d'irradiation. On peut également remarquer l'apparition d'un nouveau triplet k', avec un déplacement chimique proche de k, qui suggère la présence d'un composé de structure chimique proche du 1-butanol. Des analyses complémentaires du milieu réactionnel par RMN $^{13}$C (Figure II.9) ainsi qu'au moyen d'un couplage proton carbone (HMBC) (disponible en annexe Figure A.II.1) ont donc été effectuées pour identifier ce composé.

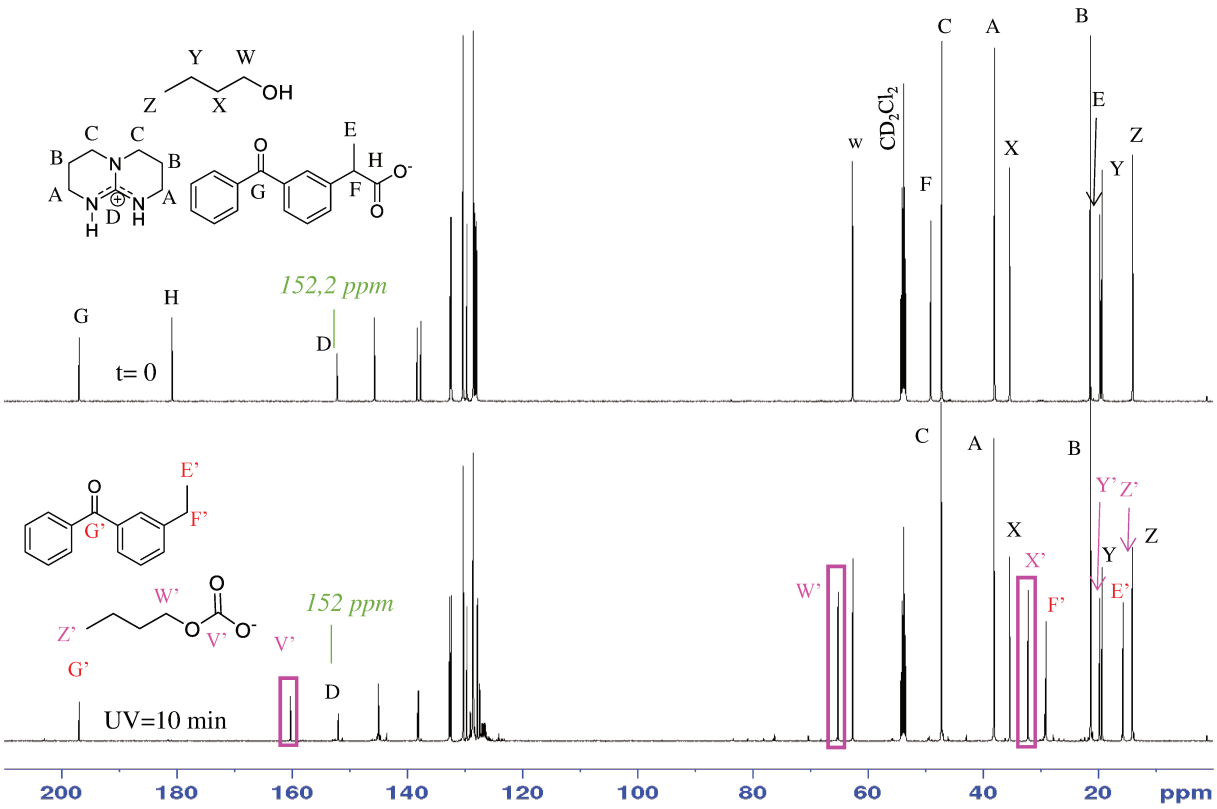



*Figure II.9. Suivi par RMN $^{13}C$ de la photodégradation de $TBDH^+.keto^-$ dans $CD_2Cl_2$ C = 0,080 mol.L$^{-1}$ avec [$TBDH^+.keto^-$]/[BuOH] = 1/1,1. Irradiation pendant 10 min à 254 nm. Attributions des signaux carbones grâce à des couplages proton-carbone.*

La RMN $^{13}C$ (Figure II.9, t = 0) de départ révèle les signaux caractéristiques du TBD (A, B, C, D), ceux du kétoprofènate (E, F, G et H) ainsi que ceux du butanol (W, X, Y et Z). De façon intéressante, après irradiation, le signal carbone H correspondant au carboxylate (du contre-anion) à 180 ppm disparait entièrement démontrant la photodécarboxylation totale. Les signaux du TBD ne semblent pas varier excepté un léger décalage de 0,2 ppm pour le carbone D quaternaire à 152 ppm. Ceci ne va pas à l'encontre de la formation de TBD pur car les simulations pour les signaux en RMN $^{13}C$ entre le TBD et le TBD protoné sont très proches. Par contre, on s'aperçoit que de nouveaux signaux (entourés en rose) apparaissent en RMN du carbone avec des déplacements proches de ceux de l'alcool de départ. En particulier, un nouveau signal W' apparait à côté de W correspondant à $CH_2O$ ainsi qu'un nouveau signal V' à 160 ppm.

D'après le mécanisme de photodégradation de $TBDH^+.keto^-$ et les espèces présentes dans le milieu, deux composés chimiques peuvent être envisagés : le 1-butanol déprotoné (butanolate) ou le carbonate de butyle (Figure II.10), ce dernier étant formé par réaction du butanolate avec

le $CO_2$ présent dans le milieu. En effet, il a été décrit qu'en présence d'une base, de $CO_2$ et d'un alcool, un carbonate d'alkyle peut être formé.[13] Cette réaction est très bien décrite en présence de DBU. Jessop *et al.* en ont notamment tiré profit pour former un liquide ionique de façon réversible.[7] Une réaction similaire a été menée par Yu *et al.* en présence de PEG terminé hydroxyle, de $CO_2$ et de TBD (Figure II.10).[14]

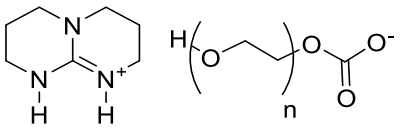


*Figure II.10. Sel de TBD – carbonate de PEG[14]*

Par ailleurs, le déplacement chimique de BuO**C**(O)O$^-$ (carbonate de butyle) a été prédit par le logiciel de simulation ChemDraw à 160 ppm.

Finalement, une RMN HMBC (disponible en Annexe Figure A.II.1) ($^{13}$C couplée $^1$H en J2-3 (2 ou 3 liaisons) fait apparaitre une tache de corrélation entre le massif k' obtenu en RMN $^1$H et le carbone apparu à 160 ppm.

**Nous confirmons donc l'apparition du carbonate de butyle après irradiation du mélange [TBDH$^+$.keto$^-$]/[BuOH] = 1/1,1 par le mécanisme décrit sur le Schéma II.4. La comparaison de l'intégration des massifs k et k' en spectroscopie RMN $^1$H nous indique que 36 % de l'alcool de départ a réagi pour former le carbonate. Le carbonate de butyle n'ayant pas été rapporté comme pouvant amorcer la ROP du LA, on pourra s'attendre à ce qu'une proportion du butanol ne soit pas incorporée en bout de chaîne dans les polymères ($M_{n,exp} > M_{n,théo}$).**

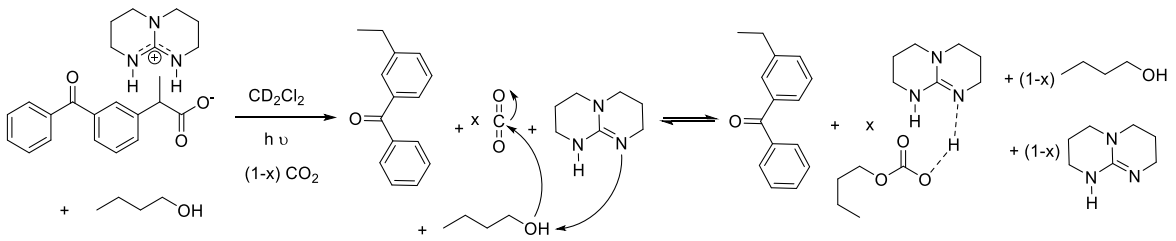



*Schéma II.4. Produits formés lors de l'irradiation de TBDH$^+$.keto$^-$ en présence de 1-butanol*

## 4.2. *Evaluation de la photodégradation à 365 nm*

De manière similaire, nous avons conduit l'étude de photo dégradation de $TBDH^+.keto^-$ à 365 nm. L'irradiance des lampes à cette longueur d'onde est plus faible (0,12 versus 0,40 $mW.cm^{-2}$ sur la plage d'intérêt) mais un même temps d'irradiation (10 min) suffit pour une photodécarboxylation totale du kétoprofènate que cela soit en absence ou en présence d'alcool (Figure II.11, a et b). Dans les deux cas, les spectres des milieux réactionnels après irradiation à 365 nm sont identiques à ceux obtenus après irradiation des solutions à 254 nm, nous indiquant que le système fonctionne aussi bien à 254 nm qu'à 365 nm.

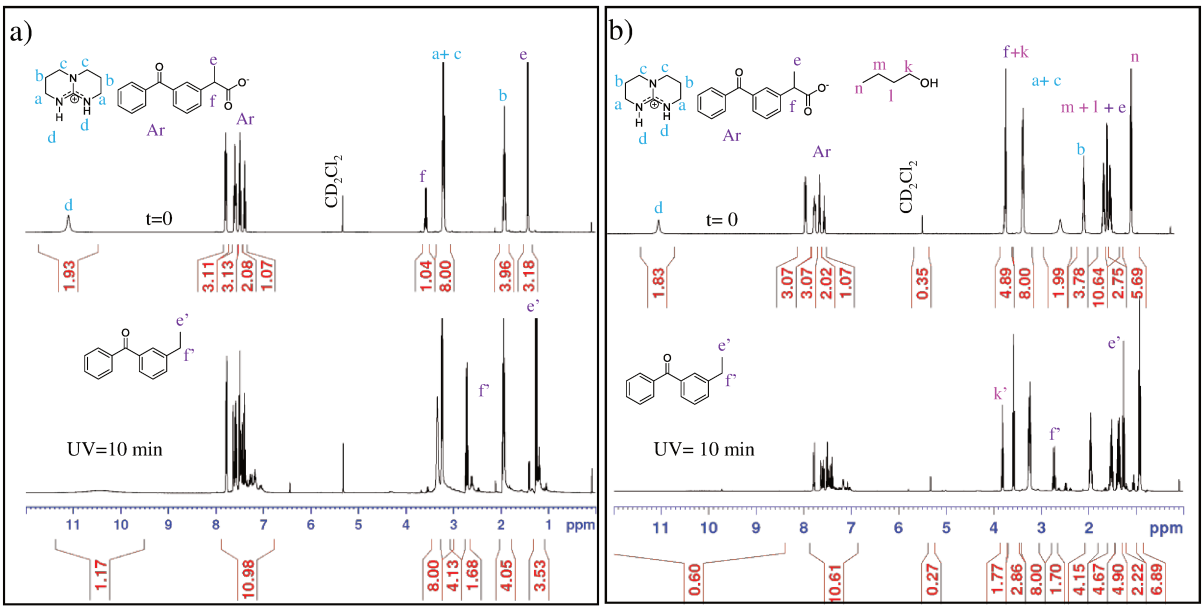



*Figure II.11. Suivi par RMN $^1H$ de la photodégradation de $TBDH^+.keto^-$ dans $CD_2Cl_2$ C = 0,080 $mol.L^{-1}$. Irradiation pendant 10 min à 365 nm avec a) $[TBDH^+.keto^-]/[BuOH]$ = 1/0 et b) $[TBDH^+.keto^-]/[BuOH]$ = 1/1,9*

On peut aussi noter que le carbonate de butanol est également formé lors de l'irradiation du système à 365 nm en présence d'alcool (Figure II.11, b).

### 4.3. *Evaluation de la photodégradation du PBG-Conditions de polymérisation*

Afin de connaitre le temps d'irradiation nécessaire dans les conditions de la polymérisation, nous avons irradié le PBG dans le réacteur en quartz utilisé pour les photopolymérisations, à une concentration en PBG C = 0,01 mol.L$^{-1}$, proche des concentrations utilisées en polymérisation ([M] constant et non [TBDH$^{+}$.keto$^{-}$]). Les analyses par spectroscopie de RMN $^{1}$H du milieu réactionnel à différents temps d'irradiation sont illustrées en Figure II.12.

Comme nous pouvons le remarquer, la photodécarboxylation du kétoprofènate a lieu très rapidement, avec 75 % de disparition du massif f du kétoprofènate après seulement 2 min d'irradiation. Les massifs entre 3,1 à 3,4 ppm attribués au TBD, obtenus au bout de 2 min d'irradiation, sont aussi très similaires à ceux obtenus lors de l'étude de photodécarboxylation décrite précédemment (Figure II.5 b). Au fur et à mesure de l'irradiation, ces massifs deviennent de plus en plus symétriques et séparés, indiquant la présence de TBD libre. Ceci peut être expliqué par le fait que dans ces conditions expérimentales, le ciel du réacteur est beaucoup plus important que dans les tubes RMN employés précédemment, diminuant d'autant la pression partielle de $CO_2$ (donc la formation de l'adduit TBD.$CO_2$ est moins propice que dans l'étude d'irradiation effectuée en tubes RMN). **Le temps optimum pour avoir un maximum de TBD libre en solution serait donc de 10 min d'irradiation. Par contre, la photodécarboxylation du contre-anion est beaucoup plus rapide (environ 3 min).**

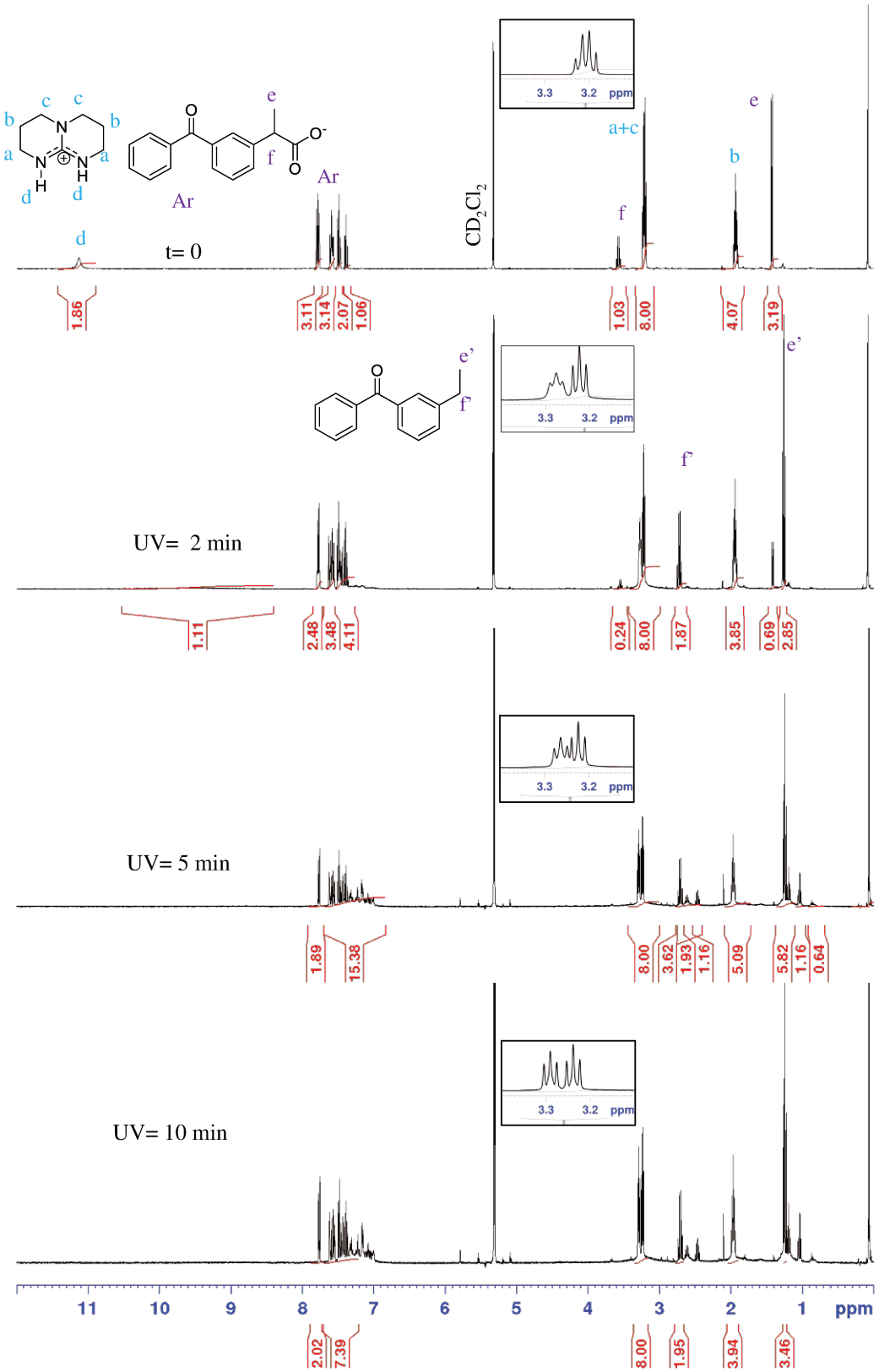



*Figure II.12. Evolution de la solution de TBDH⁺.keto⁻ (C = 0,01 mol.L⁻¹) dans $CD_2Cl_2$ sous irradiation UV à 254 nm (spectres RMN $^1H$ ) milieu réactionnel a) avant irradiation; b) après 2 minutes d'irradiation; c) après 5 minutes d'irradiation; d) après 10 minutes d'irradiation.*

## 4.4. *Etude de la stabilité en solution*

La photolatence de la photobase a été évaluée en s'attachant à la stabilité de la photobase pure en solution, à l'abri de la lumière. Comme nous pouvons le voir sur la Figure II.13, aucune évolution des signaux n'est observée en RMN $^1$H après 24 h dans $CD_2Cl_2$.

$TBDH^+$.keto$^-$ est donc stable et devrait également conduire à des procédés photolatents lors des photopolymérisations (en présence de monomère), permettant le déclenchement de la ROP uniquement après irradiation UV.

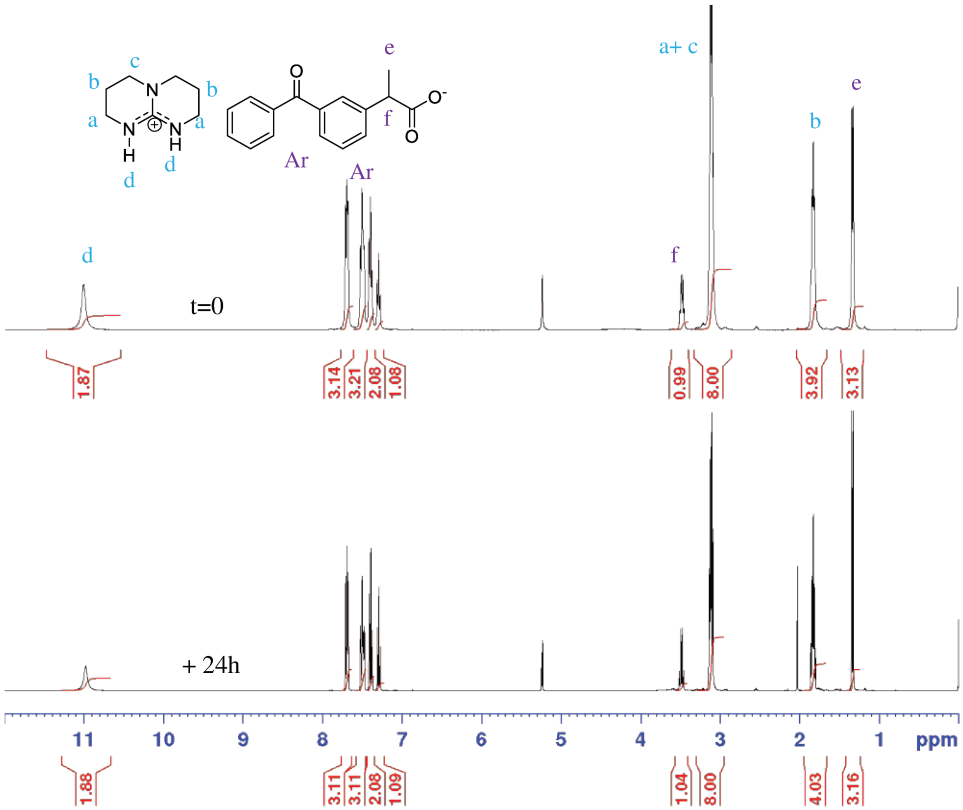



*Figure II.13. Stabilité de la photobase en solution dans $CD_2Cl_2$. Spectre RMN $^1$H à temps initial et 24 h après la mise en solution. Pas de différence notable*

# 5. Photopolymérisation du L-LA en solution avec TBDH$^+$.keto$^-$

Les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire entre le L-LA et TBDH$^+$.keto$^-$ et lors de l'étude de photodégradation de la photobase nous ont conduits à étudier plus en détails la photoROP du L-LA. Pour cela, divers paramètres expérimentaux ont été évalués tels que le rapport monomère/alcool afin d'obtenir des PLAs de différentes masses molaires, l'absence d'alcool comme amorceur, l'utilisation du kétoprofènate avec un contre-cation spectateur, la durée d'irradiation, ou encore la longueur d'onde d'irradiation.

## 5.1. *Variation de la quantité d'alcool comme amorceur* -

Au vu des bons résultats de l'étude préliminaire entre le L-LA et TBDH$^+$.keto$^-$ et la complète déprotonation dans nos conditions après 5 min d'irradiation UV à 254 nm, une étude a été menée en faisant varier le rapport [M]/[alcool]. Le temps d'irradiation a été fixé à 10 min pour s'assurer de la génération de TBD libre de $CO_2$. Dans la littérature, le rapport TBD/alcool employé est souvent inférieur à 1/2, permettant ainsi de limiter les réactions secondaires (transestérification intra- et inter-chaînes) et l'obtention de polymères avec de faibles dispersités.[9,15] Ainsi, lors des premières expériences, nous avons fait varier le rapport [TBDH$^+$.keto$^-$]/ [BuOH] entre 1/2 et 1/10 tout en gardant le rapport monomère/catalyseur constant à 135/1 (Tableau II.3). Comme précédemment, la latence du système a été confirmée en gardant le milieu réactionnel à l'abri de la lumière, et aucune trace de polymérisation n'a été détectée après 24 h.

Pour les différentes réactions, la conversion après irradiation UV du système a été déterminée par RMN $^1$H après que la réaction a été stoppée par l'ajout d'acide benzoïque. Comme on peut le remarquer, la conversion en monomère est totale après les 10 minutes d'irradiation (Tableau II.3, exp. 1-4), indiquant des cinétiques de polymérisation très rapides. De ce fait, le suivi cinétique de la réaction après irradiation n'a pas été possible.

Les polymères précipités ont été analysés par RMN $^1$H, par SEC au moyen d'une calibration universelle et par spectrométrie de masse MALDI-TOF. La calibration universelle permet de s'affranchir de la nature des standards utilisés, les valeurs présentées sont donc des masses vraies. Le principe est détaillé en chapitre VI.

*Tableau II.3. Résultats de photoROP du L-LA avec TBDH$^+$.keto$^-$ en présence d'alcool [a]*

| Exp | [L-LA]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BuOH] (rapport molaire) | Conv (%)[b] | Mn, théo (g.mol$^{-1}$)[c] | $M_n$ par RMN $^1$H (g.mol$^{-1}$)[d] | $M_n$ par SEC (g.mol$^{-1}$)[e] | $Đ$[e] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 134/1/1,9 | 100 | 10 150 | 10 950 | 9 900 | 1,13 |
| **2** | 132/1/2,9 | 100 | 6 550 | 6 450 | 6 150 | 1,26 |
| **3** | 144/1/4,9 | 100 | 4 250 | 4 550 | 4 700 | 1,21 |
| **4** | 134/1/9,7 | 100 | 2 000 | 2 600 | 2 750 | 1,19 |

[a] $C_{[L\text{-}LA]}$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$. Temps d'irradiation 10 min. λ = 254 nm. [b] Conversion en monomère après la fin de l'irradiation déterminée par RMN $^1$H en comparant l'intensité du signal (O)C***H***($CH_3$) du monomère et du polymère (5,0 ppm et 5,1 ppm respectivement) sur le brut réactionnel. [c] [L-LA]/[BuOH] × $M_{L\text{-}LA}$ × conv. [d] Par RMN $^1$H en comparant les intégrales de $CH_3(CH_2)_2$*CH*$_2$OC(O)- et de –[OC(O)*CH*($CH_3$)]$_n$- (Équation II.1) sur le polymère précipité. [e] Par SEC dans le THF. Calibration universelle. Traces des détecteurs disponibles en annexe Figure A.II.2.

En effet, le spectre de RMN $^1$H des polymères précipités (Figure II.14) révèle les signaux caractéristiques du groupement butoxy en bout de chaîne α à 0,9 ppm, 1,35 ppm, 1,5 ppm et 4,15 ppm, ainsi que les signaux du C*H*-OH en bout de chaîne ω à 4,33 ppm. Le rapport des intégrations des signaux f et c, égal à 2, nous indique également que toutes les chaînes ont été amorcées par le 1-butanol et qu'aucune chaîne n'a été amorcée par des impuretés protiques (eau). L'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF (agent de cationisation : NaI), en mode réflectron, des polymères confirme la nature des bouts de chaîne (Figure II.15). En effet, une seule population séparée par 144 m/z est visible, elle est attribuée par comparaison des massifs isotopiques obtenus et théoriques à un adduit sodium $[CH_3(CH_2)_3O(C_3H_4O_2)_nHNa]^+$. L'écart de 144 m/z correspond une unité lactide, les réactions de transestérification au cours de la polymérisation sont donc négligeables (sinon il y aurait une population visible à +72 m/z).

L'analyse par RMN $^1$H des polymères permet également de déterminer la $M_n$ selon l'Équation II.1 (la masse du bout de chaîne est négligée par simplification).

*Équation II.1 Calcul de la masse molaire par RMN $^1$H à l'aide du bout de chaîne butoxy avec I les valeurs d'intégrales, $M_{L-LA} = 144\ g.mol^{-1}$la masse molaire d'une unité répétitive L-Lactide (exemple Figure II.14)*

$$M_{n,RMN} = \frac{I_a/2}{I_c/2} \times M_{L-LA} \times conv.$$

Dans le cas du spectre de RMN $^1$H présenté sur la Figure II.14, $M_n = \frac{36,41}{2} \times 144 \times 1 = 2\,600\ g.mol^{-1}$

Les masses molaires obtenues sont en accord avec les masses molaires attendues sauf pour la plus faible masse molaire (Tableau II.3, exp 4) où la masse obtenue est plus faible que celle attendue. On en déduit ainsi une efficacité d'amorçage des chaînes par le 1-butanol de $M_{n,théo}/M_{n,RMN}$ = 2 000/ 2600 = 76 %. Etant donné les observations précédentes, on peut supposer que les 24 % de 1-butanol n'ayant pas amorcé de chaîne ont réagi avec le $CO_2$ libéré pour former du carbonate de butanol (Schéma II.4). Dans cette expérience, 9,7 éq. de BuOH sont ajoutés par rapport à $TBDH^+$.keto$^-$ ce qui peut favoriser l'équilibre vers la formation du carbonate de butanol, encore plus que dans les autres expériences.

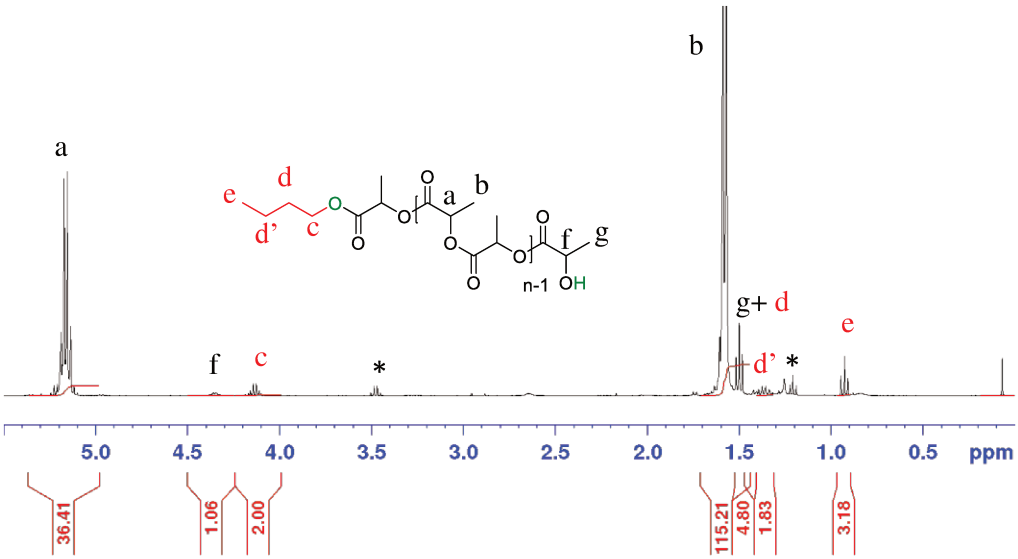



*Figure II.14. Spectre RMN $^1$H dans $CD_2Cl_2$ du PLA précipité (Tableau II.3, exp. 4). * = $Et_2O$ résiduel*

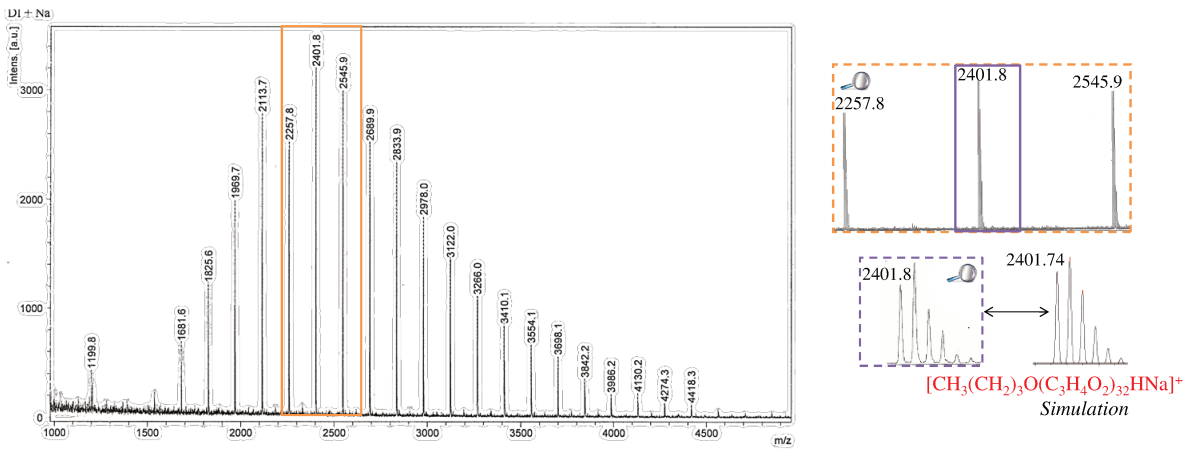



*Figure II.15. Spectre MALDI-TOF d'un échantillon de PLA amorcé par le 1-butanol (Tableau II.3, exp. 4). Zoom sur la distribution isotopique du pic à 2401,8 m/z. Adéquation avec la simulation de la distribution isotopique (logiciel Isopro3).*

Nous pouvons également remarquer que les $M_{n,RMN}$ des PLAs déterminées par RMN sont très proches des $M_{n,SEC}$ déterminées par SEC au moyen d'une méthode de calibration universelle. Les masses molaires obtenues varient entre 2 500 et 10 000 g.mol$^{-1}$ en accord avec les rapports [L-LA]/[BuOH] employés lors des synthèses. Par ailleurs, des polymères avec des dispersités de chaînes faibles ($Đ$ < 1,25) ont été obtenus lors de différentes expériences, nous permettant d'affirmer que la polymérisation est contrôlée.

### 5.2. *Etude avec le système TBDH$^+$.BPh$_4^-$*

Afin de démontrer l'intérêt d'utiliser TBDH$^+$.keto$^-$ comme photogénérateur de base pour la ROP, des expériences de photoROP du L-LA ont également été conduites avec la photobase TBDH$^+$.BPh$_4^-$, utilisée précédemment par Sun *et al.*[5] pour la photoROP de l'ε-CL.

*Tableau II.4. Résultats de photoROP du L-LA avec TBDH$^+$.BPh$_4^-$ [a]*

| Exp | [L-LA]/[TBDH$^+$BPh$_4^-$]/ [1-butanol] (rapport molaire) | Solvant | Conv. (%)[b] |
|---|---|---|---|
| **1'** | 129/1/4 | $CH_2Cl_2$ | 10[c] |
| **2'** | 94/1/0,84 | $CH_3CN$ | 54[d] |
| **3'** | 104/1/2,4 | 50 : 50 (v/v) $CH_2Cl_2/CH_3CN$ | 58[d] |

[a] $C_{[L-LA]}$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$. Temps d'irradiation 10 min. λ = 254 nm.
[b] Conversion en monomère déterminée par RMN $^1$H en comparant l'intensité des signaux de monomère et du polymère (5,0 ppm et 5,1 ppm respectivement). [c] 1h30 après l'irradiation [d] juste après l'irradiation

Dans des conditions expérimentales similaires à celles employées précédemment et utilisant le dichlorométhane comme solvant (Exp 1', tableau II.4), aucune conversion en monomère n'a pu être détectée juste après les 10 min d'irradiation à 254 nm. Néanmoins, les 10 % de conversion observés après avoir laissé le milieu réagir pendant 1h30 (sans irradiation UV) à température ambiante suggèrent qu'une faible quantité de TBD a pu être générée.

Les études de photodégradation de TBDH$^+$.BPh$_4^-$ (dans la littérature) ayant été effectuées dans l'acétonitrile (ACN),[16] tout comme les études de photodégradation du sodium tétraphénylborate,[17] nous en avons déduit que le mécanisme photochimique de dégradation du tétraphénylborate pouvait être affecté par le solvant employé. Une expérience de photopolymérisation du L-LA dans l'ACN a donc été menée (Tableau II.4, exp 2'). Dans ces conditions, 54 % de conversion ont alors été obtenus juste après l'irradiation, indiquant une libération du TBD bien plus efficace que dans $CH_2Cl_2$. Néanmoins, le polymère précipite au

cours de la polymérisation pouvant expliquer cette limite en conversion (Figure II.16). Nous avons décidé de profiter des avantages des deux solvants. Un dernier essai a donc été mené avec un mélange $CH_2Cl_2/CH_3CN$ 50 : 50 (*v/v*), mais il n'a pas permis d'améliorer le taux de conversion.

*Figure II.16. Précipitation du PLA au cours de la polymérisation dans l'ACN*

Nous pouvons donc en conclure que même si $TBDH^+.BPh_4^-$ permet la photoROP du L-LA, il est bien moins efficace que $TBDH^+.keto^-$.

### 5.3. *En absence d'alcool*

Comme indiqué précédemment, la photobase $TBDH^+.keto^-$ est très hygroscopique. Malgré un séchage poussé, de l'eau résiduelle, peut permettre d'amorcer des chaînes évitant l'ajout d'alcool et conduisant à la formation de chaînes avec une fonction acide carboxylique en bout de chaîne. Nous avons donc mené des photopolymérisations en absence d'alcool afin d'évaluer l'influence de cette eau résiduelle sur la réaction (Tableau II.5). De manière similaire aux expérimentations précédentes, la réaction de polymérisation a été stoppée avec de l'acide benzoïque à la fin de la période d'irradiation. Tout comme dans le cas des réactions en présence d'alcool, des conversions de 100 % ont été obtenues après les 10 min d'irradiation. L'analyse des PLAs précipités par SEC nous indique des dispersités de chaîne plus élevées ($Đ$ > 1,4) que précédemment. Ainsi, la photopolymérisation est moins bien contrôlée en absence d'alcool. De même, aucune corrélation entre le rapport $[M]/[TBDH^+.keto^-]$ et la longueur des chaînes n'est observée. On note cependant que les masses molaires obtenues sont plus élevées qu'en présence d'alcool et varient entre 25 000 et 42 000 $g.mol^{-1}$.

*Tableau II.5. Résultats de photoROP du L-LA avec TBDH⁺.keto⁻ en absence d'alcool* [a]

| Exp. | [L-LA]/ [TBDH⁺.keto⁻]/ [BuOH] (rapport molaire) | Conv (%)[b] | $M_n$ par RMN $^1$H (g.mol$^{-1}$)[c] | $M_n$ par SEC (g.mol$^{-1}$)[d] | $Đ$[d] |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 20/1/0 | 100 | 21 160 | 25 050 | 2,21 |
| 6 | 60/1/0 | 100 | - | 20 650 | 1,42 |
| 7 | 120/1/0 | 100 | - | 35 000 | 1,64 |
| 8 | 190/1/0 | 100 | - | 42 000 | 1,72 |

[a] $C_{[L\text{-}LA]}$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$. Temps d'irradiation 10 min. λ = 254 nm. [b] Conversion en monomère après la fin de l'irradiation déterminée par RMN $^1$H en comparant l'intensité des signaux de monomère et du polymère (5,0 ppm et 5,1 ppm respectivement) sur le brut réactionnel. [c] Par RMN $^1$H en comparant les intégrales de -$CH_3$*CH*OH et de –[OC(O)*CH*($CH_3$)]$_n$- sur le polymère précipité (Équation II.2). [d] par SEC dans le THF. Calibration universelle.

L'analyse des PLAs par RMN $^1$H (Figure II.17) révèle la présence du bout de chaîne hydroxyle –C*H*($CH_3$)OH de par la présence d'un quadruplet à 4,35 ppm. Cependant, la faible intensité de ce massif rend son intégration difficile et ne permet pas d'accéder à un calcul fiable des $M_n$. De même, la structure de l'autre bout de chaîne n'ayant pas pu être déterminée par RMN $^1$H, des analyses des polymères par spectrométrie de masse MALDI-TOF ont été effectuées.

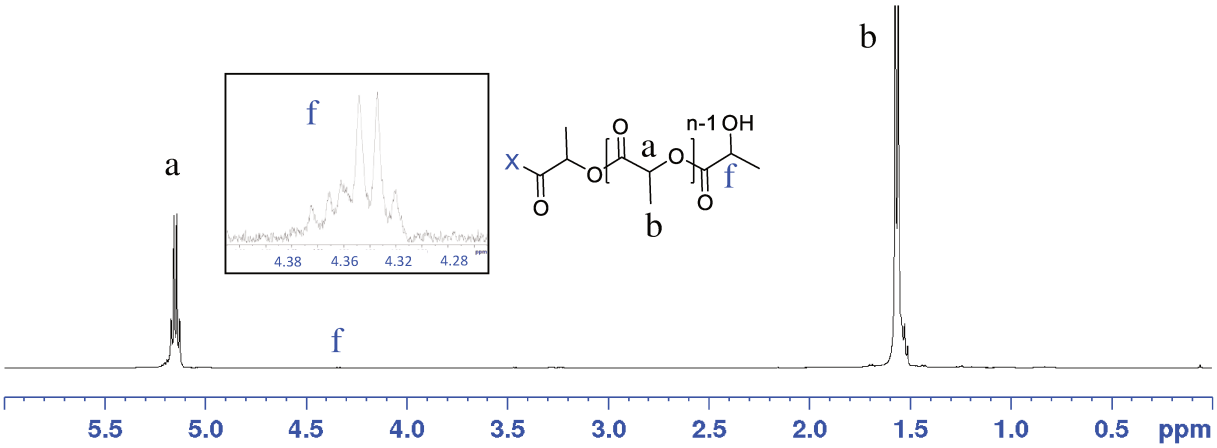



*Figure II.17. Spectre de RMN $^1$H du PLA obtenu en absence d'alcool (Tableau II.5, exp. 8)*

Seules des chaînes de faibles masses molaires (< 6 000 m/z) sont détectées par l'analyse MALDI TOF en mode réflectron (Figure II.18) (largement inférieures aux valeurs trouvées en SEC) L'analyse de ces spectres MALDI-TOF révèle la présence uniquement d'adduits sodium de chaînes sans bout de chaîne $[(C_3H_4O_2)_nNa]^+$, caractéristiques de chaînes macrocycliques. D'autre part, la présence de nombres pairs et impairs d'unité acide lactique (population séparée

par 72 m/z) indique que de nombreuses réactions de transestérification ont lieu, ce qui est caractéristique d'une polymérisation zwittérionique.[11]

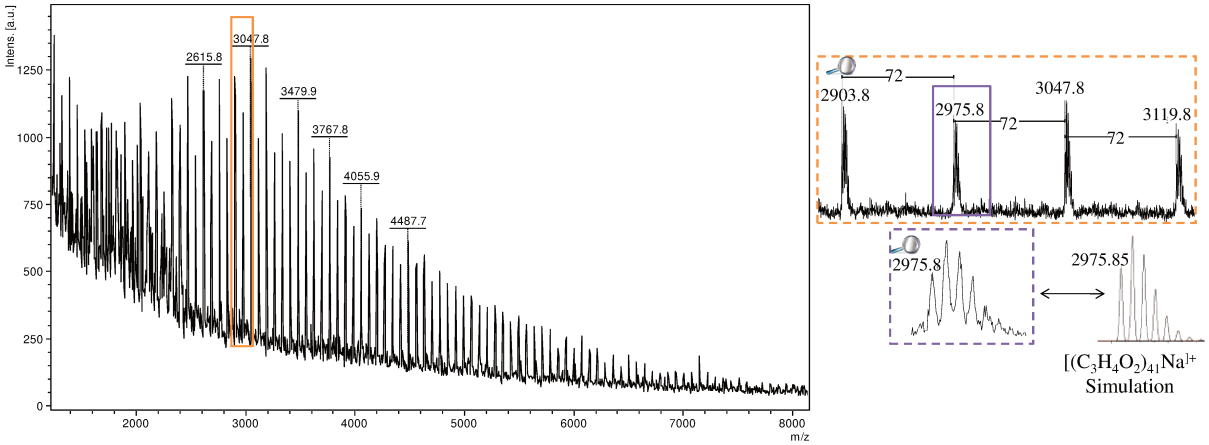



*Figure II.18. Spectre de masse MALDI TOF en mode réflectron du PLA obtenu en absence d'alcool (Tableau II.5, exp. 8, $M_{n,SEC}$ = 42 000 g.mol$^{-1}$)*

L'expérience 5 du Tableau II.5 a été conduite afin de départager une structure cyclique ou linéaire. En effet, l'utilisation d'une plus grande charge de catalyseur devrait permettre l'obtention de chaînes de masses molaires plus faibles, plus facilement caractérisables. Comme nous avions pu nous rendre compte que la caractérisation des bouts de chaîne par RMN $^1$H pouvait être compliquée pour les polymères de masse molaire supérieures à 15 000 g.mol$^{-1}$, nous avons décidé d'augmenter la concentration en polymère pour l'analyse par spectroscopie RMN (40 mg de polymère précipité dans 0,6 mL de solvant deutéré) et d'effectuer une acquisition longue 64 scans. Ainsi nous avons pu observer le même bout de chaîne que précédemment mais également le quantifier. La masse molaire est alors donnée par Équation II.2. On observe un assez bon accord entre $M_{n,RMN}$ et $M_{n,SEC}$ pour l'expérience 5.

*Équation II.2. Calcul de la masse molaire par RMN $^1$H à l'aide du bout de chaîne hydroxyle avec I les valeurs d'intégrales et $M_{L-LA}$ la masse molaire du lactide*

$$M_n = \frac{I_a}{I_f} \times \frac{M_{L-LA}}{2} \times conv.$$

**Les analyses MALDI-TOF concluent à la présence de macrocycles ce qui est en désaccord avec l'analyse RMN $^1$H (bout de chaîne (-C*H*(CH$_3$)OH) ), nous nous sommes alors attachés à déterminer la nature des bouts de chaîne par une technique de dosage par phosphitylation et nous avons vérifié la nature linéaire des chaînes par viscosimétrie.[21]**

Dans la littérature, l'obtention de macrocycle de PLA en utilisant le TBD[19–21] comme amorceur/catalyseur en absence d'alcool n'a jamais été rapportée à notre connaissance, contrairement à la DBU.[10] Par contre, Waymouth *et al.* ont prouvé qu'en absence d'alcool, ou en présence d'une faible quantité d'amorceur, le TBD peut jouer le rôle de nucléophile en attaquant directement un monomère.[21] Il en résulte des PLAs avec un TBD en bout de chaîne (Schéma II.5) détecté par analyse MALDI-TOF.[21]

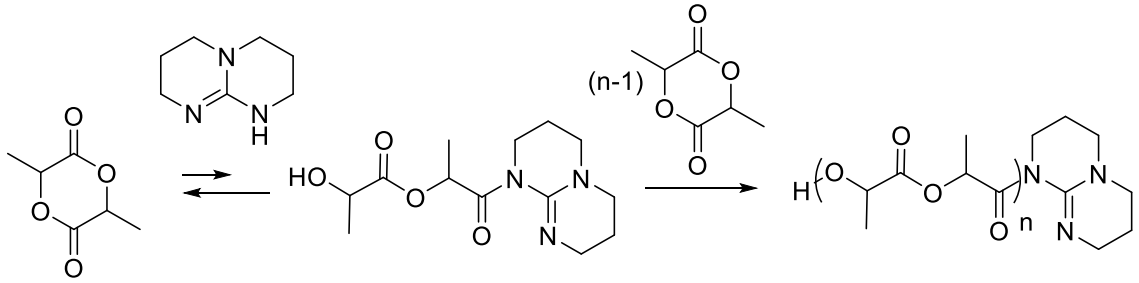



*Schéma II.5. Polymérisation du L-LA en présence de TBD sans alcool : mécanisme nucléophile[21]*

### 5.3.1. Etude comparative avec le TBD pur

Une étude a été menée avec du TBD pur afin d'obtenir des polymères modèles pour les comparer aux polymères obtenus par photopolymérisation. Le TBD étant libéré à partir de la photobase $TBDH^+$.$keto^-$, la nature des polymères (macrocycliques ou linéaires) devrait être similaire en utilisant la photobase ou le TBD pur. Des expériences ont donc été conduites avec du TBD pur en absence d'alcool (Tableau II.6, Exp. 1''), en présence d'alcool (Tableau II.6, Exp 2'') ou en présence d'eau (Tableau II.6, Exp. 3'').

*Tableau II.6. ROP du L-LA avec du TBD pur [a]*

| Exp. | [L-LA]/ [TBD]/[ROH] | ROH | Temps (min) | Conv. (%) | $M_n$ par RMN $^1H$ ($g.mol^{-1}$) | $M_n$ par SEC ($g.mol^{-1}$)[e] | *Đ* [e] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1''** | 200/1/0 | - | 1 | 99 | 83 300[c] | 116 500 | 1,23 |
| **2''** | 115/0,1/1 | BuOH | 5 | 99 | 17 300[d] | 16 950 | 1,11 |
| **3''** | 124/1,42/1 | $H_2O$ | 2 | 100 | 43 400[c] | 49 950 | 1,17 |
| **4''** | 100/0,29/1 | $H_2O$ | 5 | 20 | - | - | - |

[a] $C_{[L-LA]}$ = 1,5 mol.$L^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$. [b] Conversion en monomère déterminée par RMN $^1H$ en comparant l'intensité du signal (O)C*H*($CH_3$) du monomère et du polymère (5,0 ppm et 5,1 ppm respectivement) sur le brut réactionnel. [c] Par RMN $^1H$ du polymère précipité, en comparant les intégrales de -$CH_3$*CH*OH to –[OC(O)CH($CH_3$)]$_n$- (Équation II.2). [d] Par RMN $^1H$ du polymère précipité, en comparant les intégrales de $CH_3(CH_2)_2$*$CH_2$*OC(O)- et de –[OC(O)*CH*($CH_3$)]$_n$- (Équation II.1) [e] Par SEC dans le THF. Calibration universelle.

L'exp 1'' du Tableau II.6 mène à l'obtention de polymère de plus haute masse molaire (117 000 g.mol$^{-1}$) que le polymère obtenu dans des conditions similaires avec la photobase TBDH$^+$.keto$^-$ (36 000 g.mol$^{-1}$, exp 8, Tableau II.5).

Par ailleurs, nous avons voulu synthétiser des polymères avec l'eau en tant qu'amorceur car l'eau résiduelle est suspectée d'amorcer des chaînes. L'obtention du polymère semble compliquée et l'eau ne semble pas être un amorceur efficace en présence de TBD (Tableau II.6, 4''). En utilisant $n_{TBD} > n_{eau}$, ce qui doit être le cas lors des expériences de photopolymérisation, une conversion de 100 % est atteinte après 2 min de polymérisation (exp 3'', Tableau II.6.).

Ces polymères obtenus en présence de TBD pur ont été comparés à ceux obtenus en photopolymérisation avec TBDH$^+$.keto$^-$ (en termes d'architectures et/ou de bouts de chaînes).

### *5.3.2. Identification du type d'architecture des polymères par viscosimétrie*

Une technique permettant de distinguer des polymères linéaires de polymères cycliques ou un mélange de ces deux entités est la mesure de la viscosité de solutions diluées de polymère. En effet, la viscosité intrinsèque [η] d'un polymère cyclique est inférieure à celle d'un homologue linéaire de même masse molaire.[10,22] Cette mesure peut notamment être réalisée au moyen d'une SEC équipée d'un viscosimètre. Dans ce cas, il est alors possible de tracer la viscosité de la solution en fonction de la masse molaire pour chaque échantillon, en échelle log-log (graphe correspondant à la relation $[\eta] = K \times M^{\alpha}$ où K et α sont les coefficients de Mark-Houwink, soit $\ln[\eta] = \ln K + \alpha \times \ln M$).

Nous avons ainsi analysé un PLA obtenu par photopolymérisation avec TBDH$^+$.keto$^-$ en absence d'alcool (courbe verte, Tableau II.5, exp. 8) et un PLA obtenu avec du TBD pur en présence d'alcool (en bleu, Tableau II.6, exp. 2'') (Figure II.19).

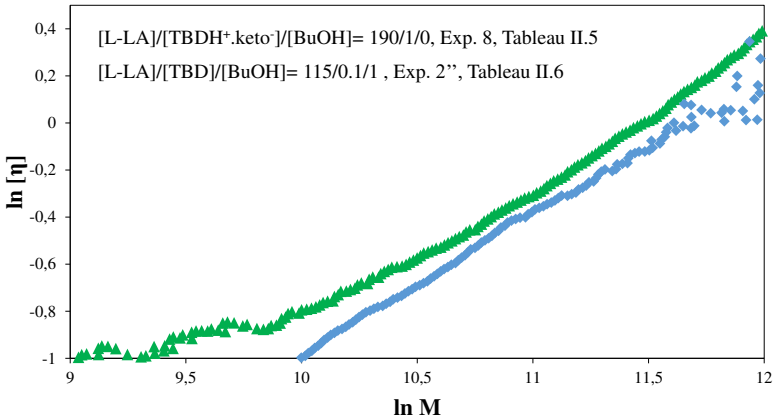



*Figure II.19. Comparaison de la loi de Mark Houwink pour différents échantillons de PLA*

**Aucune différence significative de [η] n'est visible entre ces deux échantillons. Il résulte qu'ils ont la même architecture, donc des PLAs linéaires. Le polymère isssu de la photopolymérisation en absence d'alcool, possède donc bien des bouts de chaîne contrairement à l'indication en spectrométrie MALDI-TOF : il s'avère que la chaîne linaire subit une cyclisation *in situ* lors de l'analyse MALDI-TOF.**

### *5.3.3. Identification des bouts de chaînes par phosphitylation :*

Afin d'identifier les bouts de chaîne obtenus en absence d'alcool, une méthode de dosage des bouts de chaînes par phosphitylation a donc été employée.[23,24] Cette technique est souvent appliquée aux polymères naturels modifiés (lignine) afin de doser les différents groupements qu'ils présentent : hydroxyls (aliphatiques, catechol,…) ou acides carboxyliques.

Pour cela, on fait réagir le 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP) avec les alcools et les acides carboxyliques (Schéma II.6). Cette réaction quantitative permet alors de former des composés facilement identifiables en RMN $^{31}$P. Les composés issus d'alcools aliphatiques sont visibles entre 146 et 150 ppm alors que ceux provenant d'acides carboxyliques présentent des déplacements chimiques entre 132 et 136 ppm.

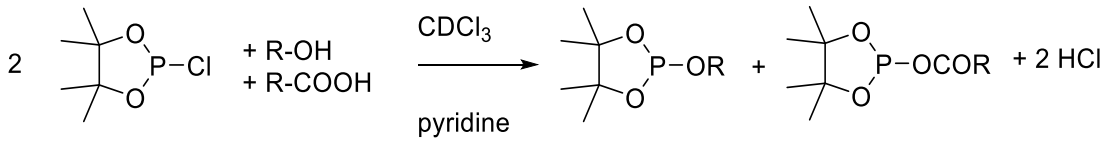



*Schéma II.6. Formations d'adduits phosphorés en présence d'alcool ou d'acide carboxylique*

Lors de la réaction, une référence interne, le cyclohexanol, est utilisée afin de pouvoir quantifier la proportion de chaque espèce. Ce dosage s'effectue en excès de TMDP, et en présence de pyridine qui améliore la solubilité de HCl rendant la réaction quantitative. L'analyse par RMN $^{31}$P du mélange réactionnel se fait en présence de triacétylacétonate de chrome (III) ($Cr(acac)_3$) pour faciliter la relaxation du phosphore et ainsi rendre l'analyse quantitative.

En fonction du mécanisme de polymérisation, différents bouts de chaîne peuvent être présents sur le PLA (Figure II.20). Pour toutes les chaînes de PLA linéaires, un groupement hydroxyle terminal sera présent. Un acide carboxylique sera présent uniquement en bout de chaîne si les chaînes ont été amorcées par de l'eau. Les espèces formées avec le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane auront alors des déplacements chimiques différents (Figure II.20 et chapitre expérimental VI).

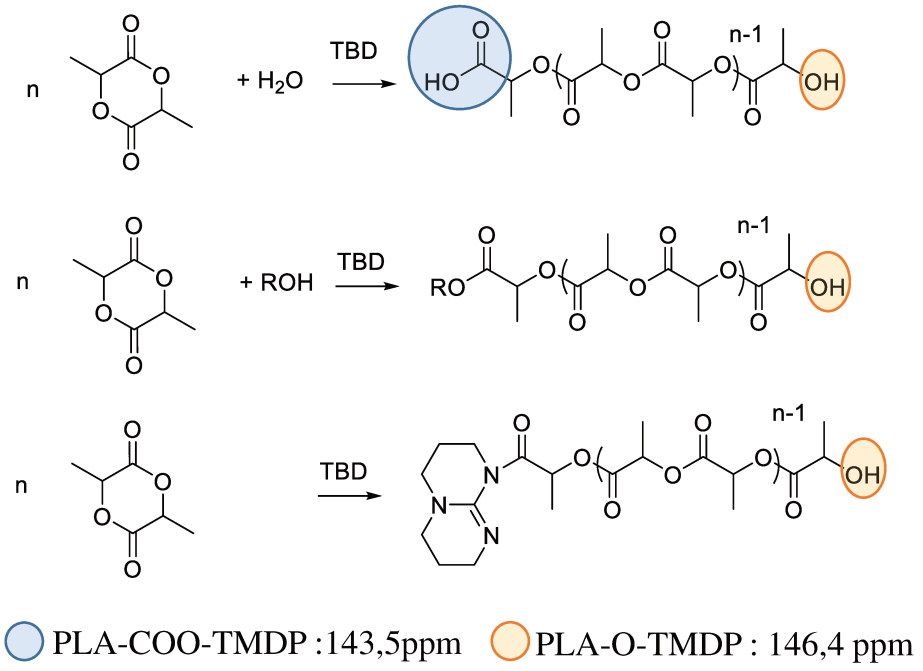



*Figure II.20. Différents bouts de chaîne formant des composés phosphorés détectables par la méthode de phosphitylation en fonction des conditions de polymérisation*

Le rapport des intégrations des signaux correspondant à l'espèce phosphore-cyclohexanol avec ceux des produits de réaction de chacun des bouts de chaîne permet ensuite de déterminer la concentration de chaque bout de chaîne présent dans la solution. S'agissant d'une comparaison molaire, la masse molaire moyenne en nombre $M_n$ du polymère obtenue en SEC conduit au nombre de moles théorique de chaînes.

*Tableau II.7. Résultats des tests de phosphitylation : rapports molaires entre les adduits formés par les bouts de chaîne et le cyclohexanol après réaction entre les échantillons et le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyldioxaphospholane en présence de cylohexanol*

| **Echantillon obtenu par ROP** | **Rapport théorique $n_{polymère}$/ $n_{cyclohexanol}$ [a]** | **Rapport expérimental [-CH(CH$_3$)OH]/ [cyclohexanol][b]** | **Rapport expérimental [-COOH]/ [cyclohexanol][b]** | **$\%_{mol}$ chaîne amorcée par l'eau (%) [c]** |
|---|---|---|---|---|
| [L-LA]/[TBDH$^+$.keto$^-$] = 190/1 (Exp. 8, Tableau II.5) | 0,088 | 0,086 | 0,056 | 65 |
| [L-LA]/[TBD] = 200/1 (Exp. 1'', Tableau II.6,) | 0,016 | 0,016 | 0,011 | 69 |
| [L-LA]/[TBD]/[H$_2$O] = 124/1,42/1 (Exp. 3'', Tableau II.6,) | 0,035 | 0,032 | 0,027 | 84 |

[a] $n_{poly} = \frac{m\ polymère}{Mn,SEC}$; [b] Trouvé en RMN $^{31}$P , [c] $= \frac{\frac{I\,[-COOH]}{I[cyclohexanol}}{\frac{I\,[-CHCH_3OH]}{I\,[cyclohexanol}} \times 100$.

**Les PLAs issus de la photopolymérisation en absence d'alcool, de la polymérisation avec du TBD pur en absence d'amorceur et en présence d'eau ont ainsi analysés et présentent un nombre de bouts de chaînes –CH($CH_3$)OH en accord avec le rapport attendu (Tableau II.7). Ceci implique la présence exclusive de chaînes linéaires.**

Par contre, nous remarquons que le nombre de chaînes comportant un bout de chaîne -COO**H** est inférieur au nombre de chaînes avec un bout de chaîne -CH($CH_3$)O**H** pour chaque polymère analysé. En considérant que les chaînes ne présentant pas de fonctions -COOH ont été directement amorcée par du TBD, nous trouvons que le polymère obtenu par photopolymérisation présente, 35$\%_{mol}$ de chaînes amorcées par le TBD. Même en présence d'eau dans le milieu, seulement 84$\%_{mol}$ des chaînes sont amorcées par de l'eau. Le paragraphe suivant s'intéresse justement à prouver que le TBD est bien l'amorceur de ces chaînes.

### *5.3.4. Confirmation de la présence du TBD en bout de chaîne*

Comme nous avons pu le voir précédemment, le TBD en bout de chaîne PLA n'a pas pu être détecté lors des analyses MALDI-TOF. Aussi, nous avons cherché à démontrer sa présence dans la chaîne polymère par SEC équipée d'un détecteur UV et par RMN $^1$H.

Pour ce faire, une expérience de photopolymérisation a été répétée (exp.6, Tableau II.5) mais cette fois-ci, la polymérisation n'a pas été stoppée avec l'acide benzoïque afin de s'assurer de ne pas déplacer le TBD si celui-ci était présent en bout de chaîne. De plus, l'acide benzoïque forme un sel avec le TBD qui n'est pas soluble dans le diéthyl éther (solvant de précipitation du polymère) et qui peut donc se retrouver dans le polymère final.

L'analyse du PLA par RMN $^1$H (Figure II.21, a) après précipitation dans le diéthyl éther révèle alors des signaux correspondants aux protons x,x',z,z',y,y' du TBD à 1,9 ppm et 3,2 ppm (en grande proportion malgré la précipitation). Le dosage des bouts de chaîne de cet échantillon par phosphitylation indique également que 67 $\%_{mol}$ des chaînes ont été amorcées par de l'eau.

Néanmoins, pour vérifier que le TBD est effectivement lié à une partie des chaînes de polymère (et non juste emprisonné dans le polymère), ce dernier a été analysé par SEC équipée d'un détecteur UV (Figure II.21, b)

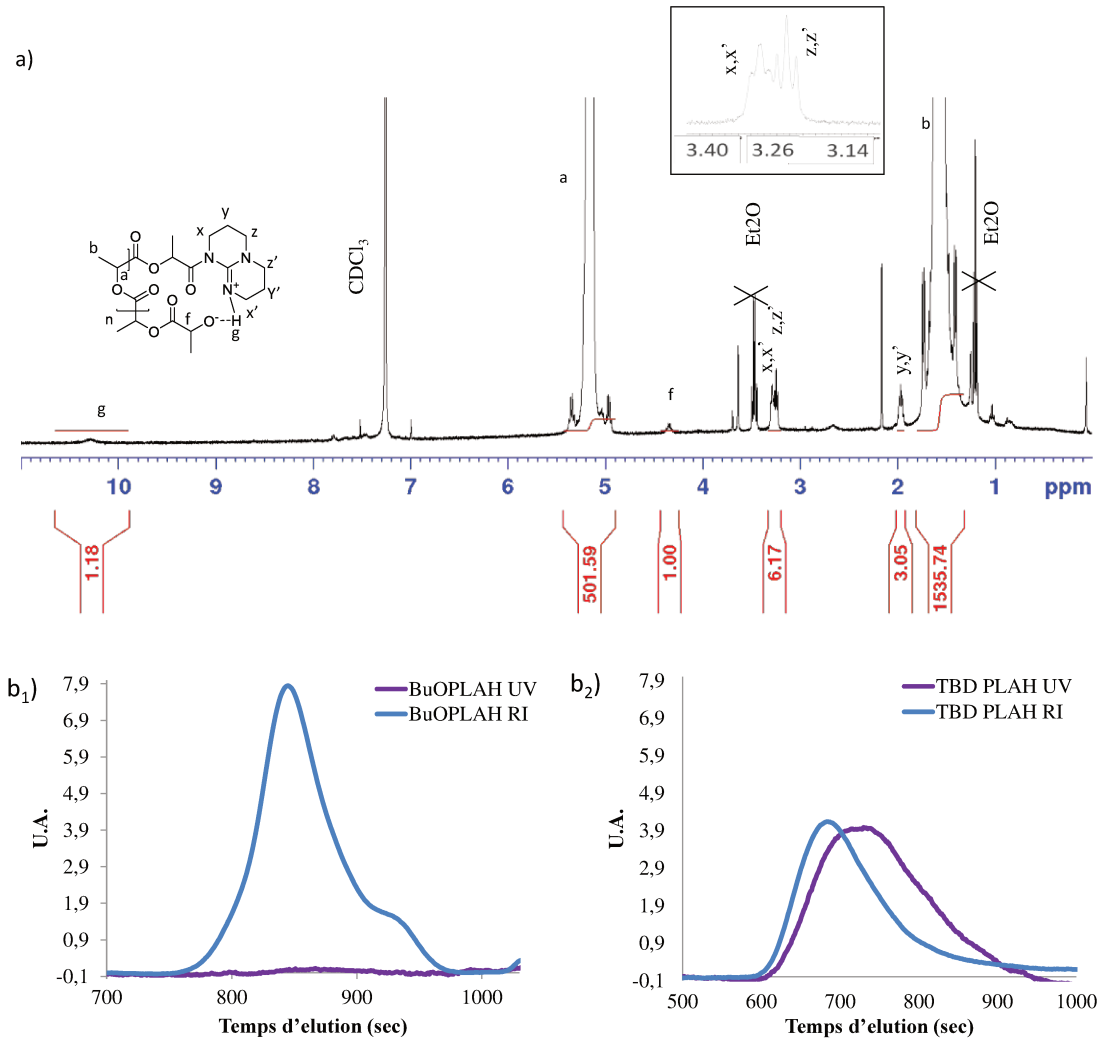



*Figure II.21. Analyses d'un PLA non quenché obtenu par photoROP avec [L-LA]/[TBDH⁺.keto⁻] = 60/1 et précipité dans $Et_2O$: a) $^1H$ NMR montrant la présence de TBD après précipitation dans $Et_2O$. Zoom de 3,10 à 3,40 ppm; $b_1$) Traces RI et UV lors d'une SEC de cet échantillon. Le bout de chaîne absorbe en UV $b_2$) Traces RI et UV lors d'une SEC d'un PLA amorcé par du 1-butanol. Pas de signal UV visible*

**Alors qu'aucun signal n'est détecté par UV pour un PLA présentant un bout de chaîne butoxy (amorçage par BuOH) (Figure II.21, $b_1$), on observe clairement un signal UV du PLA synthétisé au moyen de $TBDH^+$.keto⁻ en absence d'alcool (Figure II.21, $b_2$).** De plus, aucun signal UV n'a été détecté pour un simple mélange physique d'un PLA commercial terminé –COOH et de TBD (voir annexe Figure A.II.3). Ceci élimine, une possible interaction électrostatique entre des bouts de chaînes COOH et du TBD libre démontrant l'attachement du TBD à la chaîne pour notre échantillon issu de photopolymérisation.

### *5.3.5. Conclusion*

La photopolymérisation du L-LA avec TBDH$^+$.keto$^-$ en absence d'alcool est donc tout aussi efficace que celle en présence d'alcool comme amorceur. De plus, elle permet l'obtention de polymères de plus haute masse molaire. Cependant, elle induit la formation de chaînes de fonctionnalités variées du fait des différents types d'amorçage : l'eau résiduelle de la photobase (hygroscopique) est capable d'amorcer la polymérisation tout comme le TBD. On a, par ailleurs constaté, que l'analyse MALDI-TOF ms de PLA α-carboxyle-ω-hydroxy en mode réflectron conduit à une cyclisation du polymère *in situ* lors de l'analyse. Il apparaît donc important de ne pas se fier uniquement à cette analyse pour déterminer la structure (linéaire ou macrocyclique) des chaînes polymères. Ceci est d'autant plus vrai lorsque les masses molaires des chaînes polymères augmentent. Dans la littérature, ce type d'analyse n'est d'ailleurs recommandé que pour des masses molaires < 15 000 g.mol$^{-1}$.[25,26]

## 5.4. *Réaction de contrôle avec un cation spectateur*

Le kétoprofène ayant été utilisé en tant qu'amorceur anionique de la polymérisation de l'acrylate de méthyle après irradiation,[27] nous avons voulu nous assurer qu'aucune activité de polymérisation du L-LA n'était due à cette espèce lors de nos expériences. Un test de photopolymérisation a donc été effectué avec keto$^-$.K$^+$. En effet, il a été prouvé que la forme carboxylate du kétoprofène peut subir une photodécarboxylation contrairement à la forme acide carboxylique (Schéma II.7).[28]

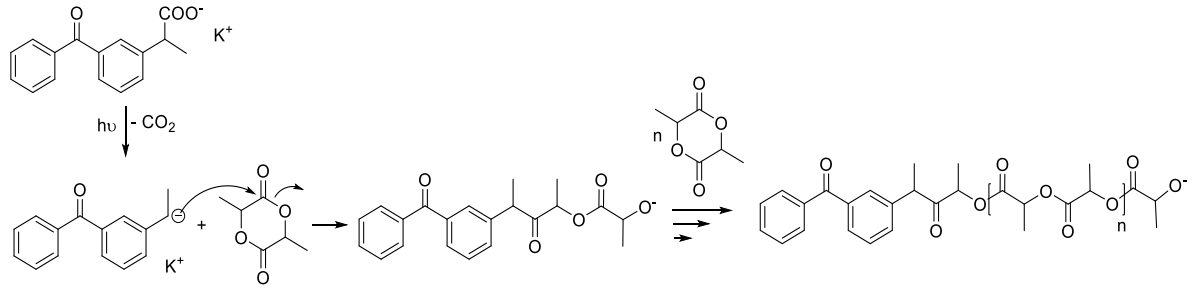



*Schéma II.7. Photopolymérisation du L-LA avec keto$^-$.K$^+$. Amorcage par le carbanion du photoproduit du kétoprofènate*

Une solution de [L-LA]/[keto$^-$.K$^+$] = 100/1 a donc été irradiée pendant 10 min à 254 nm. Une faible conversion en monomère (16 %) a pu être détectée 5 h après la fin de l'irradiation UV. Le polymère précipité, analysé par SEC présente une $M_{n,SEC}$ = 2 400 g.mol$^{-1}$ et une faible dispersité de $Đ$ = 1,24. De manière intéressante, l'analyse MALDI-TOF permet d'identifier le photoproduit issu du kétoprofènate en tant que bout de chaîne (Figure II.22), laissant supposer

que la réaction procède selon un mécanisme de ROP anionique amorcée par le carbanion issu de la décomposition du kétoprofènate (Schéma II.7).

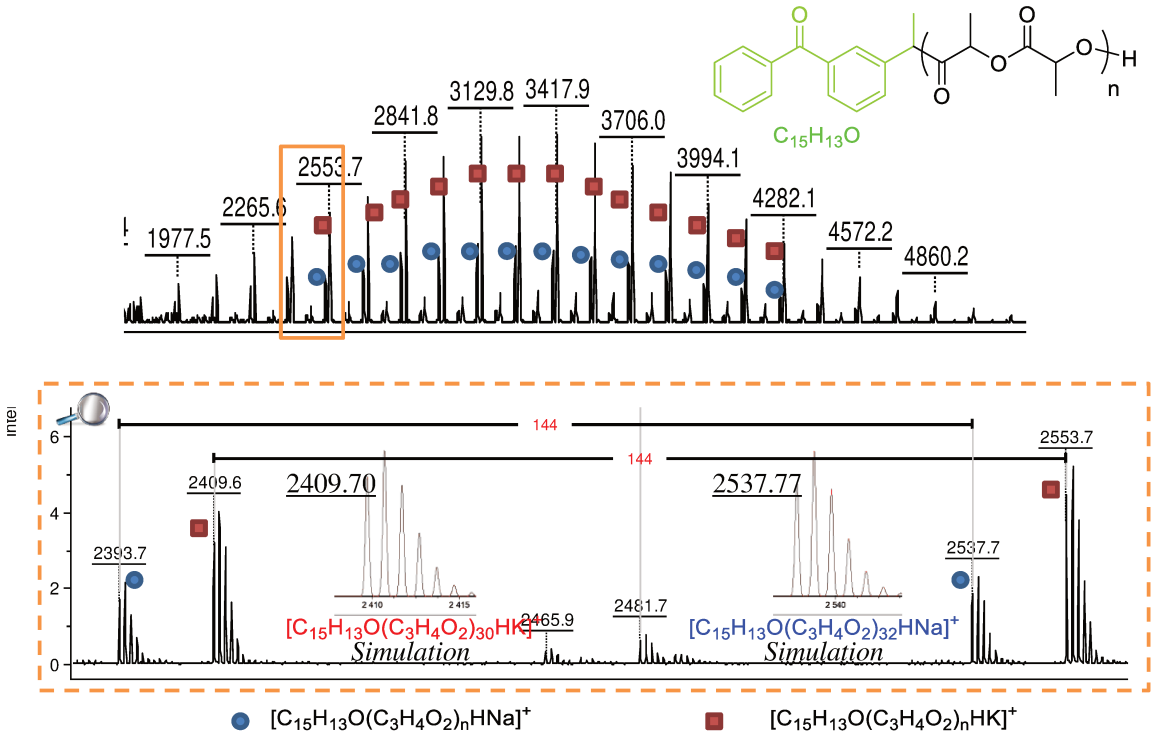



*Figure II.22. Spectre MALDI-TOF du PLA obtenu après irradiation (10 min à 254 nm) d'un milieu réactionnel avec [L-LA]/[keto$^-$.K$^+$] = 100/1 suivie de 5 h d'agitation à température ambiante*

En accord avec ce mécanisme, il est alors possible de déterminer la $M_{n,théo}$ du PLA, en tenant compte du bout de chaîne, selon l'Équation II.3. $M_{n,théo}$ = 2 500 g.mol$^{-1}$ s'avère être en accord avec la masse déterminée par SEC, $M_{n,SEC}$ = 2 400 g.mol$^{-1}$.

*Équation II.3. Calcul de la masse molaire théorique pour une chaîne de PLA amorcée par la carbanion formé par la photodécarboxylation du kétoprofènate*

$$\mathrm{Mn_{théo}} = \frac{[L-LA]}{[kétoprofénate]} \times M_{L-LA} \times conv\ (\%) + M_{C15H13O} + M_H = 2\ 500\ \mathrm{g.mol^{-1}}.$$

Il apparait donc de cette expérience que le carbanion issu du kétoprofènate après irradiation est capable d'amorcer la ROP du L-LA. Ce carbanion pourrait donc constituer un amorceur secondaire dans le cas de la photoROP du L-LA en présence de TBDH$^+$.keto$^-$. Mais la cinétique de polymérisation très lente avec keto$^-$.K$^+$ (16 % de conversion en monomère L-LA après 5 h) comparée à la cinétique de polymérisation très rapide avec TBDH$^+$.keto$^-$ (100 % de conversion en monomère dès l'issue de la période de 10 minutes d'irradiation) laisse supposer que cet

amorçage direct par le carbanion est négligeable avec TBDH$^+$.keto$^-$. De plus, lors des photopolymérisations avec TBDH$^+$.keto$^-$, aucune chaîne amorcée par ce photoproduit n'a été trouvée par analyse MALDI-TOF ms.

### 5.5. *Influence de la durée d'irradiation*

Par la suite, nous nous sommes employés à optimiser la durée d'irradiation à 254 nm. Au vu de la rapidité de photodécarboxylation du TBDH$^+$.keto$^-$, la durée d'irradiation a ainsi été diminuée à 5 min puis 3 min.

*Tableau II.8. Résultats de photoROP du L-LA avec TBDH$^+$.keto$^-$ en présence d'alcool-Temps d'irradiation*

| Exp. | [L-LA]/ [TBDH$^+$.keto$^-$] /[BuOH] (rapport molaire) | Temps d'irradiation (min) | Conv (%)[b] | $M_{n,théo}$ (g.mol$^{-1}$)[c] | $M_n$ par RMN $^1$H (g.mol$^{-1}$)[d] | $M_n$ par SEC (g.mol$^{-1}$)[e] | *Đ*[e] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 134/1/1,9 | 10 | 100 | 10 150 | 10 950 | 9 900 | 1,13 |
| **9** | 135/1/2,4 | 5 | 100 | 8 100 | 8 400 | 8 550 | 1,49 |
| **10** | 135/1/2,4 | 3 | 100 | 8 100 | 8 850 | 8 200 | 1,39 |

[a] $C_{[L-LA]}$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$. λ = 254 nm. [b] Conversion en monomère après la fin de l'irradiation déterminée par RMN $^1$H en comparant l'intensité du signal (O)C*H*($CH_3$) du monomère et du polymère (5,0 ppm et 5,1 ppm respectivement) sur le brut réactionnel.
[c] [L-LA]/[BuOH] × $M_{L-LA}$ × conv. [d] Par RMN $^1$H en comparant les intégrales de $CH_3(CH_2)_2CH_2OC(O)$- et de –[OC(O)*CH*($CH_3$)]$_n$- (Équation II.1) sur le polymère précipité. [e] Par SEC dans le THF. Calibration universelle.

Les conversions quantitatives obtenues lors de ces deux expériences (Tableau II.8) montrent que 3 min d'irradiation suffisent pour à la fois libérer le TBD et accomplir la polymérisation. D'autre part, au vu des valeurs de dispersité des chaînes polymères (*Đ* < 1,5) et du bon accord entre les valeurs de $M_{n,théo}$ et $M_{n,CES}$, nous pouvons en déduire que les polymérisations restent relativement bien contrôlées. La photoROP du L-LA au moyen de TBDH$^+$.keto$^-$ apparaît donc comme compétitive (quelques minutes) vis-à-vis des photopolymérisations radicalaires qui ne nécessitent que quelques dizaines de secondes d'irradiation pour être accomplies.

### 5.6. *Influence de la longueur d'onde*

Afin d'évoluer vers des longueurs d'ondes d'irradiation moins dangereuses pour les opérateurs, la photoROP du L-LA à l'aide de TBDH$^{+\cdot}$keto$^-$ et en présence de 1-butanol a également été testée à une irradiation de 365 nm pendant 10 et 5 min (Tableau II.9).

*Tableau II.9. Résultats de photoROP du L-LA avec TBDH$^+$.keto$^-$ en présence d'alcool à 365 nm (expériences à 254 nm en gris pour comparaison)*

| Exp | [L-LA]/ [TBDH$^+$.keto$^-$]/ [BuOH] (rapport molaire) | Durée d'irradiation (min) | Conv (%)[b] | $M_{n,\ théo}$ (g.mol$^{-1}$)[c] | $M_n$ par RMN $^1$H (g.mol$^{-1}$)[d] | $M_n$ par SEC (g.mol$^{-1}$)[e] | *Đ*[d] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1**[f] | 134/1/1,9 | 10 | 100 | 10 150 | 10 950 | 9 900 | 1,13 |
| **9**[f] | 135/1/2,4 | 5 | 100 | 8 100 | 8 400 | 8 550 | 1,49 |
| **11**[g] | 131/1/3,1 | 10 | 100 | 6 090 | 7 560 | 6 900 | 1,48 |
| **12**[g] | 131/1/3,1 | 5 | 100 | 6 090 | 8 500 | 8 350 | 1,69 |

[a] $C_{[L\text{-}LA]}$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$. Temps d'irradiation 10 min. λ = 254 nm. [b] Conversion en monomère après la fin de l'irradiation déterminée par RMN $^1$H en comparant l'intensité du signal (O)C*H*($CH_3$) du monomère et du polymère (5,0 ppm et 5,1 ppm respectivement) sur le brut réactionnel. [c] [L-LA]/[BuOH] × $M_{L\text{-}LA}$× conv. [d] Par RMN $^1$H en comparant les intégrales de $CH_3(CH_2)_2CH_2OC(O)$- et de –[OC(O)*CH*($CH_3$)]$_n$- (Équation II.1) sur le polymère précipité. [e] Par SEC dans le THF. Calibration universelle. [f] λ = 254 nm. [g] λ = 365 nm

Dans les deux cas de photoROP du L-LA à 365 nm avec TBDH$^+$.keto$^-$, la conversion est totale à la fin de l'irradiation mais la polymérisation semble moins bien contrôlée qu'à 254 nm. En effet, les valeurs de $M_n$ déterminées par RMN $^1$H et par SEC sont supérieures à la $M_{n,théo}$ et les chaînes présentent une dispersité plus élevée (*Đ* ~ 1,5) qu'à 254 nm (*Đ* < 1,3).

# 6. Photopolymérisation en solution d'autres monomères avec la photobase TBDH$^+$.keto$^-$

Afin de montrer la versatilité de la photobase TBDH$^+$.keto$^-$ pour la photoROP, deux autres monomères d'intérêt (le carbonate de triméthylène (TMC) et la δ-valérolactone (δ-VL)) ont été étudiés. Ceci permettra également d'obtenir des polymères avec des propriétés différentes (voir chapitre I). On rapporte ici qu'aucune conversion n'a été obtenue en solution avec ce système pour l'ε-caprolactone, monomère très utilisé pour l'obtention de poly(esters) aliphatiques.

## 6.1. *PhotoROP du carbonate de triméthylène*

Dans un premier temps pour le TMC, des conditions de réaction similaires à la photoROP du L-LA ont été employées, et le milieu réactionnel a été soumis à 10 min d'irradiation. La polymérisation du TMC a été observée mais celle-ci s'est avérée beaucoup plus lente que celle du L-LA. En effet, seulement 43 % du monomère TMC est converti après 21 h de réaction (Figure II.23). Afin de s'assurer que la base TBD ait été entièrement libérée, la durée

d'irradiation a donc été augmentée à 30 min. De manière surprenante, une diminution de la conversion en TMC a pu être observée pour le même temps de réaction de 21 h. Au contraire, avec une durée d'irradiation plus courte (3 min.), 80 % de conversion en monomère TMC ont pu être atteints. Ainsi, plus la durée d'irradiation diminue, plus les cinétiques de polymérisation sont rapides. (On retrouvera ce phénomène au chapitre IV avec un autre générateur de base avec keto$^-$ en contre-anion, une hypothèse sera alors présentée). Néanmoins, ces cinétiques restent très lentes par rapport à celle rapportées dans la littérature en présence de TBD pur. En effet, dans des conditions de réaction proches ([TMC]/[TBD]/[alcool] = 100/1/1 avec [M] =1 mol.L$^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$), 65 % de conversion en TMC sont atteints en seulement 6 min. [29]

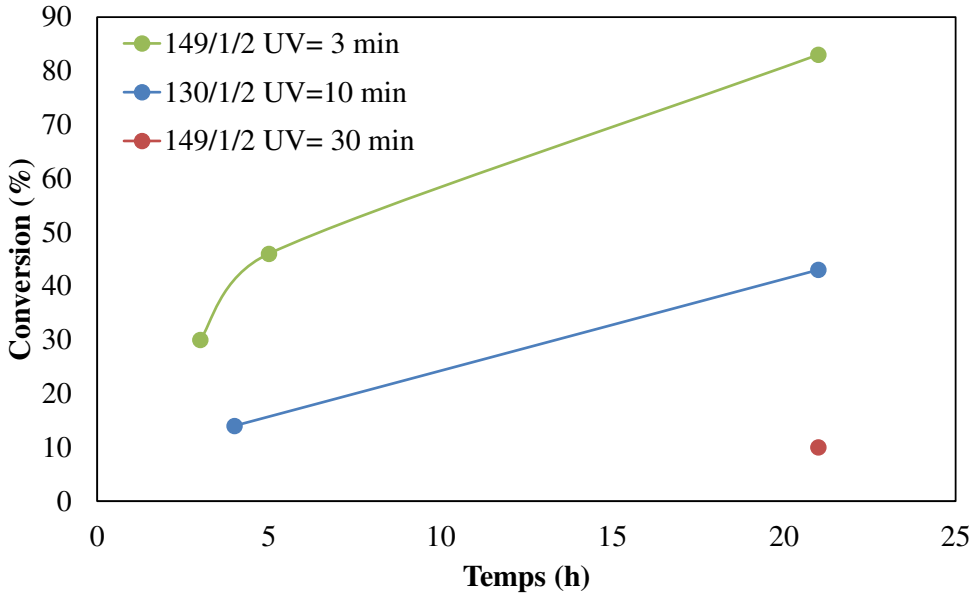



*Figure II.23. Evolution de la conversion en monomère TMC en fonction du temps ($t_0$ correspond au début de l'irradiation) pour la photopolymérisation du système [TMC]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BuOH]=X/Y/Z après différents temps d'irradiation à $\lambda$ = 254 nm (vert : 3 minutes, bleu : 10 minutes, rouge : 30 minutes).*

Une explication à ce phénomène est la présence de $CO_2$ dans le milieu qui ralentit fortement la catalyse de polymérisation par le TBD en raison de la formation réversible de l'adduit TBD.$CO_2$. Pour empêcher la formation de cette espèce, le milieu de polymérisation a alors été porté à une température de 38 °C ($T_{éb}$ ($CH_2Cl_2$) = 40 °C) après avoir subi l'irradiation UV. Il s'en est suivi une augmentation importante de la conversion en monomère TMC, celle-ci passant de 10 % à 100 % après seulement 1 h de réaction (Tableau II.10).

*Tableau II.10. Résultats de photoROP du TMC avec TBDH⁺.keto⁻ en présence d'alcool- Température de polymérisation*

| Exp. | [TMC]/ [TBDH⁺.keto⁻]/ [BuOH] (rapport molaire) | Température après UV (°C) | Conv (%)[b] | $M_n$ par RMN $^1$H (g.mol$^{-1}$)[c] | $M_n$ par SEC (g.mol$^{-1}$)[d] | *Đ*[d] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **13** | 65/1/2 | $T_{amb}$ | 10 | - | - | - |
| **14** | 61/1/1,8 | 38 | 100 | 2 550 | 4 000 | 1,34 |

[a] $c_{[TMC]}$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$. Temps d'irradiation 3 min. λ = 254 nm. [b] Conversion en monomère 1 h après la fin de l'irradiation déterminée par RMN $^1$H sur le brut réactionnel en comparant l'intensité des signaux $CH_2OC(O)OCH_2$ du monomère et du polymère (4,44 ppm et 4,24 ppm respectivement). [c] Par RMN $^1$H sur le polymère purifié en comparant les intégrales de $HOCH_2CH_2$- et de -$[CH_2OC(O)OCH_2CH_2]_n$. [d] Par SEC dans le THF. Calibration universelle

La polymérisation du monomère TMC n'étant pas complète juste après l'irradiation, contrairement au cas de la polymérisation du monomère L-LA, nous avons pu effectuer un suivi cinétique pour déterminer si elle était vivante et contrôlée. A cette fin, les tracés de ln([TMC]$_0$/[TMC]) en fonction du temps et des masses molaires déterminées expérimentalement ($M_{n,RMN}$ et $M_{n,SEC}$) en fonction des masses molaires attendues ($M_{n,théo}$) ont été effectués (Figure II.24). L'évolution linéaire de la courbe dans chacun des cas indique que le nombre de chaînes en croissance est constant au fur et à mesure du temps (Figure II.24, a) et que les chaînes polymères grandissent toutes à la même vitesse (Figure II.24, b). De plus, les échantillons de PTMC ont des dispersités faibles < 1,15 nous permettant ainsi de conclure que la photoROP du TMC à 38 °C avec TBDH⁺.keto⁻ est bien vivante et contrôlée.

