



HAL
open science

Synthèse Tandem de Polyesters alternés à partir de Ressources Renouvelables

Carine Robert

► **To cite this version:**

Carine Robert. Synthèse Tandem de Polyesters alternés à partir de Ressources Renouvelables. Catalogue. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . pastel-00830370

HAL Id: pastel-00830370

<https://pastel.hal.science/pastel-00830370v1>

Submitted on 4 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Spécialité : CHIMIE MOLECULAIRE

Ecole Doctorale de Chimie Moléculaire de Paris Centre (ED 406)

Présentée par

Carine Robert

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**SYNTHESE TANDEM DE POLYESTERS ALTERNES A PARTIR DE
RESSOURCES RENOUVELABLES**

Thèse dirigée par : Pr. Christophe Thomas

Soutenue le 30 novembre à Paris devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

Dr. Régis Gauvin, Chargé de Recherches, Université Lille 1

Pr. Blanca Martin Vaca, Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse

Examineurs :

Pr. Giovanni Poli, Professeur, UPMC

Pr. Christophe Thomas, Professeur, Chimie ParisTech

Invité :

Dr. Frédéric de Montigny, Maître de conférences, Chimie ParisTech

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse a été réalisé à Chimie ParisTech dans le laboratoire Charles Friedel. Je tiens d'abord à remercier le Dr. Anne Vessières-Jaouen pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire mais surtout le Pr. Christophe Thomas pour m'avoir offert l'opportunité de faire ma thèse au sein de son équipe de chimie organométallique et de catalyse de polymérisation.

Je tiens à remercier chaleureusement les **membres du jury** qui me font l'honneur de juger de mon travail :

Dr. Régis M. Gauvin, Directeur de recherche à l'Université de Lille I

Pr. Blanca Martin Vaca, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse

Pr. Giovanni Poli, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie

Un gigantesque merci à **mon directeur de thèse**, Christophe Thomas. Je te remercie de tout mon cœur pour la confiance que tu m'as accordée, tes encouragements, tes conseils techniques, théoriques et personnels, ta très grande disponibilité, ton envie constante d'aider et de faire progresser et puis ta passion communicative pour la recherche... Sans oublier ton humour, qui m'a si souvent fait pleurer. Ceci n'est qu'un échantillon de la liste très longue que je n'arriverais jamais à rendre exhaustive. Cela se résume assez bien en une phrase : je crois que je n'aurais jamais autant adoré ces trois ans de thèse, si ça n'avait pas été avec toi.

Je remercie également le Dr. Fethi Bedioui, le Dr. Régis Gauvin, le Pr. Henri Cramail, le Dr. Cédric Fischmeister, le Dr. Joëlle Prunet, le Pr. Reinhard Neier, qui m'ont donné la chance de tester de nouveaux produits et/ou de nouvelles analyses et d'élargir le projet à des perspectives intéressantes.

Je remercie tous les membres du laboratoire. Et plus particulièrement : Emilie pour sa bonne humeur, Guillaume mon collègue de bureau du premier jour. Et je remercie surtout Mathieu pour son humour et ses conseils multiples. L'ambiance a bien changé quand t'es arrivé !

Je remercie les **stagiaires** qui m'ont supportée : à commencer par Sarah Petit (BTS), puis Camille Guérin (2^{ème} année ESCOM), Aude-Marine Papagaey (TP de 2^{ème} année Chimie ParisTech) et enfin la pile électrique : Alice Gonzalez (2^{ème} année Chimie ParisTech).

Mes sincères remerciements à Sophie Walmé et Marie-Noëlle Rager pour le service RMN et les discussions animées. Sophie, je veux encore que tu me conseilles des bouquins ! Je remercie aussi Vincent Guérineau pour les Maldi-TOF et Anne-Claire Dumanois qui m'a très souvent dépannée avec les GPCs (même quand je lui donnais 20 échantillons au lieu de 5).

Sur le plan personnel, je remercie mes super copines : Tu-Anh, Mélou, Flo pour avoir déjeuné plus d'une fois dans le quartier du Luxembourg et pour les petits messages de soutien. Je remercie ma Mimine, pour tous les diners du mardi à rigoler. Laure pour les week-ends de filles. Et Claire, qui a bien pris soin de moi aussi. Je remercie Steve, mon poto depuis toujours, qui est autant fier de moi que je suis fière de lui. Mon coloc adoré : Juju. Florent et Vincent : je vous dis bon courage pour la dernière ligne droite ! Et puis Lulu, bien-sûr, pour m'avoir donné cette si bonne idée !

Le meilleur pour la fin. Je remercie mes parents qui m'ont laissée n'en faire qu'à ma tête malgré leurs conseils de prudence parce qu'ils ont su reconnaître que je m'éclatais dans ma thèse. Je suis désolée de ne pas avoir été suffisamment présente auprès de vous dans les moments difficiles. Je remercie ma grand-mère qui m'a fait à manger pendant deux semaines et qui m'a bichonnée, pendant la période de rédaction. Et puis je remercie mon chéri, autant *overbooké* que moi, qui a su garder la tête froide quand je craquais ou quand je me posais des questions, et qui finalement se met malgré lui à la chimie !

Je pense très fort à ceux qui nous ont quittés pendant ces trois ans : mon papi chéri, qui aurait certainement été fier, Sarah, mon amie si chère qui me manquera toujours, Christine qui nous laisse un grand vide, et mon deuxième grand-père.

A Sarah¹,

1 « *Le moral, c'est comme les chaussettes, ça se remonte* »

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE 1. SYNTHÈSE D'ANHYDRIDES CYCLIQUES.....	20
1. BIBLIOGRAPHIE.....	20
Synthèses d'anhydrides aliphatiques.....	20
Synthèses d'anhydrides cycliques.....	24
2. REACTIVITES DES SELS METALLIQUES EN CYCLISATION	25
Influence de l'acide de Lewis.....	25
Influence de la nature du dicarbonate aliphatique.....	29
Influence de la nature du diacide utilisé.....	32
Influence du solvant.....	33
3. REACTIVITES DES COMPLEXES HETEROLEPTIQUES EN CYCLISATION	35
Résultats avec le Boc_2O	35
Résultats avec le Moc_2O	37
Voltampérométrie cyclique.....	38
Les co-catalyseurs en cyclisation.....	43
Cyclisations et réaction secondaire.....	44
4. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	50
CHAPITRE 2. SYNTHÈSE TANDEM AVEC COPOLYMERISATION D'ANHYDRIDES CYCLIQUES ET D'EPOXYDES	52
1. BIBLIOGRAPHIE DE LA COPOLYMERISATION	52
Les complexes homoleptiques.....	52
Les complexes hétéroleptiques.....	53
Synthèse de polycarbonates par copolymérisation CO_2 /époxydes.....	55
Synthèse de polyesters par copolymérisation anhydrides/époxydes.....	60
2. COPOLYMERISATION D'ANHYDRIDES ET D'EPOXYDES	63

Copolymérisation avec des complexes homoleptiques	64
Copolymérisation avec des complexes hétéroleptiques.....	65
3. SYNTHÈSE TANDEM ORTHOGONALE DE POLYESTERS ALTERNES	70
Essais de synthèse tandem orthogonale.....	71
Conclusion sur la synthèse orthogonale	72
4. SYNTHÈSE AUTO-TANDEM DE POLYESTERS ALTERNES.....	73
Etude de l'activité.....	73
Utilisation de différents époxydes en copolymérisation	80
5. CONCLUSION DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES	87
Conclusion du chapitre.....	87
Perspectives : copolymérisation de monomères fonctionnalisés.....	89
CHAPITRE 3. ETUDE MECANISTIQUE DE LA SYNTHÈSE AUTO-TANDEM.....	92
1. ASPECTS MECANISTIQUES DE LA COPOLYMERISATION	92
Bibliographie	92
Suivi des masses expérimentales	96
Etude RMN avec le SalcenAlCl et un équivalent de PPNObzF ₅	100
Caractérisation du groupement de fin de chaîne par RMN	105
Analyse Maldi-TOF	108
Comparaison de la copolymérisation seule et de la synthèse tandem.....	110
2. REGIO- ET STEREO-SELECTIVITE DE LA SYNTHÈSE TANDEM	112
Détermination de la régio- et de la stéréo-sélectivité	112
Synthèse du poly(cyclohexène succinate).....	117
Synthèse du poly(propylène succinate)	120
Synthèse de polyesters avec l'acide camphorique	122
3. SYNTHÈSE DE NOUVEAUX COMPLEXES	123
Synthèse de nouveaux complexes	123

Résultats en synthèse tandem	129
4. POLYMERISATION DE L'ACIDE RICINOLEIQUE	131
Introduction.....	131
Essais préliminaires	135
Début d'optimisation	136
5. CONCLUSION DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES	139
CONCLUSION GENERALE	142
CHAPITRE 4. PARTIE EXPERIMENTALE	145
1. MATERIEL ET ANALYSES.....	147
Rampe	147
Solvants	147
Boîte à gants.....	147
Gaz.....	147
Produits	148
Purification	148
Analyses.....	149
2. SYNTHÈSE DES COMPLEXES	150
Caractérisation des ligands	150
Protocole de synthèse des complexes chlorés.....	156
Caractérisations des complexes chlorés	157
Attribution des signaux du SalcenAlCl.....	164
3. SYNTHÈSES TANDEM DE POLYESTERS ALTERNES	167
Protocole général d'une synthèse tandem	167
Caractérisation des anhydrides cycliques	168
Caractérisation des polyesters	173

Abréviations

°C	Degré Celsius
5-(<i>E</i>)-heptme-epx	(<i>E</i>)-méthyl 6-(oxiran-2-yl)hex-3-enoate
AA	Anhydride Adipique
ADMET	Acyclic Diene Metathesis
AGE	Allyl Glycidyl Ether
ATRP	Atom-Transfer Radical Polymerization
BDI	<i>B</i> -diiminate
Boc ₂ O	dicarbonate de di- <i>tert</i> -butyle
Bu	Butyl-
CA	Anhydride Camphorique
cat	catalyseur
CES	Chromatographie d'Exclusion Stérique
Conv.	conversion
CPME	Cyclopentylméthyléther
DMAP	1,4-diméthylaminopyridine
DMC	Diméthylcarbonate
DMP	2,2'-diméthoxypropène
eq.	Equivalent molaire
g	Grammes
GA	Anhydride Glutarique
h	Heures
Hz	Hertz
IA	Anhydride Itaconique
<i>i</i> Pr	Isopropyle
IR	InfraRouge
L	Litre
LA	Acide Lactique
M	Masse molaire
m	Multiplet
MeTHF	Méthyltétrahydrofurane
MeSA	Anhydride Méthylsuccinique
Min	Minutes
Moc ₂ O	diméthylldicarbonate
Mol	Mole
MP	2-méthoxypropène
N(Tf ₂) ₂	Triflimidate (bis(trifluorométhanesulfonimide))
nd	non déterminé
<i>N</i> -Melm	<i>N</i> -méthylimidazole
OCH	Oxyde de Cyclohexène
OH	Oxyde de 5-époxyhexène
OI	Oxyde d'Isoprène
OL	Oxyde de Limonène
OP	Oxyde de Propylène
Opi	Oxyde de Pinène
PA	Anhydride Pimélique

PC	Carbonate de propylène
PCC	Poly(propylène carbonate)
PLA	Polylactide
PPNCI	chlorure de bis(triphénylphosphoranylidene iminium)
RID	Refractive Index Detector
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROMP	Ring-Opening Metathesis Polymerization
ROP	Ring-Opening Polymerization
ROTEP	Ring-Opening Transestérification Polymerization
SA	Anhydride Succinique
TA	Température Ambiante
^t Bu	<i>Tertio</i> -butyl
THF	Tétrahydrofurane
TOF	Turn Over Frequency (nombre d'équivalents convertis par unité de temps)
TON	Turn Over Number (nombre d'équivalents convertis)
tpp	Tétraphénylporphyrine
Undme-epx	Méthyl 9-(oxiran-2-yl)nonanoate
UV	Ultraviolet-Visible
V	Volt

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Aujourd'hui, la majorité des plastiques de commodité est issue de ressources fossiles² et l'utilisation de ressources non renouvelables dans l'industrie des plastiques consomme environ 7% des réserves en pétrole et en gaz.³ Ces ressources sont limitées et un certain nombre d'études prédisent l'épuisement des gisements dans quelques siècles.^{4,5,6} Diminuer la consommation de matières premières et la production de déchets est devenu primordial dans tous les secteurs de la chimie.⁷ Depuis longtemps, le développement de catalyseurs hautement spécifiques pour une seule transformation,⁸ mais aussi très sélectifs (régio-, stéréo-, énantio-) est un objectif en chimie de synthèse.⁹ De plus, des exemples récents de réactions « tandem » ont montré que des synthèses pouvaient être réalisées avec des combinaisons de plusieurs catalyseurs permettant ainsi d'éviter les longues étapes de séparation et de purification et d'augmenter le rendement chimique global.¹⁰ Remplacer les synthèses multi-étapes par des réactions catalytiques à économie d'atomes est une alternative intéressante et bénéfique pour l'industrie chimique.¹¹

La catalyse tandem est une des stratégies utilisée par la nature pour synthétiser des macromolécules.¹² Un certain nombre de fonctions enzymatiques est réalisé par synergie et coopération de un ou plusieurs sites actifs de chaque enzyme pour obtenir une transformation propre et spécifique.¹³ Les organismes vivants synthétisent des macromolécules en utilisant des monomères activés dans les cellules par des procédés métaboliques complexes pouvant ainsi inspirer

2 Okada, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 87-133.

3 Williams, C.K.; Hillmyer, M. A. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 1-10.

4 Rass-Hansen, J.; Falsig, H.; Jorgensen, B.; Christensen, C. H. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82*, 329-333.