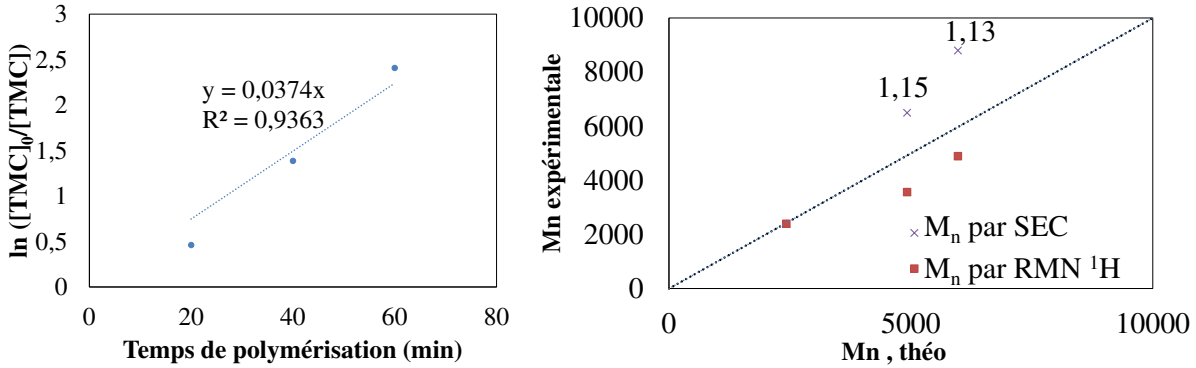



*Figure II.24. Suivi de la photopolymérisation [TMC]/[TBDH⁺.keto⁻]/[BuOH] = 214/1/3,3 a) Dépendance temporelle du ln([M]$_0$/[M]) b) Comparaison des $M_n$ obtenues par SEC (calibration universelle) (dispersité donnée en étiquette) et par RMN $^1$H en fonction de la $M_n$ théorique ([TMC]/[BuOH] × $M_{TMC}$ × conv. )*

## 6.2. *PhotoROP de la δ-valérolactone*

La δ-valérolactone (δ-VL) est un monomère liquide à température ambiante qui pourrait ainsi être polymérisé en masse. Il présente donc un intérêt certain pour le développement de revêtements biodégradables selon un procédé de photopolymérisation. De plus, ce monomère peut polymériser à température ambiante en moins d'une heure en présence de TBD.[9] Ainsi, nous nous sommes intéressés à la photoROP de la δ-VL au moyen de $TBDH^+.keto^-$ en solution Dans des conditions de polymérisation similaires à celles du TMC (temps d'irradiation de 3 min à 254 nm et [δ -VL] = 1,5 mol.$L^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$), la polymérisation de la δ-VL semble beaucoup plus lente que celle du TMC. La conversion en monomère ne dépasse pas 50 % de conversion après 6 h de réaction (Tableau II.11), même à 38 °C, pour un rapport [δ-VL]/[$TBDH^+.keto^-$]/[BuOH] = 63/1/2.

*Tableau II.11. Résultats de photoROP de la δ-VL avec $TBDH^+.keto^-$ en présence d'alcool-Température de polymérisation*

| Exp. | [δ-VL]/[$TBDH^+.keto^-$]/[BuOH] (rapport molaire) | Température après UV (°C) | Conv (%)[b] |
|---|---|---|---|
| **11** | 60/1/2,17 | RT | 10 |
| **12** | 63/1/2 | 38 | 50 |

[a] $c_{[\delta\text{-VL}]}$ = 1,5 mol.$L^{-1}$ dans $CH_2Cl_2$. Temps d'irradiation 3 min. λ = 254 nm ; [b] Conversion en monomère 6 h après la fin de l'irradiation déterminée par RMN $^1H$ en comparant l'intensité du signal $OC\boldsymbol{H_2}CH_2$ de monomère et du polymère (4,28 ppm et 4,00 ppm respectivement).

**La photobase $TBDH^+.keto^-$ n'est donc pas suffisamment efficace pour catalyser la ROP de la δ-VL en solution de manière quantitative à 38 °C sur une durée de 6 h.** Au vu des faibles conversions les polymères n'ont pu être précipités. Un chauffage à plus haute température pourrait favoriser la catalyse de polymérisation en libérant davantage de TBD libre à partir du TBD.$CO_2$ formé *in situ*, mais la température d'ébullition du solvant $CH_2Cl_2$ ($T_{éb}$ = 39,6 °C) rend ceci impossible à pression atmosphérique. Malgré ces résultats mitigés pour la δ-VL, nous verrons dans le chapitre V que la photopolymérisation de δ-VL en masse est cependant possible ; grâce à quelques ajustements des conditions expérimentales.

# 7. Conclusion

Ces travaux avaient pour objectif d'adapter la ROP organocatalysée des esters et carbonates cycliques à un procédé de photopolymérisation *via* l'emploi de photogénérateurs de bases libérant des composés amidines ou guanidines.

Dans un premier temps, différentes photobases présentant des contre-anions carboxylates et capables de générer du TBD ou de la DBU ont ainsi été évaluées pour une réaction modèle: la photoROP du L-lactide. Parmi les photobases testées, la photobase $TBDH^+$.$keto^-$ s'est démarquée des autres composés en permettant une conversion totale en monomère L-LA dès la fin de la période d'irradiation UV de 10 minutes. L'étude par RMN $^1H$ de la photodégradation de cette photobase a alors été menée afin d'évaluer son efficacité à générer du TBD en milieu aprotique ou en présence d'alcool. Alors que $TBDH^+$.$keto^-$ permet la génération de TBD sous irradiation UV, nous avons également mis en évidence la formation de carbonate de butanol (en équilibre avec le $CO_2$, le TBD pur et le butanol) lorsque la photobase est irradiée en présence du 1-butanol. Par ailleurs, la génération de TBD est effective à la fois à 254 et 365 nm avec cette photobase.

La photobase $TBDH^+$.$keto^-$ a ensuite été employée comme pré-catalyseur organique pour la ROP photodéclenchée en solution ($CH_2Cl_2$) du L-LA d'une part, et du TMC et de la δ-VL d'autre part.

Il ressort de ces expériences que la photolymérisation du L-LA en solution est contrôlée en présence d'alcool et que la masse molaire du PLA obtenu varie linéairement en fonction du rapport [M]/[alcool]. De plus, cette photopolymérisation est très rapide, autorisant des conversions totales en monomère L-LA en moins de 3 min d'irradiation ($T_{amb}$) que cela soit à 254 nm ou à 365 nm.

Nous nous sommes par ailleurs intéressés à la photopolymérisation du L-LA en absence d'alcool. La polymérisation reste très efficace (conversion quantitative en monomère L-LA dès l'issue de la période d'irradiation) et conduit à des polymères de plus hautes masses molaires (sans aucun contrôle possible) et de dispersité plus élevée qu'en présence d'alcool. Deux réactions d'amorçage des chaînes, par de l'eau résiduelle ($TBDH^+$.$keto^-$ est hygroscopique), et directement par le TBD, ont été mises en évidence par différentes techniques i) l'étude par RMN $^{31}P$ des bouts de chaîne modifiés au moyen d'une réaction de phosphitylation ii) par analyse RMN $^1H$ et iii) par analyse SEC munie d'une détection UV.

D'autre part, la photopolymérisation du TMC avec la photobase $TBDH^+.keto^-$ est lente. Le TMC est moins réactif que le L-LA et la cinétique de polymérisation est fortement ralentie par la présence de l'adduit $TBD.CO_2$ (pas d'activité catalytique) formé par un équilibre réversible entre le TBD libéré et le $CO_2$ photogénéré. En effet, un léger chauffage (38 °C) permet de déplacer l'équilibre de cette réaction vers le TBD libre, en faveur d'une meilleure conversion en monomère TMC. Enfin, la photoROP de la δ-VL en solution dans $CH_2Cl_2$ au moyen de la photobase $TBDH^+.keto^-$ reste quant à elle, limitée à des faibles conversions en monomère et nécessite une optimisation.

Ces résultats très prometteurs, de par la grande efficacité de $TBDH^+.keto^-$ à photo-générer du TBD, ouvrent ainsi la voie au développement de revêtements totalement biodégradables par photoROP organocatalysée. Pour cela, il est nécessaire d'étudier l'efficacité de ce système pour des réactions de photoROP réalisées en masse tel que cela est décrit dans le Chapitre V.

# 8. Bibliographie


1 K. Arimitsu, K. Fukuda and N. Sakai, *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 831–833.
2 K. Arimitsu and R. Endo, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4461–4463.
3 K. Arimitsu, A. Kushima and R. Endo, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2009, **22**, 663–666.
4 H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, A. Defoin and A. Ak, *Polym Chem*, 2014, **5**, 6577–6583.
5 X. Sun, J. P. Gao and Z. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8130–8131.
6 D. Budac and P. Wan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.,* 1992.
7 P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckert and C. L. Liotta, *Nature*, 2005, **436**, 1102–1102.
8 C. Villiers, J.-P. Dognon, R. Pollet, P. Thuéry and M. Ephritikhine, *Angew. Chem.*, 2010, **122**, 3543–3546.
9 B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, 2006, **39**, 8574–8583.
10 H. A. Brown, A. G. De Crisci, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 1113–1115.
11 P. Dubois, O. Coulembier and J.-M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, John Wiley & Sons, 2009.
12 F. S. Pereira, E. R. deAzevedo, E. F. da Silva, T. J. Bonagamba, D. L. da Silva Agostíni, A. Magalhães, A. E. Job and E. R. Pérez González, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 10097–10106.
13 R. D. do E. Santo, R. M. Capitão and E. R. P. González, in *Guanidines as Reagents and Catalysts II*, ed. P. Selig, Springer International Publishing, Cham, 2015, vol. 51, pp. 27–74.
14 Z.-Z. Yang, L.-N. He, Y.-N. Zhao, B. Li and B. Yu, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3971–3975.
15 L. Simón and J. M. Goodman, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 9656–9662.
16 X. Sun, Bibliothèque et Archives Canada, 2009.
17 J. D. Wilkey and G. B. Schuster, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 2117–2122.
18 H. R. Kricheldorf, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2010, **48**, 251–284.
19 R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4556–4557.
20 M. K. Kiesewetter, M. D. Scholten, N. Kirn, R. L. Weber, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 9490–9496.
21 T. S. Stukenbroeker, J. S. Bandar, X. Zhang, T. H. Lambert and R. M. Waymouth, *ACS Macro Lett.*, 2015, **4**, 853–856.
22 E. R. Semlyen, Ed., *Cyclic Polymers*, Springer Netherlands, 2nd edn., 2000.
23 A. Granata and D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.*, 1995, **43**, 1538–1544.
24 A. R. Goddard, S. Pérez-Nieto, T. M. Passos, B. Quilty, K. Carmichael, D. J. Irvine and S. M. Howdle, *Green Chem.*, 2016, **18**, 4772–4786.
25 H. C. M. Byrd and C. N. McEwen, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 4568–4576.
26 H. Räder and W. Schrepp, *Acta Polym.*, 1998, **49**, 272–293.
27 Y.-H. Wang and P. Wan, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2015, **14**, 1120–1126.
28 C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, S. Sortino, G. Marconi and S. Monti, *Photochem. Photobiol.*, 2000, **72**, 163–171.
29 I. Nifant'ev, A. Shlyakhtin, V. Bagrov, B. Lozhkin, G. Zakirova, P. Ivchenko and O. Legon'kova, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2016, **117**, 447–476.

# Chapitre III : NHCs photolatents : synthèses, caractérisations et efficacité de photogénération des NHCs

# 1. Introduction

Les carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) constituent une famille de composés chimiques très intéressante de par leur caractère nucléophile fort et leur capacité à donner des électrons. Un autre avantage des NHCs est la possibilité de faire varier la densité électronique du carbène par la modification des substituants présents sur les atomes d'azote. Ainsi, ils ont été largement employés comme ligands de catalyseurs organométalliques, mais aussi directement comme catalyseurs pour des réactions de chimie organique et macromoléculaire.

Néanmoins, leur forte basicité et nucléophilie leur confère une certaine instabilité à l'air et induit des difficultés de manipulation qui peuvent freiner leur utilisation. Comme on a pu le voir dans le chapitre I, des chercheurs se sont donc attachés à développer des formes thermolatentes de NHC afin de faciliter leur utilisation.[1] Parmi celles-ci, les adduits NHC.$CO_2$ sont certainement les plus développés et les plus employés. Cependant, la latence de ces systèmes lors de réactions de polymérisation n'est pas parfaite. En effet, Taton *et al.* ont observé que la polymérisation du lactide en solution dans le THF avait lieu à température ambiante en présence de NHC.$CO_2$ (IPr.$CO_2$ et IMes.$CO_2$). Ainsi, avec [LA]/[NHC.$CO_2$]/[BzOH] = 27/0,03/1, une conversion en lactide de 80 % est obtenue après une heure de réaction.[2]

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à développer des NHCs photolatents qui pourraient, en plus d'un contrôle temporel total, apporter un contrôle spatial. Maiers et Endres[3,4] ont rapporté une voie d'obtention de NHCs par photochimie (Figure III.1). Ils ont ainsi démontré que l'acide 2-thiazoloïque et l'acide 2-imidazoloïque pouvaient former, après irradiation à 254 nm à 10 °K, le 2,3-dihydrothiazol-2-ylidène ou le 2,3-dihydroimidazol-2-ylidène respectivement. Cette stratégie est valable seulement pour des NHCs ne possédant pas de substituant et nécessite, pour le premier exemple, des temps d'irradiation long (2 h) et emploie des températures proches du zéro absolu.[3,4]

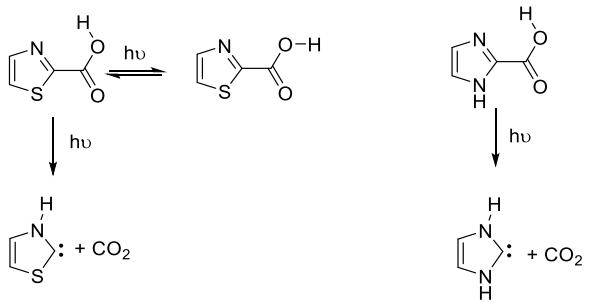



*Figure III.1.Génération de carbènes sous irradiation UV à partir de l'acide carboxylique 2-thiazole (gauche) et l'acide carboxylique 2-imidazole (droite)*

Les NHCs couramment utilisés en polymérisation possédant des groupements sur les azotes, nous nous sommes alors intéressés à une autre stratégie pour photogénérer des NHCs.

Les NHCs sont généralement obtenus par déprotonation des sels d'imidazolium correspondants qui présentent une structure $NHCH^{+}.X^{-}$ (avec $X^{-}$ un contre-anion halogénure) comparable aux superbases protonées utilisées en tant que photobases décrites dans les chapitres I et II. Il est alors possible d'envisager la synthèse de NHC photolatent en échangeant simplement le contre-anion halogénure par les contre-anions photosensibles (Figure III.2). Tout comme les photobases libérant du TBD, le composé issu de la photodégradation du contre-anion devra être efficace pour arracher le proton acide (en position 2) de l'imidazolium.

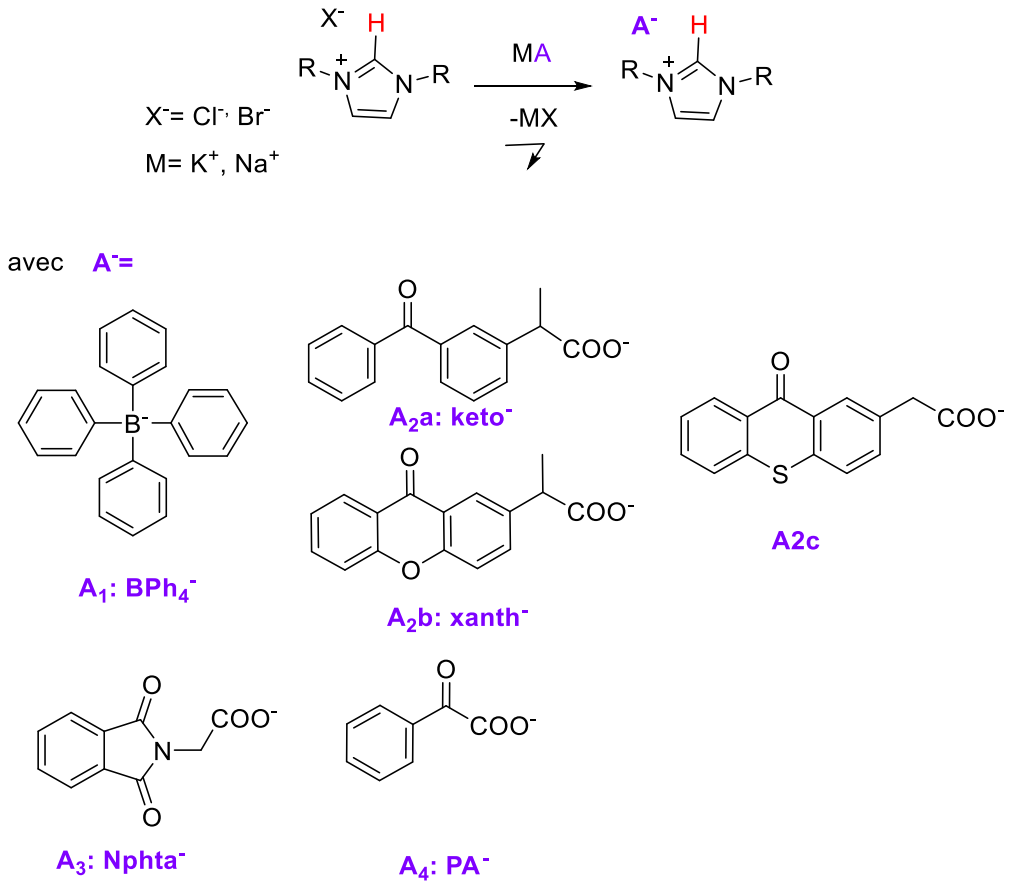



*Figure III.2. Echange d'anion permettant de synthétiser les NHCs photolatents et contre-anions photosensibles employés au cours de cette étude.*

Au cours de cette étude, nous nous sommes focalisés sur l'utilisation de sels d'imidazoliums précurseurs de NHCs très efficaces pour la ROP, et facilement synthétisables (ou commerciaux) (Figure III.3). Les contre-anions dont l'efficacité a déjà été prouvée pour la génération de TBD et de DBU ont été choisis (Figure III.2) en se focalisant sur le contre-anion commercial

tétraphénylborate A1[5,6] et les carboxylates dont les acides carboxyliques sont commerciaux, A2aH[7,8], A2bH[8], A3H et A3H[9].

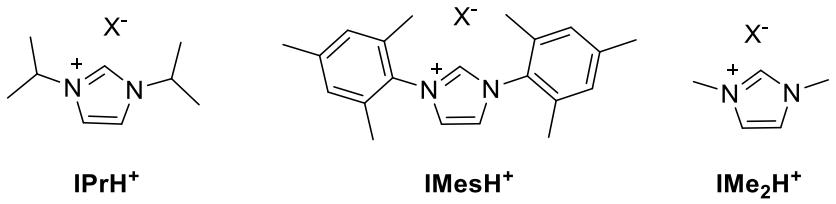



*Figure III.3. Sels d'imidazoliums utilisés (avec $X^-$ pour $Cl^-$ ou $Br^-$) comme précurseurs des NHCs photolatents.*

Quelques résultats décrits dans ce chapitre ont été publiés dans "In Situ Generated Ruthenium–Arene Catalyst for Photoactivated Ring-Opening Metathesis Polymerization through Photolatent N-Heterocyclic Carbene Ligand" J. Pinaud; T. K. H. Trinh, D. Sauvanier, E. Placet, S. Songsee, P. Lacroix-Desmazes, J.-M. Becht, B. Tarablsi, J. Lalevée, L. Pichavant, V. Héroguez, A. Chemtob, ***Chem. – Eur. J.* 2018**, 24 (2), 337–341.
http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201705145

# 2. Synthèses et caractérisation des nouveaux NHCs photolatents

*Les synthèses détaillées ainsi que les rendements et les caractérisations (RMN $^1$H et UV) sont disponibles dans le chapitre VI. On s'intéresse ici à la stratégie employée pour établir le protocole de synthèse.*

Afin de conduire l'échange d'anion présenté Figure III.2, au moins l'un des deux produits doit précipiter. MX étant généralement un sel de type KCl, KBr ou NaCl, sa précipitation est favorisée dans des solvants organiques aprotiques de type chloroforme, dichlorométhane, THF.[10] La solubilité des sels NHCs photolatents est plus difficilement prévisible. De même, il est nécessaire (ou du moins plus facile) qu'au départ les deux réactifs soient solubles dans le même solvant. Aussi, différents solvants de réaction ont été employés en fonction du sel d'imidazolium et du sel photosensible de départ.

## 2.1. *Basé sur l'anion tétraphénylborate*

### *2.1.1. Synthèse du tétraphényl borate de 1,3-bis(2,4,6)triméthylphényl)imidazolium (IMesH$^+$BPh$_4^-$)*

Cette synthèse était maitrisée au laboratoire avant le début de cette thèse. Celle-ci est réalisée avec le tétraphénylborate de sodium (A1) commercial et avec le chlorure de 1,3-bis(2,4,6)triméthylphényl)imidazolium dans l'éthanol. Ce solvant a été choisi car il solubilise les deux réactifs et permet la précipitation du NHC photolatent (Schéma III.1). Après filtration le solide est lavé à l'eau froide pour éliminer d'éventuelles traces de NaCl avant d'être séché. IMesH$^+$.BPh$_4^-$ est obtenu sous la forme d'une poudre blanche et avec des rendements élevés (> 90 %).

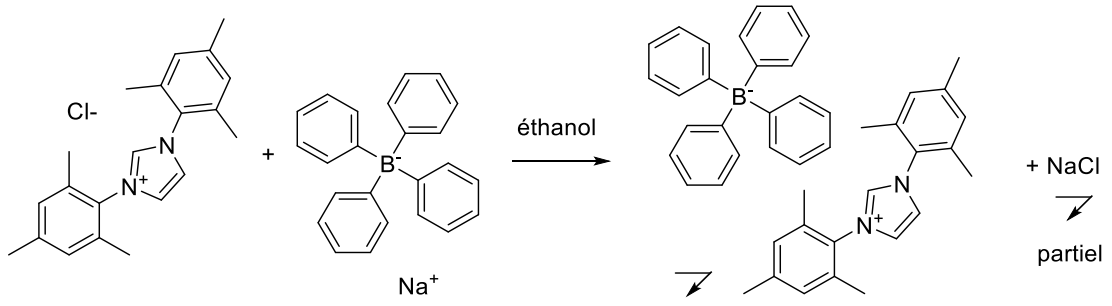



*Schéma III.1. Synthèse de IMesH$^+$.BPh$_4^-$ par échange d'anion dans l'éthanol*

### 2.1.2. Caractérisations UV

Le spectre UV-visible du NHC photolatent $IMesH^+.BPh_4^-$ (Figure III.4) dans l'acétonitrile ressemble fortement à celui de $NaBPh_4$ et présente une absorption uniquement à des longueurs d'onde faibles < 280 nm. A 254 nm, le coefficient d'extinction molaire vaut 7 100 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ (voir chapitre VI). Ce système seul ne sera donc pas utilisable pour générer des NHCs avec une irradiation à 365 nm. On verra néanmoins que l'association avec un photosensibilisateur est possible.

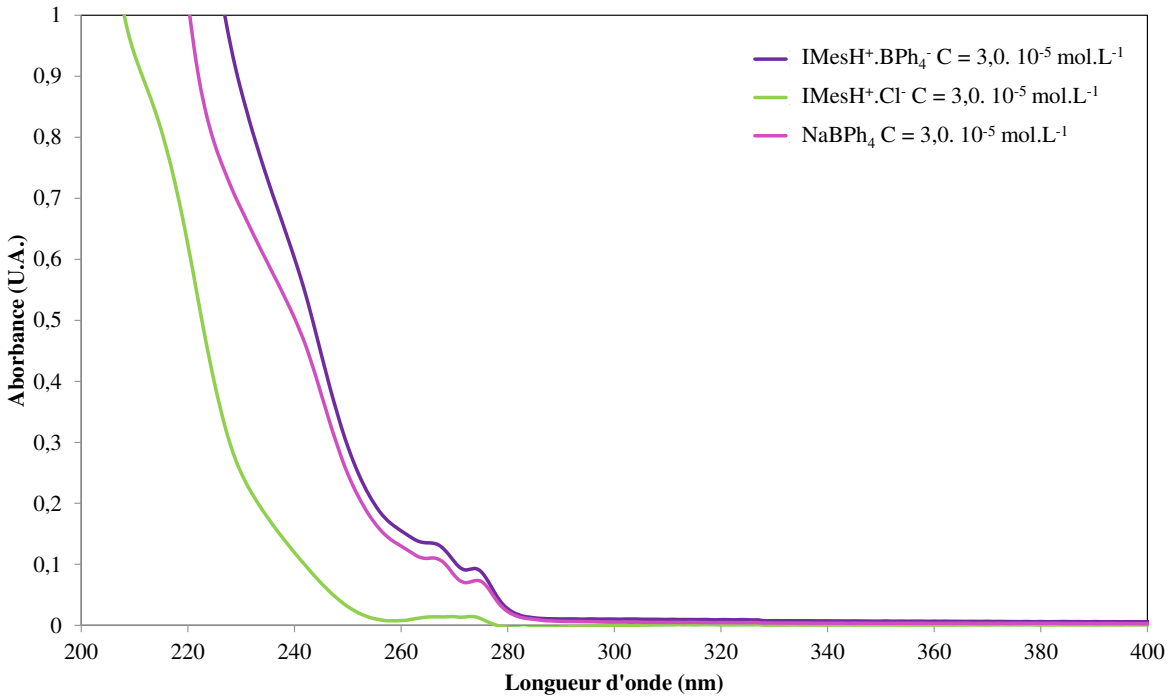



*Figure III.4. Spectres UV-visible des sels $IMesH^+.BPh_4^-$ (violet), $IMesH^+.Cl^-$ (vert), et $NaBPh_4$ (rose) dans l'acétonitrile*

## 2.2. Basés sur des anions procédant par photodécarboxylation

### 2.2.1. Synthèses

Les contre-anions A2aH, A2bH, A3H et A4H sont commerciaux (sous leur forme carboxylique $–CO_2H$), il faut donc dans un premier temps obtenir un sel de ces molécules afin de pouvoir effectuer, comme précédemment, un échange d'anion avec les halogénures d'imidazolium (Figure III.5). Afin de les déprotoner, des bases fortes telles que NaOH ou KOH peuvent être employées. Ici, KOH est préféré car il va mener lors de l'échange d'anion à la formation de KCl, moins soluble que NaCl dans l'éthanol. [10]

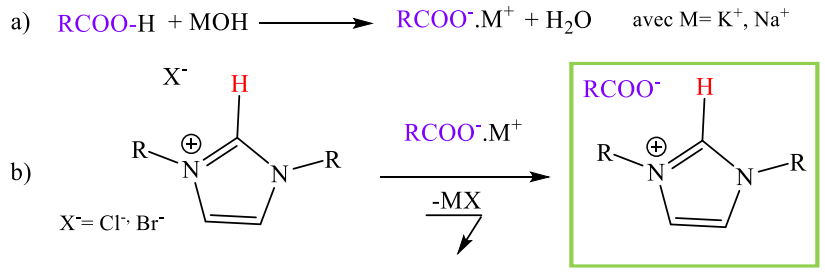



*Figure III.5. Formation des NHCs photolatents basés sur les contre-anions pouvant se photodécarboxyler en 2 étapes a) Déprotonation de l'acide carboxylique b) Echange d'anion*

La déprotonation de A2aH est rapportée dans la littérature, et utilise NaOH dans une solution d'éthanol.[11] Les auteurs soulignent l'importance d'effectuer la réaction en proportion stœchiométrique pour éviter des dégradations. Pour être en conditions stœchiométriques, nous avons décidé de synthétiser ce composé en utilisant une solution biphasique chloroforme/eau décrite pour la formation d'agents RAFT solubles dans l'eau.[12] L'acide carboxylique solubilisé dans le chloroforme passe au fur et à mesure de l'ajout de KOH sous la forme carboxylate et donc en phase aqueuse. (Figure III.6)

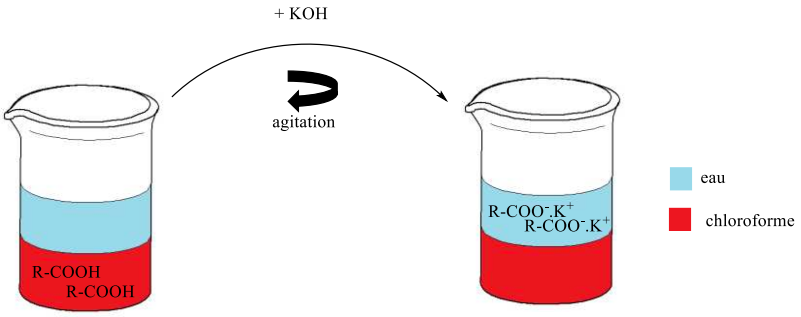



*Figure III.6. Schéma simplifié de la déprotonation du kétoprofènate en milieu biphasique : à l'instant initial R-COOH dans la phase organique puis après ajout de base R-COO- en phase aqueuse.*

Le pH est vérifié afin qu'il soit neutre, évitant ainsi la présence excessive de base. L'eau est évaporée et une poudre blanche brillante est obtenue. Ce composé est très hygroscopique (poudre blanche qui devient collante puis liquide en quelques minutes à l'air). La présence d'eau résiduelle n'est pas souhaitable car elle défavoriserait l'échange d'anion entre ce carboxylate et un halogénure d'imidazolium (diminution de la force de précipitation).

Des échanges d'anions en proportion stœchiométrique ont alors été conduits soit dans l'éthanol soit dans du chloroforme de par la bonne solubilité du carboxylate (Tableau III.1). Dans les deux cas, un précipité se forme. Le précipité (KCl ou KBr) est filtré puis le solvant évaporé pour récupérer le NHC.photolatent sous forme d'une poudre jaune pour IMesH+.keto-

et sous forme d'un solide beigeâtre pour $IPrH^+$.keto$^-$. Il est difficile d'éliminer toutes les traces d'éthanol (dû à des liaisons hydrogènes), le chloroforme est donc privilégié.

Les étapes de synthèse sont similaires avec A2bH. Le carboxylate n'étant pas soluble dans le chloroforme les échanges d'anions avec $IMesH^+.Cl^-$ et $IPrH^+.Br^-$ sont conduits dans l'éthanol et les composés visés sont obtenus d'après leur RMN $^1$H.

A3H et A4H sont déprotonés dans l'éthanol avec KOH (1,5 éq.). Les carboxylates précipitent alors et sont récupérés par filtration. A3H et A4H ne sont pas solubles dans le chloroforme et le dichlorométhane, mais seulement dans des solvants très polaires comme l'eau et le DMSO (Tableau III.1) qui ne sont pas adéquats pour conduire l'échange d'anion. A4 étant soluble à faible concentration dans l'éthanol chaud à 60 °C (C = 0,05 mol.L$^{-1}$), un échange d'anion a donc été conduit dans ce milieu pendant 1 h. Un précipité se forme et est filtré à température ambiante. Des composés partiellement ou totalement solubles dans le chloroforme sont obtenus. Pour évaluer la bonne pureté du sel obtenu, l'adéquation de la proportion du cation imidazolium et de l'anion par RMN $^1$H dans $CDCl_3$ est vérifiée. En effet, les sels d'imidazolium sont solubles dans ce solvant mais pas le carboxylate de potassium (A3K). Seul $IMesH^+.PA^-$ (A4) a ainsi pu être synthétisé, $IPrH^+.PA^-$ n'ayant pas été obtenu avec un ratio cation/anion = 1/1. D'autre part, aucun solvant pour effectuer l'échange d'anion avec A3 n'a été trouvé (Tableau III.1).

*Tableau III.1. Récapitulatif des solubilités des contre-anions sous forme basique ou acide (Solvants aprotiques appropriés pour l'échange d'anion en vert)*

| | **A2aH** | **A2a ($K^+$)** | **A3H** | **A3 ($K^+$)** | **A4H** | **A4 ($K^+$)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Soluble** | THF, éthanol, chloroforme | THF, eau, chloroforme, éthanol, DMSO | THF, éthanol | eau, DMSO, | THF, éthanol | eau, DMSO, très peu dans éthanol chaud (60 °C) (0,05 mol.L$^{-1}$) |
| **Insoluble** | eau | | eau | acétone, chloroforme, diéthyl éther, éthanol chaud | eau | acétone, chloroforme, diéthyl éther, éthanol RT |

### 2.2.2. Caractérisation

Les NHCs photolatents nouvellement synthétisés ont ensuite été analysés par spectroscopie UV-visible. En comparant leur spectre UV, à celui du sel d'halogénure ($Cl^-$) initial et à celui du contre-anion pur (Figure III.7), nous remarquons que les bandes d'absorption caractéristiques du contre-anion se retrouvent incorporées dans les spectres UV des NHCs photolatents. Alors que les halogénures d'imidazolium ne montrent pas d'absorption en dessous de 250 nm, les NHCs photolatents carboxylates absorbent tous jusqu'à 300 nm. Les bandes d'absorption des NHCs photolatents dépendent grandement de l'anion mais peu du cation utilisé. La bande caractéristique d'absorption de la xanthone permet la présence d'une bande d'absorption vers 340 nm.

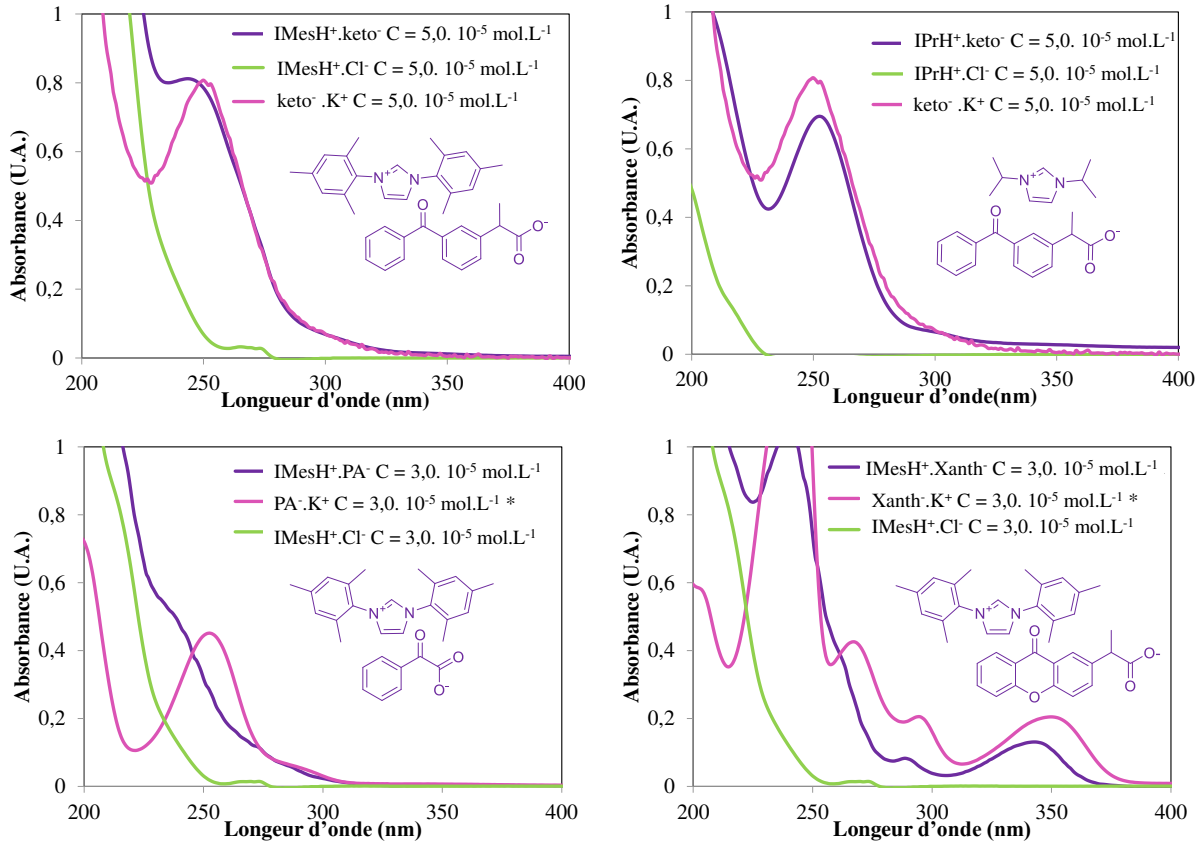



*Figure III.7 Spectres d'absorption UV-visible des différents NHCs photolatents synthétisés (violet), des sels halogénures d'imidazolium (vert), et des carboxylates de potassium (rose) dans l'acétonitrile (*spectres réalisés dans l'eau par manque de solubilité dans l'acétonitrile.)*

Les coefficients d'extinction molaires ont été calculés aux deux longueurs d'onde d'émission maximale de nos lampes d'irradiation (254 et 365 nm), par régression linéaire à 2, 3, 4 et

$5.10^{-5}$ L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$ (Tableau III.2). Pour les contre-anions A2a et A2b ces coefficients à 254 nm sont élevés, variant entre 13 000 et 20 000 L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$. Les valeurs trouvées à 365 nm sont beaucoup plus faibles, de l'ordre de 100 L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$ pour les différents sels, exceptés pour A2b. En effet, l'introduction d'un oxygène sur le motif xanthone fait apparaitre une bande d'absorption secondaire aux alentours de 340 nm contribuant à une augmentation (environ 10 fois) du coefficient d'absorption à 365 nm.

*Tableau III.2. Valeurs des coefficients d'extinction molaire ε (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$) pour les NHCs photolatents à deux longueurs d'onde (correspondants au maximum d'émission pour nos systèmes d'irradiation). Déterminés par régression linéaire à 3 concentrations (voir chapitre VI)*

| | **IMesH$^+$.keto$^-$** | **IPrH$^+$.keto$^-$** | **IMesH$^+$.PA$^-$** | **IMesH$^+$.Xanth$^-$** |
|---|---|---|---|---|
| **254** | 15 600 | 15 200 | 7 700 | 20 000 |
| **365** | 100 | 100 | 100 | 900 |

### *2.2.3. Hygroscopicité*

Lors de l'analyse par spectroscopie RMN $^1$H des NHCs photolatents basés sur les carboxylates, une distorsion de la ligne de base est souvent visible (Figure III.8, a). Notre première hypothèse du fait du déplacement chimique de cette « bosse » au cours de différentes analyses est la présence d'eau. Pour vérifier notre hypothèse, nous avons ajouté une goutte d'eau dans le tube RMN. On peut alors voir un massif non défini vers 4,5 ppm (dans $CDCl_3$) qui ne correspond pas au singulet rapporté pour $H_2O$ dans la littérature[13] (1,56 ppm dans $CDCl_3$) (Figure III.8, b). Ceci démontre la capacité de l'eau à se lier au sel. Le séchage des sels est donc très important. Après un séchage à l'étuve sous vide à 60 °C pendant 1 nuit, l'eau a pu être éliminée sans trace de dégradation du sel, contrairement à ce qui est décrit dans la littérature (Figure III.8, c). En-effet, Goymann *et al.* ont observé une dégradation du ketoprofènate de sodium à des températures supérieures à 40 °C, menant à la formation d'acide benzoïque[11].

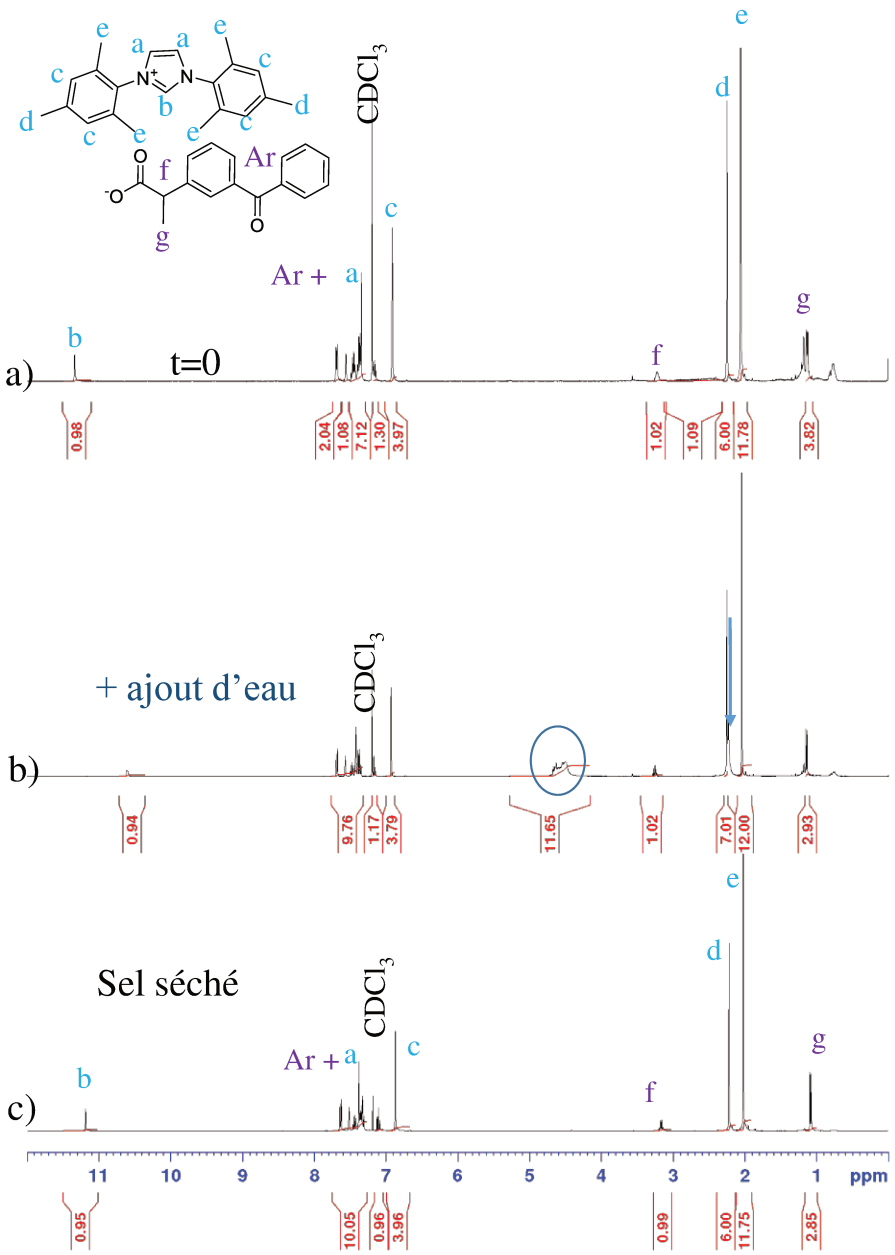



*Figure III.8. Mise en évidence de la capacité de IMesH⁺.keto⁻ à lier l'eau a) sans séchage préalable b) ajout d'une goutte d'eau c) Efficacité d'un séchage sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant 1 nuit. Pas de dégradation visible*

### 2.2.4. Stabilité thermique

Les analyses thermogravimétriques (Figure III.9) de IMesH⁺.keto⁻, IPrH⁺.keto⁻ et IMesH⁺.PA (non séchés) révèlent une stabilité thermique supérieure à laquelle on pouvait s'attendre. En effet, les contre-anions pourraient également subir une thermodécarboxylation.[11]

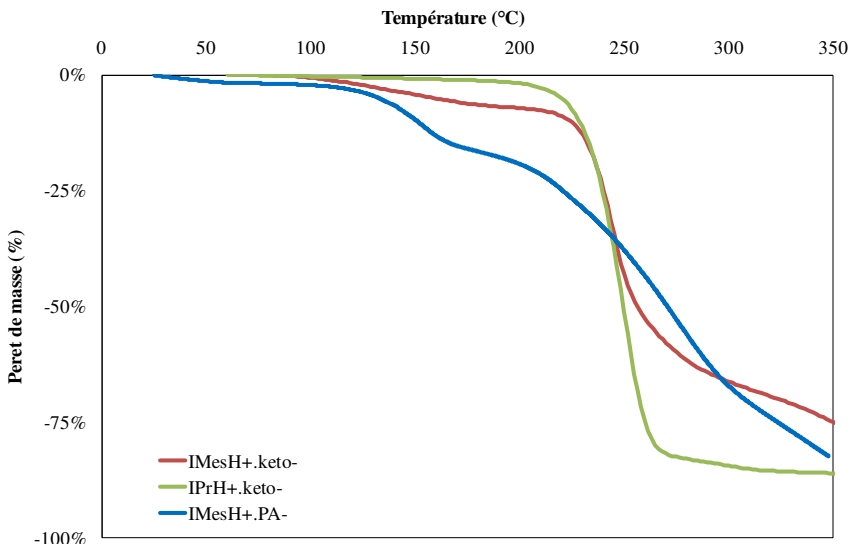



*Figure III.9. Analyses thermogravimétrique (10°C/min, flux d'azote)*

Une faible perte de masse < 10 % est observée pour les NHCs photolatents basés sur le kétoprofène avant 180 °C, de respectivement 6 % et 1 % pour $IMesH^+.keto^-$ et $IPrH^+.keto^-$. La perte de masse obtenue pour $IMesH^+.PA^-$ est plus importante : 17 % à 180 °C. Pour $IMesH^+.keto^-$ et $IPrH^+.keto^-$, une dégradation rapide a lieu après 200 °C alors qu'une perte constante à partir de 150 °C est observée pour $IMesH^+.PA^-$.

Nous pouvons penser aux premiers abords, que la première perte de masse correspond à la perte d'eau liée car les composés synthétisés sont hygroscopiques. Mais d'un autre côté, la perte de masse de $IMesH^+.keto^-$ peut être cohérente avec la fraction massique du $CO_2$ dans le composé (7,9 %). Pour éliminer cette hypothèse, une analyse thermogravimétrique couplée IR a été effectuée (Figure III.10).

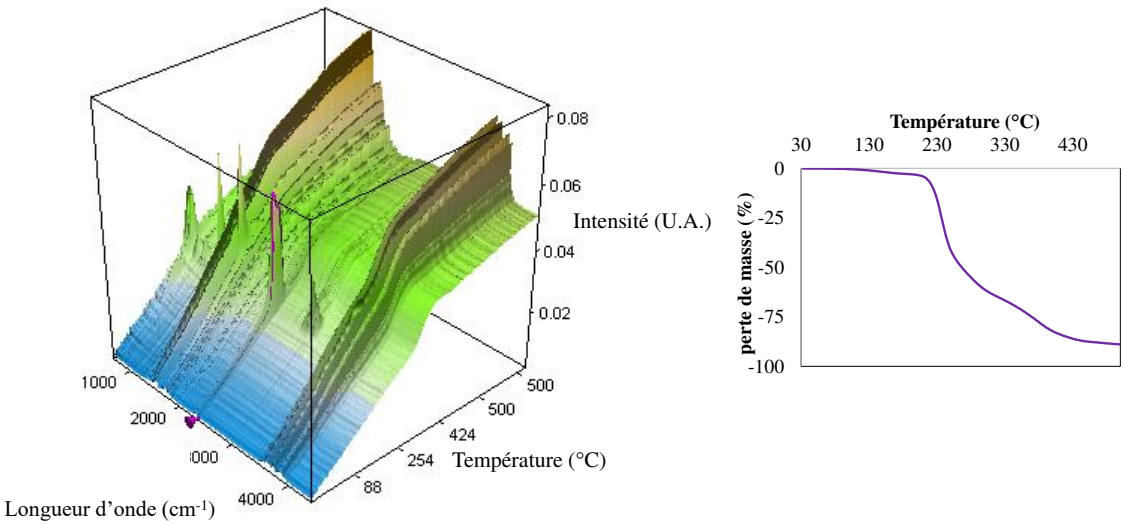



*Figure III.10. Analyse thermogravimétrique couplée IR pour $IMesH^+.keto^-$ sous azote*

Aucune bande caractéristique (2 340 $cm^{-1}$) du $CO_2$[14] n'est visible avant 300 °C. $IMesH^+$.keto$^-$ ne se dégrade pas par, une thermo-décarboxylation primaire. De plus, nous pouvons associer les vibrations à 1 600 et 3 600 $cm^{-1}$ observées en dessous 150 °C à de l'eau. Nous concluons que les pertes avant 200 °C correspondent à des pertes d'eau démontrant bien l'hygroscopicité des sels.

## 3. Génération de NHC sous UV à partir de ces systèmes

Afin de vérifier si les NHCs purs sont bien générés après irradiation, les NHCs photolatents décrits précédemment ont été soumis à une irradiation UV directement dans un tube RMN. Pour une irradiation à 254 nm, des tubes en quartz ont été utilisés alors que des tubes RMN en borosilicate ont été choisis pour une irradiation à 365 nm, comme dans le chapitre II. Des solvants deutérés stockés sur tamis moléculaire 4Å ont également été utilisés et les expériences ont été conduites sous air.

L'évaluation de la libération des NHCs s'est révélée relativement compliquée. Les NHCs sont des composés beaucoup plus sensibles que les superbases (TBD, et DBU) étudiées au chapitre I. La génération des NHCs purs à partir de sels d'imidazolium et au moyen de bases fortes est généralement conduite dans des solvants aprotiques tels que le benzène, le THF, le toluène, le diéthyl éther ou le DMSO.[15] Par ailleurs, afin d'avoir une bonne transmission des photons vers le NHC photolatent, le solvant ne doit pas absorber les UVs aux longueurs d'onde utilisées (Tableau III.3).

*Tableau III.3. Valeurs de « cut off » de solvants courants (absorbance supérieure à 1 pour une cuve de 1 cm comparé à l'absorbance de l'eau)*

| | **« Cut off » (nm)[16]** |
|---|---|
| **Chloroforme** | 245 |
| **Dichlorométhane** | 233 |
| **Acétonitrile** | 190 |
| **Tétrahydrofurane** | 212 |
| **Toluène** | 282 |

Trois solvants ont ainsi été choisis pour leur disponibilité sous forme deutérée et pour une bonne transmission à 254 nm : l'acétonitrile, le THF et le dichlorométhane. Dans un premier temps, le NHC IMes pur a été mis en solution dans ces différents solvants afin de tester sa

stabilité (Figure III.11). Comme rapporté dans la littérature[17], le THF (solvant aprotique polaire) est un bon solvant de IMes (tous les signaux sont assignés). Dans l'acétonitrile-$d_3$, les protons « a » sont manquants lors de l'analyse par RMN $^1$H, sans autre signe de dégradation. Comme cela a pu être rapporté par Arduengo *et al.,* la disparition de ce signal provient d'un échange deutérium-proton avec le solvant.[18] Par contre, la RMN $^1$H dans le dichlorométhane révèle la présence de multiples pics témoignant de la dégradation de IMes dans ce solvant.

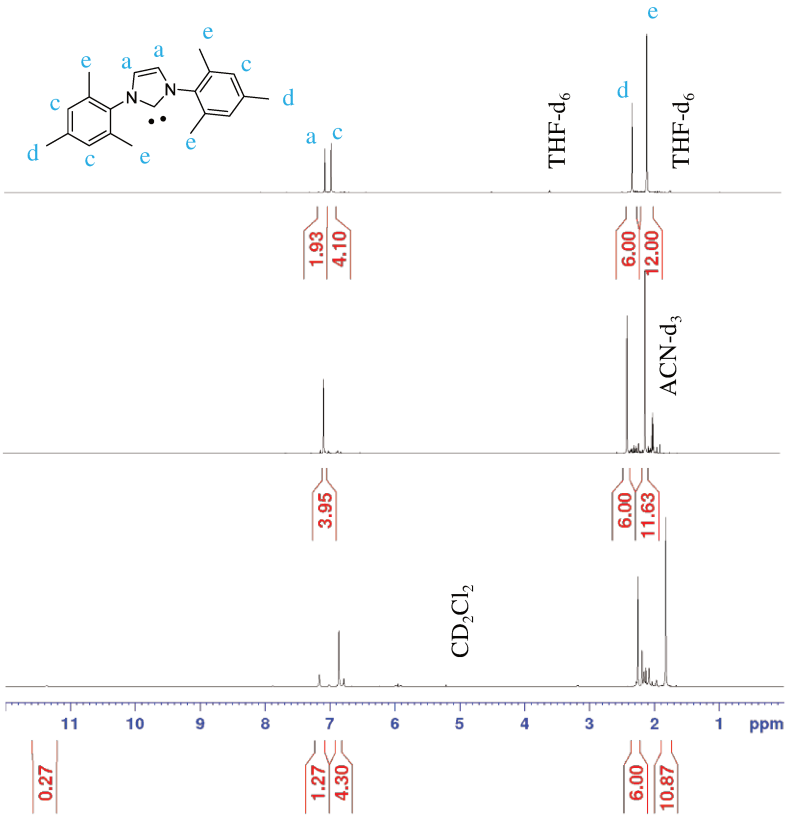



*Figure III.11 Tests de stabilité du NHC IMes dans différents solvants deutérés*

Afin de confirmer la libération du NHC à partir des NHCs photolatents, plusieurs preuves ont été confrontées comme le suivi de déprotonation du cation imidazolium en RMN $^1$H, la présence du pic attribué au carbène pur dans les spectres de RMN $^{13}$C ou encore la formation d'adduits NHC.$CS_2$ (Schéma III.2). En effet, les NHCs en présence de $CS_2$ forment des adduits stables, généralement de couleur rouge, avec des déplacements chimiques caractéristiques en RMN $^{13}$C (environ 220 ppm, voir Schéma III.2).[19] Par ailleurs, quelques expériences de formation de complexes organométalliques ont été menées.

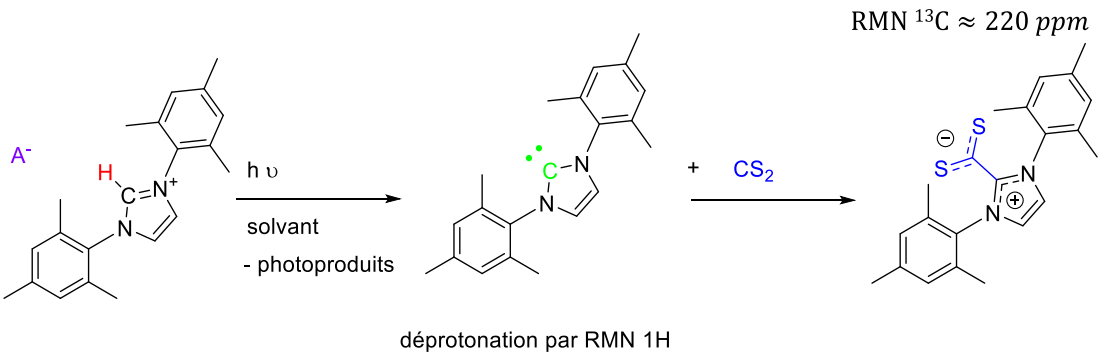



*Schéma III.2. Principe de mise en évidence de la libération de NHC*

## 3.1. *NHCs photolatents basés sur le contre-anion tétraphénylborate*

Pour rappel, le mécanisme de photodégradation du tétraphénylborate a été étudié par Schuster *et al.* [20] en 1987 et met en jeu une espèce biradicalaire (Schéma III.3).

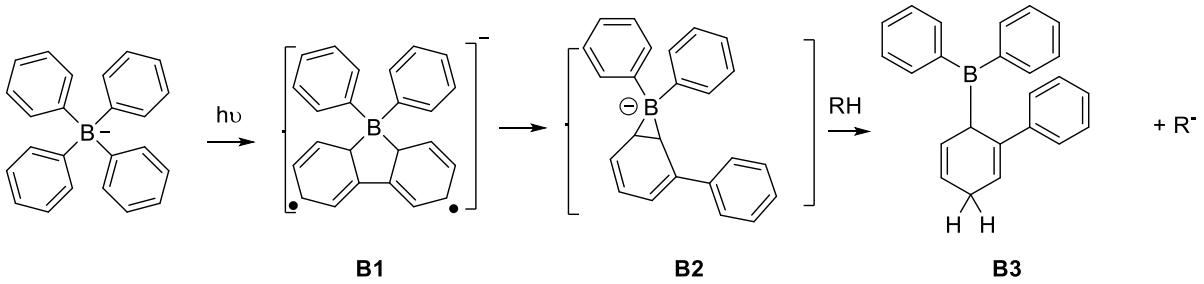



*Schéma III.3. Mécanisme de photodégradation du tétraphénylborate de sodium dans un solvant dé-oxygéné en présence d'un donneur d'hydrogène* [20]

### *3.1.1. Irradiation à 254 nm*

Premièrement, au vu de son spectre d'absorption (absorption à faibles longueurs d'ondes, < 280 nm), la photodégradation du NHC photolatent $IMesH^+.BPh_4^-$ à 254 nm a été étudiée dans l'acétonitrile, le dichlorométhane et le THF (Figure III.12). Lors de l'irradiation les solutions deviennent rouges, sauf dans le dichlorométhane.

#### *3.1.1.i NHC photolatent seul*

La réaction de photodégradation dans l'acétonitrile deutéré démontre l'efficacité de ce système. En effet, sur le suivi par RMN $^1$H (Figure III.12, B), on distingue que le signal du proton b, H acide de l'imidazolium, s'élargit et diminue en intensité. Après une durée totale d'irradiation de 30 min, 74 % (0,91-0,24)/0,94 × 100) du sel d'imidazolium est déprotoné, en normant l'intensité des protons d (malgré l'existence de nombreuses incertitudes dues à la multiplication des pics dans cette zone) à 6,0. On remarque également l'apparition de nombreux

pics dans la zone des aromatiques (6,5 – 7,5 ppm) ce qui peut correspondre à la formation de la nouvelle espèce B(Ph)2X (B3, Schéma III.3) rapportée par Schuster *et al.*. [20]

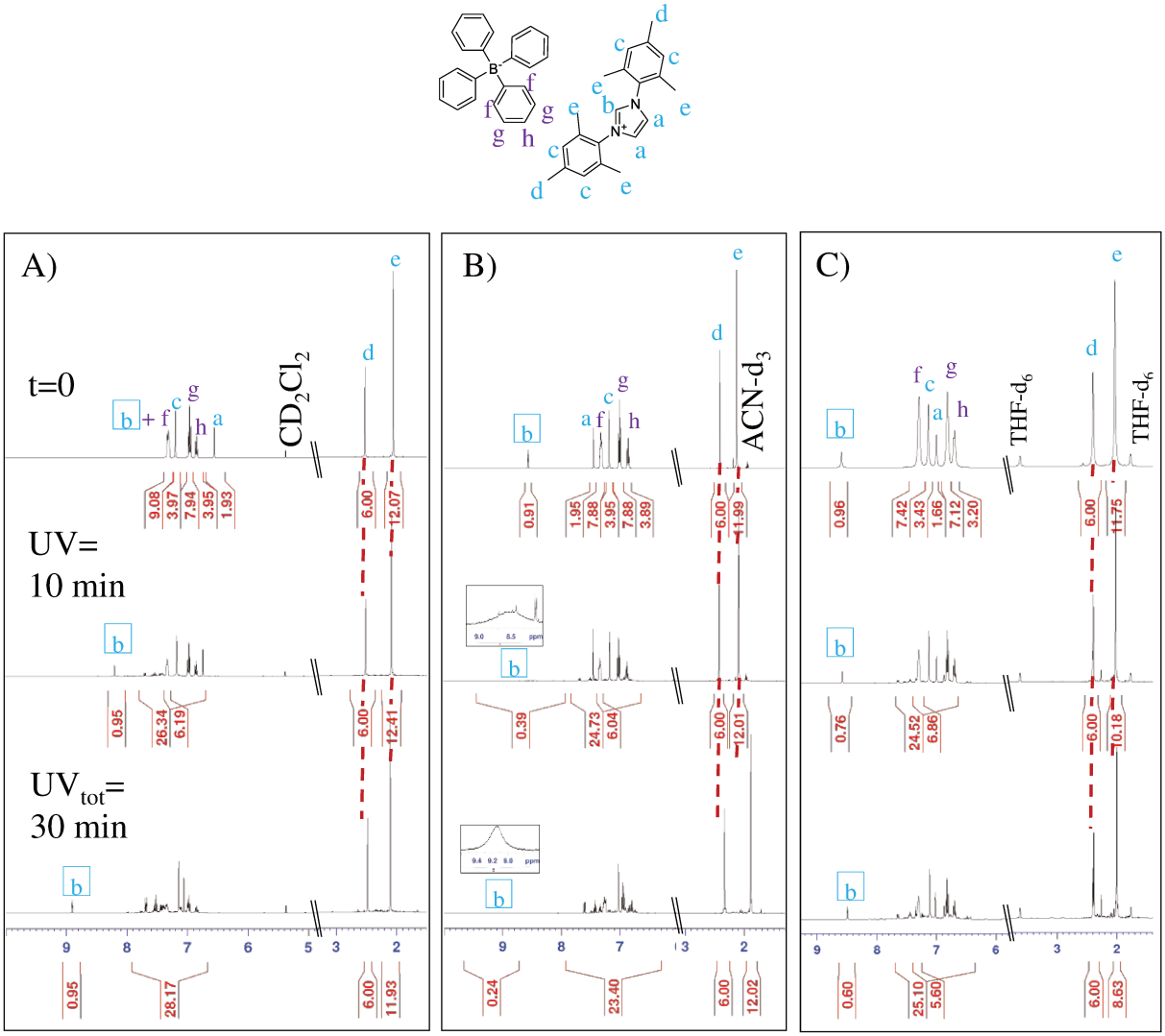



*Figure III.12. Suivi par RMN $^1$H de l'irradiation UV de IMesH$^+$.BPh$_4^-$ ($\lambda$ = 254 nm) (t = 0, UV = 10 puis durée totale d'irradiation de 30 min) à C = 0,22 mol.L$^{-1}$ dans A) $CD_2Cl_2$ B) ACN-$d_3$ C) THF-$d_8$*

La réaction conduite dans le THF-$d_8$ (Figure III.12, C) mène également à la diminution du proton mais de façon moins efficace que dans l'acétonitrile, puisque seule une diminution de 48 % ((0,96-0,60)/0,96 × 100) de l'intensité du signal b est observée après 30 min d'irradiation. D'autre part, on note une diminution de l'intégration du signal e pour une raison indéterminée.

L'expérience similaire, conduite dans $CD_2Cl_2$, ne mène pas à la diminution de l'intensité du signal attribué au proton b (Figure III.12, A), malgré la destruction des massifs du

tétraphénylborate (f, g et h). Des réactions secondaires doivent donc avoir lieu et l'abstraction souhaitée du proton de l'imidazolium n'a pas lieu. Des réactions avec le solvant deutéré sont suspectées mais n'ont pas pu être identifiées. Nous pouvons remarquer que cela est en bonne cohérence avec l'absence de polymérisation du L-LA avec $TBDH^+.BPh_4^-$ dans $CH_2Cl_2$ comme nous l'avons vu dans le chapitre II (paragraphe 5.2). De plus, on a pu voir auparavant que le NHC ne semble pas être stable dans ce solvant.

**D'après ces expériences, on peut donc conclure que le solvant employé influe sur la formation du NHC à partir de $IMesH^+BPh_4^-$. Les mécanismes de photodégradation du contre-anion doivent être différents en fonction de la solvatation de $IMesH^+.BPh_4^-$. Il apparaît donc important d'utiliser de l'acétonitrile en tant que solvant pour générer le NHC et pour les polymérisations à venir.**

Dans un second temps nous avons voulu vérifier la présence de IMes (généré *in situ*) pour les expériences conduites dans l'acétonitrile et le THF. Pour cela, nous avons comparé le déplacement chimique des protons d et e (relativement bien isolés) obtenus après irradiation, à ceux du NHC pur commercial dans ces solvants. Les protons d et e de $IMesH^+.BPh_4^-$ après irradiation dans le THF n'ont pas les mêmes déplacements chimique que ceux de IMes pur (1,96 contre 2,08 ppm pour e). Pour l'expérience dans l'acétonitrile, malgré le shift observé entre t = 0 et UV = 30 min, les déplacements chimiques ne correspondent pas non plus à IMes (1,90 contre 2,09 ppm pour e). Ces résultats nous indiquent donc que IMes pur n'est pas présent en solution et qu'une réaction secondaire entre le NHC et une espèce contenant un borane a pu se produire, comme on le verra par la suite.

Enfin, nous nous sommes attachés à obtenir un adduit $NHC.CS_2$, preuve indirecte de la présence du NHC (généré *in situ*), par ajout de $CS_2$ dans les deux tubes qui ont mené à une déprotonation après irradiation (Figure III.13). D'après la littérature $IMes.CS_2$ précipite dans l'acétonitrile et le THF, mais aucun précipité n'était visible dans les tubes au moment de l'enregistrement des RMN $^1H$. Cependant, deux nouveaux pics apparaissent entre 2,0 et 2,5 ppm. Ils sont identifiés comme faisant partie de $IMes.CS_2$, dont l'un intègre pour le double de l'autre dans l'acétonitrile. Dans le THF-$d_8$, ce ratio n'est pas respecté tout comme lors de la dégradation de $IMesH^+BPh_4^-$, sans que ceci puisse être expliqué. A partir du spectre obtenu dans ACN-$d_3$, on peut alors calculer un rendement de formation de l'adduit en $IMes.CS_2$ par rapport des intégrations des pics d et d'. En normant, la somme des pics entre 2,0 et 2,5 ppm à 18 (d+e) on observe que d' intègre pour 0,92 (Figure III.13, a ; haut), ainsi le rendement en

adduit $CS_2$ est de $\frac{0,92}{6} \times 100 = 16$ %. De plus, le spectre RMN $^{13}C$ (voir annexe Figure A.III.4) du milieu réactionnel (solution irradiée + $CS_2$) présente un pic à 224 ppm, caractéristique de l'adduit NHC.$CS_2$.[19] Après l'analyse RMN $^{13}C$ (1 nuit plus tard), un précipité est alors visible dans le tube RMN, mais une partie de celui-ci doit rester soluble, permettant sa détection. Nous pouvons donc en conclure que l'adduit IMes.$CS_2$ s'est formé et donc que IMes a bien été généré *in situ* lors des irradiations UV. Pour autant une autre espèce contenant le NHC (sans proton b) doit être présente mais ne réagit pas avec $CS_2$.

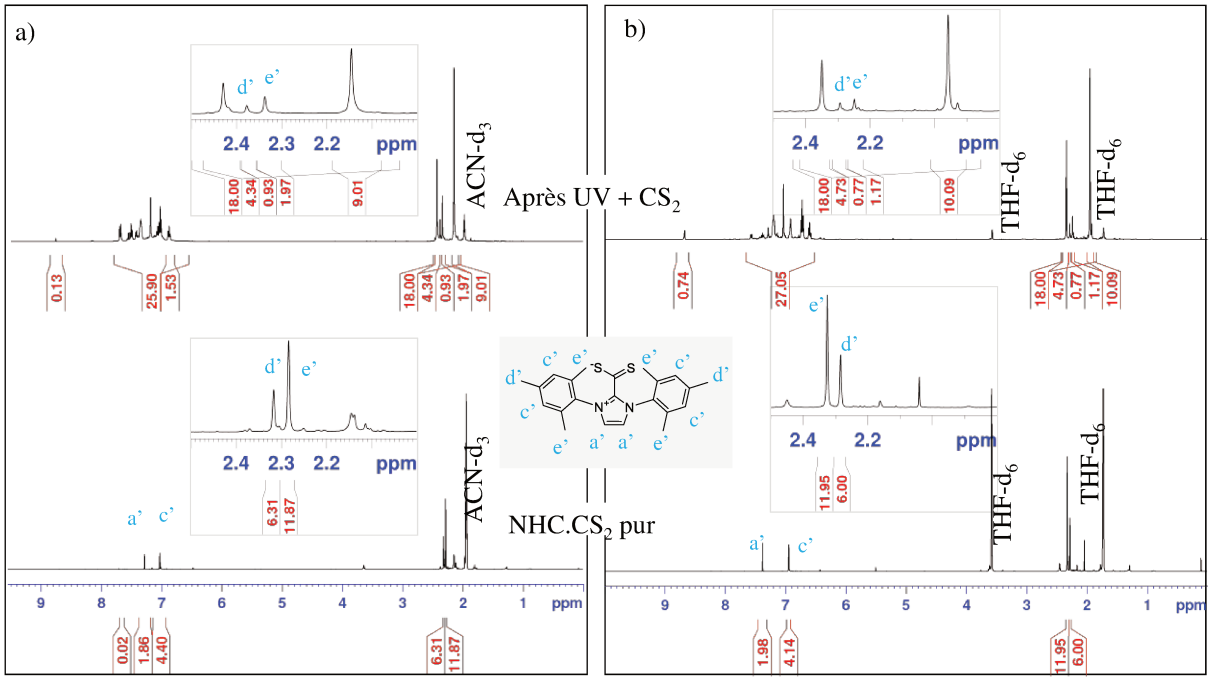



*Figure III.13. Comparaison des déplacements chimiques des adduits IMes.$CS_2$ et du milieu réactionnel après irradiation suivie de l'ajout de $CS_2$ dans a) ACN-$d_3$ et b) THF-$d_8$.*

Nous avons finalement essayé d'identifier la ou les réactions secondaires empêchant la détection du NHC libre généré par photoirradiation. Par exemple, la libération de boranes lors de la photodégradation du tétraphénylborate pourrait conduire à la formation *in situ* d'adduits NHC-boranes. Ces adduits NHC-boranes ont été très étudiés, et chaque espèce borane mène à des déplacements chimiques très différents en RMN $^{11}B$ (Figure III.14).[21]

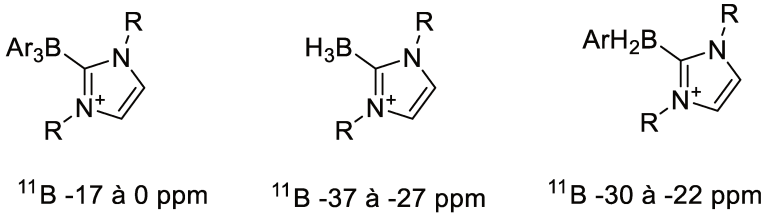



*Figure III.14. Exemples d'adduits NHC.Borane et déplacement caractéristique en RMN $^{11}B$[21]*

Ainsi, nous avons évalué la réactivité du triphénylborane ($BPh_3$), un composé commercial, avec IMes pur. Après ajout, en boite à gant, du triphénylborane, de IMes puis du THF deutéré dans un tube RMN Young (permettant le contrôle de l'atmosphère d'azote), un précipité blanc se forme instantanément. Malgré une présence de précipité importante, des analyses RMN $^1H$ et $^{11}B$ du milieu réactionnel ont été enregistrées et comparées au mélange réactionnel $IMesH^+.BPh_4^-$ après irradiation UV (Figure III.15).

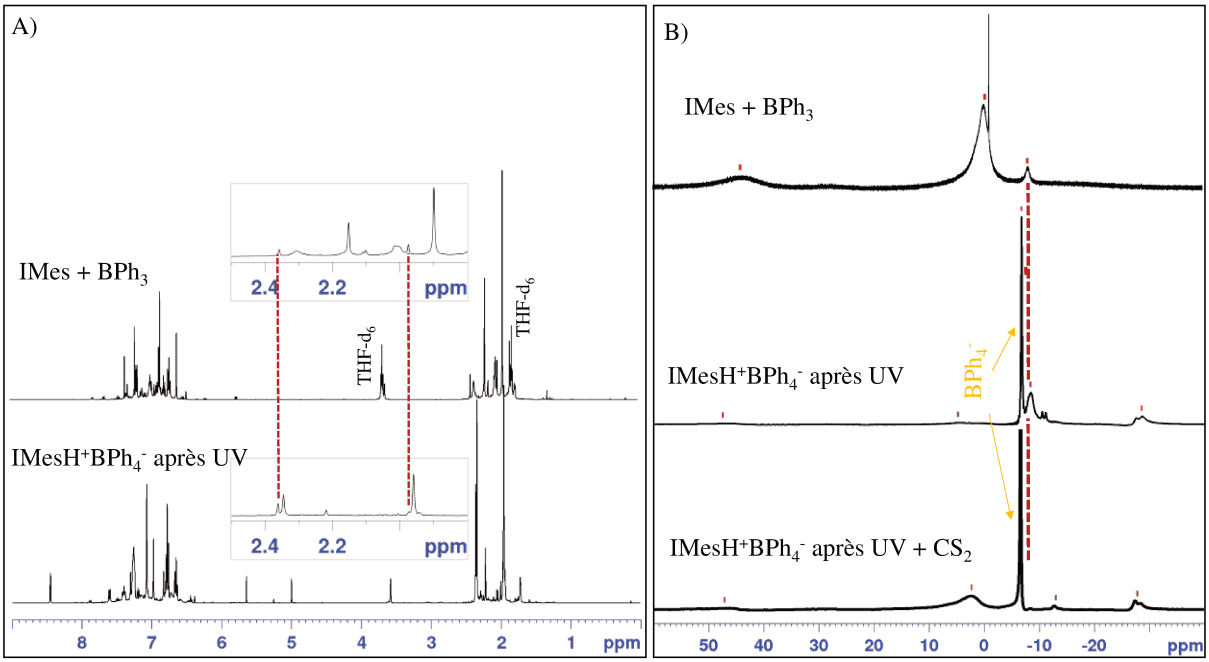



*Figure III.15. Comparaison des déplacements chimiques obtenus pour un mélange de IMes pur (C = 0,36 mol.L$^{-1}$) avec $BPh_3$ (1 éq) et de la solution de $IMesH^+.BPh_4^-$ (C = 0,22 mol.L$^{-1}$) après irradiation UV (20 min) dans le THF-$d_8$ : A) RMN $^1H$ B) RMN $^{11}B$*

De nombreux signaux sont présents entre 2,5 et 2,2 ppm en RMN $^1H$ lors du mélange de IMes et $BPh_3$, montrant l'interaction entre les deux composés. Certains signaux obtenus après irradiation du NHC photolatent sont communs avec ceux obtenus pour IMes + $BPh_3$. En s'intéressant aux spectres de RMN $^{11}B$, plusieurs pics sont visibles. D'après la littérature le triphénylborane a un déplacement chimique de 80 ppm en RMN $^{11}B$.[22,23] En présence du NHC, des pics à -8,1, à 0 et à 40,3 ppm sont visibles, mais aucun à 80 ppm. D'après la littérature le pic à -8,1 ppm pourrait correspondre à l'adduit $IMes.BPh_3$.[21] Dans le spectre de $IMesH^+.BPh_4^-$ après irradiation, des signaux très similaires sont visibles à -8,1, 2,8 et 47,0 ppm en plus du signal du composé de départ, du tétraphénylborate à -6 ppm, et d'un signal à -27 ppm. Le signal à -27 ppm est surprenant car il a été identifié dans la littérature comme provenant de l'intermédiaire réactionnel B2 (Schéma III.3).[20] Sa détection signifie ici, que le transfert de

proton entre B2 et l'imidazolium n'est pas rapide. De façon intéressante, le pic à -8,1 ppm disparait lors de l'ajout du $CS_2$.

**Cette étude par RMN $^{11}B$ nous a permis de mettre en évidence la présence d'interactions fortes entre le NHC libéré et plusieurs espèces de photodégradation contenant du bore, dont au moins un des produits en résultant est l'adduit IMes.$BPh_3$.**

### *3.1.1.ii NHC photolatent en présence de L-LA*

Comme on a pu le voir dans le chapitre I, IMes est très efficace pour la ROP du lactide. Pourtant, de nombreux essais de photopolymérisation du lactide avec $IMesH^+.BPh_4^-$ dans l'acétonitrile (non détaillés dans ce manuscrit) ont été menés sans succès. **Ceci nous a amené à l'étude de photodégradation de $IMesH^+$ $BPh_4^-$ en présence de 30 éq. de L-LA (Figure III.16). Une très faible déprotonation (1-0,84/0,93 soit 10 %) de $IMesH^+$ $BPh_4^-$ est observée après 30 min d'irradiation UV, contrairement au NHC photolatent seul. Une réaction secondaire non souhaitée vient donc perturber la génération du NHC.**

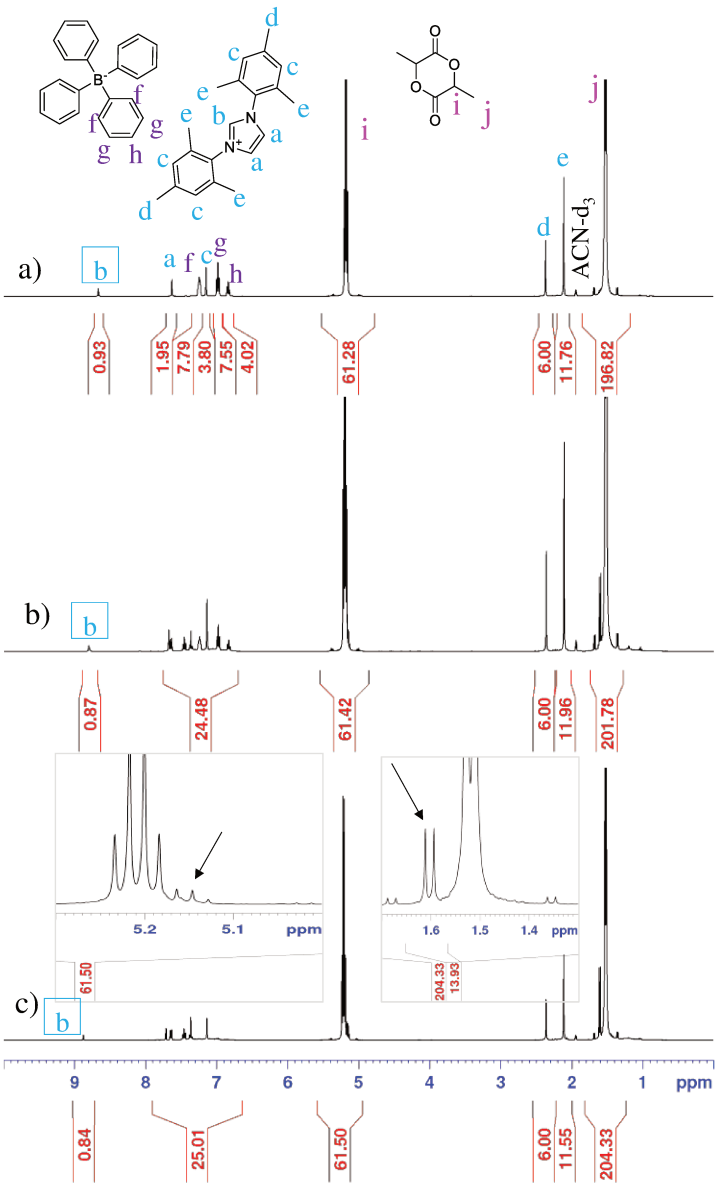



*Figure III.16. Suivi par RMN $^1$H de la photoirradiation de IMesH$^+$.BPh$_4^-$ dans ACN-d$_3$ à 254 nm en présence de 30 éq. de L-LA. a) t = 0 b) UV = 10 min c) UV$_{tot}$ = 30 min*

Nous pensons que dans le cas du tétraphénylborate une réaction radicalaire a lieu entre les radicaux phényles B1 et le L-LA menant à un radical L-LA (Schéma III.4). Cette hypothèse est appuyée par une analyse attentive des spectres RMN $^1$H de l'irradiation de IMesH$^+$.BPh$_4^-$ en présence de L-LA, un dédoublement des pics CH$_3$ du lactide à 1,5 ppm (Figure III.16, c) et du quadruplet CH à 5,2 ppm est observé. L'arrachement radicalaire de 2 protons par B1 est en accord avec l'apparition du nouveau doublet intégrant pour 13 environ (en normant à 6 le proton d donc représentant 1 éq. de IMesH$^+$.BPh$_4^-$). Aucune évolution n'est observée après 24 h, excluant une polymérisation (de plus, le doublet –[OC(O)*CH*(CH$_3$)]$_n$ du PLA a un déplacement de 1,51 ppm dans ACN-*d$_3$* et non de 1,60 ppm). De plus, l'halogénation du L-LA[24] et du PLA[25]

ont déjà été rapporté en voie radicalaire. Des mesures de laser flash photolysis (LFP) consistant à la mesure du temps de vie des états triplets pourraient nous aider à comprendre ce mécanisme. En effet, en mesurant le temps de vie de l'état triplet de $NaBPh_4$ suite à l'ajout de L-LA ou de $IMesH^+.Cl^-$ nous permettrait de mettre en évidence la réaction prioritaire.

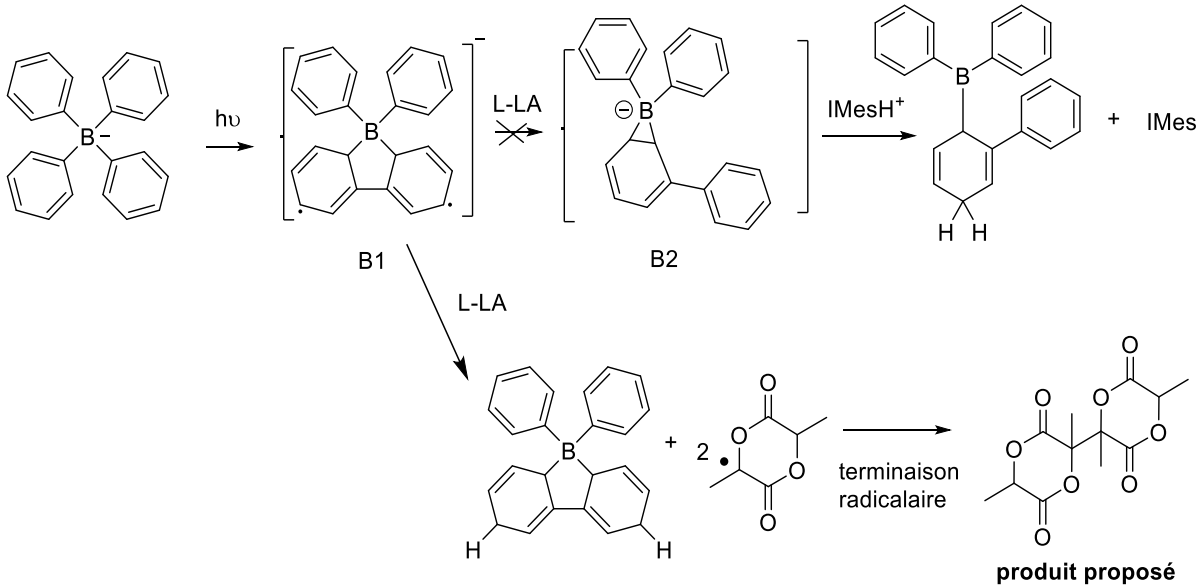



*Schéma III.4. Réaction secondaire proposée en présence du L-LA empêchant la génération du NHC à partir de $IMesH^+.BPh_4^-$. Formation du radical lactide instable (mécanisme de recombinaison proposé)*

Finalement, nous proposons une réaction de recombinaison du radical lactide comme réaction de terminaison menant au bis-lactide. Un singulet correspondant au $CH_3C$ devrait être présent en plus d'un doublet correspondant à $CH_3CH$ et d'un quadruplet correspondant à $CHCH_3$. Ce singulet peut être masqué par le doublet du lactide.

### 3.1.2. Irradiation à 365 nm

Par ailleurs, dans le cadre de l'ANR PHOTON DROP, nous nous sommes intéressés à générer le NHC à une irradiation de 365 nm où la plupart des monomères n'absorbent pas. Un système bicomposant comprenant $IMesH^+.BPh_4^-$ et un photosensibilisateur a été utilisé. Un photosensibilisateur est utilisé en complément d'un photoamorceur lorsque ce dernier n'absorbe pas à la longueur d'onde souhaitée.[26]

#### 3.1.2.i Mécanismes de photosensibilisation

Ils existent deux grands modes de photosensibilisation (PS) (Schéma III.5) i) le transfert d'énergie ou ii) le transfert d'électrons.

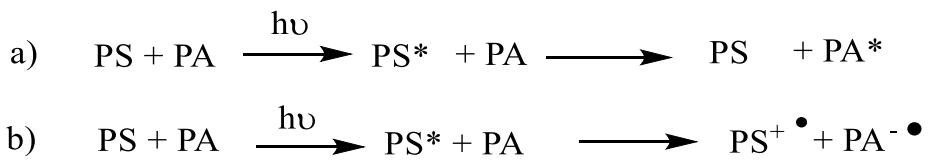



*Schéma III.5. Mécanismes de photosensibilisation simplifiés a) par transfert d'énergie b) par transfert d'électrons (PS : photosensibilisateur, PA : photoamorceur, * : état excité)*

Si un transfert d'énergie a lieu, le photosensibilisateur est régénéré, alors qu'un transfert d'électron conduit à la consommation du photosensibilisateur.

Quelques études préliminaires ont pu être menées dans le cadre de cette thèse afin de comprendre le mécanisme de photosensibilisation. L'isopropylthioxanthone (ITX) a été choisi comme photosensibilisateur du fait de son utilisation antérieure avec des composés à base de tétraphénylborate[27,28] et de son absorbance à 350 nm.

D'après différentes expériences et calculs des partenaires de Mulhouse (IS2M), le mécanisme de photosensibilisation suit un mécanisme de transfert d'électrons. Une proposition du mécanisme de photosensibilisation est représentée en Schéma III.6.