5 Avec la consommation d'aujourd'hui, la première ressource fossile qui pourrait être épuisée est le pétrole, suivi par le gaz, et finalement le charbon, dont le temps est estimé à 200 ans : *The Methanol Economy*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. ISBN: 3-527-31275-7.

6 Weisz, P. B. *Phys. Today*, **2004**, *57*, 47-52.

7 Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259-281.

8 Keim, W.; *Transition Metals for Organic Synthesis*, ed. M Beller and C. Bolm, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, *1*, 14.

9 Trost, B. M. *Science*, **1991**, *254*, 1471-1477.

10 Lee, J. M.; Na, Y.; Han, H.; Chang, S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 302-312.

11 Sheldon, R. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *107*, 75-83.

12 Lutz, J.-F. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 84-85.

le chimiste de synthèse.¹⁴ Le terme général de catalyse tandem est utilisé pour désigner les stratégies de synthèse impliquant l'utilisation séquentielle de réactions catalytiques avec une seule étape de purification et un minimum de changement de conditions réactionnelles.¹⁵ La catalyse tandem est devenue prépondérante pour la synthèse de petites molécules comme par exemple les acides aminés.¹⁶ Elle est utilisée pour des réactions de carbonylation, d'addition, de cyclisation, d'hydrogénation, d'hydrogénolyse et de métathèse couplée d'oléfine et de polymérisation.^{15,17,18} Différents termes peuvent être employés pour caractériser ce type de réactions : one-pot, cascade¹⁹ et domino.²⁰ Fogg et Dos Santos ont également utilisé la terminologie « tandem » pour les synthèses faisant intervenir plus d'un catalyseur et on distingue ainsi des réactions orthogonale, auto-tandem ou tandem assistée (Figure 1).^{21,22}

13 Mayer, S. F.; Kroutil, W.; Faber, K. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 332-339.

14 Gross, R. A.; Ganesh, M.; Lu, W. *Trends Biotechnol.* **2010**, *28*, 435-443.

15 Wasilke, J.-C.; Obrey, S. J.; Baker, R. T.; Bazan, G. C. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001-1020.

16 Burk, M. J.; Lee, J. R.; Martinez, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10847-10848.

17 Atesin, A. C.; Ray, N. A.; Stair, P. C.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, DOI : 10.1021/ja306309u

18 (a) Scroggins, S. T.; Chi, Y.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *49*, 2393-2396. (b) Ajamian, A.; Gleason, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3754-3760. (c) Broadwater, S. J.; Roth, S. L.; Price, K. E.; Kobaslija, M.; McQuade, D. T. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2899-2906.

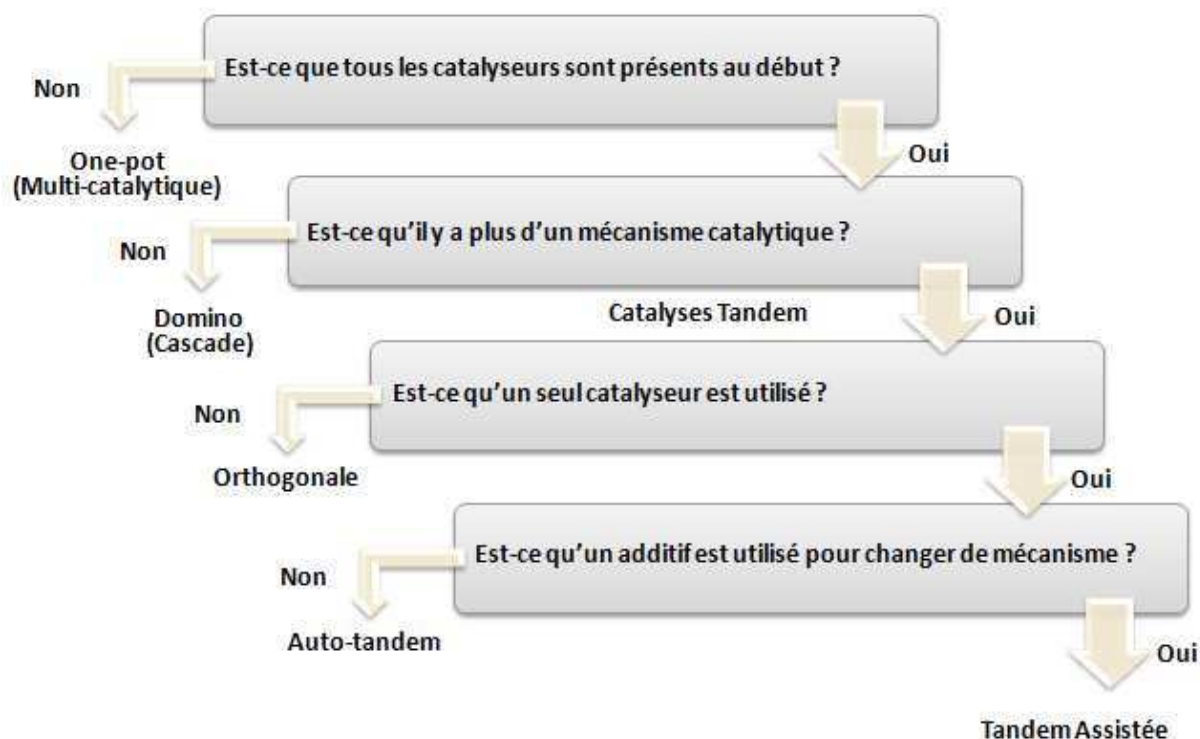
19 Malacria, M.; *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 289-306.

20 Poli, G.; Giambastiani, G.; Heumann, A. *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 5959-5989.

21 Shindoh, N.; Takemoto, Y.; Takasu, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12168-12179.

22 Fogg, D. E.; Dos Santos, E. N., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2365-2379.

Figure 1 : Terminologie de la synthèse multi-catalytique²²



Cependant, développer un système de catalyse tandem est un défi car le catalyseur doit être compatible avec le solvant, le substrat, les produits des possibles réactions secondaires, et doit conserver son activité et sa sélectivité.²³ La catalyse tandem pour la synthèse de polymères par métathèse d'oléfine est riche en exemples : polymérisation d'ouverture de cycle par métathèse (ROMP) et hydrogénation,²⁴ ROMP/hydrogénation/ROMP,²⁵ métathèse de diènes aliphatiques (ADMET)/hydrogénation,²⁶ ROMP/ polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)/hydrogénation (Figure 2).²⁷ En effet, les complexes de ruthénium ont montré des activités catalytiques qui leur permettent d'être utilisés en catalyse tandem assistée.²⁸

23 (a) Poe, S. L.; Kobaslija, M.; McQuade, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9216-9221. (b) Zhou, J. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 422-434.

24 McLain, S. J.; McCord, E. F.; Arthur, S. D.; Hauptman, E.; Feldman, J.; Nugent, W. A.; Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, *76*, 246-247.

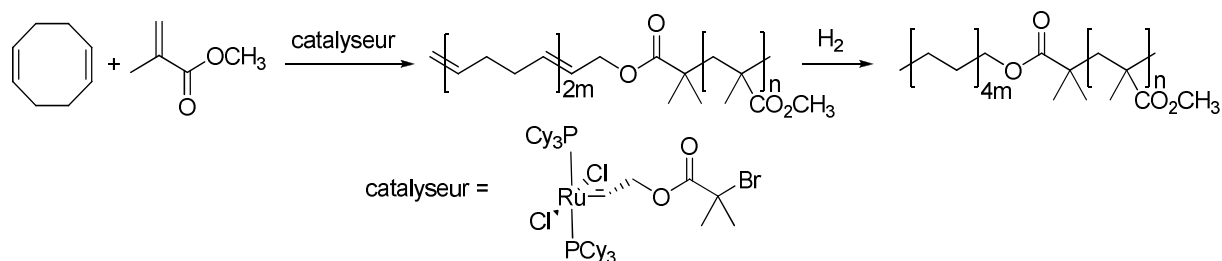
25 Drouin, S. D.; Zamanian, F.; Fogg, D. E. *Organometallics*, **2001**, *20*, 5495-5497.

26 Watson, M. D.; Wagener, K. B. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 3196-3201.

27 Bielawski, C. W.; Louie, J.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12872-12873.

28 Alcaide, B.; Almendros, P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1258-1262.

Figure 2 : Catalyse tandem avec trois mécanismes distincts et un complexe de ruthénium²⁷



La catalyse tandem orthogonale, quant à elle, a permis au groupe de Bazan d'effectuer la synthèse de polyéthylène branché avec des complexes de nickel et de titane.²⁹ Citons également l'exemple de réaction tandem orthogonale développée par Sawamoto avec une polymérisation radicalaire vivante et une transestérification *in situ* catalysée par un complexe d'aluminium et un complexe de ruthénium³⁰ et aussi, le travail de Hillmyer sur la synthèse d'un terpolymère triblocs par ROMP et ROTEP.³¹

La catalyse auto-tandem et tandem assistée, pour lesquelles un seul (pré-)catalyseur est requis, est généralement plus efficace que la catalyse tandem orthogonale dans laquelle plusieurs catalyseurs sont nécessaires.³² Il nous a paru intéressant de développer un système de catalyse tandem polyvalent pour accéder à une grande variété de polyesters aliphatiques. Certains polyesters peuvent être synthétisés à partir de ressources renouvelables³³ et beaucoup de ces polymères issus de la biomasse peuvent être rendus biodégradables.³⁴ La biomasse représente une ressource abondante pour la synthèse de bio-matériaux³⁵ et les propriétés des matériaux développés peuvent

29 Komon, Z. J. A.; Bazan, G. C. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 467-478.

30 Nakatani, K.; Ogura, Y.; Koda, Y.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4373-4383.

31 Amendt, M. A.; Pitet, L. M.; Moench, S.; Hillmyer, M. A. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1827-1837.

32 Jones, S. B.; Simmons, B.; Mastracchio, A.; MacMillan, D. W. C. *Nature*, **2011**, *475*, 183-188.

33 J. Zaldivar, J.; Nielsen, J.; Olsson, L. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, *56*, 17-34.

34 (a) Hayashi, T. *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 663-702. (b) Sinclair, R. G. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *A33*, 585-597.

(c) Chiellini, E.; Solaro, R.; *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 305-313. (d) Amass, W.; Amass, A.; Tighe, B. *Polym. Int.* **1998**, *47*, 89-144. (e) Ikada, Y.; Tsuji, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 117-132. (f) Middleton, J. C.; Tipton, A. *J. Biomaterials* **2000**, *21*, 2335-2346. (g) Langer, R. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 94-101.

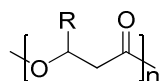
35 La nature produit 200 milliards de tonnes par an de biomasse par photosynthèse, mais seulement 3 à 4% sont utilisés par l'homme. (a) Poliakov, M.; Licence, P. *Science*, **2006**, *211*, 810-812. (b) Ragauskas, A. J.;

être améliorées.³⁶ Malheureusement, exception faite du polylactide (PLA), leur coût élevé empêche leur développement.^{37,38} Comme le prix des matières premières compte pour plus de 50% du coût de production des polymères biodégradables,³⁹ certains groupes de recherche se sont intéressés à la synthèse de monomères issus de la biomasse et leur conversion directe par catalyse en polymères biodégradables correspondants. En trouvant de nouvelles voies de synthèses, les applications pourraient se multiplier et le coût se verrait diminuer.

Les polyesters aliphatiques dont les chaînes carbonées, si elles sont issues de matières renouvelables, font partie du cycle naturel du carbone, sont considérées comme bio-compatibles. Parmi les polyesters biodégradables développés depuis les dernières dizaines d'années, les polyhydroxyalkanoates (PHAs) sont très attractifs, et tout particulièrement le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) très abondant dans la nature (Figure 3).⁴⁰ Les PHA sont une classe de polyester synthétisé naturellement par une grande variété de bactérie par fermentation de sucres.⁴¹ Ils peuvent être complètement dégradés en eau, biogaz et biomasse.⁴² Leur biodégradation nécessite des enzymes mais peut être accélérée par différentes méthodes.^{43,44}

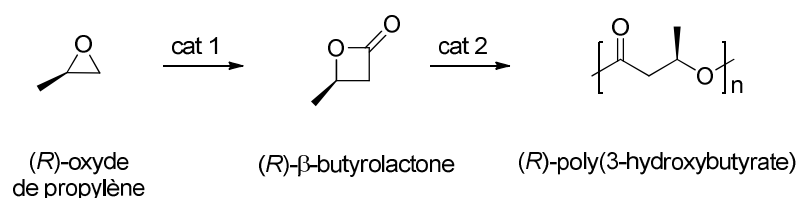
-
- Science*, **2006**, *311*, 484-489. (c) Güner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyes, A. T. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 633-670. (d) Jenck, J. F. *Green Chem.* **2004**, *6*, 544-556. (e) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502. (f) Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Luhs, W.; Machmuller, G.; Metzger, J. O.; Klaas, M. R.; Schafer, H. J.; Schneider, M. P. *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 2206-2224. (g) Lichtenthaler, L. W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 728-737.
- 36 Lucia, L. A.; Argyropoulos, D. S.; Adamopoulos, L.; Gaspar, A. R. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 960-970.
- 37 Le polylactide est accessible à partir de 50\$ le baril d'huile brute soit 158,9873 L.
- 38 Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; Williams, C. K. *Polym. Rev.*, **2008**, *48*, 11-63.
- 39 Lucia, L. A.; Argyropoulos, D. S.; Adamopoulos, L.; Gaspar, A. R. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 960-970.
- 40 Senior, P. J.; Dawes, E. A. *Biochem. J.* **1973**, *134*, 225-238.
- 41 Mecking, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078-1085.
- 42 Gross, R. A., **1994**, *Biomedical Polymers: Designed-to-Degrade Systems*, S.W. Shalaby, Ed., chap. 7, Hanser, New York.
- 43 Williams, D.F., **1990**. Biodegradation of medical polymers. In: *Concise Encyclopedia of Medical and Dental Materials*, D.F. Williams, Ed., pp. 69-74. Pergamon Press, New York.
- 44 Rabetafika, H. N.; Paquot, M.; Dubois, P. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **2006**, *10*, 185-186.

Figure 3 : Structure des PHA



Le groupe de Coates a développé la synthèse du PHB à partir d'oxyde de propylène (Figure 4).⁴⁵ L'époxyde est d'abord carbonylé grâce à un complexe d'aluminium (cat 1), puis la butyrolactone ainsi obtenue est directement polymérisée en PHB par un complexe de zinc β -diiminate (cat 2). Cette approche multi-catalytique permet d'éviter d'isoler la butyrolactone (toxique). Deux catalyseurs sont introduits au début et travaillent ensemble. Il s'agit donc d'une catalyse tandem orthogonale.

Figure 4 : Synthèse tandem du poly(3-hydroxybutyrate)⁴⁵



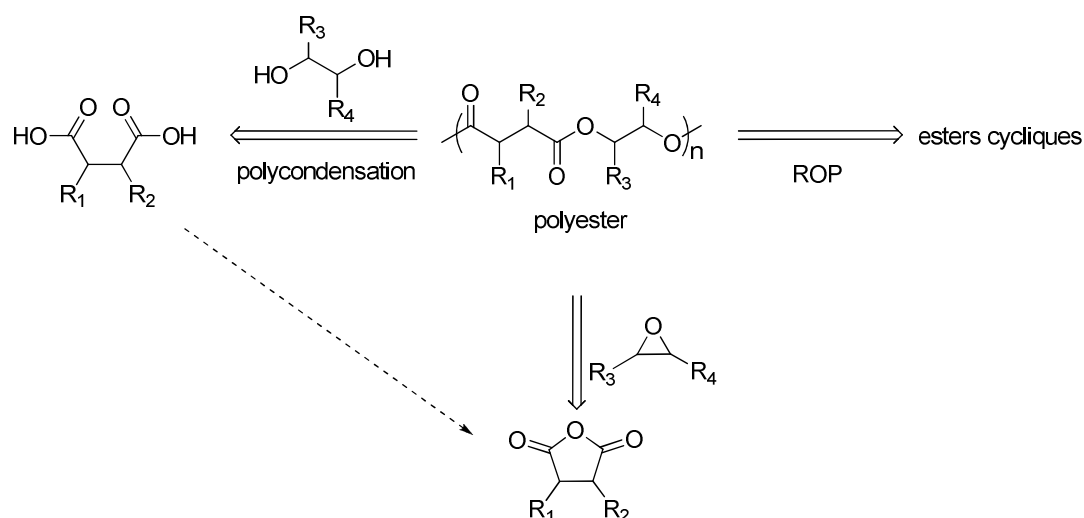
Alors que la catalyse de type tandem orthogonale a déjà été utilisée pour la synthèse de polymères, aucun exemple de catalyse tandem utilisant un seul complexe métallique n'a encore été montré dans la littérature pour ce type de synthèse de polymères.¹⁵ Généralement, les polyesters aliphatiques sont synthétisés soit par polycondensation, soit par ouverture de cycle d'esters cycliques (Figure 5).⁴⁶ La polycondensation de diols et de diacides, ou d'hydroxy-acides permet d'obtenir une variété de structure intéressante. Néanmoins, les conditions réactionnelles sont très consommatrices en énergie et requièrent de sécher le milieu de façon drastique pour obtenir une conversion et des masses élevées.⁴⁷ La ROP (polymérisation par ouverture de cycle) quant à elle, limite la variété de structures obtenues à l'éventail des esters cycliques existants.⁴⁷

45 Dunn, E. W.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 10724-10727.

46 Thomas, C. M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165-173.

47 Kramer, J. W.; Treitler, D. S.; Dunn, E. W.; Castro, P. M.; Roisnel, T.; Thomas, C. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16042-16044.

Figure 5 : Stratégie de synthèse des polyesters aliphatiques⁴⁸



Les diacides carboxyliques peuvent être synthétisés à partir de ressources renouvelables en un minimum d'étapes par bio-raffinerie.⁴⁹ Ils représentent un monomère de choix même si les coûts de production ne les rendent pas encore aussi compétitifs que leurs analogues dérivés du pétrole.⁵⁰

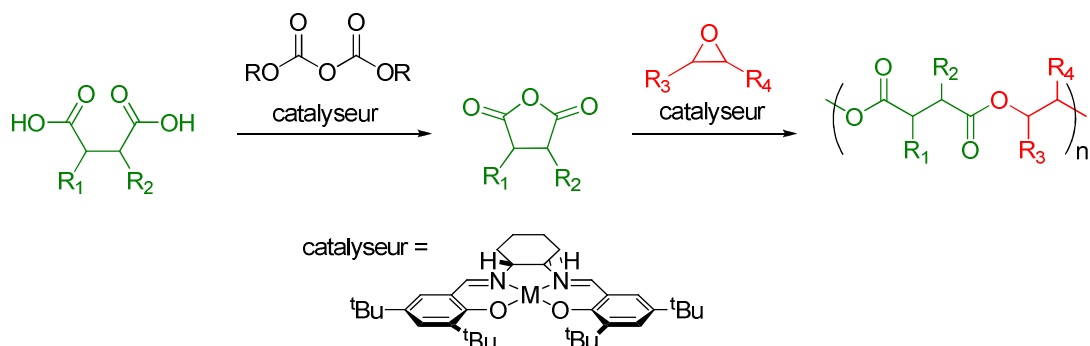
Il nous a paru intéressant d'explorer la synthèse tandem de polyesters aliphatiques à partir de diacides en deux étapes : cyclisation en anhydrides cycliques puis copolymérisation avec des époxydes préférentiellement issus de la biomasse (Figure 6).

48 Robert, C.; de Montigny, F.; Thomas, C. M. *Nature Commun.* **2011**, 2:586, doi: 10.1038 / ncomms1596

49 Sauer, M.; Porro, D.; Mattanovitch, D.; Branduardi, P.; *Trends Biotechnol.* **2008**, 26, 100-108.

50 Bechtold, I.; Bretz, K.; Kabasci, S.; Kopitzky, R.; Springer, A.; *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 28, 435-443.

Figure 6 : Synthèse de polyesters par catalyse tandem



Dans ce contexte, les travaux effectués durant la thèse comportaient des objectifs multiples. D'une part, il s'agissait d'évaluer le potentiel catalytique de catalyseurs suffisamment polyvalents et robustes pour réaliser la cyclisation des diacides carboxyliques en anhydrides cycliques et la copolymérisation des anhydrides cycliques obtenus avec des époxydes issus de la biomasse. D'autre part, il a fallu développer un système catalyseur(s), co-catalyseur, substrat, solvant(s) permettant de réaliser les deux étapes par catalyse tandem et tester différents substrats. Enfin, la compréhension des mécanismes et de la nature des dérivés catalytiques impliqués a également constitué un fil rouge permettant l'optimisation des réactions.

Ce travail sera structuré de la manière suivante : le chapitre 1 sera consacré à la synthèse d'anhydrides cycliques avec différents complexes homoleptiques et hétéroleptiques et à l'optimisation de cette étape. Dans le chapitre 2, nous verrons la synthèse de polyesters aliphatiques par copolymérisation d'anhydrides cycliques et d'époxydes, en synthèse tandem orthogonale ou en synthèse auto-tandem. Nous comparerons les résultats obtenus pour différents substrats et catalyseurs. Enfin, au chapitre 3, les espèces catalytiques mises en jeu lors de la synthèse tandem et les mécanismes impliqués seront investigués.

CHAPITRE 1.

SYNTHÈSE D'ANHYDRIDES CYCLIQUES

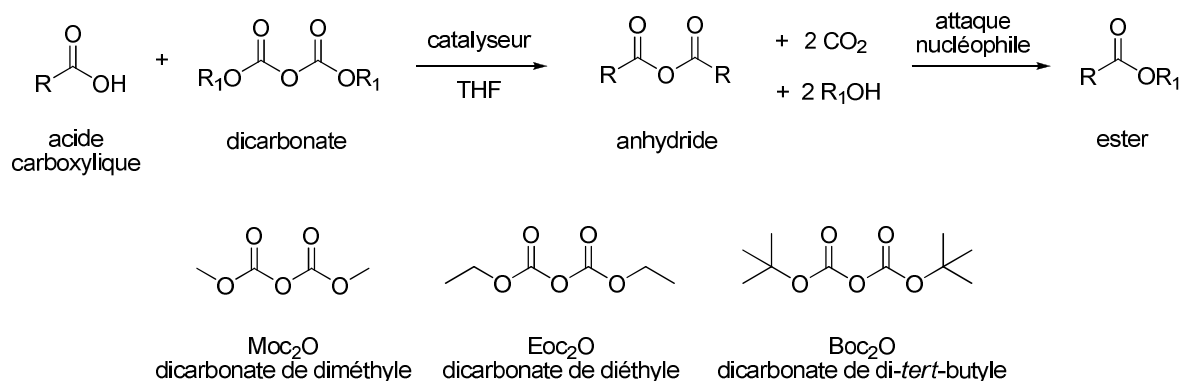
Chapitre 1. Synthèse d'anhydrides cycliques

1. Bibliographie

Synthèses d'anhydrides aliphatiques

Le groupe de Takeda a montré la synthèse d'esters aliphatiques en présence de dicarbonate et d'un catalyseur nucléophile comme la 1,4-diméthylaminopyridine (DMAP) (Figure 7).⁵¹ Par la suite, Gooßen et Bartoli ont montré qu'il était possible de remplacer la DMAP par des acides de Lewis,^{52,53} qui ont l'avantage de ne pas être toxiques et d'être faciles à enlever du milieu réactionnel par lavage. Ces synthèses permettent d'obtenir des conversions totales et cela à température ambiante.