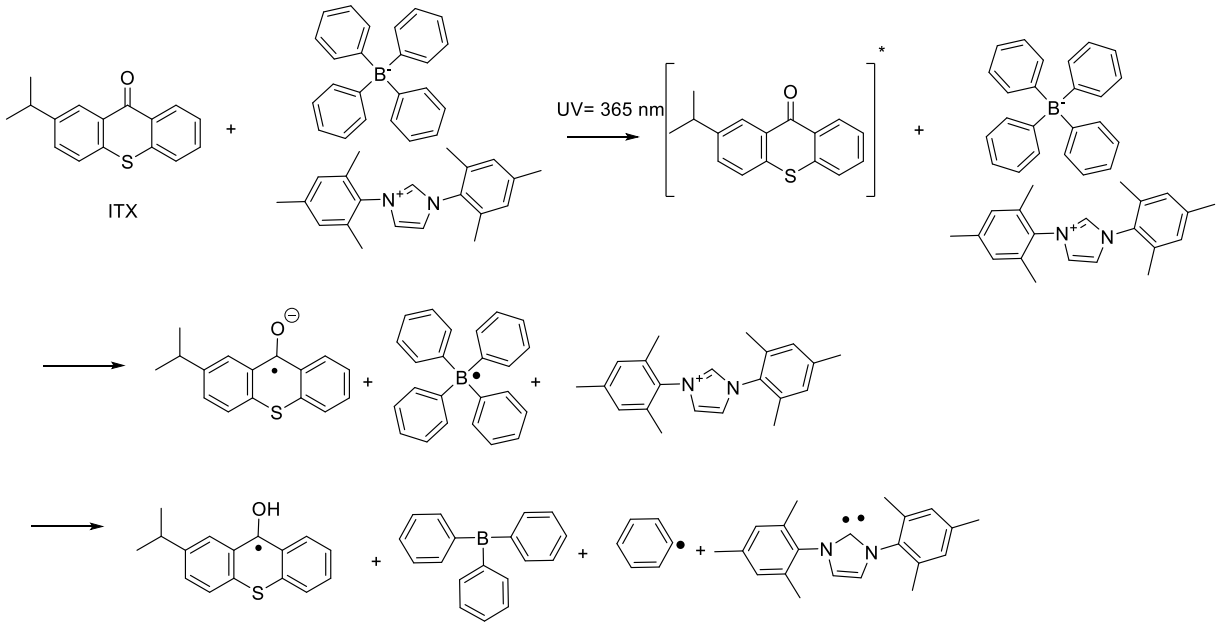



*Schéma III.6. Proposition de mécanisme de photosensibilisation de $IMesH^+.BPh_4^-$ par ITX par transfert d'électron conduisant à l'arrachement d'un proton*

A première vue, puisque l'ITX est consommé, il est logique de penser qu'il doit être introduit en proportion stœchiométrique par rapport à $IMesH^+.BPh_4^-$. Mais, en fait l'ITX peut se régénérer par dismutation de deux radicaux (Schéma III.7).[29] Ainsi il est possible de travailler

en défaut d'ITX par rapport au NHC photolatent. **Pour une première approche nous nous placerons avec un rapport d'[ITX]/[IMesH$^+$.BPh$_4^-$] = 0,5/1.**

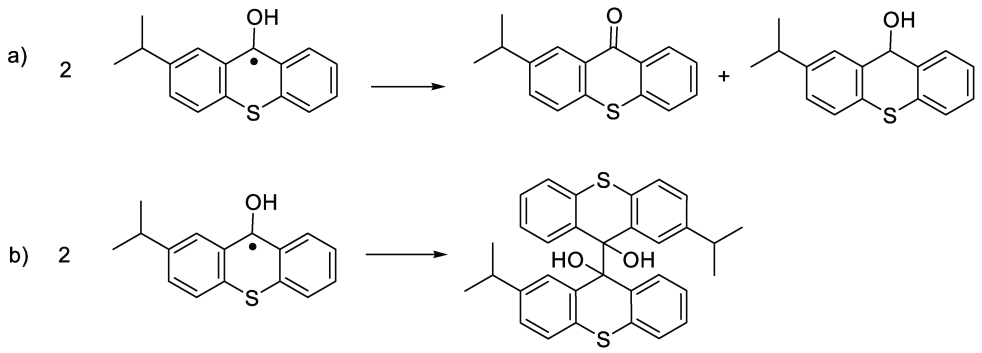



*Schéma III.7. Réactions de terminaison du radical de l'ITX par a) dismutation b) couplage pinacolique*

### 3.1.2.ii Systèmes NHC photolatent/ITX et NHC photolatent/ITX/L-LA

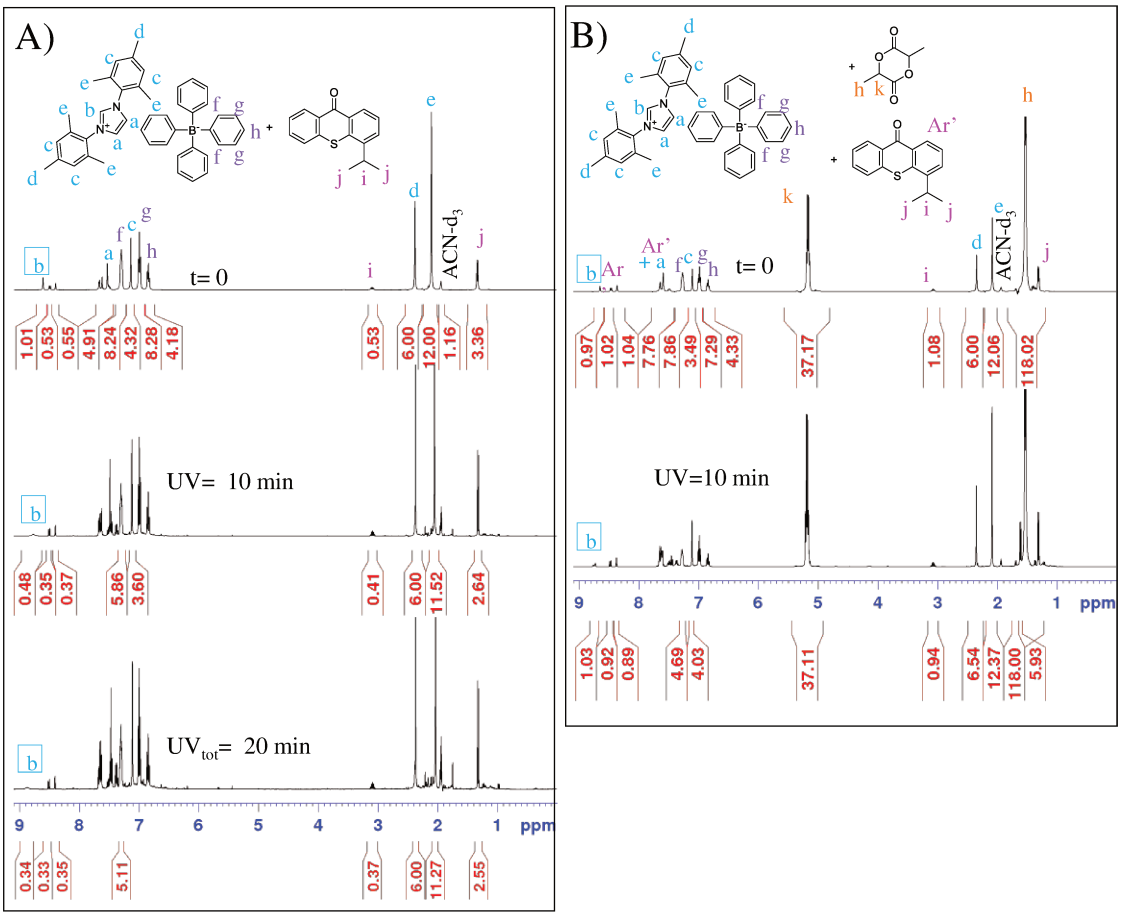



*Figure III.17. Suivi de l'irradiation à 365 nm par RMN $^1$H de IMesH$^+$.BPh$_4^-$ (C = 0,125 mol.L$^{-1}$) A) [ITX]/[IMesH$^+$.BPh$_4^-$] = 0,5 /1*

*B) [L-LA]/[ITX]/[IMesH$^+$.BPh$_4^-$] = 8,5/1 /1*

L'acétonitrile a été choisi pour poursuivre les travaux à 365 nm en présence du photosensibilisateur ITX.

Une déprotonation de 66 % ((1,01-0,34)/1,01 × 100) est observée après 30 min d'irradiation en présence de 0,5 éq. d'ITX (Figure III.17, a). Du $CS_2$ a été ajouté dans la manipulation A et le spectre RMN $^{13}C$ (en annexe Figure A.III.5) montre bien l'apparition du l'adduit IMes.$CS_2$ (pic à 223 ppm visible) comme nous avons pu l'observé à 254 nm. **Par contre, comme à 254 nm dès l'ajout de lactide dans le milieu, plus aucune déprotonation n'a lieu (Figure III.17, b).**

Une expérience complémentaire a été effectuée avec $IMesH^+.Cl^-$ afin de vérifier l'utilité de $BPh_4^-$ dans le mécanisme : aucune déprotonation n'est observée avec $IMesH^+.Cl^-$, ce qui confirme le rôle clé de l'anion $BPh_4^-$ dans le mécanisme.

### *3.1.3. $IMesH^+.BPh_4^-$ en tant que précurseur de ligand de complexe organométallique actif pour la ROMP*

$IMesH^+.BPh_4^-$ s'est révélé efficace pour la ROMP d'oléfines cycliques (e.g. norbornène) dans le cadre des travaux de l'ANR PHOTON DROP. Comme expliqué en introduction, pour la ROMP, le NHC généré *in situ* est utilisé en tant que ligand de catalyseur organométallique (à base de ruthénium). De ce fait, une compétition a lieu entre la réaction du NHC avec le borane ou avec le métal. Cette compétition en faveur du métal, permet ainsi de mener la ROMP avec succès. Cependant, malgré plusieurs tentatives dans différents solvants (et par les différentes équipes du projet ANR) le catalyseur ruthénium visé [$RuCl_2$(p-cymène(IMes)], supposé être formé *in situ* et qui est actif pour la ROMP (Schéma III.8), n'a pas pu être mis en évidence par RMN (même dans le THF-$d_8$ sous atmosphère inerte).

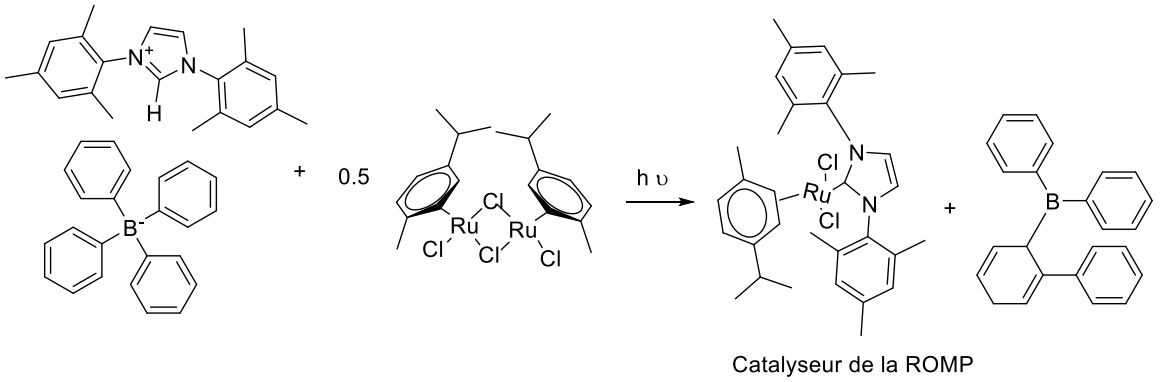



*Schéma III.8 Formation supposée du catalyseur de ruthénium porteur de groupement NHC (rapporté par Noels* et al.*)[30] à partir d'un $IMesH^+BPh_4$- et d'un dimère de ruthénium*

### *3.1.4. Conclusion*

Malgré des résultats positifs de génération de NHC *in situ* lorsque $IMesH^+.BPh_4^-$ est utilisé seul (dans l'acétonitrile) ou en présence de complexes à base de ruthénium (ROMP), la réaction secondaire très probable du NHC libéré avec les produits de photodégradation du tétraphénylborate (formation d'adduits NHC-boranes), et l'échec de formation de NHC en présence de L-LA (absence de déprotonation de l'imidazolium) ont conduit à abandonner ce système pour la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) des esters et des carbonates.

## 3.2. *NHCs basés sur les carboxylates*

Au total, six NHCs photolatents carboxylates (Figure III.18) ont été synthétisés et leur capacité à générer des NHCs a été évaluée.

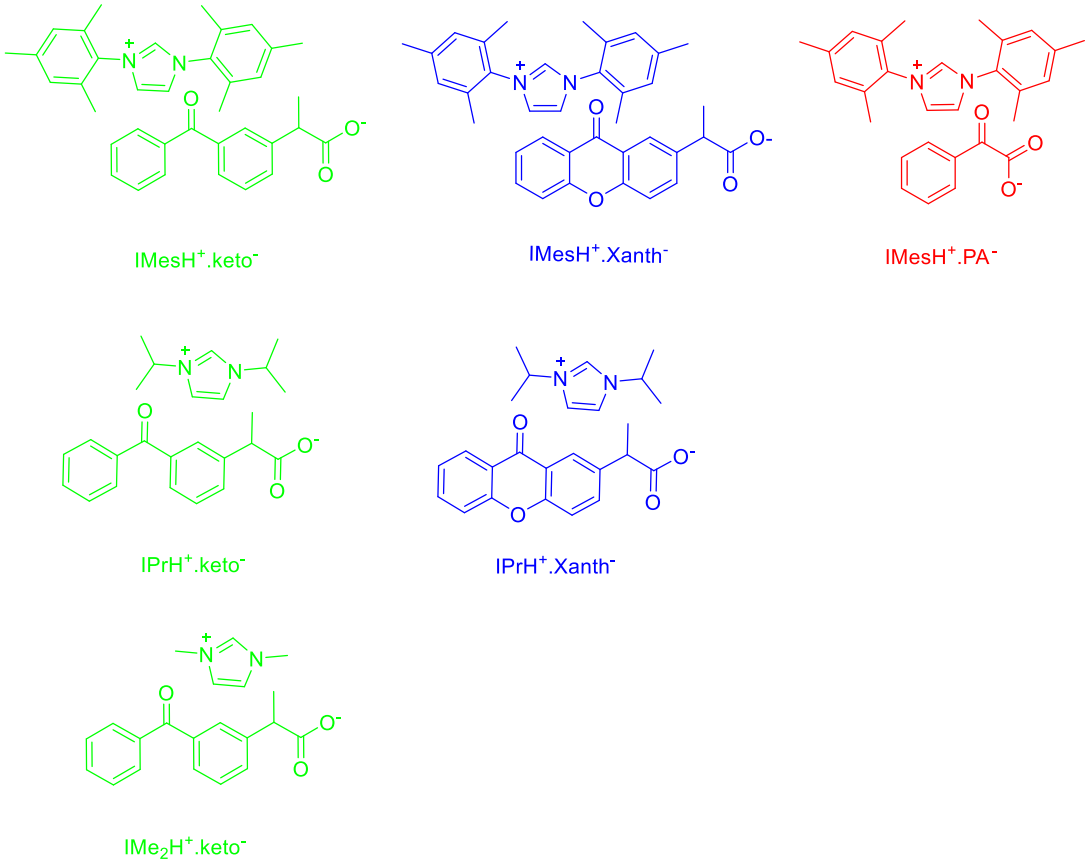



*Figure III.18. Panels de NHCs photolatents basés sur des carboxylates*

Plusieurs mécanismes de photodécarboxylation pour ces contre-anions sont possibles et un changement de solvant peut également influer sur le mécanisme.[31] Le passage par un carbanion a été prouvé pour le kétoprofène et l'acétate de xanthone[32] (Schéma III.9).

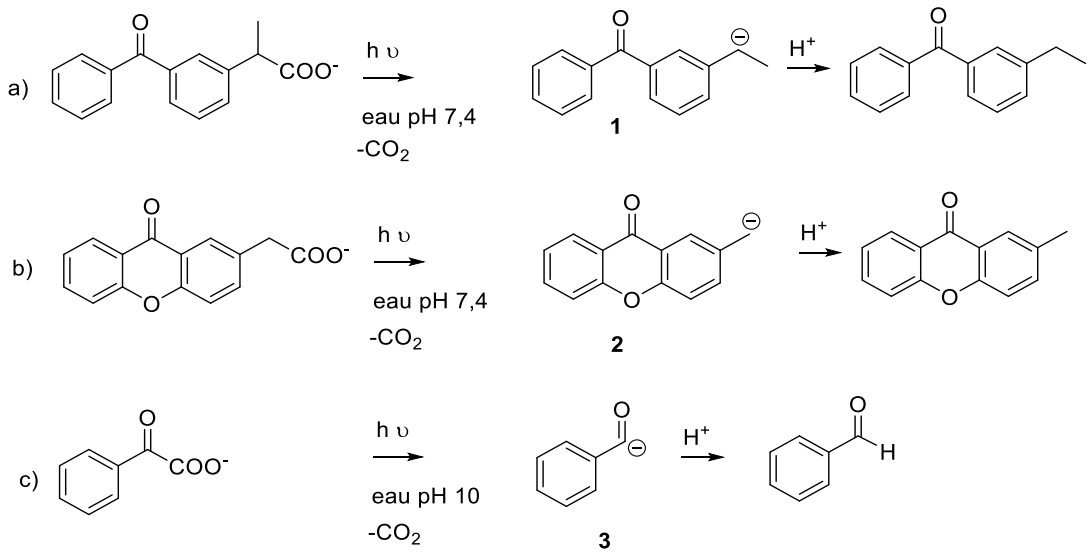



*Schéma III.9. Mécanismes de photodécarboxylation pour les contre-anions carboxylates a) le kétoprofènate[32] b) l'acétate de xanthone[32] c) le phényle glyoxylate[33]*

Pour que la génération du NHC soit efficace, il faut que chaque carbanion soit plus basique que chaque imidazolium employé. Les valeurs des pKas pour les couples $NHCH^+$/NHC utilisés sont disponibles dans le Tableau III.4 (le moins acide $IPrH^+$). Or, les pKas des carbanions issus des photodécarboxylations des contre-anions (n'ayant été trouvés dans la littérature) ont été estimés par le logiciel MarvinSketch à 56 pour 1, 54 pour 2 et à 41 pour 3 (structures Schéma III.9). Ainsi tous les imidazoliums étudiés devront pouvoir être déprotonés par les carbanions photogénérés.

*Tableau III.4. pKas des imidazoliums, de TBD et de l'eau dans l'eau*

| | **pKa $^{eau}$** |
|---|---|
| **$IPrH^+$/IPr** | 28,3[34] |
| **$IMe_2H^+$/$IMe_2$** | 27,4[35] |
| **$IMesH^+$/IMes** | 20,8[35] |
| **$TBDH^+$/TBD** | 14,5[36] |
| **$H_2O/HO^-$** | 14 |

Comme déjà mentionné ces sels sont hygroscopiques. Ceci est problématique car l'eau est plus acide que les imidazoliums (Tableau III.4). En présence d'eau, cette dernière sera donc déprotonée préférentiellement (vis-à-vis de l'imidazolium) empêchant la libération du NHC

dans le milieu. Ainsi toutes les manipulations doivent être conduites de la manière la plus anhydre possible, au risque de diminuer l'efficacité de libération du NHC photolatent.

Nous avons commencé cette étude dans $CD_2Cl_2$ par manque de connaissance de la mauvaise stabilité des NHCs dans ce solvant. Cependant, comme nous le verrons par la suite, nous n'avons pas rencontré de problème de stabilité du NHC du fait de la formation d'un adduit NHC.$CO_2$ stable dans ce solvant. Les composés à base du kétoprofènate ont été les plus étudiés en raison du prix plus faible du kétoprofène par rapport à la xanthone et aussi pour éviter une réaction secondaire dans le cas de l'acide phénylglyoxilique (du benzaldéhyde est libéré par la photodégradation de l'acide phénylglyoxilique, conduisant à sa condensation et à la formation la benzoïne en présence de NHC).[37]

### *3.2.1. Irradiation à 254 nm*

Nous nous sommes tout d'abord, intéressés à la photoirradiation de IMesH$^+$.keto$^-$ en solution dans $CD_2Cl_2$ dans un tube RMN en quartz à 254 nm (Figure III.19). Après irradiation pendant 10 min, les signaux du produit de photodégradation du kétoprofènate apparaissent : un quadruplet f' à 2,72 ppm et un triplet g' à 1,27 ppm. Après 10 min d'irradiation, on observe 1-$b/b_{(t=0)}$=1-(0,41/1,02) = 60 % de dégradation du kétoprofènate, ainsi que 1-(0,47/0,96) = 51 % de déprotonation du cation imidazolium. Les intégrations des protons f' (f+f'/2 = 0,41+1,15/2 = 0,985, proche de $f_{t=0}$ = 1,02) et g' (g+g' = 1,21+1,76 = 2,97 proche de $g_{(t=0)}$ = 3,09) sont également cohérentes avec cette dégradation.

Un dédoublement des pics d et e, est également visible mais sans apparition de multiples singaux comme dans le cas de IMes pur dans $CD_2Cl_2$.

En continuant l'irradiation pour 10 min supplémentaires (20 min au total), les massifs du kétoprofènate ont entièrement disparu et la déprotonation de l'imidazolium correspond à 1-0,26/0,96 = 73 %. Puis du $CS_2$ est ajouté en excès dans le tube (3 éq. de $CS_2$ par rapport à IMesH$^+$.keto$^-$ ). Lors de l'ajout de $CS_2$, on observe un changement de couleur de la solution passant du jaune au rouge, correspondant à la formation de l'adduit IMes.$CS_2$. Ceci est confirmé par spectroscopie de RMN $^{13}$C avec l'apparition du pic caractéristique de IMes.***C***$S_2$ à 220 ppm (Figure III.19, d).

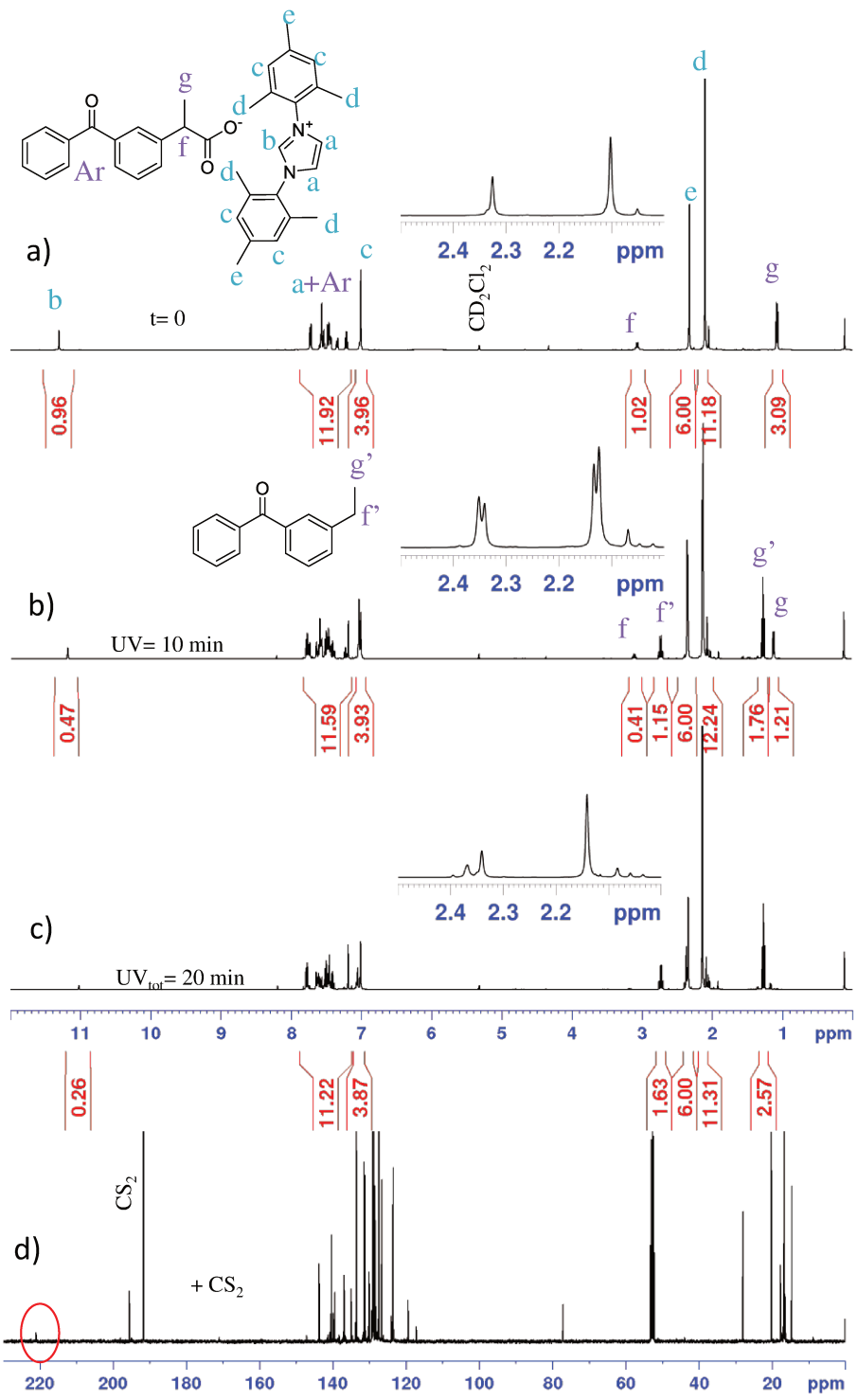



*Figure III.19. Suivi par RMN $^1$H de l'irradiation à 254 nm de IMesH$^+$.keto$^-$ (C = 0,28 mol.L$^{-1}$) : a) mélange initial b) après 10 min d'irradiation c) après 20 min d'irradiation et d) mise en évidence de l'adduit NHC.CS$_2$ par RMN $^{13}$C après ajout de CS$_2$ en excès dans la solution après irradiation*

D'autres expériences ont été conduites à plus faible concentration et avec différents NHCs photolatents (Tableau III.5).

*Tableau III.5. Déprotonation par RMN $^1$H de NHC carboxylates irradiés à 254 nm dans $CD_2Cl_2$ dans des tubes RMN en quartz*

| **Expérience** | **1** | **2** | **3** |
|---|---|---|---|
| **$NHC_{photolatent}$** | $IMesH^+.keto^-$ | $IPrH^+.keto^-$ | $IPrH^+.Xanth^-$ |
| **Concentration (mol.L$^{-1}$)** | 0,04 | 0,04 | 0,05 |
| **Durée irradiation (min)** | 10 | 10 | 10 |
| **Déprotonation de l'imidazolium par RMN $^1$H (%)[a]** | 50 | 55 | 40 |

[a] $\%_{déprotonation} = 1 - \frac{I_{b\,(après\,UV)}}{I_{b\,(t=0)}}$ avec b le proton acide en position 2 du NHC

En comparant l'expérience 1 du Tableau III.5 avec la manipulation de la Figure III.19, il ne semble pas y avoir d'influence de la concentration (entre 0,28 mol.L$^{-1}$mol et 0,04 mol.L$^{-1}$). De même, aucune différence ne peut être notée en utilisant $IPrH^+$ au lieu de $IMesH^+$ (expériences 1 et 2 du Tableau III.5). Les autres NHCs photolatents ($IMes^+.PA^-$, et $IMe_2^+.keto^-$) dont la synthèse a été développée un peu plus tardivement au cours de la thèse ont seulement été évalués à 365 nm par volonté d'éviter une longueur d'onde d'irradiation trop nocive.

Par ailleurs, une faible absorbance des monomères à 254 nm a été mise en évidence (voir chapitre VI). Néanmoins, nous avons observé une réactivité du L-LA à cette longueur d'onde. En effet, après 30 min d'irradiation à 254 nm d'une solution de L-LA dans $CD_2Cl_2$ (C = 1,5 mol.L$^{-1}$), les spectres RMN $^1$H et $^{13}$C font apparaitre de nouveaux signaux (Figure III.20). L'espèce formée est stable au moins 24 h d'après la spectroscopie RMN $^1$H.

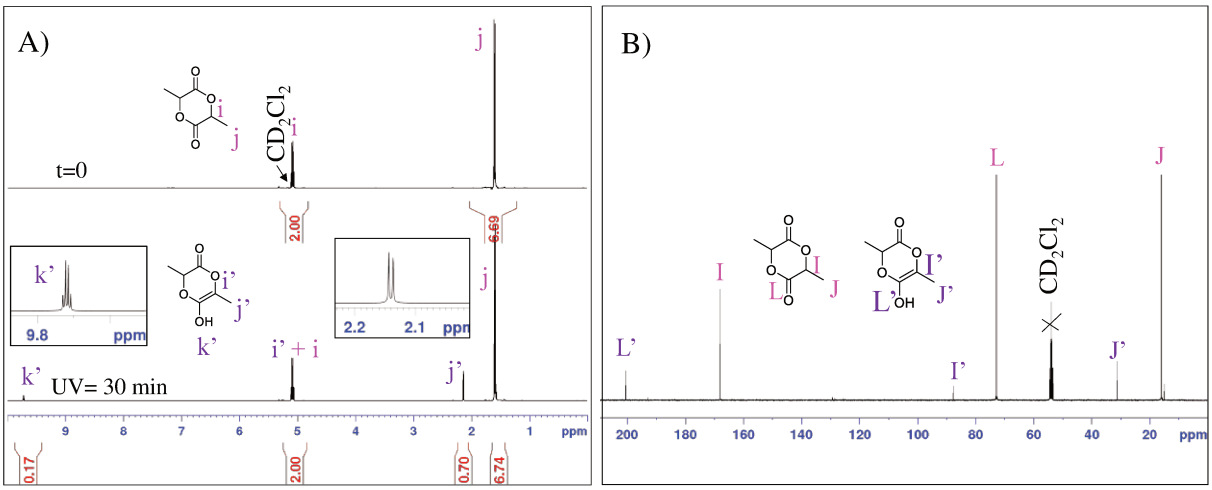



*Figure III.20. Réaction du L-LA (C = 1,5 mol.L$^{-1}$, $CD_2Cl_2$) sous irradiation UV A) Spectres RMN $^1$H du milieu avant et après irradiation B) Spectre RMN $^{13}$C après irradiation (attribution de I, L, J d'après la littérature, de J' par couplage HSQC, de I' et L' par déduction)*

On peut noter l'apparition d'un quadruplet avec une constante de couplage de 3 Hz vers 9,7 ppm et l'apparition d'un doublet à 2,14 ppm avec la même constante de couplage. Ces signaux ne correspondent pas à l'acide lactique selon la littérature (1,5 et 4,5 ppm). Par un couplage proton-proton (COSY) (en annexe Figure A.III.6), un pic de corrélation est visible entre les deux massifs apparus k' et j'. Par un couplage proton-carbone courte distance (HSQC : 1 liaison) (en annexe Figure A.III.7), nous déduisons que le proton k' n'est pas porté pas un carbone, que le carbone portant j' a un déplacement chimique de 30 ppm et que le carbone à 87 ppm ne porte pas de proton. Toutes ces observations sont en faveur de la formation de l'énol du lactide (isomérisation du lactide, voir Figure III.20). Le couplage en $J^5$ entre k' et j' est visible grâce à la présence de l'insaturation. La faible constante de couplage (3 Hz) est en accord avec ce couplage longue distance.

En conclusion, nous avons démontré la formation des NHC par irradiation de $IMesH^+$.keto, $IPrH^+$.$keto^-$ et $IPrH^+$.$Xanth^-$ à 254 nm. Cependant, l'isomérisation non souhaitée du lactide à 254 nm nous a encouragés à travailler à plus haute longueur d'onde. En effet, on a pu vérifier que la réaction d'isomérisation du lactide n'avait pas lieu à 365 nm.

### *3.2.2. Irradiation à 365 nm*

Nous nous sommes davantage intéressés à l'emploi d'une irradiation à 365 nm, moins destructive, et où les monomères visés n'absorbent pas.

Nous avons alors voulu travailler avec un solvant deutéré moins onéreux que $CD_2Cl_2$, nous nous sommes alors tournés vers $CDCl_3$ (qui n'absorbe pas non plus à 365 nm).

A première vue, d'après le faible coefficient d'extinction molaire des NHCs photolatents pour les contre-anions $PA^-$ et $keto^{--}$, une réaction très rapide sous irradiation à 365 nm était inattendue. Ainsi, nous avons rajouté un photosensibilisateur comme dans le cas de $IMesH^+$.$BPh_4^-$. De manière similaire, nous avons alors ajouté de l'isopropylthioxanthone (ITX) (Figure III.21) à une solution de $IMesH^+$.$keto^-$ dans $CDCl_3$.

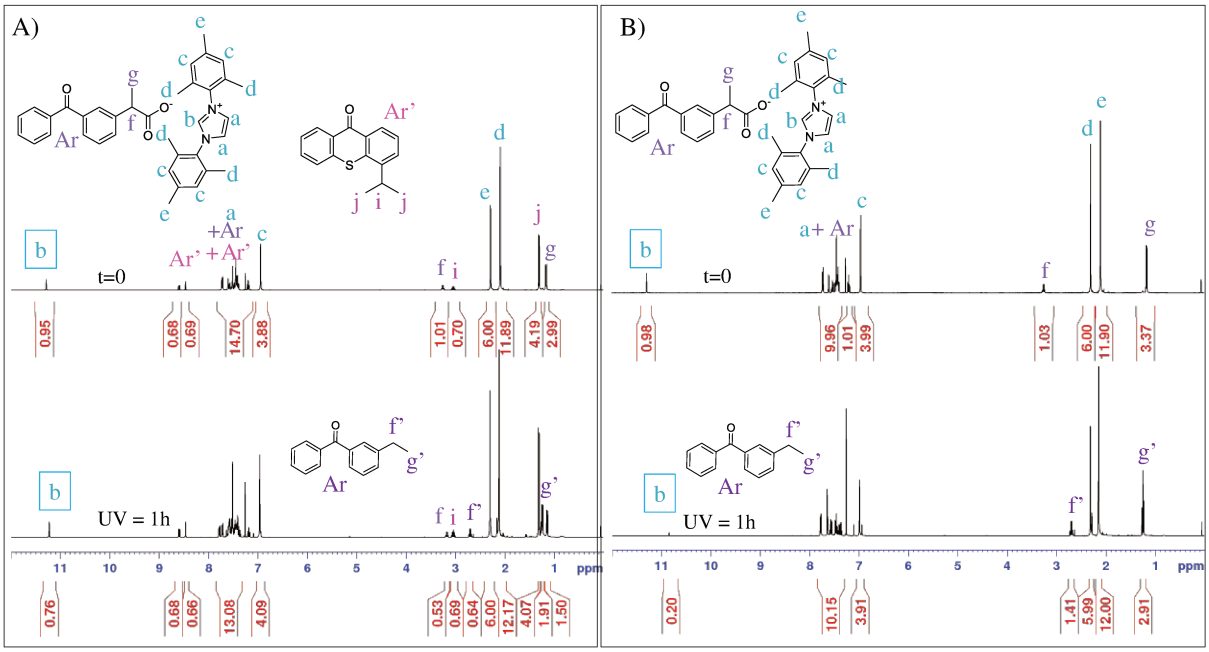



*Figure III.21. Suivi de l'irradiation par RMN $^1$H de IMesH$^+$.keto$^-$ dans $CDCl_3$ (C = 0,080 mol.L$^{-1}$) après 1 h sous irradiation à 365 nm A) en présence de 0,7 éq. d'ITX B) seul*

Etonnamment, la déprotonation est meilleure pour l'expérience en absence de photosensibilisateur (80 % (1-0,20/0,90) versus 18 % (1-0,76/0,95)) signifiant que l'ITX absorbe toute l'énergie émise sans la transmettre à IMesH$^+$.keto$^-$. On peut également conclure que le système IMesH$^+$.keto$^-$ est efficace à 365 nm permettant son étude seul.

Par ailleurs, on peut remarquer que l'intégration de f' (0,64 pour A et 1,41 pour B) est inférieure à celle attendue (2 × ($I_f$ (t=0) – $I_f$ (après UV)), soit 2 × (1,01-0,53) = 0,96 pour A et 2 × (1,03-0) = 2,06 pour B. Dans le même temps, en regardant l'intégration du pic du solvant deutéré $CDCl_3$, on peut se rendre compte de son augmentation (+0,40 pour A et +0,80 pour B) après irradiation UV. En conséquence, nous pensons que le carbanion du carboxylate attaque $CDCl_3$ menant au carbanion $CCl_3^-$. Ce dernier vient ensuite déprotoner l'imidazolium pour former $CHCl_3$ (dédeutération du chloroforme) (Schéma III.10). Ceci conduit à la formation du 3-éthylbenzophénone partiellement deutéré, ce qui explique la différence concomitante des valeurs d'intégrations de cette espèce par rapport à celles attendues. Le solvant deutéré n'est donc pas spectateur, il participe à la réaction (compétition de dédeutération du solvant deutéré et de déprotonation de l'imidazolium par le carbanion issu du carboxylate, mais au final le NHC est bien formé).

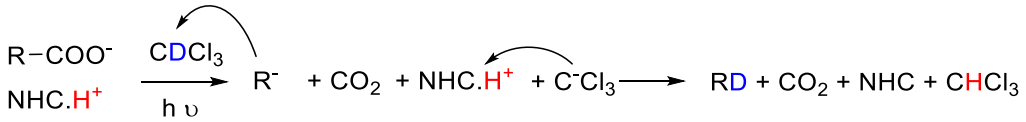



*Schéma III.10. Génération de NHC à partir des NHCs photolatents carboxylates dans CDCl3 : échange deutérium/proton*

Des expériences de photodégradation avec les autres NHCs photolatents carboxylates (Tableau III.6) ont pu être conduites dans $CDCl_3$, menant à la déprotonation des cations imidazolium avec une grande efficacité pour les contre-anions keto$^-$ et Xanth$^-$. En revanche, celle-ci se fait de façon beaucoup plus lente pour PA$^-$ (Exp. 4 versus 5 et 6, Tableau III.6). De plus, l'expérience 6 nous permet de confirmer la déprotonation de l'imidazolium IPrH$^+$ dont la base conjuguée a un pKa très élevé (pKa = 28,3, cf.Tableau III.4).

*Tableau III.6. Déprotonation par RMN $^1$H de NHC.H$^+$ carboxylates irradiés à 365 nm dans $CDCl_3$ dans des tubes RMN en borosilicate*

| **Expérience** | **4** | **5** | **6** |
|---|---|---|---|
| **NHC$_{photolatent}$** | IMesH$^+$.PA$^-$ | IMesH$^+$.Xanth$^-$ | IPrH$^+$.keto$^-$ |
| **Concentration (mol.L$^{-1}$)** | 0,127 | 0,052 | 0,120 |
| **Durée irradiation (min)** | 30 | 10 | 10 |
| **Déprotonation de l'imidazolium par RMN $^1$H (%) a** | 23 | 100 | 95 |

[a] $\%_{déprotonation} = 1 - \frac{I_{b\,(après\,UV)}}{Ib\,(t=0)}$ avec b le proton acide en position 2 du NHC

Nous avons également testé ces expériences dans $CD_2Cl_2$. La Figure III.22 présente l'expérience avec IMesH$^+$.keto$^-$. Après 10 min d'irradiation la déprotonation est totale et une seule espèce (basée sur l'imidazolium) semble être présente, de par la présence de pics uniques pour d et e. Ainsi, nous avons pu confirmer l'hypothèse que le NHC réagit *in situ* avec le $CO_2$ produit par photodécarboxylation du contre-anion, formant l'adduit NHC.$CO_2$ (Schéma III.11). En effet, les déplacements chimiques de a, c d et e après irradiation (Figure III.22, b) correspondent parfaitement à ceux obtenus pour IMes.$CO_2$ dans le $CD_2Cl_2$ (synthétisé d'après un protocole de la littérature[38]) (Figure III.22, c). **Ainsi IMes.$CO_2$ est formé dans le milieu après irradiation (Schéma III.11).**

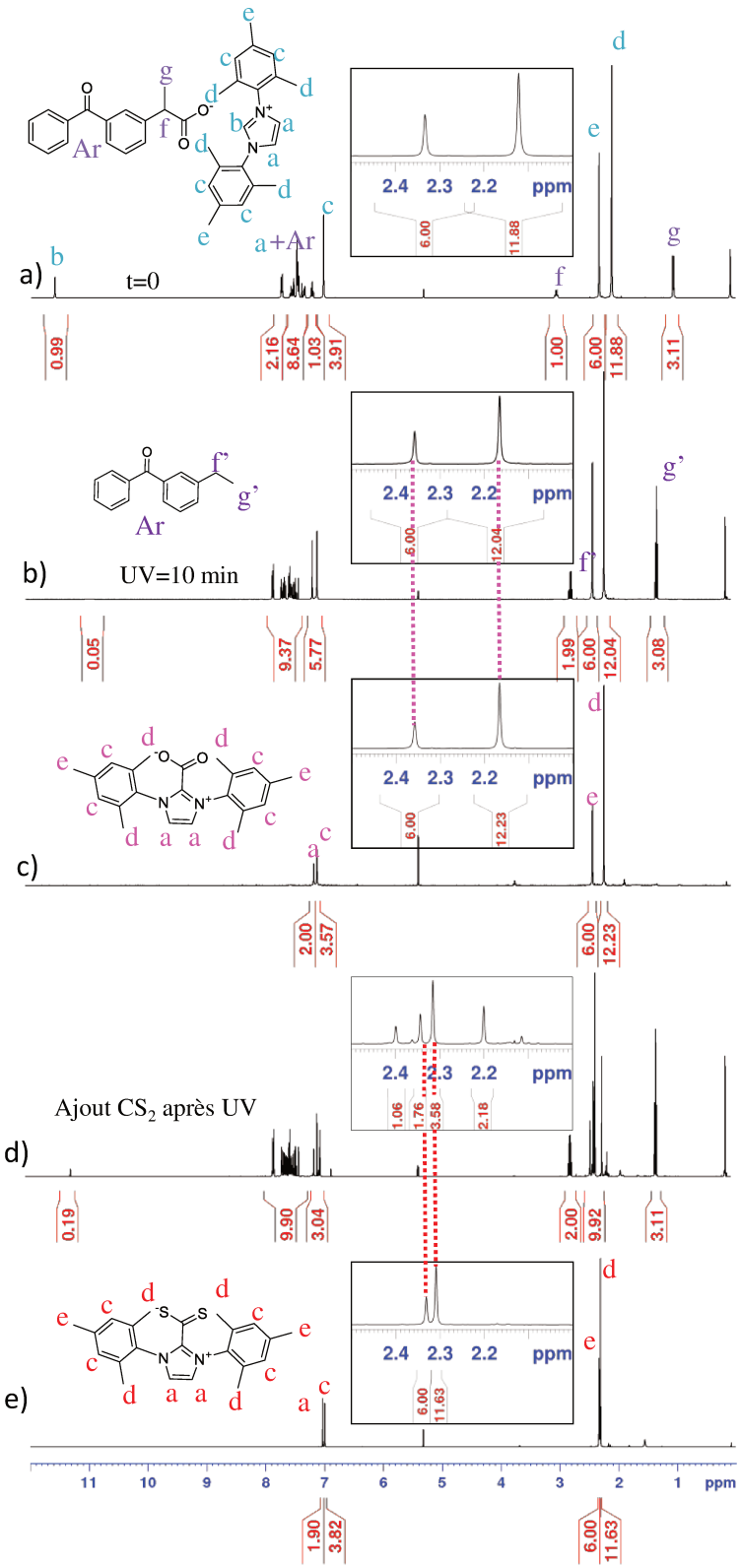



*Figure III.22. Suivi de l'irradiation de IMesH⁺.keto⁻ à 365 nm dans $CD_2Cl_2$ (C = 0,130 mol.L$^{-1}$) a) t = 0 b) UV = 10 min c) IMes.$CO_2$ dans $CD_2Cl_2$ d) 3 jours après ajout de $CS_2$ dans le tube ayant subi l'irradiation e) IMes.$CS_2$ dans $CD_2Cl_2$*

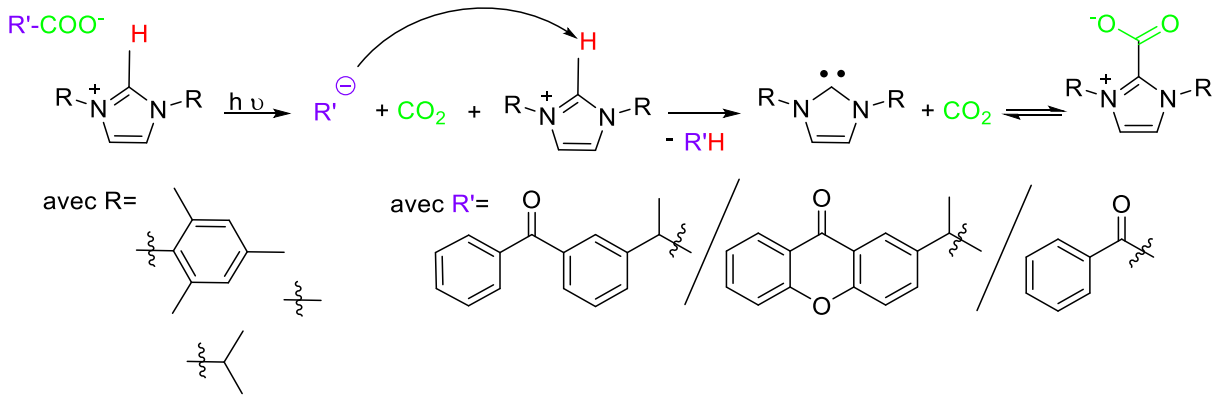



*Schéma III.11. Réactions des systèmes photolatents NHCH⁺.R'-COO⁻ après irradiation UV : déprotonation de l'imidazolium par le carbanion suivie de la réaction du NHC avec le $CO_2$ formé in situ*

En ajoutant 3 éq. de $CS_2$, et après 3 jours à température ambiante, on note la présence d'un précipité rouge (signe de présence de IMes.$CS_2$) et de nouveaux signaux apparaissent entre 2 et 2,5 ppm sur le spectre RMN $^1$H du milieu réactionnel. En les comparant avec IMes.$CS_2$ dans le même solvant, (malgré une faible solubilité) les déplacements chimiques sont identiques. On peut alors calculer le rendement en adduit IMes.$CS_2$, en normant sur f'(1). Celui-ci est de $r = 1 - \frac{I_e\ non\ IMes.CS2}{6} = 1 - \frac{1,06}{6} = 82\ \%$ (Figure III.22, d).

De façon similaire, la photodégradation du système IPrH⁺.keto⁻ a été étudiée et l'adduit IPr.$CO_2$ a été identifié après 10 min d'irradiation (Figure III.23). Malgré la disparition totale de f et l'apparition de f' et g' en proportions attendues (2 et 3), une partie plus importante du cation imidazolium reste protonée (35 %). On attribue cette diminution d'efficacité à la présence d'eau résiduelle au départ. En effet, du fait de la présence de substituants moins encombrants sur les azotes, IPrH⁺ est plus hygroscopique que IMesH⁺.

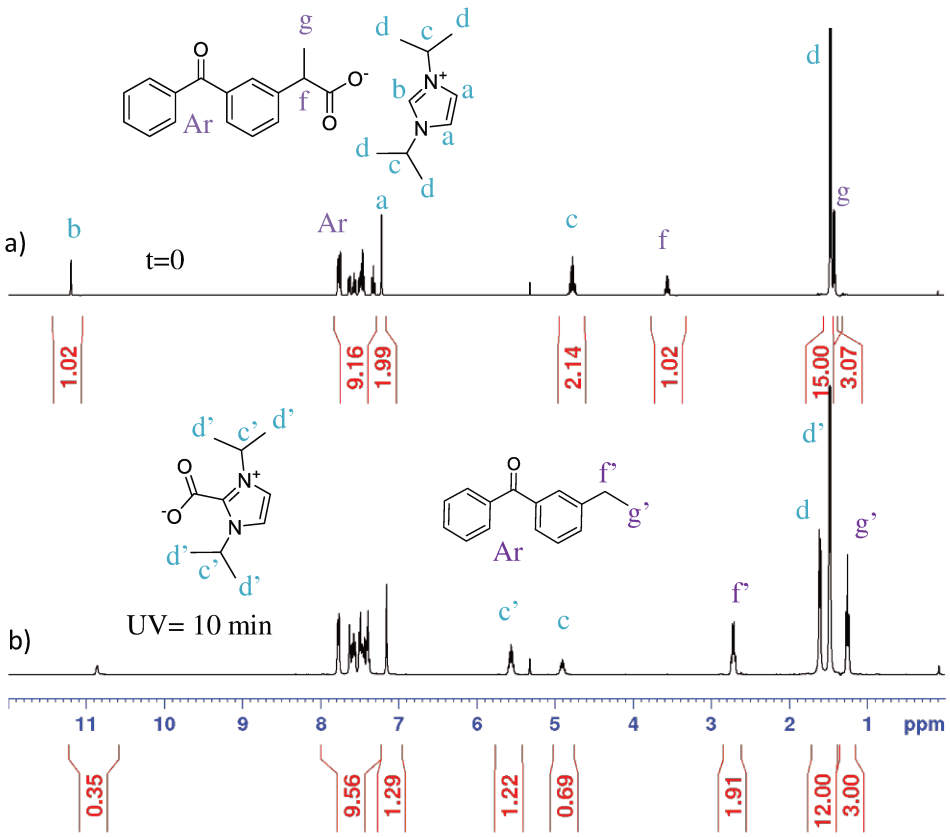



*Figure III.23. Suivi de l'irradiation à 365 nm de IPrH⁺.keto⁻ dans $CD_2Cl_2$ (C = 0,140 mol.L⁻¹) a) t = 0 b) UV = 10 min*

D'autres expériences ont pu être menées dans $CD_2Cl_2$ et les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.7. Comme dans $CDCl_3$, $IMesH^+.PA^-$ ne conduit qu'à une faible déprotonation de l'imidazolium $IMesH^+$, 5 % après 10 min d'irradiation (Tableau III.7, exp. 8). Le cation $IMe_2H^+$a également pu être déprotoné en utilisant $keto^-$ en contre-anion (Tableau III.7, exp. 7). Tout comme dans $CDCl_3$, aucune différence d'efficacité entre $Xanth^-$ et $keto^-$ n'est visible. Un temps d'irradiation plus court pourrait départager les deux contre-anions au vue de la différence des coefficients d'absorption à cette longueur d'onde (environ ×10 en faveur de $Xanth^-$ , voir Tableau III.2). Nous avons choisi de privilégier $keto^-$ du fait du prix très élevé de XanthH qui limite toute application industrielle.

*Tableau III.7. Déprotonation par RMN $^1$H de NHCH$^+$.carboxylates irradiés à 365 nm dans $CD_2Cl_2$ dans des tubes RMN en borosilicate*

| | **7** | **8** | **9** |
|---|---|---|---|
| **NHC$_{photolatent}$** | Ime$_2$H$^+$.keto$^-$ | IMesH$^+$.PA$^-$ | IMesH$^+$.Xanth$^-$ |
| **Concentration (mol.L$^{-1}$)** | 0,170 | 0,130 | 0,064 |
| **Durée irradiation (min)** | 10 | 10 | 10 |
| **Déprotonation de l'imidazolium par RMN $^1$H (%)** | 80 | 5 | 70 |

[a] $\%_{déprotonation} = 1 - \frac{I_{b\,(après\,UV)}}{Ib\,(t=0)}$ avec b le proton acide en position 2 du NHC

Nous avons par la suite étudié la photodégradation de IMesH$^+$.keto$^-$ en présence du L-Lactide afin de voir si la déprotonation avait toujours lieu (Figure III.24).

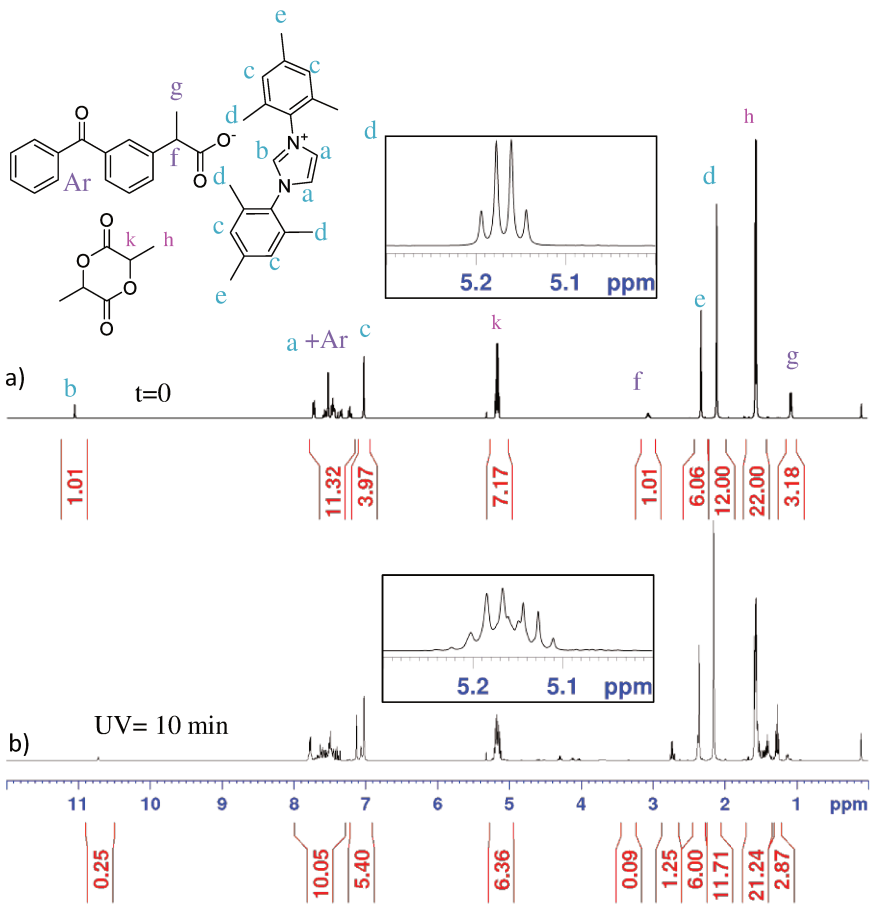



*Figure III.24. Suivi de l'irradiation par RMN $^1$H à 365 nm de IMesH$^+$.keto$^-$ dans $CD_2Cl_2$ (C = 0,120 mol.L$^{-1}$) en présence de 3,5 éq de L-LA a) t = 0 b) UV = 10 min*

La déprotonation est toujours visible et suite à l'ajout de $CS_2$, le pic caractéristique à 221 ppm est détectable en RMN $^{13}$C (voir annexe Figure A.III.8), contrairement au système avec le

tétraphénylborate $IMesH^+.BPh_4^-$. Il est également possible de voir un dédoublement des pics du L-LA à 5,2 ppm correspondant à la formation de polymère et l'apparition de pics vers 4,33 ppm correspondant à des bouts de chaînes. On peut alors se rendre compte que le suivi de la conversion en L-LA dans $CD_2Cl_2$ est délicat à cause de la superposition du quadruplet du monomère et du polymère. Nous étudierons plus en détails ce système au cours du chapitre IV.

Des essais ont également été effectués dans le THF-$d_8$ afin d'observer potentiellement la présence du carbone du NHC libre en RMN $^{13}C$ (NHCs stables et déjà caractérisés dans le THF). Cependant, un précipité blanc, correspondant sûrement à l'adduit $IMes.CO_2$, se forme au cours de l'irradiation et recouvre le tube. De par la présence d'une trop grande quantité de solide dans les tubes RMN, après irradiation, les spectres RMN $^1H$ et $^{13}C$ n'ont pu être enregistrés. Si du $CS_2$ est ajouté, le précipité devient rouge en plusieurs jours. Dans le THF-$d_8$, les adduits $NHC.CO_2$ et $NHC.CS_2$ sont très peu solubles empêchant l'analyse correcte des manipulations par spectroscopie RMN liquide.

### *3.2.3. $IMesH^+.keto^-$ en tant que ligand de complexe organométallique*

Afin de démontrer la formation de NHC dans le milieu à partir du NHC photolatent, nous avons voulu montrer la possibilité de former des complexes de palladium ou de ruthénium comportant un NHC en tant que ligand. Nous nous sommes intéressés à deux dimères le $[Ru(p\text{-cymène})Cl_2]_2$ et le $[PdCl(allyl)]_2$. En présence, de IMes, il est connu que de nouveaux complexes doivent être formés : i) le premier étant le catalyseur de $[RuCl_2(p\text{-cymène})(IMes)]$ utilisé en ROMP (structure Schéma III.8) ii) et le second [PdCl(allyl)(IMes)]. Lors des expériences (détaillées en annexe paragraphe 2.2) nous nous sommes rendu compte de la non photolatence de $IMesH^+.keto^-$ en présence de dimères organométalliques.

Lors de l'expérience avec le ruthénium en absence d'irradiation UV, une nouvelle espèce de ruthénium est formée mais ne correspond pas au catalyseur attendu $[RuCl_2(p\text{-cymène})(IMes)]$ (Schéma III.12, a). En présence de $[PdCl(allyl)]_2$, le complexe visé [PdCl(allyl)(IMes)] est formé sans la nécessité d'une irradiation UV (Schéma III.12, a). En effet, l'équilibre

IMesH$^+$.keto$^-$ donne IMes + kétoprofène ; est favorisé en présence du précurseur métallique (formation du complexe stable [PdCl(allyl)(IMes)]). (Schéma III.12, b)

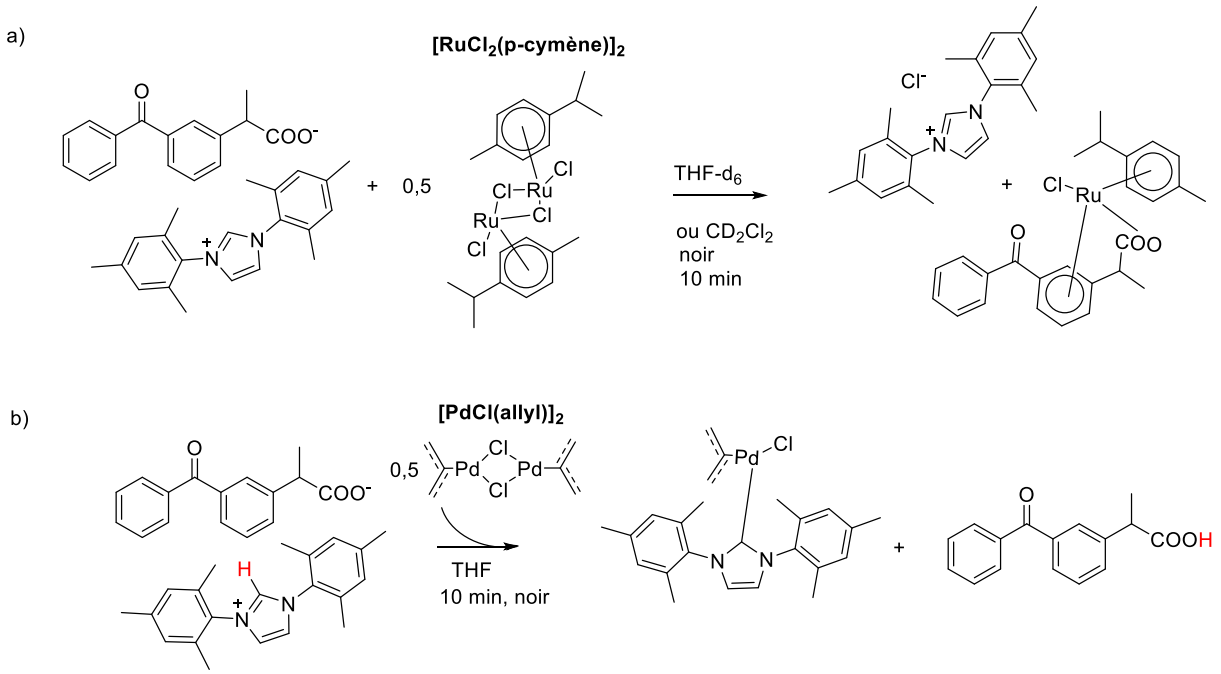



*Schéma III.12. Non photolatence du système IMesH$^+$.keto$^-$ en présence de dimères organométalliques a) en présence de [RuCl$_2$(p-cymène]$_2$ : coordination du carboxylate et formation IMesH$^+$.Cl$^-$ b) en présence [PdCl(allyl)]$_2$ formation de [PdCl(allyl)IMes] sans irradiation UV*

### 3.2.4. Conclusion

Ces systèmes basés sur les contre-anions carboxylates (keto$^-$, Xanth$^-$, PA$^-$) se sont révélés efficaces pour déprotoner les différents imidazoliums (IMesH$^+$, IPrH$^+$, IMe$_2^+$), même le plus acide (IPrH$^+$), et dans différents solvants ($CD_2Cl_2$, THF-$d_8$, $CDCl_3$). Malgré un faible coefficient d'extinction molaire (< 100 L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$) à 365 nm des NHCs photolatents basés sur keto$^-$, ils se sont révélés très efficaces à cette longueur d'onde sans l'ajout d'un photosensibilisateur. L'étude par RMN $^1$H a révélé la présence des NHCs.$CO_2$ (IMes.$CO_2$, IPr.$CO_2$ et IMe$_2$.$CO_2$) dans les milieux irradiés due à une réaction *in situ* entre chaque NHC et le $CO_2$ de la photodécarboxylation du contre-anion. En présence de L-LA, la génération du NHC est toujours efficace avec les contre-anions carboxylates et les premiers signes d'une polymérisation sont observés. Ce dernier point sera étudié plus en détail dans le prochain chapitre. La mise en évidence de la formation de complexes organométalliques s'est montrée plus difficile. Des réactions secondaires ont lieu avant irradiation, compliquant ainsi les interprétations et indiquant la mauvaise photo-latence de ces composés en présence de métaux.

# 4. Conclusion

Nous avons pu développer des NHCs photolatents basés sur des sels d'imidazolium avec deux grandes familles de contre-anion i) le tétraphénylborate $BPh_4^-$ et ii) les carboxylates (keto$^-$, Xanth$^-$, PA$^-$). Les contre-anions choisis avaient déjà prouvé leur efficacité à générer des superbases (ex : TBD, chapitre II) à partir de leur acide conjugué.

Nous avons synthétisé ces composés par un simple échange d'anion, évitant ainsi la manipulation compliquée de NHCs purs. Il a alors fallu trouver un solvant judicieux pour chaque échange d'anion (EtOH pour PA$^-$et $BPh_4^-$ ; et $CHCl_3$ pour keto$^-$). La forme carboxylate de N-phta$^-$.K$^+$ n'était soluble que dans des solvants très polaires tels que l'eau, ce qui n'a pas permis l'échange d'anion (pas de précipitation ni du NHC photolatent ni du sel de type KCl). Au total, six NHCs photolatents basés sur les carboxylates kétoprofènate, xanthonate et phényl glyoxylate ont pu être synthétisés avec différents cations imidazoliums disponibles commercialement (sous la forme d'halogénure d'imidazoliums) et efficaces pour la ROP : IPrH$^+$, IMesH$^+$, IMe$_2$H$^+$, auxquels s'ajoute le NHC photolatent basé sur le tétraphénylborate (IMesH$^+$.$BPh_4^-$).

Le spectre d'absorption UV de chaque NHC photolatent ressemble très fortement à celui du contre-anion correspondant. Ainsi, l'absorption du NHC photolatent basé sur $BPh_4$ est limitée aux faibles longueurs d'onde (< 290 nm). Les NHCs photolatents basés sur les carboxylates absorbent à de plus hautes longueurs d'ondes. Par exemple, les composés à base de kétoprofène présentent une absorption à 365 nm avec des coefficients d'extinction molaire d'environ 100 L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$.

L'efficacité de ces sels d'imidazolium à photogénérer des NHCs a pu être évaluée à 254 nm et à 365 nm.

L'étude du NHC photolatent basé sur le $BPh_4^-$ a été mise en évidence : l'absence d'efficacité dans $CD_2Cl_2$ en raison d'une réaction secondaire supposée avec le solvant (non identifiée), la formation d'adduits NHC-borane qui consomment le NHC formé *in situ* et une absence de formation de NHC en présence de lactide en raison d'une réaction secondaire menant vraisemblablement à un intermédiaire radical lactide (Schéma III.13, a). Ce système n'a ainsi pas permis la polymérisation par ouverture de cycle (ROP).

Les NHCs carboxylates, malgré une hygroscopicité apparente très forte, ont permis la déprotonation de l'imidazolium dans $CD_2Cl_2$, le THF-$d_8$ et le $CDCl_3$ à 254 nm et à 365 nm

(sans ajout de photosensibilisateur). Les analyses RMN $^1$H ont montré que les NHCs réagissaient *in situ* avec le $CO_2$ libéré par la photodécarboxylation des contre-anions pour former des adduits NHC.$CO_2$. Ces derniers sont connus pour libérer les NHCs en solution à température ambiante selon un phénomène de dilution, ou par chauffage.[1] Les NHCs photolatents basés sur le contre-anion kétoprofène ont montré une efficacité intéressante à 365 nm, alliée à un plus faible coût comparé à celui de la xanthone. De plus, la génération de ces NHC.$CO_2$ ne semble pas être gênée par l'ajout de L-LA dans le milieu réactionnel (pas de réaction secondaire d'arrachement radicalaire du proton du lactide comme dans le cas des NHCs tétraphénylborate) (Schéma III.13, b).

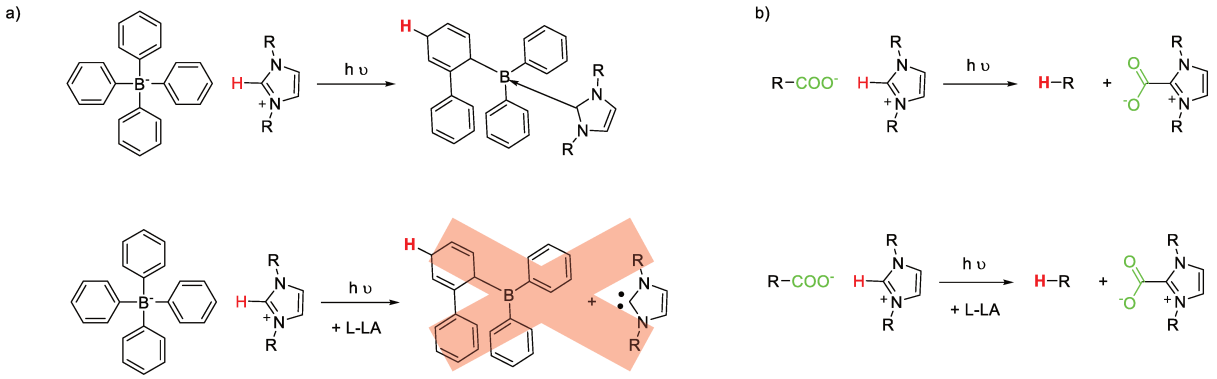



*Schéma III.13 Résumé des résultats de génération de NHCs à partir des NHCs photolatents (en solution pur ou en présence de lactide) basés sur a) le tétraphénylborate b) des carboxylates*

Une hypothèse expliquant cette différence de photodégradation entre les NHCs photolatents basés sur le tétraphénylborate ou les carboxylates est la différence de stabilité des radicaux du (ou des) produit(s) de photodégradation de chaque contre-anion. Celle-ci mériterait cependant d'être vérifiée par des analyses complémentaires (LFP).

Par ailleurs, des essais pour former des complexes organométalliques en utilisant le NHC comme ligand ont pu prouver la non-photolatence de ces sels en présence de dimère de métaux ($[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$ et $[PdCl(allyl]_2$).

Les NHCs photolatents les plus prometteurs sont donc IMesH$^+$.keto$^-$, IPrH$^+$.keto$^-$ et IMe$_2$H$^+$.keto$^-$. Le chapitre suivant est consacré à l'utilisation de ces NHC photolatents pour la photoROP en solution d'esters ou de carbonates cycliques tels que le L-LA et le TMC.

# 5. Bibliographie


1 S. Naumann and M. R. Buchmeiser, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 2466–2479.
2 M. Fèvre, J. Vignolle and D. Taton, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 1995–2003.
3 G. Maier and J. Endres, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1517–1520.
4 G. Maier, J. Endres and H. P. Reisenauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1709–1712.
5 X. Sun, Bibliothèque et Archives Canada, 2009.
6 X. Sun, J. P. Gao and Z. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8130–8131.
7 K. Arimitsu, A. Kushima and R. Endo, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2009, **22**, 663–666.
8 K. Arimitsu and R. Endo, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4461–4463.
9 H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, A. Defoin and A. Ak, *Polym Chem*, 2014, **5**, 6577–6583.
10 S. P. Pinho and E. A. Macedo, *J. Chem. Eng. Data*, 2005, **50**, 29–32.
11 G. E. Hildebrand and C. C. Müller-Goymann, *J. Pharm. Sci.*, 1997, **86**, 854–857.
12 M. Mertoglu, A. Laschewsky, K. Skrabania and C. Wieland, *Macromolecules*, 2005, **38**, 3601–3614.
13 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar and A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 7512–7515.
14 P. A. Gerakines, W. A. Schutte, J. M. Greenberg and E. F. van Dishoeck, *ArXivastro-Ph9409076*.
15 S. Nolan and C. Cazin, *Science of Synthesis: N-Heterocyclic Carbenes in Catalytic Organic Synthesis*, Georg Thieme Verlag, 2017.
16 C. F. Poole, *The Essence of Chromatography*, Elsevier, 2003.
17 H. V. Huynh, *The Organometallic Chemistry of N-heterocyclic Carbenes*, John Wiley & Sons, 2017.
18 A. J. A. Iii, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. V. Rasika Dias, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm and R. Schmutzler, *Helv. Chim. Acta*, 1999, **82**, 2348–2364.
19 L. Delaude, A. Demonceau and J. Wouters, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 1882–1891.
20 J. D. Wilkey and G. B. Schuster, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 2117–2122.
21 D. P. Curran, A. Solovyev, M. Makhlouf Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria and E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 10294–10317.
22 H. C. Brown and U. S. Racherla, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 4311–4314.
23 P. Király, *Magn. Reson. Chem.*, **50**, 620–626.
24 F. Jing and M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13826–13827.
25 E. Beuille, V. Darcos, J. Coudane, P. Lacroix-Desmazes and B. Nottelet, *Macromol. React. Eng.*, 2014, **8**, 141–148.
26 J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, John Wiley & Sons, 2013.
27 J. Shin, H. Matsushima, C. M. Comer, C. N. Bowman and C. E. Hoyle, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 2616–2625.
28 S. Chatani, T. Gong, B. A. Earle, M. Podgórski and C. N. Bowman, *ACS Macro Lett.*, 2014, **3**, 315–318.
29 W. A. Green, *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, CRC Press, 2010.
30 L. Delaude, M. Szypa, A. Demonceau and A. F. Noels, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 749–756.
31 D. Budac and P. Wan, *J Photochem Photobiol Chem*, 1992, **67**, 135–166.
32 J. A. Blake, E. Gagnon, M. Lukeman and J. C. Scaiano, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 1057–1060.
33 H. Görner and H. J. Kuhn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1999, 2671–2680.
34 A. M. Magill, K. J. Cavell and B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8717–8724.
35 E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder and A. C. O'Donoghue, *Chem Commun*, 2011, **47**, 1559–1561.

36 T. Ishikawa, *Superbases for organic synthesis: guanidines, amidines and phosphazenes and related organocatalysts*, Wiley, Chichester, West Sussex, U.K, 2009.
37 D. Enders and U. Kallfass, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1743–1745.
38 M. Fèvre, P. Coupillaud, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, J. Vignolle and D. Taton, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 10135–10144.

# Chapitre IV : NHCs photolatents et ROP en solution des esters et carbonates cycliques

# 1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) des esters cycliques peut être organocatalysée par des carbènes *N*-hétérocycliques. En particulier le catalyseur IMes est très efficace pour la ROP du L-LA et les NHCs comme IPr et $IMe_2$ sont actifs pour la ROP de l'ε-CL et du TMC.[1]

Le chapitre III traite de la stratégie mise en place pour développer des NHCs photolatents. Nous rappelons brièvement que deux familles de NHCs photolatents ont été développées : une basée sur le tétraphénylborate et une sur des carboxylates pouvant se photodécarboxyler. **Seule la famille de NHCs carboxylates (photolatents) a été retenue pour la ROP des esters** de par une absence de déprotonation de l'imidazolium des NHCs tétraphénylborate en présence de L-LA (due à une réaction secondaire de type radicalaire).

Les études de photodégradation des NHCs photolatents basés sur les carboxylates ont pu mettre en évidence la déprotonation de l'imidazolium. Les spectres RMN $^1$H ont particulièrement révélés que des adduits **NHC.$CO_2$ sont présents dans le milieu réactionnel après irradiation en raison de la réaction *in situ* entre le $CO_2$ provenant de la photodécarboxylation du contre-anion, et le NHC libéré.** Les cinétiques de ROP seront ainsi certainement plus proches de celles obtenues avec les NHC.$CO_2$ qu'avec les NHC purs. Comme déjà mentionné en chapitre I, l'efficacité de libération du NHC à partir du NHC.$CO_2$ dépend fortement de la présence ou non d'espèces partenaires réactives telles que le monomère et l'amorceur.[2]

**Deux mécanismes décrits sur le Schéma IV.1 sont généralement admis pour la ROP à l'aide de NHCs**. L'amorçage peut correspondre à l'attaque nucléophile du NHC sur le monomère ou à une activation basique de l'alcool. Dans le premier cas, un intermédiaire acylazolium est formé qui en absence d'alcool mène à des polymères macrocycliques. En présence d'alcool, un mécanisme par monomère activé a lieu, le catalyseur est libéré lors de l'ajout de chaque monomère à la chaîne en croissance qui joue alors le rôle d'alcool (bout de chaîne). Dans le deuxième cas, le NHC active l'alcool qui va ensuite effectuer une attaque nucléophile sur le carbonyle de l'ester cyclique et permettre l'ouverture du cycle. La fonction alcool et le NHC sont alors régénérés et interagissent pour contrôler la polymérisation.

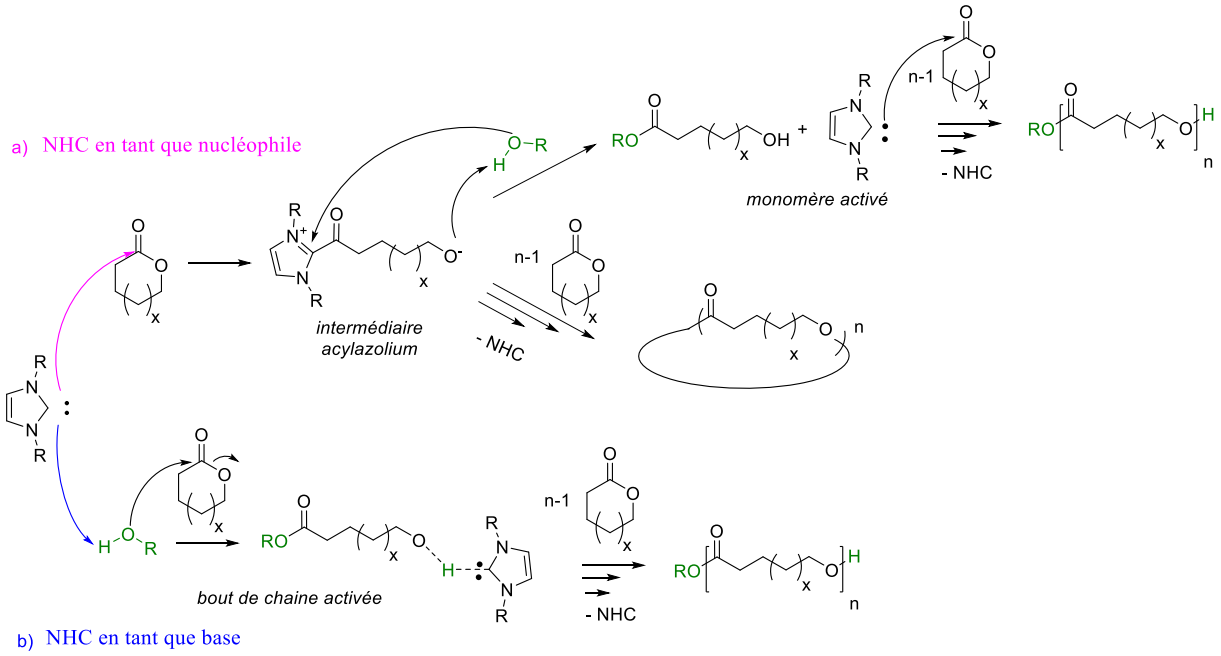



*Schéma IV.1. Différents mécanismes de ROP des esters avec des NHCs*

Ainsi nous avons dans un premier temps testé la génération des NHCs en présence de butanol qui sera utilisé comme amorceur de la ROP. Puis, grâce à des expériences préliminaires en tube RMN (afin de suivre l'évolution du milieu) nous avons choisi les couples NHCs photolatents/monomères à étudier plus en détail. Des synthèses sur des plus grandes quantités ont par la suite permis de comparer la cinétique des photopolymérisations avec celle réalisées en présence de l'adduit NHC.$CO_2$ et d'analyser les polymères obtenus (par analyses SEC et MALDI-TOF ms).

# 2. Choix des systèmes

## 2.1. *Photoirradiations en présence d'alcool : amorceur de la ROP*

Comme expliqué ci-dessus, les NHCs peuvent être utilisés en présence ou en absence d'alcool pour la ROP. Un alcool étant un composé protique, il est nécessaire de vérifier que le NHC est toujours libéré à partir des systèmes NHCs photolatents en présence d'alcool. En effet, nous avons vu que le carbanion issu de la photodécarboxylation des contre-anions doit arracher un proton, il est important de savoir si le proton de l'imidazolium est bien arraché (et non le proton de l'alcool).

Dans des conditions similaires aux tests de génération des NHCs à partir des NHCs photolatents seuls, du butanol a été ajouté dans les tubes RMN avant irradiation.

Les résultats obtenus pour $IMesH^+.keto^-$ et $IPrH^+.keto^-$, deux systèmes photolatents intéressants en raison du potentiel de IMes et de IPr à polymériser respectivement le L-LA et le carbonate de triméthylène (TMC), sont présentés ci-dessous.

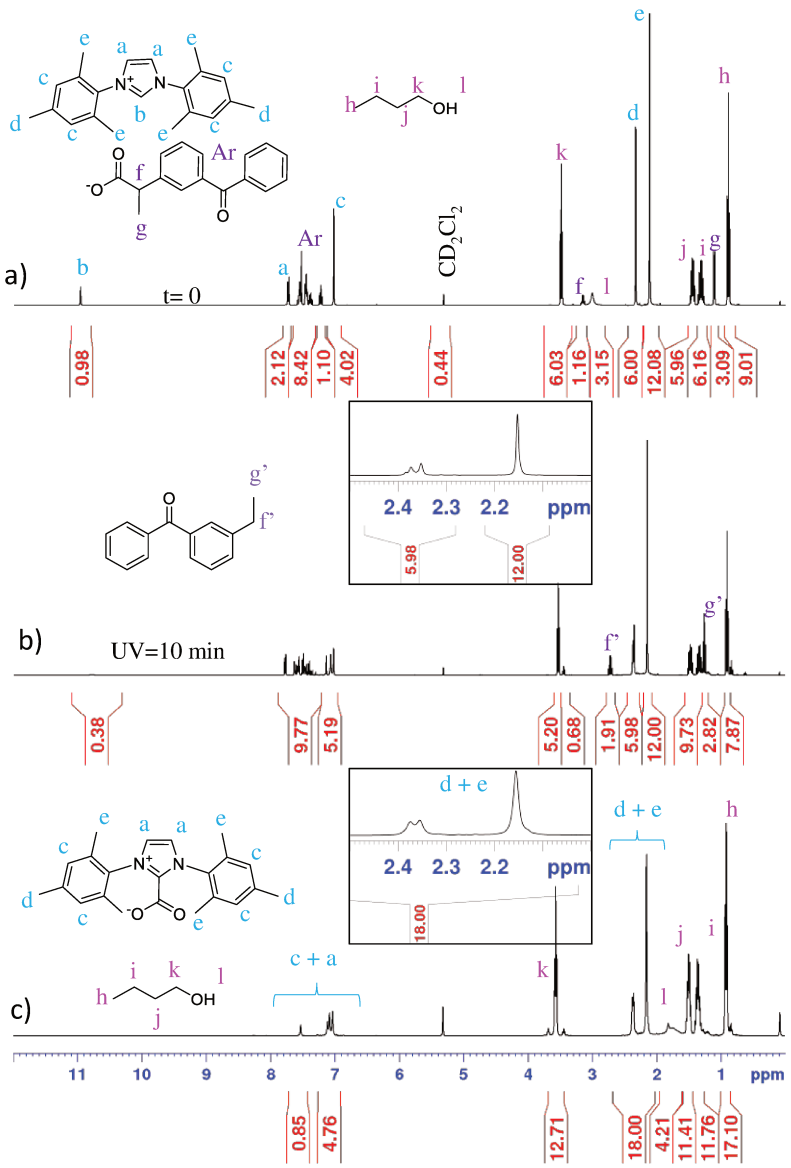



*Figure IV.1. Evaluation de l'influence de 1-butanol sur la génération de IMes. Spectres RMN $^1H$ dans $CD_2Cl_2$ du milieu réactionnel ([IMesH$^+$.keto$^-$] = 0,10 mol.L$^{-1}$ et [IMesH$^+$.keto]/[BuOH] = 1 : 3,0) : a) avant irradiation, b) après 10 min d'irradiation ($\lambda$ = 365 nm), c) comparés à [IMes.$CO_2$]/[BuOH] = 1/6,4*

Ainsi, pour l'expérience avec IMesH$^+$.keto$^-$ (Figure IV.1), l'intégration du proton acide de l'imidazolium b diminue de 60 % (1-0,38/0,98) après 10 min d'irradiation, alors que la photodégradation du kétoprofène est totale (le quadruplet du ketoprofène f à 3,16 ppm disparaît, alors qu'un quadruplet f' avec un déplacement chimique à 2,74 ppm apparaît avec une intégration de 2). En s'intéressant aux massifs du 1-butanol, nous distinguons que le proton acide l, a disparu après irradiation. Il peut néanmoins se trouver confondu dans la ligne de base d'un des signaux. Le shift de ce proton peut correspondre à une interaction très forte avec IMes. **Le système IMesH$^+$.keto$^-$ est donc performant en présence de butanol pour libérer IMes sous irradiation UV. (Schéma IV.2, a)**

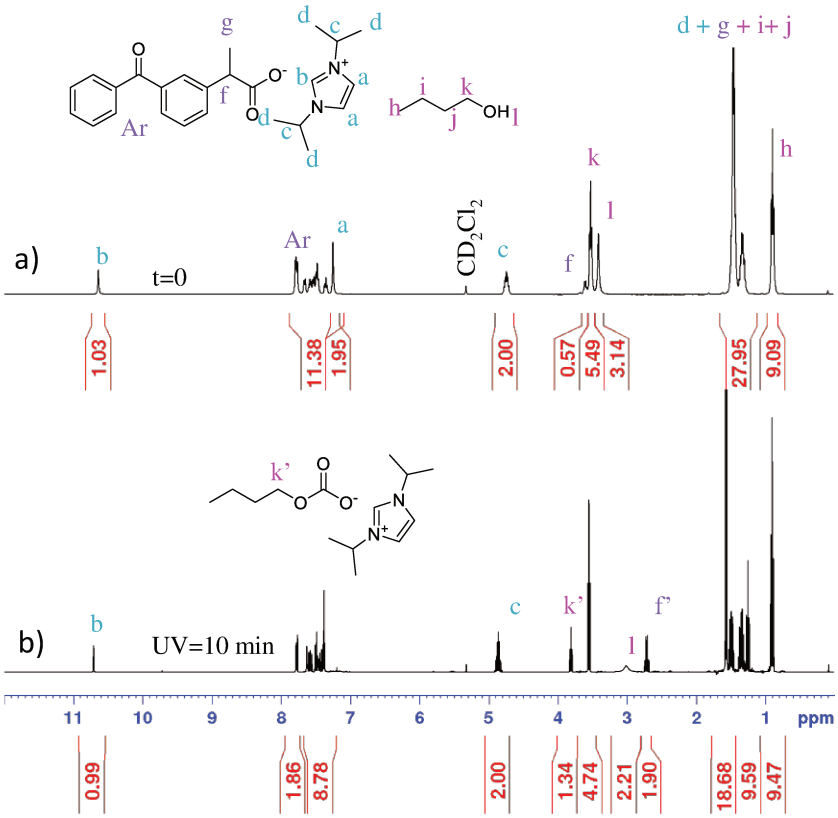



*Figure IV.2. Evaluation de l'influence de 1-butanol sur la génération de IPr. Spectres RMN $^1H$ dans $CD_2Cl_2$ du milieu réactionnel ([IMesH$^+$.keto$^-$] = 0,130 mol.L$^{-1}$ et [IPrH$^+$.keto]/[BuOH] = 1 : 3,0]) a) avant irradiation b) après 10 min d'irradiation (λ = 365nm)*

Contrairement à IMesH$^+$.keto$^-$, l'intégration du proton acide de l'imidazolium b de IPrH$^+$.keto$^-$ (en présence de 1-butanol) ne diminue pas après irradiation (Figure IV.2). Le produit de photodégradation du kétoprofène est pourtant formé (le quadruplet f' intègre pour 2). Nous observons aussi l'apparition d'un nouveau triplet k' à 3,8 ppm, proche du triplet originel du butanol à 3,6 ppm. En se référant à la même expérience avec TBDH$^+$.keto$^-$ en tant que photobase (Chapitre II), nous pouvons affirmer que ce signal coïncide avec la formation du carbonate du butanol : le déplacement chimique du triplet k' est identique avec celui rapporté dans le chapitre II. Cette formation est expliquée par la déprotonation préférentielle de l'alcool au lieu de l'imidazolium, suivie par la réaction du butanolate avec le $CO_2$ formé *in situ* pour former le carbonate de butanol (Schéma IV.2, b1). Le mécanisme présenté dans le Schéma IV.2, b2 n'est cependant pas complètement exclu car la formation du carbonate de butanol n'est pas observée si keto$^-$.K$^+$ est irradiée en présence du butanol. Cela prouve la nécessité d'avoir un carbène (ici généré *in situ*)/imidazolium dans le milieu pour observer la carbonatation de l'alcool.

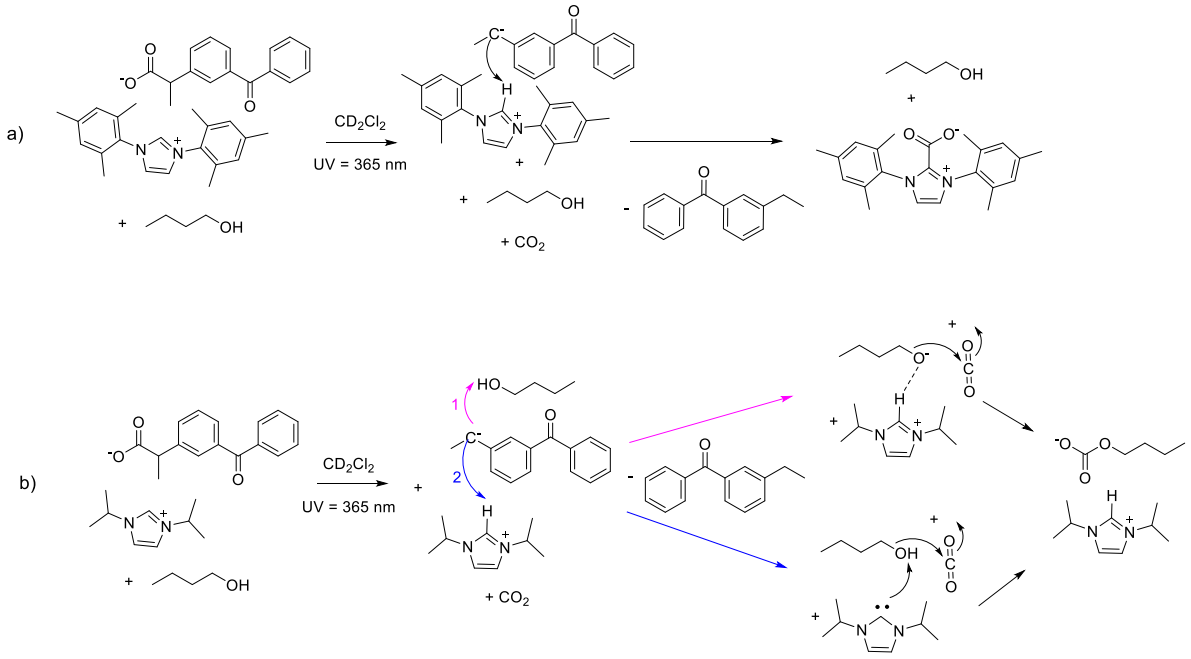



*Schéma IV.2. Mécanismes de génération des NHCs en présence du butanol a) IMesH$^+$.keto$^-$ ou b) IPrH$^+$.keto$^-$*

Cette différence de comportement entre les systèmes IMesH$^+$.keto$^-$ et IPrH$^+$.keto$^-$ est attribuée à une forte différence des pKas des NHCs purs (Tableau IV.1)

D'un point de vue théorique, le carbanion formé par décarboxylation du kétoprofène réagit avec le proton le plus acide du milieu donc ayant le pKa le plus bas. Le Tableau IV.1 regroupe les pKas des différentes espèces dans l'eau.

*Tableau IV.1. Comparaison des pKas de IMesH$^+$, de IPrH$^+$, et du 1-butanol dans l'eau*

| | **pKa $^{eau}$** |
|---|---|
| **IPrH$^+$/IPr** | 28,3[3] |
| **IMesH$^+$/IMes** | 20,8[4] |
| **1-Butanol/BuO$^-$** | 16,1[5] |

Le pKa du 1-butanol est inférieur à celui des NHCs étudiés, le carbanion issu de la photodécarboxylation du kétoprofène devrait donc attaquer l'alcool préférentiellement. Nous remarquons tout de même que la différence est plus faible pour IMes/butanol que pour IPr/butanol.

Par ailleurs, les réactions sont conduites dans le dichlorométhane. Ce changement de solvant (pKas présentés dans l'eau) peut avoir un grand impact sur les pKas comme le précise la

littérature[6], et pourrait rendre ainsi IMes plus acide que le 1-butanol rendant possible la déprotonation préférentielle de $IMesH^+$.

**Il faut donc retenir que pour les photopolymérisations avec $IMesH^+$.keto$^-$, un alcool peut être ajouté pour mener à des polymères linéaires. Au contraire, pour $IPrH^+$.keto$^-$, nous serons contraints d'étudier la polymérisation sans alcool, ce qui devrait conduire à l'obtention de polymères cycliques.**

## 2.2. *Expériences préliminaires*

Comme cela a été montré dans le chapitre III, lorsqu'une solution de $IMesH^+$.keto$^-$ est irradiée en présence de quelques équivalents de L-LA, du polymère apparait.

De la même façon, les NHCs photolatents $IPrH^+$.keto$^-$ et $IMe_2H^+$.keto$^-$ ont été irradiés dans des tubes RMN en présence de quelques équivalents (entre 22 et 60) de différents monomères (ε-CL, δ-VL et TMC) afin de vérifier si la déprotonation de l'imidazolium avait lieu (Tableau IV.2).

*Tableau IV.2. Expériences préliminaires de photoirradiations de NHCs photolatents (préalablement séchés) en présence de différents monomères (milieu non désoxygéné).*[a]

| | **$NHC_{photo}^+$.keto$^-$** | **[monomère]/[$NHC_{photo}$] (M)** | **[$NHC_{photo}$]** | **Solvant** | **Déprotonation (%)** | **Conversion en monomère (%) *(conditions après irradiation)*** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | $IPrH^+$ | 23/1 (ε-CL) | 0,125 | $CDCl_3$ | 100 | 0 % *(1h30 70 °C)* |
| **2** | $IPrH^+$ | 50/1 (ε-CL) | 0,040 | THF-$d_8$ | 70 | 0 % *(2 h 60 °C + 24 h $T_{amb}$)* |
| **3** | $IPrH^+$ | 35/1 (ε-CL) | 0,040 | THF-$d_8$ | 70 | 0 % *(2 h 60 °C + 24 h $T_{amb}$)* |
| **4** | $IMe_2H^+$ | 22/1 (ε-CL) | 0,160 | $CD_2Cl_2$ | 80 | 0% *(2 h 60 °C + 24 h $T_{amb}$)* |
| **5** | $IMe_2H^+$ | 38/1 (δ-VL) | 0,130 | THF-$d_8$ | 90 | 0 % *(2 h 60 °C + 2 h 80 °C + 24 h $T_{amb}$)* |
| **6** | $IPrH^+$ | 60/1 (TMC) | 0,060 | THF-$d_8$ | 65 | 9 % *(2 h 60 °C)* |

[a] Solvants deutérés séchés sur tamis moléculaire 4Å. Irradiation à λ = 365 nm pendant 10 min

La déprotonation a bien lieu avec des rendements élevés, supérieurs à 60 % dans chaque cas.

Comme il a été observé précédemment (en absence de monomère), des adduits NHC.$CO_2$ se forment. Le milieu réactionnel a donc été soumis à un chauffage afin de faciliter la libération

du catalyseur NHC actif. Malgré cette étape de chauffage, aucune polymérisation n'a été observée pour les lactones liquides (ε-CL, δ-VL ; Tableau IV.2, 1-5) qui sont moins réactives que le TMC. Pour ce dernier (Tableau IV.2, entrée 6), un début de polymérisation est détecté (aucune polymérisation à température ambiante).

L'absence de polymérisation pour l'ε-CL et la δ-VL lors de nos expériences peut être mise en corrélation avec les exemples de ROP en présence de NHC.$CO_2$ décrits dans la littérature. Ainsi, seule la ROP de la β-BL, un monomère très contraint s'ouvrant par une rupture de liaison alkyle-oxygène, a été menée à l'aide de NHC.$CO_2$ en absence d'alcool.[7] D'autre part, nous pouvons remarquer qu'en utilisant les adduits NHC.$CO_2$, les auteurs choisissent généralement d'être en excès d'alcool par rapport au catalyseur.[8,2] Ainsi Taton *et al.*, utilisent jusqu'à 33 fois plus d'alcool que de IMes.$CO_2$ pour la ROP du (D,L)-LA et 10 fois plus d'alcool que IPr.$CO_2$ pour la ROP du TMC et de l'ε-CL. L'ajout d'alcool dans le milieu déplace en effet, l'équilibre 2 du Schéma IV.3 vers la consommation du NHC dans le milieu ce qui va, par la suite déplacer également l'équilibre 1 vers la droite.

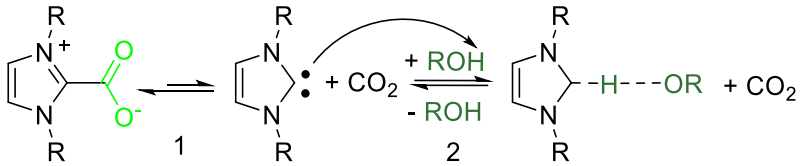



*Schéma IV.3 . Equilibre NHC.$CO_2$/NHC + $CO_2$ favorisé par l'ajout d'alcool. Plus ROH, $v_2$ = k[NHC][ROH] augmente (hypothèse d'ordre 1 par rapport à chaque réactif)*

Nous pouvons également remarquer que certains milieux réactionnels (Exp. 1,4-5) ont été chauffés au-dessus des températures d'ébullition du solvant ($CH_2Cl_2$ 40 °C ; THF 66 °C) mais cela n'a pas été suffisant pour libérer le NHC à partir du NHC.$CO_2$.

Les lactones sont des composés très polaires (moments dipolaires μ pour δ-VL[9] : 4,22 Debye ; ε-CL[9] : 4,45 Debye versus 1,14 Debye pour $CH_2Cl_2$) encore plus que les alcools (pour le butanol[10] μ= 1,8 Debye). Ainsi l'ajout de lactone en proportion importante rend le milieu plus polaire, stabilisant davantage les zwittérions tels que les NHC.$CO_2$, et moins le $CO_2$ (composé apolaire) rendant ainsi plus difficile la décarboxylation.[11] Ceci explique l'absence de polymérisation pour l'ε-CL et la δ-VL.

### 2.3. *Conclusion*

**Ainsi les systèmes IMesH$^+$.keto$^-$ et L-LA ainsi que IPrH$^+$.keto$^-$ et TMC ont mené à des débuts de polymérisation, ils vont être étudiés plus en détail. Il sera nécessaire de vérifier**

**la latence de ces systèmes et d'analyser les polymères obtenus afin de vérifier la véritable efficacité des NHCs photolatents.**

# 3. Etude IMesH$^+$.keto$^-$ et L-LA

Afin de réaliser cette étude, nous avons travaillé dans des conditions un peu plus classiques, à savoir: une concentration en L-LA [M] = 1,5 mol.L$^{-1}$, des quantités de monomère plus importantes (~ 1 g), avec de la verrerie en borosilicate flammée au préalable et mise sous azote. Comme il a été détaillé dans le chapitre III, la longueur d'onde de 365 nm a été privilégiée afin d'éviter des réactions secondaires avec le lactide à plus faibles longueurs d'onde (isomérisation du lactide en énol d'ester). Deux solvants ont été employés: i) le dichlorométhane, solvant utilisé pour les études en tube RMN, et qui est très utilisé pour la ROP du L-LA, ii) le THF, solvant généralement utilisé avec les NHCs[1]. De plus, du fait de la formation *in situ* de l'adduit NHC.$CO_2$ et non du NHC pur, l'utilisation du dichlorométhane apparait être adaptée au catalyseur (NHC.$CO_2$ stable dans $CH_2Cl_2$).[12]

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons particulièrement au caractère vivant des polymérisations en traçant $M_{n,SEC}$ en fonction de la conversion et le $ln\frac{[M]_0}{[M]}$ (qui est égale à $ln\left(\frac{100}{100-conv.}\right)$ en fonction du temps. Ce dernier tracé nous permet d'évaluer la quantité de centre actif en fonction du temps : une linéarité démontre un nombre constant de centre actif dans la polymérisation alors qu'un infléchissement est un signe de destruction de centre actif au cours de la polymérisation.

En effet, d'un point de vue cinétique de la ROP $ln\frac{[M]_0}{[M]} = kp\,[centre\ actif]_0\,t$ en approximant que la concentration en monomère à l'équilibre est égale à 0 (vraie pour les monomères contraints de 3 et 4 chainons, ici avec les valeurs d'enthalpie standard et d'entropie standard du L-LA présentées dans le chapitre I et $[L\text{-}LA]_0$= 1,5 mol.L$^{-1}$ on trouve $[L\text{-}LA]_{éq}$ = 0,03 mol.L$^{-1}$ à 25 °C et sera négligée) avec *k*p la constante de propagation de la polymérisation. Ainsi la pente $ln\frac{[M]_0}{[M]}$ = f(t) est égale à la constante de propagation apparente (*k*p[centre actif]$_0$).[13]

## 3.1. *Choix du temps d'irradiation*

Afin d'évaluer le temps d'irradiation nécessaire à la formation de IMes.$CO_2$ pour les réactions de polymérisation, nous avons irradié le NHC photolatent seul dans le réacteur utilisé

(en borosilicate) pour les polymérisations et à une concentration de 0,017 mol.L$^{-1}$ (même concentration que pour les polymérisations avec le ratio [L-LA]/[IMesH$^{+}$.keto$^{-}$] = 100/1).

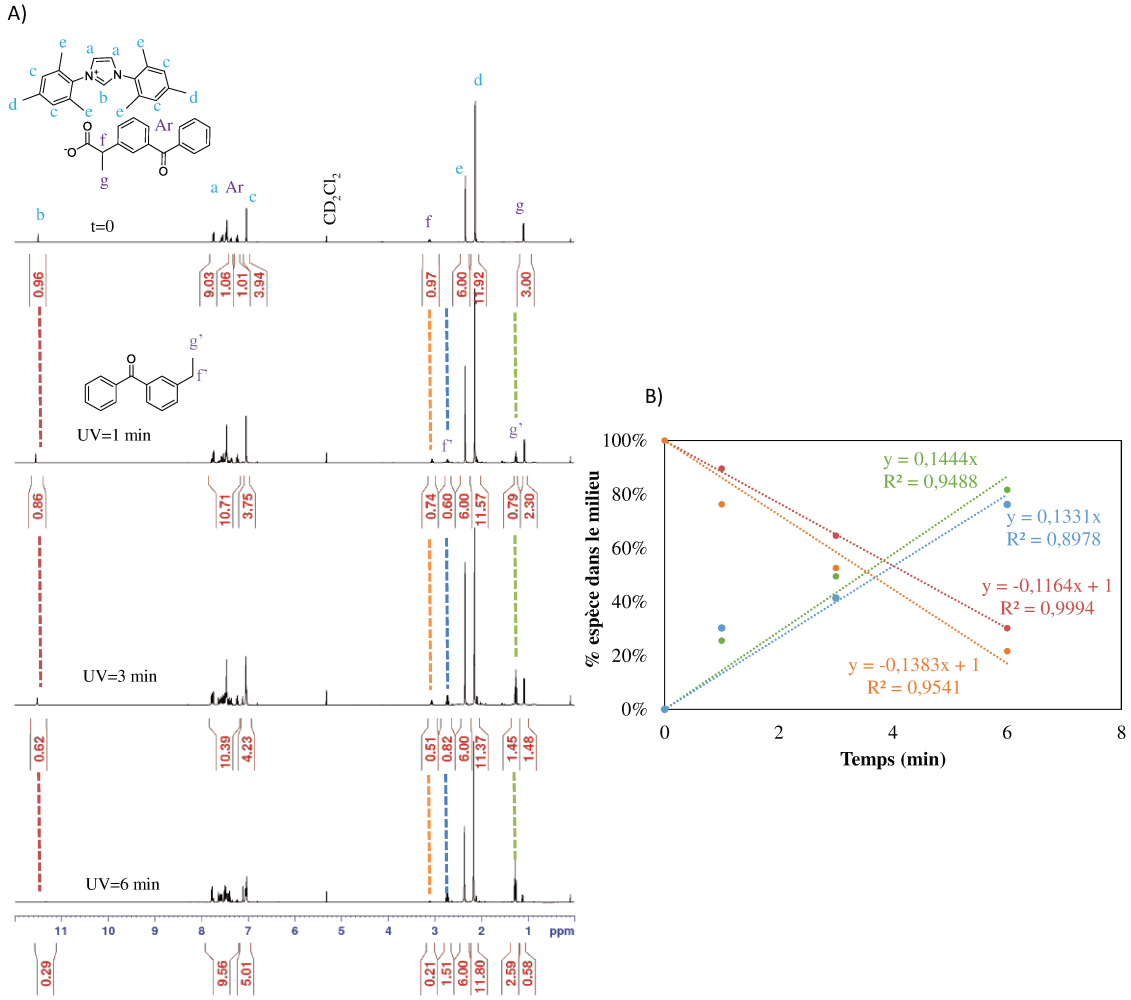



*Figure IV.3. A) Spectres RMN $^{1}$H de IMesH$^{+}$.keto$^{-+}$([IMesH$^{+}$.keto$^{-+}$] = 0,017 mol.L$^{-1}$) au cours de l'irradiation (t = 0, UV=1; 3 et 6 min), B) % d'apparition de • f' et de • g' ; de disparition pour • b et • f au cours du temps (normalisation par rapport au pic e)*

Les spectres RMN $^{1}$H (Figure IV.3) enregistrés au cours du temps permettent de déterminer la vitesse d'apparition des signaux f' et g' liés au photoproduit 3-éthylbenzophénone et de disparition des pics du kétoprofènate. La vitesse d'apparition du 3-éthylbenzophénone est de 0,139 mol.min$^{-1}$ (moyenne sur f' et g'), en accord avec la vitesse de disparition de 0,138 mol.min$^{-1}$ du kétoprofénate (pic f). La vitesse de déprotonation de l'imidazolium est de 0,116 mol.min$^{-1}$ (pic b). Cette valeur légèrement inférieure peut être expliquée par la déprotonation compétitive d'autres espèces protiques telles que de l'eau (à l'état de traces). Pour obtenir 100 % de déprotonation dans ces conditions expérimentales, il faudrait donc une durée théorique d'irradiation de 8 min et 30 secondes. Malgré une concentration inférieure, le

temps d'irradiation nécessaire à la déprotonation est du même ordre de grandeur que pour les expériences en tube RMN (chapitre III) où la surface d'exposition était plus grande.
Ainsi nous avons mené deux expériences de polymérisation avec ([L-LA]/[IMesH$^+$.keto$^-$]/[BuOH] = 100/1/1,22) en irradiant 5 min et 10 min, pour corroborer cette expérience.

Après irradiation, la réaction a été poursuivie à température ambiante et à la lumière visible, et des prélèvements du milieu réactionnel ont été effectués à intervalles réguliers. Chaque aliquot a été quenché avec de l'acide benzoïque (3 éq.) comme donneur de protons afin de stopper la réaction de polymérisation, puis le solvant réactionnel a été évaporé avant de réaliser les analyses par SEC, RMN $^1$H et MALDI-TOF ms.
Nous avons dans un premier temps évalué les cinétiques de polymérisation (Figure IV.4) par analyse des spectres de RMN $^1$H du brut réactionnel à différents temps.

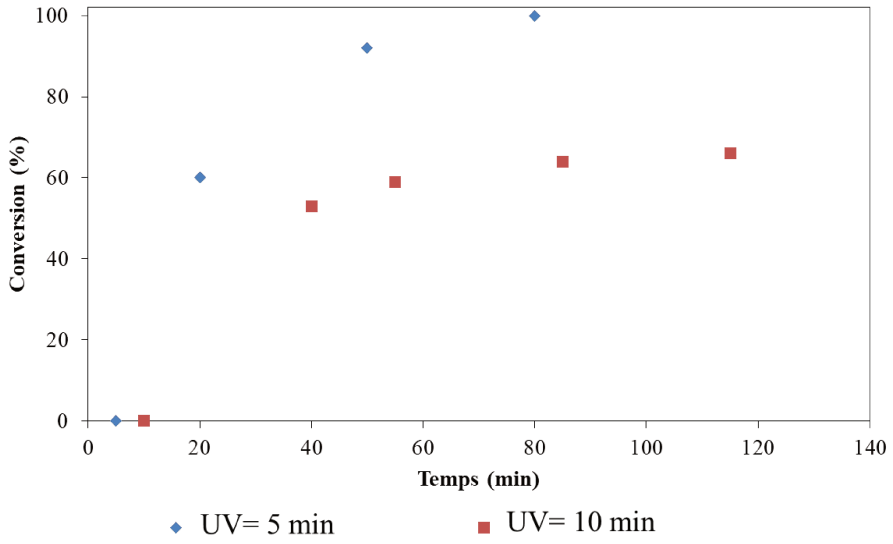



*Figure IV.4.Comparaison de la cinétique de polymérisation (déterminée par RMN $^1$H) de [L-LA]/[IMesH$^+$.keto$^-$]/[BuOH] = 100/1/1,22 suite à une irradiation de 5 ou 10 min à 365 nm. [L-LA] = 1,5 mol.L$^{-1}$. Solvant $CH_2Cl_2$. $t_0$ début de l'irradiation*

De manière étonnante, la polymérisation est plus rapide après 5 min d'irradiation (contre 10 min d'irradiation) et de plus hautes conversions en monomère sont atteintes. En effet, 1h15 après l'irradiation de 5 min, 100 % de conversion sont atteint contre seulement 64 % dans le cas de 10 min d'irradiation.

Nous aurions pu penser que la dilution (moins de NHC.$CO_2$ photogénéré lors d'une irradiation plus courte) pouvait conduire à plus de NHC en solution. Un calcul présenté en annexe paragraphe 3.1, en simulant des constantes d'équilibre pour l'équilibre

$NHC.CO_2 \Leftrightarrow NHC + CO_2$ réfute cette hypothèse. Lors d'une dilution par 2 (par exemple) la proportion de NHC est bien supérieure mais pas la valeur absolue de [NHC].

Une autre hypothèse est la destruction d'espèce catalytique au cours de l'irradiation.

Détail de l'hypothèse de la destruction de IMes :

Après l'irradiation, le 3-éthylbenzophénone est formé en tant que sous-produit de la réaction. Or, les dérivés de la benzophénone peuvent dans leur état excité triplet subir un transfert d'atome H ou un transfert d'électron, qui est souvent mis à profit dans la conception de photoamorceurs amorceurs radicalaires de type II. Les NHCs étant d'excellents donneurs d'électrons, une réaction secondaire de réduction de l'état excité du 3-éthylbenzophénone par l'IMes photogénéré est suspectée (Schéma IV.4) (malgré la présence majoritaire de $IMes.CO_2$). Ainsi, l'espèce catalytique IMes serait consommée par la photo-oxydation indésirable d'IMes.

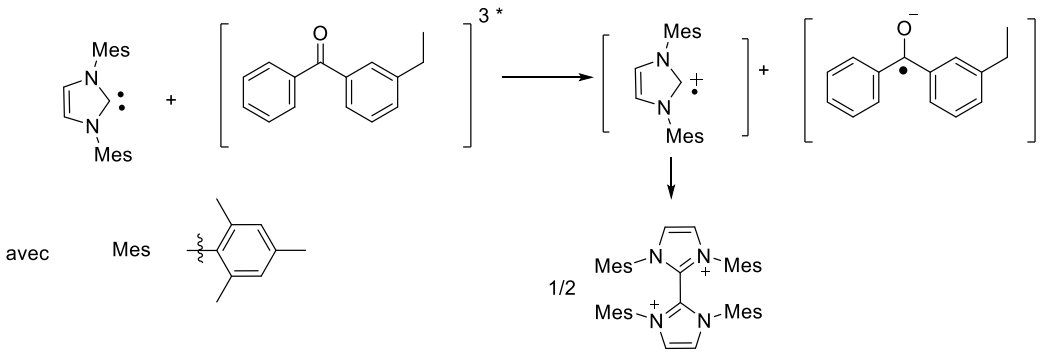



*Schéma IV.4. Réaction secondaire d'oxydo-réduction menant à la destruction du NHC lors d'une irradiation trop longue entre le triplet de l'éthyle benzophénone et IMes (système $IMesH^+.keto^-$)*

La possibilité de transfert d'électron peut être évaluée par l'équation de Rehm-Weller.[14]

*Équation IV.1. Calcul de l'énergie libre d'une réaction d'oxydo-réduction mettant par l'équation de Rehm-Weller*

$$\Delta G_{et} = E_{ox} - E_{red} - E_T + C$$

avec $E_{ox}$ : l'énergie d'oxydation ; $E_{ox}$ : l'énergie de réduction; $E_T$ l'énergie de l'état de triplet ;et C l'énergie de stabilisation des charges égale à -0,06 eV dans l'acétonitrile)

L'énergie d'oxydation de IMes formé par réduction électrochimique de $IMesH^+.BPh_4^-$ dans l'acétonitrile a été évaluée par voltampérométrie cyclique (-0,84 eV).[15] De plus, en

prenant, l'énergie de réduction (-2,2 eV)[16] et l'énergie de l'état de triplet (3 eV) [16] de la benzophénone disponible dans la littérature (dans l'acétonitrile), il est possible d'approximer l'enthalpie libre de la réaction (pas de données disponibles pour la 3-éthylbenzophénone).

La valeur calculée sera ainsi une approximation dans l'acétonitrile

Ainsi, $\Delta G_{et} = -0{,}84 - (-2{,}2) - 3 - 0{,}06 = -1{,}64$ eV

La thermodynamique est favorable à cette réaction ($\Delta G_{et} < 0$). Si cette hypothèse se révèle exacte cela signifie que le nouveau composé formé possède des massifs à des déplacements chimiques en RMN $^1$H très similaires à IMes.$CO_2$, car aucun nouveau signal n'est détecté (et/ou sa concentration est très faible par rapport à IMes.$CO_2$).

On s'intéresse maintenant à l'impact de ces deux durées d'irradiation sur les masses molaires des polymères obtenus (Figure IV.5, a).

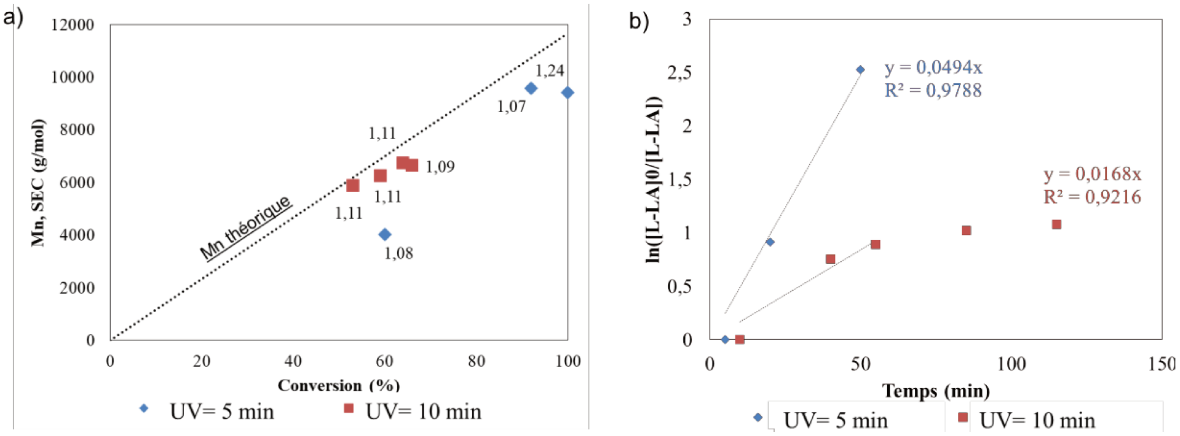



*Figure IV.5. a) Masses molaires obtenues par SEC dans le THF (calibration universelle) en fonction de la conversion en L-LA comparée à $M_n$ théorique ([L-LA]/[BuOH] × conv.) ; dispersités données en étiquette ; b) Courbe semi–logarithmique de la conversion du monomère en fonction du temps*

Dans les deux cas, les masses molaires obtenues en SEC (calibration universelle) sont très légèrement inférieures aux valeurs attendues (Figure IV.5, a), en particulier pour le premier prélèvement concernant la série ayant subi 5 min d'irradiation. Les dispersités obtenues sont très faibles (Đ < 1,11) sauf pour le dernier échantillon analysé qui montre une augmentation de la dispersité à 1,24 en accord avec des réactions de transestérification favorisées à haute conversion.

Par contre, en s'intéressant au nombre de centres actifs présents au cours de la polymérisation, en traçant la courbe semi–logarithmique de la conversion du monomère en

fonction du temps ($ln\frac{[M]_0}{[M]}$ = f(t), Figure IV.5, b), nous apercevons une différence majeure entre les deux expériences. Alors que le nombre de centres actifs reste constant pour l'expérience avec 5 min d'irradiation (régression linéaire sans ordonnée à l'origine avec un coefficient de corrélation de 0,98), celui pour l'expérience d'irradiation de 10 min diminue ($ln\frac{[M]_0}{[M]}$ = f(t) n'est pas linéaire et s'infléchit). Cette diminution du nombre de centre actif n'est pas expliquée. Nous proposons comme hypothèse le quenchage de IMes par le 3-éthylbenzophénone (formé en plus grande quantité à 10 min d'irradiation) par la lumière visible. De plus, la vitesse de réaction apparente initiale est également plus faible pour l'expérience avec 10 min d'irradiation (0,017 contre 0,050 $min^{-1}$), en accord avec une destruction de l'espèce NHC lors d'une irradiation trop longue comme expliquée précédemment.

**Ainsi, le milieu réactionnel ayant subi une irradiation de 5 min mène à une polymérisation vivante et contrôlée (masses molaires en accord avec les masses attendues, dispersités faibles, nombre de centres actifs constant) tandis que celui ayant subi 10 min d'irradiation UV mène à une polymérisation contrôlée (masses molaires en accord avec les masses attendues, dispersités faibles) mais non vivante (diminution du nombre de centres actifs). Dans la suite de l'étude, une irradiation de 5 min a donc été choisie.**

### 3.2. *Variation du solvant*

Le THF étant très souvent utilisé avec les NHCs pour la ROP des esters cycliques, nous avons fait un essai visant à comparer l'efficacité de la photopolymérisation en termes de cinétique de polymérisation (Figure IV.6, a) et de contrôle de la polymérisation (Figure IV.6, b).

La polymérisation est moins rapide dans le THF que dans $CH_2Cl_2$. Cette observation a également été faite par Kuckling *et al.* en s'intéressant à la ROP du TMC avec IMes.$CO_2$ en présence d'alcool benzylique.[12] En effet, ils ont observé que la constante de réaction apparente était 1,6 fois plus élevée dans $CH_2Cl_2$ que dans le THF. Ceci peut être expliqué par une différence de solubilité de l'adduit NHC.$CO_2$ qui est plus soluble dans $CH_2Cl_2$ que dans le THF (donc la concentration en centres actifs diminue dans le THF).

De plus, les masses molaires obtenues dans le THF déterminées par SEC (avec une calibration universelle) sont comme dans le $CH_2Cl_2$, inférieures aux masses molaires théoriques. Le nombre de centres actifs (Figure IV.6, c) est relativement constant au cours de la polymérisation, mais une légère diminution est tout de même à noter après 3 h de polymérisation.

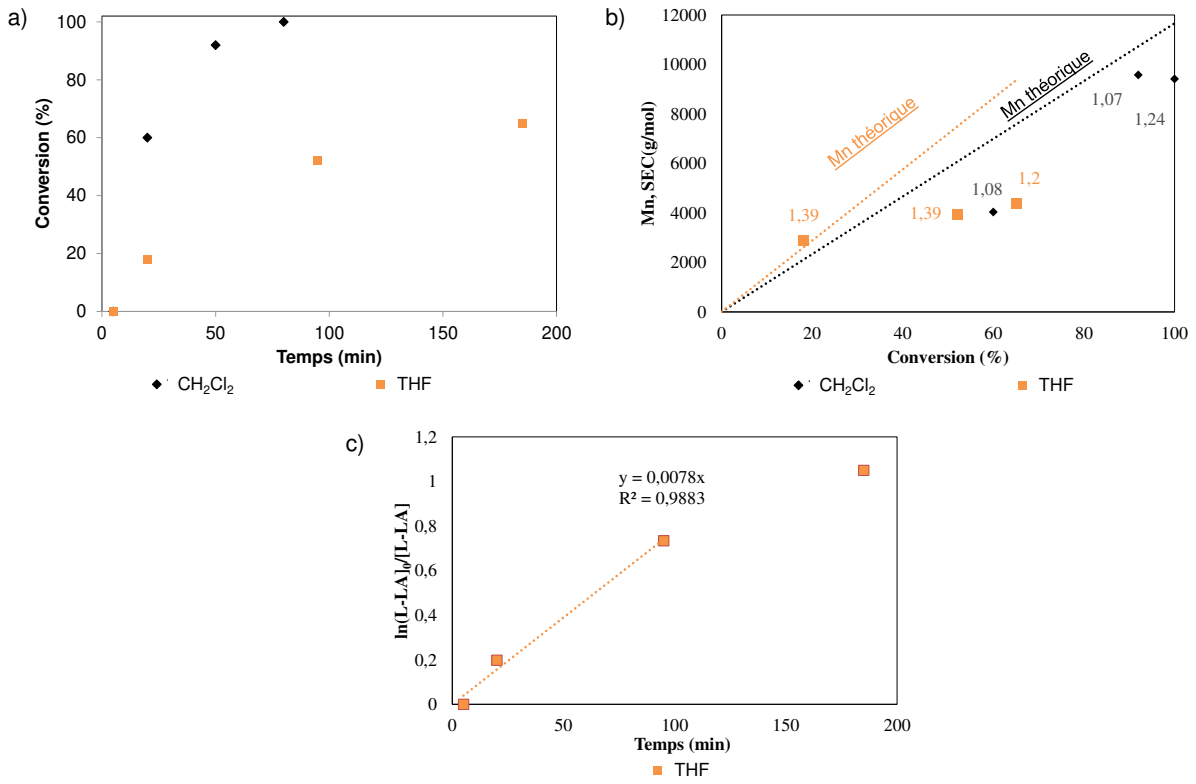



*Figure IV.6. Influence du solvant sur la photopolymérisation de [L-LA]/[IMesH⁺.keto⁻]/[BuOH] = 100/1/1,26. Irradiation pendant 5 min à λ = 365 nm ; [L-LA] = 1,5 mol.L⁻¹ ; $t_0$= début de l'irradiation a) Cinétique de la polymérisation dans le THF comparée à celle obtenue dans le dichlorométhane. b) Masse molaire obtenue lors de la polymérisation dans le THF par SEC dans le THF (calibration universelle) en fonction de la conversion comparée à $M_n$ théorique (L-LA]/[BuOH] × conv); dispersités données en étiquette. c) Courbe semi–logarithmique de la conversion du monomère en fonction du temps*

**Au vue de la cinétique beaucoup plus rapide, le dichlorométhane est donc choisi pour le reste de l'étude**.

## 3.3. *Photopolymérisations en présence d'alcool*

### *3.3.1. Variation de la quantité d'alcool et contrôle sur la masse molaire en photopolymérisation*

Nous avons par la suite fait varier la quantité d'alcool dans le milieu entre 2 et 3,5 équivalents par rapport au catalyseur, en utilisant toujours un ratio [L-LA]/[catalyseur] = 100/1. La Figure IV.7a, montre que la polymérisation est de plus en plus rapide lorsque la quantité d'alcool augmente. En 22 min, 100 % de conversion en monomère sont atteints pour le ratio [L-LA]/[IMesH⁺.keto⁻]/[BuOH] = 100/1/3,5 contre 50 min pour le ratio 100/1/2.

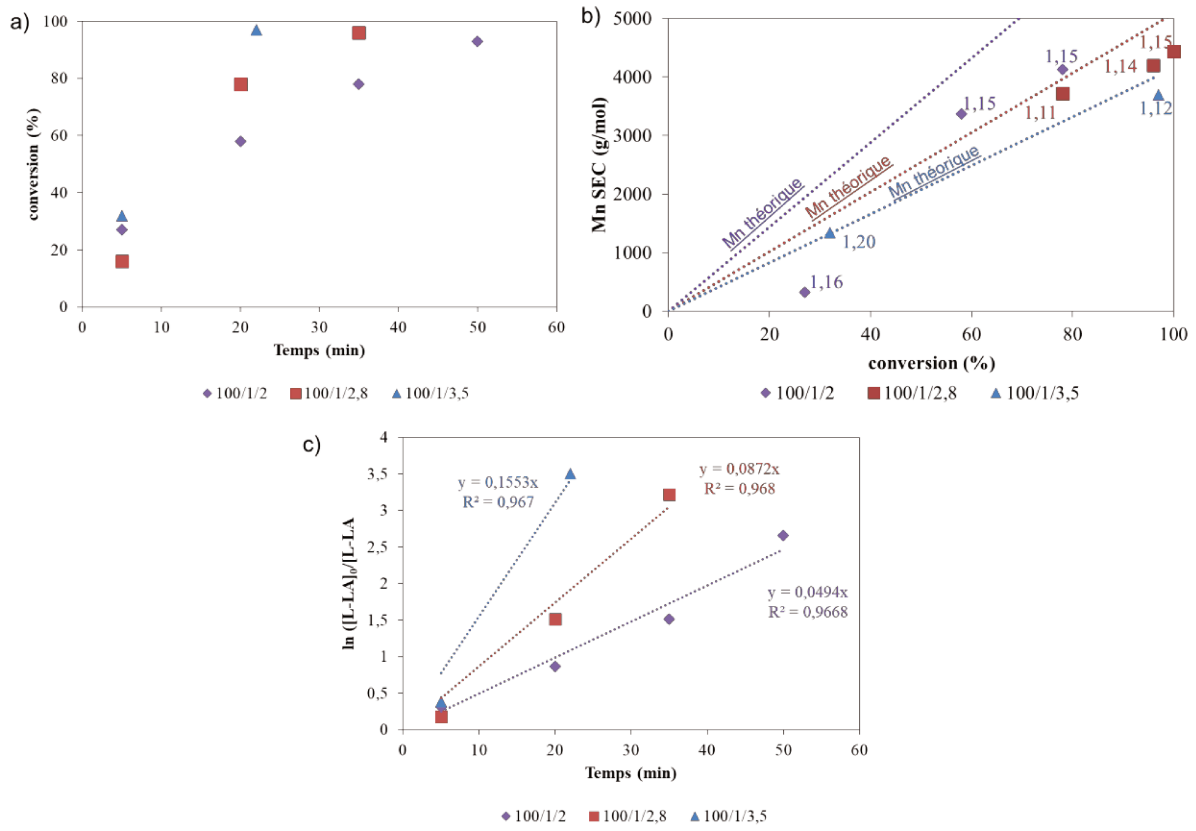



*Figure IV.7. Influence de la quantité d'alcool sur la photopolymérisation de [L-LA]/[IMesH⁺.keto⁻]/[BuOH]. Irradiation pendant 5 min à λ = 365 nm. [L-LA] = 1,5 mol.L⁻¹ a) Cinétique des polymérisations ($t_0$ début de l'irradiation) b) Evolution des masses molaires obtenues en SEC dans le THF (calibration universelle) en fonction de la conversion comparées au $M_{n,théo}$ (L-LA]/[BuOH] × conv.); dispersités données en étiquette. c) Courbes semi–logarithmique de la conversion du monomère en fonction du temps*

De plus, comme l'atteste, la Figure IV.7b, représentant $M_{n,SEC}$ en fonction de $M_{n,théo}$, la masse molaire des chaînes est bien contrôlée par la proportion d'alcool. Nous pouvons néanmoins noter l'obtention de masses molaires légèrement plus faibles pour l'expérience avec la plus faible proportion d'alcool (2 éq.) comme il avait été remarqué pour l'expérience avec 1 éq. (paragraphe 3.1). Cela peut être dû à un amorçage concurrentiel des chaînes, par de l'eau résiduelle présente dans le catalyseur, qui est proportionnellement plus visible lorsque la quantité d'alcool est moindre. Les dispersités des polymères obtenus restent très faibles < 1,20 démontrant un bon contrôle de la polymérisation.

Parmi les trois rapports molaires étudiés, les courbes semi–logarithmique de la conversion du monomère en fonction du temps (Figure IV.7 c) montrent une bonne linéarité. On peut également s'apercevoir que les constantes de réaction apparentes qui correspondent aux pentes des régressions linéaires augmentent, en passant de, 0,049, 0,087 à 0,16 $min^{-1}$ lorsque la proportion d'alcool passe respectivement de 2 éq. à 2,8 et 3,5 éq. En comparant avec la

constante de réaction apparente déterminée pour le ratio [L-LA]/[IMesH$^+$.keto$^-$]/[BuOH] = 100/1/3,5 et qui vaut 0,055 min$^{-1}$, nous nous rendons compte que l'augmentation est particulièrement visible lorsqu'on dépasse 2,5 éq d'alcool par rapport au catalyseur. La présence d'alcool dans le milieu favorise bien la formation de NHC à partir de NHC.$CO_2$ (Schéma IV.3).

**Des photopolymérisations contrôlées et vivantes du L-LA ont ainsi pu être réalisées avec le NHC photolatent IMesH$^+$.keto$^-$.**

Les polymères non précipités (simplement obtenus par évaporation du solvant après quenchage de la réaction avec 3éq. d'acide benzoïque) ont été caractérisés par analyse MALDI-TOF ms (en présence d'agent de cationisation NaI).

**Pour les trois rapports molaires évalués, les spectres MALDI-TOF en mode réflectron (Figure IV.8) présentent deux populations de pics distinctes, visibles par la présence de deux enveloppes mises en évidence en orange et bleu.** La population attendue de BuO-PLA-H, correspondant à des chaînes ayant été amorcées par le butanol est bien détectée (adduit Na). En effet, les massifs isotopiques détectés sont en parfait accord avec ceux théoriques (voir comparaison pour exemple Figure IV.8, c). La deuxième population, toujours visible à des plus faibles masses molaires, a été identifiée comme provenant de chaînes amorcées par une attaque nucléophile du NHC (population visible sur la Figure IV.8 en bleu). Ces chaînes (contre-anion benzoate) portant déjà une charge positive, aucun atome de sodium n'est nécessaire pour les ioniser. Aucun atome de sodium n'est ainsi retrouvé dans la masse détectée. Ces deux populations ne sont pas quantifiable par analyse MALDI-TOF ms, car chaque population a une aptitude à être désorbée dans l'appareil très différente (et donc une intensité de détection différente) lors de l'analyse. Dans nos conditions d'analyse (>1 000 g.mol$^{-1}$) aucune chaîne amorcée par de l'eau n'est détectée.

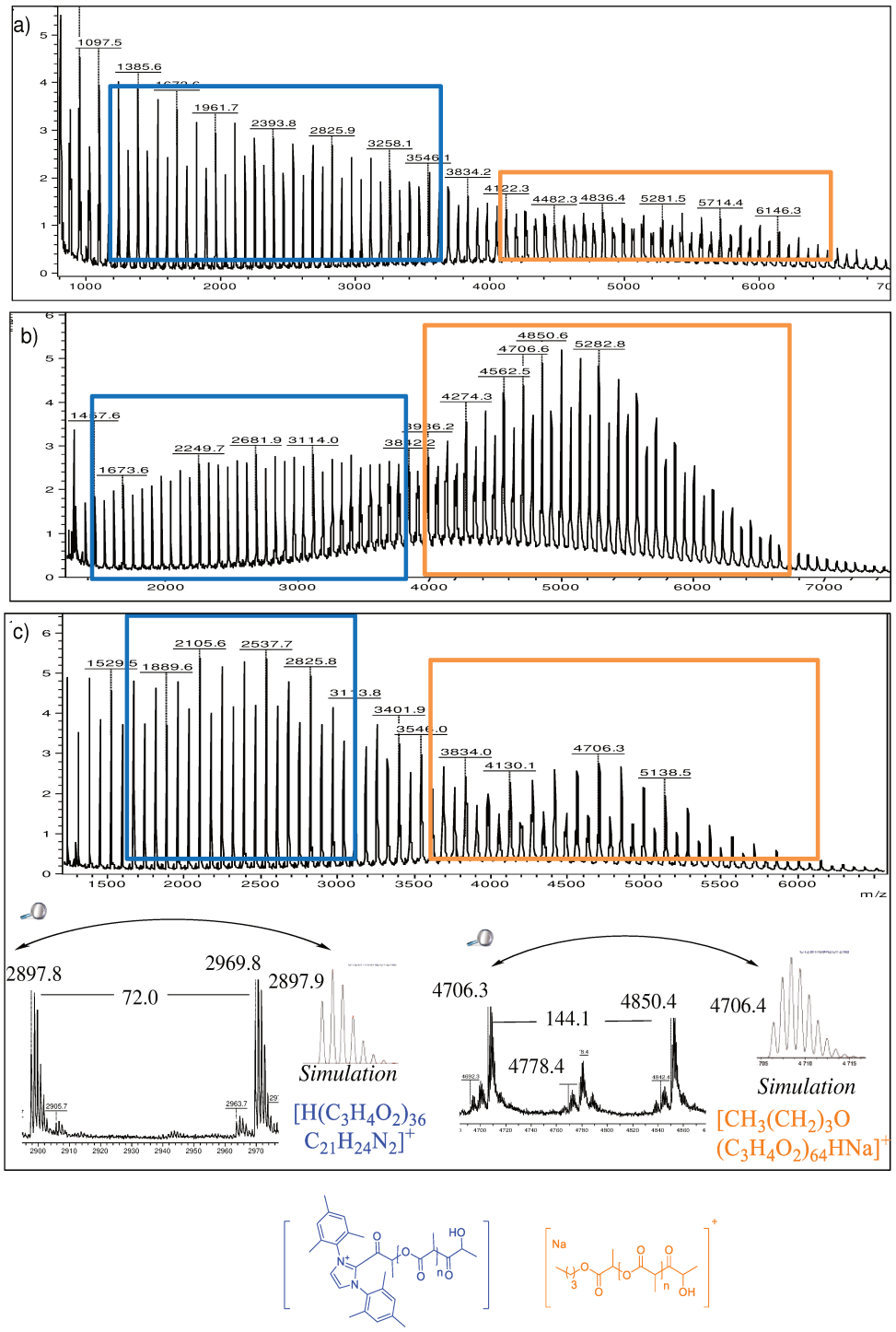



*Figure IV.8. Spectres MALDI-TOF en mode réflectron (en présence d'agent de cationisation NaI) des polymères (non précipités, quenchés par 3 éq. d'acide benzoïque) obtenus, par photopolymérisation [L-LA]/[IMesH⁺.keto⁻]/[BuOH] = 100/1/x avec x pour a) 2 b) 2,8 c) 3,5.*

*Deux populations obtenues identifiées par la bonne adéquation de la distribution théorique simulée par le logiciel Isopro3 avec la distribution obtenue expérimentalement.*

### *3.3.2. Expérience de référence avec IMes.$CO_2$ en présence d'alcool*

Nous pouvons nous interroger sur la lenteur des cinétiques de polymérisation comparées à celle rapportées avec IMes pur. En effet, avec [L-LA]/[IMes]/[BzOH] = 200/1,5/1 dans le THF, à température ambiante, la conversion atteint 85 % après seulement 15 min.[8]

Afin de vérifier que la lenteur de polymérisation soit bien due à la consommation d'IMes (généré *in situ* par irradiation) pour former IMes.$CO_2$, une expérience de référence a été effectuée avec IMes.$CO_2$ préalablement synthétisé et avec un rapport [L-LA]/[IMes$CO_2$]/[BuOH] = 100/1/2,4. Les résultats sont rapportés dans le Tableau IV.3.

*Tableau IV.3. Résultats pour la polymérisation avec [L-LA]/[IMes$CO_2$]/[BuOH]=100/1/2,4. [L-LA]= 1,5 mol.$L^{-1}$. Solvant $CH_2Cl_2$*

| Temps (min) | Conversion en monomère (%) | $M_{n,théo}$ (g.mol$^{-1}$) | $M_{n,SEC}$ (g.mol$^{-1}$) | *Đ* | Constante de réaction apparente (min$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 94 | 5640 | 4400 | 1,29 | 0,19[a] |
| 30 | 100 | 6000 | 5150 | 1,27 | |

[a] calculée avec l'ordonnée à l'origine

Après 15 min de réaction, la polymérisation est presque complète (94 % de conversion). Un seul point expérimental est utilisable pour déterminer la constante de réaction apparente, car après 30 min de réaction, une conversion totale est déjà atteinte. La constante de réaction apparente ainsi calculée vaut 0,19 min$^{-1}$ et est bien plus élevée que pour l'expérience de photoROP avec [L-LA]/[IMesH$^+$.keto$^-$]/[BuOH] = 100/1/2,8 (0,087 min$^{-1}$) (temps d'irradiation de 5 min). Ceci corrobore l'étude de photodégradation du NHC photolatent dans les conditions de polymérisation, qui conclut à l'utilisation d'une durée de 8 min 40 sec pour une déprotonation totale. Comme expliqué auparavant, une augmentation du temps d'irradiation n'est cependant pas envisageable pour ne pas favoriser la réaction d'oxydo-réduction entre le triplet de la 3-éthylbenzophénone et IMes pur.

Les masses molaires obtenues par SEC sont également légèrement inférieures à celles attendues et la dispersité des polymères ~ 1,3 est proche des valeurs obtenues en photopolymérisation.

## 3.4. *Photopolymérisations en absence d'alcool*

### *3.4.1. Cinétique et masses molaires obtenues en photopolymérisation en absence d'alcool*

Comme nous l'avons vu en introduction, les NHCs sont également connus pour effectuer la ROP des esters cycliques selon un mécanisme zwittérionique. Ainsi, nous avons voulu évaluer l'efficacité de la photopolymérisation en absence d'alcool, avec [L-LA]/[IMesH$^+$.keto$^-$] = 100/1, et vérifier l'obtention de polymères cycliques.
Le Tableau IV.4 résume les résultats obtenus. Chaque aliquot a été quenché avec du **$CS_2$** (3 éq. par rapport au NHC photolatent), ce qui se traduit par un changement de couleur du milieu qui passe de incolore à orangée pale. Le solvant réactionnel ($CH_2Cl_2$) est ensuite évaporé avant de réaliser les analyses par SEC, RMN $^1$H et MALDI-TOF.

*Tableau IV.4. Résultats de photopolymérisation pour [L-LA]/[IMesH$^+$.keto$^-$] = 100/1 Irradiation pendant 5 min à $\lambda$ = 365 nm. [L-LA] = 1,5 mol.L$^{-1}$. Solvant $CH_2Cl_2$*

| Temps (min)[a] | Conversion en monomère (%) | $M_{n,théo}$ (g.mol$^{-1}$) [b] | $M_{n,SEC}$ (g.mol$^{-1}$) [c] | *Đ* |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 3 | 432 | - | - |
| 20 | 18 | 2 600 | 4 500 | 1,21 |
| 35 | 33 | 4 750 | 6 450 | 1,20 |
| 50 | 45 | 6 500 | 8 850 | 1,17 |
| 80 | 69 | 9 950 | 11 850 | 1,17 |
| 140 | 93 | 13 400 | 13 550 | 1,15 |

[a] $t_0$ correspond au début de l'irradiation [b] $\frac{[\text{L-LA}]}{[\text{IMesH+.keto-}]} \times conv. \times 144$ [c] SEC dans le THF, Calibration universelle

La cinétique de polymérisation est encore plus lente qu'en présence d'alcool, en accord avec le fait que l'alcool favorise la libération du NHC à partir de l'adduit NHC.$CO_2$ (Schéma IV.3). Plus de 2 h sont ainsi nécessaires pour atteindre 93 % de conversion.

Les polymères non précipités sont analysés par SEC et montrent des masses plus élevées que si l'on considère que chaque NHC amorce une chaîne (Figure IV.9). Comme détaillé dans le chapitre I, ceci semble être en accord avec la littérature. En effet, les NHCs utilisés en tant que catalyseurs nucléophiles mènent généralement à des masses molaires plus élevées dû à une étape d'amorçage lente par rapport à la propagation. Une génération incomplète du NHC peut également expliquer cette observation. Les dispersités des polymères sont relativement faibles Đ < 1,21 et diminuent avec la conversion en monomère (ce qui augure d'un caractère vivant) et un polymère de 14 000 g.mol$^{-1}$ est obtenu à la fin de la polymérisation. Cette masse molaire

est proche de la masse théorique attendue par l'amorçage d'une chaîne par IMesH$^+$.keto$^-$ mais peut être due à la formation de chaînes amorcées par de l'eau faisant alors chuter $M_n$.

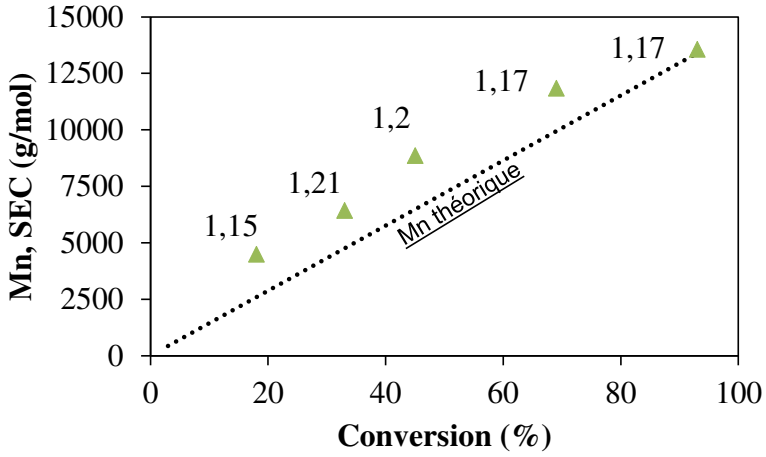



*Figure IV.9. Evolution de $M_{n,SEC}$ en fonction de la conversion pour la photopolymérisation pour [L-LA]/[IMesH$^+$.keto$^-$] = 100/1. Dispersités données en étiquette*

$ln\frac{[M]_0}{[M]}$ = f(t) (Figure IV.10) n'est pas linéaire, nous observons une augmentation du nombre de centres actifs au cours de la polymérisation indiquant une libération progressive NHC à partir du NHC.$CO_2$. **Cette augmentation est en accord avec une diminution de la croissance des chaînes lorsque la conversion augmente. Nous supposons que ces nouveaux centres actifs sont dus à un amorçage progressif par de l'eau permis par une libération progressive de IMes à partir du réservoir IMes.$CO_2$** (la présence de chaînes amorcées par de l'eau sera mise en évidence dans le paragraphe 3.4.2).

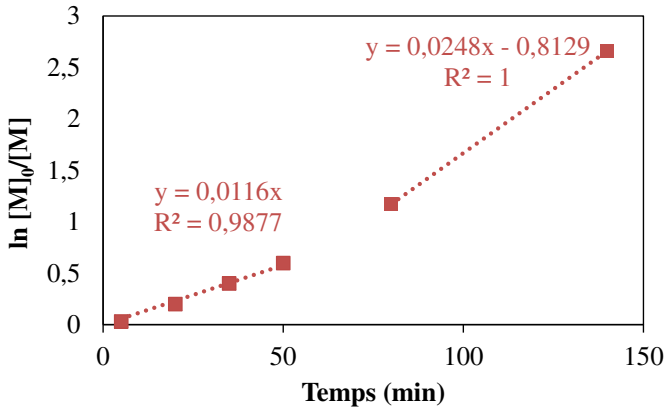



*Figure IV.10. Courbe semi–logarithmique de la conversion du monomère en fonction du temps pour la photopolymérisation pour [L-LA]/[IMesH$^+$.keto$^-$] = 100/1*

La constante de réaction apparente initiale (4 premiers prélèvements) calculée vaut 0,011 min$^{-1}$ et est environ 5 fois plus faible que pour la plus petite valeur dans le cas où un

alcool est présent, mettant une fois de plus, en évidence une accélération de la vitesse d'amorçage de la polymérisation en présence de composé protique.

**La photopolymérisation du L-LA en absence d'alcool à l'aide de IMesH$^+$.keto$^-$ est vivante (pas de diminution du nombre de centres actifs), et permet d'obtenir des conversions élevées et des polymères avec des dispersités faibles (< 1,25). Comme dans la littérature en absence d'alcool, les masses molaires obtenues sont supérieures au rapport [L-LA]/[IMesH$^+$.keto$^-$] indiquant un amorçage partiel.**

L'architecture des chaînes polymères obtenues reste à déterminer.

### *3.4.2. Architecture du polymère obtenu lors de la photopolymérisation en absence d'alcool (et comparaison avec la polymérisation avec IMes pur)*

Comme déjà mentionné dans le chapitre II, un polymère cyclique a une viscosité intrinsèque [η] inférieure à celle d'un polymère linéaire de même masse molaire. La SEC équipée d'un détecteur viscosimétrique est ainsi un bon outil d'analyse pour comparer la [η] de différents échantillons pour chaque masse molaire de la distribution.

Afin de pouvoir comparer la viscosité du polymère issu de la photopolymérisation en absence d'alcool à un PLA macrocyclique, une réaction de référence avec IMes pur [L-LA]/[IMes] = 100/1 a été menée dans le THF dans des conditions similaires à la littérature.[17] Après seulement 3 min de réaction, la conversion est de 97 %. Du $CS_2$ est alors ajouté pour stopper la réaction. Le milieu réactionnel devient rouge vif instantanément : signe de la formation de IMes.$CS_2$ après réaction de IMes + $CS_2$ (le quenchage aide la macrolactonisation finale en favorisant la libération de IMes de la chaîne).

La différence de coloration (rouge contre orangée) entre les deux manipulations lors de l'ajout du $CS_2$, laisse penser à une présence moins importante de NHC libre dans le milieu lors de la photopolymérisation (majoritairement sous la forme d'IMes.$CO_2$ dont le quenchage par $CS_2$ est beaucoup plus lent).

La viscosité de ces polymères (Tableau IV.5, exp. 1 et 2) est alors comparée à celle d'un PLA linéaire de référence (Tableau IV.5, exp. 3).

*Tableau IV.5. Récapitulatif des masses molaires pour des polymères d'intérêt pour déduire l'architecture du polymère obtenu en photopolymérisation en absence d'alcool*

| **Exp.** | **1** | **2** | ***3*** |
|---|---|---|---|
| Conditions | *[L-LA]/[**IMesH⁺.keto⁻**]= 100/1* (expérience Tableau IV.4) | *[L-LA]/[**IMes**]= 100/1* | *PLA linéaire* *[L-LA]/[**TBD**]/[BuOH]=* 115/0,1/1 (cf. chapitre II) |
| Architecture | A déterminer | Cyclique[17] | Linéaire[18] |
| $M_{n,SEC}$ ($g.mol^{-1}$) | 13 550 | 17 300 | 16 950 |
| *Đ* | 1,15 | 1,43 | 1,11 |
| ln $M_n$ | 9,51 | 9,76 | 9,74 |

Comme nous pouvons le voir sur le tracé du ln [η] en fonction de ln M (Figure IV.11, a), le comportement du polymère obtenu par photopolymérisation n'est pas linéaire. La viscosité oscille entre celle du PLA linéaire et celle du PLA cyclique. Ceci laisse penser à la présence de plusieurs populations dans l'échantillon : une population linéaire en dessous de ln M = 9,52 soit M = 13 630 $g.mol^{-1}$, et une population macrocyclique au-dessus. En comparant, la viscosité à ln M = 10,06, $\frac{[\eta]_{rouge}}{[\eta]_{bleue}} = 0{,}71$ (couleurs de la Figure IV.11), ce ratio est très proche du ratio théorique de 0,667 entre la viscosité d'un polymère linéaire et celle d'un polymère macrocyclique.[19] La population linéaire peut raisonnablement être expliquée par un amorçage avec de l'eau résiduelle au vu de la très forte hygroscopicité du NHC photolatent.

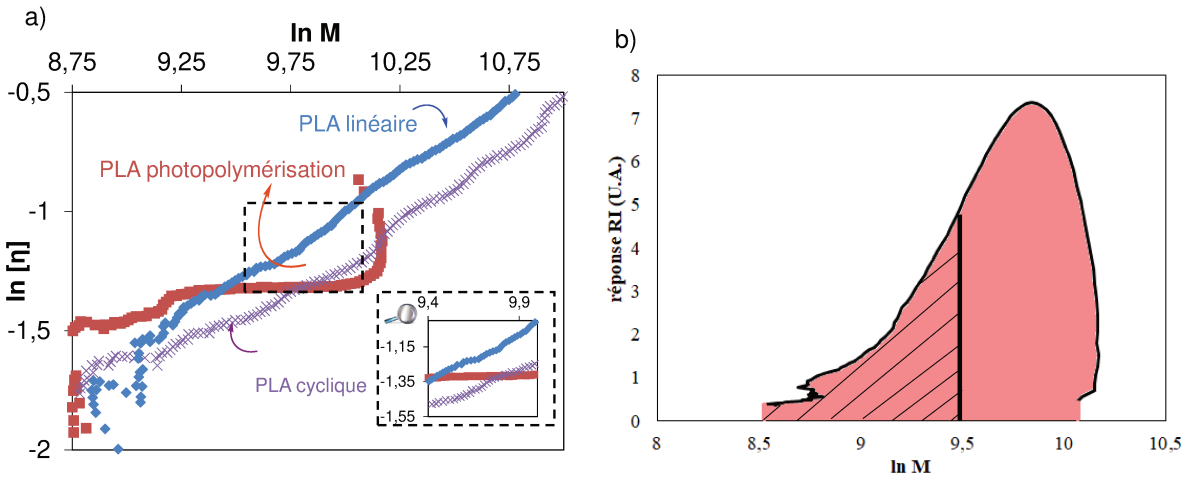



*Figure IV.11. Analyses pour le polymère non précipité obtenu lors de la photopolymérisation [L-LA]/[IMesH⁺.keto⁻] = 100/1 a) par viscosimétrie (analyse SEC THF, calibration universelle) et comparaison des tracés de Mark-Houwink à des polymères de référence (tableau précédent) b) Réponse RI lors de l'analyse SEC*

De plus, une expérience de phosphitylation de cet échantillon (principe détaillé dans le chapitre II paragraphe 5.3.3) vient confirmer un amorçage des chaînes par l'eau en proportion importante (*Tableau IV.6*). En effet, le rapport expérimental [-COOH]/[cyclohexanol] est très supérieur (× 10) à celui attendu $n_{polymère}/n_{cyclohexanol}$. Ceci va dans le sens de l'obtention de nombreuses chaînes PLA de faibles masses molaires (plus faibles que la masse obtenue en SEC) amorcées par de l'eau. La quantification est impossible par cette méthode.

*Tableau IV.6. Résultats du test de phosphitylation pour le polymère obtenu pour la photopolymérisation [L-LA]/[IMesH$^+$.keto$^-$] = 100/1. Rapports molaires entre les adduits formés par les bouts de chaîne et le cyclohexanol après réaction entre les échantillons et le 2-chloro-4,4,5,5-tétramethyldioxaphospholane en présence de cylohexanol*

| **Rapport théorique $n_{poly}$/ $n_{cyclohexanol}$ [a]** | **Rapport expérimental [-CH(CH$_3$)OH]/ [cyclohexanol][b]** | **Rapport expérimental [-COOH]/ [cyclohexanol][b]** | **%$_{mol}$ chaîne amorcée par l'eau (%) [c]** |
|---|---|---|---|
| 0,0774 | 0,74 | 0,69 | 93 |

[a] $n_{poly} = \frac{m\ polymère}{Mn,\mathrm{SEC}}$; [b] Trouvé en RMN $^{31}$P , [c] $= \frac{\frac{I\,[-COOH]}{I[cyclohexanol}}{\frac{I\,[-CHCH_3OH]}{I\,[cyclohexanol}} \times 100$.

Le tracé ln [η]= f (ln M) (Figure IV.11, a) ne nous renseigne pas sur le nombre de chaînes de chaque tranche de la distribution car le détecteur viscosimétrique n'est pas sensible à la concentration. Par contre, en étudiant la réponse du détecteur RI au cours de l'analyse SEC (Figure IV.11, b) le pourcentage massique des chaînes polymères ayant une masse inférieure à ln M = 9,52 (limite entre les populations linéaires et cycliques) peut être déterminé. Les aires sont obtenues par la méthode des trapèzes. Le rapport de l'aire hachurée sur l'aire totale (en rouge) représente 35 % massique.

En analysant, le polymère obtenu lors de la photopolymérisation par spectrométrie MALDI-TOF en mode linéaire (Figure IV.12), une seule population est visible entre 10 500 et 18 000 m/z avec une masse au pic d'environ 13 500 m/z. **Ainsi la population trouvée en MALDI-TOF ms est la même que celle analysée en SEC.** Le mode linéaire a ici été choisi car notre polymère a une masse molaire > 10 000 g.mol$^{-1}$ en SEC et en mode réflectron, seules des masses molaires < 2 000 g.mol$^{-1}$ (correspondant à des macrocycles de PLA) étaient détectées. Des masses moyennes sont ainsi détectées et non plus des massifs isotopiques, diminuant légèrement la précision de l'analyse. La population visible en MALDI-TOF a des masses moyennes au pic correspondants parfaitement à une population de polymères cycliques $[(C_3H_4O_2)_nNa]^+$. Les chaînes amorcées par de l'eau ne sont pas visibles dans cette gamme, et doivent correspondre aux chaînes de faible masse molaire détectées en mode réflectron (la

cyclisation *in situ* lors de l'analyse MALDI-TOF des PLAs amorcées par de l'eau a été démontrée dans le chapitre II).

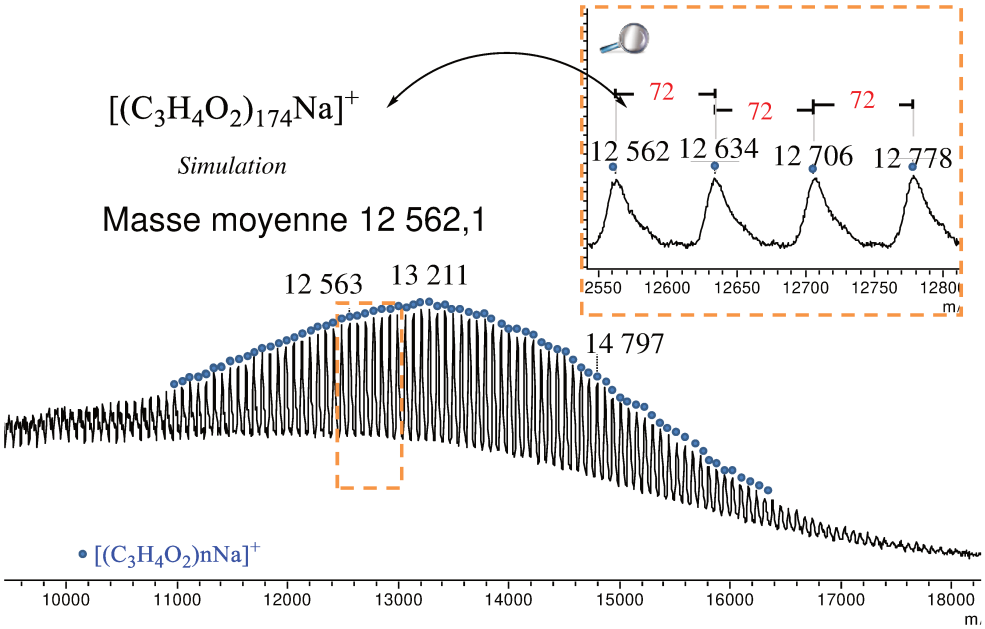



*Figure IV.12. Spectre MALDI-TOF ms en mode linéaire pour le polymère non précipité obtenu lors de la photopolymérisation [L-LA]/[IMesH⁺.keto⁻] = 100/1. Population attribuée à $[(C_3H_4O_2)_nNa]^+$Masse moyenne calculée par le logiciel Isopro3.*

**On peut ainsi conclure que le polymère formé lors de la photopolymérisation du L-LA avec IMesH⁺.keto⁻ en absence d'alcool est majoritairement (65 % massique) un polymère macrocyclique (plus des chaînes linéaires amorcées par l'eau), mettant bien en évidence la formation *in situ* du NHC. En effet, d'après la littérature, parmi les composés susceptibles d'être présents dans notre milieu réactionnel, le NHC est le seul composé capable de former des macrocycles.**

### *3.4.3. Comparaison avec une expérience de référence avec IMes.CO₂ en absence d'alcool*

De façon similaire à la partie en présence d'alcool, nous avons mené une expérience de référence avec IMes.$CO_2$ sans alcool. Comme pour les autres polymérisations présentées ci-dessus, nous nous sommes intéressés à la cinétique de polymérisation, aux masses molaires et à la dispersité des polymères formés et au nombre de centre actif dans le milieu au cours du temps (Figure IV.13).

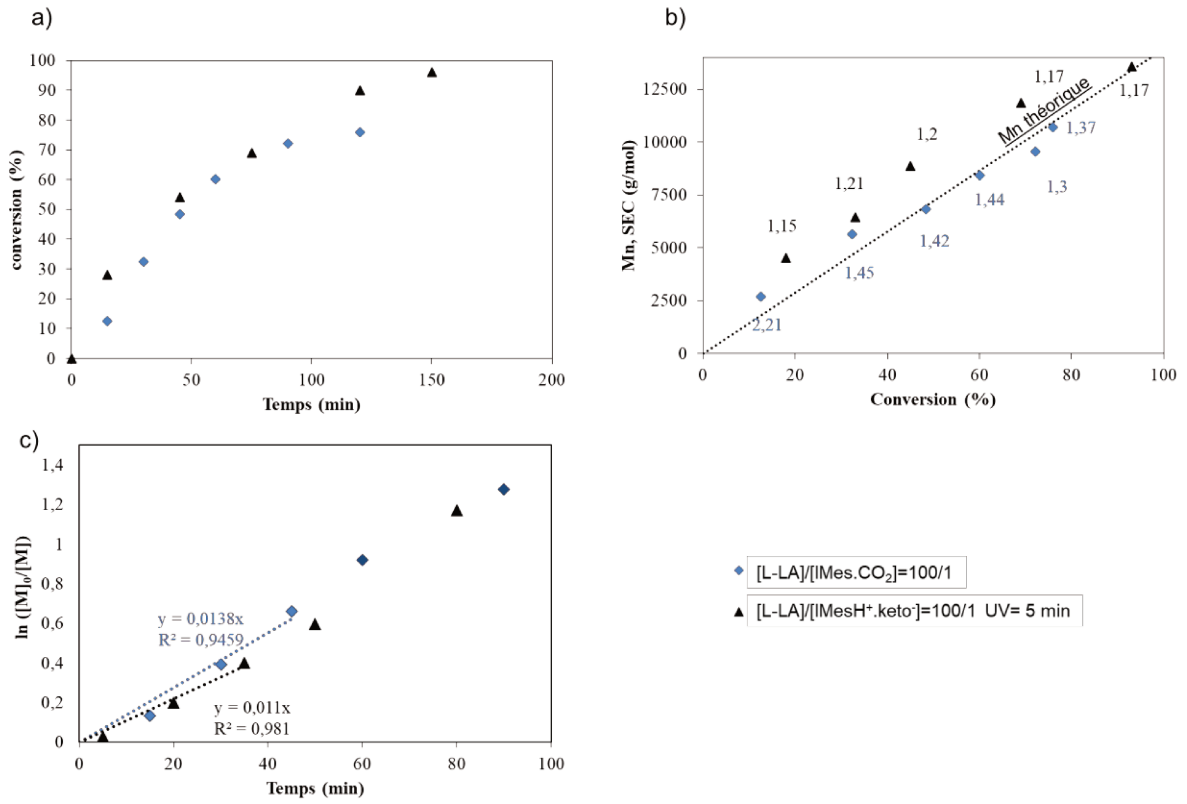



*Figure IV.13. Comparaison de la polymérisation de L-LA avec IMes.$CO_2$ pur [L-LA]/[ IMes.$CO_2$]= 100/1 avec la photopolymérisation [L-LA]/[ IMesH$^+$.keto$^-$] = 100/1. Irradiation à 365 nm pendant 5 min a) Cinétique des polymérisations ($t_0$ mélange réactionnel au début de l'irradiation) b) Evolution des masses molaires obtenues en SEC (THF, calibration universelle) comparées aux masses molaires théoriques; dispersités données en étiquette. c) Courbes semi–logarithmique de la conversion du monomère en fonction du temps*

L'expérience de référence avec l'adduit IMes.$CO_2$ montre une cinétique de polymérisation très similaire à celle de la photopolymérisation. Pour cette expérience, nous nous rendons également compte que le nombre de centres actifs semble augmenter au fur et à mesure du temps, signe de la libération progressive de IMes à partir de IMes.$CO_2$. Les constantes de réaction apparentes initiales (Figure IV.13, c) entre la photopolymérisation et l'expérience avec IMes.$CO_2$ pur sont très proches (0,014 min$^{-1}$ contre 0,011 min$^{-1}$) : confirmant le rôle clé de IMes.$CO_2$ lors des photopolymérisations (IMes.$CO_2$ est formé *in situ* durant la photopolymérisation et il constitue un réservoir d'IMes). Logiquement 5 min d'irradiation de IMesH$^+$.keto$^-$ ne conduisent pas à la formation d'un équivalent de IMes.$CO_2$ (voir paragraphe 3.1). Ainsi la similitude des cinétiques démontre que cette polymérisation est limitée par l'étape d'amorçage nucléophile de IMes sur le L-LA qui est très lente. Les masses molaires obtenues sont très proches de celles attendues.

### 3.5. *Latence du système*

La latence des photopolymérisations en absence d'irradiation a été vérifiée pour chaque expérience présentée dans ce paragraphe. En particulier, le milieu réactionnel a été préparé dans un tube Schlenk en verre inactinique (bloquant les irradiations UV) avant d'être en partie transféré dans un tube Schlenk en borosilicate qui lui, sera soumis aux irradiations UV. La conversion en monomère a été mesurée 24 h après la préparation du milieu par RMN $^1$H. La latence est totale pour toutes les expériences conduites dans le dichlorométhane ou dans le THF, que cela soit en présence ou en absence d'alcool.

### 3.6. *Rôle du contre-anion*

**Comme décrit dans le chapitre II, le contre-anion seul keto$^-$ (accompagné d'un cation spectateur comme K$^+$) peut participer à la polymérisation. Ainsi, en utilisant keto$^-$.K$^+$, nous avions montré qu'à 254 nm, le carbanion issu de la photodécarboxylation du kétoprofènate amorce la polymérisation du lactide (Schéma IV.5, a).** Cette expérience a été répétée à 365 nm, avec une irradiation de 5 min. Une conversion faible de 12 % a été obtenue après 5h05 de polymérisation, comparable au 14 % de conversion obtenus pour la photopolymérisation à 254 nm dans le même temps (chapitre II). Comme pour l'expérience à 254 nm, le spectre MALDI-TOF (disponible en annexe Figure A.IV.13) de cet échantillon révèle deux populations de chaînes qui sont attribuées à des chaînes amorcées par le carbanion issu de la décarboxylation de keto$^-$ ($C_{15}H_{13}O$) formant soit l'adduit sodium $[C_{15}H_{13}O(C_3H_4O_2)_nHNa]^+$ soit l'adduit potassium $[C_{15}H_{13}O(C_3H_4O_2)_nHK]^+$ (de manière similaire à l'irradiation à 254 nm à l'expérience à 254 nm détaillée dans le chapitre II).

On peut également imaginer qu'en présence de butanol, ce carbanion va déprotoner l'alcool pour former un alcoolate (Schéma IV.5, b). Ce dernier va alors pouvoir amorcer la ROP du L-LA par voie anionique en absence de catalyseur.

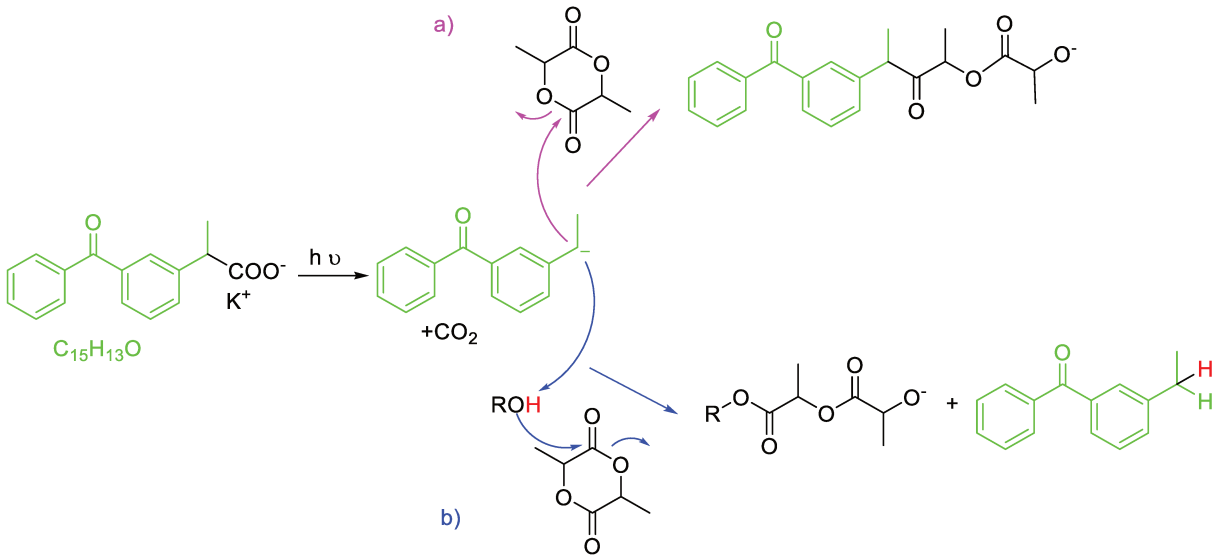



*Schéma IV.5. Différents amorçages possibles par le produit de photodécarboxylation du kétoprofène a) sans alcool b) en présence d'alcool*

**Plusieurs expériences de photopolymérisation ont ainsi été menées en présence de [L-LA]/[keto⁻.K⁺]/[BuOH] = 100/1/x avec x valant soit 1, 1,25 ou 3,95. Les cinétiques de ces polymérisations (Figure IV.14) révèlent que plus la proportion d'alcool est élevée plus la cinétique est rapide.**

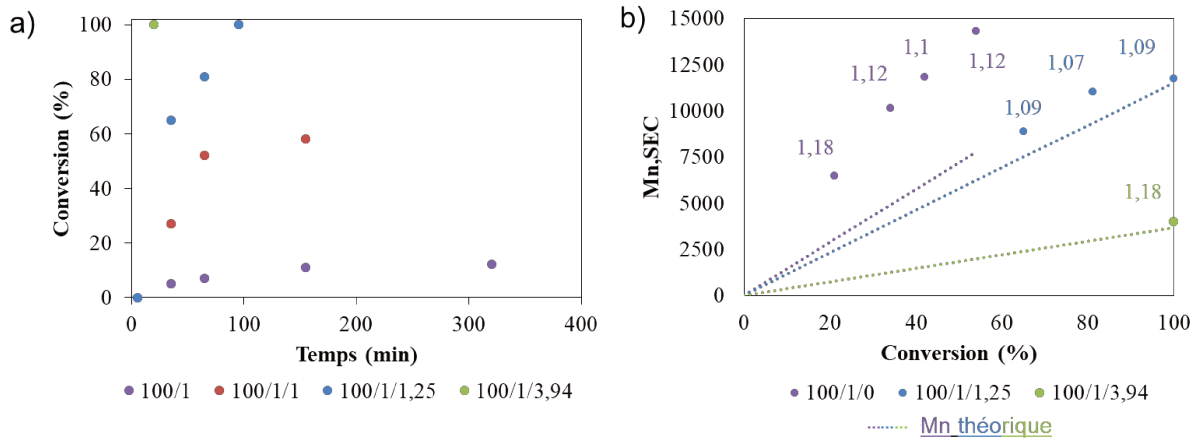



*Figure IV.14. Influence de la quantité d'alcool sur la photopolymérisation de [L-LA]/[keto-.K+]/[BuOH]. Irradiation pendant 5 min à λ = 365 nm. [L-LA] = 1,5 mol.L⁻¹ a) Cinétique des polymérisations ($t_0$ début de l'irradiation) b) Evolution des masses molaires obtenues en SEC (THF, calibration universelle) en fonction de la conversion comparées au $M_{n,théo}$ (L-LA]/[BuOH] × conv. × $M_{L-LA}$ ou [L-LA]/[keto⁻.K⁺] × conv. × $M_{L-LA}$); dispersités données en étiquette.*

Nous proposons que la photodécarboxylation du ketoprofène est en fait un équilibre[20] entre le carbanion plus le $CO_2$ (Schéma IV.6) et le kétoprofènate. La littérature sur la photodécarboxylation des contre-anions carboxylates ne fait pas mention de cet équilibre mais

les études sont effectuées dans des solvants protiques (l'eau ou des alcools).[21,22] Le carbanion réagit alors immédiatement avec l'eau ne permettant pas de l'observer. L'augmentation de [ROH] permet de déplacer l'équilibre 1 (Schéma IV.6). La dépendance de la cinétique de la polymérisation lors de l'augmentation de [BuOH] nous informe que le keto$^-$.K$^+$ ne déprotone pas 1 éq. de butanol ([RO$^-$.K$^+$] < [keto$^-$.K$^+$]). Sinon, la cinétique ne pourrait pas augmenter (v = *k*p[L-LA][RO$^-$K$^+$]) lors de l'ajout de butanol.

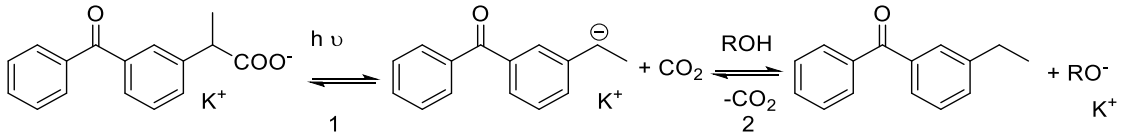



*Schéma IV.6. Génération de RO$^-$.K$^+$ amorceur de la polymérisation anionique par le système keto$^-$.K$^+$*

Ainsi 20 min (comprenant les 5 min d'irradiation) sont suffisantes pour obtenir 100 % de conversion pour 3,95 éq. d'alcool versus keto$^-$.K$^+$, contre une faible conversion de 27 % après 35 min pour 1 éq. d'alcool versus keto$^-$.K$^+$.

Les polymères obtenus en absence d'alcool présentent des masses molaires supérieures à celle attendues si 100 % de keto$^-$ présent initialement avait amorcé une chaîne. Nous savons que l'efficacité d'amorçage est de seulement 52 % (Figure IV.14, b en violet).

Au contraire en présence d'alcool, les masses obtenues sont plus proches de celle attendues en particulier lorsque [ROH] > [keto$^-$.K$^+$] (Figure IV.14, b en bleu et vert). Ainsi, le polymère obtenu avec le rapport [L-LA]/[keto$^-$.K$^+$]/[BuOH] = 100/1/3,94 après 20 min de réaction (échantillon quenché avec 3 éq. d'acide benzoïque, non précipité) a été analysé par SEC. Il présente une masse molaire $M_{n,SEC}$ = 4 000 g.mol$^{-1}$ ($Đ$ = 1,18), proche de celle théorique $M_{n,théo}$ = 3 700 g.mol$^{-1}$ ([L-LA]/[BuOH] × conv. × $M_{L\text{-}LA}$). Pour vérifier si l'alcool est bien incorporé en bout de chaîne, une analyse MALDI-TOF ms a été effectuée et est présentée en Figure IV.15.

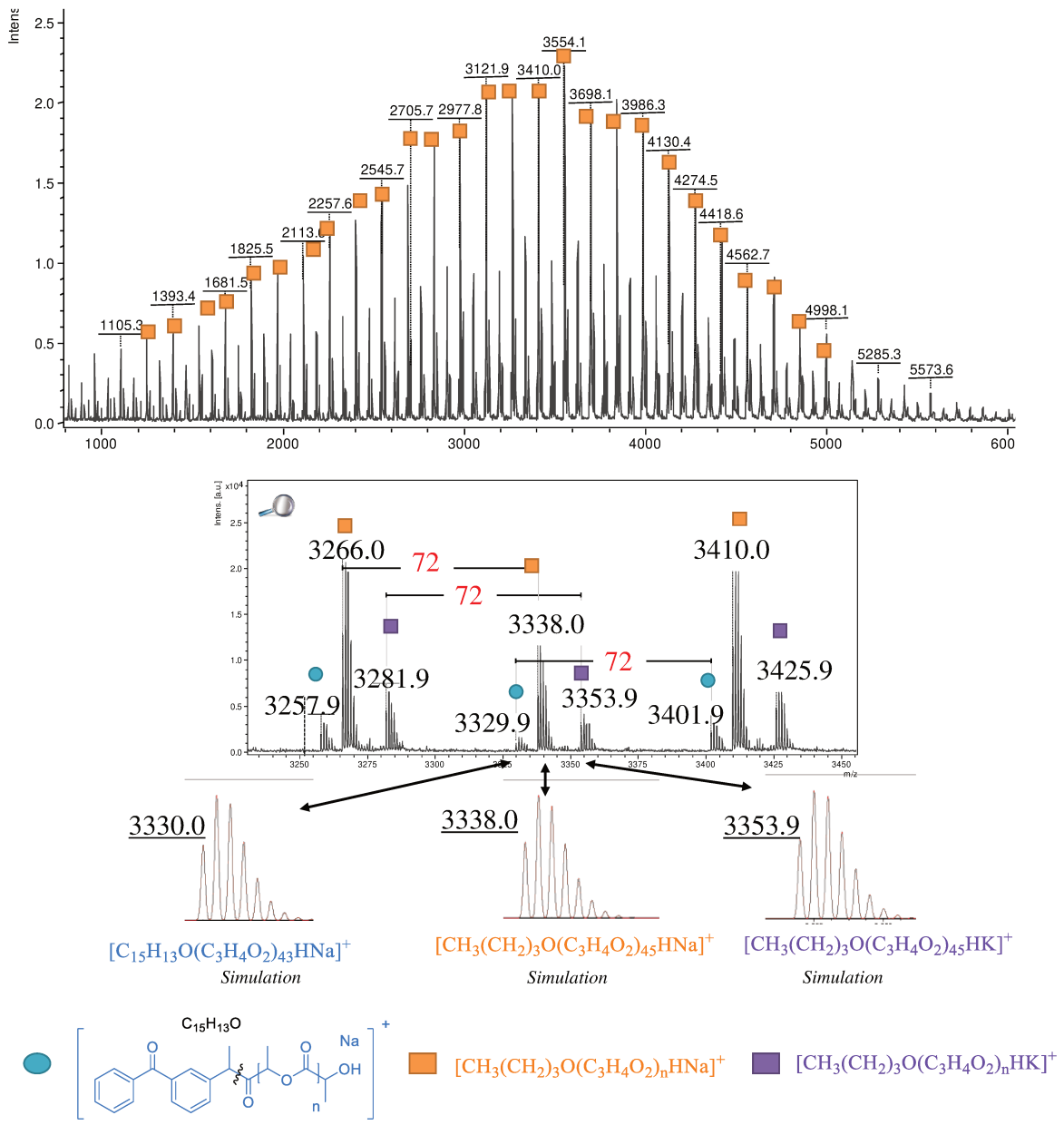



*Figure IV.15. Spectre MALDI-TOF en mode réflectron du polymère obtenu à 100 % de conversion pour la photopolymérisation avec [L-LA]/[keto$^-$.K$^+$]/BuOH=100/1/3,94 ($M_{n,SEC}$ = 4 000 g.mol$^{-1}$, $M_{n,théo}$ = 3 700 g.mol$^{-1}$. 3 populations visibles. Simulations isotopiques par le logiciel Isopro3. Présence de réactions de transestérification*

Le spectre MALDI-TOF ms de cet échantillon révèle trois populations de chaînes entre 1 400 et 5 000 m/z et ayant une masse moyenne de 3 400 m/z, en accord avec la masse obtenue en SEC. Les deux populations majoritaires correspondent à des chaînes PLAs avec l'alcool en bout de chaîne (adduits sodium ou potassium). Une troisième population, minoritaire, a été attribuée aux chaînes amorcées par le carbanion, comme dans le cas de la photopolymérisation conduite sans alcool. Ainsi, malgré une quantité inférieure de keto$^-$.K$^+$ et donc $n_{carbanion} < n_{alcool}$, les chaînes sont amorcées par l'intégralité de l'alcool permettant ainsi d'obtenir des masses en

accord avec $\frac{[L-LA]}{[BuOH]} \times conv \times M_{L\text{-}LA}$. Le cation $K^+$ est un métal de la famille des alcalins et ne peut pas mener à un mécanisme de coordination insertion lors de la ROP (voir chapitre I).[23,24] Un échange entre des chaînes coordinées et des chaînes dormantes n'est donc pas possible (Schéma IV.7, a).[25] Nous supposons ainsi qu'un échange de proton entre des chaînes en croissance et les chaînes dormantes a lieu (Schéma IV.7, b), comme rapporté pour la ROP des époxys en présence de métaux alcalins, selon un mécanisme de polymérisation anionique pur.[26]

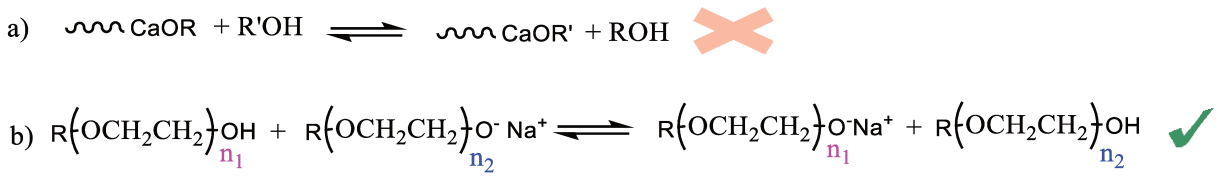



*Schéma IV.7. Equilibre de chaînes en croissance/chaînes dormantes lors d'un mécanisme par /a) coordination insertion (ROP esters)[25] b) mécanisme anionique pur (ROP des époxys)[26]*

**Ainsi keto$^-$.K$^+$/BuOH semble être un système intéressant pour déclencher la polymérisation du L-LA sous irradiation UV, que cela soit d'un point de vue cinétique (plus rapide que keto$^-$.K$^+$ seul) ou en terme de contrôle des masses molaires. Il permet en effet l'obtention de PLA avec des masses molaires ajustables en fonction de la quantité d'alcool tout en obtenant des dispersités faibles (< 1,20).** Nous allons nous intéresser dans le paragraphe suivant à la comparaison des systèmes keto$^-$.K$^+$ et IMesH$^+$.keto$^-$ en présence d'alcool.