Figure 7 : Synthèse d'esters aliphatiques^{51,52,53}



Le groupe de Bartoli a ainsi décrit la formation d'anhydrides en présence de MgCl₂ anhydre ou hydraté et de dicarbonate de di-*tert*-butyle (Boc₂O) dans le THF (Figure 7). Pour obtenir l'ester aliphatique, les auteurs ont effectué la réaction dans l'alcool correspondant à l'ester désiré avec une quantité équimolaire de dicarbonate (Figure 8). De cette façon, différents esters méthyliques, éthyliques ou *tert*-butyliques ont été synthétisés avec de bons rendements. Les anhydrides

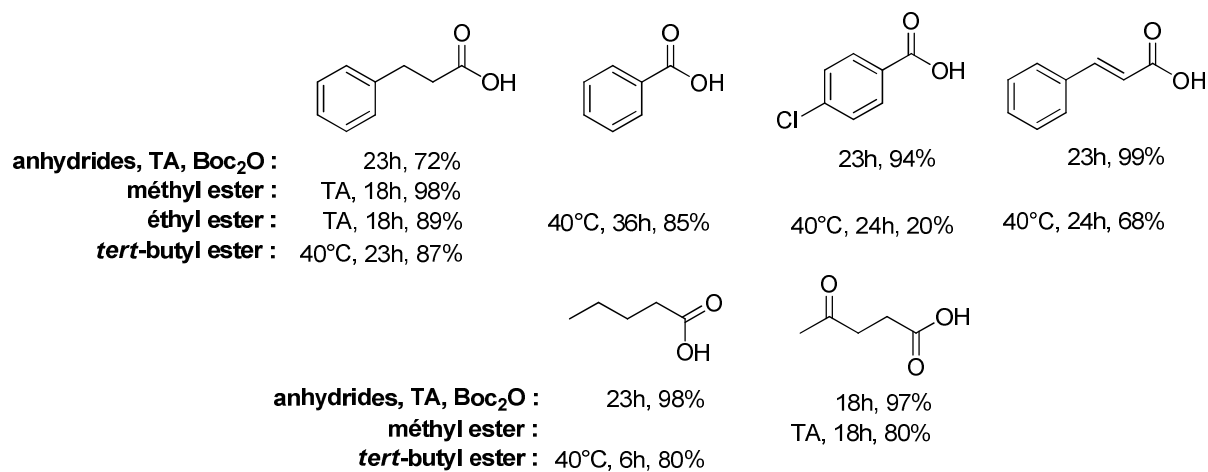
51 Takeda, K.; Akiyama, A.; Nakamura, H.; Takizawa, S.; Mizuno, Y.; Takayanagi, H.; Harigaya, Y. *Synthesis* **1994**, 10, 1063-1066.

52 Gooßen, L.; Döhring, A. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 943-947.

53 Bartoli, G.; Bosco, M.; Carlone, A.; Dalpozzo, R.; Marcantoni, E.; Melchiorre, P.; Sembri, L. *Synthesis* **2007**, 22, 3489-3496.

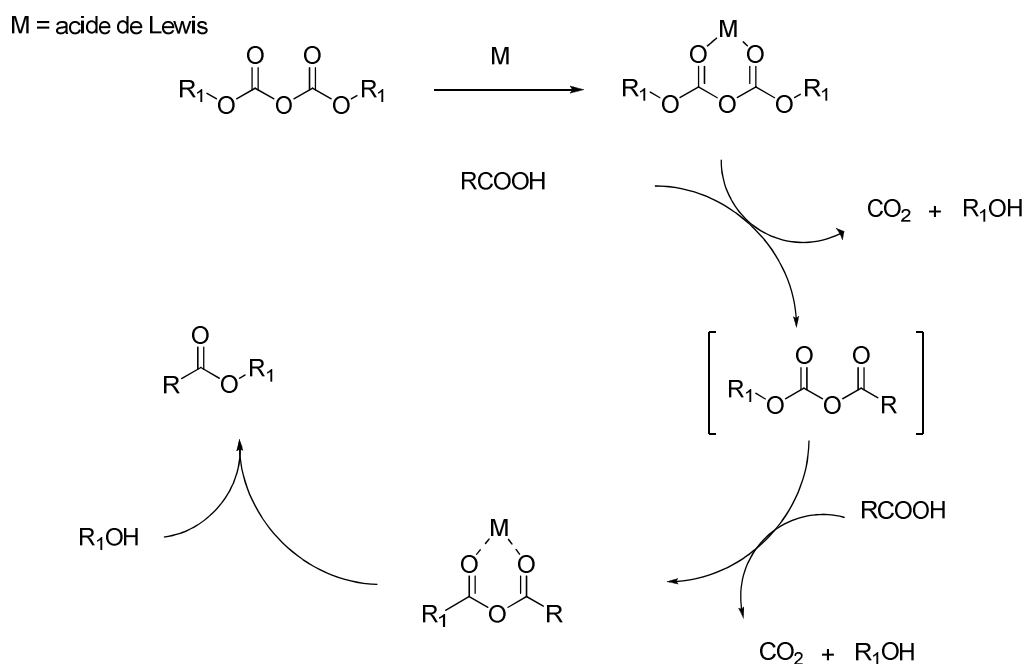
correspondants ont également été obtenus avec des conversions satisfaisantes à température ambiante (Figure 8).

Figure 8 : Synthèse d'esters et d'anhydrides aliphatiques selon les conditions de Bartoli⁵³



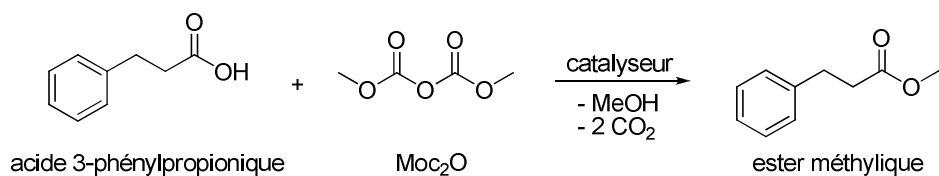
Selon les auteurs, la synthèse des esters passerait par la formation d'un anhydride aliphatique mixte intermédiaire, jamais observé, qui évoluerait spontanément vers l'anhydride aliphatique (Figure 9). Cet anhydride subirait ensuite l'attaque nucléophile de l'alcool issu de la transformation du dicarbonate.

Figure 9 : Mécanisme proposé par Takeda⁵¹



Le groupe de Gooßen a ensuite testé différents acides de Lewis et a démontré que la réactivité n'était pas directement liée à la dureté du catalyseur utilisé.⁵² D'ailleurs, l'acide de Lewis le plus efficace semblerait être le magnésium(II) et notamment Mg(ClO₄)₂ (Tableau 1). On remarque également l'influence du solvant sur la réactivité. Il est à noter qu'aucune publication n'a reporté l'utilisation de ce type de système pour la synthèse d'hétérocycles.

Tableau 1 : Réactivité de différents acides de Lewis avec l'acide 3-phénylpropionique^a



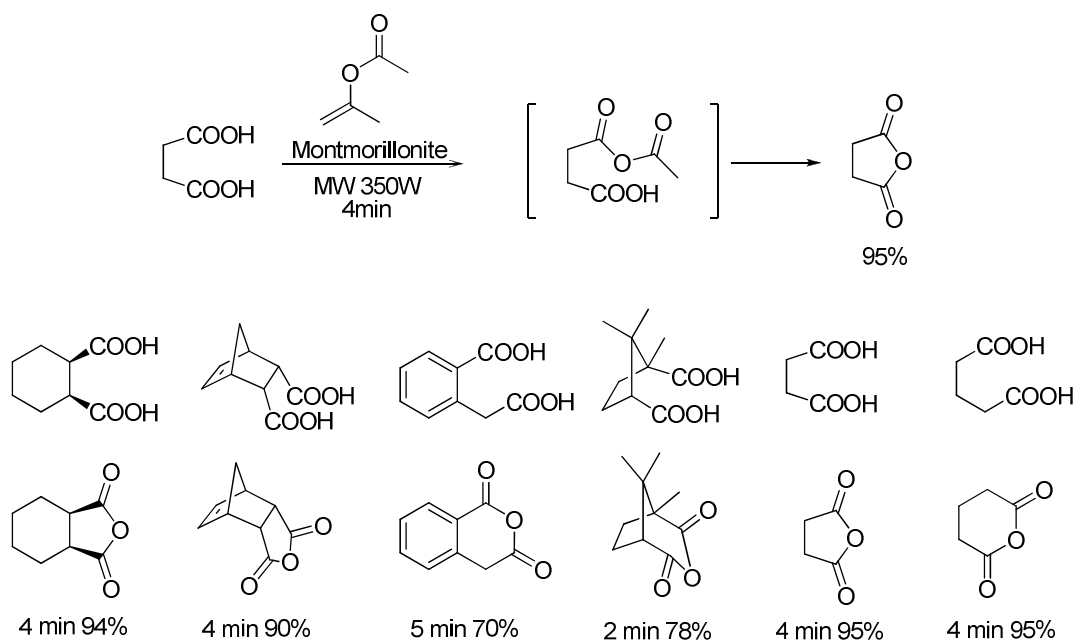
Entrée	Catalyseur	Solvant	Conversion (%) ^b
1	LiBF ₄	CH ₃ NO ₂	0
2	FeCl ₃	CH ₃ NO ₂	97
3	Yb(OTf) ₃	CH ₃ NO ₂	100
4	Al(OTf) ₃	CH ₃ NO ₂	69
5	Zn(OTf) ₂	CH ₃ NO ₂	87
6	Cu(OTf) ₂	CH ₃ NO ₂	100
7	Mg(ClO ₄) ₂	CH ₃ NO ₂	100
8	Mg(ClO ₄) ₂	MeOH	100
9	Mg(ClO ₄) ₂	CH ₃ CN	100
10	Mg(ClO ₄) ₂	Toluène	40
11	Mg(ClO ₄) ₂	THF	69

^a Conditions : 1 mmol d'acide carboxylique et 1,3 mmol de Moc₂O, 0,01 mmol de catalyseur, 4ml de solvant, 16h de réaction, à température ambiante. ^b La conversion a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse.

Synthèses d'anhydrides cycliques

Le groupe de Villemin a montré la synthèse d'anhydrides cycliques en présence d'acétate d'isopropényl et de montmorillonite, un dérivé de silicates d'aluminium et de magnésium servant d'acide de Lewis (Figure 10).⁵⁴ Les auteurs ont ainsi synthétisé six anhydrides cycliques différents avec de bons rendements.

Figure 10 : Différents anhydrides obtenus par le groupe de Villemin à partir des diacides correspondants⁵⁴



54 Villemin, D.; Labiad, B.; Loupy, A. *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 419-424.

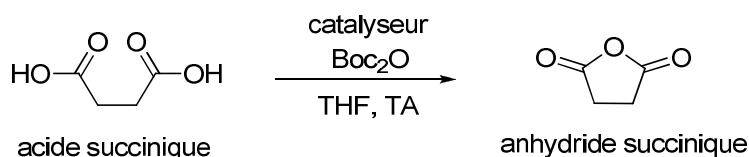
2. Réactivités des sels métalliques en cyclisation

Nous avons cherché à développer une nouvelle méthode de synthèse d'anhydrides cycliques en présence de dicarbonate et d'acide de Lewis en quantité catalytique. Plusieurs acides de Lewis utilisés dans différentes conditions ont permis l'accès direct à une dizaine d'anhydrides cycliques.

Influence de l'acide de Lewis

Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler avec l'acide succinique comme substrat modèle et le chlorure de magnésium hydraté comme catalyseur (Figure 11). Bartoli a décrit la conversion complète de 10 équivalents molaires (eq.) d'acide benzoïque en anhydride correspondant en 1,5 h à température ambiante en présence de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 5 eq. de Boc_2O .⁵³

Figure 11 : Cyclisation de l'acide succinique



Différentes conditions de température et de charge catalytique ont été testées pour la cyclisation de l'acide succinique (Tableau 2). Dans les mêmes conditions que Bartoli mais avec 10 eq. de Boc_2O , nous n'obtenons que 17 % de conversion de l'acide succinique en anhydride succinique (entrée 1). Par contre, à 60°C, la conversion est de 93% en 12h (entrée 2). Sans dicarbonate ou sans catalyseur, la réaction de cyclisation n'a pas lieu (entrées 3 et 4) et dans l'acétonitrile, l'activité diminue (entrée 5). En abaissant la charge catalytique, l'activité augmente (entrées 6 et 7).