### 3.7. *Comparaison des efficacités des systèmes keto$^-$.K$^+$ et IMesH$^+$.keto$^-$ en présence d'alcool*

Sur une même figure sont compilées des données présentées précédemment afin de faciliter la comparaison entre deux photopolymérisations de référence [L-LA]/[X$^+$.keto$^-$]/[BuOH] = 100/1/1,22 avec X$^+$ = IMesH$^+$ ou K$^+$(Figure IV.16).

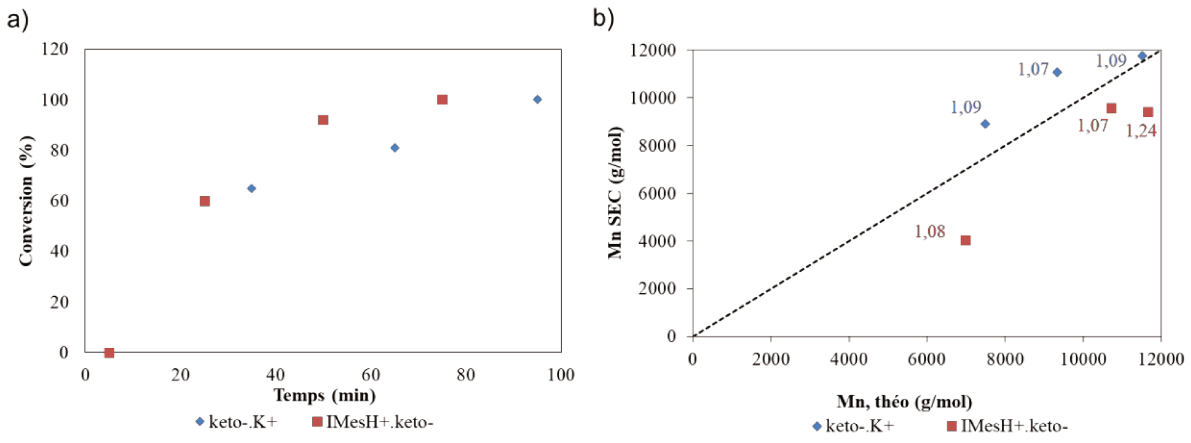



*Figure IV.16. Comparaison des a) cinétiques et b) des polymères obtenus (masses molaires et dispersité) pour des photopolymérisations avec de [L-LA]/[X⁺.keto⁻]/[BuOH]=100/1/1,22. Avec X⁺ : en rouge IMesH⁺ et en bleu K⁺. Irradiation 5 min à λ = 365 nm. $CH_2Cl_2$*

**Cette comparaison indique que l'utilisation de IMesH⁺.keto⁻ ne présente pas d'avantage par rapport à keto⁻.K⁺ en présence d'alcool. En effet, les cinétiques ne sont pas plus rapides en présence de IMesH⁺.keto⁻ (à cause de la formation de IMes.$CO_2$) et les polymères ne sont pas mieux contrôlés (ni en taille, ni en dispersité). De plus, keto⁻.K⁺ est beaucoup moins couteux que IMesH⁺.keto⁻.**

## 3.8. *Conclusion*

Le système IMesH⁺.keto⁻ s'est ainsi montré efficace pour déclencher la ROP du lactide après une irradiation à 365 nm, par la formation de l'adduit IMes.$CO_2$ en équilibre avec une faible quantité du NHC (IMes) en tant que catalyseur.

De manière non intuitive, nous avons déterminé que le temps d'irradiation le plus adapté entre 5 et 10 min pour la photopolymérisation du lactide est de 5 min, malgré que la totalité de IMesH⁺.keto⁻ ne soit pas dégradée dans ce laps de temps. En effet, si l'irradiation est poursuivie plus longtemps, une réaction secondaire d'oxydoréduction de IMes avec l'état triplet de la 3-éthylbenzophénone consomme le NHC formé.

Les photopolymérisations conduites dans le dichlorométhane sont beaucoup plus rapides que celles réalisées dans le THF.

Dans le $CH_2Cl_2$, des polymères linéaires avec des masses variant linéairement avec le rapport [L-LA]/[BuOH] ont pu être obtenus en moins d'une heure de polymérisation. Il faut tout de même noter que les masses molaires des polymères obtenus sont légèrement plus faibles que les masses attendues, ceci étant un signe d'amorçage par de l'eau résiduelle. L'analyse MALDI-

TOF ms des polymères non purifiés révèle bien la présence de chaînes amorcées avec le butanol, mais également une deuxième population correspondant à l'attaque nucléophile du NHC sur le L-LA. Ceci démontre bien la présence concomitante des deux mécanismes d'amorçage de la ROP en présence des NHCs, comme détaillés en introduction. Ceci prouve également la présence de NHC dans le milieu.

Néanmoins, le contre-anion avec un cation spectateur keto$^-$.K$^+$, en présence d'alcool a également conduit à la formation de polymère de façon contrôlée et vivante : $M_n$ varie linéairement avec la conversion et avec le rapport [L-LA]/[BuOH] et les chaînes ont des dispersités faibles. Nous remarquons tout de même que les chaînes sont mieux contrôlées lorsque [BuOH] > [keto$^-$.K$^+$]. Aucun catalyseur n'est présent dans ce système, la polymérisation procède par un mécanisme anionique pur.

D'autre part, des photopolymérisations avec IMesH$^+$.keto$^-$ en absence d'alcool ont menée à l'obtention de polymères macrocycliques comme nous l'avons démontré par viscosimétrie et analyse MALDI-TOF. La cinétique de cette réaction est très proche d'une expérience de référence effectuée avec l'adduit IMes.$CO_2$, et est bien plus lente qu'en présence de IMes pur.

**En conclusion, en présence d'alcool, le système IMesH$^+$.keto$^-$ n'apporte que peu d'intérêt comparé au système plus simple keto$^-$.K$^+$, à cause de la formation de l'adduit NHC.$CO_2$ (en équilibre avec le NHC) qui ralentit les cinétiques de polymérisation. Au contraire, en absence d'alcool, seule la photopolymérisation du L-LA avec IMesH$^+$.keto$^-$ permet la formation de macrocycles.**

## 4. Etude IPrH$^+$.keto$^-$ et TMC

Comme précisé précédemment, nous allons étudier la photopolymérisation du TMC avec IPrH$^+$.keto$^-$ seulement en absence d'alcool (car en présence d'alcool, aucune déprotonation du cation imidazolium n'est observée à cause du pKa défavorable de IPrH$^+$ par rapport au BuOH).

Une durée de 5 min d'irradiation a été conservée, cependant l'effet du solvant (dichlorométhane ou THF) a été étudié. Nous nous sommes intéressés particulièrement à la latence du système. En effet, comme détaillé dans le paragraphe 2.2, une étape de chauffage est nécessaire pour induire la polymérisation. L'augmentation de température pourrait rendre instable le NHC photolatent en solution, malgré qu'aucune dégradation par ATG n'ait été constatée sur le composé solide avant 200 °C (voir chapitre III).

### 4.1. *Cinétique des photopolymérisations soumises à une irradiation ou non (latence de la réaction)*

Comme précédemment, le milieu réactionnel a été préparé dans de la verrerie inactinique (en plus recouverte d'aluminium) avant qu'une partie seulement ne soit transférée dans un Schlenk en borosilicate. Ainsi la partie nommée « blanc » n'a reçu ni lumière UV ni lumière visible. La conversion a été déterminée par spectroscopie RMN $^1$H. La latence de cette polymérisation s'est révélée plus aléatoire que pour la polymérisation du L-LA avec IMesH$^+$.keto$^-$ étudiée précédemment ; comme il est illustré sur la Figure IV.17.

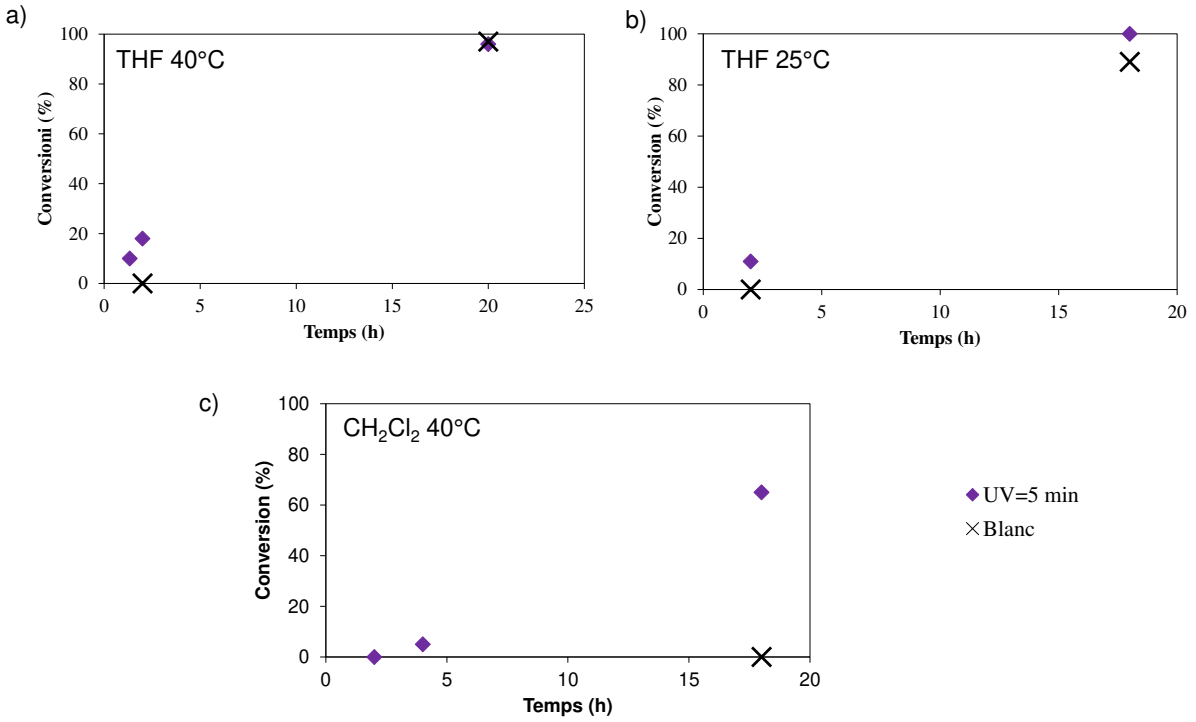



*Figure IV.17. Comparaison des cinétiques de polymérisation pour [TMC]/[IPrH$^+$.keto$^-$] = 100/ 1 dans différents solvants et à différentes températures pour un milieu réactionnel ayant subi une irradiation de 5 min et un milieu gardé dans le noir.*

.

Les polymérisations dans le THF à 40 °C ou même à 25 °C conduisent à une conversion élevée même sans irradiation. Par exemple, à température ambiante (25 °C) après 19 h, 100 % de conversion sont atteints dans le blanc contre 90 % dans le milieu irradié. Ainsi, il est ainsi impossible de discerner l'impact de l'irradiation sur des temps longs. A des temps de réaction plus courts, la photopolymérisation dans le THF atteint 11 % de conversion en 2 h contre 0 % dans le blanc. Cette cinétique de polymérisation dans le THF après irradiation est très lente, ce qui n'est pas favorable pour notre projet (cinétique de « coating » avec des temps de réaction de l'ordre de la seconde à la minute).

L'utilisation du dichlorométhane en tant que solvant, combinée à un léger chauffage (40 °C) du milieu réactionnel permet d'obtenir une latence totale du blanc après 17 h, alors que la photopolymérisation mène à une conversion de 65 % dans le même temps. La polymérisation est détectée dès les première heures, mais les conversions sont faibles : 5 % de conversion après 4 h. Donc ici aussi la cinétique de polymérisation après irradiation est très lente. Cependant, le dichlorométhane semblant plus adapté, nous avons analysé les spectres de RMN $^1$H pour comprendre à quoi est due la polymérisation sans irradiation.

### 4.2. *Analyses des milieux réactionnels non soumis aux irradiations par RMN $^1$H*

La comparaison des spectres de RMN $^1$H dans le THF et le $CH_2Cl_2$ peut nous aider à comprendre à quoi est due la polymérisation du TMC, sans irradiation, avec IPrH$^+$.keto$^-$ dans le THF tandis que la polymérisation n'a pas lieu dans le $CH_2Cl_2$ (Figure IV.18).

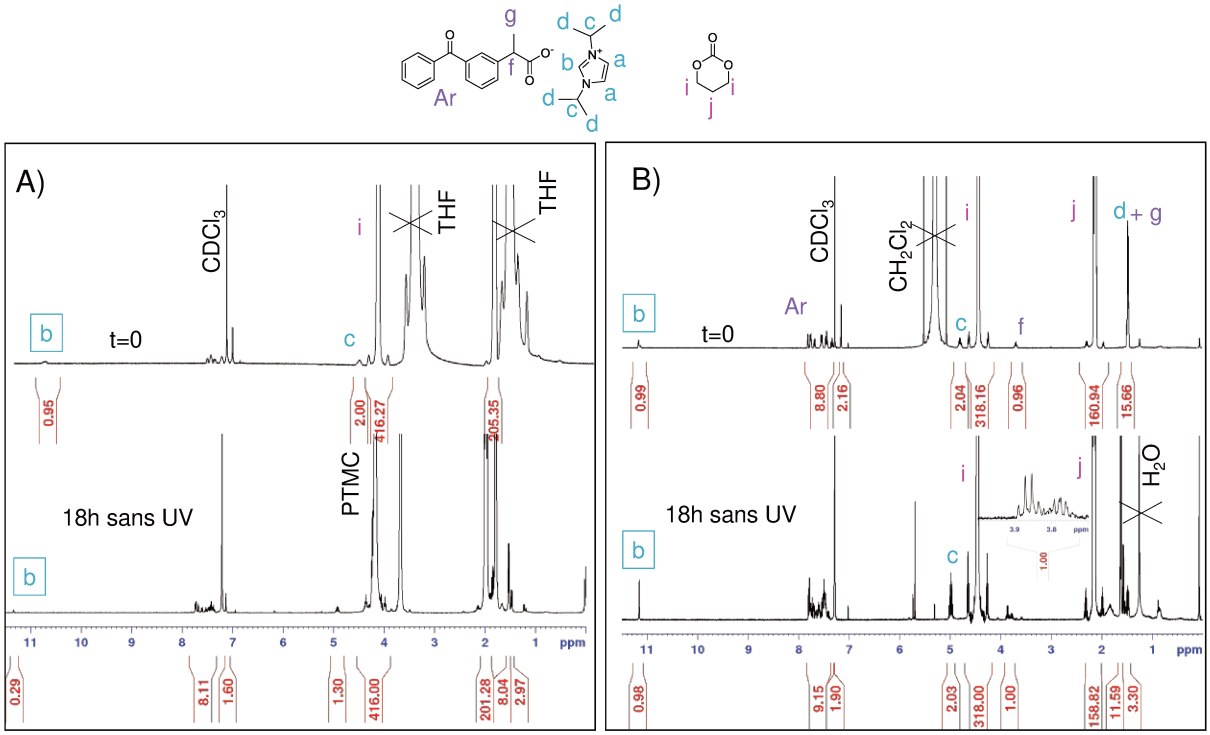



*Figure IV.18. Spectres RMN $^1$H (dans $CDCl_3$) des milieux réactionnels gardés à l'abri de la lumière à t=0 et 18h après. A) THF, 25°C B) $CH_2Cl_2$, 40°C*

Dans le THF, malgré l'absence de certains signaux caractéristiques comme le quadruplet f du kétoprofènate (situé sous le THF), nous observons une diminution de la proportion de sel

d'imidazolium (signal c qui intègre pour 1,30 au lieu de 2) et également une très forte diminution du proton acide de l'imidazolium (signal b, 0,29).

Pour la polymérisation dans $CH_2Cl_2$, aucune diminution du proton acide de l'imidazolium (pic b) n'est observée. En revanche, en s'intéressant aux signaux caractéristiques du keto$^-$ comme par exemple le quadruplet f, nous observons que son intégration diminue et qu'il est remplacé par de nouveaux signaux aux déplacements chimiques similaires entre 3,7 et 3,9 ppm ; ceci est un signe de destruction du keto$^-$.

**Nous pouvons alors supposer que l'absence de réaction dans le dichlorométhane est due à une destruction du contre-anion keto$^-$ (par une réaction avec le solvant, voir paragraphe 5), tandis que la polymérisation en absence d'irradiation dans le THF est due à la libération de IPr à partir du NHC photolatent par l'équilibre acido-basique entre le carboxylate et l'imidazolium décrit sur le Schéma IV.8**.

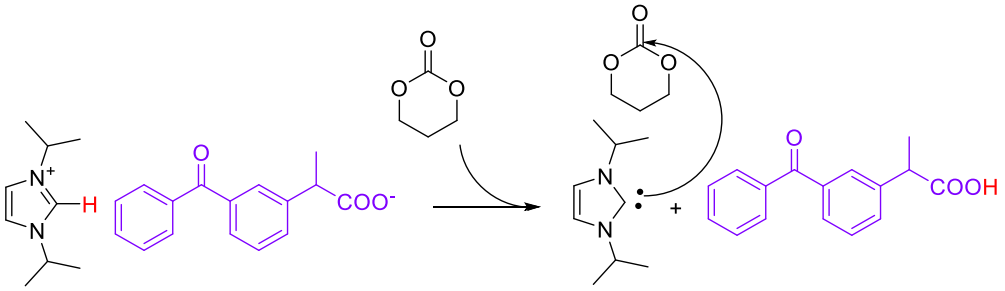



*Schéma IV.8. Equilibre de IPrH$^+$.keto$^-$ avec IPr et le kétoprofène favorisé par la présence de TMC*

Cet équilibre est favorisé par la présence d'espèce réactive avec le NHC (ici l'attaque nucléophile du monomère TMC par le NHC), et il a déjà été mis en évidence dans le chapitre III lors de la mise en contact de IMesH$^+$.keto$^-$ avec le complexe de palladium $[Pd(allyl)Cl]_2$.

Ces observations nous ont mené à étudier la stabilité des systèmes purs en solution dans différents solvants. Cette étude sera détaillée en paragraphe 5.

### 4.3. *Analyse du polymère obtenu par photopolymérisation dans $CH_2Cl_2$*

Le polymère obtenu après 17 h de polymérisation à 40 °C (à la suite des 5 min d'irradiation) quenché (avec $CS_2$) mais non précipité a été analysé par SEC en calibration universelle et nous donne une masse molaire de 9 250 g.mol$^{-1}$ avec une dispersité de 1,32. L'analyse en MALDI-TOF ms en mode réflectron ne nous donne aucun résultat, l'analyse en mode linéaire de l'échantillon en présence de NaI est présentée dans la Figure IV.19.

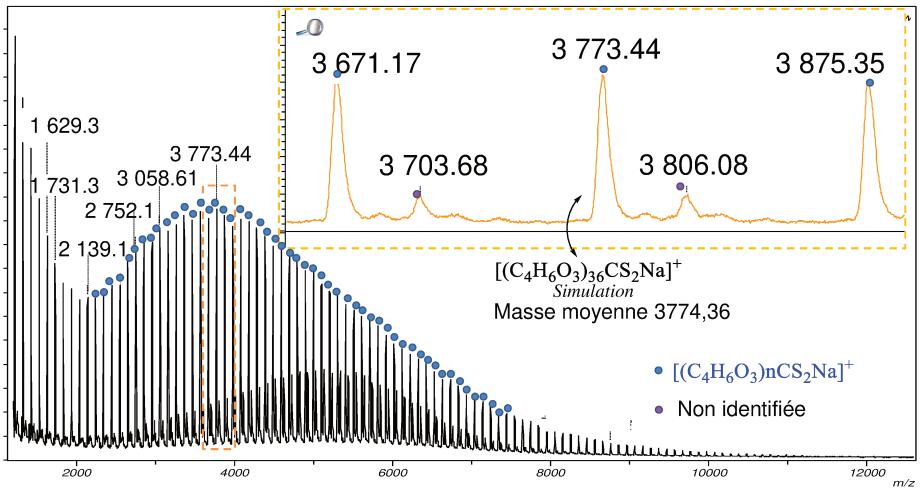



*Figure IV.19. Spectre MALDI-TOF en mode linéaire de l'échantillon (en présence de NaI) obtenu en photopolymérisation [TMC]/[IPrH⁺.keto⁻] = 100/1 après 17 h à 40 °C (non précipité, quenché $CS_2$). Masse moyenne calculée par le logiciel Isopro3.*

Deux populations sont détectées dont une population majoritaire visible de 2 000 m/z à 10 000 m/z. L'interprétation de ce spectre MALDI-TOF n'est pas évidente. En absence de NaI aucune espèce n'est détectée dans cette gamme, nous indiquant que le cation $Na^+$ est nécessaire à l'ionisation. La population majoritaire ne peut correspondre ni à un PTMC macrocyclique $[(C_4H_6O_3)_nNa]^+$, ni à des chaînes PTMC amorcées par IPr $[IPr(C_4H_6O_3)_nHNa]^+$ ou IPr.$CO_2$ $[IPrCO_2(C_4H_6O_3)_nHNa]^+$. Nous avons alors envisagé que la chaîne en croissance de PTMC réagisse avec le $CS_2$ comme les alcoolates pour la synthèse des agents MADIX (Schéma IV.9).

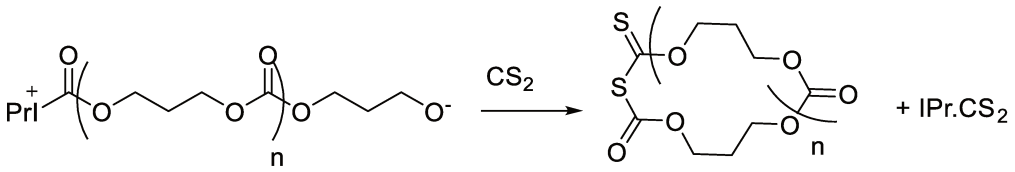



*Schéma IV.9. Insertion de $CS_2$ dans la chaîne zwittérionique de PTMC lors du quenchage avec $CS_2$*

Les masses (m/z) détectées en MALDI sont en relativement bonne cohérence avec la masse nominale de la chaîne $[(C_4H_6O_3)_nCS_2Na]^+$. Le macrocycle pur de PTMC attendu n'est ainsi pas formé mais un macrocycle incorporant $CS_2$ est formé à la place.

## 4.4. *Conclusion*

Ce système nous a permis de mettre en évidence une mauvaise latence de IPrH⁺.keto⁻ en présence de TMC dans le THF même à température ambiante. En effet, après 24 h du PTMC est formé et l'analyse des spectres RMN $^1H$ du milieu réactionnel nous informe de la

déprotonation de l'imidazolium par l'équilibre $NHCH^+/R\text{-}COO^- \Leftrightarrow NHC + R\text{-}COOH$. Au contraire aucune polymérisation n'est détectée sans irradiation dans le dichlorométhane. Mais la cinétique de la photopolymérisation (après 5 min à 365 nm) est très lente (60 % après 17 h à 40 °C). De plus, nous avons rencontré une certaine difficulté à identifier l'architecture de la chaîne PTMC par MALDI-TOF ms. Ainsi, le système TMC/$IPrH^+$.$keto^-$ n'a pas été étudié plus en détail.

## 5. Point sur la stabilité des NHCs photolatents

La stabilité en solution des NHCs photolatents a été évaluée dans différents solvants, par comparaison des spectres RMN $^1$H lors de la mise en solution et 24 h plus tard (tube RMN inactinique gardé dans de l'aluminium). Si aucun changement n'est visible dans les spectres, le composé est considéré stable. (Tableau IV.7)

*Tableau IV.7. Stabilité de différents composés photolatents évaluée par suivi RMN $^1$H pendant 24 h dans différents solvants. C = 0,1 mol.L$^{-1}$ excepté * C = 0,2 mol.L$^{-1}$. Oui correspond à aucun changement dans le spectre RMN $^1$H*

| | **$IPrH^+$.$keto^-$** | **$IMesH^+$.keto** | **Keto$^-$.$K^+$** |
|---|---|---|---|
| THF-$d_8$ | Oui | Oui | |
| ACN-$d_3$ | Oui | | |
| $CD_2Cl_2$ | Non | Non | Oui * |
| $CDCl_3$ | Oui | Oui | Oui |

**Ainsi $IMesH^+$.$keto^-$ et $IPrH^+$.$keto^-$ sont stables dans le THF, l'ACN et le $CHCl_3$ alors qu'ils sont instables dans $CD_2Cl_2$.** Au contraire, keto$^-$.$K^+$ est stable dans ce solvant. La présence de l'imidazolium est donc nécessaire pour la destruction du contre-anion.

La ou les réaction(s) de dégradation n'ont pas pu être identifiées, mais implique(nt) forcément le dichlorométhane, le NHC (sûrement en petite quantité en tant que catalyseur) et le kétoprofènate. Les spectres de suivi par spectroscopie RMN $^1$H dans le dichlorométhane sont disponibles en annexe (Figure A.IV.14) et montrent la présence de plusieurs espèces kétoprofène (plusieurs massifs pour f intégrant au total pour 1) après 24 h. **Une ou des réactions de substitution nucléophile sur le dichlorométhane sont sûrement en cause.** Il faut noter que la stabilité du NHC photolatent dans le chloroforme n'est pas contradictoire avec

son instabilité dans le dichlorométhane. En effet, $CHCl_3$ est plus stable que $CH_2Cl_2$ vis-à-vis des attaques nucléophiles.[27,28]

## 6. Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier deux systèmes de photopolymérisaton : IMesH$^+$.keto$^-$/L-LA et IPrH$^+$.keto$^-$/TMC.

Le système **IMesH$^+$.keto$^-$/L-LA** peut être employé **en présence ou en absence d'alcool**. Des conditions optimales ont été trouvées (**5 min d'irradiation à 365 nm, solvant $CH_2Cl_2$**) et ont permis d'obtenir une **polymérisation vivante** (conservation du nombre de centres actifs) et **contrôlée** (masses molaires contrôlées et faibles dispersités < 1,3). L'augmentation de la quantité d'alcool par rapport à IMesH$^+$.keto$^-$ accélère la réaction (de quelques heures à quelques minutes en passant de 1 éq. à 3,5 éq.) par un déplacement de l'équilibre de IMes.$CO_2$ vers IMes libre, successif à la consommation de IMes par son interaction avec ROH. Elle améliore également le contrôle sur les masses molaires en évitant l'amorçage compétitif par de l'eau résiduelle.

De manière intéressante (même si cela n'était pas la motivation de ce travail de thèse), l'utilisation de **keto$^-$.K$^+$** en photopolymérisation du L-LA dans le dichlorométhane en présence d'alcool conduit à des **résultats très similaires à ceux obtenus avec IMesH$^+$.keto$^-$** (masses contrôlées par [M]/[alcool], dispersités faibles < 1,20, et cinétique de photopolymérisation similaire du L-LA). La polymérisation procède alors par un mécanisme anionique pur avec la déprotonation du butanol par le carbanion photogénéré. L'intérêt pour le système à base du NHC, qui s'avère plus complexe et plus onéreux est donc réduit. En revanche, le système keto$^-$.K$^+$ n'est pas capable de former des PLAs macrocycliques, contrairement au système IMesH$^+$.keto$^-$ en absence d'alcool. Le système photolatent à base de NHC reste donc avantageux si une architecture cyclique est souhaitée.

Le système **IPrH$^+$.keto$^-$/TMC** ne peut être étudié qu'**en absence d'alcool** (à cause du pKa trop élevé de IPrH$^+$ par rapport au BuOH). Des **problèmes de stabilité/polymérisation** ont été identifiés lorsque la polymérisation est menée dans le THF. En effet, après 24 h, la conversion en TMC dans le milieu non irradié est similaire à celle dans le milieu irradié. Aucune polymérisation n'est détectée dans le dichlorométhane en absence d'irradiation, mais notre essai de photopolymérisation a conduit à une polymérisation très lente (69 % après 19 h). Cette **cinétique très lente** est attribuée à la faible libération de IPr à partir de IPr.$CO_2$ (dans les

conditions de la photopolymérisation : en absence d'alcool). De plus, l'architecture du PTMC formé est incertaine. L'analyse MALDI-TOF ms de l'échantillon semble en accord avec l'insertion de $CS_2$ (utilisé lors du quenchage) dans un macrocycle de PTMC : $(C_4H_6O_3)_nCS_2$.

Nous avons également mis en évidence **l'instabilité de IMesH$^+$.keto$^-$ et IPrH$^+$.keto$^-$dans le dichlorométhane** qui est le solvant utilisé en polymérisation. Les tests de photolatence peuvent ainsi être faussés et révèlent seulement une absence de réaction en absence d'irradiation. Aucune manipulation n'a été conduite afin de savoir si le milieu pouvait être préparé en avance avant d'être soumis à l'irradiation. Au vue de la mauvaise stabilité des NHCs photolatents dans le dichlorométhane, conduisant à leur dégradation nous pouvons douter que cela soit possible. Ainsi, en perspectives, il serait intéressant d'explorer les photopolymérisations dans le chloroforme pour voir l'impact sur les résultats. Dans notre étude, la comparaison du blanc de chaque expérience avec le milieu irradié assure que la polymérisation est bien due à la libération de NHC lors de l'irradiation.

En raison de la difficulté de manipulation pour obtenir les NHCs photolatents secs, et des résultats très mitigés pour les deux systèmes étudiés à base de NHC (IMesH$^+$.keto$^-$/L-LA et IPrH$^+$.keto$^-$/TMC) (cinétique lente de photopolymérisation : entre 20 min et 2 h pour L-LA et > 17 h pour le TMC), le chapitre V se concentrera sur l'utilisation de la photobase TBDH$^+$.keto$^-$ qui a permis d'obtenir des cinétiques bien plus rapides (< 5 min pour le L-LA) (cf. chapitre II).

# 7. Bibliographie


1 G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3046–3056.

2 S. Naumann, F. G. Schmidt, W. Frey and M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 4172–4181.

3 E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder and A. C. O'Donoghue, *Chem Commun*, 2011, **47**, 1559–1561.

4 A. M. Magill, K. J. Cavell and B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8717–8724.

5 International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Equilibrium Data, E. P. Serjeant, B. Dempsey, International Union of Pure and Applied Chemistry and Commission on Electrochemical Data, *Ionisation constants of organic acids in aqueous solution*, Pergamon Press, Oxford; New York, 1979.

6 E. V. Anslyn and D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, 2006.

7 E. Brulé, V. Guérineau, P. Vermaut, F. Prima, J. Balogh, L. Maron, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan D. Brus, A.-P. Hyvärinen, V. Ždímal and C. M. Thomas, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 2414–2423.

8 M. Fèvre, J. Vignolle and D. Taton, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 1995–2003.

9 L. van der Mee, F. Helmich, R. de Bruijn, J. A. J. M. Vekemans, A. R. A. Palmans and E. W. Meijer, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5021–5027.

10 D. Brus, A.-P. Hyvärinen, V. Ždímal and H. Lihavainen, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 214506.

11 S. Naumann and M. R. Buchmeiser, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 2466–2479.

12 A. Katharina Reitz, Q. Sun, R. Wilhelm and D. Kuckling, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2017, **55**, 820–829.

13 P. Dubois, O. Coulembier and J.-M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, John Wiley & Sons, 2009.

14 D. Rehm and A. Weller, *Isr. J. Chem.*, 1970, **8**, 259–271.

15 J. Pinaud, T. K. H. Trinh, D. Sauvanier, E. Placet, S. Songsee, P. Lacroix-Desmazes, J.-M. Becht, B. Tarablsi, J. Lalevée, L. Pichavant, V. Héroguez and A. Chemtob, *Chem. – Eur. J.*, 2018, **24**, 337–341.

16 W. J. Leigh, D. R. Arnold, R. W. R. Humphreys and P. C. Wong, *Can. J. Chem.*, 1980, **58**, 2537–2549.

17 D. A. Culkin, W. Jeong, S. Csihony, E. D. Gomez, N. P. Balsara, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2627–2630.

18 B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, 2006, **39**, 8574–8583.

19 E. R. Semlyen, Ed., *Cyclic Polymers*, Springer Netherlands, 2nd edn., 2000.

20 R. Kluger, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 2843–2849.

21 C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, S. Sortino, G. Marconi and S. Monti, *Photochem. Photobiol.*, 2000, **72**, 163–171.

22 D. Budac and P. Wan, *J Photochem Photobiol Chem*, 1992, **67**, 135–166.

23 S. K. Sharma, A. Mudhoo and J. H. Clark, *A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis, Degradation and Applications*, Royal Society of Chemistry, 2011.

24 H. R. Kricheldorf and I. Kreiser-Saunders, *Makromol. Chem.*, 1990, **191**, 1057–1066.

25 Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen and J. Feijen, *Macromolecules*, 2001, **34**, 3863–3868.

26 G. G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 4th ed., 2004.

27 M. Bathfield, J. Warnant, C. Gérardin and P. Lacroix-Desmazes, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 1339–1349.

28 T.-T. Wang and Q.-L. Iou, *Chem. Eng. J.*, 2002, **87**, 197–206.

# Chapitre V : Vers la création de films polyesters réticulés entièrement biodégradables

# 1. Introduction

Le but final de ce travail de thèse est d'étudier la formation de films réticulés à base de polyesters à partir d'une formulation liquide. En effet, les matériaux réticulés ont une plus grande résistance thermique, mécanique et chimique que leurs homologues non réticulés. Ils sont très utilisés en tant que revêtements ou adhésifs.

De très nombreuses résines photo-réticulables sont basées sur des polyesters avec majoritairement des bouts de chaînes fonctionnalisés acrylate ou sur des résines polyesters insaturées.[1] Les polyesters acrylates sont obtenus par la réaction de l'acide acrylique sur des bouts de chaîne hydroxyle. Lors de la photopolymérisation, un diluant réactif est généralement nécessaire afin de diluer les oligomères porteurs de fonctions réactives diminuant ainsi la viscosité. Le styrène est le diluant le plus utilisé dans le cas des polyesters insaturés à environ 35 à 50 $\%_m$ de la formulation[2], et des acrylates mono, di ou trifonctionnels sont utilisés dans le cas des résines polyesters acrylates[1]. Or le styrène est un composé organique volatile classé CMR ce qui peut poser problème pour certaines applications (en cas de résidu) et lors de la fabrication (exposition des opérateurs). De plus, les parties poly(styrène) ou poly(acrylate) des matériaux réticulés obtenus ne sont pas biodégradables. Ingénieusement, l'utilisation de monomères comprenant une insaturation (comme par exemple le globalide, une macrolactone) a permis l'obtention de polyesters insaturés sans étape de synthèse supplémentaire. Cette insaturation a été utilisée pour l'obtention de points de réticulation par réaction de chimie thiol-ène photoinduite avec un thiol trifonctionnel.[3] Dans ce cas, du THF est nécessaire comme solvant pour dissoudre le prépolymère et le réseau obtenu est presque entièrement dégradable excepté la partie trithiol.

Nous proposons une nouvelle stratégie, en continuité de ces travaux de thèse, afin d'obtenir des matériaux poly(esters) réticulés par photopolymérisation. **Il s'agit de la photoROP en masse d'esters et carbonates cycliques liquides avec des monomères bifonctionnels (bis-lactone ou bis-carbonate cycliques) en utilisant un photogénérateur de base (Schéma V.1).** Cette stratégie nous permettrait d'obtenir en une seule étape de polymérisation des matériaux réticulés sans l'ajout de solvant (monomères liquides) ne présentant que des liaisons ester ou carbonate ce qui devrait induire une biodégradabilité totale.
L'utilisation de photobases (systèmes photolatents) permet de préparer la formulation et de la mettre en œuvre (par exemple par spin-coating) avant le début de la polymérisation. De plus, la

photopolymérisation ouvre la voie à un contrôle spatio-temporel (2D ou 3D). La photobase TBDH$^+$.keto$^-$ sera utilisée au cours de ce chapitre au vu des bons résultats obtenus pour la ROP en solution (chapitre II) contrairement aux résultats mitigés obtenus avec les NHCs photolatents (chapitre IV).

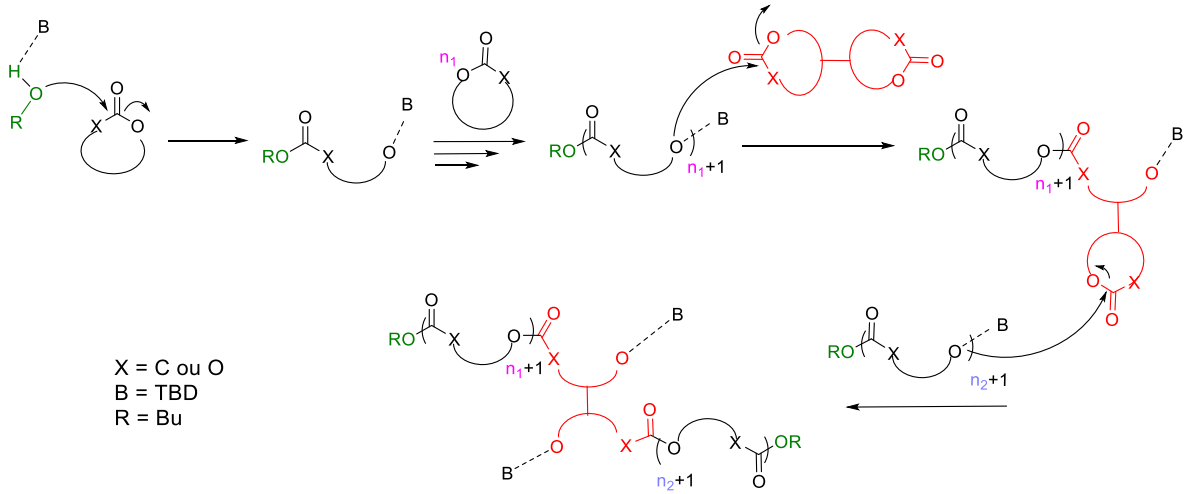



*Schéma V.1. Principe de création d'un nœud de réticulation lors de l'utilisation de monomère bifonctionnel (bicyclique) lors de la ROP*

Cette stratégie de réticulation avec un monomère bifonctionnel en ROP a été pour la première fois rapportée en 1963 dans un brevet américain[4] puis par Pitt *et al.* en 1984[5]. Plus récemment, des travaux de Albertsson[6–8], Hedrick[9], Howdle[10], Qiao[11,12], Gu[13] et Hillmyer[14,15] ont repris cette technique démontrant ainsi son utilité.

Les monomères bifonctionnels utilisés par les différentes équipes sont représentés sur la Figure V.1.

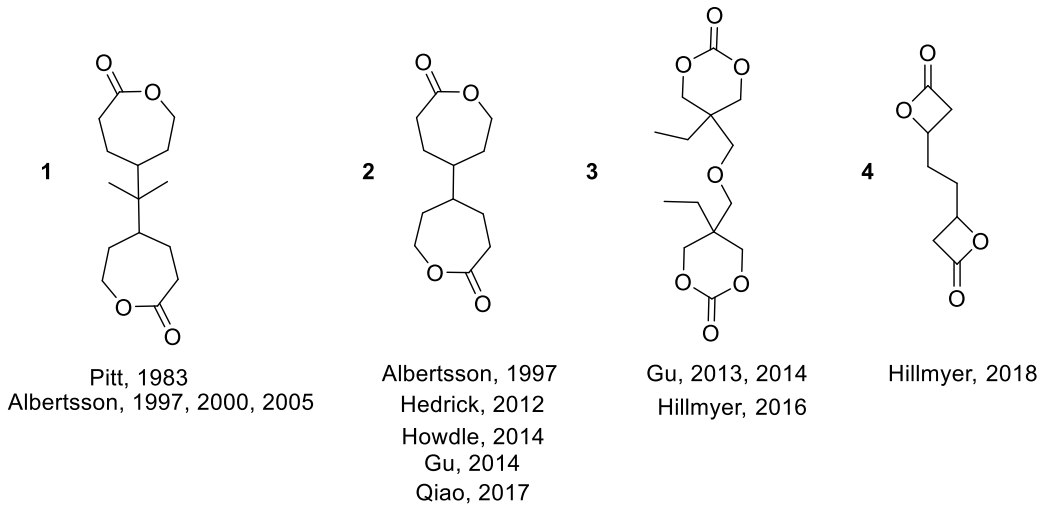



*Figure V.1. Différents bis-lactones ou bis-carbonates utilisés pour la réticulation ou l'obtention de polymères branchés lors de la ROP d'esters ou de carbonates*

La réticulation plus classique des polyesters par réaction de polycondensation (utilisation d'un polyol ou d'un polyacide comme réticulant) a pour inconvénient d'être peu efficace pour des masses molaires supérieures à 5 000 g.mol$^{-1}$ (contrairement à la théorie).[15] Dans un matériau réticulé la densité de réticulation ainsi que les masses molaires entre enchevêtrement (création d'enchevêtrements physiques) sont importantes pour avoir une bonne tenue mécanique et thermique du matériau.[15] La stratégie visée ici, procédant par ROP, ne devrait pas présenter ce désavantage de limitation de masse molaire entre nœuds de réticulation.

Comme pour la ROP classique (sans réticulant), des catalyseurs organométalliques[5–8,10,13] ou organiques[9,11,14,15] ont été utilisés pour conduire cette réticulation.

De nombreux auteurs étudient cette polymérisation en absence d'amorceur protique (ROP amorcée par l'eau résiduelle). Seules les publications les plus récentes[9–11,14,15] s'intéressent au rapport entre la quantité de chaîne primaire et la quantité d'agent réticulant. Or, ce rapport est très important selon la théorie de Flory-Stockmayer car il définit soit l'obtention de polymères branchés soit l'obtention d'un matériau réticulé. En théorie, le point de gel est obtenu lorsque 0,5 unités d'agent de réticulation sont incorporées par chaîne primaire pour 100 % de conversion en monomère, en considérant une réactivité égale des différents monomères et sans cyclisation interne.[10] Différents auteurs rapportent néanmoins la nécessité d'avoir expérimentalement un rapport molaire [agent réticulant]/[amorceur] supérieur à 1 pour l'obtention de matériaux réticulés pour la ROP des esters cycliques.[10,14,15] En particulier, Hillmyer *et al.*[14] ont étudié la variation du taux de gel en fonction de la quantité d'agent de réticulation par rapport au nombre de bout de chaîne hydroxyle. (Figure V.2). Un taux de gel supérieur à 0,9 est obtenu pour un rapport molaire [agent réticulant]/[hydroxyle] = 1 (contre un taux de gel de 0,5 pour un rapport de [agent réticulant]/[hydroxyle] = 0,5). En revanche, augmenter davantage la proportion d'agent réticulant ([agent réticulant]/[hydroxyle] > 1) ne permet pas d'augmenter significativement le taux de gel, voire même le diminue.

**Il apparait donc important que nous utilisions un rapport molaire [réticulant]/[hydroxyle] ≥ 1 dans les expérimentations que nous allons conduire.**

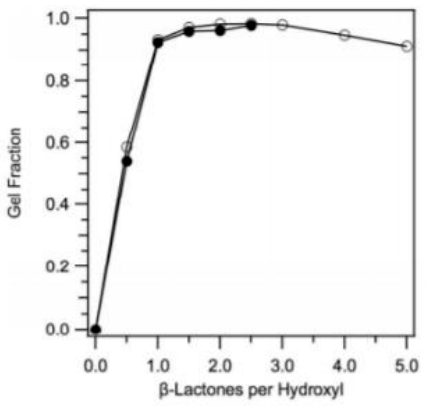



*Figure V.2. Variation du taux de gel pour un polyester (méthyl-PCL) en fonction du rapport de bis-lactone/bout de chaîne hydroxyle.* $n_{agent\ de\ réticulation} \geq n_{chaîne\ primaire}$ *est nécessaire pour avoir un taux de gel > 0,9 (d'après [14])*

Par ailleurs, nous avons choisi de travailler en masse afin d'éviter une étape supplémentaire d'évaporation de solvant mais aussi pour limiter l'emploi de composés organiques volatils. Ainsi les lactones liquides (ε-CL et δ-VL) et les macrolactones (comme par exemple, le brassylate d'éthylène), elles aussi liquides, ont été privilégiées. Cela nous amène à prendre en compte la thermodynamique de la polymérisation. En effet, comme précisé au chapitre I, pour les esters cycliques contraints, une augmentation de la température mène à une concentration en monomère à l'équilibre plus élevée (Équation V.1). Malgré les températures d'ébullition élevées des lactones, il ne faudra donc pas chauffer le milieu réactionnel à une température trop élevée pour éviter la présence de monomère résiduel (nécessitant une étape de purification supplémentaire).

*Équation V.1. Equation de dépendance de [M ]pour l'enthalpie libre de polymérisation en fonction de* $\Delta H°\ (m-p)$ *et* $\Delta S°\ (m-p)$ *(cf. chapitre I)[16]*

$$\ln\left(\frac{n_o\left(1-X_{éq}\right)}{n_o}\right) = \frac{\Delta H°\ (m-p)}{RT} - \frac{\Delta S°(\ m-p)}{R}$$

$$avec\ X_{éq} = la\ conversion\ d'équilibre\ du\ système\ à\ la\ température\ T$$

D'après les valeurs d'enthalpie et d'entropie rapportées récemment par Albertsson *et al.*, nous pouvons recalculer les limites théoriques de conversion en monomère pour certaines températures de réaction: ainsi, pour la δ-VL, elle est de 97 % à 40 °C et de 95 % à 80 °C ; pour l'ε-CL, la conversion resterait supérieure à 99 % pour des températures de réaction ne dépassant pas 110 °C.[16]

Ainsi dans un premier temps, nous étudierons la photopolymérisation de lactones en masse et en absence d'agent de réticulation afin de trouver les conditions optimales de polymérisation. Dans un second temps nous ajouterons un agent de réticulation au milieu réactionnel et nous essaierons d'obtenir des films réticulés.

# 2. Photopolymérisation en masse de différentes lactones

## 2.1. *Introduction*

Nous allons nous intéresser à la polymérisation de la δ-VL et de l'ε-CL, deux monomères cycliques contraints liquides qui ont des réactivités plus faibles que le lactide et le TMC.[17] Nous étudierons également la polymérisation du brassylate d'éthylène qui peut mener à l'obtention de polymères avec des propriétés semblables au polyéthylène. De plus, cette macrolactone est intéressante en raison de son caractère hydrophobe qui pourrait être avantageux pour la polymérisation en miniémulsion (étude visée à la suite de cette thèse).

Comme déjà mentionné, le photogénérateur de base $TBDH^+.keto^-$ sera employé pour libérer du TBD. Pour rappel, ce système mène également à la libération de $CO_2$, conduisant à la formation de l'adduit $TBD.CO_2$ (Schéma V.2), comme nous l'avons vu lors de la photopolymérisation de la δ-VL en solution dans le chapitre II. Nous verrons que la formation de cet adduit $TBD.CO_2$ (réaction secondaire de consommation du TBD) peut être un frein à la polymérisation en masse des différentes lactones.

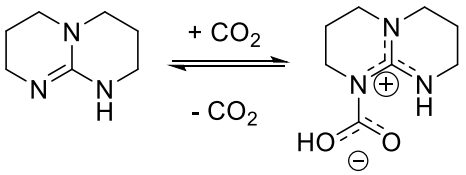



*Schéma V.2. Formation de l'adduit $TBD.CO_2$ en présence de $CO_2$*

De plus, les lactones δ-VL et de l'ε-CL sont des composés très polaires, stabilisant encore plus l'adduit zwittérionique $TBD.CO_2$. Nous proposerons différentes stratégies pour éliminer le $CO_2$ et permettre la polymérisation de ces monomères.

## 2.2. *Esters cycliques liquides à moins de 9 chainons*

*Le chapitre VI regroupe les protocoles de photopolymérisation détaillés.*

Dans la littérature, il y a très peu d'exemples de ROP en masse de lactones utilisant le TBD comme catalyseur. Ainsi seule la polymérisation de l'ε-CL avec le TBD a été étudiée en masse par Pascual *et al.*.[18] Pour [ε-CL]/[TBD]/[BzOH] = 42/1/1, 99 % de conversion est atteint en seulement 2 min à 80 °C. La PCL obtenue a une masse molaire de 3 900 g.mol$^{-1}$ par analyse RMN (pour une valeur théorique de 4 800 g.mol$^{-1}$) avec une dispersité de 1,6 déterminée par SEC. Aucune publication n'a été trouvée concernant la ROP de l'ε-CL en masse avec le TBD.

Il a donc été nécessaire de tester la ROP en masse de la δ-VL avec du TBD pur pour disposer d'une expérience de référence. La polymérisation en masse de la δ-VL à température ambiante avec [δ-VL]/[TBD]/[BzOH] = 114/1/0,7 mène à 85 % de conversion en seulement 3 min. Après précipitation dans le diéthyl éther, le polymère est analysé par SEC avec une calibration universelle. La PVL ainsi obtenue présente une masse molaire $M_{n,SEC}$ = 18 200 g.mol$^{-1}$ ($M_{n,théo}$ = 17 200 g.mol$^{-1}$) avec une dispersité de $Đ$ = 1,27. La polymérisation de la δ-VL en masse à température ambiante avec le TBD est ainsi très rapide et relativement bien contrôlée.

### *2.2.1. Comparaison ε-CL et δ-VL*

Des premiers essais de photoROP en masse ont été effectués avec un temps d'irradiation de 5 min en présence de butanol comme amorceur pour les deux monomères : l'ε-CL et la δ-VL (Tableau V.1).

La température de 60 °C a été choisie pour pouvoir comparer les cinétiques des monomères (la δ-VL polymérise à $T_{amb}$ mais pas l'ε-CL avec le TBD pur). De plus, aucune polymérisation de la δ-VL n'avait été détectée après 30 min à température ambiante avec les rapports [δ-VL]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BuOH] = 120/1/1,34 après 5 min d'irradiation à 365 nm. Ainsi, le TBD.$CO_2$ ralentit bien la polymérisation.

*Tableau V.1. Comparaison des photopolymérisations de l'ε-CL et de la δ-VL en présence de TBDH⁺.keto⁻[a]*

| **Exp** | **1** | **2** |
|---|---|---|
| **Monomère** | ε-CL | δ-VL |
| **[M]/[TBDH⁺.keto⁻]/[BuOH]** [b] | 122/1/1,7 | 124/1/2,2 |
| **Conversion (%) (Conditions de polymérisation)**[c] | 82 (Après 5h10 au total voir Figure V.3) | 95 (20 min, 60 °C sous bullage) |
| $\mathbf{M_{n,théo}}$[d] | 6 750 | 5 400 |
| $\mathbf{M_{n,RMN}}$[e] | 3 100 | 6 200 |
| $\mathbf{M_{n,SEC}}$[f] | 3 450 | 6 350 |
| ***Đ***[f] | 1,28 | 1,13 |
| **Blanc**[g] | Pas de réaction | Pas de réaction |

[a] sous azote ; Irradiation 5 min à λ = 365nm. Pour ε-CL ; 1h30 à $T_{amb}$, puis 1 h à 60 °C, puis 2h40 à 60 °C sous bullage d'azote ; Pour δ-VL : 20 min à 60 °C sous bullage d'azote [b] par RMN $^1$H à t = 0.
[c] suivi de la conversion par RMN $^1$H en comparant les massifs C(O)O**C*H₂*** du monomère et du polymère respectivement à 4,34 et 4,08 ppm pour l'δ-VL et à 4,22 et 4,05 ppm pour l'ε-CL.
[d] $\frac{[M]}{[alcool]} \times conv. \times M_{\text{monomère.}}$ [e] par RMN $^1$H, dans $CDCl_3$ : formules disponibles en annexe paragraphe 4.1. [f] SEC THF calibration universelle.
[g] par RMN $^1$H après 2 h à 60 °C à l'abri de la lumière

Le premier essai mené avec l'ε-CL, dans les conditions [ε-CL]/[TBDH⁺.keto⁻]/[butanol] = 122/1/1,7 (Tableau V.1, exp. 1), n'a conduit à aucune polymérisation après 5 min d'irradiation à 365 nm. La conversion en monomère reste nulle (Figure V.3) après 1h30 de réaction à température ambiante (après irradiation). Si le même milieu réactionnel est chauffé à 60 °C pendant 1 h, un début de polymérisation est observé (conv. = 8 %). Si en plus d'être chauffé à 60 °C, le milieu est ensuite soumis à un bullage d'azote, la vitesse de polymérisation augmente. Ainsi, avec le bullage d'azote à 60 °C, la conversion atteint 48 % en 1 h et 82 % en 2h40.

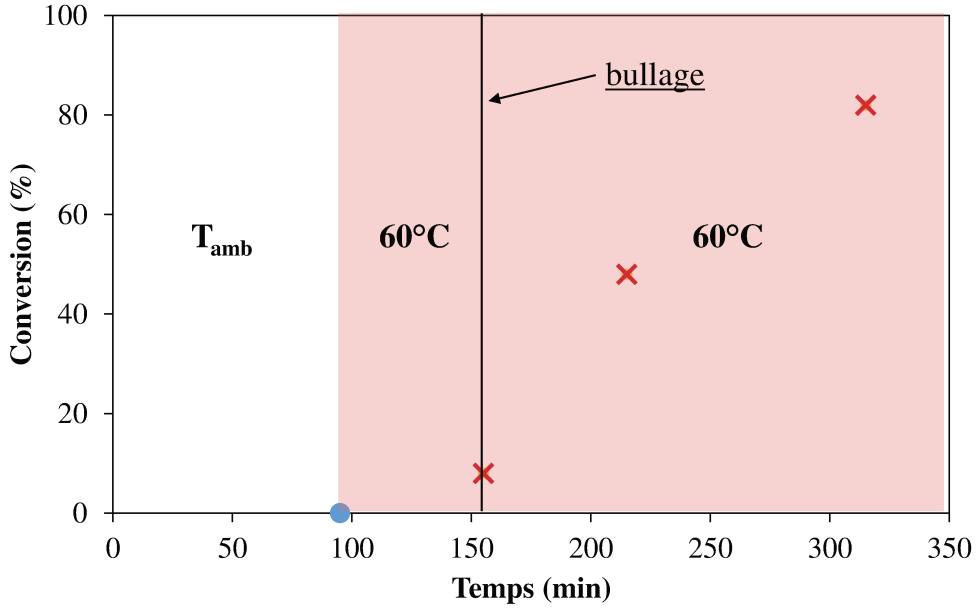



*Figure V.3. Cinétique de polymérisation pour [ε-CL]/[TBDH⁺.keto⁻]/[BuOH] = 122/1/1,7. Irradiation 5 min à 365 nm, puis 1h30 à $T_{amb}$, puis 1 h à 60 °C, puis 2h40 à 60 °C sous bullage d'azote*

La δ-VL a été polymérisée dans des conditions similaires : [δ-VL]/[TBDH⁺.keto⁻]/[butanol] = 124/1/2,2 (Tableau V.1, exp. 2). Après 5 min d'irradiation à 365 nm, le milieu réactionnel a été directement soumis à un bullage d'azote à 60 °C, conduisant à 95 % de conversion en seulement 20 min. Comme attendu, la δ-VL est beaucoup plus réactive que l'ε-CL.[17]

Les polymères ont été précipités dans $Et_2O$ puis analysés par RMN $^1H$ et SEC dans le THF avec une calibration universelle. Dans les deux cas, les masses molaires par RMN et par SEC sont proches.

Pour l'ε-CL, la masse molaire obtenue est deux fois plus faible que la masse théorique, il peut s'agir d'un amorçage avec des impuretés protiques ou d'une évaporation du monomère (due aux conditions de manipulation : 2h40 à 60 °C sous bullage d'azote). Pour la δ-VL, la masse molaire $M_{n,SEC}$ est légèrement supérieure à la masse molaire théorique (17 %), ce qui pourrait être expliqué par une légère évaporation de l'alcool lors de la mise sous bullage. Le bullage a en effet été effectué dès la fin de l'irradiation dans ce cas (contrairement à l'expérience avec ε-CL), ce qui n'a peut-être pas permis à la totalité de l'alcool d'amorcer les chaînes avant qu'une partie de celui-ci ne s'évapore.

Les polymères ont également été analysés par spectrométrie de masse MALDI-TOF en mode réflectron (Figure V.4). Pour les deux polymères, une seule population est détectée correspondant à l'adduit sodium de chaînes amorcées par le butanol : $[CH_3(CH_2)_3O(C_6H_{10}O_2)_nHNa]^+$ pour la PCL et $[CH_3(CH_2)_3O(C_5H_8O_2)_nHNa]^+$ pour la PVL. Ceci est affirmé par comparaison des massifs isotopiques expérimentaux en mode réflectron avec ceux obtenus par simulation. Les adduits détectés par analyse MALDI-TOF sont dans la gamme des masses molaires déterminées par SEC : entre 1 700 et 4 700 m/z pour l'échantillon de PCL et entre 2 000 et 6 100 m/z pour l'échantillon de PVL. De plus, toutes les chaînes détectées par spectrométrie MALDI-TOF sont amorcées par le butanol. Ce qui nous permet de conclure que la déviation de masse molaire pour la PCL est causée par une évaporation de monomère.

Contrairement aux analyses du PLA, nous ne pouvons pas détecter les réactions de transestérification pour la PCL et la PVL par analyse MALDI-TOF ms. La dispersité pour la PVL est faible (1,13) ce qui peut exclure ce type de réaction de transfert. La dispersité plus élevée pour l'échantillon de PCL ($Đ$ = 1,28) est peut-être causée par la procédure multi-étapes de cette expérience (étape d'irradiation pendant 5 min, puis étape à 25 °C pendant 1h30, suivie d'une étape de chauffage à 60°C pendant 1 h, pour finir par une étape de bullage d'azote à 60 °C pendant 2h40). Il est donc vraisemblable que la transestérification n'opère pas ou peu lors de la polymérisation de ces deux systèmes [ε-CL]/[$TBDH^+$.$keto^-$]/[butanol] = 122/1/1,7 et [δ-VL]/[$TBDH^+$.$keto^-$]/[butanol] = 124/1/2,2.

Pour les deux monomères, un chauffage à 60°C du milieu réactionnel sans étape préalable d'irradiation ne mène à aucune polymérisation (Tableau V.1), démontrant la photolatence du système.

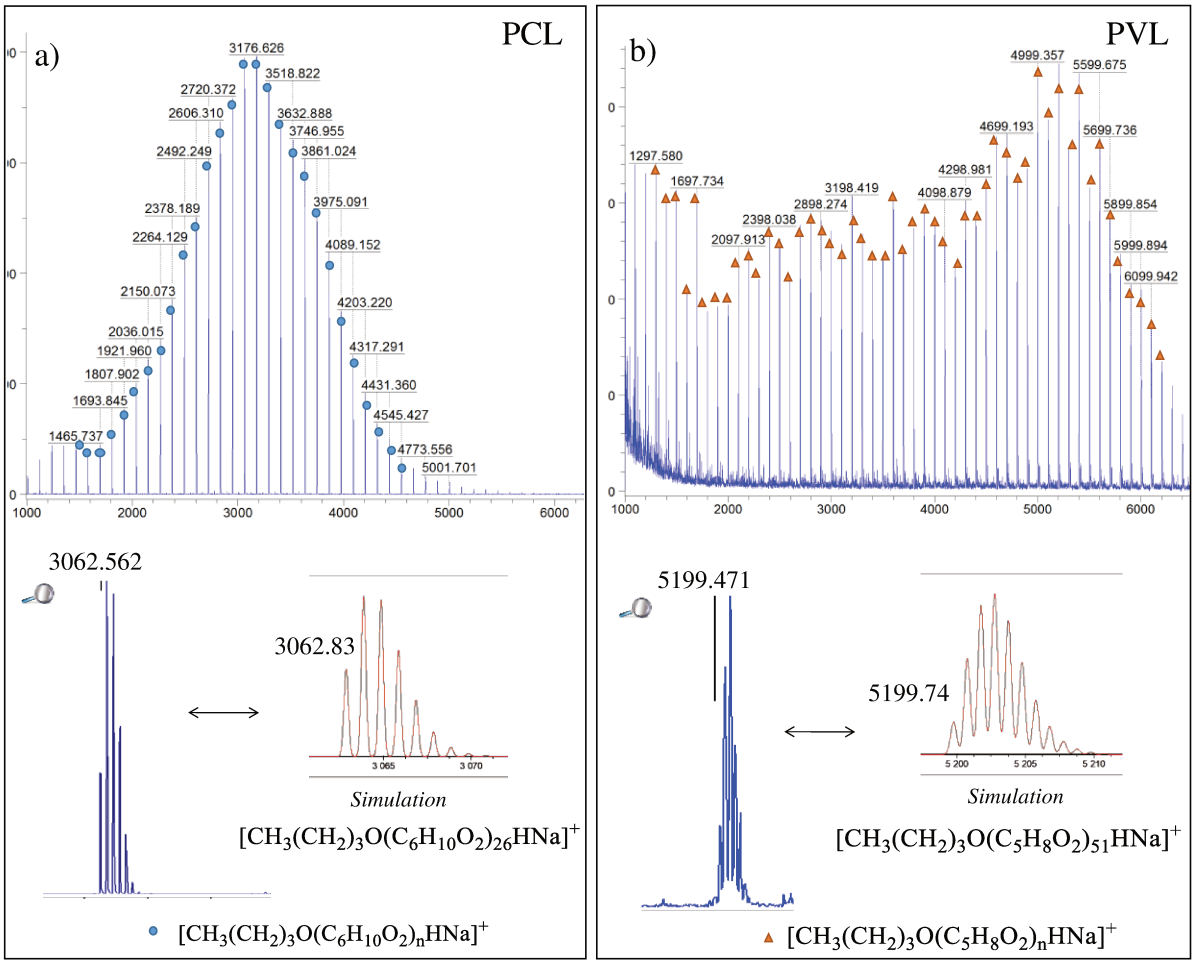



*Figure V.4. Spectres obtenus par MALDI-TOF en mode réflectron des polymères. A) PCL b) PVL. Attribution des populations par comparaison des massifs isotopiques théoriques aux massifs isotopiques expérimentaux. Logiciel Isopro 3.1*

### *2.2.2. Comparaison vide et bullage*

Il est plus facile d'imaginer un procédé conduisant à des films avec une étape de vide qu'avec une étape de bullage. Ainsi nous avons testé si le vide pouvait également mener à la polymérisation rapide de la δ-VL (Tableau V.2).

*Tableau V.2. Comparaison de la photopolymérisation de la δ-VL à 60 °C sous vide ou sous bullage d'azote après irradiation [a]*

| **Exp.** | **3** | **4** |
|---|---|---|
| **Conditions de polymérisation** | Vide | Bullage d'azote |
| **Conv. (%)[b]** | 88 | 95 |
| **$M_{n,théo}$ (g.mol$^{-1}$)[c]** | 7 400 | 8 000 |
| **$M_{n,RMN}$ (g.mol$^{-1}$)[d]** | 7 900 | 8 600 |
| **$M_{n,SEC}$ (g.mol$^{-1}$)[e]** | 7 900 | 8 900 |
| ***Đ*[e]** | 1,52 | 1,43 |

[a] [δ-VL]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BuOH] = 118/1/1,4; Irradiation 5 min à 365 nm sous azote ; Conditions de polymérisation : 60 °C pendant 15 min sous vide (1 mbar) ou 60 °C sous bullage d'azote ; [b] par RMN $^1$H en comparant les intégrations du massif **$CH_2$**O(C=O) du monomère et du polymère respectivement à 4,34 et 4,08 ppm; [c] $\frac{[M]}{[alcool]} \times conv. \times M_{monomère}$ ; [d] par RMN $^1$H, dans $CDCl_3$ : formule disponible en annexe paragraphe 4.1; [e] SEC THF. Calibration universelle

La conversion obtenue, 15 min après l'irradiation, sous vide est légèrement inférieure à celle obtenue sous bullage d'azote (88 % versus 95 %).

De plus, les polymères précipités ont été analysés par RMN $^1$H et par chromatographie SEC en calibration universelle comme précédemment. Dans les deux cas, les masses molaires des polymères $M_{n,RMN}$ sont très proches des $M_{n,SEC}$ et sont en bon accord avec les masses théoriques $M_{n,théo}$. Ainsi, l'utilisation du vide (1 mbar) conduit à l'obtention de polymères très similaires à ceux obtenus sous bullage d'azote.

**Nous avons donc prouvé que la mise sous vide est efficace pour éliminer le $CO_2$ (et donc éviter la formation de l'adduit TBD.$CO_2$) et mène à une cinétique rapide de polymérisation. Ainsi, dans les prochaines expériences de photoROP, une étape de vide sera appliquée.**

Notons que même si lors des expériences précédentes, les masses molaires des polymères obtenus ($M_{n,RMN}$ et $M_{n,SEC}$) étaient proches de $M_{n,théo}$, il faut faire attention à ne pas utiliser de conditions expérimentales menant à l'évaporation des réactifs (Tableau V.3). Le butanol, utilisé jusqu'à présent comme amorceur, a une température d'ébullition relativement faible de 117 °C à pression atmosphérique. Ainsi, à 60 °C, travailler sous vide à 177 mbar suffit à son évaporation. L'alcool benzylique présentant une température d'ébullition plus élevée à pression atmosphérique (205 °C) est ainsi préféré pour les réactions à venir. Son évaporation est

également possible à faible pression (en dessous de 4 mbar à 60 °C ou en dessous de 9 mbar à 80 °C), mais elle devrait être moins rapide que pour le butanol. Une fois la polymérisation amorcée, la chaîne en croissance contenant le fragment alcool (amorceur) n'est plus sensible à l'évaporation.

*Tableau V.3. Pressions limites d'évaporation (mbar) pour différentes températures par nomographe de Sigma-Aldrich basé sur l'équation de Clausius-Clapeyron avec[a]*

| Température (°C) | δ-VL | ε-CL | BuOH | BzOH |
|---|---|---|---|---|
| **80** | | 2,4 | | 12,5 |
| **60** | 2,3 | 0,7 | 177 | 4 |
| **40** | 0,6 | 0,2 | 75 | 1,1 |

[a] à 1 atm $T_{éb}$,; δ-VL 219 °C ; ε-CL 241 °C BuOH 117 °C ; BzOH 205 °C

### 2.2.3. Validation des conditions expérimentales

Nous avons donc par la suite remplacé le butanol par l'alcool benzylique et nous avons mis le milieu réactionnel (à la suite de l'irradiation UV) sous vide à seulement 40 °C pour éviter toute évaporation du monomère ou de l'amorceur (Tableau V.4).

*Tableau V.4. Photopolymérisation de la δ-VL à 40 °C [a]*

| Exp | 5 | 5 bis |
|---|---|---|
| **Conditions de polymérisation** | vide | azote |
| **Conv. (%)[b]** | 92 | 32 |
| **$M_{n,théo}$ (g.mol$^{-1}$)[c]** | 7 250 | - |
| **$M_{n,RMN}$ (g.mol$^{-1}$)[d]** | 7 350 | - |
| **$M_{n,SEC}$ (g.mol$^{-1}$)[e]** | 6 750 | - |
| ***Đ*[e]** | 1,12 | - |

[a] [δ-VL]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BzOH] = 130/1/1,9; Irradiation 5 min à 365 nm sous azote ; Conditions de polymérisation : 40 °C pendant 15 min sous vide (1 mbar) ou sous azote. [b] suivi de la conversion par RMN $^1$H en comparant C(O)OC$H_2$ du monomère et du polymère respectivement à 4,34 et 4,08 ppm.
[c] $\frac{[M]}{[alcool]} \times conv. \times M_{monomère}$ [d] par RMN $^1$H, dans $CDCl_3$ : formule disponible en annexe paragraphe 4.1. [e] SEC THF calibration universelle

La photopolymérisation de la δ-VL mène à une conversion en monomère de 92 % après 15 min sous vide (1 mbar) à 40 °C (exp. 5). Cette conversion est très proche de celle obtenue sous vide à 60 °C (exp.4, conv. = 88 %) dans le même temps de 15 min. Aucune cinétique n'a été suivie, il est possible que la réaction à 60 °C soit plus rapide.

Les masses molaires obtenues par SEC (6 750 g.mol$^{-1}$) et par spectroscopie RMN $^{1}$H (7 350 g.mol$^{-1}$) sont en accord avec la masse attendue (7 250 g.mol$^{-1}$). La dispersité obtenue est faible ($Đ$ = 1,12) démontrant un bon contrôle du procédé sur la polymérisation.

Lors d'une expérience complémentaire (5 bis), nous avons également testé l'impact du vide sur la polymérisation de la δ-VL. Ainsi, lorsque le milieu réactionnel est placé à 40 °C sous atmosphère d'azote, la conversion n'est que de 32 % après 15 min. Ainsi la photopolymérisation de la δ-VL à 40 °C avec TBDH$^{+}$.keto$^{-}$ en présence de BzOH est possible (après une irradiation UV pendant 5 min à 365 nm) sans une étape de mise sous vide du milieu réactionnel, avec toutefois une cinétique de polymérisation bien plus lente. Ceci démontre l'intérêt de déplacer l'équilibre (Schéma V.2) vers la libération de TBD à partir de l'adduit TBD.$CO_2$ en éliminant le $CO_2$ du milieu réactionnel en se plaçant sous vide dynamique.

### *2.2.4. Etude complémentaire : influence de la pureté du milieu*

Dans un dernier temps, nous avons voulu évaluer l'impact des conditions de la photopolymérisation sur la conversion en monomère (Tableau V.5).

En effet, il nous a semblé important d'évaluer si la photopolymérisation pouvait fonctionner (Tableau V.5, exp. 6.) avec une étape d'irradiation sous air (au lieu de l'azote), pour permettre ainsi une synthèse plus facile de film.

*Tableau V.5. Photopolymérisation de la δ-VL dans différentes conditions de pureté (monomère purifié et/ou irradiation sous air)[a]*

| **Exp.** | **6** | **7** | **8** |
|---|---|---|---|
| **Atmosphère de préparation du milieu et d'irradiation** | air | azote | azote |
| **Purification monomère** | oui | oui | non |
| **[δ-VL]/[ [TBDH$^{+}$.keto$^{-}$ ]/BzOH]** | 108/1/0,8 | 98/1/1,25 | 98/1/1,35 |
| **Conversion (%)[b] (Conditions de polymérisation après irradiation)** | 8 (40 °C sous vide; 30 min) | 75 (60 °C sous vide; 30 min) | 17 (60 °C sous vide; 20 min) |

[a]Irradiation 5 min à 365 nm. [b] suivi de la conversion par RMN $^{1}$H en comparant C(O)OC$H_2$ du monomère et du polymère respectivement à 4,34 et 4,08 ppm.

On se rend alors compte que la conversion en monomère est très faible (8 %) comparée aux expériences précédentes menées avec l'étape d'irradiation sous azote.

L'hypothèse expliquant la très faible conversion lorsque l'étape d'irradiation UV est conduite sous air est une réaction secondaire empêchant la libération du catalyseur.

En effet, Eriksson *et al.* ont rapporté en 2007 que le biradical issu de la photodécarboxylation du kétoprofènate peut réagir avec l'oxygène (Schéma V.3).[19] L'espèce formée ne serait plus capable de déprotoner $TBDH^+$. Ainsi, le catalyseur TBD ne serait jamais libéré.

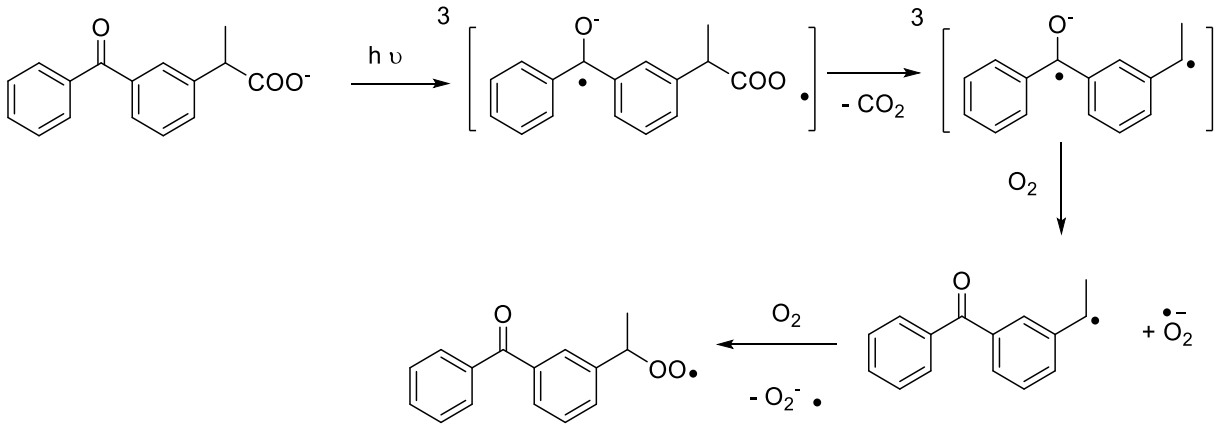



*Schéma V.3. Réaction de quenchage de l'état triplet du kétoprofènate par le dioxygène[19]*

**La formation de films devra donc être effectuée avec une étape d'irradiation sous azote et pourra ainsi se montrer compliquée à mettre en œuvre.**

Nous avons également essayé d'utiliser de la δ-VL non purifiée (Tableau V.5, exp. 8). La conversion est également plus faible (seulement 17 % après 30 min sous vide à 60 °C). Ceci peut être dû à la présence d'eau dans le milieu. En effet, nous avons vu dans le chapitre II, que la polymérisation avec le TBD en présence d'eau en tant qu'amorceur est compliquée. Il faut un excès de TBD. Cette inhibition de la polymérisation dans le cas de la δ-VL non purifiée pourrait aussi être due à la présence de δ-VL hydrolysée, dont le groupe acide $–CO_2H$ viendrait désactiver le catalyseur TBD (formation de $TBDH^+$).

**En conclusion, il est important de travailler avec un monomère purifié dans un milieu correctement dégazé avant irradiation UV pour la photopolymérisation des esters cycliques avec le générateur de base $TBDH^+$.keto$^-$. Après irradiation, l'application du vide (pour éliminer le $CO_2$ et éviter la formation de TBD.$CO_2$) et d'un chauffage modéré (par exemple 40°C, de manière à ne pas évaporer les réactifs) pour activer la polymérisation des lactones (surtout l'ε-CL) est recommandée.**

### 2.3. *Macrolactones*

L'étude de la polymérisation des macrolactones au moyen de catalyseurs organiques est rare dans la littérature. Les enzymes sont généralement utilisées pour les polymériser.[20]

Néanmoins, Mecerreyes *et al.* ont étudié la polymérisation en masse du brassylate d'éthylène avec des catalyseurs organiques.[18,21] Des températures supérieures à 50 °C (jusqu'à 120 °C) ont été employées et plus la température était élevée, plus la cinétique de polymérisation était rapide, tout en gardant des conversions élevées (> 95 %). Ceci est en accord avec la thermodynamique de la ROP des macrolactones (présence d'une température plancher pour $\Delta H^0$ et $\Delta S^0 > 0$). Le TBD a été utilisé pour ce monomère mais seules des proportions élevées en catalyseur et/ou en amorceur par rapport au monomère permettent la polymérisation en des temps raisonnables. En effet, dans des conditions classiques de polymérisation ([EB]/[TBD]/[BzOH] = 100/1/1), une conversion de seulement 45 % en monomère est atteinte après 5 jours de réaction, contre 99 % en moins d'une heure pour [EB]/[TBD]/[BzOH] = 42/1/1.[21]

Ainsi nous essayerons de photopolymériser le brassylate d'éthylène avec $TBDH^+$.$keto^-$ en utilisant des charges importantes de catalyseur.

Dans un premier temps, des problèmes ont été rencontrées pour solubiliser la photobase dans le brassylate d'éthylène. Un chauffage du milieu réactionnel a donc été réalisé à 80 °C, aidant la solubilisation de la photobase. Après refroidissement à température ambiante, aucune précipitation n'a été observée (la photobase reste soluble à température ambiante). L'alcool benzylique, en tant qu'amorceur, a ensuite été ajouté à température ambiante au milieu réactionnel qui a ensuite été dégazé (par 5 cycles vide/azote) avant d'être irradié sous UV pendant 10 à 30 min sous atmosphère d'azote. Comme précédemment, le milieu réactionnel a été a été placé sous vide après l'irradiation UV à 40 °C pendant 15 min pour éliminer le $CO_2$. Puis la polymérisation a été effectuée à 80 °C.

*Tableau V.6. Résultats de photopolymérisation du brassylate d'éthylène[a]*

| | [EB]/ [TBDH$^+$.keto$^-$] /[BzOH] | Durée UV (min) | Durée du chauffage (h) | Conv (%)[b] | $M_{n,théo}$[c] | $M_{n,RMN}$[d] | $M_{n,SEC}$ (g.mol$^{-1}$) (Đ)[e] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | | 0 | 0 | - | - |
| | | 10 | | 0 | 0 | - | - |
| **9** | 42/1/1,10 | 20 | 1 | 19 | 1 960 | 2150 | 4 960 (1,48) |
| | | 30 | | 32 | 3 300 | 3 650 | 8 230 (1,66) |
| | | | 1 | 45 | 1 850 | 2 000 | 4 245 (1,93) |
| **10** | 42/1/2,75 | 30 | 2 | 65 | 2 700 | 2 850 | 6 800 (1,66) |
| | | | 3 | 70 | 2 900 | 3 000 | 6 480 (1,82) |

[a] Irradiation à 365 nm sous azote pendant une durée variable. Suivie de 15 min sous vide à 40 °C, suivie par un chauffage sous azote à 80 °C. [b] suivi de la conversion par RMN $^1$H en comparant le signal C(=O)OC**H$_2$**C**H$_2$**OC(=O) du polymère à 4,30 ppm contre celui du monomère à 4,34 ppm. [c] $\frac{[EB]}{[BzOH]} \times M_{EB} \times conv.$ [e] par RMN $^1$H en comparant le signal du bout de chaîne **CH$_2$**OH à 3,86 ppm et le signal C(=O)OC**H$_2$**C**H$_2$**OC(=O) du polymère à 4,30 ppm [d] SEC THF en équivalent **PS**.

Dans ces conditions, nous avons pu obtenir des polymères poly(brassylate d'éthylène) de masses molaires comprises entre 4 000 et 8 500 g.mol$^{-1}$ (Tableau V.6). Dans un premier temps (Tableau V.6, exp. 9), nous avons fait varier la durée d'irradiation de 10 à 30 min et regarder son influence sur la conversion après 1 h de réaction à 80 °C (après une étape préalable sous vide à 40 °C pendant 15 min). La plus longue durée d'irradiation (30 min) mène à la conversion en monomère la plus élevée (32 %), alors qu'aucune polymérisation n'est détectée pour 10 min d'irradiation. La mauvaise solubilité du photogénérateur de base TBDH$^+$.keto$^-$ dans le brassylate d'éthylène (moins polaire que l'ε-CL et la δ-VL) peut expliquer une baisse de l'efficacité photochimique du système (la non absorbance de l'EB a été vérifiée à 365 nm voir chapitre VI). Dans un second temps (Tableau V.6, exp. 10) (en gardant le temps d'irradiation de 30 min), nous avons augmenté la quantité d'alcool. Cette augmentation de la quantité d'amorceur permet de passer de 32 % à 45 % de conversion après 1 h de réaction à 80 °C. Après

un temps de chauffage de 3 h, la conversion atteint 70 %. A 80 °C, le milieu réactionnel est alors très visqueux, ce qui peut ralentir la polymérisation. A température ambiante, le milieu réactionnel devient solide en raison du caractère semi-cristallin du poly(brassylate d'éthylène).

Les polymères quenchés mais non précipités ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique avec une calibration effectuée à l'aide d'échantillons standards de poly(styrène) (calibration universelle non utilisée car le rapport dn/dc n'a pas été trouvé dans la littérature). Les valeurs de $M_{n,SEC}$ en équivalent poly(styrène) sont bien plus élevées que $M_{n,théo}$. Cette différence peut s'expliquer par un rayon hydrodynamique très différent du poly(styrène) et du poly(brassylate d'éthylène) dans le THF. Nous observons néanmoins une augmentation linéaire de $M_{n,SEC}$ avec la conversion (Figure V.5). De plus, les masses calculées par spectroscopie RMN $^1$H avec le bout de chaîne $CH_2OH$ (complémentaire à l'alcool benzylique) sont en très bon accord avec les masses théoriques (Figure V.5) témoignant du bon contrôle de la polymérisation en masse de l'EB par le TBD.

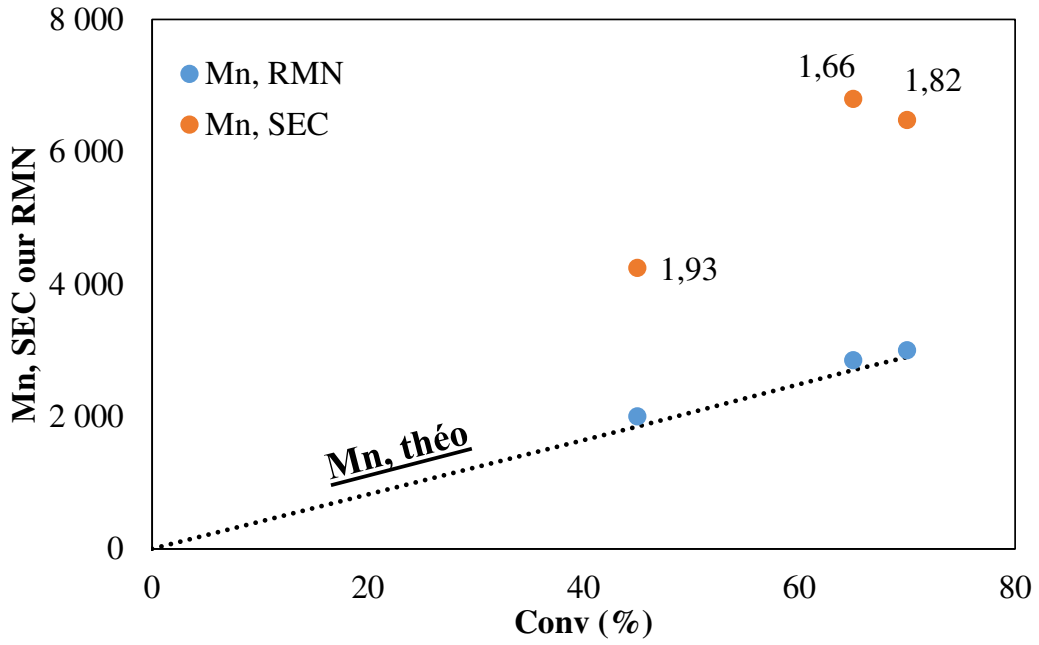



*Figure V.5. Masses molaires obtenues par RMN $^1$H et par SEC (éq. PS) (dispersité en étiquette) en fonction de la conversion pour l'exp. 10, Tableau V.6*

Les dispersités obtenues $Đ$ ~1,8 sont classiques de ce type de polymère issu de macrolactones et sont attribuées à des réactions de transestérification.[21]

Par ailleurs, la latence du système est confirmée car en absence d'irradiation UV, aucune polymérisation n'est détectée par analyse RMN $^1$H, malgré un chauffage à 80 °C pendant 1 h.

**La photopolymérisation en masse du brassylate d'éthylène en présence de TBDH$^+$.keto$^-$ est donc possible à 80 °C. Néanmoins, la cinétique de polymérisation après irradiation UV (30 min d'irradiation) étant lente (45 % de conversion après 1 h à 80 °C sous vide), ce monomère ne sera pas retenu pour la suite de cette étude.**

### 2.4. *Conclusion*

Nous avons démontré l'efficacité de la photopolymérisation de trois monomères, la δ-VL, l'ε-CL et l'EB, au moyen de TBDH$^+$.keto$^-$ comme photogénérateur de base et en présence d'un alcool en tant qu'amorceur (soit le butanol soit l'alcool benzylique).