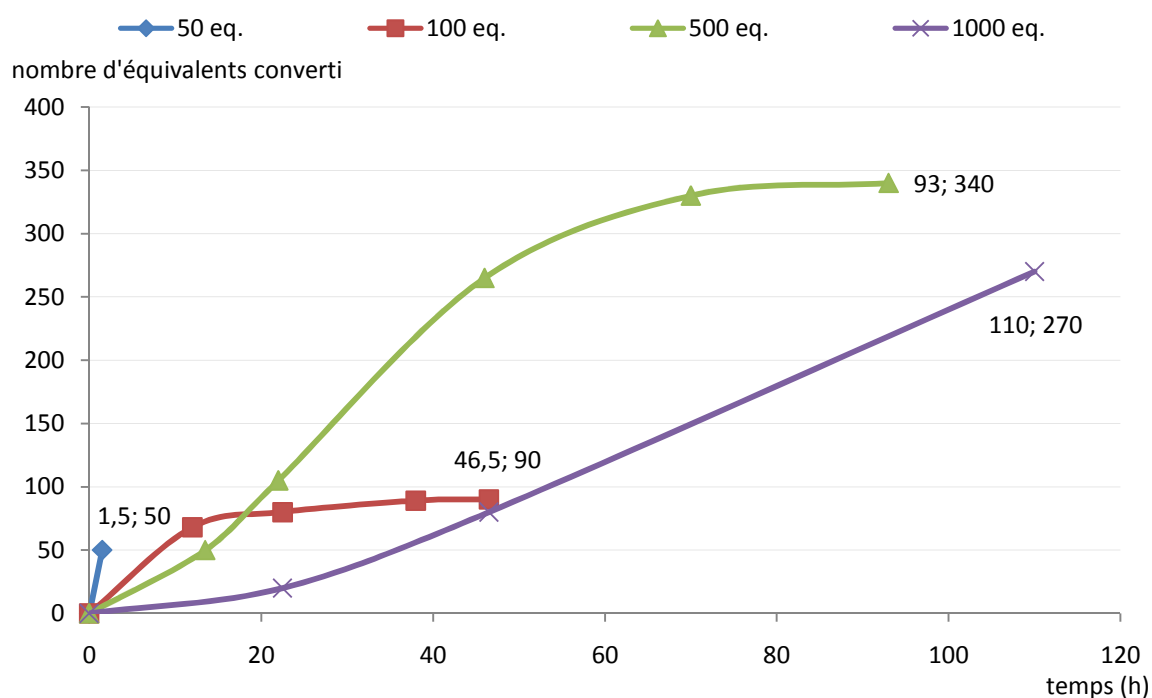
Dans un second temps, la charge catalytique optimale pour une température de 40°C a été évaluée (Figure 12). Le chlorure de magnésium montre une bonne productivité, puisqu'en présence de 100 ou 500 eq., la vitesse initiale est comparable. Pour 1000 eq., le MgCl_2 est moins actif. Finalement, 500 eq. ont pu être convertis sans baisse de l'activité catalytique.

Tableau 2 : Cyclisation de l'acide succinique avec $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$

Entrée	[acide]/[catalyseur]	Température (°C)	Dicarbonat	Solvant	Temps (h)	Conversion (%) ^b
1	10	TA	Boc_2O	THF	30	17
2	10	60	Boc_2O	THF	12	93
3	10	60	-	THF	24	0
4	-	60	Boc_2O	THF	24	0
5	10	60	Boc_2O	Acétonitrile	12	21
6	100	60	Boc_2O	THF	12	68
7	100	40	Boc_2O	THF	22,5	80

^a Conditions : 1 mmol d'acide succinique et 1 mmol de Boc_2O , [acide] = 1 mol/L. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H.

Figure 12 : Productivité de MgCl_2 en fonction de la charge catalytique^a

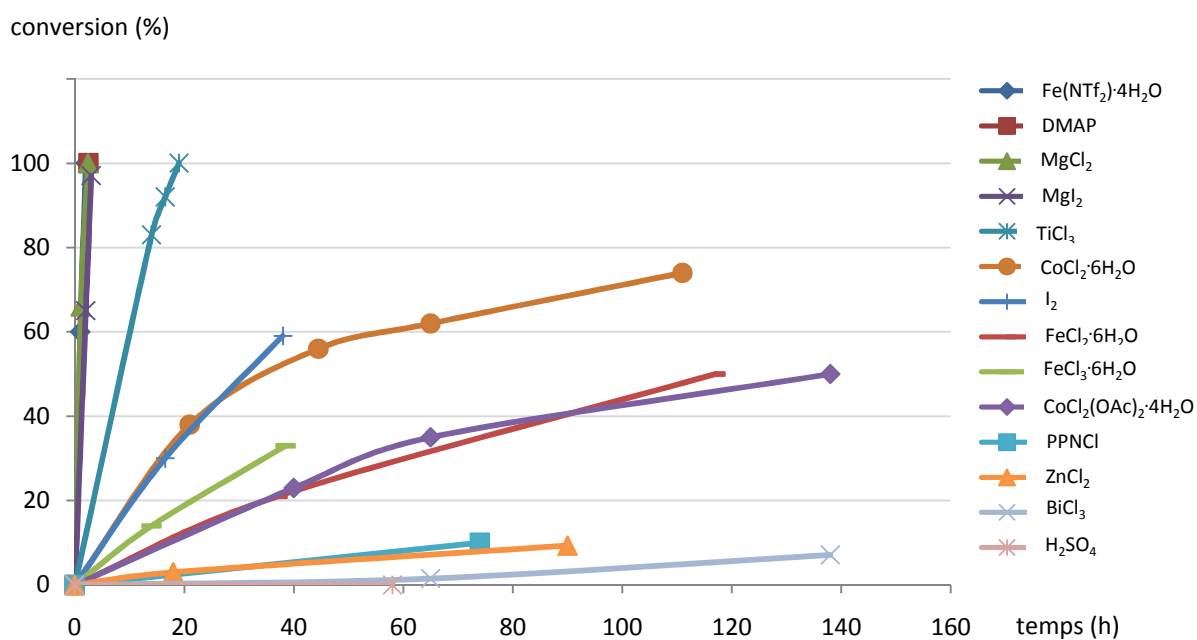


^a Conditions : 0,1 mmol de MgCl_2 , [acide] = 1 mol/L dans le THF, à 40°C. La conversion a été déterminée par RMN ¹H.

D'autres acides de Lewis ont également montré une activité catalytique en présence de 50 eq. d'acide succinique et de 50 eq. de Boc_2O , à 40°C, dans le THF (Figure 13). Cependant certains dérivés

tels que CrCl_2 ou CrCl_3 sont peu solubles dans le THF et ne permettent pas l'obtention de l'anhydride cyclique. En présence d'un acide de Brønsted (ici l'acide sulfurique), la cyclisation n'a pas lieu. La DMAP, catalyseur nucléophile, est aussi efficace que le MgCl_2 . Le chlorure de magnésium, le iodure de magnésium et le fer triflimidate ($\text{Fe}(\text{NTf}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont les plus efficaces. En utilisant les dérivés $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou le diiode, nous n'avons pas pu observer de conversion complète mais la formation de traces d'ester *tert*-butylique.

Figure 13 : Conversion en fonction du temps de différents catalyseurs^a



^a Conditions : 0,1 mmol de catalyseur, 5 mmol d'acide succinique, [acide] = 1 mol/L dans le THF, à 40°C. La conversion a été déterminée par RMN ^1H .

Par la suite la réactivité de dérivés du chlorure de magnésium a été évaluée : MgCl_2 anhydre et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tableau 3). On remarque que les sels $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et MgCl_2 anhydre sont sensiblement aussi efficaces et que l'activité catalytique est influencée par la concentration (entrées 1- 4). Cependant le complexe anhydre se démarque en présence de 50 eq. d'acide à une concentration de 1 mol/L, avec une conversion complète en 1h30 à 40°C (entrée 4).

Tableau 3 : Activité du chlorure de magnésium^a

Entrée	catalyseur	[acide] (mol/L)	Temps (h)	TOF (h ⁻¹) ^b
1	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,75	4,6	10,9
2	MgCl ₂ .6H ₂ O	1	5,1	9,8
3	MgCl ₂	0,75	4,5	11,1
4	MgCl ₂	1	1,5	33,3

^a Conditions : 1 mmol d'acide succinique et 1 mmol de Boc₂O, 0,02 mmol de catalyseur, [acide] = 1 mol/L dans le THF à 40°C. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H.

L'acide de Lewis a ensuite été testé après agitation 12h à 60°C dans le THF pour permettre de mieux solubiliser le catalyseur et d'améliorer la productivité. Les activités avec ou sans préparation préalable du MgCl₂ anhydre et du MgCl₂.6H₂O ont été comparées (Tableau 4). Le MgCl₂.6H₂O est plus actif avec préparation et à une concentration plus élevée en acide succinique (entrées 1 et 2). Par contre MgCl₂ anhydre semble plus actif sans préparation (entrées 3 et 4).

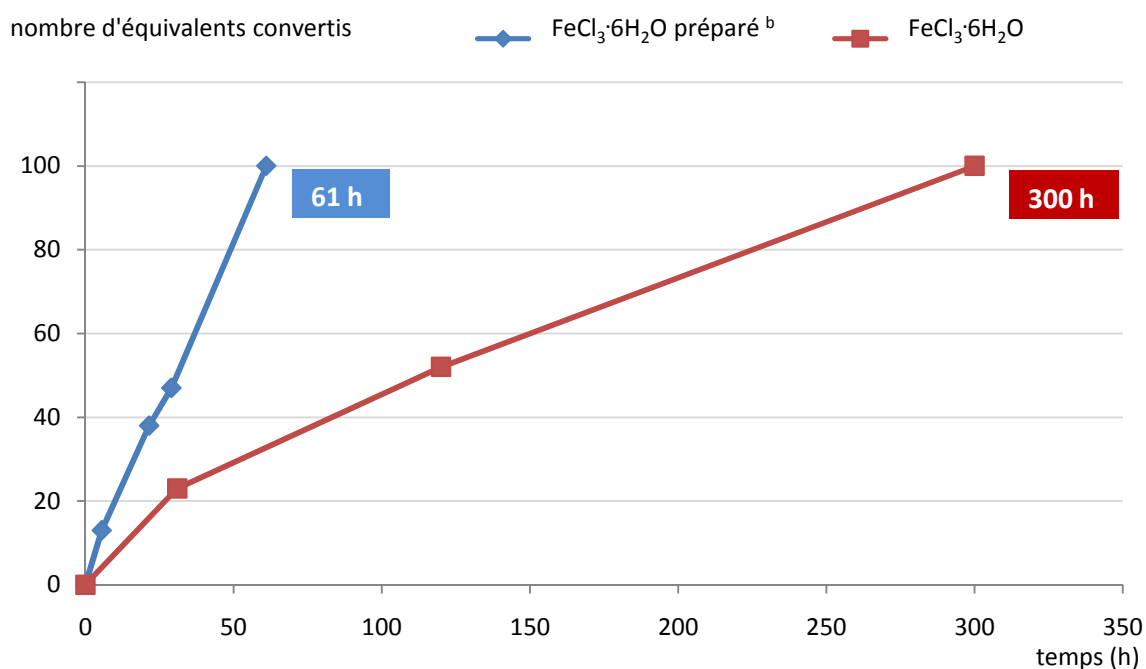
Tableau 4 : Activité après préparation dans le THF^a

Entrée	catalyseur	[acide](mol/L)	avec préparation		sans préparation	
			Temps (h)	TOF (h ⁻¹) ^b	Temps (h)	TOF (h ⁻¹) ^b
1	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,75	6,6	7,6	4,6	10,9
2	MgCl ₂ .6H ₂ O	1	4,1	12,2	5,1	9,8
3	MgCl ₂	0,75	6	8,3	4,5	11,1
4	MgCl ₂	1	nd ^c	nd ^c	1,5	33,3

^a Conditions : 1 mmol d'acide succinique et 1 mmol de Boc₂O, 0,02 mmol de catalyseur. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c nd = non déterminé.

D'autres catalyseurs ont été testés après préparation dans le THF et dans tous les cas un gain important d'activité a alors été observé. Par exemple, l'activité catalytique a été multipliée par cinq avec FeCl₃.6H₂O (Figure 14). Néanmoins, le complexe MgCl₂ anhydre est resté le catalyseur le plus actif pour la cyclisation de l'acide succinique.

Figure 14 : Conversion en fonction du temps du FeCl₃·6H₂O^a

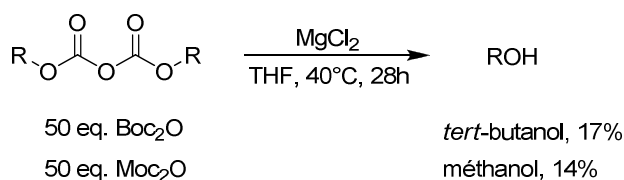


^a Conditions : 1 mmol d'acide succinique et 1 mmol de Boc₂O, 0,01 mmol de FeCl₃·6H₂O, 1 mL de THF à 40°C. La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^b Réaction après agitation de 0,01 mmol de FeCl₃·6H₂O 12h à 60°C dans 1 mL de THF.