Nous avons également observé que le $CO_2$, libéré lors de la photodégradation de TBDH$^+$.keto$^-$, réagit avec le TBD formé *in situ* (formation de l'adduit TBD.$CO_2$), ce qui ralentit grandement la polymérisation de l'ε-CL et de la δ-VL. Le chauffage du milieu réactionnel, accompagné d'un bullage d'azote ou d'une mise sous vide du système, est très efficace pour améliorer la libération du catalyseur TBD. Les cinétiques sont très différentes en fonction du monomère utilisé : rapides pour l'δ-VL (92 % de conversion après 5 min d'irradiation et 15 min à 40 °C sous vide), satisfaisantes pour ε-CL (82 % de conversion en environ 2h30 à 60 °C sous bullage d'azote) et très lentes pour le brassylate d'éthylène (70 % de conversion après 5 min d'irradiation, 15 min sous vide à 40 °C et 3 h à 80 °C sous vide).

Le protocole de photopolymérisation développé pour les esters cycliques < 9 chainons sera conservé pour la suite de ce chapitre. Ainsi, le milieu réactionnel sera préparé sous azote, irradié pendant 5 min à 365 nm puis placé sous vide pendant 15 min à 40 °C avant d'être laissé sous agitation et sous azote pour un temps variable en fonction du monomère employé. L'alcool benzylique, moins volatil, est préféré au butanol en tant qu'amorceur. Enfin, l'étape de mise sous vide dynamique du milieu réactionnel après irradiation sera menée à 40 °C (pas plus élevée) pour éviter toute évaporation (alcool, monomère).

La photolatence est totale en absence d'irradiation UV pour les trois monomères même si le milieu réactionnel est chauffé. Ceci permet d'envisager une préparation préalable du milieu réactionnel sans risque de polymérisation prématurée indésirable.

Ces bons résultats nous ont encouragé à étudier ces systèmes en présence de monomères bifonctionnels afin d'obtenir des matériaux réticulés.

# 3. Photopolymérisation en masse de différentes lactones en présence d'agents réticulants

## 3.1. *Introduction et présentation des paramètres d'étude*

Le but de cette étude est l'obtention de matériaux réticulés en utilisant la photoROP en présence de monomères bifonctionnels. Cette étude a été réalisée dans le cadre du stage de master 2 de Tatiana Acero. Dans le cadre de mon doctorat j'ai encadré ce stage au quotidien, par la formation pratique et théorique, l'élaboration du plan de manipulation et l'interprétation des résultats.

Comme l'a montré l'étude précédente, l'ε-CL et la δ-VL sont deux monomères très intéressants pour mener la ROP en masse déclenchée sous UV à l'aide d'un photogénérateur de TBD : le $TBDH^+$.$keto^-$.

**Deux monomères bifonctionnels ont été choisis, la bis-lactone 2 et le bis-carbonate 3 (Figure V.6), afin d'étudier leur impact sur les synthèses et les propriétés des matériaux finaux.** Pour la bis-lactone, notre choix s'est porté sur la bis-lactone basée sur l'ε-CL sans groupement méthyle (Figure V.6, 2). En effet, Albertsson *et al.* ont montré l'obtention de meilleurs taux de gel lors de l'emploi de ce bi-ester cyclique (90 % contre 80 % pour celui avec les groupements méthyle).[7] De plus, les prix des bis-cétones, précurseurs employés lors de la synthèse des bis-lactones, sont très différents : 60 € pour 25 g de la bis-cétone menant à 2 (selon ABCR) contre 475 € pour 25 g de la bis-cétone menant à 1 (selon ABCR). Par ailleurs, la bis-lactone ayant un motif β-butyrolactone (Figure V.6, 4) n'avait pas été décrite au début de ses travaux. Par ailleurs, le bis-TMC 3 est choisi dans ces travaux étant le seul décrit.

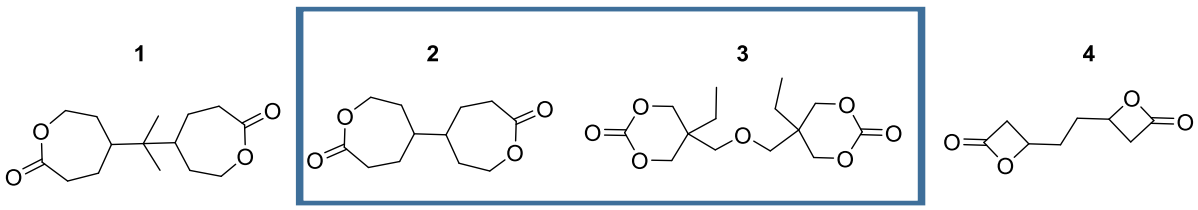



*Figure V.6. Agents réticulant utilisés dans cette étude*

Comme expliqué précédemment, les propriétés d'un matériau réticulé sont fortement influencées par son taux de réticulation mais aussi par la masse molaire des chaînes entre nœuds de réticulation. A fonctionnalité constante (utilisation ici de monomère bifonctionnel), plus le

taux de réticulation augmente plus la masse entre nœuds de réticulation diminue. Il faut donc trouver un compromis entre ceux deux paramètres. Nous avons ainsi étudié l'impact du taux de réticulation sur les photopolymérisations et sur les matériaux obtenus. **Dans notre cas, pour augmenter le taux de réticulation, deux stratégies (Figure V.7) sont envisageables i) augmenter la proportion d'agent réticulant par rapport à l'amorceur (définissant le nombre de chaîne) (stratégie 1) ii) augmenter la quantité d'amorceur par rapport au monomère (nombre de chaînes) en gardant le rapport molaire agent réticulant par amorceur constant (pour garder un matériau réticulé) (stratégie 2). Pour l'élaboration des stratégies, nous considérons des rapports de réactivités similaires entre le monomère et le bis-monomère.**

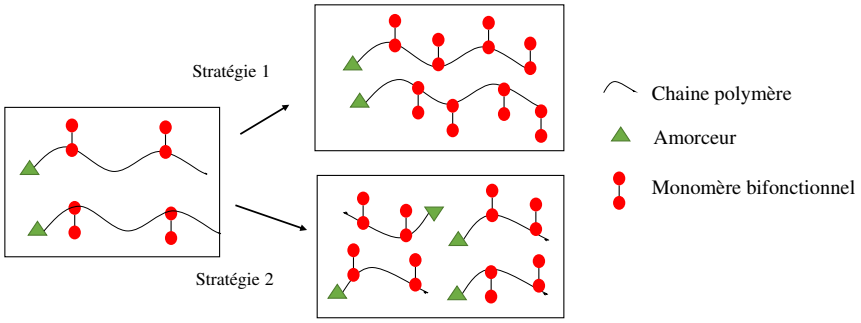



*Figure V.7. Augmentation du taux de réticulation par deux stratégies. En considérant que chaque monomère bifonctionnel réagit deux fois. Nœuds de réticulation non représentés ici pour simplification.*

## 3.2. *Etude de la δ-VL et l'ε-CL en atmosphère contrôlée*

*Le chapitre VI regroupe la synthèse des agents réticulants selon des protocoles de la littérature[10,12] et également les protocoles de photopolymérisation détaillés.*

Dans un premier temps, au vue de la très faible conversion en δ-VL obtenue lorsque la photopolymérisation est menée à l'air (paragraphe 2.2.4), les photopolymérisations sont effectuées en Schlenk sous atmosphère contrôlée. Cela ne permet malheureusement pas l'obtention de films ni un contrôle spatial de la réaction.

Ainsi, le protocole de photopolymérisation appliqué précédemment pour la photoROP de la δ-VL et de l'ε-CL a été adapté. Le milieu réactionnel est préparé sous azote avec des monomères purifiés, puis il est irradié à 365 nm pendant 5 min. Il est ensuite placé sous vide pendant 15 min à une température de 40 °C afin d'éliminer le $CO_2$ formé puis laissé sous agitation pendant une durée et à une température précisées ultérieurement. L'obtention de polymères réticulés rend la

caractérisation des matériaux plus difficile et ce d'autant plus qu'ils ne peuvent être formés sous forme de films ou d'éprouvettes dans ces conditions. Aussi, différentes méthodes ont été appliquées afin de déterminer la conversion en monomère. Le taux de gel et les propriétés thermiques des matériaux ont également été évaluées.

### *3.2.1. Méthodes d'évaluation de la conversion*

Lors de la réticulation, un réseau de chaînes polymères se forme mais la présence de chaînes linéaires n'est pas à exclure, tout comme la présence résiduelle de monomère (Figure V.8). La conversion ne peut ainsi pas être calculée par simple comparaison des pics du monomère et du polymère car une partie du polymère formé sera réticulée et non soluble, donc invisible en spectroscopie RMN $^{1}$H liquide.

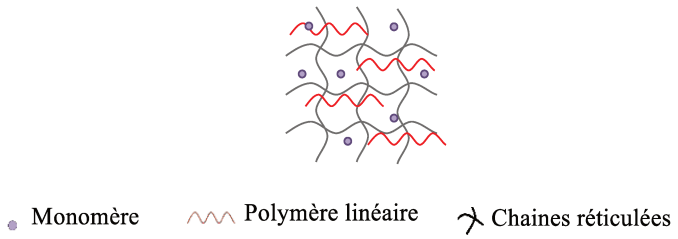



*Figure V.8. Représentation d'un réseau polymère avec la présence de polymère linéaire et de monomère résiduels*

Au vu des problèmes rencontrés pour effectuer les polymérisations sous air et de la nécessité de passer par une étape de mise sous vide du milieu, différentes méthodes de suivi *in situ* seront difficiles à mettre en œuvre (comme par exemple, l'RT-FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel). De plus, l'évaporation d'une petite partie des monomères avec l'augmentation de la température fait apparaitre un pic endothermique en DSC au milieu du pic exothermique de la polymérisation. La technique de photo-DSC ne peut ainsi pas être utilisée.

Nous nous sommes donc appuyés sur deux méthodes d'analyse indépendantes i) une détermination par gravimétrie basée sur l'évaporation du monomère résiduel dans le matériau final ii) une quantification par analyse RMN $^{1}$H du monomère résiduel couplé à l'ajout d'une référence interne lors de l'analyse.

*Gravimétrie* :

Après avoir quenché l'échantillon dans une solution d'acide benzoïque dissous dans du dichlorométhane, le matériau est placé sous vide ($2.10^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant une nuit. Le seul composé pouvant s'évaporer est le monomère résiduel. En considérant que l'intégralité de celui-ci s'est évaporée, nous pouvons calculer la fraction massique de monomère résiduel dans le matériau final ($w_{monomère\ finale}$). Connaissant la fraction massique de monomère dans la formulation de départ ($w_{monomère\ initiale}$), la conversion peut être calculée par :

*Équation V.2. Calcul de la conversion en monomère par gravimétrie pour le cas des matériaux réticulés*

$$Conv._{grav} = \frac{w_{monomère\ t_0} - w_{monomère\ t_f}}{w_{monomère\ t_0}}$$ avec w les fractions massiques

*RMN* :

Pour la deuxième méthode, une masse connue du matériau (environ 20 mg) est placée dans 0,8 mL de $CDCl_3$ contenant de l'acide benzoïque. A ceci est ajoutée une masse connue d'un composé servant de référence interne et ayant un déplacement chimique ne se superposant pas avec un produit du milieu réactionnel. Pour les expériences à venir, le dichlorométhane a été choisi comme référence interne. Après agitation (contenant fermé), l'analyse RMN $^1$H du mélange nous permet alors de déterminer le rapport molaire entre le dichlorométhane et le monomère extrait du réseau ($\frac{n_{monomère}}{n_{CH_2Cl_2}}$ $(RMN^1H)$). Nous pouvons donc calculer le nombre de moles de monomères restant dans le matériau final et ainsi calculer la conversion par application de l'Équation V.3 (en faisant le bilan de matière sur le tube RMN).

*Équation V.3. Calcul de la conversion en monomère par RMN $^1$H via l'ajout d'une référence interne ($CH_2Cl_2$) pour le cas des matériaux réticulés*

$$Conv._{RMN} = \frac{n_{monomère\ t_0} - n_{monomère\ t_f}}{n_{monomère\ t_0}}$$

Avec $n_{monomère\ t_0} = \frac{m_{échantillon} \times w_{monomère\ t_0}}{M_{monomère}}$
et $n_{monomère\ t_f} = \frac{n_{monomère}}{n_{CH_2Cl_2}}$ $(RMN^1H)$ $\times n_{CH_2Cl_2\ ajouté}$.

### 3.2.2. Caractérisations des matériaux obtenus

Les matériaux obtenus étant réticulés et solides, leur taux de gel a tout d'abord été déterminé par gravimétrie après 3 lavages dans le THF à $T_{amb}$. D'autre part, les propriétés thermiques du matériau ont été évaluées par analyse thermogravimétrique (ATG) avant et après lavage au THF

(donc en présence et en absence de polymère linéaire). Ainsi la température de dégradation (correspondant à une perte de masse de 20 %) a été obtenue. De même, la $T_g$ ainsi que la $T_{fus}$ ont été déterminées par analyse enthalpique différentielle (DSC pour differential scanning calorimetry).

### *3.2.3. Résultats pour la δ-VL*

Nous avons commencé par évaluer la solubilité des agents réticulant dans la δ-VL avec toujours comme objectif de pas ajouter de solvant à la formulation. Le bis-TMC s'est avéré parfaitement soluble dans ce monomère, contrairement à la bis-ε-CL. Nous avons ainsi choisi de focaliser cette étude en utilisant le bis-TMC.

#### *3.2.3.i Expérience préliminaire : choix du temps de réaction*

En absence d'agent réticulant, la photopolymérisation de la δ-VL en masse de [δ-VL]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BzOH] = 130/1/1,9 s'est montrée rapide avec 92 % de conversion après 15 min sous vide à 40 °C après 5 min d'irradiation (paragraphe 2.2.3). L'incorporation de monomère bifonctionnel et donc le phénomène de réticulation ralentit la polymérisation. Nous avons ainsi effectué un suivi de la cinétique pour [δ-VL]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BzOH]/[bis-TMC] = 132/1/1,2/1,4. La Figure V.9 représente l'évolution de la conversion moyenne par les deux techniques (RMN $^1$H et gravimétrie) présentées précédemment en fonction du temps.

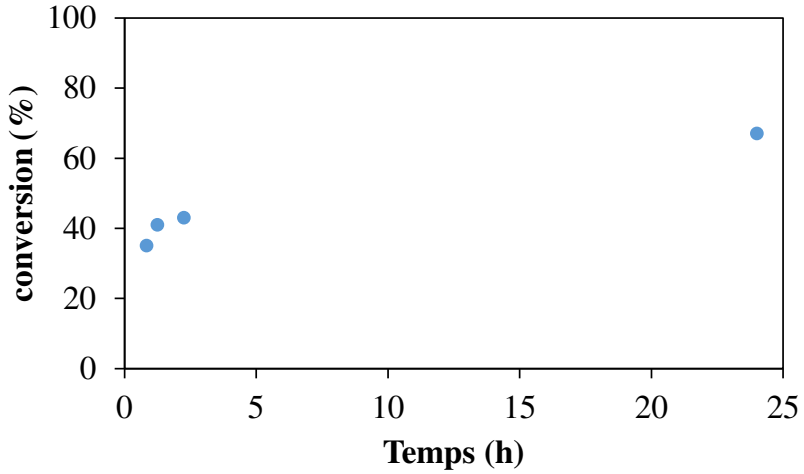



*Figure V.9. Evolution de la conversion moyenne (RMN $^1$H et gravimétrie) pour [δ-VL]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BzOH]/[bis-TMC] = 132/1/1,2/1,4 Irradiation 5 min à 365 nm suivie de 15 min sous vide à 40 °C, puis réaction à 40 °C ($t_0$ début de l'irradiation)*

La cinétique de polymérisation est bien plus lente qu'en absence d'agent réticulant. Un temps de polymérisation de 24 h est ainsi choisi pour toute l'étude. Ce temps long peut également favoriser les réactions de transestérification[10] et permettre à tous les agents réticulant de réagir sur les deux fonctions réactives augmentant donc les taux de gel.

### *3.2.3.ii Stratégie 1 : augmentation de la quantité d'agent réticulant par amorceur*

Dans un premier temps, nous avons mené la photopolymérisation de la δ-VL comme précédemment mais en ajoutant 1,2 éq. d'agent réticulant par rapport à l'amorceur alcool, c'est-à-dire par chaîne primaire (Tableau V.7, exp. R1).

*Tableau V.7. Résultats de photopolymérisation avec la δ-VL et le bis-TMC et caractérisations des matériaux obtenus- Stratégie 1[a]*

| Exp. | [δ-VL]/ [TBDH⁺.keto⁻] /[BzOH]/ [Bis- TMC][b] | Conversion (%)[c] | | | Caractérisation du matériau après séchage[e] | | | | | Caractérisation du matériau après taux de gel (lavé)[d] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *Grav* | *RMN* | *Moy.* | *%G*[d] | $T_{20\%}$ *Perte* *(°C)*[f] | $T_g$ *(°C)*[g] | $T_{fus}$ *(C)*[g] | $\Delta H_{fus}$ *(J.g⁻¹)*[g] | $T_{20\%}$ *Perte* *(°C)*[f] | $T_g$ *(°C)*[g] | $T_{fus}$ *(°C)*[g] | $\Delta H_{fus}$ *(J.g⁻¹)*[g] |
| **R1** | 132/1/1,2/1,4 | 75 | 65 | 70 | 79 | 263 | - 47 | 41 | - 62 | 279 | - 44 | 40 | - 63 |
| **R2** | 166/1/1,7/6,0 | 41 | 34 | 38 | 83 | 246 | - 46 | - | - | 282 | - 39 | - | - |
| **REF linéaire $M_{n,SEC}/M_{n,RMN}$: 18 200/ 16 900 g.mol⁻¹** | | | | | 0 | 310 | -56 | 52 | - 87 | …… | | | |

[a] Milieu réactionnel sous azote. Irradiation 5 min à 365 nm ; 15 min sous vide (1 mbar) à 40 °C; 23h45 à 40 °C. [b] par RMN $^1$H [c] voir paragraphe 3.2.1[d] Taux de gel (%G) par différence de masse avant et après solubilisation dans le THF à $T_{amb}$ pendant 24 h, puis filtration et séchage
[e] après polymérisation, et quenchage, séchage 1 nuit à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) 60 °C.
[f] perte de 20 % par ATG. [g] par DSC.

La photopolymérisation mène rapidement à la gélification du milieu et à l'arrêt de l'agitation après seulement 30 min. La mesure de la conversion par les deux méthodes présentées ci-dessus (gravimétrique et RMN $^1$H avec l'ajout d'un étalon interne) sont cohérentes. En RMN$^1$H, les massifs du bis-TMC ont disparu après 24 h de polymérisation, nous considérons donc que la conversion de cette espèce est de 100 %. Ceci sera le cas pour toutes les réactions présentées ci-dessous.

Nous avons ensuite augmenté la quantité d'agent réticulant de façon à avoir 3 points de réticulation par chaîne (Tableau V.7, exp. R2). Dans ces conditions, la conversion chute en passant de 70 % à seulement 38 % après 24 h à 40 °C.

**Dans les deux cas, nous avons obtenu des matériaux réticulés après 24 h à 40 °C (environ 80 % de taux de gel) après l'irradiation (y compris une période sous vide pendant 15 min juste après l'irradiation).**

Les matériaux quenchés et séchés, donc exempts de monomère, ont été analysés par DSC et ATG.

Le réseau issu de la photopolymérisation [δ-VL]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BzOH]/[Bis-TMC] = 132/1/1,2/1,4 présente une température de transition vitreuse ($T_g$) de -47 °C et de manière plus étonnante une température de fusion ($T_{fus}$) de 41 °C. Cette dernière est toujours présente après la détermination du taux de gel qui a éliminé toutes les chaînes linéaires. Ainsi, des domaines cristallins existent au sein même du réseau, impliquant la présence de chaînes entre enchevêtrement suffisamment longues pour pouvoir interagir. De plus, l'enthalpie associée ne varie pas avant et après l'analyse du taux de gel (-62 J.g$^{-1}$), démontrant que les chaînes linéaires libres (éliminées lors de l'analyse taux de gel) et les domaines cristallins à l'intérieur du matériau réticulé ont un comportement similaire et sûrement des masses molaires proches.

Le pourcentage de cristallinité dans le matériau réticulé peut être estimé par l'enthalpie de fusion obtenue comparée à l'enthalpie de fusion d'une poly(valerolactone) 100 % cristallin (-188 J.g$^{-122}$). L'incorporation du bis-monomère est ici négligée. Nous obtenons une cristallinité de 33 % pour le réseau n°1 contre 46 % pour la référence linéaire. La part de domaines cristallins diminue dans le réseau mais n'est pas négligeable.

La $T_g$ obtenue (-44 °C) est supérieure à celle de la PVL linéaire de référence (-56 °C) ; en accord avec la présence de nœuds de réticulation.

Pour l'expérience avec 3 éq. de bis TMC par chaîne, la $T_g$ augmente (-39 °C) et aucune $T_{fus}$ n'est observée en accord avec un matériau davantage réticulé.

De façon étonnante, les températures de dégradation (perte de 20 % massique) pour les deux matériaux réticulés sont inférieures à celle d'un polymère de δ-VL linéaire (279 et 282 contre 310 °C). Ceci peut être relié à une plus faible tenue thermique de la fraction poly(carbonate) du matériau réticulé poly(ester-carbonate).

**Cette stratégie d'augmentation du rapport réticulant/amorceur entraine une très forte diminution de la conversion, nous l'avons donc éliminée.**

### *3.2.3.iii Stratégie 2 : augmentation du nombre de chaîne primaire tout gardant le nombre d'agent réticulant par chaîne constant*

Ainsi dans un second temps, nous avons mis en place la deuxième stratégie pour améliorer les propriétés des matériaux obtenus (Tableau V.8). Ici le but est de diminuer par 2 puis par 4 la masse molaire entre nœuds de réticulation, tout en gardant un léger excès de bis-TMC par rapport à l'alcool benzylique (1,2 éq.) pour assurer la réticulation.

*Tableau V.8. Résultats de photopolymérisation avec la δ-VL et le bis-TMC et caractérisations des matériaux obtenus- Stratégie 2[a]*

| Exp. | [δ-VL]/ [TBDH⁺.keto⁻] /[BzOH]/ [Bis- TMC][b] | Conversion (%)[c] | | | Caractérisation du matériau après séchage[e] | | | | | Caractérisation du matériau après taux de gel (lavé)[d] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *Grav* | *RMN* | *Moy.* | *%G*[d] | $T_{20\%\ Perte}$ *(°C)*[f] | $T_g$ *(°C)*[g] | $T_{fus}$ *(°C)*[g] | $\Delta H_{fus}$ *(J.g⁻¹)*[g] | $T_{20\%\ Perte}$ *(°C)*[f] | $T_g$ *(°C)*[g] | $T_{fus}$ *(°C)*[g] | $\Delta H_{fus}$ *(J.g⁻¹)*[g] |
| **R1** | 132/1/1,2/1,4 | 75 | 65 | 70 | 79 | 263 | - 47 | 41 | - 62 | 279 | - 44 | 40 | - 63 |
| **R3** | 110/1/2,9/3,0 | -[h] | 69 | 69 | 68 | 254 | - 47 | 37 | - 64 | 304 | - 45 | 36 | - 57 |
| **R4** | 119/1/5,3/5,8 | -[h] | 94 | 94 | 53 | 257 | - 44 | 25 | - 48 | 310 | - 50 | 21 | - 12 |
| **REF linéaire $M_{n,SEC}/M_{n,RMN}$: 18 200/ 16 900 g.mol⁻¹** | | | | | 0 | 310 | -56 | 52 | -87 | …… | | | |

[a] Milieu réactionnel sous azote. Irradiation 5 min à 365 nm ; 15 min sous vide (1 mbar) à 40 °C; 23h45 à 40 °C. [b] par RMN $^1$H [c] voir paragraphe 3.2.1. [d] Taux de gel (%G) par différence de masse avant et après solubilisation dans le THF à $T_{amb}$ pendant 24 h, puis filtration et séchage [e] après polymérisation, et quenchage, séchage 1 nuit à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) 60 °C.
[f] perte de 20 % par ATG. [g] par DSC. [h] matériau non récupérable sans l'ajout de solvant.

Nous pouvons ainsi remarquer que plus les masses molaires entre nœuds de réticulation sont faibles (Tableau V.8, R4 versus R3 versus R1), plus la conversion augmente, passant de 70 % à 94 %. Néanmoins dans le même temps le taux de gel diminue de 80 % à 53 % pouvant indiquer une mauvaise répartition du bis-TMC avec des chaînes très riches en bis-TMC et d'autres plus pauvres. De plus, l'intégralité du monomère pourrait être consommée avant de former un réseau insoluble. Nous pouvons imaginer la formation de polymères hautement branchés de trop faible masse molaire ne pouvant se rencontrer pour former un réseau de taille infinie (Figure V.10).

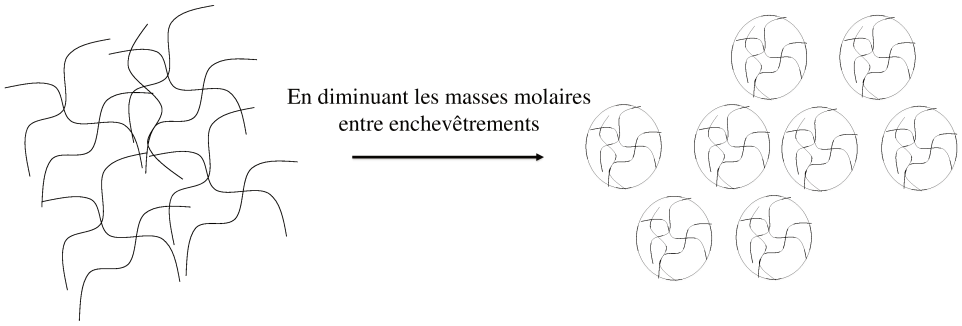



*Figure V.10. Formation de polymères branchés à la place d'un réseau lorsque la masse molaire des chaînes primaires (sans réticulant) devient trop faible*

**Dans ce cas, diminuer la longueur des chaînes diminue la formation de réseau de taille infinie (limite de la stratégie 2).**

Pour les trois matériaux obtenus des $T_g$ et des $T_{fus}$ sont déterminées avant et après analyse du taux de gel. Les $T_g$ varient entre -44 °C et -50 °C pour les trois expériences, témoignant d'une mobilité des chaînes similaires et donc une masse molaire entre enchevêtrements quasi identique. D'un autre côté, les températures de fusion diminuent de 40 °C à 21 °C avec l'augmentation du taux d'amorceur, tout comme l'enthalpie de fusion mesurée (de 63 à 12 $J.g^{-1}$), démontrant la formation de portions linéaires pouvant cristalliser de plus en plus courtes et de moins en moins nombreuses.

Concernant les températures de dégradation, elles sont inférieures à celle d'une poly(valerolactone) linéaire ($T_{dég}$ = 310 °C), comme précédemment, mais elles s'en rapprochent fortement après que le matériau ait été lavé (après analyse du taux de gel) (304 °C et 310 °C). La différence de $T_{dég}$ avant et après analyse du taux de gel montre que les chaînes linéaires non réticulées (de faibles masses molaires) ont une part prépondérante sur plus faible stabilité thermique du matériau.

**Par cette stratégie, la conversion est améliorée par augmentation de la quantité d'amorceur mais le taux de gel diminue en raison d'une trop faible masse molaire des chaînes (branchement plutôt que réticulation). Le réseau de P(δ-VL) le plus réticulé présente un taux de gel de 80 %, donc un taux de chaînes linéaires relativement importants, de 20 %, qui pourraient migrer lors de l'utilisation en fonction des applications envisagées.**

Nous allons nous intéresser par la suite à l'utilisation de l'ε-CL comme monomère monofonctionnel pour voir si de meilleurs résultats en terme de conversion et de taux de gel peuvent être obtenus.

### *3.2.4. Résultats pour l'ε-CL*

Dans un premier temps, les photopolymérisations ont été conduites dans les mêmes conditions que pour la δ-VL (irradiation pendant 5 min à 365 nm, vide pendant 15 min à 40 °C, puis sous azote pendant 23h45 à 40 °C).

#### *3.2.4.i Choix de l'agent réticulant*

Les deux agents réticulants, le bis-TMC et la bis-ε-CL, étant solubles dans l'ε-CL, nous avons effectué deux expériences comparatives pour choisir le plus efficace (Tableau V.9).

*Tableau V.9. Résultats de photopolymérisation avec l'ε-CL et le bis-TMC ou le bis-ε-CL à 40 °C[a]*

| Exp. | [ε-CL]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BzOH]/[Bis-monomère][b] | Agent réticulant | Conversion (%)[c] | | | %G[d] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *Grav.* | *RMN* | *Moy.* | |
| **R5** | 123/1/1,7/2,8 | Bis-TMC | 69 | 49 | 59 | 68 |
| **R6** | 115/1/2,7/2,7 | Bis-ε-CL | 43 | 40 | 41 | 0 |

[a] Milieu réactionnel sous azote. Irradiation 5 min à 365 nm ; 15 min sous vide (1 mbar) à 40 °C; puis 23h45 à 40 °C sous azote. [b] par RMN $^1$H. [c] voir paragraphe 3.2.1. [d] Taux de gel (%G) par différence de masse avant et après solubilisation dans le THF à $T_{amb}$ pendant 24 h, puis filtration et séchage.

Le bis-TMC mène à une conversion de 59 % et à l'obtention d'un polymère modérément réticulé (68 %) contrairement à la bis-ε-CL qui mène à une conversion faible (41 %) et un polymère non réticulé. Nous aurions pu nous attendre à un meilleur résultat avec la bis-ε-CL compte tenu de sa structure chimique proche de celle de l'ε-CL, ce qui augure de rapports de réactivité similaires. Cela démontre la plus forte réactivité du bis-TMC comparée à la bis-ε-CL, déjà mise en évidence dans la littérature.[15] En effet, cette forte réactivité du réticulant permet la formation d'un matériau réticulé dès les plus faibles conversions. Ainsi le bis-TMC a été choisi en tant que co-monomère de l'ε-CL.

### *3.2.4.ii Choix de la température*

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'ε-CL est moins réactive que la δ-VL. Ainsi, une augmentation de la température de réaction peut être nécessaire pour atteindre des cinétiques adéquates (conversion > 80 % en moins de 24 h). Cette augmentation de température n'entraine pas de limite de conversion selon la thermodynamique (cf. 1. introduction) tant que la température reste en dessous de 110 °C. Ainsi, nous avons choisi trois températures d'étude : 40 °C, 60 °C et 80 °C.

*Tableau V.10. Résultats de photopolymérisations avec l'ε-CL et le bis-TMC et caractérisations des matériaux obtenus- Choix de la température[a]*

| Exp | [ε-CL]/ [TBDH⁺.keto⁻]/ [BzOH]/ [Bis- TMC][b] | T (°C) | Conversion (%)[c] | | | Caractérisation du matériau après séchage[e] | | | | | Caractérisation du matériau après taux de gel (lavé)[d] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *Grav.* | *RMN* | *Moy.* | *%G*[d] | $T_{20\%}$ *Perte* *(°C)*[f] | $T_g$ *(°C)*[g] | $T_{fus}$ *(°C)*[g] | $\Delta H_{fus}$ *(J.g⁻¹)*[g] | $T_{20\%}$ *Perte* *(°C)*[f] | $T_g$ *(°C)*[g] | $T_{fus}$ *(°C)*[g] | $\Delta H_{fus}$ *(J.g⁻¹)*[g] |
| **R7** | 123 /1/1,7/2,8 | 40 | 69 | 49 | 59 | 68 | 312 | - 43 | 35 | - 57 | 325 | - 39 | 31 | - 51 |
| **R8** | 127/1/1,8/3 | 60 | 60 | 61 | 61 | 59 | 342 | - 47 | 39 | - 56 | 339 | - 46 | 35 | - 52 |
| **R9** | 124/1/1,2/3 | 80 | 90 | 86 | 88 | 73 | 346 | - 50 | 38 | - 58 | 339 | - 48 | 33 | - 51 |
| | REF linéaire $M_{n,SEC}/M_{n,RMN}$: 9 950/ 10 000 g.mol⁻¹ | | | | | 0 | 331 | -59 | 53 | - 91 | …… | | | |

[a] Milieu réactionnel sous azote. Irradiation 5 min à 365 nm ; 15 min sous vide (1 mbar) à 40 °C; puis 1 h à X°C [b] par RMN $^1$H [c] voir paragraphe 3.2.1. [d] Taux de gel (%G) par différence de masse avant et après solubilisation dans le THF à $T_{amb}$ pendant 24 h, puis filtration et séchage [e] après polymérisation, et quenchage, séchage 1 nuit à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) 60 °C. [f] perte de 20 % par ATG. [g] par DSC.

Pour ces trois températures, les conversions globales en monomères ont été déterminées après 1 h de réaction (Tableau V.10). Nous observons que la conversion augmente avec la température, passant de 59 à 88 % pour 40 °C et 80 °C, respectivement. En revanche, le taux de gel varie moins et reste dans la gamme 59 %-73 %. Comme précédemment des températures de transition vitreuse et de fusion dans les polymères réticulés sont observées même après lavage. Ceci démontre une certaine mobilité des chaînes, tout comme la présence de domaines cristallins. Comme attendu, les $T_g$ des matériaux réticulés sont plus élevées (-39 °C, -46 °C)

que pour le polymère linéaire (-59 °C), et les températures de fusion $T_{fus}$ (31 °C, 35 °C) et enthalpie de fusion sont plus faibles (51 J.g$^{-1}$, 52 J.g$^{-1}$) que pour le polymère linéaire ($T_g$ = -59 °C, $T_{fus}$ = 53 °C, ΔH = 91 J.g$^{-1}$). Les températures de dégradation sont quasiment toutes supérieures à celle de la PCL linéaire (331 °C) et varient entre 325 et 339 °C. La température de réaction de 80 °C est donc choisie pour la suite de l'étude avec l'ε-CL car elle permet d'obtenir en 1 h de polymérisation la conversion la plus élevée (88 %) avec un taux de gel acceptable (73 %). Une polymérisation plus longue devrait permettre d'augmenter davantage la conversion et le taux de gel.

### *3.2.4.iii Stratégie 2 avec le bis-TMC à 80°C*

Nous avons par la suite essayé d'augmenter le taux de réticulation en suivant la stratégie 2 : créer plus de chaînes primaires par l'ajout de plus d'alcool et en gardant [bis-TMC]/[BzOH] supérieur à 1 (dans la gamme 1,08 à 1,61 ) (Tableau V.11).

*Tableau V.11. Résultats de photopolymérisation avec l'ε-CL et le bis-TMC et caractérisations des matériaux obtenus- Stratégie 2[a]*

| Exp. | [ε-CL]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BzOH]/[Bis- TMC][b] | Conversion (%)[c] | | | Caractérisation du matériau après séchage[e] | | | | | Caractérisation du matériau après taux de gel (lavé)[d] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *Grav* | *RMN* | *Moy.* | *%G*[d] | $T_{20\%}$ Perte (°C)[f] | $T_g$ (°C)[g] | $T_{fus}$ (°C)[g] | $\Delta H_{fus}$ (J.g$^{-1}$)[g] | $T_{20\%}$ Perte (°C)[f] | $T_g$ (°C)[g] | $T_{fus}$ (°C)[g] | $\Delta H_{fus}$ (J.g$^{-1}$)[g] |
| **R10** | 130/1/0,9/1,5 | 84 | 90 | 87 | 79 | 370 | - 47 | 38 | - 58 | 390 | - 51 | 32 | - 59 |
| **R11** | 118/1/2,5/2,7 | - | 97 | 97 | 77 | 371 | - 50 | 37 | - 54 | 376 | - 51 | 35 | - 55 |
| **R12** | 122/1/5,2/5,6 | - | 91 | 91 | 82 | 317 | - 52 | 13 | - 34 | 344 | - 53 | 11 | - 27 |
| **REF linéaire $M_{n,SEC}/M_{n,RMN}$: 9 950/ 10 000 g.mol$^{-1}$** | | | | | 0 | 331 | - 59 | 53 | - 91 | …… | | | |

[a] Milieu réactionnel sous azote. Irradiation 5 min à 365 nm ; 15 min sous vide (1 mbar) à 40 °C; puis 23h45 à 80 °C. [b] par RMN $^1$H [c] voir paragraphe 3.2.1. [d] Taux de gel (%G) par différence de masse avant et après solubilisation dans le THF à $T_{amb}$ pendant 24 h

On observe que la conversion globale en monomère varie peu avec la quantité d'amorceur : elle reste dans la gamme de 87 % à 97 % (variation non monotone). De même, le taux de gel varie peu avec la quantité en amorceur : il reste entre 77 % et 82 %. L'augmentation de la $T_g$ du matériau lavé (-51 °C) par rapport au polymère linéaire (-59 °C) rend compte de la

réticulation. La diminution de la $T_{fus}$ (32 °C, 35 °C) de fusion du matériau réticulé par rapport au polymère linéaire (53 °C) rend également compte de la réticulation. Le rapport de l'enthalpie de fusion de l'échantillon avec l'enthalpie standard de cristallisation de la poly(caprolactone) (157 $J.g^{-1}$ [22]) permet de calculer un taux de cristallinité de 59/157 = 37 % pour le matériau réticulé contre 91/157 = 58 % pour le polymère linéaire. La plus faible température de fusion est celle de l'échantillon R12 (11 °C), alors que la conversion et le taux de gel sont similaires à R10 et R11. Ceci est surprenant et pourrait être attribuée à un début de réseau moins réticulé dû à des polymères branchés comme pour la δ-VL (avec une proportion élevée d'amorceur) (Figure V.10).

### *3.2.4.iv Efficacité pour un système préparé en avance*

Il peut être très intéressant de comparer l'efficacité de photopolymérisation pour un milieu réactionnel préparé 3 jours avant l'irradiation à celle d'un milieu fraichement préparé. Des efficacités comparables permettraient d'envisager diverses applications où aucune formulation par l'utilisateur n'est nécessaire (système prêt à l'emploi).

Ainsi, une formulation (Tableau V.12) similaire aux précédentes a été préparée dans un Schlenk sous azote puis conservé à l'abri de la lumière (papier aluminium) pendant trois jours. Aucune évolution du milieu réactionnel n'est visible par RMN $^1$H en comparant le milieu initial et après 3 jours, démontrant l'absence de polymérisation en absence d'irradiation UV.

*Tableau V.12. Comparaison de conversion pour une photopolymérisation de l'ε-CL photodéclenchée juste après la préparation du milieu ou 3 jours plus tard[a]*

| Exp | [ε-CL]/[TBDH$^+$.keto]/ [BzOH]/[bis-TMC][b] | Durée entre l'irradiation et la préparation (jours) | Conversion par RMN $^1$H (%)[c] |
|---|---|---|---|
| R13 | 122/1/5,2/5,6 | 0 | 84 |
| R14 | 126 /1/5,7/6,9 | 3 | 85 |

[a] Milieu réactionnel sous azote. Irradiation 5 min à 365 nm ; 15 min sous vide (1 mbar) à 40 °C; puis 1 h à 80 °C [b] par RMN $^1$H [c] voir paragraphe 3.2.1.

La photopolymérisation de cette formulation, immédiatement après sa préparation ou après 3 jours à l'abri de la lumière, mène à des conversions similaires. Cela démontre donc la possibilité de préparer au préalable le milieu réactionnel. Une durée de stockage d'un mois pourrait être testée pour confirmer la photolatence du système à plus long terme.

### 3.3. *Essai de formation de films*

De multiples essais d'irradiation de formulations placées dans un contenant autre qu'un Schlenk, avec la δ-VL ou l'ε-CL, n'ont pas permis l'obtention de films suffisamment homogènes (en épaisseur) pour être analysés par analyse mécanique dynamique. D'autres procédures ont donc été imaginées pour former des films.

Dans un premier temps, le procédé a été divisé en deux parties : 1) l'irradiation de la formulation dans un Schlenk sous azote (en effet, nous avons vu que la photolibération du TBD est sensible à l'oxygène de l'air), puis 2) le transfert (sous atmosphère d'azote) de la formulation irradiée dans des moules (capsules de pilulier d'épaisseur relativement élevée de 50 mm). Enfin, le moule a été placé dans un erlenmeyer équipé d'un septum dans lequel le vide dynamique a été effectué (pour éliminer le $CO_2$ et déplacer l'équilibre TBC.$CO_2$ ⇔ TBD + $CO_2$ vers la libération du TBD qui constitue le catalyseur de notre polymérisation). Ce procédé en deux étapes et continuellement sous atmosphère inerte devrait permettre de générer le catalyseur TBD tout en permettant une mise en œuvre plus aisée du film.

Des matériaux souples ont ainsi été obtenus avec des bonnes conversions globales en monomères (> 95 % en 24 h, pour l'ε-CL + bis-TMC), mais des problèmes d'homogénéité d'épaisseur du film ont été observés. Ceci peut-être expliqué par un phénomène de capillarité présent sur les bords du moule, mais également par la formation de bulles (élimination du $CO_2$ sous vide) au sein du matériau (Figure V.11).

*Figure V.11. Matériaux (non homogènes) obtenus par préparation de la formulation dans un Schlenk sous azote, puis transfert du milieu réactionnel dans une capsule placée à l'intérieur d'un erlenmeyer et mis sous vide dynamique pendant 15 min à 40 °C, puis réaction à 80 h pendant 23h45 sous azote.*

Dans un second temps, pour obtenir des matériaux plus homogènes, nous avons visé une épaisseur de film plus fine en utilisant des moules en téflon fabriqués sur mesure et d'épaisseurs comprises entre 0,1 et 1 mm (Figure V.12). Etant données les dimensions de ces moules, ceux-

ci n'ont pu être insérés à l'intérieur d'un erlenmeyer pour la mise sous vide. Pour éviter l'usage d'une boîte à gants, un entonnoir placé à l'envers au-dessus du moule et alimenté en azote a donc été utilisé afin de limiter l'apport en oxygène dans le milieu lors du remplissage des cavités. Le milieu réactionnel a ensuite été protégé par une lame de verre en borosilicate, puis le système a subi une irradiation de 5 min au moyen d'une une boite UV équipée des mêmes lampes que le réacteur Rayonnet ®. Le moule a ensuite été placé à l'étuve sous vide pendant 15 min à une pression de 10 mbar et à une température de 80 °C (ce choix de pression réduite est justifié en annexe paragraphe 4.2. afin d'éviter une trop forte perte de monomère par évaporation due au travail sous forme de film mince) puis à 80 °C pendant 23h15 sous atmosphère ambiante. Malheureusement, une très faible conversion de 6,5 % a pu être mesurée, ne permettant pas l'obtention de matériau.

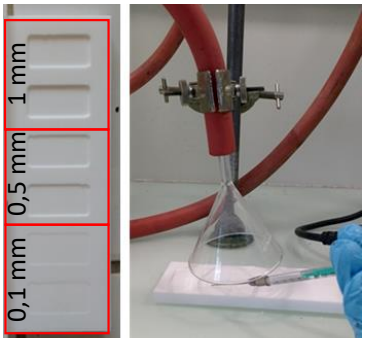



*Figure V.12. Moules en téflon d'épaisseur contrôlée (0,1 mm/0,5 mm/1 mm)*

Aucun film suffisamment cohésif n'a ainsi pu être obtenu, soit à cause d'une inhomogénéité de l'échantillon (moule insuffisamment adapté) soit par absence de réaction (probablement due à une diffusion du dioxygène de l'air pendant l'étape d'irradiation sous la lame de verre). Pour la suite du projet, il peut être possible d'irradier sous azote puis de déposer le milieu réactionnel dans le moule. Seul un contrôle temporel de la polymérisation serait alors possible (pas de contrôle spatial).

### 3.4. *Conclusion*

La photopolymérisation de l'ε-CL et de l'δ-VL en présence d'agent réticulant bis-TMC a conduit à l'obtention de matériaux réticulés par l'application du protocole développé au préalable (irradiation à 365 nm sous azote, mise sous vide à 40 °C, puis agitation pendant 24 h, sous azote à 40 °C pour la δ-VL et à 80 °C pour l'ε-CL). Les matériaux obtenus ont été analysés par RMN $^{1}$H de manière à déterminer la conversion globale en monomère (sur la partie soluble

par ajout d'une référence interne) puis séchés sous vide permettant d'obtenir la conversion par gravimétrie tout en purifiant le matériau (évaporation du monomère). De façon générale, les réseaux obtenus sont des élastomères avec des températures de transition vitreuse négatives. Comme attendu, les températures de transition vitreuse des matériaux réticulés sont supérieures à celle du polymère linéaire. Des températures de fusion sont détectées sur une majorité des échantillons, démontrant la présence de domaines cristallins. Les températures de fusion des matériaux réticulés sont plus faibles que celle du polymère linéaire et leur enthalpie de fusion est également plus faible, indiquant un taux de cristallinité plus faible (voire nul dans certains cas). Les taux de gel sont stables, avec des valeurs d'environ 80 %, et ce malgré l'utilisation de deux stratégies pour augmenter le taux de réticulation. De plus, une étude complémentaire (présentée en annexe paragraphe 4.3.) des fractions extraites lors des mesures de taux de gel a révélé la présence de chaînes de polymère très polydisperses (une population de faibles masses molaires ~ 300 $g.mol^{-1}$ éq. PS et une autre de plus fortes masses molaires entre 3 000 et 10 000 $g.mol^{-1}$ éq. PS) et n'a pas permis de comprendre la présence de ces chaînes linéaires libres. Une étude plus fine de la cinétique de réticulation serait nécessaire pour mieux contrôler la réticulation des matériaux.

Des matériaux réticulés non mis en forme (forme identique au contenant réactionnel et difficilement récupérable) ont ainsi été obtenus et les protocoles mis en œuvre pour l'instant pour nous affranchir de la sensibilité à l'oxygène de la réaction de photodégradation de $TBDH^{+}$.$keto^{-}$ ne nous ont pas encore permis d'obtenir des films suffisamment bien définis pour effectuer une étude rhéo-mécanique.

# 4. Cas particulier du mélange L-LA/TMC

## 4.1. *Introduction*

Jusqu'à présent, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation de monomères liquides à température ambiante, écartant l'emploi de L-LA et de TMC, deux monomères très réactifs.

Le L-LA est un monomère très intéressant car il est obtenu de manière biosourcée à l'heure actuelle. Sa température de fusion est de 95 °C.

Le TMC a un point de fusion relativement bas entre 47 °C et 48 °C.[23] Nous aurions alors pu penser qu'après chauffage, l'irradiation du milieu réactionnel (sous forme liquide) aurait été possible. Malgré plusieurs tentatives le monomère recristallise rapidement (moins de 5 min)

même après chauffage à 80 °C, empêchant toute tentative d'irradiation (le réacteur UV n'est pas thermostaté).

Dans le but d'éliminer (ralentir) ce phénomène de recristallisation, nous avons mélangé les deux monomères solides (suivi d'un chauffage) afin de casser les interactions internes et mener à l'obtention d'un liquide, par désorganisation.

Ainsi, nous avons mélangé le TMC avec le L-LA avec une proportion élevée en TMC afin de ne pas obtenir des matériaux trop cassants (propriété du L-LA) (Tableau V.13). De façon très intéressante, pour le rapport massique TMC/L-LA : 66,6/33,3 un liquide est obtenu même après refroidissement du mélange à température ambiante.

*Tableau V.13. Etats physiques d'un mélange de TMC et L-LA*

| $\%_{mTMC}/\%_{mL\text{-}LA}$ | **Etat à $T_{amb}$[a]** |
|---|---|
| **50/50** | Solide |
| **66,6/33,3** | Liquide |
| **90/10** | Solide |

[a] Mélange chauffé à 50 °C puis refroidi à température ambiante (1 h)

Ce mélange de monomère (qui ne montre aucun signe de polymérisation par SEC) a par la suite été utilisé pour solubiliser la photobase $TBDH^{+\cdot}keto^{-}$ (la photobase est bien soluble dans ce mélange). Puis, après ajout d'alcool benzylique comme amorceur, la photopolymérisation est menée en absence ou en présence d'agent réticulant.

### 4.2. *Sans agent réticulant*

Dans un premier temps, aucun agent de réticulation n'a été ajouté afin d'évaluer l'évolution du système lors de la photopolymérisation. Juste après l'irradiation UV de 5 min sous azote, la formation d'un précipité est observée. Celui-ci peut correspondre à un polymère (PLA ou PTMC pur ou au copolymère Poly(LA-*co*-TMC) ou à la cristallisation de l'un des deux monomères en raison de la consommation préférentielle de l'autre monomère (cinétique de polymérisation plus rapide d'un des deux monomères) ou, aux deux phénomènes concomitants.

Ce résultat n'est pas gênant. En effet, cette précipitation a lieu après l'irradiation, le milieu réactionnel peut être facilement placé dans un bain thermostaté. En effet, le placement à 50 °C après irradiation empêche la formation de ce solide.

*Tableau V.14. Résultats de photopolymérisation pour la copolymérisation du L-LA/TMC (33/66 : m/m) sans agent de réticulation* [a]

| Exp. | [TMC]/[L-LA]/ [TBDH$^+$.keto$^-$]/ [BzOH][b] | Temps de polymérisation après UV (h) à 50°C | Conversion par RMN $^1$H[c] (%) *TMC/L-LA* | Caractérisation du matériau après précipitation[d] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $T_{20\%\ Perte}$ (°C)[e] | $T_g$ (°C)[f] | $T_{fus}$ (°C)[f] | $\Delta H_{fus}$ ($J.g^{-1}$)[f] |
| **R1'** | 87/31/1/1,9 | 0 | 0/100 | | | | |
| **R2'** | 124/34/1/3,2 | 1 | 23/100 | 230 | 24 | - | - |

[a] Irradiation UV pendant 5 min à 365 nm. [b] Par RMN $^1$H [c] Par RMN $^1$H sur le brut réactionnel :conv. $_{L\text{-}LA} = I_a/(I_a+I_{a'})$ et conv. $_{TMC} = I_c/(I_c+I_{c'})$ (voir Figure V.13 pour les attributions) [d] après polymérisation, et quenchage avec de l'acide benzoïque, précipitation dans du diéthyl éther [e] perte de 20 % par ATG. [f] par DSC.

Ceci est confirmé par l'analyse par RMN $^1$H du milieu réactionnel juste après l'irradiation UV qui indique que le L-LA polymérise plus vite que le TMC : conversion de 100 % en L-LA contre 0 % pour le TMC (Tableau V.14, exp. R1'). Ainsi, il est probable que les deux hypothèses citées précédemment soient concomitantes et expliquent la précipitation observée.

Du fait du démarrage très rapide de la polymérisation du L-LA sans nécessité de mise sous vide (contrairement aux photopolymérisations de l'ε-CL et de la δ-VL), nous avons logiquement laissé la polymérisation se poursuivre pendant 1 h à 50 °C sous atmosphère d'azote (Tableau V.14, exp. R2').

Malgré l'absence d'agent réticulant et donc l'obtention de polymère linéaire, l'analyse des milieux réactionnels par RMN $^1$H afin de déterminer la conversion de chaque monomère n'est pas évidente. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure V.13, les massifs du L-LA ne correspondent pas tout à fait à ceux du monomère pur (Figure V.13, a), d) et e)). Ainsi le doublet « b » attribué à -OCHC$H_3$ à 1,65 ppm et le quadruplet « a » attribué à -OC*H*CH$_3$ à 5,0 ppm pour le monomère pur apparaissent respectivement à 1,60 ppm et 5,1 ppm dans le mélange. Ce léger décalage dans les déplacements chimiques est attribué aux très fortes interactions avec le TMC (très fortes interactions qui permettent l'obtention d'un liquide sans démixtion).

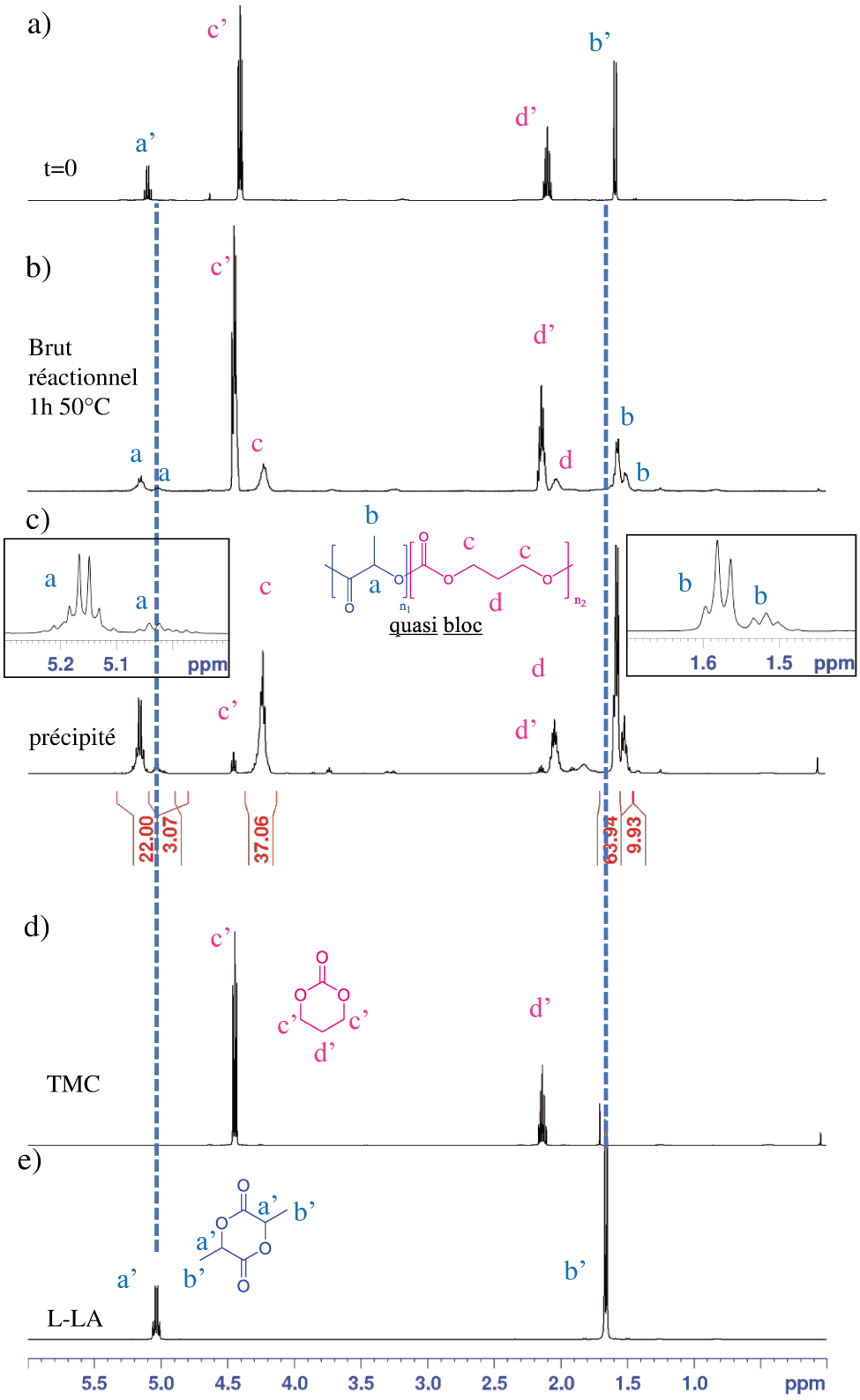



*Figure V.13. Spectres RMN $^1$H dans $CDCl_3$ a) Milieu réactionnel à l'état initial [TMC]/[L-LA]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BzOH] = 124/34 /1/3,2. b) Brut réactionnel après irradiation UV (5 min, 365 nm) suivie d'un chauffage à 50 °C pendant 1 h. c) Polymère purifié par précipitation après irradiation UV (5 min, 365 nm) suivie d'un chauffage à 50 °C pendant 1 h d) monomère TMC e) monomère L-LA*

Ainsi, l'analyse par RMN $^1$H du brut réactionnel après 1 h à 50 °C (Figure V.13, b), révèle les massifs du PTMC et du TMC. Nous pouvons alors en déduire une conversion faible de 23 % pour le TMC. Pour les massifs de L-LA, l'interprétation est un peu plus compliquée. Malgré la présence des massifs caractéristiques du PLA à 5,15 ppm et 1,58 ppm, d'autres massifs sont également présents dans ces zones de déplacements chimiques. Ils ne peuvent pas être attribués au monomère L-LA en raison de la non-correspondance du doublet L-LA pur attendu à 1,65 ppm et par la persistance de ces massifs après précipitation du polymère. La conversion du L-LA est donc de 100 %. De plus, Feijen *et al.* rapportent également un dédoublement des pics du massif des unités L-LA d'un copolymère statistique L-LA/TMC.[24] Dans notre cas ce dédoublement de pic ne peut être attribué à un copolymère statistique de par la polymérisation préférentielle du L-LA (100 % juste après irradiation, R1'). De ce fait ce dédoublement, est attribué à la présence d'unité de jonction L-LA dans le copolymère PLA/PTMC.

Ce copolymère précipité a été analysé par RMN $^1$H, SEC, ATG et DSC. L'analyse RMN $^1$H du polymère précipité fait apparaitre un rapport molaire [L-LA]/[TMC] de 1,18 ($\frac{Ia/2}{Ic/4}$) en accord avec le rapport théorique tenant compte de la conversion de chacun des monomères (100 % pour L-LA et 23 % pour TMC) : $\frac{34\times1}{124\times0,23} = \frac{34}{28,5} = 1,19$. Un copolymère BzO-$(PLLA)_{34/3,2}$-b-$(TMC)_{28,5/3,2}$-OH soit BzO-$(PLLA)_{11}$-b-$(TMC)_9$-OH est donc formé. Dans l'hypothèse d'un polymère à bloc 1 unité acide lactique sur 11 serait à la jonction. D'après l'analyse RMN $^1$H, nous retrouvons 3 unités acide lactique sur 11 en jonction avec une unité TMC, nous avons donc un copolymère à gradients.

D'autre part, une seule température de transition vitreuse est détectée par DSC indiquant la présence d'un copolymère sans ségrégation de phase. La $T_g$ du copolymère, de 24 °C, se situe entre la $T_g$ du PLA (60 °C) et celle du PTMC (-20 °C).[25] La $M_{n,théorique}$ du copolymère est faible et vaut $M_{n,théo}$ = ([L-LA]/[BzOH] × conv.$_{L\text{-}LA}$ × M $_{L\text{-}LA}$)+ ([TMC]/[BzOH] × conv. $_{TMC}$ × $M_{TMC}$) + $M_{BzOH}$ = 1 530 + 910 + 108= 2 550 g.mol$^{-1}$, ce qui correspond à une fraction massique L-LA de 0,6. Le polymère analysé par SEC avec une calibration conventionnelle (le rapport dn/dc de ce copolymère est inconnu empêchant d'effectuer une calibration universelle) révèle une $M_n$ de 5 700 g.mol$^{-1}$ (éq. PS, détecteur RI) et une dispersité de 1,35. La déviation entre $M_{n,SEC}$ et $M_{n,théo}$ est due à l'utilisation de la calibration conventionnelle.

Nous avons évalué la $T_g$ théorique du copolymère par la théorie de Flory-Fox valable pour un mélange de polymères A et B compatibles (Équation V.4).

*Équation V.4 Equation de Flory-Fox permettant de calculer la $T_g$ d'un mélange de polymères A et B compatibles*

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_A} + \frac{w_2}{Tg_B}$$

Avec les $T_g$ en Kelvin et $w_1$, $w_2$ les fractions massiques des différents monomères.

D'où, $\frac{1}{T_g} = \frac{0,40}{253,15} + \frac{0,6}{333,15}$ avec $T_g$(PLA) = 60 °C et $T_g$(PTMC) = -20 °C, donnant $T_{g(Flory\text{-}Fox)}$ du copolymère égale à 23 °C, proche de la valeur expérimentale de 24 °C.

De même, aucune température de fusion n'est observée. L'hypothèse d'un polymère à gradient n'est pas incompatible. En effet, les faibles masses molaires de chaque bloc peuvent rendre compatibles le PTMC et le PLA (empêchant la ségrégation et la cristallisation du PLA).

**Ainsi, la photopolymérisation en masse du mélange TMC/L-LA = 66/33 (m/m) à l'aide de $TBDH^+$.$keto^-$ est efficace après 5 min d'irradiation et un chauffage à 50 °C. Le lactide polymérise avec une conversion totale contre seulement 23 % pour le TMC. Un copolymère à gradient présentant une fraction massique de 0,37 en TMC est obtenu d'après l'analyse RMN $^1$H . Ce copolymère ne présente qu'une seule $T_g$ et aucune $T_{fus}$ de par une absence de ségrégation de phase du fait des faibles masses molaires.**

Le prochain paragraphe s'intéresse à ce système en présence de bis-TMC.

### 4.3. *En présence d'agent réticulant*

Afin de former un polymère réticulé, le bis-TMC est choisi car il a donné les meilleurs résultats lors des études précédentes. La photopolymérisation est conduite de façon identique (qu'en absence d'agent réticulant), sans l'utilisation de vide et en chauffant le milieu réactionnel à 50 °C après l'irradiation (Tableau V.15).

*Tableau V.15 Résultats de la photopolymérisation pour la copolymérisation du L-LA/TMC (33/66 : m/m) avec un agent de réticulation [a]*

| Exp. | [TMC]/[L-LA]/[TBDH$^+$.keto$^-$]/[BzOH]/[Bis-TMC][b] | Conversion par RMN $^1$H (%)[c] TMC/L-LA | Caractérisation du matériau après séchage[e] | | | | | Caractérisation du matériau après taux de gel (lavé) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | %G[d] | $T_{20\%\ Perte}$ (°C)[f] | $T_g$ (°C)[g] | $T_{fus}$ (°C)[g] | $\Delta H_{fus}$ (J.g$^{-1}$)[g] | $T_{20\%\ Perte}$ (°C)[f] | $T_g$ (°C)[g] | $T_{fus}$ (°C)[g] | $\Delta H_{fus}$ (J.g$^{-1}$)[g] |
| R3' | **87/30,6/1/3,2/5,2** | 98/100 | 79 | 254 | -3 | - | - | 286 | 7 | - | - |

[a] Irradiation UV pendant 5 min à 365 nm. Puis 1 h à 50 °C sous azote [b] Par RMN $^1$H [c] Par RMN $^1$H sur le brut réactionnel voir paragraphe 3.2.1 dédié à la détermination dans un matériau réticulé [d] Taux de gel (%G) par différence de masse avant et après solubilisation dans le THF à $T_{amb}$ pendant 24 h, puis filtration et séchage [e] après polymérisation, et quenchage, séchage à l'étuve à 60 °C sous vide [f] perte de 20 % par ATG. [g] par DSC.

Tout comme pour la photopolymérisation en absence d'agent réticulant, aucun massif ne correspondant au monomère L-LA n'est visible par spectroscopie RMN $^1$H après 1 h à 50 °C. De plus, la conversion en TMC est calculée par spectroscopie RMN $^1$H au moyen d'une référence interne (comme détaillé dans le paragraphe 3.2.1). La conversion en TMC ainsi calculée est de 98 % et est bien meilleure qu'en absence de bis-carbonate.

**On suppose que l'agent réticulant bis-TMC est plus réactif que le TMC et s'insère rapidement dans une chaîne. La propagation avec le TMC est alors également favorisée.**

Un taux de gel de 79 % est obtenu, du même ordre de grandeur que pour les autres matériaux réticulés obtenus avec la δ-VL et l'ε-CL. La $T_g$ du matériau après analyse du taux de gel, donc exempts de chaînes linéaires, est de 7 °C démontrant un caractère élastomère à température ambiante. L'absence de $T_{fus}$ peut être due aux parties PTMC amorphes (i.e. compatibilité entre PLA et PTMC) mais également à une forte réticulation. Au vue de la différence de réactivité du TMC dans le système en présence ou en absence d'agent réticulant, les chaînes (linéaires entre enchevêtrement) n'ont pas du tout la même composition. Les températures de dégradation et de transition vitreuse des deux matériaux ne peuvent ainsi pas être comparées. La température de transition vitreuse théorique pour un copolymère linéaire présentant un rapport $m_{TMC}/m_{L\text{-}LA}$ = 66/33 sans réticulation est estimé par la loi de Flory-Fox (Équation V.4) à 5 °C. Ainsi, nous obtenons bien une température de transition vitreuse supérieure (7 °C), pour le matériau réticulé lavé, à la $T_g$ calculée du copolymère linéaire.

## 4.4. *Conclusion*

Nous avons mis en évidence que le mélange de deux monomères solides, le L-LA et le TMC dans des proportions massiques de L-LA/TMC = 33/66, mène à la formation d'un liquide à température ambiante, ce qui permet d'effectuer la polymérisation en masse. Ces deux monomères sont très réactifs et réagissent très rapidement après irradiation (5 min d'irradiation à 365 nm, en présence d'alcool benzylique) sous atmosphère d'azote. De plus, l'emploi d'une étape de mise sous vide n'est pas nécessaire. Le L-LA présente des cinétiques de polymérisation plus rapides, mais le chauffage du milieu réactionnel à 50 °C permet de garder le milieu homogène et liquide. Après 1 h, la conversion en TMC est de 23 %, permettant l'obtention d'un copolymère à gradient PLA-TMC BzO-$(PLLA)_{11}$-b-$(TMC)_9$-OH contenant une fraction massique de 0,37 en TMC. Avec ce mélange de monomère, nous avons également obtenu un matériau réticulé grâce à l'incorporation de l'agent réticulant bis-TMC au début de la polymérisation. Ce dernier permet d'augmenter le taux d'incorporation du TMC dans le matériau final, malgré sa plus faible réactivité. Ainsi, après 1 h de réaction à 50 °C, quasiment 100 % de conversion pour chaque monomère est atteint. Avec les proportions initiales [TMC]/[L-LA]/[$TBDH^+$.$keto^-$]/[BzOH]/[Bis-TMC] = 87/30,6/1/3,2/5,2 pour la photopolymérisation, nous avons obtenu un élastomère présentant une $T_g$ de 7 °C et un taux de gel de 80 %.

# 5. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes tout d'abord intéressés à la photopolymérisation **en masse** de l'ε-CL, de la δ-VL et du brassylate d'éthylène à l'aide de $TBDH^+.keto^-$. Une irradiation de 5 min à 365 nm sous azote suffit à déclencher la polymérisation. Il a également été mis en évidence que les cinétiques de polymérisation étaient très influencées par la présence de $CO_2$ libéré lors de la photodécarboxylation de $keto^-$. La libération de TBD à partir de l'adduit $TBD.CO_2$ est efficace sous bullage d'azote ou sous vide à 40 °C. Ainsi la photopolymérisation de [δ-VL]/[$TBDH^+.keto^-$]/[BzOH] = 130/1/1,9 après 5 min d'irradiation sous azote et 15 min de vide à 40 °C mène à une conversion de 90 % et à une PVL présentant une masse molaire moyenne déterminée par RMN $^1H$ de 7 350 $g.mol^{-1}$ (attendue 7 250 $g.mol^{-1}$) et une dispersité faible de 1,15 déterminée par SEC. Pour le brassylate d'éthylène, des charges bien plus importantes de photobase sont nécessaires ([EB]/[$TBDH^+.keto^-$]/[BzOH] = 42/1/2,75) afin d'obtenir des conversions en monomère acceptables. 75 % de conversion ont pu être atteints après une irradiation UV de 30 min sous azote suivie de 3 h de polymérisation à 80 °C (précédée de 15 min sous vide à 40 °C). Les photopolymérisations de la δ-VL sous air ont conduit à une conversion bien plus limitée (< 8 %) témoignant de la sensibilité à l'oxygène du procédé de la photolibération du TBD.

Dans un second temps, nous avons ajouté au milieu réactionnel initial (réactions menées sous atmosphère contrôlée) **un co-monomère bifonctionnel**, ce qui nous a permis d'obtenir des **matériaux réticulés**. Cette étude n'a cependant pas été réalisée sur le brassylate d'éthylène qui avait montré des cinétiques plus lentes que les esters cycliques < 9 chaînons. Le co-monomère bis-TMC s'est montré le plus efficace pour l'obtention de matériaux réticulés à partir de la δ-VL et de l'ε-CL grâce à une meilleure solubilité et une meilleure réactivité que la bis-ε-CL. Les conditions d'irradiation et de vide (pour éliminer le $CO_2$) ont été conservées lors de ces expérimentations. Par exemples, la photopolymérisation de la δ-VL avec [δ-VL]/[$TBDH^+.keto^-$]/[BzOH]/[bis-TMC] = 132/1/1,2/1,4 mène à une conversion de 67 % après 24 h à 40 °C (précédée de 5 min d'irradiation sous azote et 15 min de vide à 40 °C) alors que celle de [ε-CL]/[$TBDH^+.keto^-$]/[BzOH]/[bis-TMC] = 130/1/0,9/1,45 mène à une conversion de 87 % après 24 h à 80 °C (précédée de 5 min d'irradiation sous azote et 15 min de vide à 40 °C). Nous obtenons des matériaux réticulés avec des taux de gel relativement constants de 80 %, malgré les différents rapports de réactifs testés pour augmenter le taux de réticulation. Ces matériaux réticulés présentent une température de transition vitreuse plus élevée que les analogues linéaires démontrant une mobilité plus faible du fait de la réticulation.

Des températures de fusion ont été détectées démontrant la capacité des chaînes entre nœuds de réticulation à interagir et à former des domaines semi-cristallins.

Etant donnée les valeurs de $T_g$ obtenues, nous supposons être en présence d'élastomères, ce qui pourrait être confirmé par une analyse rhéologique.

Dans un troisième temps, nous avons mis en évidence un système très intéressant basé sur **le mélange de deux monomères solides** très réactifs : le L-LA et le TMC, qui dans une certaines proportions (par exemple, TMC/L-LA = 66/33 (m/m)) **permettent l'obtention d'un liquide**. La photopolymérisation de ce mélange (irradiation de 5 min sous azote) avec $TBDH^+$.$keto^-$ et sans nécessité de mise sous vide ultérieure (grâce à la forte réactivité des monomères), a permis la formation d'un **copolymère à gradient** après 1 h de réaction à une température de 50 °C. La conversion finale en TMC est de 23 % après 1 h de réaction et de 100 % pour le L-LA. L'ajout de bis-TMC au sein de milieu réactionnel mène à un matériau réticulé avec un taux de gel de 80 %. De plus, nous observons une conversion presque totale des deux monomères L-LA et TMC. Ainsi, le bis-TMC favorise l'incorporation du TMC dans le réseau polymère. **Ce système semble le plus intéressant de par sa réactivité et le procédé employé plus simple (sans nécessité de mise sous vide après irradiation UV).**

Lors des essais sous forme de films tout en prenant des précautions pour limiter l'apport d'oxygène, les conversions sont restées très faibles. **Nous n'avons pas réussi à obtenir des films de poly(esters) réticulés. Des pistes sont proposées pour préparer des films poly(esters) réticulés.**

Les applications potentielles de ces matériaux en tant que revêtements/films et adhésifs peuvent être dans des domaines divers tels que la santé, l'agroalimentaire ou pour des vernis de protection lors de l'impression papier. Certaines applications demandent une vigilance concernant les composés présents au sein du matériau final qui peuvent migrer à l'extérieur du film de polymère. La plus faible toxicité des catalyseurs organiques a pu être prouvée. Par contre, le photoproduit du kétoprofènate utilisé en contre anion, le 3-éthylbenzophénone, peut présenter une toxicité. En effet, il s'agit d'une molécule proche de la benzophénone très utilisée en tant que photoamorceur radicalaire dans des formulations commerciales, et des études préliminaires de toxicité de cette dernière ont démontré une cancérogénicité « équivoque » (preuves qui restent à confirmer).[26] De plus, en fonction des applications et de l'environnement (solvant) les chaînes linéaires résiduelles peuvent également migrer. C'est pourquoi il faudrait continuer les recherches afin d'atteindre des taux de gel les plus proches possibles de 100 %, en utilisant un autre monomère bifonctionnel par exemple.

# 6. Bibliographie


1 M. D. Soucek and X. Ren, in *Photocured Materials*, Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 15–48.

2 R. A. Poillucci, *Reducing use of styrene monomer in unsaturated polyester resins*, Université de Massachusetts Lowell.

3 M. Claudino, I. van der Meulen, S. Trey, M. Jonsson, A. Heise and M. Johansson, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2012, **50**, 16–24.

4 United States, US3072680A, 1963.

5 C. G. Pitt, R. W. Hendren, A. Schindler and S. C. Woodward, *J. Controlled Release*, 1984, **1**, 3–14.

6 N. Andronova, R. K. Srivastava and A.-C. Albertsson, *Polymer*, 2005, **46**, 6746–6755.

7 R. Palmgren, S. Karlsson and A.-C. Albertsson, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 1997, **35**, 1635–1649.

8 A.-C. Albertsson, U. Edlund and K. Stridsberg, *Macromol. Symp.*, 2000, **157**, 39–46.

9 E. A. Appel, V. Y. Lee, T. T. Nguyen, M. McNeil, F. Nederberg, J. L. Hedrick, W. C. Swope, J. E. Rice, R. D. Miller and J. Sly, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6163–6165.

10 N. T. Nguyen, K. J. Thurecht, S. M. Howdle and D. J. Irvine, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 2997–3008.

11 D. Gu, S. Tan, C. Xu, A. J. O'Connor and G. G. Qiao, *Chem Commun*, 2017, **53**, 6756–6759.

12 L.-Q. Yang, B. He, S. Meng, J.-Z. Zhang, M. Li, J. Guo, Y.-M. Guan, J.-X. Li and Z.-W. Gu, *Polymer*, 2013, **54**, 2668–2675.

13 L. Yang, J. Li, Y. Jin, J. Zhang, M. Li and Z. Gu, *Polymer*, 2014, **55**, 6686–6695.

14 G. X. De Hoe, M. T. Zumstein, B. J. Tiegs, J. P. Brutman, K. McNeill, M. Sander, G. W. Coates and M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 963–973.

15 J. P. Brutman, G. X. De Hoe, D. K. Schneiderman, T. N. Le and M. A. Hillmyer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**, 11097–11106.

16 P. Olsén, K. Odelius and A.-C. Albertsson, *Biomacromolecules*, 2016, **17**, 699–709.

17 I. Nifant'ev, A. Shlyakhtin, V. Bagrov, B. Lozhkin, G. Zakirova, P. Ivchenko and O. Legon'kova, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2016, **117**, 447–476.

18 A. Pascual, H. Sardón, F. Ruipérez, R. Gracia, P. Sudam, A. Veloso and D. Mecerreyes, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2015, **53**, 552–561.

19 K. A. K. Musa, J. M. Matxain and L. A. Eriksson, *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, 1735–1743.

20 G. Ceccorulli, M. Scandola, A. Kumar, B. Kalra and R. A. Gross, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 902–907.

21 A. Pascual, H. Sardon, A. Veloso, F. Ruipérez and D. Mecerreyes, *ACS Macro Lett.*, 2014, **3**, 849–853.

22 B. W. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.

23 D. J. Darensbourg, A. H. Jr and A. I. Moncada, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1376–1379.

24 Z. Zhang, D. W. Grijpma and J. Feijen, *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, **205**, 867–875.

25 K. J. Zhu, R. W. Hendren, K. Jensen and C. G. Pitt, *Macromolecules*, 1991, **24**, 1736–1740.

26 *Toxicology and Carcinogenesis Studies of Benzophenone in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Feed Studies) TR-533*, National Toxicology Program, 2006.

# Chapitre VI : Partie expérimentale

Ce chapitre a pour objectif de décrire les méthodes de synthèse et procédés expérimentaux utilisés au cours de ce travail.

# 1. Matériel et Méthodes

## *1.1. Produits chimiques*

Les solvants anhydres ($CH_2Cl_2$, THF, $Et_2O$, toluène) ont été obtenus par un purificateur de solvant, excepté l'acétronitrile pour lequel nous nous sommes approvisionné chez Sigma-Aldrich. Le dichlorométhane et le chlorofome stabilisés par de l'amylène ont été utilisés lors des synthèses et des polymérisations. Le $CO_2$ a été prélevé par un ballon de baudruche (peut contenir des traces d'eau) à une bouteille. Tous les produits chimiques ont été utilisés sans purification préalable sauf si spécifié.

Amidines et guanidine : 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD) (98 % de pureté, , Sigma-Aldrich) ; 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undéc-7-ène (DBU) (98 % de pureté, Sigma-Aldrich)

Sels d'imidazolium

1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium chloride ($IMesH^+.Cl^-$) (97 % de pureté, ABCR) ; 1,3-diisopropylimidazolium chloride ($IPrH^+.Cl^-$) (97 % de pureté, ABCR) ; 1,3-diméthylimidazolium chloride ($IMe_2H^+.Cl^-$) (98 % de pureté, ABCR)

Contre anions :

Tétraphénylborate de sodium ($NaBPh_4$) (> 99,5 % de pureté, Sigma-Aldrich), *N*-phtaloylglycine (N-phtaH) (97 % de pureté, Sigma-Aldrich), acide phénylglyoxilique (Sigma-Aldrich), ketoprofène (98 % de pureté, TCI chemical), acide 2-(9-Oxoxanthèn-2-yl)propionique (>98 % de pureté TCI chemical), acide (S)-(+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionique (naproxène) (> 99 % de pureté, TCI chemical)

Monomères

Le L-LA a été donné par Purac et purifié par lavage (X 3) dans le diéthyl éther anhydre suivi par une recristallisation dans le toluène anhydre à chaud (1 $g.mL^{-1}$). Le solide est filtré, séché (sous vide dynamique pendant 12 h) puis conservé sous azote.

La δ-VL (> 98%, TCI chemicals) a été séché sur tamis moléculaire 4Å préalablement activé pendant 12h, puis dégazée en laissant sous vide pendant 30 min puis gardée sous azote au congélateur (eau après purification 26 ppm par Karl Fisher)

L'ε-CL (97 %, Sigma Aldrich) a été séchée sur $CaH_2$ pendant 1 nuit avant d'être distillée sous vide et gardée sous azote sur tamis moléculaire 4Å (eau après purification 8,7 ppm par Karl Fisher)

Le TMC (> 98%, TCI chemicals) est purifié par une recristallisation dans le toluène anhydre à froid (1 $g.mL^{-1}$). Le solide est filtré, séché (sous vide dynamique pendant 12 h) puis conservé sous azote.

Le brassylate d'éthylène (95 %, Sigma Aldrich) a été séchée sur tamis moléculaire 4Å préalablement activé (eau après purification 5,3 ppm par Karl Fisher), puis dégazée par chauffage sous vide à 80 °C.

Alcools

Le 1-butanol (Carlo Erba) a été séché sur $CaH_2$ puis distillé et gardé sur tamis moléculaire 4Å sous azote. L'alcool benzylique (99,8 %, Sigma-Aldrich) a été séché sur tamis moléculaire 4Å et dégazé et gardé sous azote.

Autres :

2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyldioxaphospholane (TMDP) (95 % de pureté, Sigma-Aldrich), triacétylacétonate de chrome (III) (97 % de pureté, Sigma-Aldrich), cyclohexanol (> 99 % de pureté, Sigma-Aldrich), pyridine anhydre (99,8 % de pureté, Sigma-Aldrich) ; 1,3-Bis(2,4,6-triméthylphenyl)imidazol-2-ylidène (pureté 97 %, Sigma-Aldrich) , solution de triphényl borane dans le THF 0,25 M (Sigma-Aldrich), disulfure de carbone anhydre (99 %, Sigma, Aldrich) ; chlorure d'allylpalladium(ii) dimère (98 % de pureté, Sigma-Aldrich) ; le dichloro(p-cymène)ruthénium(II) dimère (97 % de pureté, Alfa Aesar) ; la 2-Isopropyl-9H-thioxanthèn-9-one (mélange de stéréoisomères 2 et 4 ) (ITX) (Sigma-Aldrich)

Composés pour les synthèses d'agents de réticulation

di(triméthylolpropane) (98 %, TCI chemicals) ; chloroformate d'éthyle (97 %, Sigma-Aldrich) ; triéthylamine (99 %, Sigma-Aldrich) ; peroxyde de carbamide (97 %, Sigma-Aldrich) ; acide formique (99 %, VWR) ; bicyclohexanone (98 %, TCI chemicals)

## 1.2. RMN

Les spectres RMN $^{1}H$, $^{31}P$ et COSY HSQC, HMBC ont été enregistrées sur un spectromètre Bruker AC 400 MHz équipé d'une sonde BBI. Les spectres RMN $^{13}C$ ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 400 MHz équipé d'une sonde BBFO.

Généralement, les spectres de RMN $^{1}H$ ont été enregistrés avec un $D_1$ de 5 sec et 8 scans. Pour l'analyse des bouts de chaînes de polymères, 16 scans sont enregistrés.

Pour la détection de carbènes et d'adduits NHC.$CS_2$, les spectres RMN $^{1}H$ et $^{13}C$ ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 500 MHz équipé d'une cryosonde BBO. La détection des carbones quaternaires des carbènes et des adduits $CS_2$ pouvant être compliquée, 4096 scans ont été enregistrés.

Les solvants deutérés (THF-$d_8$, $CDCl_3$, ACN-$d_3$, $CD_2Cl_2$) ont été achetés à Eurisotop. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) et référencés par rapport au pic du signal du solvant en RMN $^{1}H/^{13}C$ ($CDCl_3$ à 7,26 ppm/77 ppm, $CD_2Cl_2$ à 5,32 ppm/53,84 ppm, THF-$d_8$ à 1,72 et 3,58 ppm/ 67,2 et 25,3 ppm, ACN-$d_3$ à 1,94 ppm/ 1,32 et 118,26 ppm).

## 1.3. SEC

### 1.3.1. Appareillage

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont été effectuées sur un appareil PL-*GPC* 50 Plus thermostaté à 30 °C équipé d'une pré-colonne PLgel 5 µm suivie de deux colonnes 5 µm PLgel Mixed D connectées en série. Le THF est utilisé comme éluant à un débit de 1 $mL.min^{-1}$. Plusieurs détecteurs peuvent être utilisés en série : un réfractomètre, un viscosimètre et un spectromètre UV.

L'appareil est calibré en équivalent polystyrène (EasiVial) lorsque le réfractomètre est utilisé seul.

Une calibration universelle est utilisée lorsque le réfractomètre est associé au viscosimètre. La calibration universelle est effectuée avec des échantillons de PS (EasiVial) dissous à une concentration connue avec les viscosités intrinsèques fournies par Agilent et avec K, α et dn/dc fixés respectivement à $14,1.10^{-5}$ $dL.g^{-1}$; 0,7 ; 0,185 $ml.g^{-1}$.

Les échantillons sont dissous à environ 3 $mg.mL^{-1.}$ Le toluène est utilisé en tant que flow marker.

Les dn/dc de la littérature ont été utilisés pour les polymères analysés, pour le PLA[1] : 0,046 $ml.g^{-1}$ ; pour le PTMC[2] : 0,041 $ml.g^{-1}$, pour la P(δ-VL) [2] : 0,086 $ml.g^{-1}$, pour la PCL[2] : 0,071 $ml.g^{-1}$.

Les données sont analysées avec le logiciel Cirrus Multi détection.

#### *1.3.2. Principe de la calibration universelle*

La calibration universelle est utilisée afin d'obtenir des masses molaires vraies. Benoit *et al.* ont introduit cette méthode en 1967.[3] La courbe de calibration est alors log([η]×M) en fonction du volume d'élution. (avec [η] la viscosité intrinsèque). [η]×M correspond au volume hydrodynamique. Nous retrouvons donc bien, le principe de la SEC, c'est-à-dire une séparation des chaînes en fonction du volume occupé en solution. Ce dernier va déterminer les pores accessibles à la chaîne de polymère et ainsi permettre la séparation des différentes chaînes. Un détecteur viscosimétrique et un détecteur RI en série sont utilisés. Le signal du viscosimètre permet grâce à la courbe de calibration de déterminer la masse molaire pour chaque volume d'élution. Le signal RI est quant à lui proportionnel à la concentration massique de l'échantillon à chaque volume d'élution. Les informations combinées des deux détecteurs permettent de déterminer la distribution des masses molaires et donc de calculer $M_{n,\,SEC}$ et $M_{w,\,SEC}$.

### *1.4. Phosphytilation*

Les échantillons ont été préparés suivant une procédure de la littérature.[4] Le triacétylacétonate de chrome (III) ($Cr(acac)_3$) a été utilisé enfin de faciliter la relaxation du phosphore et donc d'améliorer la quantitativité de l'analyse RMN $^{31}P$. Une référence interne, le cyclohexanol, connue également pour réagir avec le réactif phosphoré est ajoutée. Un mélange de solvant pyridine/$CDCl_3$ est utilisé enfin d'assurer respectivement la solubilité de HCl (produit formé par la réaction) et du polymère. Le $Cr(acac)_3$ (0,255 g) et le cyclohexanol (0,073 g) sont solubilisés dans un mélange de $CDCl_3$ (26,13 g) et de pyridine anhydre (7,5 g). L'échantillon de polymère (environ 30 mg pesés avec précisio), est solubilisé dans environ 0,800 g de solution pesés avec précision. Puis environ 60 mg de 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyldioxaphospholane (Cl-TMDP) pesés avec précision sont ajoutés au milieu qui est laissé sous agitation (agitateur mécanique) 30 min avant d'enregistrer la RMN $^{31}P$. La séquence utilisée est découplée proton, le D1 est fixé à 30 s, et 128 scans sont enregistrés.

Des expériences de contrôle ont été effectuées avec de l'eau ajoutée de façon connue, du TBD et de l'acide benzoïque. Le TBD n'a pas l'air de réagir avec le réactif phosphoré ou en

tout cas aucun pic n'apparait dans la région étudiée (entre 120 et 160 ppm). Comme rapporté dans la littérature, un pic à 132,2 ppm apparait lorsque de l'eau est ajoutée. Quant à l'acide benzoïque, l'adduit correspondant apparait à 135,2 ppm. Les spectres sont calibrés avec le pic d'adduit Cl-TMDP-eau ; ce pic est toujours présent dû à la présence d'eau résiduelle dans le milieu.

Les bouts de chaînes classiques du PLA i) –CH($CH_3$)O**H** ii) -COO**H** (si les chaînes sont amorcées par l'eau) réagissent avec Cl-TMDP pour former des adduits phosphorés visibles à 146,5 et135,5 ppm respectivement.