Influence de la nature du dicarbonate aliphatique

Nous avons cherché à déterminer si l'utilisation du diméthyldicarbonate pouvait améliorer la réactivité de notre système et avons évalué différents paramètres. Bartoli a décrit la dégradation partielle du Boc₂O en *tert*-butanol à température ambiante. Nous avons observé cette dégradation en présence de MgCl₂ anhydre (Figure 15). Dans ces conditions, le Moc₂O n'a pas semblé être plus sensible à la dégradation que le Boc₂O.

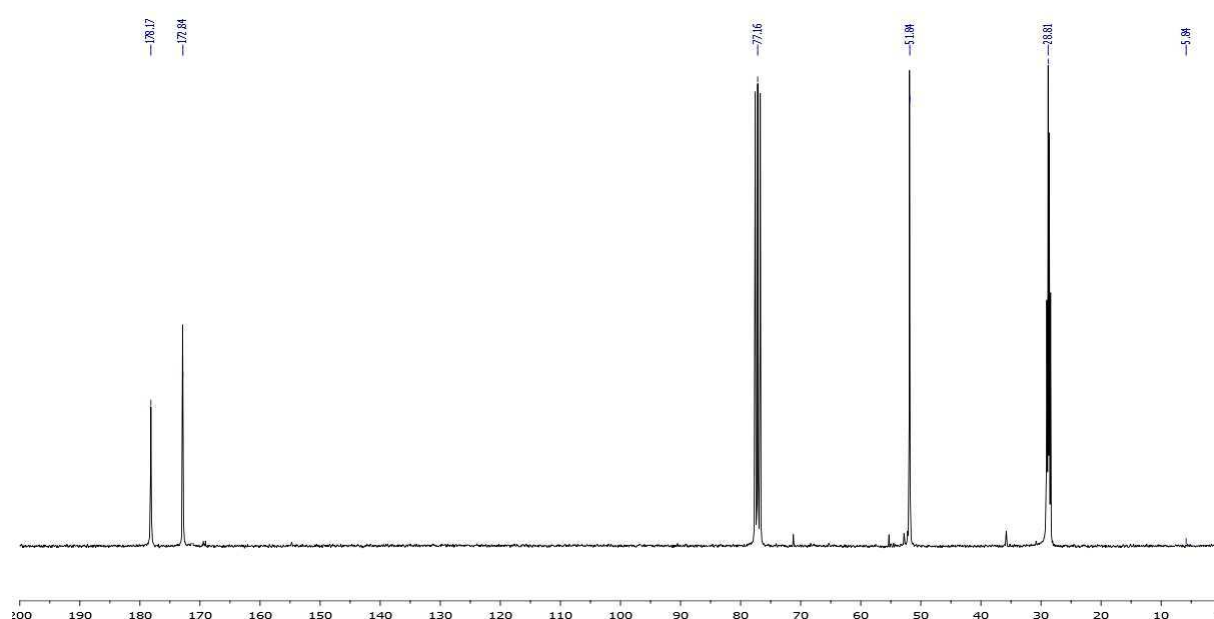
Figure 15 : Dégradation des dicarbonates^a



^a Conditions : 0,02 mmol de MgCl₂, 1 mmol de dicarbonate, 1 ml de THF à 40°C

Le diméthylcarbonate a été également utilisé par le groupe de Bartoli pour obtenir des esters méthyliques, mais il n'a pas été utilisé pour la formation d'anhydrides. Dans les conditions utilisées avec le Boc₂O, la conversion en anhydride cyclique avec le Moc₂O a été beaucoup plus rapide et nous avons observé alors simultanément la formation de l'anhydride succinique et du mono-ester méthylique. Le spectre RMN ¹³C{¹H} de l'ester a montré deux signaux à δ 178,1 ppm (COOH) et 172,8 ppm (COOMe) correspondants à deux carbones quaternaires différents (Figure 16).

Figure 16 : Spectre RMN ¹³C{¹H} du mono ester succinique (75 MHz, CDCl₃)

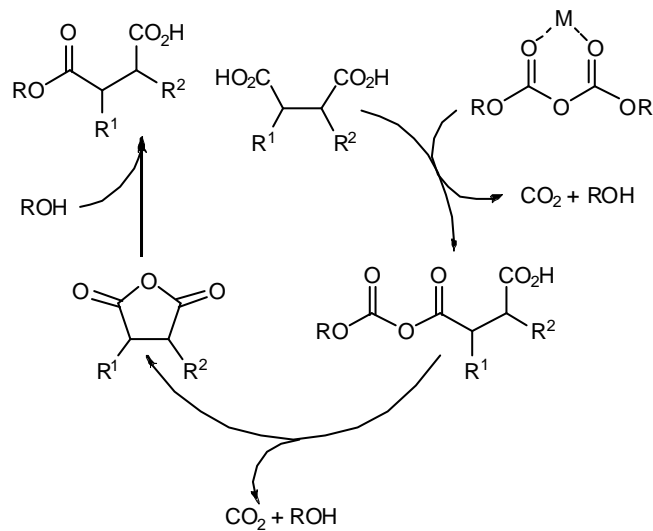


L'anhydride succinique en présence d'une quantité équimolaire de *tert*-butanol et de MgCl₂ pendant 28h, à 40°C dans le THF, n'a pas subi l'attaque nucléophile de l'alcool. Par contre, en présence de méthanol et au bout de 14h, une conversion totale en ester a été obtenue en raison de la nucléophilie accrue du méthanol. En remplaçant le THF par du *tert*-butanol, et en présence de Boc₂O et de MgCl₂, l'acide succinique a été totalement converti en anhydride succinique, sans trace d'ester.

Sur la base des mécanismes proposés par Bartoli et Takeda, nous faisons également l'hypothèse de l'attaque nucléophile de l'alcool sur l'anhydride (Figure 17).^{51,53} Dans un premier temps, le dicarbonate réagit avec le diacide pour donner un anhydride mixte, intermédiaire réactionnel. Les

produits secondaires sont un équivalent de dioxyde de carbone et un équivalent de l'alcool correspondant au dicarbonate choisi. Cet anhydride mixte réagit alors spontanément pour donner l'anhydride cyclique. Un nouvel équivalent de CO_2 et d'alcool est formé dans le milieu. Enfin, si l'alcool est suffisamment nucléophile (comme c'est le cas pour le méthanol), l'anhydride subit l'attaque nucléophile de l'alcool. Le mono-ester est alors obtenu.

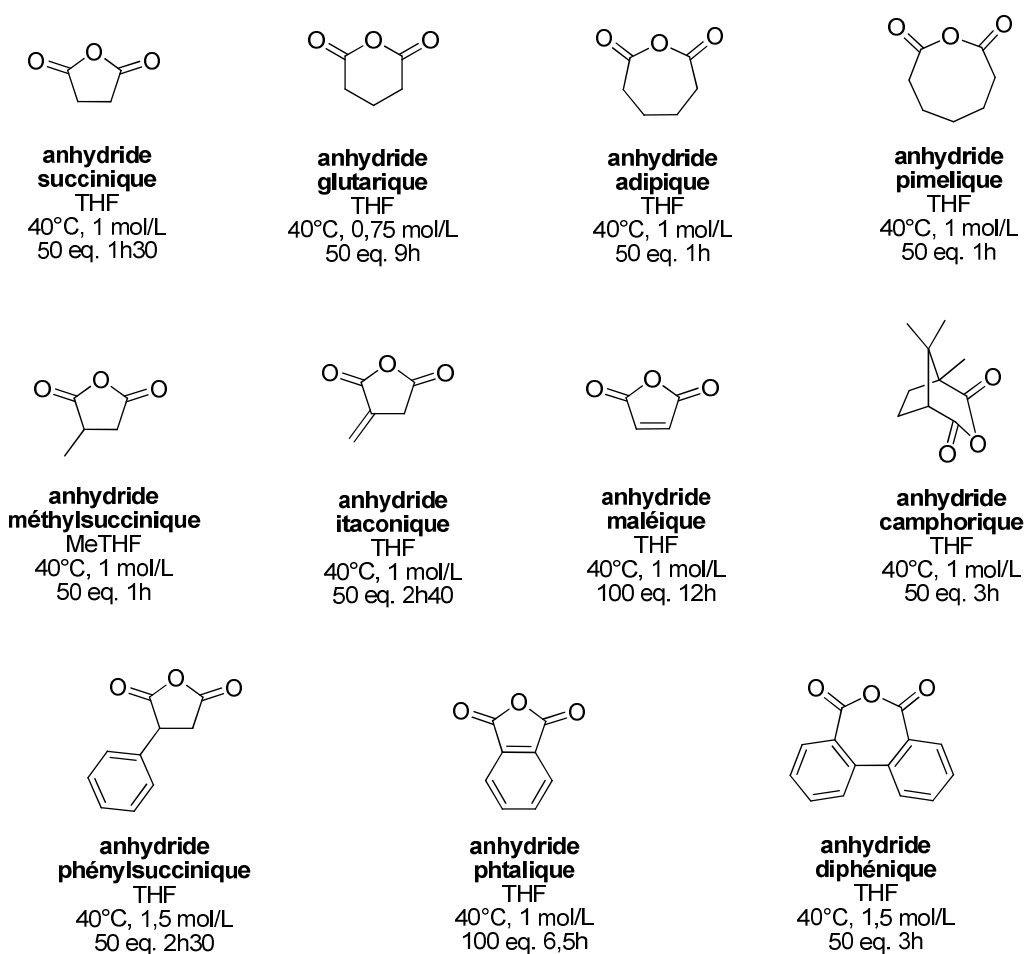
Figure 17 : Proposition de mécanisme



Influence de la nature du diacide utilisé

Différents anhydrides ont été synthétisés en présence de MgCl_2 anhydre (Figure 18). Des cycles allant de 5 à 8 chaînons ont été formés. Il semble qu'un cycle à 6 chaînons soit moins favorisé dans ces conditions (anhydride glutarique). L'acide maléique et l'acide phtalique ont été convertis avec une activité plus faible vraisemblablement liée à la présence de la double liaison contraignant le cycle.

Figure 18 : Les différents anhydrides cycliques synthétisés en présence de Boc_2O^a



^a Conditions : 0,02 mmol de MgCl_2 anhydre, [acide] = [Boc_2O], 40°C.

Certains anhydrides fonctionnalisés n'ont pas pu être synthétisés par cette méthode. Il s'agit des anhydrides malique, diglycolique, dibenzoyl-L-tartrique et tartrique. Aucune trace d'ester n'a été observée. Les acides aspartique et *N*-acetyl-L-glutamique ne sont pas solubles dans le THF, ni dans

aucun solvant compatible avec notre système. Enfin, l'acide méthylmalonique dont la contrainte de cycle est forte n'a pas pu être cyclisé. L'ester mono-*tert*-butylique a néanmoins été obtenu.

Influence du solvant

Nous avons cherché à remplacer le THF par des solvants plus verts. Le diméthylcarbonate (DMC) en raison de sa faible toxicité et sa biodégradabilité, le cyclopentylméthyléther⁵⁵ (CPME) qui résiste à la formation des peroxydes et le méthyltetrahydrofurane⁵⁶ (MeTHF) issus de ressources renouvelables,⁵⁷ sont des solvants verts aux propriétés proches du THF. Les premiers essais avec le CPME et le DMC ont montré une mauvaise solubilité des diacides. Nous nous sommes donc tourné vers le MeTHF. Le méthyltetrahydrofurane est utilisé pour remplacer le THF car il a des propriétés intéressantes : sa température d'ébullition (80°C) est supérieure à celle du THF par exemple. Il est également peu soluble dans l'eau (14g/100g à 23°C) et peut être séché plus facilement que le THF ou le dichlorométhane.

Une étude de solubilité des différents diacides a montré qu'ils sont autant ou moins solubles dans le MeTHF que dans le THF. Différents anhydrides ont été synthétisés dans le MeTHF et dans le THF et nous avons comparé les activités obtenues (Tableau 5). Il est à noter que les résultats obtenus sont donc à mettre en relation avec les solubilités relatives des diacides. Une activité semblable ou supérieure a été observée dans le MeTHF pour l'acide succinique, diphénique, camphorique, et glutarique (entrées 1, 5, 6, 8). Pour les autres diacides, l'activité obtenue a été plus faible.

55 Watanabe, K.; Yamagiwa, N.; Torisawa, Y. *Org. Process. Res. Dev.* **2007**, *11*, 251-258.

56 Aycock, D. *Org. Process. Res. Dev.* **2007**, *11*, 156-159.

57 Le MeTHF est produit de l'hydrolyse par catalyse acide de sucres pentoses, eux-mêmes issus de biomasse riche en cellulose, hemicelluloses, lignine, tels que les épis de maïs ou les déchets agricoles.

Tableau 5 : Résultats de cyclisations dans le MeTHF^a

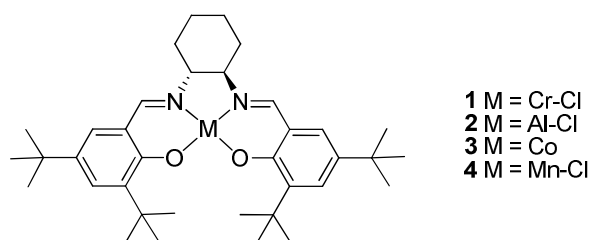
Entrée	Acide	THF			MeTHF		
		[acide](mol/L)	Temps (h)	TOF (h ⁻¹) ^b	[acide](mol/L)	Temps (h)	TOF (h ⁻¹) ^b
1	Méthylsuccinique	1,5	2,5	20	1	1	50
2	Itaconique	1	2,6	19,2	1	10	5
3	Phtalique	1	3	16,7	0,75	9	5,5
4	Maléique	1	7	7,1	1	69	0,7
5	Diphénique	1,5	3	16,7	1	3	16,7
6	Camphorique	1	3	16,7	1	3	16,7
7	Phénylsuccinique	1,5	2,5	20	1,5	3,5	14
8	Glutarique	0,75	16	3,1	0,75	16	3,1
9	Succinique	1	1,5	33	*	*	*

^a Conditions : 1 mmol de diacide et 1 mmol de Boc₂O, 0,02 mmol de MgCl₂ anhydre, à 40°C. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. * l'acide succinique n'est pas soluble dans le MeTHF même à 0,5 mol/L à 40°C.

3. Réactivités des complexes hétéroleptiques en cyclisation

Etant donné leur réactivité en copolymérisation (*vide infra*), nous avons ensuite testé des complexes de type Salen en cyclisation. Les dérivés chlorure de (1*R*,2*R*)-(-)-[1,2-cyclohexanediamino-*N,N'*-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylidene)] chrome (III) (**1**),⁵⁸ aluminium (III) (**2**),⁵⁹ cobalt (II) (**3**),⁶⁰ et manganèse (III)⁶¹ sont disponibles chez les principaux fournisseurs de produits chimiques sous les deux formes énantiopures pour un prix raisonnable (1g, 40 euros). Nous les appellerons : SalcenCrCl **1**, SalcenAlCl **2**, SalcenCo **3**, et SalcenMnCl **4**.⁶² Le SalcenCoI (**5**) a été synthétisé à partir du SalcenCo(II) commercial (Figure 19).^{63,64}

Figure 19 : Complexes commerciaux Salcen de configuration (1*R*, 2*R*)



Résultats avec le Boc₂O

Ces différents complexes ont été testés dans les conditions optimales employées pour MgCl₂ anhydre à savoir : pour la cyclisation de 100 équivalents d'acide en anhydride correspondant, 100 équivalents de Boc₂O, [acide]=1 mol/L dans le THF à 40°C (Tableau 6). Dans ces conditions, le SalcenCoI **5** a montré une activité modérée pour la cyclisation de l'acide succinique (entrée 1). Après

58 Martinez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897-5898.

59 Sigman, M. S.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5315-5316.

60 Tokunaga, M.; Larrow, J.F.; Kakiuchi, F.; Jacobsen, E.N. *Science* **1997**, *277*, 936-938.

61 Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939-1942.

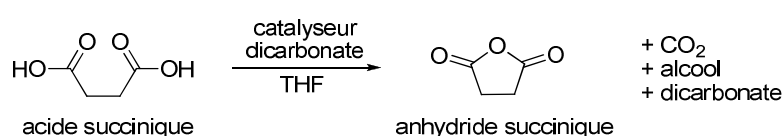
62 Atwood, D. A.; Harvey, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 37-52.

63 Cohen, C. T.; Chu, T.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10869-10878.

64 Nielsen, L. P. C.; Stevenson, C. P.; Blackmond, D. G.; Jacobsen, E. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1360-1362.

ajout de 1 ou 2 eq. de sels d'iminium comme le chlorure de bis(triphénylphosphoranylidene) iminium (PPNCI), une modification de l'activité a été observée (entrées 2 et 3). En effet il a déjà été démontré que ce type de co-catalyseur base de Lewis se coordonne réversiblement au centre métallique et augmente la densité électronique du métal.⁶⁵ Un centre métallique plus riche en électrons semble être plus actif pour cette réaction. Comme l'avait observé Bartoli, l'acidité de Lewis influence la réaction puisqu'un acide de Lewis mou semble plus approprié.⁵³

Tableau 6 : Cyclisation de l'acide succinique^a



Entrée	Catalyseur	[PPNCI]/[M]	Temps (h)	Conversion (%) ^b
1	5	-	150	40
2	5	1	150	50
3	5	2	150	45
4	3^c	1	150	76
5	4^c	1	168	100
6	2^c	1	120	49
7	1^c	1	170	42

^a Conditions : 1 mmol d'acide, 1 mmol de Boc₂O, 0,01 mmol de catalyseur, [acide] = 1 mol/L dans le THF à 40°C. ^b Déterminée par RMN ¹H. ^c Réactions effectuées à 50°C.

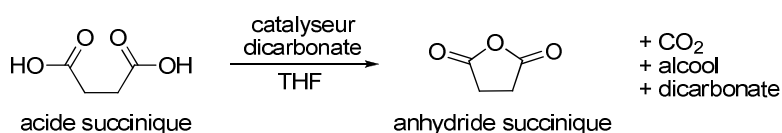
La température a été élevée de 10°C afin d'augmenter la réactivité (entrées 4-7). Nous nous sommes ensuite intéressé au complexe SalcenCo(II) **3** moins acide de Lewis que le complexe **5** (entrée 4). Même si l'activité du Co(II) **3** à 50°C est supérieure au Co(III) **5**, elle reste modeste. Les dérivés chlorés Mn(III) **4**, Al(III) **2** et Cr(III) **1** (entrées 5, 6 et 7) ne montrent pas une meilleure activité.

65 Cohen, C. T.; Coates, G. W. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5182-5191.

Résultats avec le Moc₂O

L'utilisation du Moc₂O a ensuite été évaluée afin d'augmenter la réactivité. Une nette amélioration a été observée (Tableau 7).

Tableau 7 : Cyclisation de l'acide succinique avec différents dicarbonates^a



Entrée	Catalyseur	[PPNCl]/[M]	Dicarbonate	Temps (h)	Conversion (%) ^b
1	1	-	Boc ₂ O	13	0
2	1	-	Eoc ₂ O	50	12
3	1	-	Moc ₂ O	10	100
4	1	1	Moc ₂ O	8	100
5	1^c	1	Boc ₂ O	63	37
6	3^c	1	Boc ₂ O	150	76
7	3	1	Moc ₂ O	0,5	100
8	2^c	1	Boc ₂ O	120	49
9	2	1	Moc ₂ O	2,5	100

^a Conditions : 1 mmol d'acide, 1 mmol de dicarbonate, [acide] = 1 mol/L dans le THF à 40°C. ^b Déterminée par ¹H RMN. ^c Réactions effectuées à 50°C.

En effet en présence du diméthylcarbonate et du complexe **1**, une conversion totale a été obtenue en 10h à 40°C (entrée 3) alors qu'aucune conversion n'avait été observée avec le Boc₂O pour un temps comparable (entrée 1). En plus de la différence d'encombrement stérique, nous pouvons également expliquer cette réactivité par une meilleure solubilité des diacides dans le Moc₂O. En présence d'un équivalent de co-catalyseur comme le PPNCl, l'activité a encore été

améliorée (entrée 4). Les mêmes observations ont été faites avec les dérivés **3** (entrées 6 et 7) et **2** (entrées 8 et 9). L'activité catalytique des complexes suit cet ordre : **3** > **2** > **1** (entrées 4, 7 et 9).

Cependant, comme précisé précédemment, le méthanol est également plus nucléophile que le *tert*-butanol et l'attaque nucléophile de l'alcool sur l'anhydride devient donc plus facile et par conséquent, la formation de l'ester, plus favorable. Il est nécessaire d'évaporer très rapidement le méthanol à la fin de la réaction de cyclisation sous peine de voir l'anhydride synthétisé disparaître. Enfin, le Moc₂O est plus difficile à conserver que le Boc₂O. En effet, il se décarboxyle en diméthylcarbonate à température ambiante et à pression atmosphérique. Il est donc nécessaire de le conserver à basse température.

Voltampérométrie cyclique

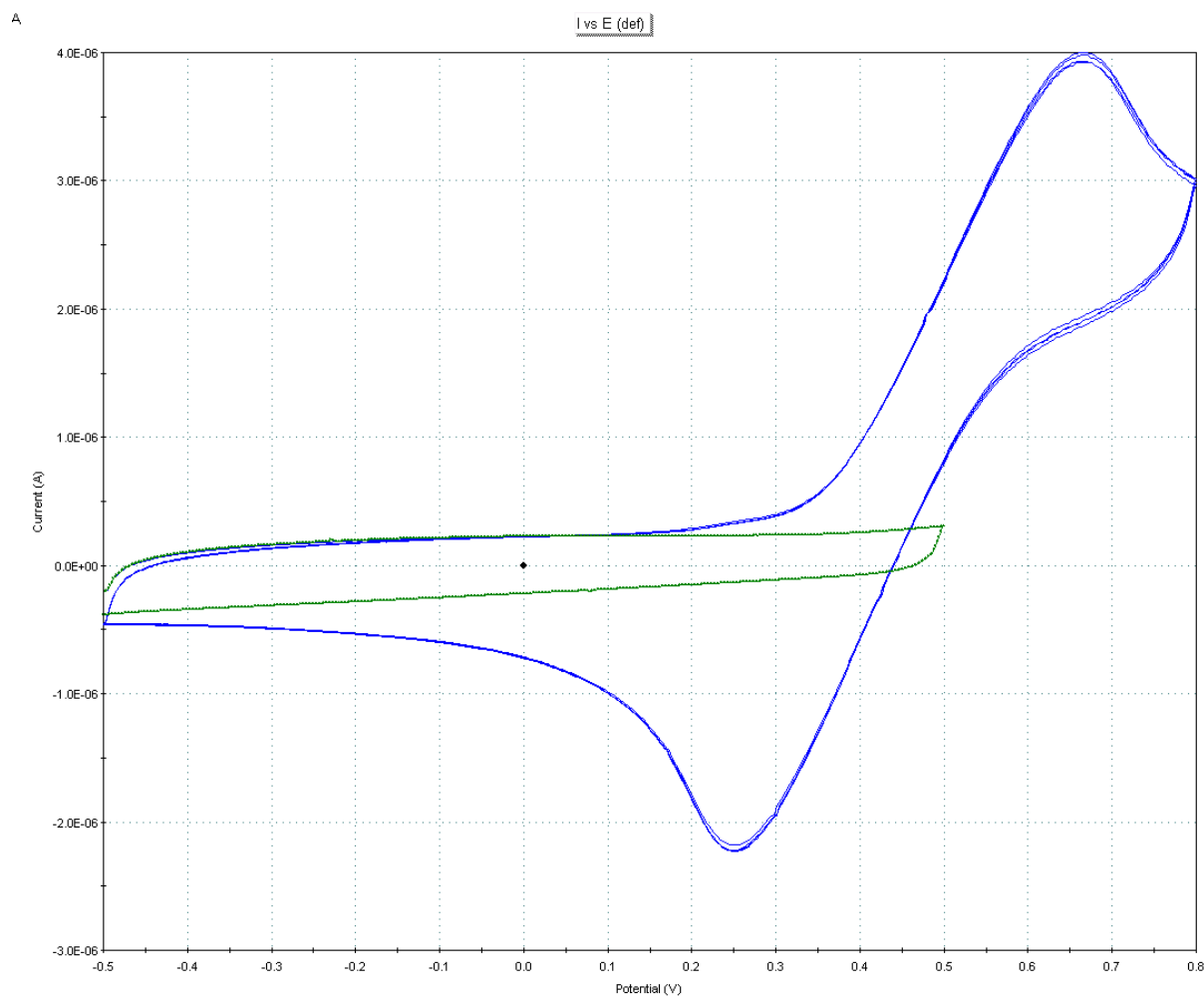
Le complexe SalcenCo(II) **3**, comme complexe cobalt-bases de Schiff, peut s'oxyder en Co(III) en présence d'un co-oxydant comme un acide carboxylique.⁶⁴ Il présente donc un couple rédox Co(II)/Co(III) dont nous avons cherché à connaître l'évolution (en terme de potentiel) en présence et en absence de différents réactifs nécessaires à la cyclisation. L'objectif est de déterminer si l'espèce active à la fin de la cyclisation est toujours le cobalt (II). Dans une cellule, les variations d'intensité des courants d'oxydation et de réduction du complexe en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail, caractéristiques du couple d'oxydo-réduction Co(III)/Co(II) ont été suivis dans différentes conditions afin de comparer les effets des co-oxydants et des réactifs : dicarbonate et diacide. La plage de potentiel étudiée est de -0,5 V à 0,8 V (par rapport à une électrode de référence au calomel saturé).