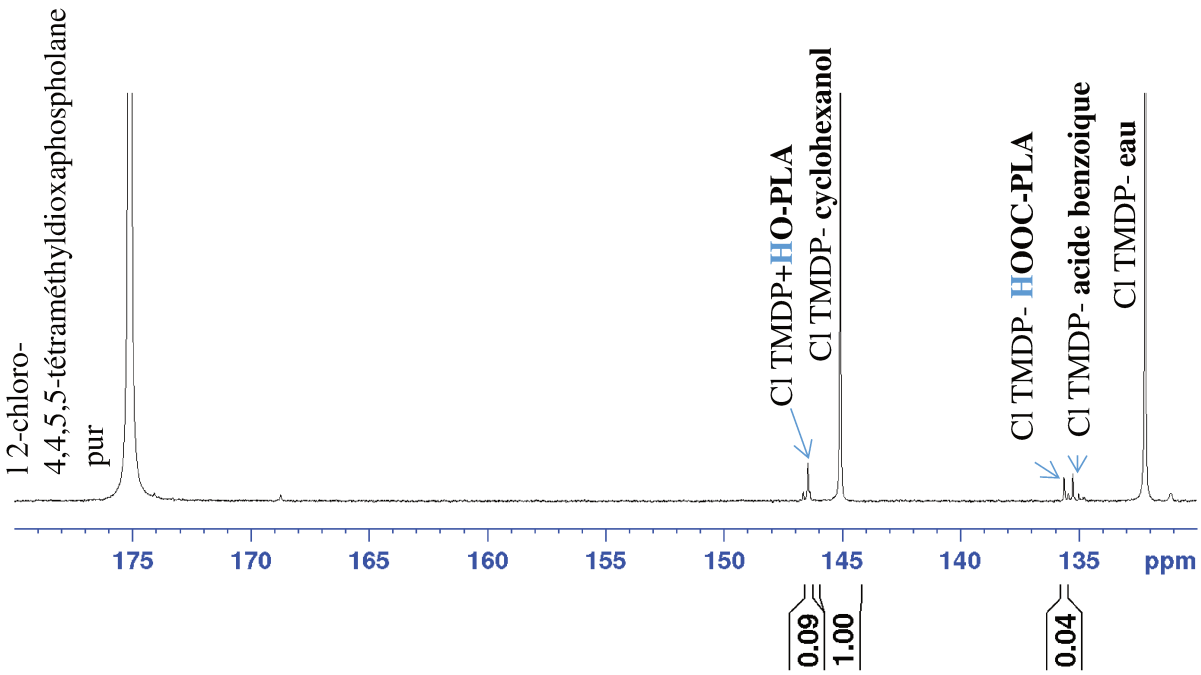



*Figure VI.1I Spectre RMN $^{31}P$ représentatif d'une analyse d'un PLA par la technique de phosphytilation. Mise en évidence des intégrales utilisées pour le calcul de rapports molaires des produits*

### 1.5. MALDI-TOF ms

Les analyses MALDI-TOF ont été réalisées sur un spectromètre Bruker RapidFlex équipé d'un laser à azote (337 nm), avec une accélération de potentiel de 20 kV en mode positif. Les analyses présentées sont l'accumulation d'au moins 2 500 shots. La calibration est faite par calibration externe avec un mélange de peptides.

***Préparation des échantillons méthode générale :***

Les polymères sont dissous dans le dichlorométhane à 1 mg.mL$^{-1}$. L'agent de cationisation, NaI est dissous dans le méthanol à 10 mg.mL$^{-1}$. La matrice, le dithranol, est dissous dans le

dichlorométhane à 10 mg.mL$^{-1}$. Puis les solutions de matrice, d'agent de cationisation, et de polymère sont mélangées dans des rapports volumiques 3 : 1 : 1. Puis cette solution finale est déposée sur un puit d'une plaque de MALDI-TOF et laissée à sécher à température ambiante.

***Préparation des échantillons pour le PTMC chapitre IV:***

Les polymères sont dissous dans le THF à 40 mg.mL$^{-1}$. L'agent de cationisation, NaI est dissous dans le THF à 4 mg.mL$^{-1}$. La matrice, le trans-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-méthyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB), est dissous dans le THF à 10 mg.mL$^{-1}$. Puis les solutions de matrice, d'agent de cationisation, et de polymère sont mélangées dans des rapports volumiques 4 : 1 : 1. Puis cette solution finale est déposée sur un puit d'une plaque de MALDI-TOF et laissée sécher à température ambiante.

### *1.6. Spectromètrie UV-vis*

Les analyses UV-visible ont été réalisées sur un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 35. Les mesures sont réalisées sur une gamme de longueur d'onde allant de 280 à 450 nm à l'aide de cuves en quartz de 10 mm de chemin optique.

### *1.7. DSC*

Les analyses DSC ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo Star1. Les mesures sont réalisées dans une capsule trouée en aluminium placée sur la cellule de mesure et une seconde capsule vide sert de référence, sous flux d'azote (20 mL.min$^{-1}$). L'appareil est calibré à l'indium au préalable. Les analyses sont réalisées en mode dynamique avec plusieurs rampes de température -120 °C à 150 °C (10 °C/min) ; 150 °C à -120 °C (5 °C/min) puis -120 à 250 °C (10 °C/min). Les températures de transition vitreuse, les températures de fusion/cristallisation sont déterminées sur le deuxième passage à l'aide de logiciel StarE par le Midpoint et le « onset » respectivement.

### *1.8. ATG*

La technique d'ATG est utilisée pour caractériser la tenue en température des polymères mais également pour déterminer la volatilité des monomères dans le chapitre V.

Les analyses ont été enregistrées sur un appareil Q50 TA Instrument sous un flux d'azote (60 mL.min$^{-1}$). Les échantillons sont déposés dans des creusets en aluminium pour des analyses ne dépassant pas 450 °C. Différentes vitesses de chauffe sont utilisées pour caractériser les monomères dont l'évaporation est un phénomène temporel alors que les polymères sont analysés avec une vitesse de chauffe standard de 10 °C/min.

## 1.9. Réactions sous UV

### 1.9.1. Réacteur UV

Pour toutes les expériences de photochimie, un réacteur Rayonet RPR 200 ® est utilisé. De plus, cet appareil permet une insolation contrôlée dans le temps, dans l'espace, homogène (agitation magnétique et exposition à 360), aux longueurs d'onde désirées, à la puissance souhaitée (16 lampes individuelles amovibles de 35 watts) et sans émission de chaleur (système de ventilation, température interne de 35 °C). Deux sets de lampes sont disponibles : des lampes émettant majoritairement à 254 nm et d'autres émettant à 365 nm.

*Figure VI.2. Réacteur UV RPR-200 utilisé pour les réactions*

### 1.9.2. Spectres d'émission des lampes utilisées et valeur d'irradiance

Le spectre d'émission des lampes sont enregistrés à l'aide du radiomètre Sola-Manager qui permet également de connaitre la valeur de l'irradiance sur des plages variables et définissables par l'utilisateur. Le mode automatique est utilisé

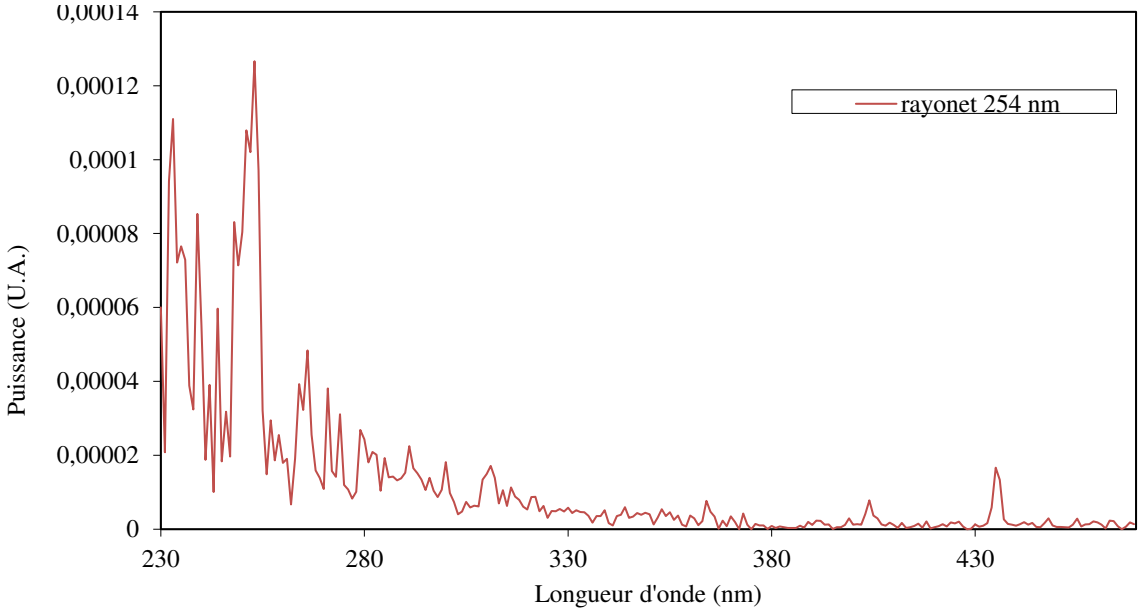



*Figure VI.3. Spectre d'émission des lampes à 254 nm (mesuré en plaçant le radiomètre à la place du réacteur)*

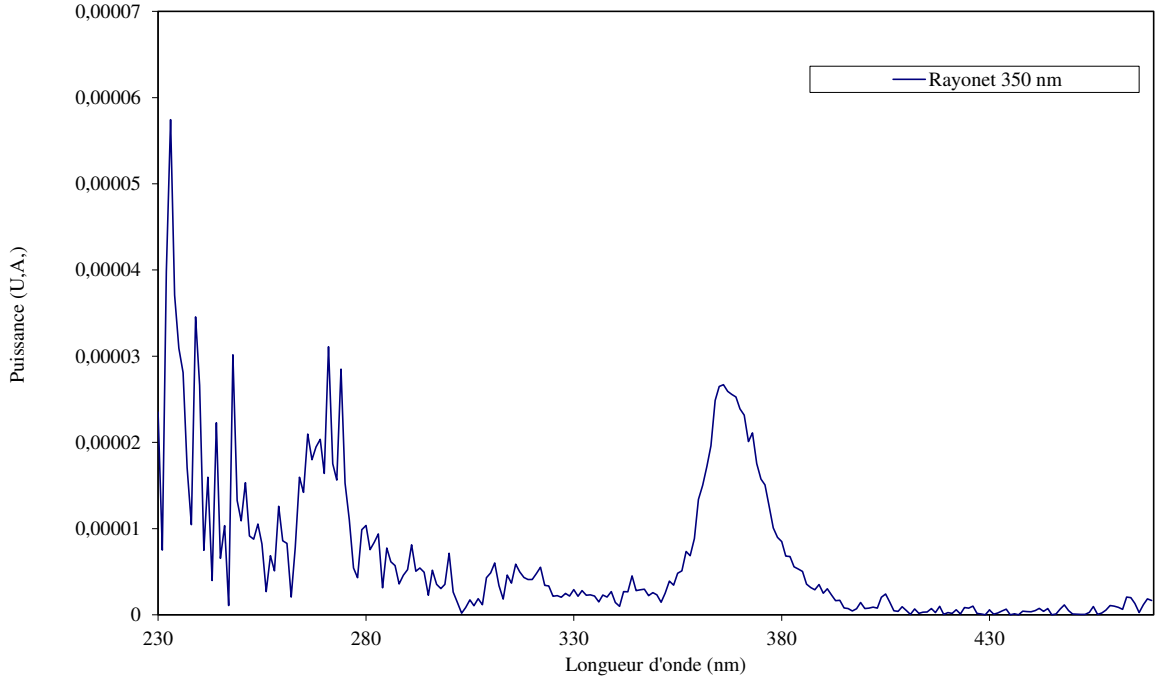



*Figure VI.4. Spectre d'émission des lampes à 365 nm (mesuré en plaçant le radiomètre à la place du réacteur)*

Les valeurs d'irradiance mesurées par le radiomètre sont données dans le Tableau VI.1, mais la sonde du radiomètre ne reçoit pas les irradiations à 360°. Il serait mieux de prendre en compte cette correction pour avoir des valeurs absolues. Néanmoins, ces valeurs peuvent être utilisées en comparaison.

*Tableau VI.1. Valeurs d'irradiance (mW.cm$^{-2}$)*

| Zone d'étude (nm) | Lampes à 365 nm | Lampes à 254 nm |
|---|---|---|
| **250-260** | 9,01E-02 | 0,40 |
| **280-400** | 0,12 | 0,27 |

Les valeurs d'irradiance de nos systèmes d'irradiation sont faibles comparées aux 200 mW.cm$^{-2}$ pour les lampes mercure-xénon.[5]

### *1.9.3. Spectres d'absorption des matériaux utilisés*

Lorsque les expériences sont effectuées à 365 nm, de la verrerie en verre borosilicate est utilisé alors qu'à 254 nm du quartz est obligatoire. Nous avons pu nous assurer de la transmittance des matériaux des tubes RMN standards et des tubes en quartz en introduisant des tubes RMN de chaque matière sur le faisceau du spectromètre UV.

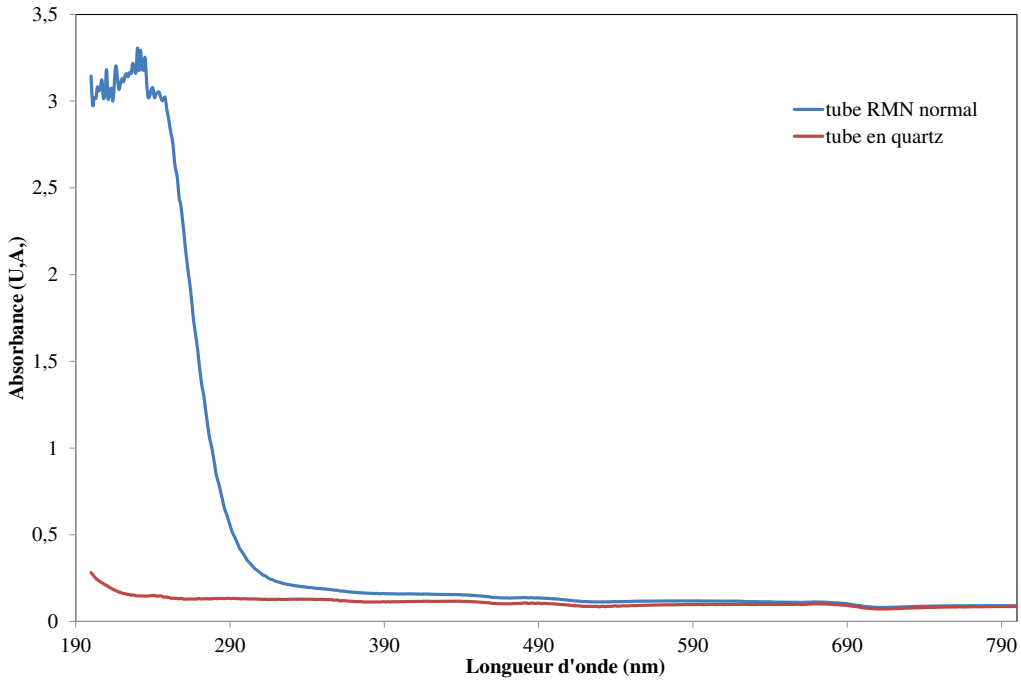



*Figure VI.5. Tests de transmittance pour deux différents tubes RMN (en quartz et en borosilicate). Pour le borosilicate absorbance à partir de 320 nm*

### *1.9.4. Spectres UV-visible des monomères*

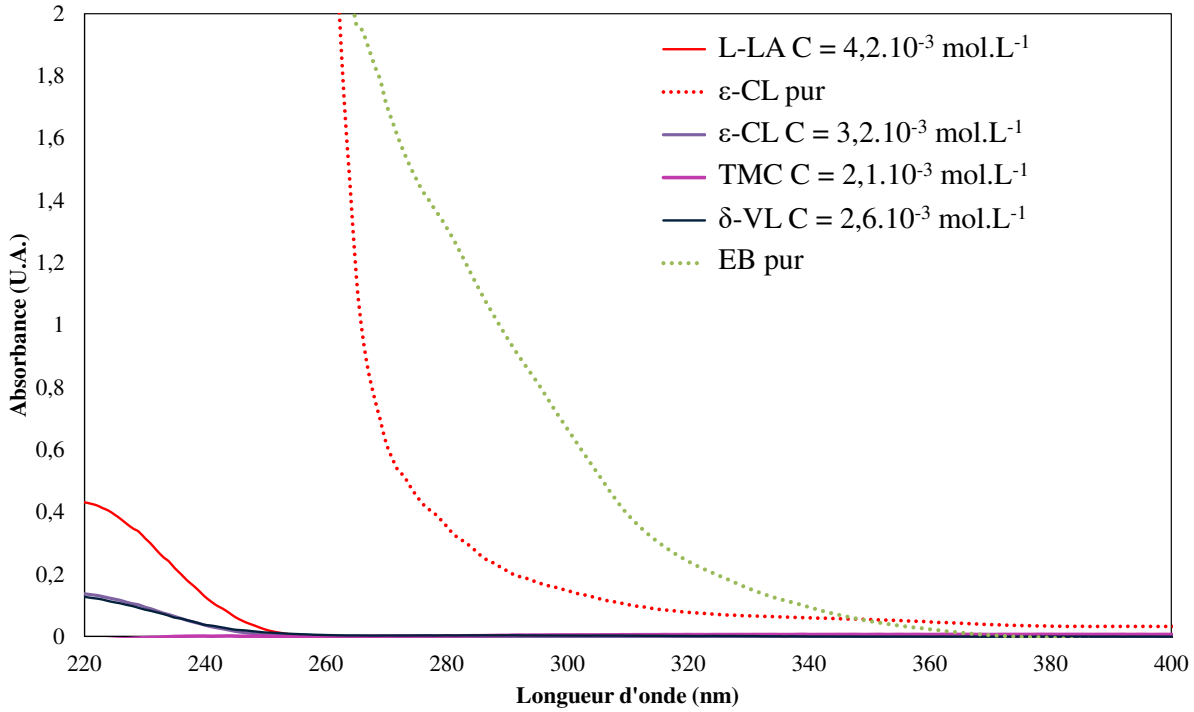



*Figure VI.6. Spectres UV-vis des monomères*

*Tableau VI.2. Valeurs des coefficients d'extinction molaires à 254 nm pour différents monomères*

| Monomères | ε (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$) |
|---|---|
| **L-LA** | 1,6 |
| **ε-CL** | 0,4 |
| **δ-VL** | 3,7 |
| **TMC** | 0 |

Nous remarquons grâce à ces mesures que nos monomères absorbent à 254 nm avec ε faible, mais cette absorption peut toutefois causer des problèmes lors d'un travail en masse par exemple.

# 2. Partie expérimentale Chapitre II

## 2.1. *Synthèses des photobases*

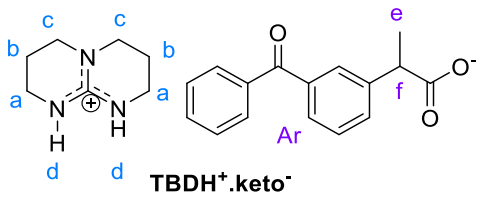
### *2.1.1. Avec le ketoprofène*

En suivant le mode opératoire d'Endo *et al.,* les sels DBUH$^+$.keto$^-$ et TBDH$^+$.keto$^-$ ont été synthétisés[6].

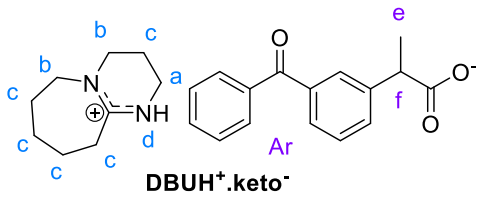
TBDH$^+$.keto$^-$ : Le kétoprofène (1,90 g, 7,47 mmol) est dissous dans du THF (4 mL), puis le TBD (1,01 g, 7,26 mmol) est ajouté. La solution est agitée pendant 1 h. Aucun précipité n'est visible contrairement à ce qui est rapporté dans la publication. Le solvant est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif puis sur rampe sous vide (1 mbar). Un solide blanc est obtenu avec un rendement de 80 %.

DBUH$^+$.keto$^-$ : Le kétoprofène (0,300 g, 1,18 mmol) est solubilisé dans du diéthyl éther (3 mL). Puis la DBU (0,170 g, 1,12 mmol) est ajoutée. Un liquide visqueux se forme instantanément au fond du bécher. Le mélange est laissé 1 h sous agitation. Le solvant est éliminé par décantation puis le liquide visqueux est lavé 2 fois avec $Et_2O$. Un liquide visqueux est obtenu avec un rendement de 70 %.

Les sels sont séchés pendant 1 nuit à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 40 °C avant d'être analysés par RMN $^1$H.




RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 10,96 (s, 2H, d) ; 7,84 (m, 1H, Ar) ; 7,80 (m, 1H, Ar) ; 7,78 (d, 1H, 1,5 Hz, Ar) ; 7,67 (m, 1H) ; 7,54 (m, 2H, Ar); 7,44 (t, 2H, 8 Hz, Ar); 7,34 (t, 1H, 8 Hz, Ar); 3,68 (quad, 1H, 7,20 Hz, f); 3,38 (m, 2H) ; 3,25 (t, 4H, 5,5 Hz, a); 3,20 (t, 4H, 5,5 Hz, c) 1,92 (quint, 4H, 5,9 Hz, b) ; 1,50 (d, 3H, 7,4 Hz, e)



RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 13,48 (nd s., 0,24H, d) ; 7,82 (m, 1H, Ar) ; 7,78 (m, 1H, Ar) ; 7,77 (d, 1H, 2 Hz, Ar) ; 7,67 (m, 1H, Ar) ; 7,56 (m, 2H, Ar); 7,44 (t, 2H, 8 Hz, Ar); 7,35 (t, 1H, 8 Hz, Ar); 3,68 (quad, 1H, 7,20 Hz, f); 3,38 (m, 2H, a) ; 3,34 (t, 4H, 6 Hz, b); 2,71 (m, 2H, c) ; 1,91 (quint, 2H, 6,4 Hz, c) ; 1,64 (m, 6H, c) ; 1,50 (d, 3H, 7,6 Hz, e)

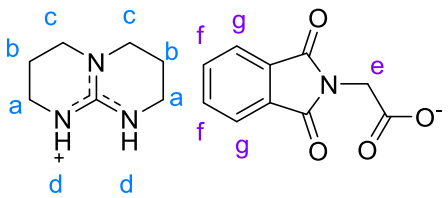
### *2.1.2. Avec la N-phtaloyglycine*

De manière similaire, les sels TBDH$^+$.N-phta$^-$ et DBUH$^+$.N-phta$^-$ sont obtenus dans l'éther diéthylique. La procédure a été précédemment décrite pour le TBD[7], en revanche aucune mention dans la littérature n'a été trouvée pour le sel de DBUH$^+$.N-phta$^-$.

TBDH$^+$.N-phta$^-$ : La *N*-phtaloyglycine (1,49 g, 7,29 mmol) est dissoute dans du diéthyl éther (250 mL), puis le TBD est ajouté (1,03 g, 7,37 mmol). Un précipité se forme, le milieu est laissé sous agitation 1h. Le précipité est filtré (rendement : 86 %).

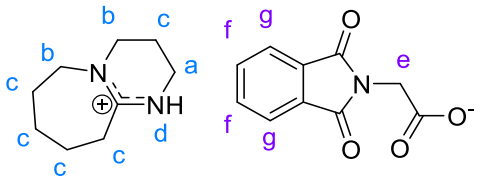
DBUH$^+$.N-phta$^-$ : La *N*-phtaloyglycine (1,39 g, 6,28 mmol) est dissoute dans du diéthyl éther (250 mL), puis le DBU est ajouté (1 mL, 6,6 mmol). Un précipité se forme, le milieu est laissé sous agitation 1 h. Le précipité est filtré (rendement : 60 %).

Les sels sont séchés pendant 1 nuit à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 40 °C avant d'être analysés par RMN $^1$H.




**TBDH$^+$.Nphta$^-$**

RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 10,46 (s, 2H, d) ; 7,81 (m, 2H, f) ; 7,63 (m, 2H, g); 4,26 (s, 2H, e) ; 3,22 (quad, 8H, 5,5 Hz, a + c); 1,92 (quint, 4H, 5,9 Hz, b)




**DBUH$^+$.Nphta$^-$**

RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 13,12 (s, 0,90H, d) ; 7,79 (m, 2H, f) ; 7,63 (m, 2H, g) 4,26 (s, 2H, e) ; 3,40 (m, 6H, a + b) ; 2,82(m, 2H, c); 1,92 (quint, 2H, 5,24 Hz, c) ; 1,72 (m, 4H, c); 1,63 (m, 2H, c)

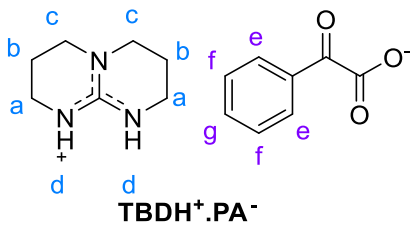
### *2.1.3. Avec l'acide phényl glyoxilique*

On utilise le même protocole que précédemment, la réaction a lieu dans l'éther diéthylique pour la DBU et dans le THF pour le TBD. La littérature rapporte cette synthèse dans le chloroforme.[8]

$TBDH^+.PA^-$ : L'acide phénylglyoxylique (0,54 g, 3.65 mmol) est dissous dans 1 mL de THF et le TBD (0,50 g, 3,57 mmol) dans 5 mL THF. Puis la solution d'acide phénylglyoxylique est ajoutée à celle de TBD. Le mélange est laissé sous agitation 1h puis est filtré pour récupérer un précipité blanc. (rendement : 70%).

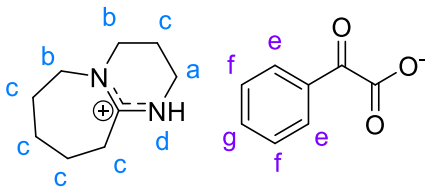
$DBUH^+.PA^-$ : L'acide phénylglyoxylique (0,32 g, 2,12 mmol) est dissous dans 200 mL de $Et_2O$ et la DBU (0,32 g, 2,11 mmol) est alors ajoutée. Nous laissons sous agitation 1h, un liquide visqueux se forme au fond du bécher. Il est lavé avec $Et_2O$ (2 x 20 mL) puis récupéré après élimination du solvant par décantation. (rendement : 60%).

Les sels sont séchés pendant 1 nuit à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 40°C avant d'être analysés par RMN $^1$H




**$TBDH^+.PA^-$**

RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 10,18 (s, 2H, d) ; 8,07 (m, 2H, e) ; 7,51 (m, 1H, g); 7,42 (m, 2H, 7 Hz, f); 3,32 (t, 4H, 5 Hz, a) ; 3,28 (t, 4H, 5 Hz, c) 1,99 (quint, 4H, 5,9 Hz, b)




**$DBUH^+.PA^-$**

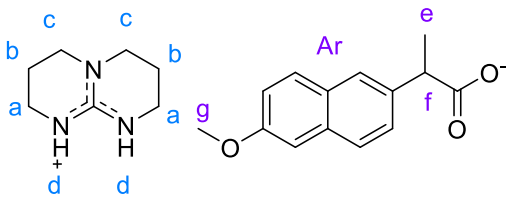
RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 10,93 (s, 1H, d) ; 8,04 (d, 2H, 7,5 Hz, e) ; 7,50 (m, 1H, 7, g); 7,40 (t, 2H, 7,5 Hz, f); 3,44 (m, 6H, a+ b) ; 2,82 (m, 2H, c) 1,97 (quint,, 2 H, 6,2 Hz, c) ; 1,70 (m, 4H, c) ; 1,63 (m, 2H, c)

### *2.1.4. Avec le naproxène*

Aucune littérature ne rapporte l'utilisation de ce contre anion dans des PBGs. Il est prouvé qu'il peut se décarboxyler sous UV et donc arracher un proton tout comme les autres contre anions étudiés précédemment[9]. Les protonations du TBD et de la DBU à l'aide de cet acide carboxylique sont effectuées dans les mêmes solvants que précédemment (THF pour le TBD, $Et_2O$ pour la DBU).

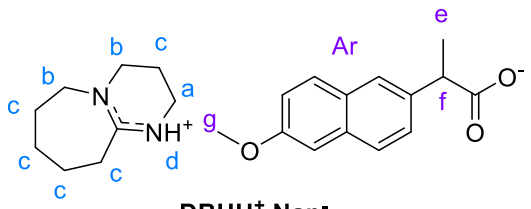
$TBDH^+.Nap^-$ : Le naproxène (0,32 g, 1,38 mmol) est dissout dans du THF (2 mL) et le TBD (0,19 g, 1,37 mmol) également (2 mL de THF). Puis la solution d'acide est ajoutée à celle de TBD. Le mélange est laissé sous agitation 1 h. Aucun précipité n'apparait. Un solide blanc est récupéré après évaporation du solvant (rendement : 90 %)

$DBUH^+.Nap^-$ : Le naproxène (0,30 g, 1,28 mmol) est dissous dans $Et_2O$ (13 mL), la DBU (0,19 g, 1,30 mmol) y est ajoutée. Le mélangé est laissé sous agitation 1 h. Un liquide visqueux se dépose au fond du bécher, il est récupéré par élimination du solvant (décantation). Il est lavé au diéthyl éther. (rendement : 80 %)




**$TBDH^+.Nap^-$**

RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 11,01 (s, 2H, d) ; 7,76 (m, 1H, Ar) ; 7,61 (m, 3H, Ar); 7,01 (s, 2H, Ar); 3,88 (s, 3H, g) ; 3,75 (quad, 1H, 7,8 Hz, f); 3,24 (tri, 4H, 5,9 Hz, a) ; 3,16 (tri, 4H, 6 Hz, c) ; 1,90 (quint, 4H, 6 Hz, b) ; 1,65 (d, 3H, 7,6 Hz, e)




**DBUH⁺.Nap⁻**

RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 7,75 (m, 1H, Ar) ; 7,61 (m, 3H, Ar); 7,07 (s, 2H, Ar); 3,89 (s, 3H, g) ; 3,77 (quad, 1H, 7 Hz, f); 3,29 (m, 6H, a+b) ; 2,69 (m, 2H, c) 1,90 (quint, 2H, 5,5 Hz, c) ; 1,60 (m, 6H, c) 1,55 (d, 3H, 7,2 Hz, e)

#### *2.1.5. Basé sur le tétraphénylborate*

$TBDH^+.BPh_4^-$ est synthétisé selon un protocole de la littérature.[10]

### *2.2. Photopolymérisations du L-LA, du TMC et de la δ-VL*

*Pour le paragraphe sur la sélection de la photobase, les différents PBGs utilisés ont simplement été séché sous vide à 40 °C pendant 1 nuit à la fin de la synthèse du PBG, sans traitement ultérieur. Pour les autres études plus poussées avec $TBDH^+.keto^-$, un dernier séchage de la quantité mise en jeu pour la polymérisation est effectué la veille de la polymérisation, au moyen d'une étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60 °C et pendant 1 nuit.*

**Protocole général accompagné des précisions pour l'expérience 4, Tableau II.3**

Les photopolymérisations sont conduites dans des Schlenks (2 cm de diamètre) équipés d'un barreau aimanté et de septum (permettant le prélèvement) placés sous azote. De la verrerie en borosilicate est utilisée si l'irradiation a lieu à 365 nm, par contre du quartz est choisi si l'irradiation a lieu à 254 nm. Les techniques de Schlenk sont utilisées. La verrerie est flammée au préalable.

Les solides, c'est-à-dire le monomère (L-LA, 1,10 g, 7,64 mmol) et le photogénérateur de base ($TBDH^+.keto^-$, 0,022 g, 0,057 mmol) sont introduits en premier dans le schlenk, suivi par trois cycles vide/azote. Puis le solvant sec ($CH_2Cl_2$, 5 mL) et le 1-butanol (50 µL, 0,55 mmol) sont ajoutés à l'aide d'une seringue et d'une micropipette. Le réacteur est placé au centre du réacteur photochimique (avec soit les lampes émettant à 254 nm soit à 365 nm) pendant le temps voulu (ici 10 min à 365 nm). Les aliquots prélevés sont quenchés par dissolution avec une solution d'acide benzoïque dans le dichlorométhane (3 éq. versus le photogénérateur de base) avant d'être analysés par RMN $^1$H pour ainsi déterminer la conversion. Le polymère est

isolé par précipitation dans l'éther diéthylique froid, suivie d'une filtration, avant d'être analysé par RMN $^1$H, MALDI-TOF ms et SEC.

### *2.3. Polymérisation de contrôle du L-LA avec TBD*

**<u>Protocole général accompagné des précisions pour l'expérience 2 '', Tableau II.6</u>**

Avant utilisation, le TBD est séché à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant 1 nuit. Les techniques de Schlenk sont également utilisées. Les solides, c'est-à-dire le L-LA (2,51 g, 17,41 mmol), le TBD (0,002 g, 0,017 mmol) sont introduits sous azote dans un Schlenk équipé d'un barreau aimanté et d'un septum, préalablement flammé puis soumis à trois cycles vide/azote. Le 1-butanol (140 µL, 0,153 mmol) est introduit puis 13,5 mL de $CH_2Cl_2$. Après 30 secondes de solubilisation le chronomètre est déclenché. Des prélèvements sont effectués puis quenchés avec de l'acide benzoïque en solution dans $CH_2Cl_2$ (3 éq. versus TBD).

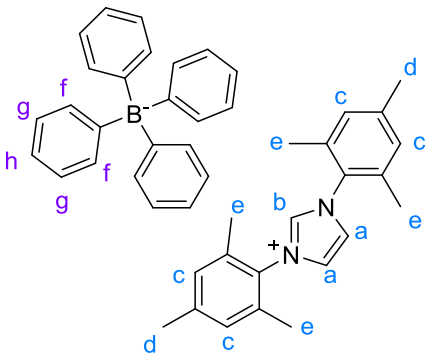
Des analyses RMN $^1$H sont effectuées dans $CDCl_3$ permettant de déterminer la conversion conv. (1 min) = 53 % ; conv. (5 min) = 100 %

Après 5 min, le milieu réactionnel est précipité dans le diéthyl éther, puis le polymère est récupéré par filtration. Le polymère est analysé par RMN $^1$H et SEC en calibration universelle.

## 3. Partie expérimentale Chapitre III

### *3.1. Synthèses des NHCs photolatents*

#### ***3.1.1. Synthèses de NHCs photolatents basés sur le tétraphénylborate***



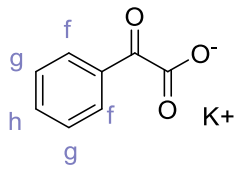

**IMesH$^+$.BPh$_4^-$**

IMesH$^+$.Cl$^-$ (0,73 g, 2,14 mmol) est solubilisé dans de l'éthanol (25 mL). D'un autre côté, $NaBPh_4$ (1,01 g, 2,95 mmol) est également solubilisé dans de l'éthanol (25 mL). Puis la

solution de $NaBPh_4$ est ajoutée au goutte à goutte sous vive agitation dans la solution de $IMesH^+.Cl^-$. Un précipité blanc se forme. Après 1h sous agitation, le précipité est récupéré par filtration puis rincé avec de l'eau (2 × 10 mL) puis avec de l'éthanol (10 mL). Le solide blanc est ensuite séché à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 40 °C pendant 1 nuit (1,2 g, 2,0 mmol, 92%).

$^1$H RMN (400 MHz, DMSO-$d_6$): 9,64 (s, 1H, b ); 8,27 (s, 2H, a); 7,2 (m, 13H, f + c); 6,93 (t, 8H, g, 7 Hz); 6,80 (t, 4H, h, 7 Hz); 2,36 (s, 6H, d); 2,12 (s, 12H, e).

### *3.1.2. Synthèse de NHCs photolatents basés sur l'acide phénylglyoxylique*

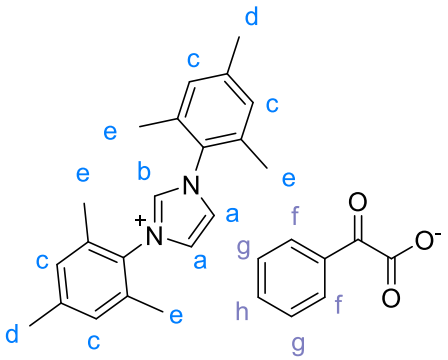



Phenylglyoxilate de potassium

**$PA^-.K^+$**

L'acide phényl glyoxilique (6,62 mmol) est solubilisé dans 18 mL d'une solution de KOH (9,9 mmol) (C = 0,55 mol.L$^{-1}$) dans l'éthanol. Le milieu est agité pendant 1 h. Le phénylglyoxylate de potassium précipite et est récupéré par filtration puis séché à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant 1 nuit. (rendement : 90 %).

$^1$H RMN (400 MHz, DMSO-$d_6$) : 7,80 (d.d., 2H, f) ; 7,60 (t.t., 1H, h) ; 7,46 (t.t., 2H, g)



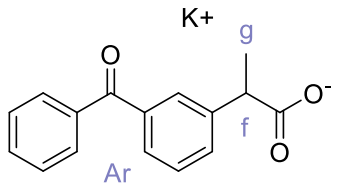

**$IMesH^+.PA^-$**

$PA^-.K^+$ (1,06 mmol) est solubilisé dans de l'éthanol (20 mL) chaud (60 °C). $IMesH^+.Cl^-$ (1,05 mmol) est solubilisé dans 2 mL d'éthanol. La solution de carboxylate est ajoutée au goutte à goutte à chaud dans la solution de $IMesH^+.Cl^-$. Après 1 h d'agitation à 60 °C, un précipité fin blanc est formé. Le milieu est filtré sur Celite ®, puis le solvant est évaporé. Le

reste de solvant est évaporé à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant 1 nuit. Une poudre jaune collante est obtenue (0,74 mmol, 70 %)

$^1$H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) : 10,71 (s, 1H, b); 7,71 (d.d., 2H, f); 7,44 (d, 2H, 1,57 Hz, a); 7,34 (t.t., 1H, h); 7,20 (m, 2H, g); 6,89 (s, 4H, c); 2,23 (s, 6H, d); 2,08 (s, 12H, e)

### *3.1.3. Synthèse des NHCs photolatents basés sur le ketoprofène*

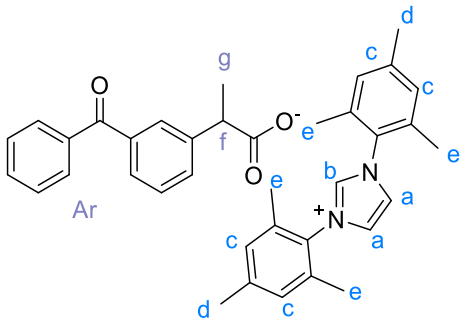



Ketoprofenate de potassium

**Keto$^-$.K$^+$**

Le ketoprofène (8,50 mmol) est solubilisé dans du chloroforme (4 mL), puis de l'eau est ajoutée (4 mL) d'eau suivie de 8 mL de d'une solution aqueuse de KOH (c = 1 mol.L$^{-1}$, 8 mmol). Après 30 min d'agitation, la phase aqueuse est récupérée et l'eau est évaporé jusqu'à temps d'obtenir une poudre blanche brillante. Un ajout de toluène est possible afin de former un azéotrope avec l'eau. Un solide blanc est récupéré (rendement : 83 %).

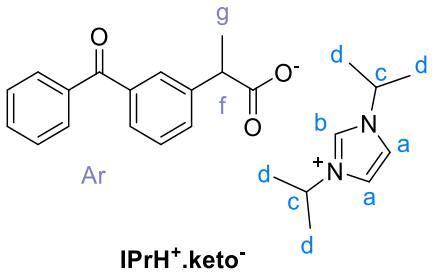
$^1$H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) : 7,63 (m, 3H, Ar); 7,47 (t, 1H, 7,30 Hz, Ar) ; 7,40 (d, 1H, 7,84 Hz, Ar) ; 7,32 (t, 2H, 7,31 Hz, Ar) ; 7,17 (d, 1H, 7,00 Hz, Ar) ; 7,04 (t, 1H, 7,67 Hz, Ar) ; 3,39 (q, 1H, 7,12 Hz, f) ; 1,26 (d, 3H, 6,84 Hz, e)




**IMesH$^+$.keto$^-$**

keto$^-$.K$^+$ (4,85 mmol) est solubilisé dans du chloroforme (4 mL). IMesH$^+$.Cl$^-$ (4,90 mmol) est également solubilisé dans du chloroforme (8 mL). La solution de carboxylate est ajoutée au goutte à goutte dans la solution de IMesH$^+$.Cl$^-$. Après 1 h d'agitation, un trouble blanc est visible. Le milieu est filtré sur Celite ®, puis le solvant est évaporé. Le reste de solvant est évaporé à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant 1 nuit. Une poudre jaune claire est obtenue (4,66 mmol, 95 %).

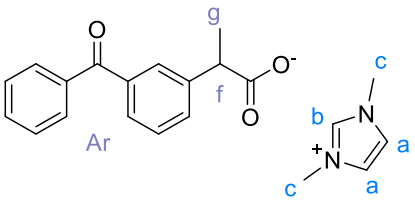
RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 11,24 (s , 1H, b) ; 7,76-7,34 (m, 10H, Ar + a); 7,19 (t, 1H, 7,6 Hz, Ar); 6,95 (s, 4H, c); 3,27 (quad, 1H, 7,2 Hz, f); 2,29 (s, 6H, d); 2,09 (s, 12 H, e); 1,16 (d ; 3H, 7,2 Hz, g)




**IPrH$^+$.keto$^-$**

keto$^-$.K$^+$ (3,86 mmol) est solubilisé dans du chloroforme (3 mL). IPrH$^+$.Cl$^-$ (3,90 mmol) est également solubilisé dans du chloroforme (3 mL). La solution de carboxylate est ajoutée au goutte à goutte dans la solution de IPrH$^+$.Cl$^-$. Après 1 h d'agitation, un trouble blanc est visible. Le milieu est filtré sur Celite ®, puis le solvant est évaporé. Le reste de solvant est évaporé à l'étuve sous vide (3.10$^-$2mbar) à 60 °C pendant 1 nuit. Un solide visqueux beige est obtenu (2,90 mmol, 75 %).

RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 11,35 (s, 1H, b); 7,90-7,29 (m, 9H, Ar); 7,09 (s, 2H, a); 4,81 (sept, 2H, 6,80 Hz, c); 3,72 (quad, 1H, 7,2 Hz, f); 1,52 (d, 3H, 7,0 Hz, g) ; 1,48 (d, 12H, 6,8 Hz, d)

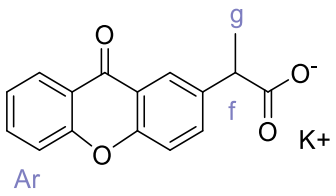



**IMe$_2$H$^+$.keto$^-$**

keto$^-$.K$^+$ (1,06 mmol) est solubilisé dans du chloroforme (3 mL). IMe$_2$H$^+$.Cl$^-$ (1,06 mmol) est également solubilisé dans du chloroforme (8 mL). La solution de carboxylate est ajoutée au goutte à goutte dans la solution de IMe$_2$H$^+$.Cl$^-$. Après 1h d'agitation, un trouble blanc est visible. Le milieu est filtré sur Celite ®, puis le solvant est évaporé. Le reste de solvant est évaporé à l'étuve sous vide (3.10$^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant 1 nuit. Une poudre jaune claire est obtenue (1 mmol, 95 %).

RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 10,92 (s , 1H, b) ; 7,88-7,27 (m, 9H, Ar); 7,07 (s, 2H, a); 3,84 (s, 6H, c); 3,70 (quad, 1H, 7,0 Hz, f); 1,50 (d ; 3H, , 7,1 Hz, g)

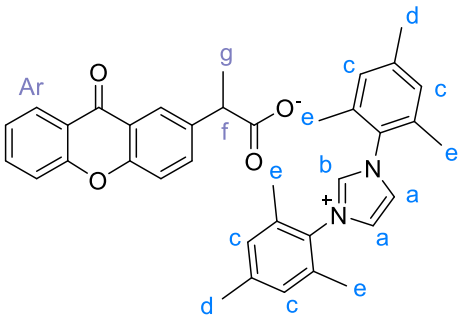
### *3.1.4. Synthèse des NHCs photolatents basés sur l'acide 2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionique (XanthH)*




**Xanth$^-$.K$^+$**

L'acide 2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionique (0,38 mmol) est solubilisé dans du chloroforme (5 mL), puis de l'eau (5 mL) et d'une solution aqueuse de KOH à 1 mol.L$^{-1}$ (0,35 mL, 0,35 mmol). Après 30 min d'agitation, la phase aqueuse est récupérée (le pH vaut 7) et l'eau est évaporée jusqu'à temps d'obtenir une poudre blanche (0,35 mmol ; 92 %) Le produit est insoluble dans le chloroforme, le THF mais est soluble dans l'eau et l'éthanol.

RMN $^1$H (400 MHz, $D_2O$) : 7,76-7,43 (m; 7H, Ar); 3,56 (quad ;1H, 7,0 Hz, f); 1,35 (d; 3H, 7,10 Hz, g)




**IMesH$^+$.Xanth$^-$**

Xanth$^-$.K$^+$ (0,18 mmol) est solubilisé dans de l'éthanol (2 mL). IMesH$^+$.Cl$^-$ (0,18 mmol) est également solubilisé dans de l'éthanol (1 mL). La solution de carboxylate est ajoutée au goutte à goutte dans la solution de IMesH$^+$.Cl$^-$. Après 1 h d'agitation, un trouble blanc est visible. Le milieu est filtré sur Celite ®, puis le solvant est évaporé. Le reste de solvant est évaporé à l'étuve sous vide (3.10$^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant 1 nuit. Un solide blanc est obtenu (0,15 mmol, 83 %).

RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 11,46 (s, 1H, b); 8,39-7,27 (m, 9H, Ar + a); 6,98 (s, 4H, c); 3,32 (quad, 1H, 7Hz, f); 2,32 (s, 6H, d); 2,14 (s, 12H, e); 1,24 (d, 3H, 7,1 Hz, g)

### 3.2. Caractérisations des NHCs photolatents par spectrométrie UV-vis

Les coefficients d'extinction molaires ont été déterminés par régression linéaire à différentes concentrations. D'après la loi de Beer-Lambert, la pente correspond au coefficient d'extinction molaire. $A = \varepsilon\, l\, c$ avec l la longueur de la cuve (1 cm)

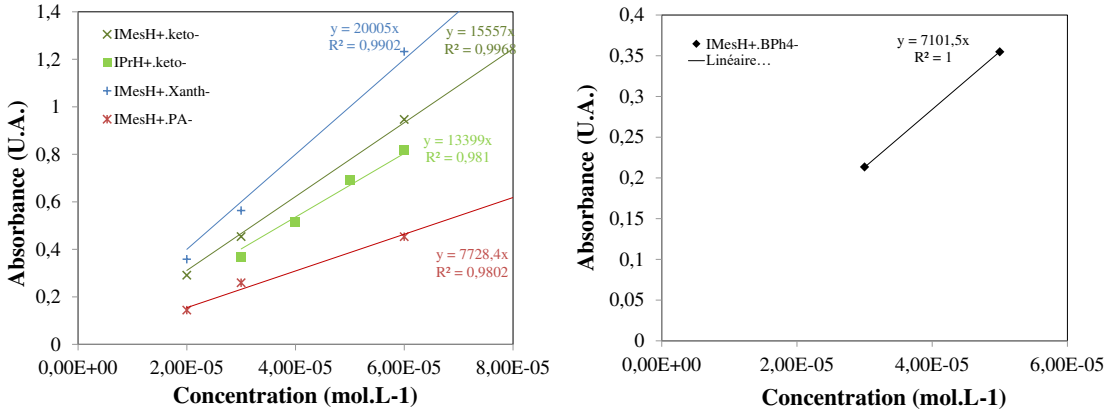



*Figure VI.7. Détermination du coefficient d'extinction ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) molaire à 254 nm par régression linéaire*

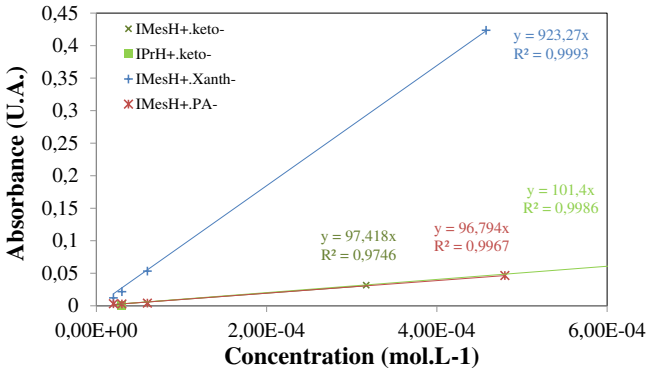
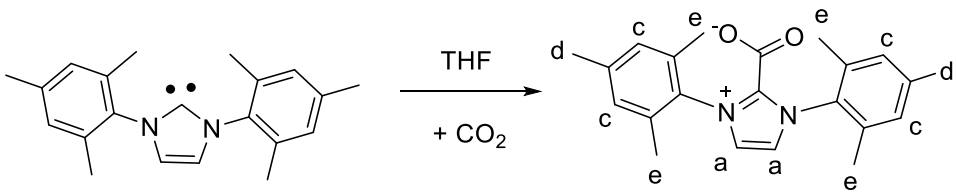



*Figure VI.8. Détermination du coefficient d'extinction ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) molaire à 365 nm par régression linéaire*

### 3.3. Synthèses d'adduits caractéristiques $NHC.CO_2$ et $NHC.CS_2$

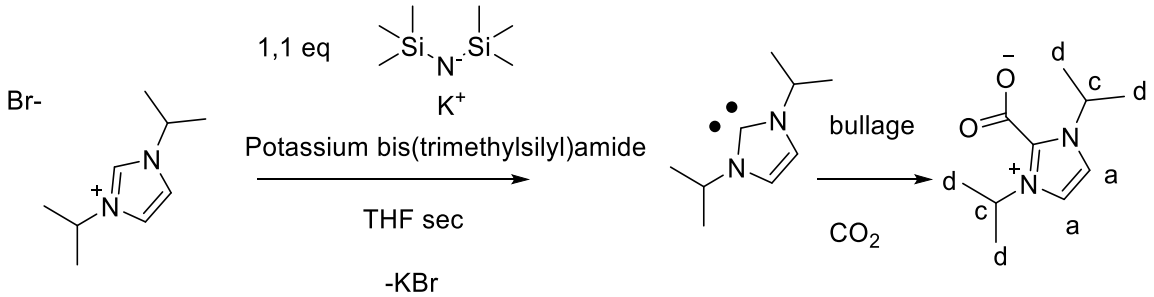
- Synthèse de l'adduit $NHC.CO_2$ : $IMes.CO_2$



Le 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène (0,55 mmol) est pesé en boite à gants et placé dans un Schlenk préalablement flammé. 5 mL de THF anhydre y sont ajoutés (hors boite à gants). Du $CO_2$ est ensuite mis à buller pendant 20 min, un solide se forme. Le solvant est évaporé. 0,55 mmol de solide récupéré.

RMN $^1$H (400 MHz, $CD_2Cl_2$) : 7,04 (s; 2H, a); 6,98 (s; 4H, c); 2,30 (s; 6H, d) 2,11 (s; 12H, e)

- Synthèse de l'adduit NHC.$CO_2$ : IPr.$CO_2$



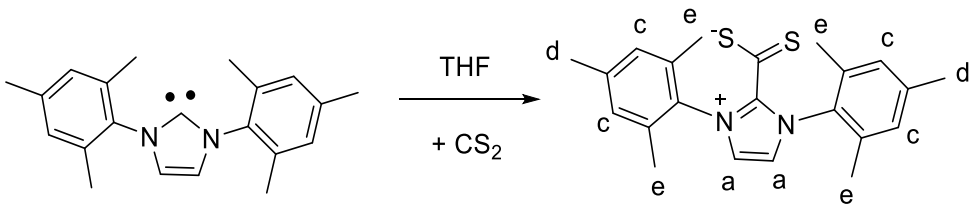

IPr$^+$.Br$^-$ (3,83 mmol) est solubilisé dans du THF sec (50 mL) puis refroidi dans un bain éthanol/azote à -80 °C. Puis la solution de KHMDS à 1 mol.L$^{-1}$ (4,12 mL) est ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation à froid pendant 15 min. Nous laissons ensuite réagir à température ambiante pendant 1 nuit. La solution est filtrée sous vide (avec un fritté se mettant dans une verrerie sous azote/vide évitant le contact à l'air) puis nous faisons buller du $CO_2$ pendant 20 min. Un solide blanc est récupéré par filtration (rendement 80 %).

RMN $^1$H (400 MHz, DMSO-*d6* sec) : 7,85 (s; 2H, a); 5,30 (sept; 2H, 6,70Hz, c); 1,42 (s; 12H, d)

RMN $^{13}$C (100 MHz, DMSO-*d6* sec) : 154,4; 143,3; 117,3; 50,2; 22,3

RMN $^1$H (400 MHz, $CD_2Cl_2$ sec) : 7,0 (s; 2H, a); 5,50 (sept; 2H, 6,70Hz, c); 1,42 (s; 12H, d)

- Synthèse de l'adduit IMes.$CS_2$




Le 1,3-Bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène (0,50 mmol) est pesé en boite à gants dans un tube à hémolyse puis ajouté sous flux d'azote dans un Schlenk préalablement flammé.

Du THF anhydre (5 mL) y est ajouté pour solubiliser le NHC, puis du $CS_2$ (1,67 mml) est alors ajouté. La solution devient rouge instantanément et le solide précipite. Après 15 min d'agitation le solvant est évaporé. Le composé est analysé dans différents solvants tel que le DMSO-*d6* (solubilité faible), l'ACN-*d3* (très peu soluble), le $CD_2Cl_2$ (solubilité faible) et le THF (très peu soluble).

RMN $^1$H (400 MHz, DMSO-*d6*) : 7,84 (s; 2H, a); 7,03 (s; 4H, c); 2,29 (s; 6H, d); 2,24 (s; 12H, e)
RMN $^1$H (400 MHz, $CD_2Cl_2$) : 7,03 (s; 2H,a ); 6,99 (s; 4H, c); 2,33 (s; 6H, d); 2,31 (s; 12H, e)
RMN $^1$H (400 MHz, THF-*d8*) : 7,38 (s; 2H, a); 6,95 (s; 4H, c); 2,33 (s; 12H, d); 2,29 (s; 6H, e)
RMN $^1$H (400 MHz, ACN-*d3*) : 7,28 (s; 2H, a); 7,03 (s; 4H, c); 2,32 (s; 6H, d); 2,28 (s; 12H, e)

### 3.4. Photoirradiation des NHCs photolatents

La quantité nécessaire de sels photolatent est séchée dans des tubes à hémolyse à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant 1 nuit. Puis 0,5 mL du solvant deutéré choisi sont ajoutés. La solution est alors transférée dans un tube RMN en borosilicate ou en quartz respectivement si la longueur d'onde d'irradiation est 365 nm ou 254 nm. Des analyses RMN $^1$H sont enregistrées à t = 0, puis le milieu est soumis à l'irradiation choisie pendant le temps désiré (tube placé au centre du réacteur Rayonnet ®). 3éq. de $CS_2$ peuvent être ajoutés à la fin de la réaction pour prouver la formation du NHC par apparition de l'adduit NHC.$CS_2$.

### 3.5. Interaction entre IMes et $BPh_3$

Un tube RMN Young (avec valve) en borosilicate est préalablement flammé est mis sous argon. Une solution de $BPh_3$ à 0,25 mol.L$^{-1}$ (0,7 mL, 0,18 mmol) dans le THF est ajoutée. Le solvant est évaporé. En boite à gants, IMes (0,055 g, 0,18 mmol) est ajouté dans le tube suivi du THF-*d8* (0,5 mL). Un précipité blanc se forme instantanément. Le mélange est tout de même analysé par RMN $^1$H et $^{11}$B.

20 h après la préparation du tube du $CS_2$ (0,04 mL, 0,66 mmol) est ajouté. La partie supérieure ne contenant pas de précipité devient rouge instantanément, puis le solide blanc devient rouge. Le solide a été récupéré par filtration et a été identifié comme étant IMes.$CS_2$ par RMN $^1$H et $^{13}$C dans le DMSO-*d6* (spectres RMN dans le chapitre III)

*Figure VI.9. Le précipité devient rouge après ajout de $CS_2$*

### 3.6. Formation de complexe de ruthénium

$IMesH^+$.keto$^-$ (35,8 mg, 0,064 mmol) préalablement séché est solubilisé dans du THF-$d_8$ (0,5 mL) dans un tube RMN équipée d'une valve Young. La solution est dégazée par 3 freeze pump successifs. Le tube RMN est irradié pendant 10 min à 365 nm. Un précipité blanc est apparu dans le tube. Puis le complexe $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$ (19,6 mg, 0,032 mmol) solubilisé dans du THF-$d_8$ (0,2 mL) (solution dégazée) est ajoutée à la solution irradiée. La solution est soumise à des dégazages successifs (× 3) par « freeze pump » afin d'éliminer le $CO_2$. Puis elle est laissée sous vide et est placé à 60 °C pendant 5 h. La solution devient marron et est analysé par RMN $^1$H dont le spectre est présenté en annexe du chapitre III (Figure A.III.11.).

*Manipulation de contrôle sans irradiation :*

- $IMesH^+$.keto$^-$ (25,8 mg, 0,046 mmol) préalablement séché et le dimère $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$ (15,8 mg, 0,026 mmol) sont solubilisés dans du THF-$d_8$ (0,5 mL). Un précipité blanc apparait instantanément. Ce dernier est filtré, puis séché, puis solubilisé dans $CDCl_3$. Il correspond à $IMesH^+.Cl^-$.
  RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$): 10,93 (s; 1H); 7,59 (s; 2H); 7,00 (s; 2H); 2,32 (s; 6H); 2,16 (s; 12H)
- $IMesH^+$.keto$^-$ (22,9 mg, 0,041 mmol) préalablement séché et le dimère $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$ (17 mg, 0,028 mmol) sont solubilisés dans 0,5 mL de $CD_2Cl_2$. Aucun précipité n'apparait, l'analyse RMN $^1$H est enregistrée et présentée en annexe du chapitre III (Figure A.III.9.).

### 3.7. Formation de complexe de palladium

$IMesH^+$.keto$^-$ (100 mg, 0,018 mmol) préalablement séché est introduit dans un Schlenk puis soumis à des cycles vide/azote. Du THF anhydre (0,5 mL) est ajouté sous azote. La solution est irradiée 10 min à 365 nm. Un solide se forme. En parallèle, une solution de $[Pd(allyl)Cl]_2$ (36 mg, 0,099 mmol) dans du THF anhydre (1 mL) est préparée sous azote. Le solide disparait dès l'ajout de la solution. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min

à 40 °C. Le solvant est évaporé puis le solide jaune est dissous dans $CDCl_3$. La RMN $^1H$ est présentée en annexe du chapitre III (Figure A.III.11.).

*Manipulation de contrôle sans irradiation :*

$IMesH^+$.keto$^-$ préalablement séché (25 mg, 0,044 mmol) et $[Pd(allyl)Cl]_2$ (39,4 mg, 0,107 mmol) sont solubilisés dans du THF-$d_8$ (0,5 mL) à l'abri de la lumière. Une analyse RMN $^1H$ est enregistrée montrant la formation de l'adduit Pd(allyl)ClIMes. Puis le solvant est évaporé et remplacé par $CDCl_3$ pour enregistrer une analyse RMN $^1H$ et $^{13}C$. (Spectres présentés en annexe du chapitre III (Figure A.III.11.)).

# 4. Partie expérimentale Chapitre IV

*Pour toutes les expériences de ce chapitre la quantité souhaitée de sel NHC photolatent (environ 30 mg) est séchée la veille directement dans le contenant de la réaction, à l'étuve sous vide (60 °C, $3.10^{-2}$ mbar pendant 1 nuit).*

## 4.1. Photopolymérisations

**Protocole général accompagné des précisions pour l'expérience [L-LA]/[IMesH$^+$.keto]/[BuOH] = 100/1/2 de la Figure IV.7.**

La quantité souhaitée de sel NHC photolatent (IMesH$^+$.keto$^-$, 0,065 g) est séchée dans le Schlenk inactinique dans l'étuve sous vide (60 °C, $3.10^{-2}$ mbar pendant 1 nuit) (IMesH$^+$.keto$^-$, 0,061 g, 0,11 mmol). Le Schlenk est placé sous flux d'azote le plus rapidement possible. Puis le monomère purifié (L-LA ou TMC) (L-LA, 1,58 g, 10,98 mmol) est ajouté suivi du 1-butanol (20 µL, 0,22 mmol), si nécessaire, et du solvant sec ($CH_2Cl_2$ ou THF, ici 7,3 mL de $CH_2Cl_2$). Un aliquot est prélevé afin d'effectuer une analyse RMN du milieu réactionnel initial. Une partie du milieu réactionnel est transférée dans un Schlenk en borosilicate muni d'un septum et d'un barreau aimanté préalablement flammé et mis sous azote. Ce dernier est alors placé au centre du réacteur UV Rayonnet ® muni des lampes à 365 nm pour la durée souhaitée. Des aliquots sont prélevés (sous azote) et quenchés au fur et à mesure du temps. Le solvant est évaporé et les milieux réactionnels sont analysés par RMN $^1$H et SEC THF en calibration universelle.

Lors des expériences en absence d'alcool les aliquots sont quenchés avec du $CS_2$, alors qu'en présence d'alcool de l'acide benzoïque est utilisé.

## 4.2. Polymérisations de référence avec IMes.$CO_2$

**Protocole général accompagné des précisions pour l'expérience du Tableau IV.3**

IMes.$CO_2$ (0,34 g, 0,10 mmol) et le L-LA purifié (1,45 g, 10,06 mmol) sont introduits dans un Schlenk muni d'un septum et d'un barreau aimanté préalablement flammé puis soumis à 3 cycles vide/azote. Puis le 1-butanol (si nécessaire) (20 µL, 0,23 mmol) est introduit suivi de l'ajout du dichlorométhane anhydre (6,7 mL). Après 30 secondes, la dissolution est totale et le chronomètre est déclenché. Des aliquots sont prélevés puis quenchés à l'acide benzoïque. Le solvant est évaporé et les milieux réactionnels bruts sont analysés par SEC en calibration universelle et par RMN $^1$H pour déterminer la conversion.

### 4.3. Polymérisation pour obtenir un PLA cyclique de référence (avec IMes pur)[11]

IMes (0,033 g, 0,11 mmol) est pesé en boite à gants dans un tube à hémolyse. Le L-LA (1,56 g, 10,83 mmol) est introduit dans un Schlenk préalablement flammé suivi de 3 cycles vide/azote. Puis le THF est ajouté (18 mL) pour solubiliser le monomère. IMes est finalement transféré dans le Schlenk sous azote le plus rapidement possible. Le chronomètre est déclenché instantanément. La viscosité augmente très rapidement. Après 3 min d'agitation, du $CS_2$ (0,050 mL, 0,83 mmol) est ajouté. Le milieu réactionnel devient rouge vif instantanément : témoin de la formation de IMes.$CS_2$. Le solvant du milieu réactionnel est évaporé et du $CDCl_3$ est ajouté afin d'enregistrer un spectre de RMN $^1$H pour calculer la conversion (100 %). Puis le polymère est récupéré par précipitation dans le diéthyl éther suivie d'une filtration. Les polymères précipités et non précipités sont analysés par SEC en calibration universelle, par RMN $^1$H et MALDI-TOF ms.

## 5. Partie expérimentale Chapitre V

*La quantité désirée de photobase TBDH$^+$.keto$^-$ utilisée au cours de ce chapitre est séchée à l'étuve sous vide (5.10$^{-2}$ mbar) à 60°C la veille de la photopolymérisation.*

### 5.1. Photopolymérisation en masse sans agent réticulant

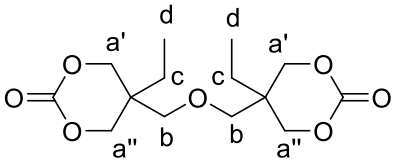
**<u>Protocole général accompagné des précisions pour l'expérience 5, Tableau V.4</u>**

La photobase TBDH$^+$.keto$^-$ (0,025 g, 0,064 mmol) séchée la veille à l'étuve sous vide (3.10$^{-2}$ mbar) à 60 °C est ajoutée dans un Schlenk (préalablement flammé) sous atmosphère d'azote puis soumis à 3 cycles vide/azote. Chaque Schlenk est équipé d'un barreau aimanté et d'un septum. Puis le monomère (ε-CL, δ-VL, ou EB) (δ-VL, 0,83 g, 8,29 mmol) est ajouté suivi de l'alcool (1-butanol ou alcool benzylique) (BzOH, 0,013 g, 0,12 mmol). Le milieu réactionnel est agité jusqu'à dissolution complète des réactifs. Le milieu réactionnel est ensuite irradié à 365 nm sous agitation (5 min pour l'ε-CL et la δ-VL, durée variable pour le brassylate d'éthylène). Les polymérisations sont menées les détails (température, vide/azote, durée) précisés en légende des tableaux du chapitre V. Des aliquots sont prélevés puis quenchés avec 3 éq. d'acide benzoïque, analysés par RMN $^1$H dans $CDCl_3$ pour déterminer la conversion puis les polymères sont récupérés par précipitation dans le diéthyl éther suivie d'une filtration.

## 5.2. Photopolymérisation en masse avec agent réticulant

### 5.2.1. Synthèses des agents réticulants

- Synthèse du Bis-TMC

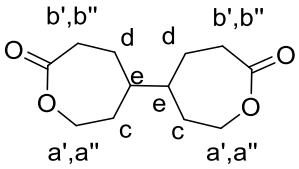



Le bis-TMC est synthétisé selon un protocole de la littérature[12] en utilisant de l'éthyl chloroformate.

Une solution de di(triméthylolpropane) (5,09 g, 20,36 mmol) dans du THF (100 mL) est refroidie à 0 °C au moyen d'un bain de glace. Du chloroformiate d'éthyle (9,5 mL, 99 mmol) est ajouté au goutte à goutte en maintenant le milieu dans le bain de glace. De la triéthylamine (8 mL g, 55 mmol) est alors ajoutée lentement. Un précipité blanc se forme instantanément. Le milieu réactionnel est laissé 2 h sous agitation. Le précipité est éliminé par filtration. Le solvant est concentré jusqu'à atteindre 20 mL. Le milieu est précipité dans un mélange de diéthyl éther et d'eau (200 mL + 10 mL). Le solide blanc est récupéré par filtration puis séché à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60 °C (2,5 g, 8,27 mmol, rendement = 40 %)

RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 4,26 (d, 4H, 10,9 Hz, a') ; 4,14 (d, 4H, 10,9 Hz, a'') ; 3,48 (s, 4H, b), 1,48 (quad, 4H, 7,9 Hz, c) ; 0,90 (t, 6H, 7,6 Hz, d)

- Synthèse du Bis *ε-CL*




Le bis-ε-CL est synthétisé selon un protocole de la littérature par oxydation de Baeyer-Villiger de la bicyclohexanone.[13]

Du peroxyde de carbamide ($CO(NH_2).H_2O_2$) (20 g, 0,21 mol) est solubilisé dans 100 mL d'acide formique dans un ballon de 500 mL (4 h à température ambiante). Puis de la bicyclohexanone (10 g, 0,05 mol) est ajoutée lentement (sur une période de 10 min) tout en contrôlant la température du milieu par un bain de glace. Le milieu réactionnel est laissé 4 h sous agitation tout en maintenant la température à 0 °C puis de l'eau est ajoutée (200 mL). Le produit est extrait avec du chloroforme (4 × 200 mL). Les fractions organiques sont

rassemblées puis lavées avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, et enfin séchées pendant 2 h avec $Na_2SO_4$. Le solvant est évaporé puis le solide obtenu est rincé à l'acétate d'éthyle (2 × 20 mL) et séché à l'étuve sous vide ($3.10^{-2}$ mbar) à 60 °C. (6,17 g, 0,027 mol, rendement = 55 %)

RMN $^1$H (400 MHz, $CDCl_3$) : 4,39-4,23 (m, 2H, a') ; 4,23-4,07 (m, 2H, a'') ; 2,77-2,64 (m, 2H, b'), 2,62-2,54 (m, 2H, b'') ; 1.96-1.77 (m, 4H, c), 1,70-1,65 (m, 4H, d) 1,54-1,37 (m, 2 H, e).

### *5.2.2. Synthèse de réseaux réticulés*

**<u>Protocole général accompagné des précisions pour l'expérience R11, Tableau V.11.</u>**

La photobase $TBDH^+$.keto$^-$ (0,079 g, 0,2 mmol) et l'agent réticulant (bis-TMC, 0,163 g, 0,54 mmol) ont été pesés puis ajoutés dans un Schlenk (préalablement flammé) sous atmosphère d'azote puis soumis à 3 cycles vide/azote. Chaque Schlenk est équipé d'un barreau aimanté et d'un septum. Puis le monomère (ε-CL, δ-VL, ou EB), ici ε-CL, (2,67 g, 2,34 mmol) est ajouté suivi de l'alcool benzylique (BzOH, 0,055 g, 0,51 mmol). Le milieu réactionnel est agité jusqu'à dilution complète des réactifs. Puis le milieu réactionnel est irradié 5 min à 365 nm suivi d'un vide dynamique à 40 °C pendant 15 min pour éliminer le $CO_2$ produit par la photodécarboxylation du kétoprofènate. Le Schlenk est ensuite remis sous azote jusqu'à la fin de la réaction à la température choisie (40 °C pour la δ-VL et 40 °C ou 60 °C ou 80 °C pour l'ε-CL). Une fois la réaction terminée, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et les matériaux obtenus sont immergés dans une solution d'acide benzoïque dans le dichlorométhane pour quencher la réaction. Le solvant est par la suite évaporé sous vide. Les matériaux sont finalement séchés pour éliminer les traces de monomères résiduels sous vide ($5.10^{-2}$ mbar) pendant 15 h à 60 °C puis analysés par DSC, ATG et taux de gel. Les matériaux à la suite des mesures de taux de gel, donc exempts de chaînes linéaires sont également analysés par DSC et ATG.

### *5.2.3. Taux de gel*

Afin d'évaluer la partie insoluble de l'échantillon (partie réticulée), ce dernier est placé dans un bon solvant où il va gonfler et dans le même temps solubiliser les chaînes linéaires.

Ainsi, des échantillons de masses connues (~ 50 mg) sont immergés dans du THF (20 mL) et mis sous agitation à température ambiante pendant 24 h.[14–16]

Ensuite, le solide est récupéré par filtration puis séché à 60 °C sous vide pendant 12 h, nous pouvons calculer le taux de gel (%G) par

$$\%G = \frac{m_{polymère\ sec\ après\ gonflement}}{m_{\ polymère\ initiale}} \times\ 100$$

Pour vérifier que ce protocole à $T_{amb}$ était adapté, nous avons effectué une manipulation de contrôle sur un échantillon de PCL réticulée dans le THF avec un Soxlet à 60 °C pendant 24 h. Un taux de gel de 66 % est obtenu contre 63 % par le protocole décrit précédemment. Il n'y a ainsi pas d'impact de la température sur l'extraction de la partie insoluble.

## 6. Cas particulier du mélange L-LA/TMC

**Protocole général accompagné des précisions pour l'expérience R2', Tableau V.1.14**

Les monomères solides c'est-à-dire le L-LA (0,49 g, 3,4 mmol) et le TMC (0,96 g, 9,6 mmol) sont introduits dans un Schlenk équipé d'un septum et d'un barreau aimanté (préalablement flammé) avant d'être soumis à des cycles vide/azote puis chauffés à 50 °C afin de les transformer en un liquide. Puis, $TBDH^+.keto^-$ (0,044 g, 0,11 mmol) et le bis-TMC (si nécessaire) (0 g) sont introduits sous azote à $T_{amb}$, puis soumis à des cycles vide/azote. L'alcool benzylique (0,22 g, 0,20 mmol) est finalement ajouté sous azote. Le milieu réactionnel est irradié pendant 5 min à 365 nm avant d'être placé à 50 °C pendant 1 h (sous azote). Un aliquot est prélevé après 1 h de réaction et une analyse RMN $^1H$ dans $CDCl_3$ est effectuée pour calculer la conversion (en présence d'acide benzoïque, voir calcul chapitre X). Le reste du milieu réactionnel est quenché avec de l'acide benzoïque dans une solution de dichlorométhane.

Puis,

- Pour le copolymère linéaire, celui-ci est récupéré par précipitation dans le diéthyl éther puis analysé par RMN $^1H$, SEC avec le détecteur RI
- Pour le réseau, celui-ci est séché sous vide ($5.10^{-2}$ mbar) à 60 °C pendant 1 nuit. Les monomères (même solides à température ambiante) devraient s'évaporer (pour le TMC $T_{éb}$ = 160 °C à pression atmosphérique, d'où $T_{éb}$ = 60 °C à 33 mbar, pour le L-LA $T_{subl}$ = 60 °C à 0,5 mbar).

# 7. Bibliographie


1 X. Zhang and R. M. Waymouth, *ACS Macro Lett.*, 2014, **3**, 1024–1028.

2 X. Li, Q. Zhang, Z. Li, S. Xu, C. Zhao, C. Chen, X. Zhi, H. Wang, N. Zhu and K. Guo, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 1368–1374.

3 Z. Grubisic, P. Rempp and H. Benoit, *J. Polym. Sci. [B]*, 1967, **5**, 753–759.

4 A. R. Goddard, S. Pérez-Nieto, T. M. Passos, B. Quilty, K. Carmichael, D. J. Irvine and S. M. Howdle, *Green Chem.*, 2016, **18**, 4772–4786.

5 J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, John Wiley & Sons, 2013.

6 K. Arimitsu and R. Endo, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4461–4463.

7 K. Arimitsu, K. Fukuda and N. Sakai, *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 831–833.

8 H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, A. Defoin and A. Ak, *Polym Chem*, 2014, **5**, 6577–6583.

9 D. Budac and P. Wan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.,* 1992.

10 X. Sun, J. P. Gao and Z. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8130–8131.

11 D. A. Culkin, W. Jeong, S. Csihony, E. D. Gomez, N. P. Balsara, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2627–2630.

12 L.-Q. Yang, B. He, S. Meng, J.-Z. Zhang, M. Li, J. Guo, Y.-M. Guan, J.-X. Li and Z.-W. Gu, *Polymer*, 2013, **54**, 2668–2675.

13 N. T. Nguyen, K. J. Thurecht, S. M. Howdle and D. J. Irvine, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 2997–3008.

14 G. X. De Hoe, M. T. Zumstein, B. J. Tiegs, J. P. Brutman, K. McNeill, M. Sander, G. W. Coates and M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 963–973.

15 J. P. Brutman, G. X. De Hoe, D. K. Schneiderman, T. N. Le and M. A. Hillmyer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**, 11097–11106.

16 N. Andronova, R. K. Srivastava and A.-C. Albertsson, *Polymer*, 2005, **46**, 6746–6755.

# Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier la photopolymérisation d'esters et de carbonates cycliques afin de pouvoir synthétiser des polymères biodégradables et potentiellement biosourcés avec un contrôle temporel voire spatial. En effet, la photopolymérisation ouvre les portes vers des applications (revêtements, stéréolithographie 3D) où l'utilisateur peut déclencher la polymérisation au moment voulu et aux endroits souhaités (par l'application de masque).

Comme nous avons pu le voir dans *le chapitre I*, les poly(esters) aliphatiques visés sont classiquement obtenus par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) en présence de catalyseurs. Les catalyseurs de type guanidine cyclique ainsi que les carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) sont des catalyseurs basiques nucléophiles suffisamment forts pour catalyser la ROP de nombreux esters cycliques (le L-LA et le TMC, deux monomères très réactifs, ainsi que la δ-VL, l'ε-CL, et le brassylate d'éthylène, monomères de moins en moins contraints) sans ajout de co-catalyseur de type électrophile (pouvant activer le monomère). Or, la photopolymérisation par ouverture de cycle d'esters ou de carbonates avait été peu étudiée dans la littérature au début de cette thèse. Seul, Sun *et al.* s'étaient intéressés à la ROP en masse de l'ε-CL à l'aide d'une photobase ($TBDH^+.BPh_4^-$). Des temps de polymérisation de 8 h à 60 °C après l'irradiation UV étaient nécessaires pour atteindre une conversion élevée, contrairement à la ROP avec le catalyseur TBD pur qui produit la PCL en quelques minutes.

Nous nous étions alors fixés comme objectifs i) l'utilisation de photobases de la littérature libérant des amidines ou des guanidines cycliques pour la photoROP ii) le développement de NHCs photolatents jusqu'alors non décrits dans la littérature. On rappelle que ce second objectif s'inscrit dans le projet ANR PHOTONDROP qui vise l'utilisation de ces NHCs photolatents en tant que précurseurs de NHC pour deux types de polymérisation : la ROMP et la ROP. Les NHCs jouent respectivement le rôle de ligands de complexes organométalliques (ROMP) ou d'organocatalyseurs (ROP). Dans tous les cas, les précurseurs étudiés dans cette thèse sont constitués de l'acide conjuguée $BH^+$ du catalyseur (ou du ligand) et d'un contre-anion photosensible capable d'arracher un proton sous irradiation UV.

La Figure VII.1 récapitule les principaux systèmes étudiés pendant cette thèse.

Dans *le chapitre II*, l'utilisation des photobases de la littérature et plus particulièrement de la photobase libérant du triazabicyclodécène (TBD) basée sur le contre-anion kétoprofènate (**TBDH$^+$.keto$^-$**) nous a permis de mener à bien la **photopolymérisation du L-LA, du TMC et de la δ-VL dans le dichlorométhane** en présence de **butanol** (Schéma VII.1). L'irradiation peut aussi bien être menée à 254 nm qu'**à 365 m** qui est une longueur d'onde où les monomères (esters et carbonates cycliques) n'absorbent pas et qui est moins dangereuse pour les opérateurs que les UV C (λ < 280 nm). Les photopolymérisations du L-LA sont très rapides (< 5 min d'irradiation) ce qui nous permet d'envisager des applications demandant une cinétique et un changement de viscosité rapides telles que la stéréolithographie 3D. Les chaînes de PLA obtenues sont amorcées par le butanol permettant un bon contrôle des masses molaires avec des dispersités obtenues < 1,3. La photopolymérisation du L-LA a également été étudiée en absence d'alcool, mettant en évidence un amorçage nucléophile du TBD sur le L-LA.

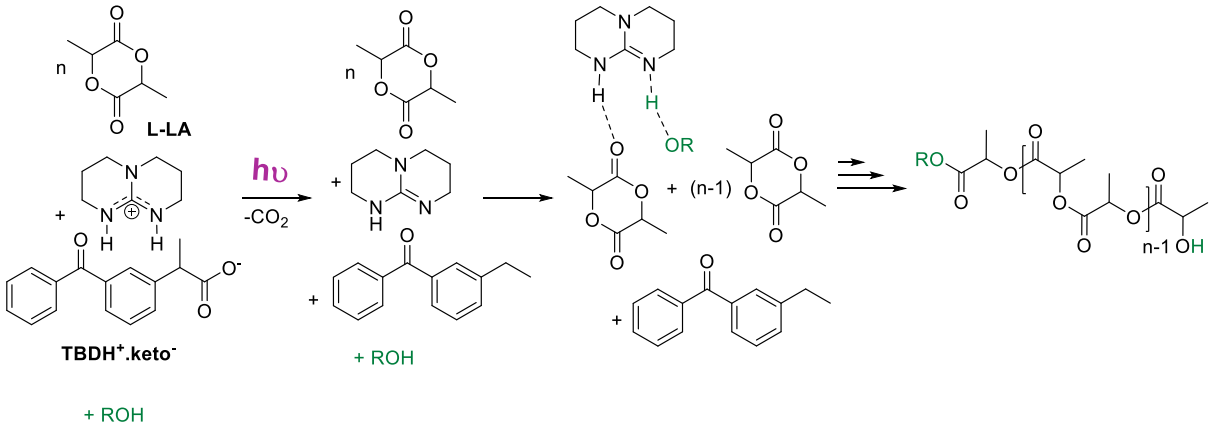



*Schéma VII.1. Photopolymérisations du L-LA en présence d'alcool en solution dans $CH_2Cl_2$ à l'aide de la photobase TBDH$^+$.keto$^-$ menant à un PLA linéaire*

Avec ce même système, les photopolymérisations du TMC et de la δ-VL dans le dichlorométhane en présence d'alcool se sont montrées beaucoup plus lentes. Outre les réactivités des monomères TMC et de δ-VL plus faibles comparées au L-LA, ce ralentissement de la polymérisation est attribué à la présence de dioxyde de carbone (généré *in situ* dans le milieu réactionnel par la photodécarboxylation du contre-anion) menant à la formation de l'adduit TBD.$CO_2$ (Schéma VII.2) inactif en tant que catalyseur (équilibre réversible, libération de TBD possible). Un léger chauffage (40 °C) accélère grandement les cinétiques de polymérisation en permettant la libération du catalyseur TBD actif.

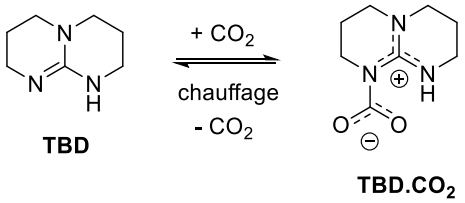



*Schéma VII.2. Formation de l'adduit TBD.$CO_2$ en présence de $CO_2$*

Dans *un troisième chapitre*, nous avons développé une gamme de **NHCs photolatents**. Différents imidazoliums précurseurs de NHCs très réactifs pour la ROP, comme par exemple le 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène (**IMes**), le 1,3-diméthylimidazol-2-ylidène (**IMe2**) et le 1,3-diisopropylimidazol-2-ylidène (**IPr**) ont été utilisés. Les NHCs photolatents ont été synthétisés par un simple échange d'anions entre l'halogénure d'imidazolium et le sel de potassium ou de sodium du contre-anion photosensible. Un solvant organique permet la précipitation de KCl (ou NaCl, KBr, NaBr) qui est la force motrice de cet échange d'anion. Deux familles de NHCs photolatents peuvent être distinguées : les **NHCs photolatents basés sur le tétraphénylborate** et les **NHCs photolatents basés sur les carboxylates** (de type kétoprofènate : keto$^-$, xanthonate, ou phényl glyoxylate). Les NHCs photolatents tétraphénylborate sont efficaces pour induire la déprotonation de l'imidazolium à 254 nm dans l'ACN et dans le THF. Par contre, cette déprotonation est dépendante du solvant, elle n'a ainsi pas lieu dans le dichlorométhane. Le NHC photolatent tétraphénylborate IMesH$^+$.BPh$_4^-$ peut être utilisé en présence d'un photosensibilisateur (isopropylthioxanthone) pour générer des NHCs à 365 nm. Cependant, une réaction secondaire conduisant à la formation d'adduits NHCs-borane (structure(s) non identifiée(s)) vient réduire la quantité de NHC libre en solution. De surcroît, l'ajout du L-LA à ce NHC photolatent empêche la déprotonation de l'imidazolium en raison d'une réaction radicalaire arrachant le proton du lactide. Ainsi IMesH$^+$.BPh$_4^-$ n'a pas été utilisé pour la photopolymérisation du L-LA. En ce qui concerne les NHCs photolatents carboxylates, ils se sont montrés efficaces pour déprotoner chaque imidazolium étudié dans différents solvants ($CH_2Cl_2$, THF, $CHCl_3$) sans différence d'efficacité notoire, formant des adduits NHC.$CO_2$ par une réaction *in situ* avec le $CO_2$ (Schéma VII.3). De plus, certains contre-anions (keto$^-$ et xanth$^-$) ont permis une libération du NHC à plus haute longueur d'onde (365 nm) sans l'utilisation de photosensibilisateur. Enfin, la déprotonation de ces NHCs photolatents carboxylates n'est pas perturbée par l'ajout de monomère L-LA dans le milieu, rendant possible leur utilisation pour la photoROP du lactide.

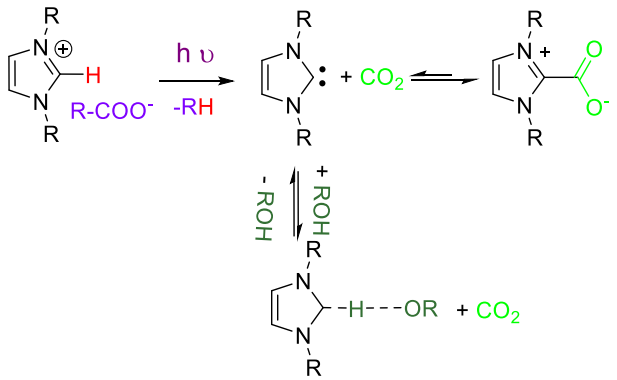



*Schéma VII.3. Formation de NHCs.$CO_2$ après irradiation UV des NHCs photolatents carboxylates suivie du déplacement d'équilibre en présence d'alcool.*

Dans la continuité du chapitre précédant, *le chapitre IV* a montré que les NHCs photolatents carboxylates **IMesH$^+$.keto$^-$** et **IPrH$^+$.keto$^-$** sont actifs pour la photopolymérisation du **L-LA** ou du **TMC** respectivement, en solution dans le **dichlorométhane** après une courte irradiation de 5 min à **365 nm.** IMesH$^+$.keto$^-$ a été utilisé en présence de butanol menant à des PLAs linéaires tandis qu'en absence d'amorceur des PLAs macrocycliques (plus des chaînes amorcées par de l'eau) ont été obtenus (Schéma VII.4). En fonction de la quantité d'alcool dans le milieu, les cinétiques de polymérisation sont de l'ordre de quelques minutes (20 min) à quelques heures pour atteindre des conversions supérieures à 90 %. En effet, nous avons montré que l'ajout d'alcool en proportion supérieure à IMesH$^+$.keto$^-$ permet la libération plus rapide de IMes à partir du réservoir de IMes.$CO_2$ (formé suite à l'irradiation UV) (Schéma VII.3). Ce chapitre a également permis de mettre en évidence l'activité de keto$^-$.K$^+$ associé à ROH pour déclencher la polymérisation anionique du lactide après irradiation UV. Ce composé, bien que non visé au départ, pourrait être très intéressant en raison de son efficacité comparable à IMesH$^+$.keto$^-$ (en présence de butanol), du contrôle similaire de la polymérisation en termes de masses molaires et de dispersité (< 1,15), et de son moindre coût.

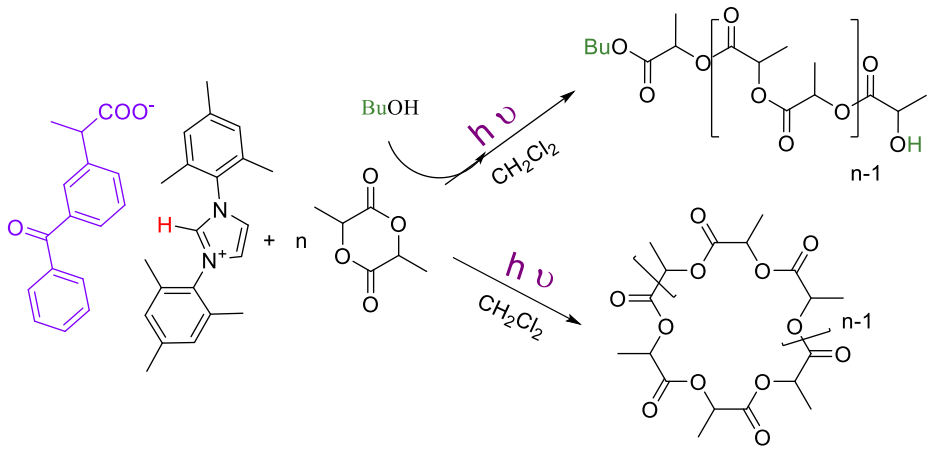



*Schéma VII.4. Photopolymérisations en solution du L-LA dans $CH_2Cl_2$ à l'aide du NHC photolatent IMesH$^+$.keto$^-$ menant en présence d'alcool, à un PLA linéaire et en absence d'alcool, à PLA macrocyclique*

IPrH$^+$.keto$^-$ n'a pu être utilisé qu'en absence d'alcool, à cause d'une réaction de déprotonation compétitive entre le butanol et IPrH$^+$ menant à la déprotonation préférentielle de BuOH. Un macrocycle de PTMC a pu être formé par photopolymérisation en présence de IPrH$^+$.keto$^-$ avec une conversion en monomère de 60 % après 17 h. L'analyse MALDI-TOF de cet échantillon nous laisse penser que le $CS_2$ (utilisé pour « quencher » la réaction) se retrouve au sein du macrocycle.

Au vu des problèmes de stabilité des NHCs photolatents carboxylates dans le dichlorométhane mis en évidence à la fin de cette thèse, une recommandation serait d'étudier les photopolymérisations dans le chloroforme (les NHCs photolatents sont stables dans ce solvant). Il serait alors important d'évaluer de nouveau, la photolatence de la polymérisation par l'absence de polymérisation à 24 h en conservant la formulation à l'abri de la lumière et par une irradiation plusieurs jours après la préparation du milieu réactionnel (photolatence + stabilité de la formulation).

Dans *un dernier chapitre (V)*, nous avons montré que la photopolymérisation d'esters cycliques liquides tels que **l'ε-CL, la δ-VL ou le brassylate d'éthylène** pouvait être réalisée **en masse** à l'aide de la photobase **TBDH$^+$.keto$^-$** après une irradiation de 5 min **à 365 nm**. Une étape de chauffage (40 °C) sous vide est nécessaire pour éliminer le $CO_2$ (photogénéré) et ainsi libérer la base TBD à partir du TBC.$CO_2$ (Schéma VII.2) pour permettre la polymérisation. De plus, la photopolymérisation d'esters ou de carbonates cycliques liquides en masse (ε-CL, δ-VL et un mélange ingénieux de TMC/L-LA) en présence de **monomères bifonctionnels** (bis-

TMC) dans des conditions inertes mène à des **matériaux réticulés** avec des cinétiques de gélification d'environ une heure (Schéma VII.5).

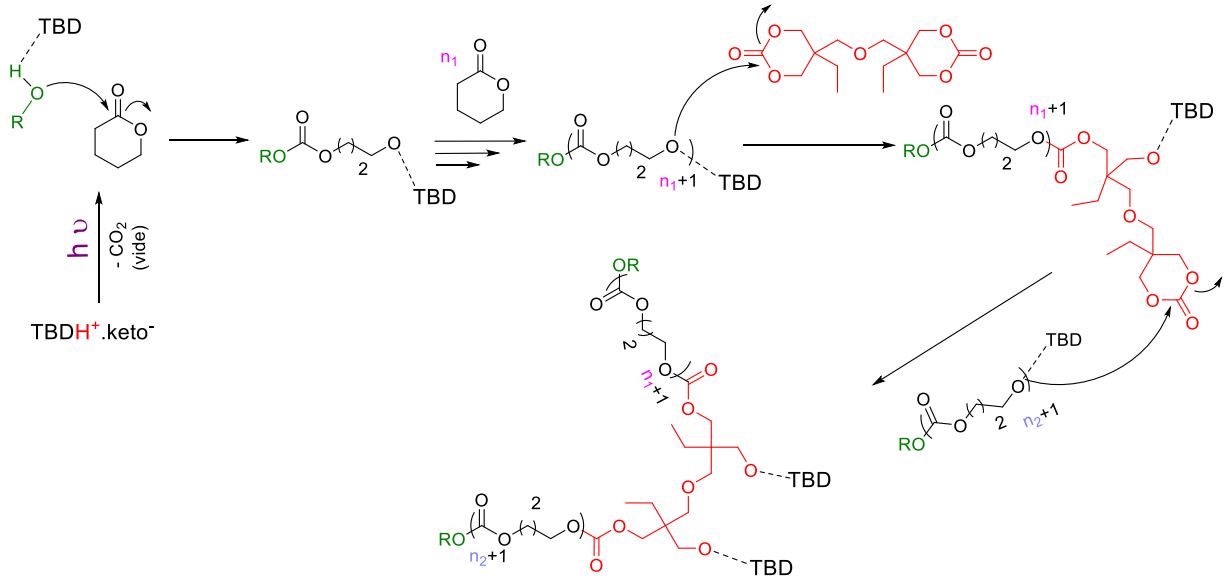



*Schéma VII.5. Photopolymérisation de la δ-VL en masse en présence de monomère bis-fonctionnel (bis-TMC) à l'aide de TBDH⁺.keto⁻ : création d'un réseau*

Nous avons montré que TBDH$^+$.keto$^-$ ne peut pas libérer le TBD si le milieu est irradié sous air car il se produit une réaction de « quenching » de l'état excité de keto$^-$ par $O_2$. Cette nécessité d'une atmosphère inerte constitue un frein au développement des applications envisagées (e.g. revêtement) en raison des contraintes pratiques de mise en œuvre. Pour la majorité des systèmes, des taux de gel aux alentours de 80 % sont obtenus mettant en évidence la présence de chaînes linaires ou branchées solubles dans le matériau. Pour augmenter les taux de gel, d'autres agents réticulants (monomères bifonctionnels) pourraient être utilisés. On pourrait par exemple, imaginer un monomère bifonctionnel non symétrique comportant un cycle très réactif par rapport au monomère principal (et donc incorporé dans la chaîne en début de polymérisation) et un cycle moins réactif conduisant à la réticulation en fin de polymérisation. D'autre part, en perspective de cette étude de polymérisation en masse avec TBDH$^+$.keto$^-$, il serait intéressant d'effectuer la comparaison avec les NHCs photolatents carboxylates, même si nos résultats en solution indiquent que les cinétiques de polymérisation semblent beaucoup moins rapides qu'avec TBDH$^+$.keto$^-$.

*En perspective* plus générale de ce projet :

Les photoROP développées au cours de cette thèse pourraient être menées en milieu dispersé (miniémulsion aqueuse) pour conduire à des latex de poly(esters). Seuls des monomères non miscibles à l'eau pourraient être utilisés, comme par exemple le brassylate d'éthylène. Le challenge est élevé puisque la présence d'eau dans le milieu réactionnel peut être un verrou à la réaction de déprotonation de $TBDH^+$ ou $NHCH^+$ par le photoproduit du contre-anion. Une nouvelle voie de photogénération de bases (TBD ou NHC) n'utilisant pas des contre-anions photosensibles pourrait être envisagée. Dernièrement, des auteurs[1,2] se sont intéressés à des composés neutres pouvant arracher des protons après irradiation lumineuse, en devenant plus basique ($pKa^{(dans\ l'éthanol)} = 20$[1] pour la molécule du Schéma VII.6). Cette stratégie éviterait la libération de $CO_2$ (libéré par photodégradation des contre-anions carboxylates utilisés durant cette thèse) qui a mené aux adduits $TBD.CO_2$ et $NHC.CO_2$, responsables du ralentissant des cinétiques de polymérisation par rapport à des polymérisations de référence avec TBD ou NHC pur.

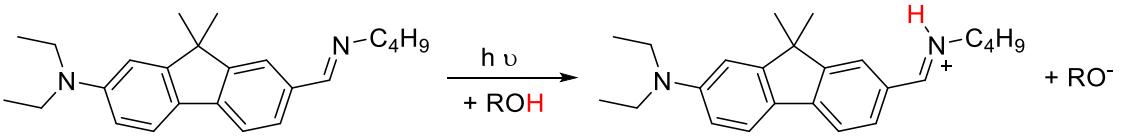



*Schéma VII.6. Composé neutre devenant basique sous irradiation lumineuse (380 nm) et menant à l'arrachement d'un proton[1]*

Références :

1 W. Shang, M. Nairat, P. Pawlaczyk, E. Mroczka, B. Farris, E. Pines, J. Geiger, B. Borhan and M. Dantus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, , DOI:10.1002/anie.201806787 (online).

2 E. W. Driscoll, J. R. Hunt and J. M. Dawlaty, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 2093–2099.

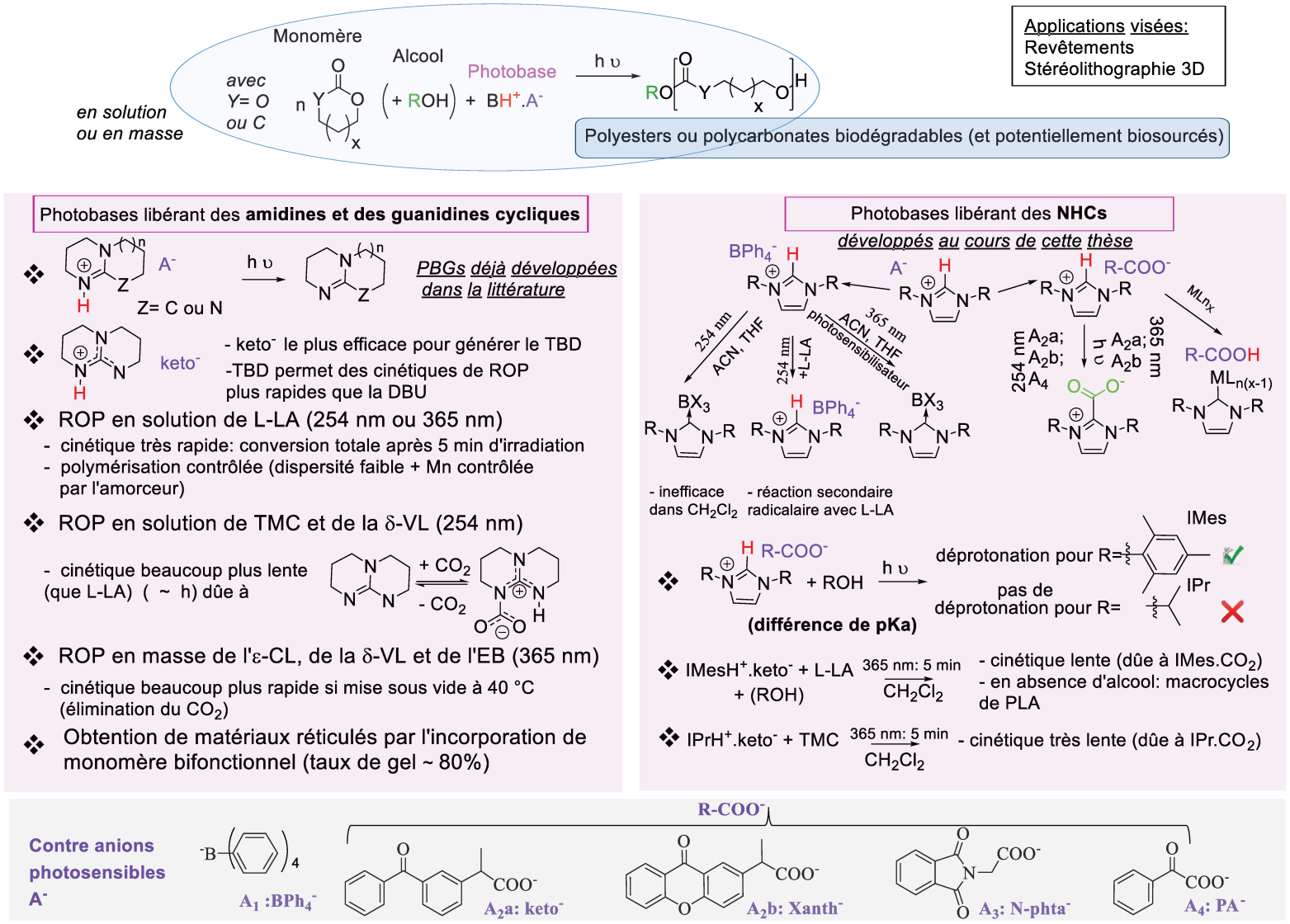



*Figure VII.1. Schéma récapitulatif des principaux systèmes étudiés pendant cette thèse*

# Annexes

# 1. Annexes au chapitre II

## *1.1. Spectre RMN HMBC pour la mise en évidence du carbonate de butanol (irradiation de TBDH⁺.keto⁻ + BuOH)*

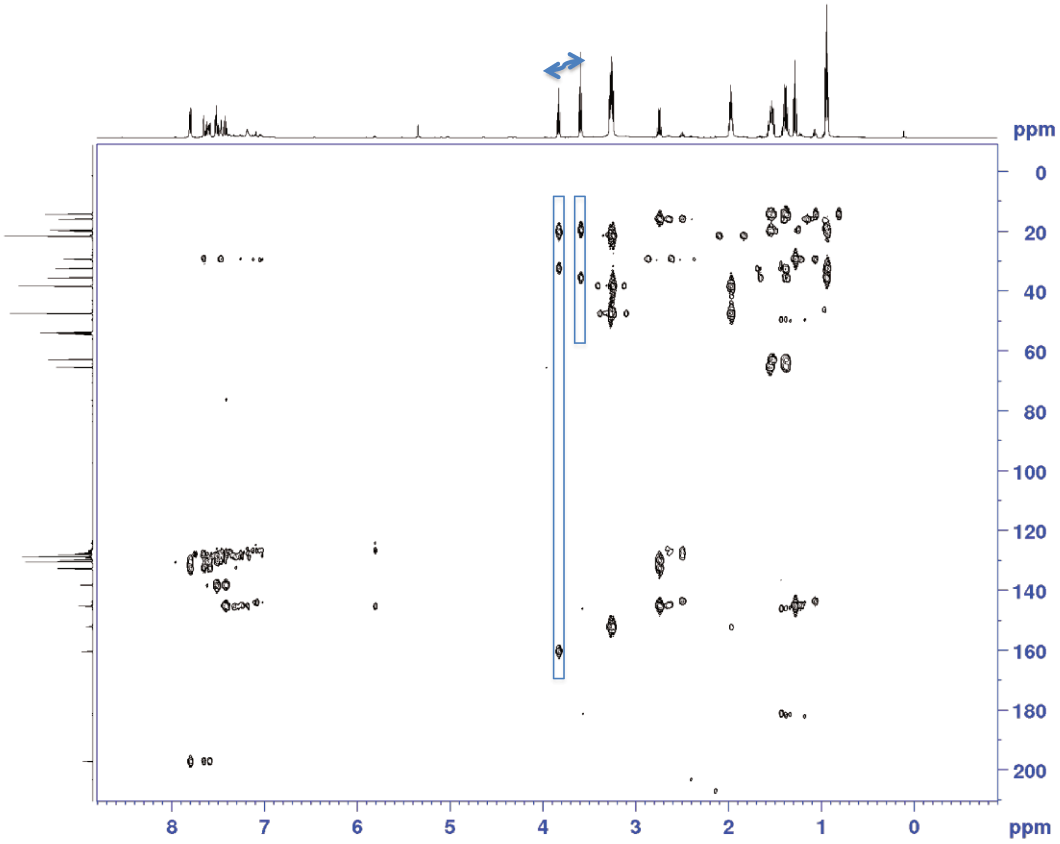



*Figure A.II.1 Couplage proton-carbone en J2-3 HMBC ($CD_2Cl_2$) après irradiation ($\lambda$ = 254 nm, 10 min) d'un mélange BuOH, [TBDH⁺.keto⁻]/[BuOH] = 1/1,1 avec [TBDH⁺.keto] = 0,080 mol.L$^{-1}$*

### 1.2. Traces des signaux du réfractomètre et du viscosimètre lors de l'analyse SEC de PLAs issus de photoROP avec TBDH⁺.keto⁻

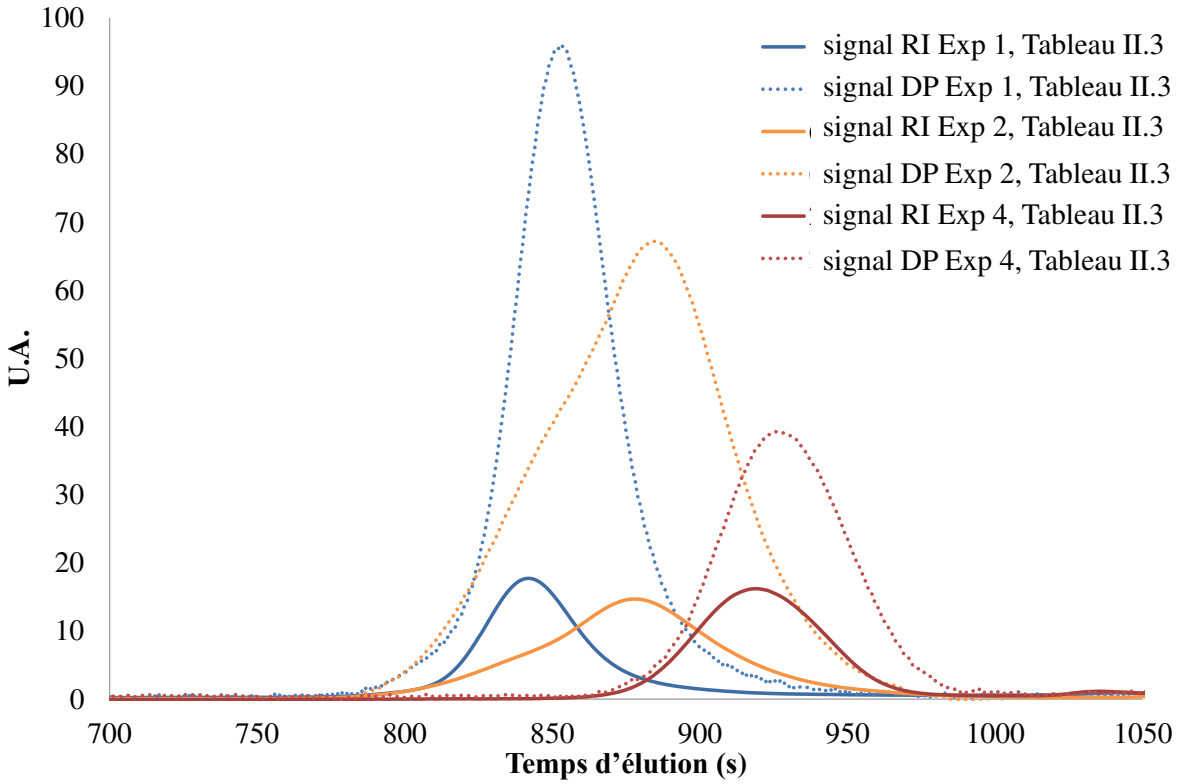



*Figure A.II.2. Traces des signaux du réfractomètre et du viscosimètre lors de l'analyse SEC (expériences du Tableau II.3)*

### 1.3. Etude complémentaire à l'aide d'un polymère commercial PLA-COOH

Afin d'éliminer une possible interaction électrostatique entre des bouts de chaînes PLA-COOH et le TBD menant à une réponse UV lors de l'analyse SEC, un PLA commercial terminé COOH (Résomer ® R 203 H, Poly(D,L-lactide) a été utilisé. Sa Mn a été mesurée en SEC THF avec une calibration universelle à 11 900 g.mol$^{-1}$ ($Đ$ = 1,72).

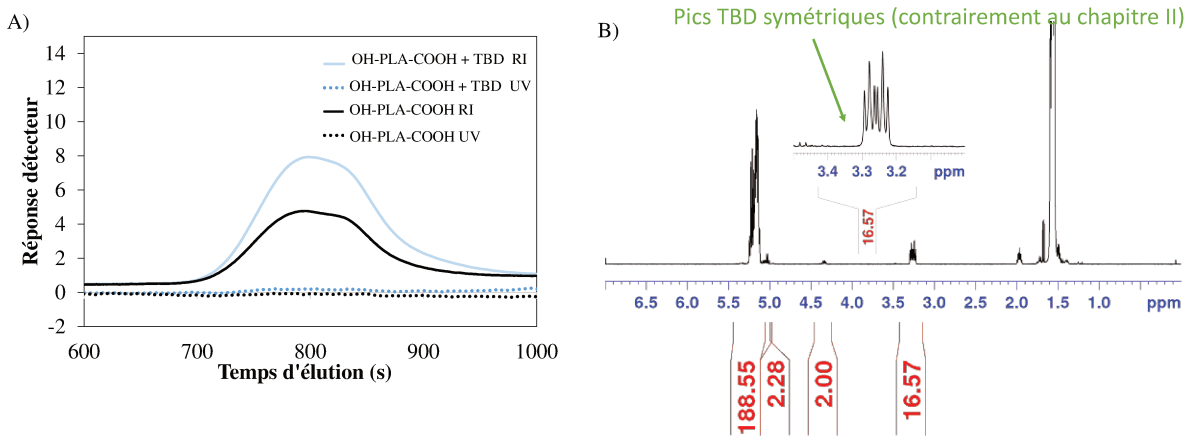



*Figure A.II.3. Analyses complémentaires avec un PLA commercial terminé COOH (Résomer ® R 203 H, Poly(D,L-lactide) A) Réponses des détecteurs RI et UV pour le polymère seul ou le polymère + TBD. Pas de signal UV détecté contrairement au chapitre II. Elimination d'une possible interaction entre les bouts COOH et TBD. B) Analyse RMN $^{1}H$ dans $CDCl_3$ du polymère commercial + TBD. Massifs du TBD symétriques (Contrairement au chapitre II)*

# 2. Annexes au chapitre III

## 2.1. Spectres complémentaires

### 2.1.1. Paragraphe 3.1.1.i

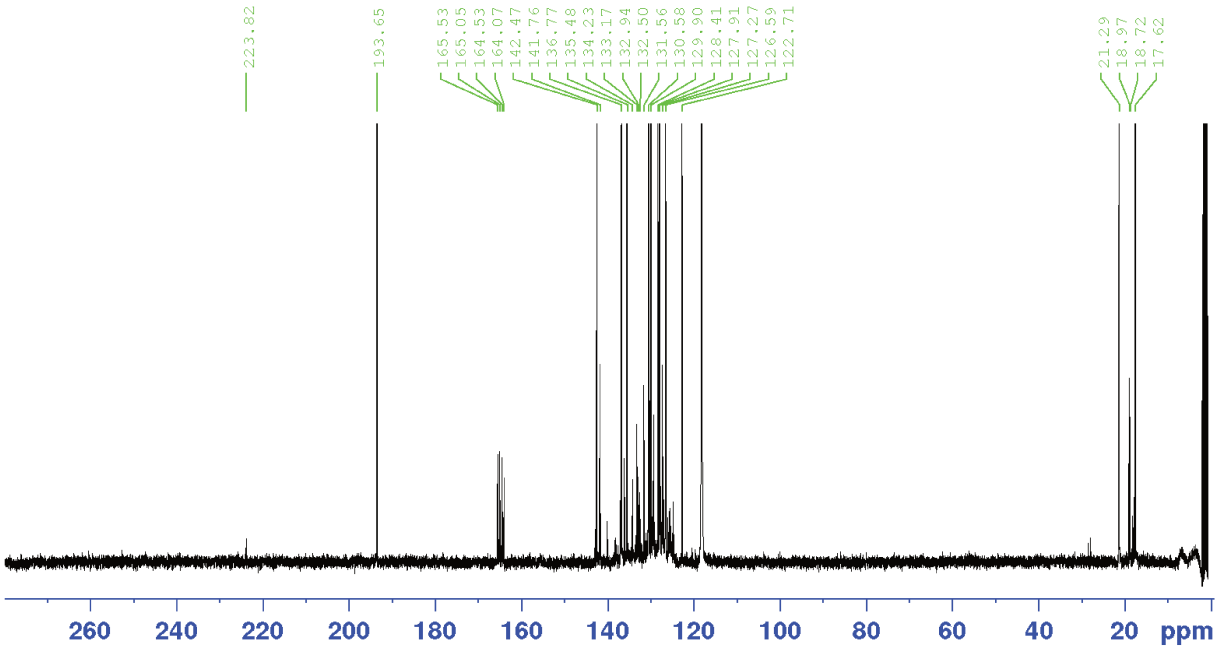



*Figure A.III.4. Spectre RMN $^{13}C$ de $IMesH^{+}.BPh_4^{-}$ dans ACN-$d_3$ après 30 min d'irradiation à 254 nm puis ajout de $CS_2$. $IMes.CS_2$ détecté : pic à 224 ppm*

### 2.1.2. Paragraphe 3.1.2.

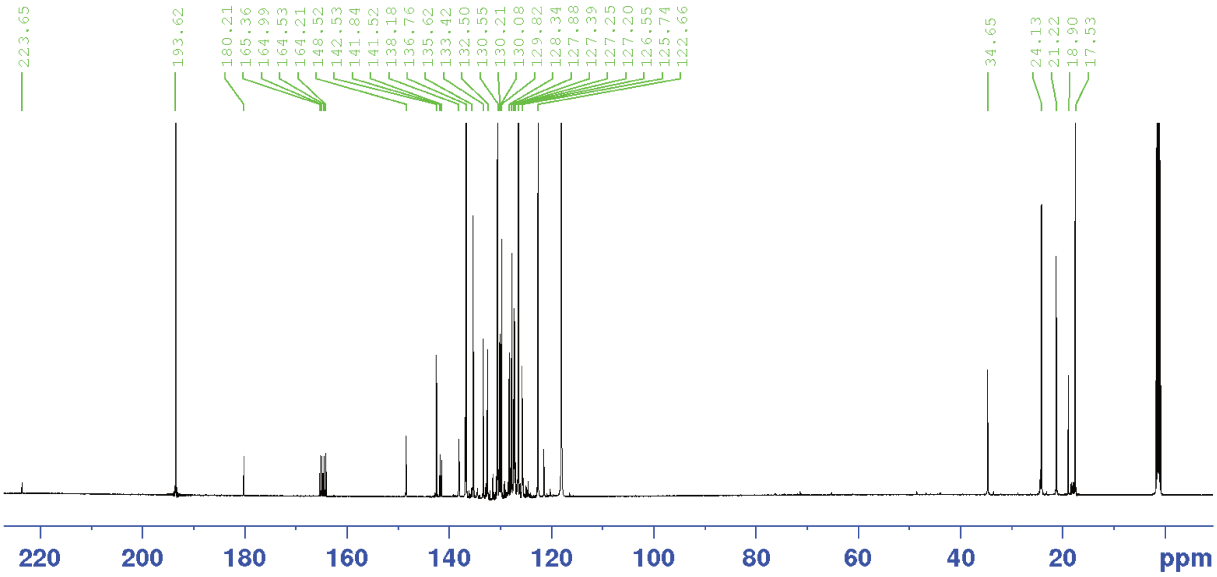



*Figure A.III.5. Spectre RMN $^{13}C$ (ACN-$d_3$) de $IMesH^+.BPh_4^-$ (C = 0,125 mol.L$^{-1}$) avec [ITX]/[$IMesH^+.BPh_4^-$] = 0,5 /1 après 20 min d'irradiation à 365 nm puis ajout de $CS_2$. IMes.$CS_2$ détecté : pic à 224 ppm*

### 2.1.3. Paragraphe 3.2.1

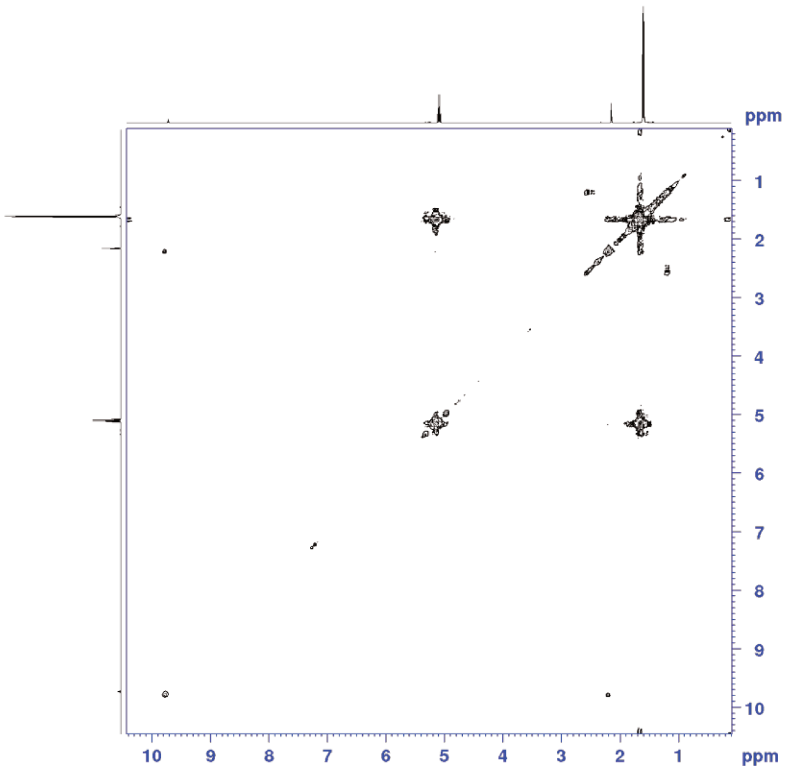



*Figure A.III.6. Spectre RMN COSY pour L-LA (C = 1,5 mol.L$^{-1}$) dans $CD_2Cl_2$ après 30 min d'irradiation à 254 nm*

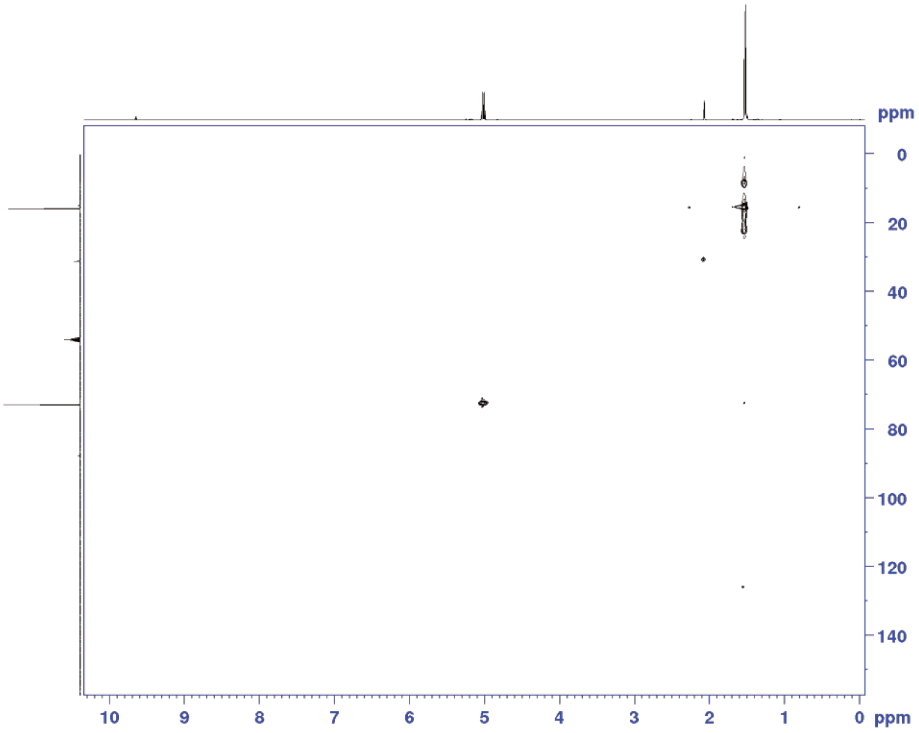



*Figure A.III.7. Spectre RMN HSQC pour L-LA (C = 1,5 mol.L$^{-1}$) dans $CD_2Cl_2$ après 30 min d'irradiation à 254 nm*

### 2.1.4. Paragraphe 3.2.2

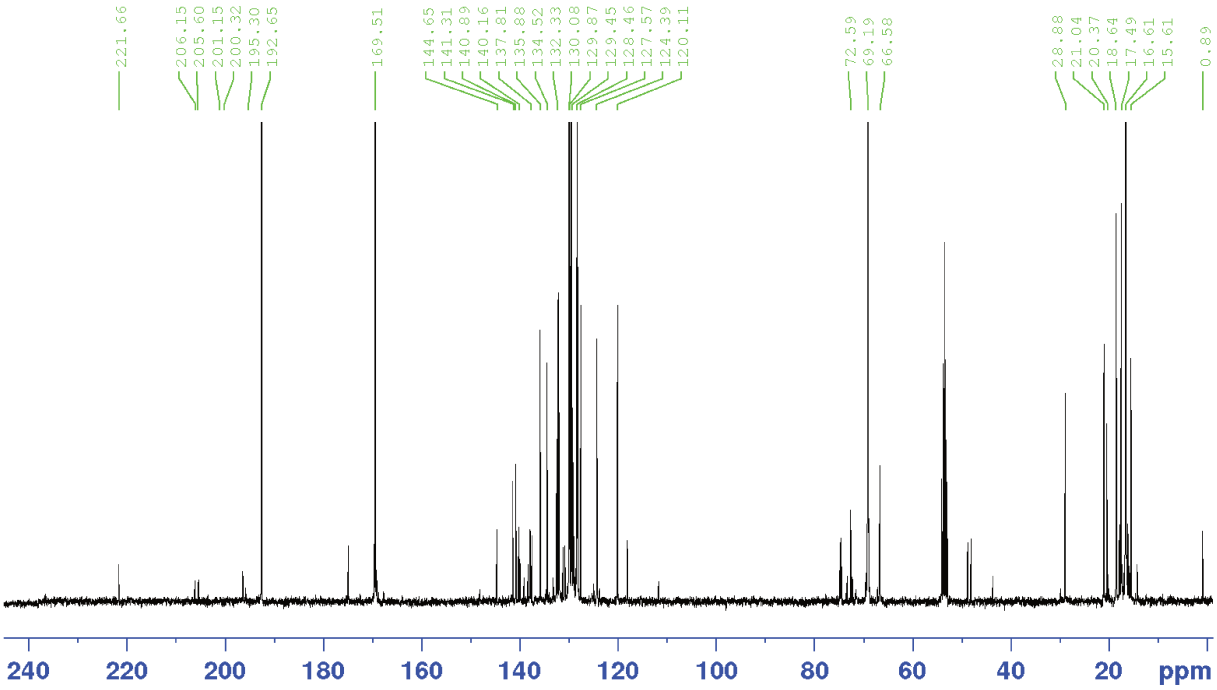



*Figure A.III.8. IMesH$^+$.keto$^-$ dans $CD_2Cl_2$ (C = 0,120 mol.L$^{-1}$) en présence de 3,5 éq de L-LA. Solution irradiée 10 min à 365 nm suivi de l'ajout de $CS_2$. IMes.$CS_2$ présent pic à 221 ppm.*

## 2.2. Etude complémentaire : IMesH⁺.keto et complexes organométalliques

### 2.2.1. Essai de formation du catalyseur de ruthénium [$RuCl_2$(p-cymène)IMes] (utilisé en ROMP) en utilisant IMesH⁺.keto⁻

Comme expliqué au préalable, la mise en évidence de la formation du catalyseur de [$RuCl_2$(p-cymène)IMes] est un point clé pour le projet et le développement de la photoROMP. Le complexe de ruthénium est généralement obtenu dans le THF par déprotonation par une base forte du sel d'imidazolium, suivie de la réaction du NHC formé avec un dimère de ruthénium.[1] Dans notre cas, à la place d'utiliser une base forte pour générer le NHC, nous avons voulu vérifier la formation du complexe de ruthénium en utilisant le NHC photolatent. Dans un premier temps, nous avons étudié le système en « one pot ». Dans le THF-$d_8$, lors du mélange des deux composés ($IMesH^+Keto^-$ et [$RuCl_2$(p-cymène)]$_2$), un précipité se forme et est identifié comme étant du $IMesH^+.Cl^-$. Dans le $CD_2Cl_2$, aucun précipité ne se forme du fait de la bonne solubilité de $IMesH^+.Cl^-$, mais deux espèces porteuses de *p*-cymène sont visibles (dont aucune ne correspond au dimère initial) témoignant d'une réaction entre les deux composés en absence d'irradiation UV (Figure A.III.9). Un mécanisme est proposé en Schéma A.III.1 menant à la formation de $IMesH^+.Cl^-$.

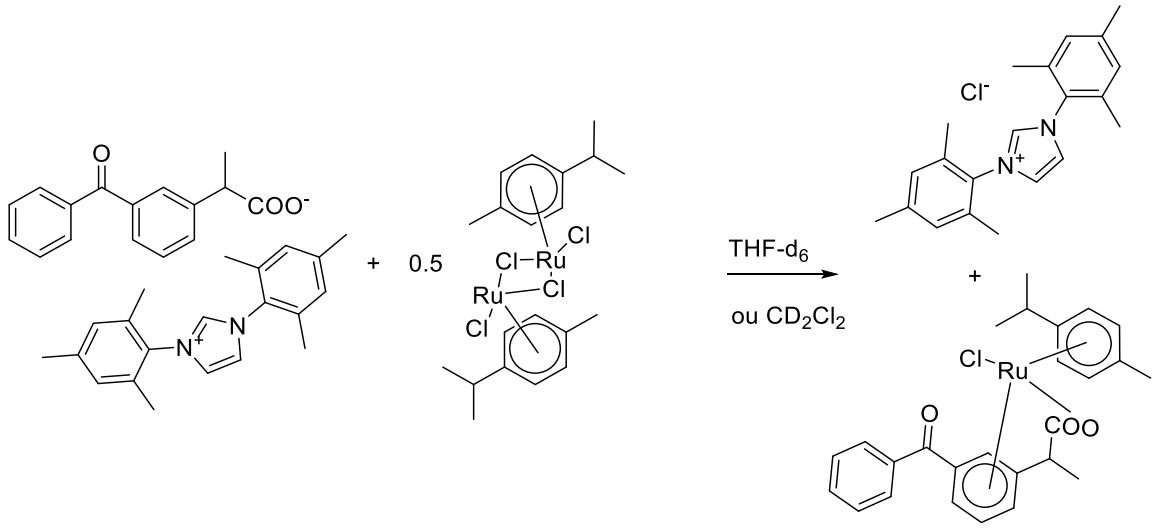



*Schéma A.III.1. Réaction secondaire proposée entre le NHC IMesH⁺.keto⁻ et le dimère de ruthénium en absence d'irradiation*

Ce mécanisme reste à confirmer. En effet, lors du mélange $K^+$.keto$^-$ avec le dimère de ruthénium, une seule espèce porteuse de p-cymène est présente mais semble être différente du dimère de ruthénium et des espèces obtenues en présence de $IMesH^+$.keto$^-$.

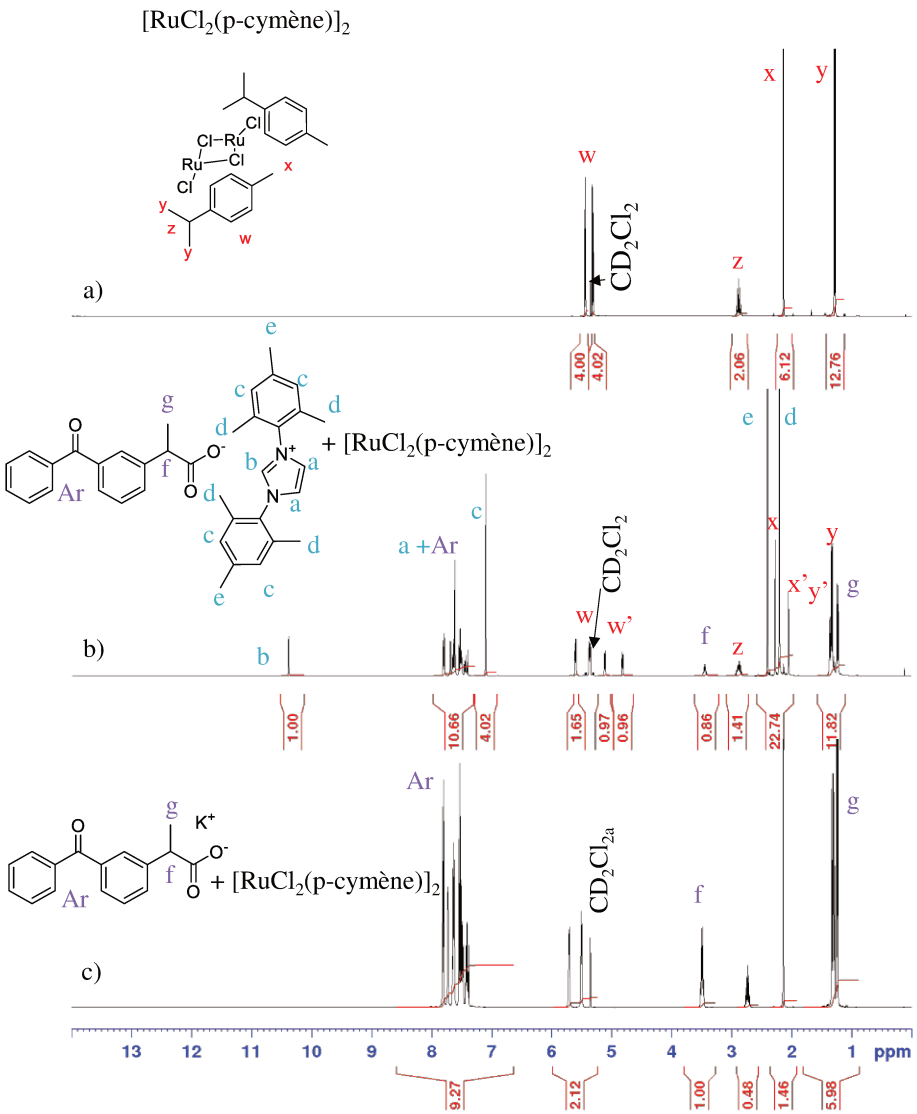



*Figure A.III.9. Spectres RMN $^1H$ dans $CD_2Cl_2$ a) $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$*
*b) $[IMesH^+.keto^-]/[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2] = 1,31/1$*
*c) $[K^+.keto^-]/[[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2] = 3,34/1$*

Cette réaction secondaire détruisant le NHC photolatent, nous avons étudié la formation du complexe en deux étapes tout en sachant que cette stratégie ne permet pas une photolatence du système.

Dans un premier temps, dans un tube RMN Young sous azote, une solution préalablement dégazée de $IMesH^+.keto^-$ (C = 0,20 mol.L$^{-1}$, 0,064 mmol) dans le THF-$d_8$ est irradiée pendant 10 min à 365 nm. Beaucoup de précipité est présent dans le tube après l'irradiation. Puis on ajoute $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$ (0,032 mmol dans 0,2 mL de THF). Le milieu est alors laissé sous

vide pendant 5 h à 60 °C. Au fur et à mesure le précipité blanc devient marron. Le spectre RMN $^1$H enregistré est très bruité et difficilement interprétable (Figure A.III.11, a).

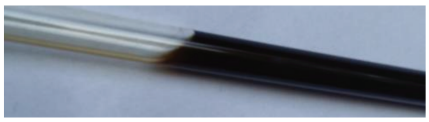


*Figure III.10. Couleur du tube Young 5h à 60°C après l'ajout de $RuCl_2$(p-cymène) à une solution de $IMesH^+$.keto$^-$ irradiée (C = 0,20 mol.L$^{-1}$, THF-$d_8$)*

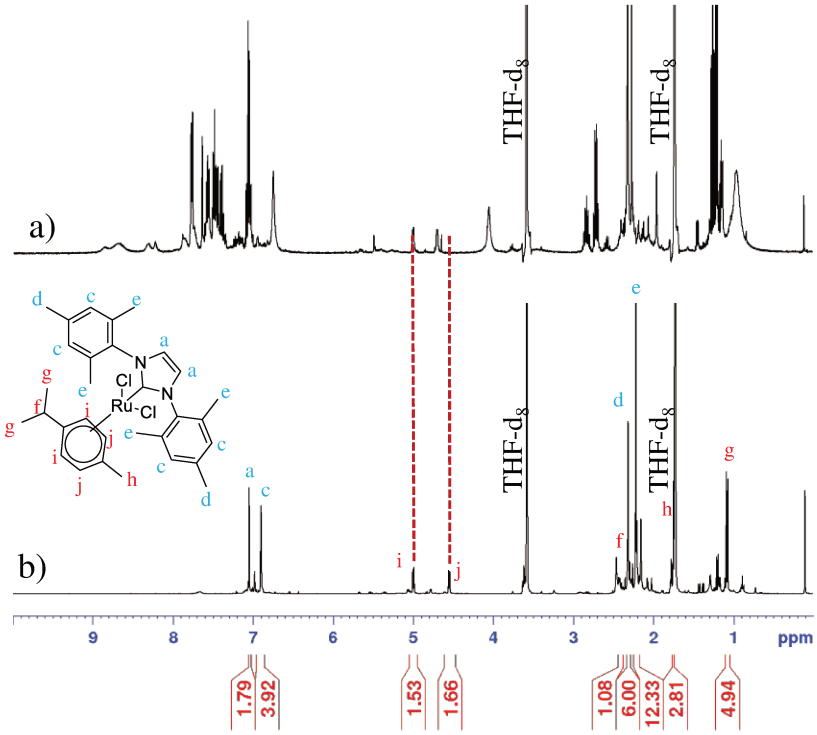



*Figure A.III.11. Spectres RMN $^1$H dans le THF-$d_8$ a) du milieu réactionnel 5 h sous vide à 60 °C après l'addition du dimère de ruthénium à une solution irradiée de $IMesH^+$.keto$^-$ b) du catalyseur [$RuCl_2$(p-cymène)IMes] (synthétisé par Loïc Pichavant, LCPO selon la littérature[1])*

En le comparant avec le spectre RMN $^1$H du catalyseur de [$RuCl_2$(p-cymène)IMes] préparé par Loïc Pichavant à partir de IMes pur (Figure A.III.11, b), certains signaux sont similaires mais les déplacements chimiques ne correspondent pas exactement (le signal proche de j a un déplacement chimique de 4,72 ppm au lieu de 4,54 ppm pour le catalyseur de référence). Malgré les précautions prises nous n'avons pas réussi à prouver la formation de ce complexe correspondant au catalyseur supposé actif du système pour la ROMP des cylo-oléfines étudiées par les laboratoires partenaires. Le catalyseur de ruthénium formé par un procédé en 2 étapes (irradiation de $IMesH^+$.keto$^-$ puis l'ajout de [$RuCl_2$(p-cymène)]$_2$ a donc une structure proche du catalyseur [$RuCl_2$(p-cymène)IMes] mais sa structure exacte n'a pu être déterminée.

### 2.2.2. Essai de formation du complexe de palladium [IMesPdCl(allyl)] en utilisant IMesH⁺.keto⁻

Afin de démontrer la formation de NHC dans le milieu à partir du NHC photolatent, nous avons voulu montrer la possibilité de former un complexe de palladium avec un NHC comme ligand.

Au vue de la possible dégradation du complexe de palladium sous irradiation UV, nous avons effectué dans un premier temps l'irradiation de $IMesH^+.keto^-$ puis dans un second temps l'ajout du dimère de palladium (Schéma A.III.2). Après irradiation, $IMes.CO_2$ sous la forme de précipité est présent dans le Schlenk, comme lors des expériences précédentes. Lors de l'ajout de la solution de palladium, le précipité disparait instantanément.

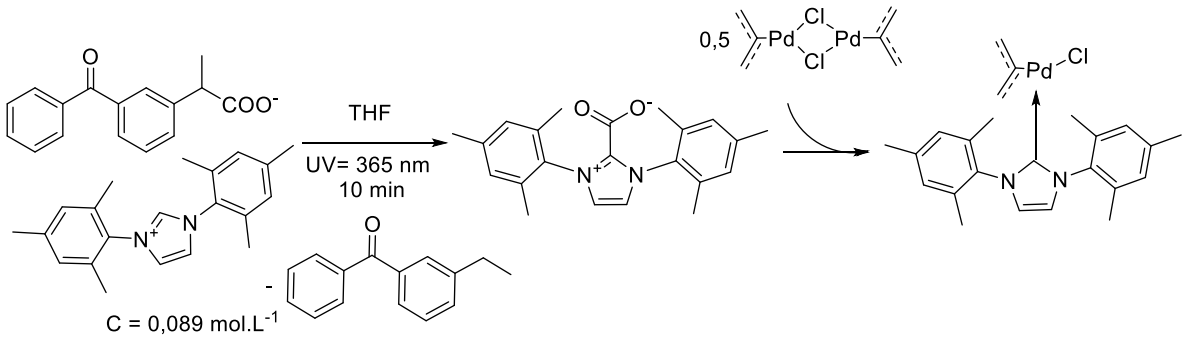



*Schéma A.III.2. Synthèse de complexes de palladium à partir d'un NHC photolatent*

En évaporant le THF, et en solubilisant le solide jaune obtenu dans $CDCl_3$, le spectre RMN $^1H$ révèle la présence d'une seule espèce porteuse de groupements allyle. Tous les signaux sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature[2] (Figure A.III.12, a) et correspondent au complexe [IMesPdCl(allyl)]. Des signaux restent cependant non attribués noté « ? » dans la Figure A.III.12.

Une manipulation a été effectuée en « one pot ». Cependant, en absence d'irradiation, la formation du complexe est également observée (système non photolatent). Les signaux f' et g' correspondant au photoproduit du kétoprofènate sont manquants, alors qu'un nouveau quadruplet et un nouveau doublet apparaissent (signaux notés « ? » sur la Figure A.III.12, b). D'autre part, le signal correspondant au proton acide de l'imidazolium a disparu et on peut identifier les signaux inconnus ceux du kétoprofène (forme acide carboxylique). Ainsi, nous déduisons que le kétoprofène s'est reformé malgré son pKa très bas de 4,7[3] (réaction thermodynamiquement non favorable). Il apparaît ainsi que la présence du précurseur métallique favorise l'équilibre $IMesH^+.keto^-$/IMes + kétoprofène (Schéma A.III.3) vers la formation du NHC, car le NHC peut se coordiner au palladium et former un complexe stable.

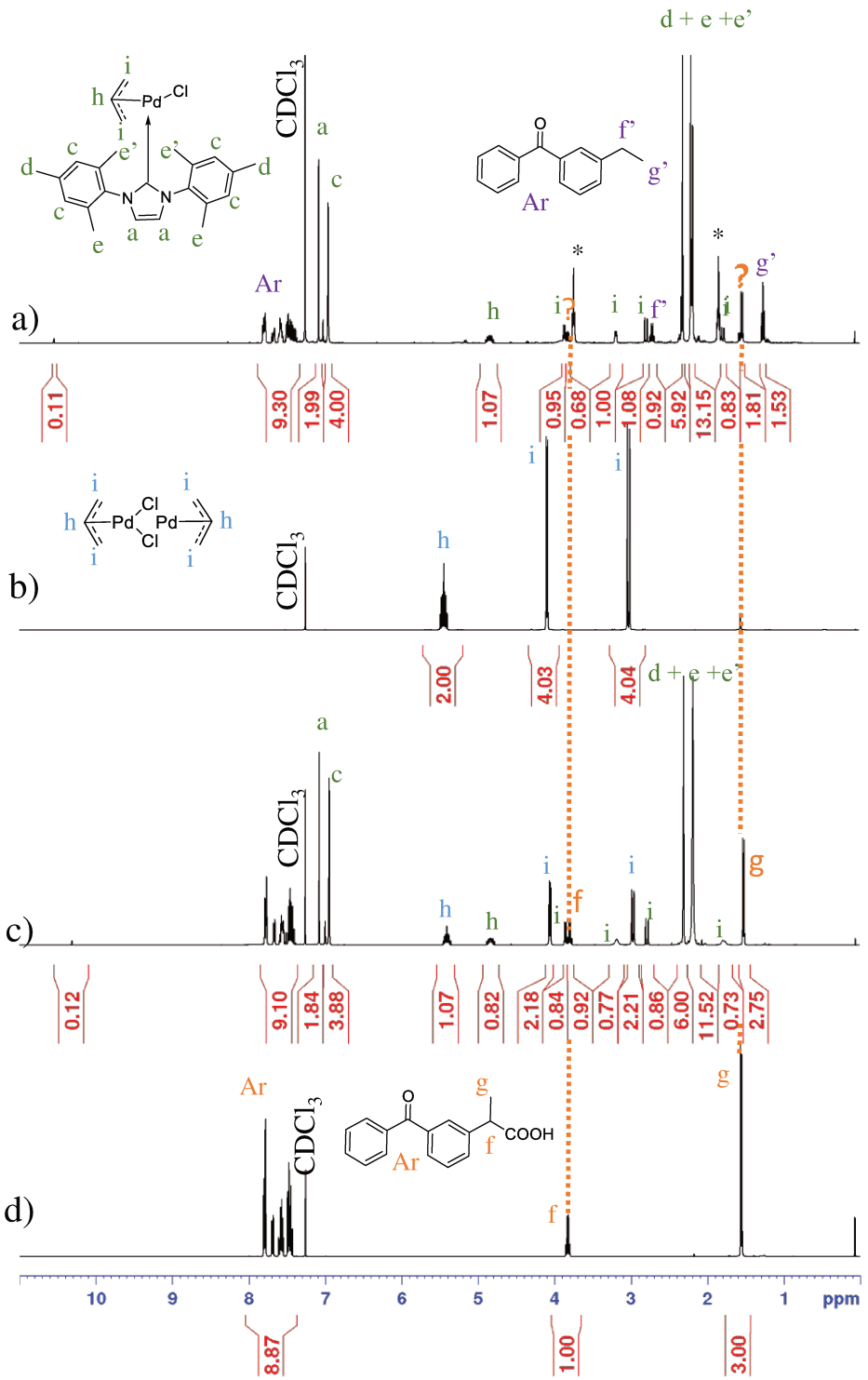



*Figure A.III.12. Spectres RMN $^1$H dans $CDCl_3$ a) IMesH$^+$.keto$^-$ irradié dans THF suivi de l'ajout de Pd(allyl)$_2$Cl$_2$ b) du Pd(allyl)$_2$Cl$_2$ seul c) d'un mélange [IMesH$^+$.keto$^-$]/ [Pd(allyl)$_2$Cl$_2$]= 1/1,90 dans le THF à l'abri de la lumière d) du ketoprofène. * signaux THF résiduel*

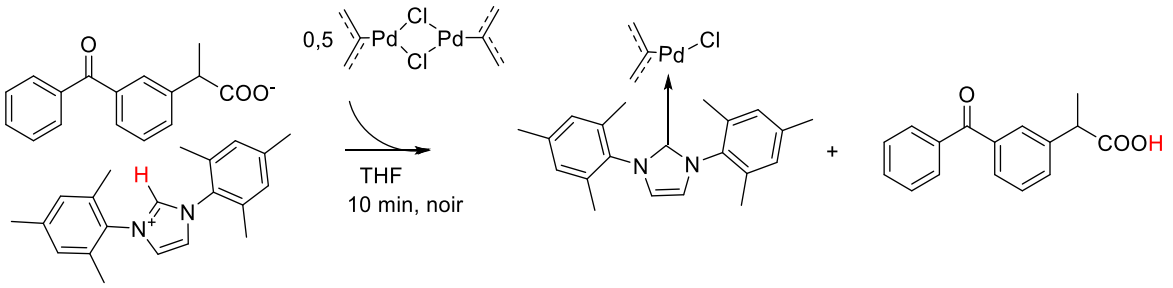



*Schéma A.III.3. Non latence du système IMesH$^+$.keto$^-$ en présence d'un dimère de palladium menant à la coordination du NHC par la déprotonation du NHC par le keto$^-$*

Nous avons ainsi montré que le complexe de palladium visé [IMesPdCl(allyl)] peut être formé en deux étapes par génération de IMes dans un premier temps puis par ajout du précurseur métallique. La non-photolatence du système, dans des conditions « one pot » a également était montrée.

# 3. Annexes au chapitre IV

## 3.1. *Calculs sur l'équilibre NHC.CO₂ ⇔ NHC + CO₂*

$$NHC + CO_2 \rightleftharpoons NHC.CO_2$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| t=0 | $C_0$ | $C_0$ | | 0 |
| Eq . | $C_0$-$\xi$ | $C_0$-$\xi$ | | $\xi$ |

$$K = \frac{[NHC.CO_2]}{[NHC][CO_2]} = \frac{\xi}{(C_0-\xi)^2} \Leftrightarrow K\left( {C_0}^2 - 2\ C_0\ \xi + \xi^2\right) - \xi = 0$$

$$\Leftrightarrow K\xi^2 - (\ 2\ \ C_0\ K + 1)\xi + K{C_0}^2 = 0$$

Identification d'une équation du second degré ave$C_0$

$$a = K$$

$$b = -(2C_0K + 1)$$

$$c = \ K\ {C_0}^2$$

On calcule le discriminant Δ= b²-4ac d'où $\Delta = \left(-(2C_0K + 1)\right)^2 - 4\ K^2C_0^2$

$$\Delta = \ 4\ K^2C_0^2 + 4\ C_0K + 1\ - 4\ K^2C_0^2 = \ 4\ C_0K + 1$$

Si $\Delta > 0\ alors\ x_1 = \frac{-b+\sqrt{\Delta}}{2a}\ et\ x_2 = \frac{-b-\sqrt{\Delta}}{2a}$, une seule solution possible

$$x \leq \ C_0\ et\ x > 0$$

En faisant des simulations pour K=100 et K=10000 et

$$C_0 = 1,5\ .10^{\ -2} mol.L^{-1} \text{ ou } C_0 = \frac{1,5\ .10^{\ -2}}{2} mol.L^{-1}$$

*Tableau A.IV.1. Résultats des concentrations à l'équilibre pour K estimé à 10 000 ou 100*

| | **K=10000** | | **K=100** | |
|---|---|---|---|---|
| $C_0$ | $1,5\ .10^{\ -2}$ | $7,5\ .10^{\ -3}$ | $1,5\ .10^{\ -2}$ | $7,5\ .10^{\ -3}$ |
| $\xi$ *eq*= [NHC.CO₂] (mol.L⁻¹) | $1,38\ .10^{\ -2}$ | $6,70\ .10^{\ -3}$ | $6,75\ .10^{\ -3}$ | $2,50\ .10^{\ -3}$ |
| **[NHC]éq (mol.L⁻¹)** | $1,18\ .10^{\ -3}$ | $8,17\ .10^{\ -4}$ | $8,23\ .10^{\ -3}$ | $5,0\ .10^{\ -3}$ |
| **% NHC éq** | 8 | 11 | 55 | 67 |

plus $C_o$ diminue plus la concentration de $[NHC]_{éq}$ diminue également par contre $\%NHC_{éq}$ augmente.

### 3.2. Spectre MALDI-TOF complémentaire [L-LA]/[keto⁻.K⁺]

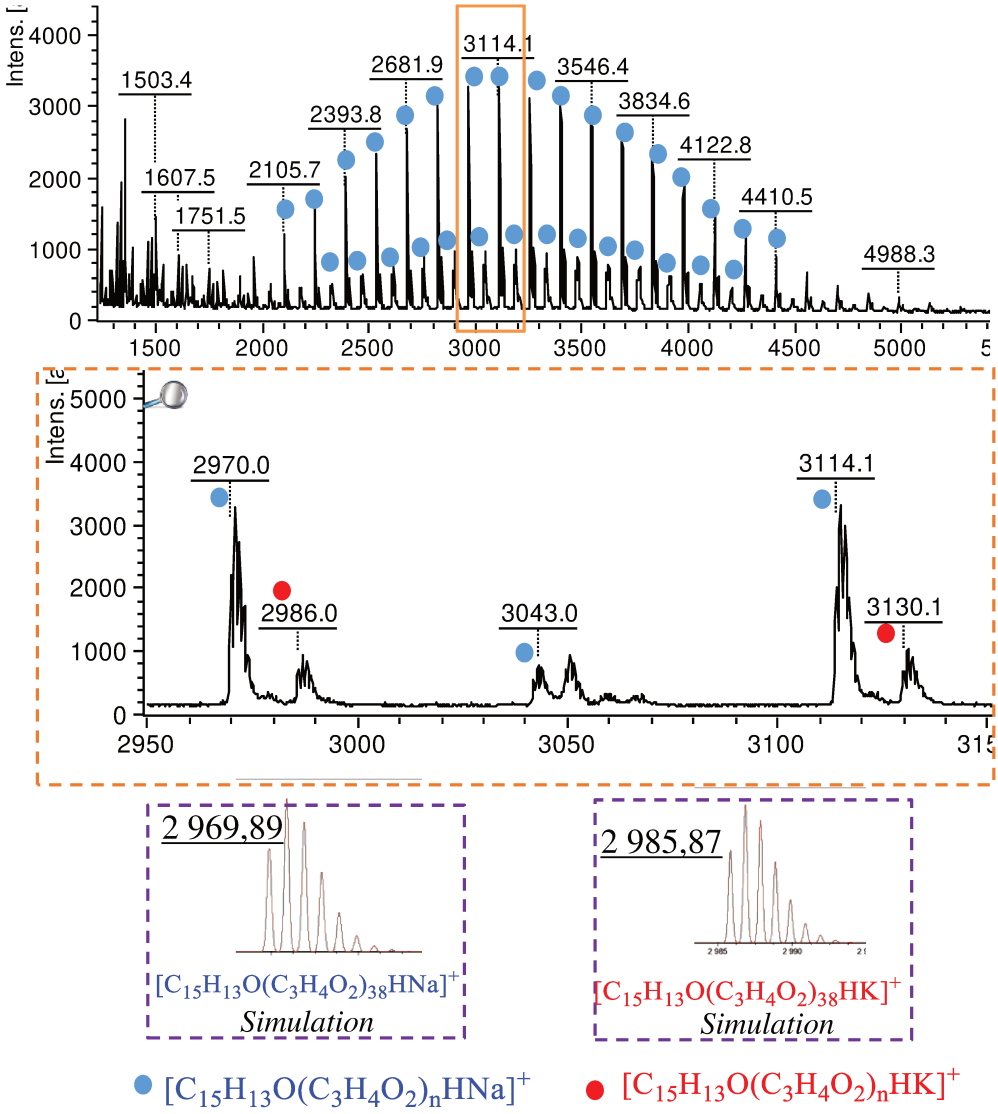
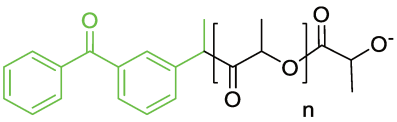



*Figure A.IV.13. Spectre MALDI TOF en mode réflectron du polymère obtenu pour la photopolymérisation avec [L-LA]/[keto⁻.K⁺]/[BuOH] = 100/1 après 5h05 de réaction. Conv. = 14 %. 2 populations visibles (adduits sodium + potassium). Présence de quelques réactions de transestérification*

Amorcage par le carbanion



### 3.3. Spectres RMN $^1$H démontrant l'instabilité de IMesH$^+$.keto$^-$ et de IPrH$^+$.keto$^-$ dans $CD_2Cl_2$

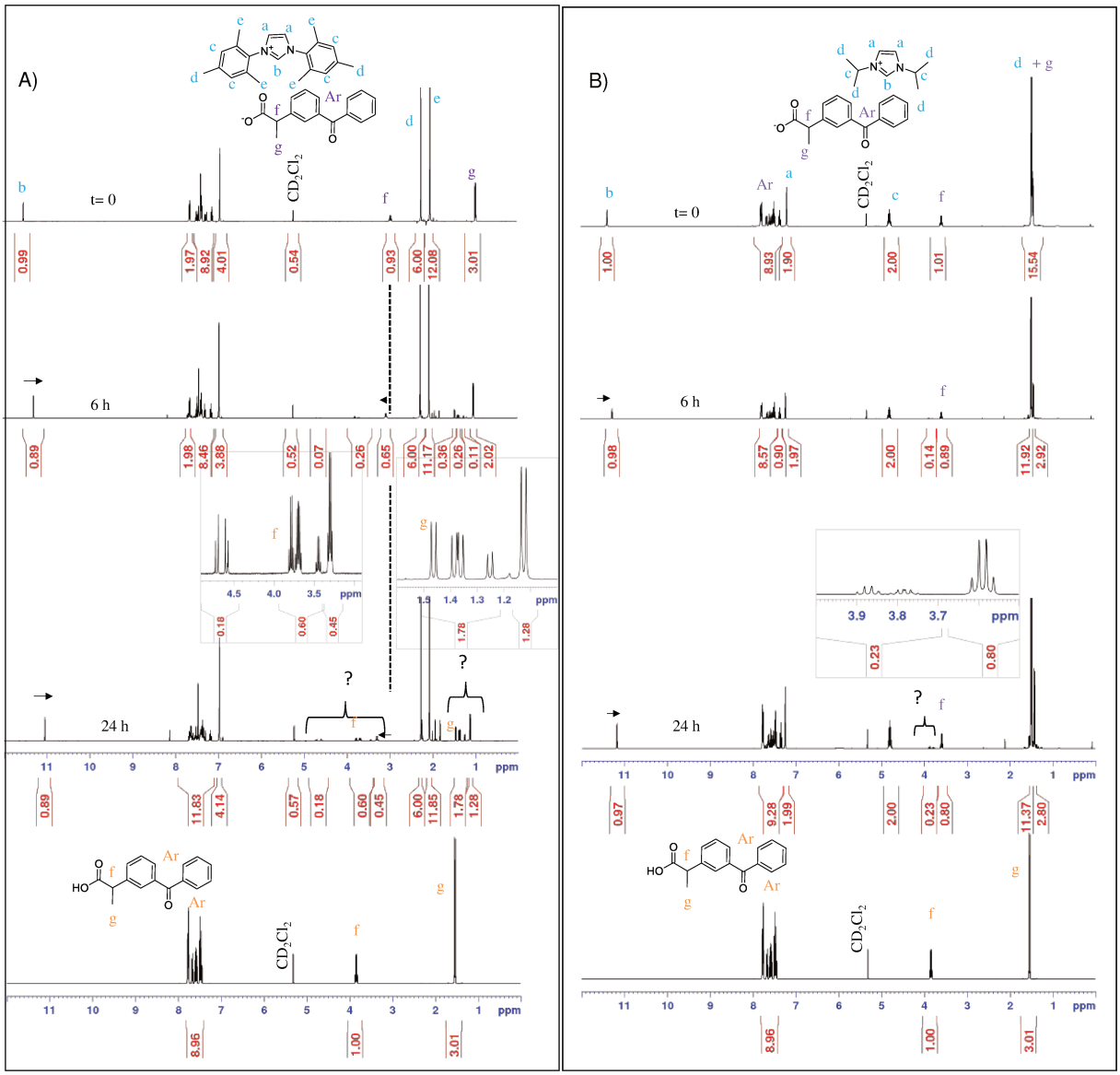



*Figure A.IV.14 Spectres RMN $^1$H dans $CD_2Cl_2$ au cours du temps (tube à l'abri de la lumière) pour A) IMesH$^+$.keto$^-$ et B) IPrH$^+$.keto$^-$ comparés au spectre RMN $^1$H du kétoprofène*

# 4. Annexes au chapitre V

## 4.1. *Analyses des polymères précipités et calcul de $M_n$*

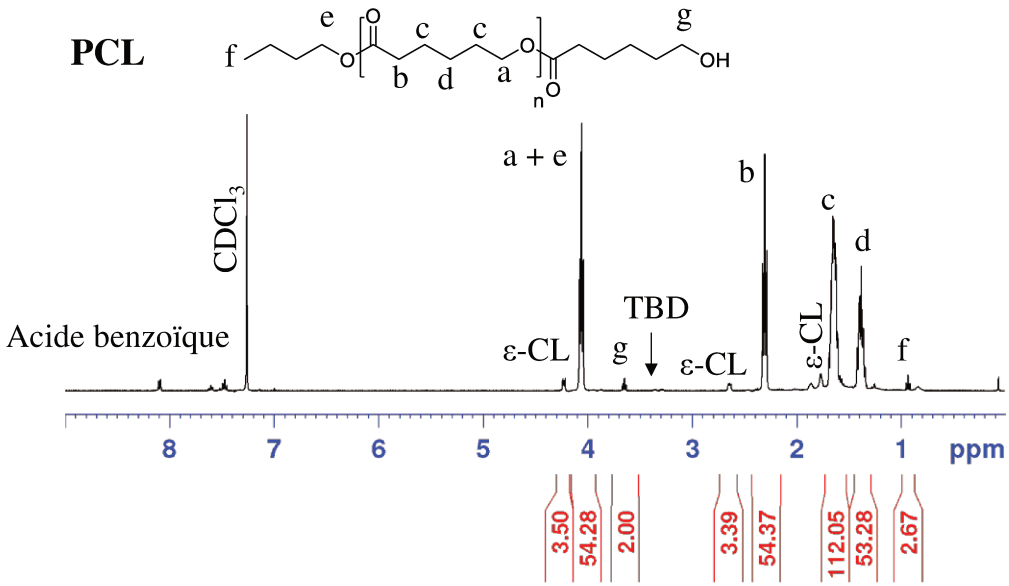



*Figure A.V.15. Spectre RMN $^1$H dans $CDCl_3$ de la PCL précipitée pour la manipulation 1*

$$M_{n,RMN} = \frac{(I_a + I_e)/2}{I_g/2} \times M_{\varepsilon-CL}$$

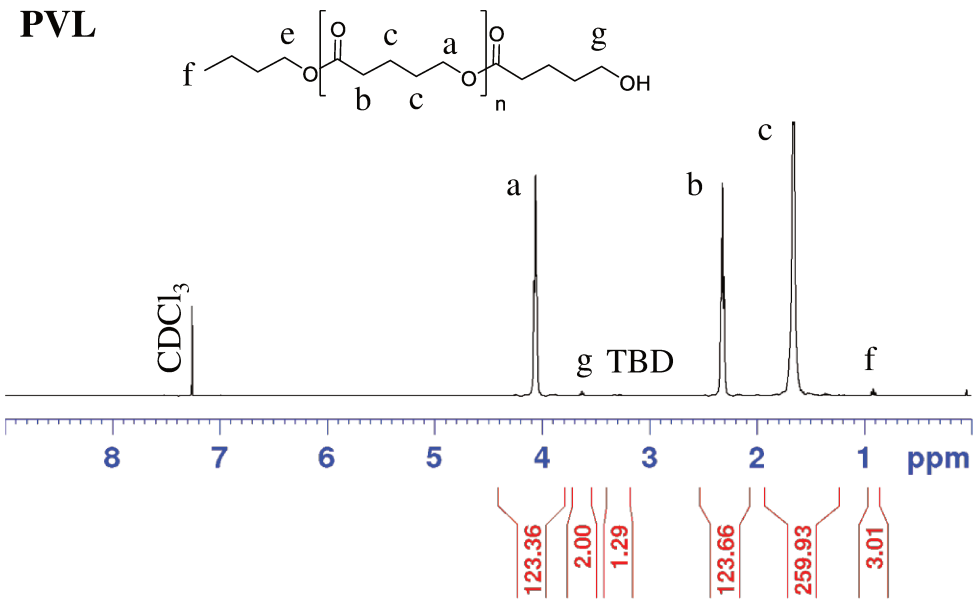



*Figure A.V.16. Spectre RMN $^1$H dans $CDCl_3$ de la PVL précipitée pour la manipulation 2*

$$M_{n,RMN} = \frac{I_a/2}{I_g/2} X\ M_{\delta-VL}$$

## 4.2. Problèmes d'évaporation sous forme de films

Malgré des températures d'ébullition élevées ($T_{éb}$ = 219 °C pour la δ-VL, et $T_{éb}$ = 240 °C pour la ε-CL, l'analyse thermogravimétrique (Figure A.V.17) des monomères sous flux d'azote révèle une évaporation à une des températures faibles. Ainsi, à 60 °C, 5 h suffisent pour évaporer la δ-VL et 12 h pour l'ε-CL (Figure A.V.17, b).

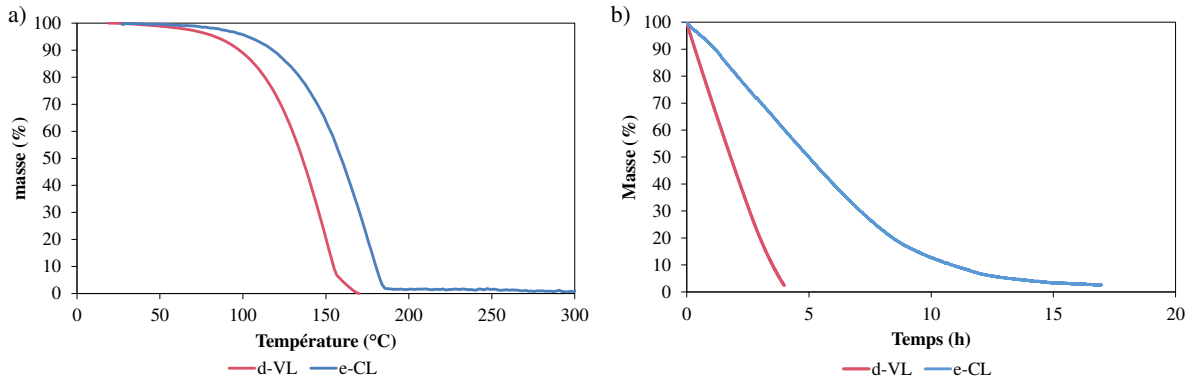



*Figure A.V.17. Analyses thermogravimétriques de deux esters cycliques liquides (sous flux d'azote) a) montée en température de 0°C à 300 °C b) Isotherme à 60°C*

*Tableau A.V.2. Pertes de masses mesurées pour les deux monomères sous forme de films de 50 mm après 15 min dans l'étuve sous vide statique dans les conditions précisées*

| | δ-VL à 40 °C | | | ε-CL à 80 °C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Pression partielle (mbar)** | 200 | 10 | 1 | 200 | 10 | 1 |
| **Perte (%)** | 0,4 | 2,5 | 10,1 | 1,3 | 13,9 | 18,1 |

## 4.3. Analyse des fractions solubles par SEC

Les fractions solubles récupérées lors des taux de gel ont été analysées par SEC avec un détecteur RI. Nous voulions savoir si les chaînes non réticulées avaient plutôt des faibles ou des hautes masses molaires.

Tous les chromatogrammes obtenus sont similaires avec la présence d'une population très disperse qui a été séparée en deux pics pour l'analyse pic 1 et 2 (Figure A.V.18).

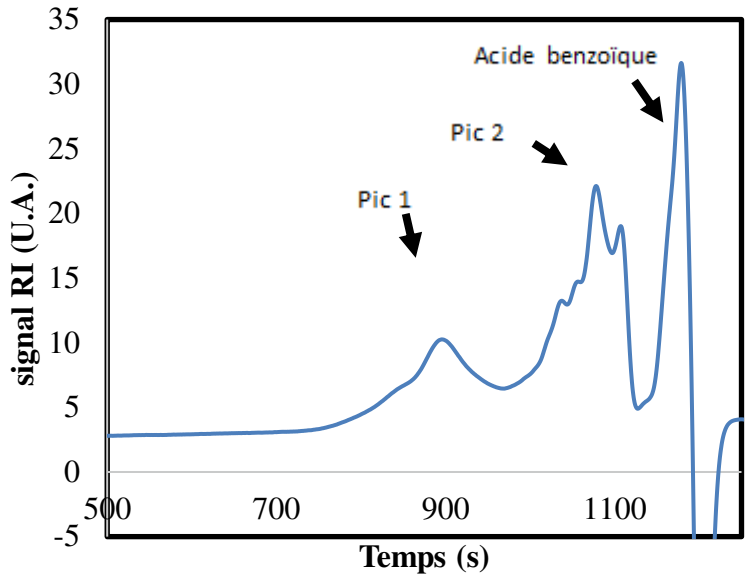



*Figure A.V.18. Signal RI lors de la SEC de la fraction soluble de R8*

| | ***Pic 1*** | | ***Pic 2*** | |
|---|---|---|---|---|
| | $M_n$ (g.mol$^{-1}$) | *Đ* | $M_n$ (g.mol$^{-1}$) | *Đ* |
| **R3** | 4 200 | 1,88 | 400 | 1,15 |
| **R4** | 9 500 | 2,59 | 350 | 1,07 |

*Tableau A.V.3. Résultats analyses par SEC en équivalent PS des fractions extraites par lavage dans le THF des matériaux réticulés pour le système δ-VL*

| | ***Pic 1*** | | ***Pic 2*** | |
|---|---|---|---|---|
| | $M_n$ (g.mol$^{-1}$) | *Đ* | $M_n$ (g.mol$^{-1}$) | *Đ* |
| **R5** | 4 900 | 2,67 | 300 | 1,22 |
| **R6** | 6 700 | 1,49 | 500 | 1,20 |
| **R7** | 6 800 | 1,78 | 450 | 1,21 |
| **R11** | 4 600 | 2,17 | 450 | 1,19 |
| **R12** | 3 150 | 1,80 | 450 | 1,15 |

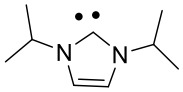
*Tableau A.V.4. Résultats analyses par SEC en équivalent PS des fractions extraites par lavage dans le THF des matériaux réticulés pour le système ε-CL*

Ainsi les chaînes non réticulées sont de tailles variables ce qui est cohérent avec une incorporation aléatoire de l'agent réticulant et pouvant traduire une différence de réactivité entre le monomère et l'agent réticulant.

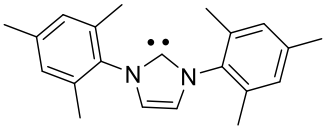
# 5. Bibliographie

1 L. Jafarpour, J. Huang, E. D. Stevens and S. P. Nolan, *Organometallics*, 1999, **18**, 3760–3763.
2 M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly, W. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2004, **23**, 1629–1635.
3 C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, S. Sortino, G. Marconi and S. Monti, *Photochem. Photobiol.*, 2000, **72**, 163–171.

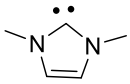
# 6. Noms développés des NHCs (en complément du chapitre I)



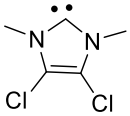
1,3-diisopropyl-imidazolylidène
IPr



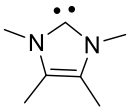
1,3-dimésityl-imidazolylidène
IMes



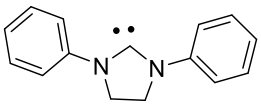
1,3-diméthyl-imidazolylidène
$IMe_2$



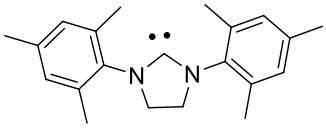
4,5-dichloro-1,3-diméthyl-imidazolylidène



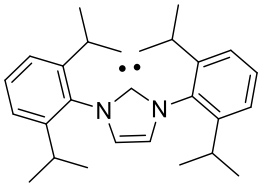
1,3,4,5-tétraméthyl-imidazolylidène



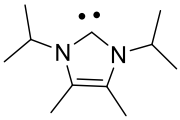
1,3-diphényl-imidazolinylidène



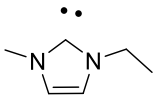
1,3-dimésitylimidazolinylidène



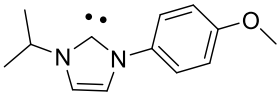
1,3-(2,6-diisopropylphényl)-imidazolylidène



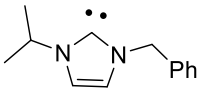
1,3-diisopropyl-4,5-diméthyl-imidazolylidène



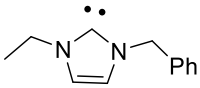
1-éthyl-3-méthyl-imidazolylidène



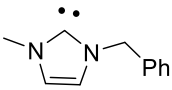
1-isopropyl-3-(4-méthoxyphényl)-imidazolylidène



1-benzyl-3-isopropyl-imidazolylidène



1-benzyl-3-éthyl-imidazolylidène

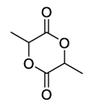


1-benzyl-3-méthyl-imidazolylidène

# 7. Fiche récapitulative dépliante des molécules utilisées au cours de cette thèse

MONOMERES

**- Esters et carbonates cycliques ( <9 chainons)**



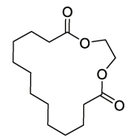
L-lactide
L-LA

δ-valerolactone
δ-VL

ε-caprolactone
ε–CL

triméthylène carbonate
TMC

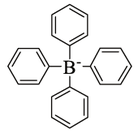
**- Macrolactones**



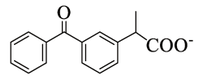
Ethylène brassylate

GENERATEUR DE BASES **BH⁺A⁻**

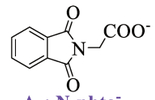
**- Contre anions** $A^- =$



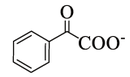
**$A_1$ :$BPh_4^-$**



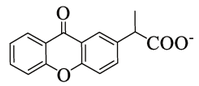
**$A_2$a: keto$^-$**



**$A_3$: N-phta$^-$**



**$A_4$: PA$^-$**



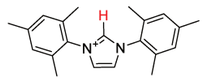
**$A_2$b: Xanth$^-$**

**- Amidines et guanidines cycliques protonées**

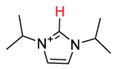
**TBD$H^+$**

**DBU$H^+$**

**- Imidazoliums**



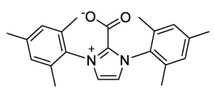
**IMes$H^+$**



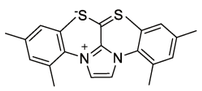
**IPr$H^+$**

**$IMe_2H^+$**

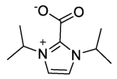
ADDUITS DE NHCs



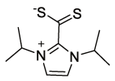
**IMes.$CO_2$**



**IMes.$CS_2$**

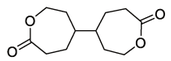


**IPr.$CO_2$**

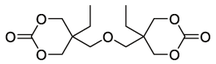


**IPr.$CS_2$**

AGENTS DE RETICULATION



**bis-e-CL**



**bis-TMC**

## Catalyseurs organiques photolatents pour la polymérisation par ouverture de cycle différée

La photopolymérisation est un procédé en plein essor qui permet d'accéder à des matériaux polymères, notamment sous la forme de films ou de revêtements. Néanmoins, celle-ci est majoritairement basée sur un mécanisme de polymérisation radicalaire qui proscrit l'obtention de matériaux totalement biodégradables. Aussi, au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la photopolymérisation par ouverture de cycle (photoROP) d'esters et de carbonates cycliques à l'aide de deux grandes familles de photogénérateurs de bases (PBGs). Tout d'abord, des PBGs, pouvant libérer des superbases de type amidine et guanidine cycliques ont été employées pour mener efficacement la photoROP du L-LA et du TMC en solution. Puis, nous nous sommes attachés à développer, sur le modèle des photobases précédentes, de nouveaux PBGs qui libèrent sous irradiation UV des carbènes N-hétérocycliques (NHCs). La libération des NHCs à partir de ces « NHCs photolatents » a été prouvée par RMN $^1$H et par la formation d'adduits NHC.$CS_2$. De même, ces PBGs se sont révélés actifs pour la photoROP du L-LA et du TMC en solution, mais avec une plus faible efficacité que les PBGs précédents. En effet, les cinétiques de polymérisation sont lentes du fait de la présence de $CO_2$ dans le milieu (libéré lors de l'irradiation UV) qui conduit à la formation d'adduit NHC.$CO_2$ inactif en ROP. Ainsi, la photobase la plus performante, libérant du TBD, a été employée afin d'effectuer la photoROP en masse d'esters cycliques liquides (ε-CL, δ-VL et un mélange innovant L-LA/TMC). Finalement, des réseaux ont été formés par incorporation dans le milieu réactionnel d'un monomère bifonctionnel, permettant d'obtenir sur demande (contrôle temporel) des matériaux réticulés potentiellement entièrement biodégradables.

*Mots clés : ROP, photobase, polyesters, polycarbonates, organocatalyse, NHC, TBD*

## Photolatent organocatalysts for delayed ring-opening polymerization

Photopolymerization is a growing process allowing preparing polymer materials, notably in the form of films or coatings. Nevertheless, it is mostly based on a radical polymerization mechanism that prevents obtaining fully biodegradable materials. The goal of this PhD work was thus to develop the photopolymerization of cyclic esters and carbonates by using two families of photobase generators (PBGs). First, already described PBGs, releasing cyclic amidine and guanidine-type superbases, were effectively employed to carry out the photopolymerization of L-LA and TMC in solution. Then, taking previous PBGs as models, we developed new PBGs able to release N-heterocyclic carbenes (NHCs) under UV irradiation. The release of NHCs from these "photolatent NHCs" was proven both by $^1$H NMR and by the formation of NHC.$CS_2$ adducts. These PBGs also proved to be active for the ROP of L-LA and TMC in solution, but to a lesser extent than previous photobases. Indeed, slower kinetics of polymerization were observed, which was attributed to the presence of $CO_2$ in the reaction medium ($CO_2$ released by photodegradation of the PBG) that leads to the formation of NHC.$CO_2$ adduct (inactive for ROP). Thus, the most efficient photobase (releasing TBD) was employed to carry out the bulk photopolymerizations of liquid cyclic esters (ε-CL, δ-VL and even an innovative L-LA / TMC mixture). Finally, polymer networks have been formed by incorporating a bifunctional monomer into the reaction medium, allowing the preparation "on demand" (temporal control) of potentially fully biodegradable materials in a one-pot process.

*Key words : ROP, photobase generator, polyesters, polycarbonates, organocatalysis, NHC, TBD*