1. Le complexe SalcenCo(II) **3**

A 0,01 mol/L dans le THF et avec 0.1 mol/L de tetrabutylammonium tetrafluoroborate (sel support), le voltampérogramme cyclique obtenu à une électrode de carbone présente un couple de

pic centré, l'un en oxydation à 0,65 V relatif à l'oxydation du Co(II) en Co(III) et l'autre en réduction vers 0,25 V relatif à la réduction de Co(III) qui vient d'être formé à l'électrode (Figure 20).

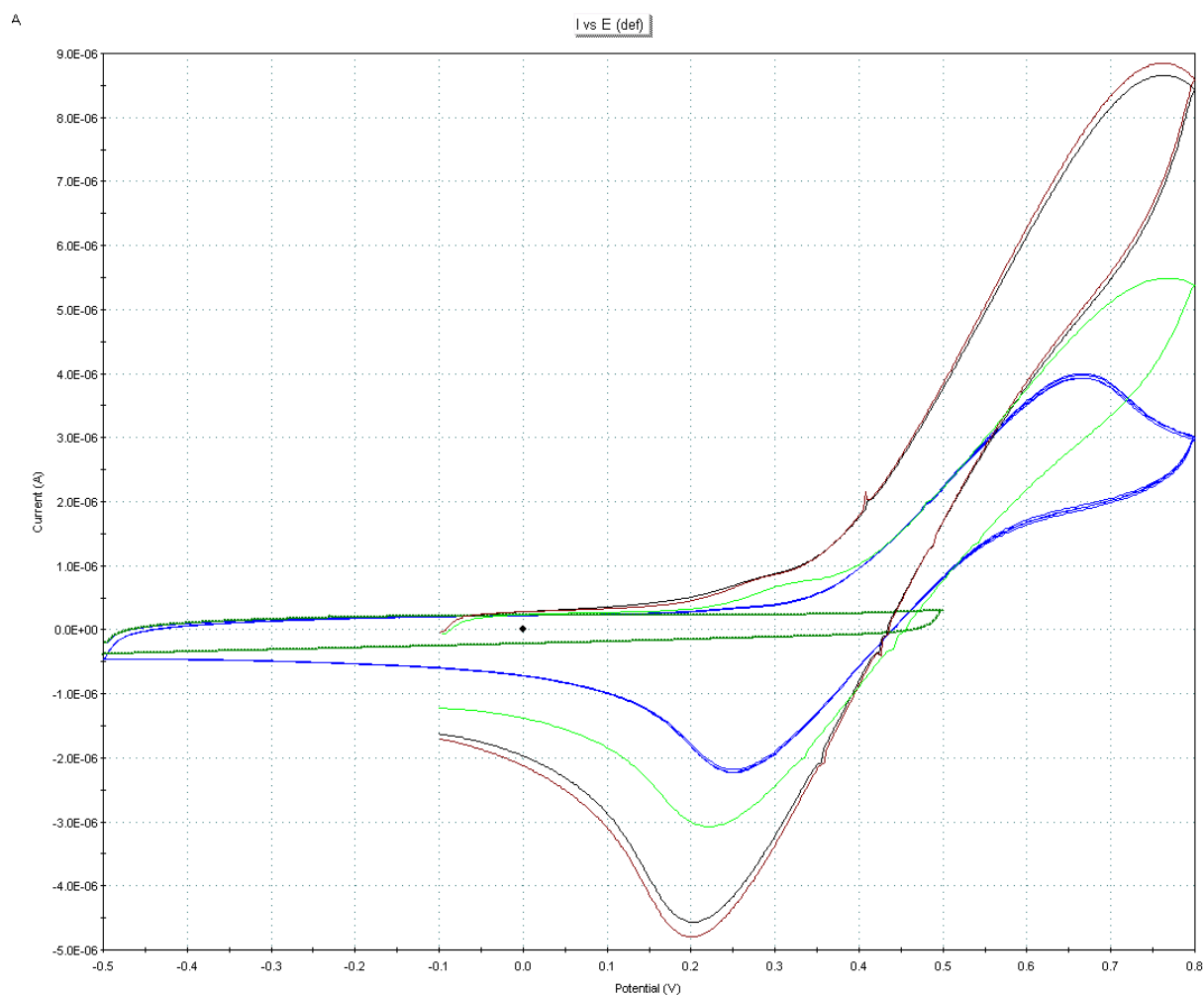
Figure 20 : Voltampérométrie cyclique du SalcenCo(II) dans le THF^a



^a Conditions : 3,29 g de tetrabutylammoniumtetrafluoroborate, 60 mg de SalcenCo(II), 10 mL de THF ; électrode de carbone; vitesse de balayage (100 mV/s).

L'ajout de Moc_2O puis de diacide modifie légèrement l'allure du voltampérogramme cyclique (Figure 21). En effet, l'ajout du dicarbonate (courbe verte) provoque un léger déplacement du pic relatif à l'oxydation Co(II)/Co(III) vers des valeurs de potentiels plus élevés (de 0,65 à 0,7 V) et un abaissement du potentiel de réduction Co(III)/Co(II) (de 0,25V à 0,2V).

Figure 21 : Cyclisation de l'acide succinique avec le SalcenCo(II)



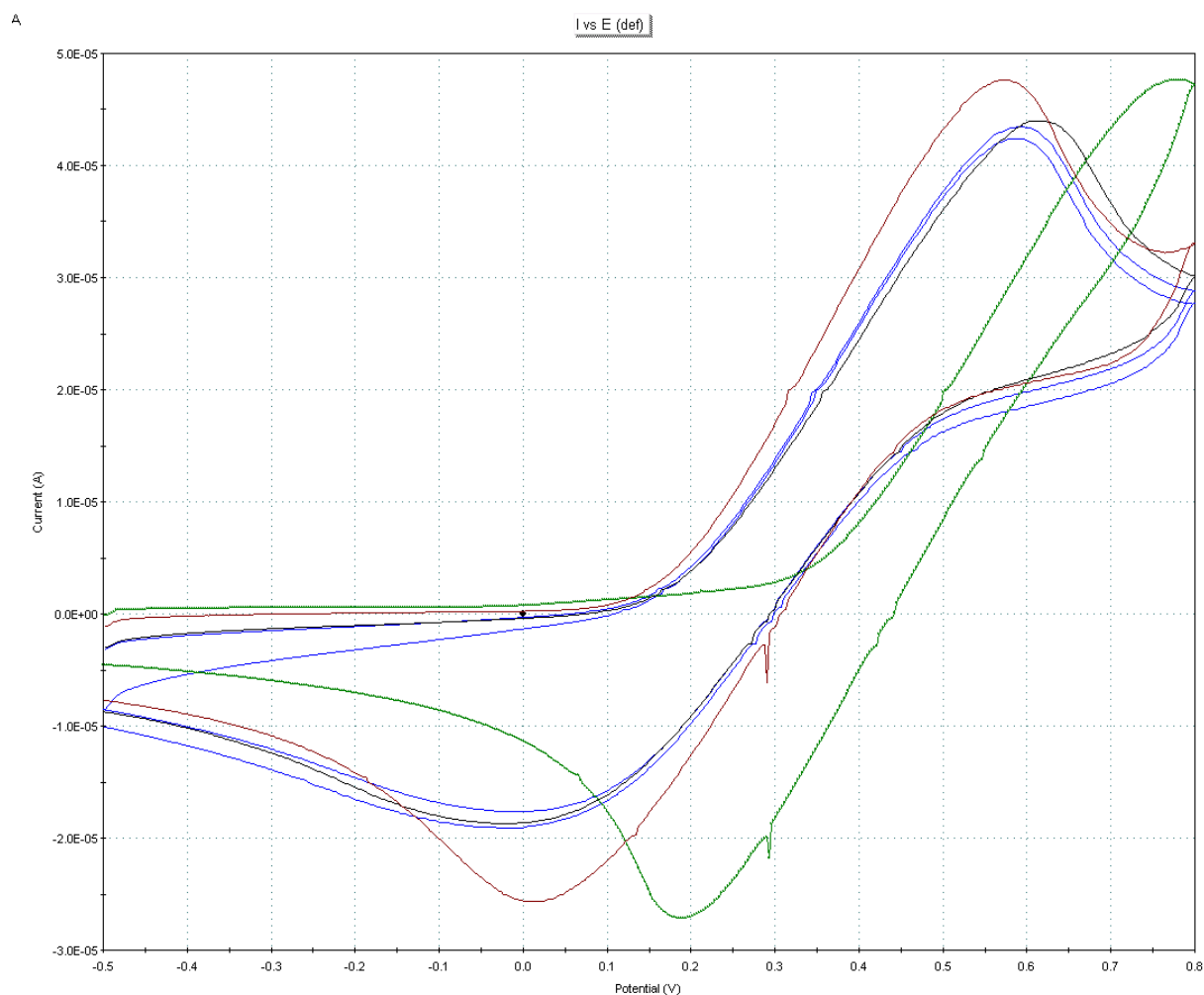
^a Conditions : 3,29 g de tetrabutylammoniumtetrafluoroborate, 60 mg de SalcenCo(II), 0,20ml de Moc₂O 118mg d'acide succinique, 10 mL de THF. Courbe bleue : SalcenCo(II). Courbe verte : ajout de Moc₂O. Courbe rouge : ajout diacide. Courbe noire : 30 min après.

Cette modification de la position des pics s'accompagne d'une augmentation de leur intensité. Le même phénomène est aussi observé après l'ajout du diacide (courbe rouge), même après 30 minutes (courbe noire). Il est à noter que seule l'intensité des pics varie de manière notable, ce qui peut être expliqué par une meilleure dissolution du complexe dans ces conditions. La très faible modification du comportement électrochimique du complexe en terme de potentiel tend à prouver que celui-ci ne subit pas de transformation rédox dans les conditions usuelles de la cyclisation, à l'échelle du temps de la voltampérométrie.

2. Les co-catalyseurs

L'ajout des réactifs de cyclisation sans co-catalyseur dans la cellule électrochimique ne montre pas de transformation spontanée du SalcenCo(II) **3** et affecte peu le potentiel redox du couple Co(II)/Co(III). Nous avons donc analysé dans les mêmes conditions l'effet de l'ajout d'un co-catalyseur : PPNOBzF₅ (Figure 22).⁶³ La courbe verte représente le complexe seul SalcenCo(II). Après ajout de PPNOBzF₅, on remarque un abaissement important du potentiel d'oxydation du Co(II) et du potentiel de réduction du Co(III) de 0,2 V (courbe rouge). L'ajout de Moc₂O (courbe bleue), puis de diacide (courbe noire) montrent la même tendance. Ceci tend à montrer que le PPNOBzF₅ abaisse le potentiel d'oxydo-réduction du couple Co(II)/Co(III) probablement suite à la complexation supplémentaire du cation métallique par l'anion pentafluorobenzoate et le renforcement de la densité électronique du centre métallique par les co-catalyseur PPNOBzF₅.

Figure 22 : Cyclisation de l'acide succinique avec le SalcenCo(II) et 1 eq. de PPNOBzF5



^a Conditions : 3,29 g de tetrabutylammoniumtetrafluoroborate, 60 mg de SalcenCo(II), 80 mg de PPNOBzF₅, 0,20 mL de Moc₂O, 118 mg d'acide succinique, 10 mL de THF. Courbe verte : SalcenCo(II). Courbe rouge : ajout de PPNOBzF₅. Courbe bleue : ajout de Moc₂O. Courbe noire : ajout de diacide.

Les mêmes tests ont été effectués en présence de PPNCI et ont montré sensiblement les mêmes résultats. Le PPNOBzF₅, le PPNCI, le diacide et le Moc₂O ont également été testés séparément dans ces conditions pour savoir si ces espèces étaient électroactives dans la fenêtre d'étude. Aucun de ces composés n'a montré une courbe différente de celle de la référence (le sel de tetrabutylammoniumtetrafluoroborate).

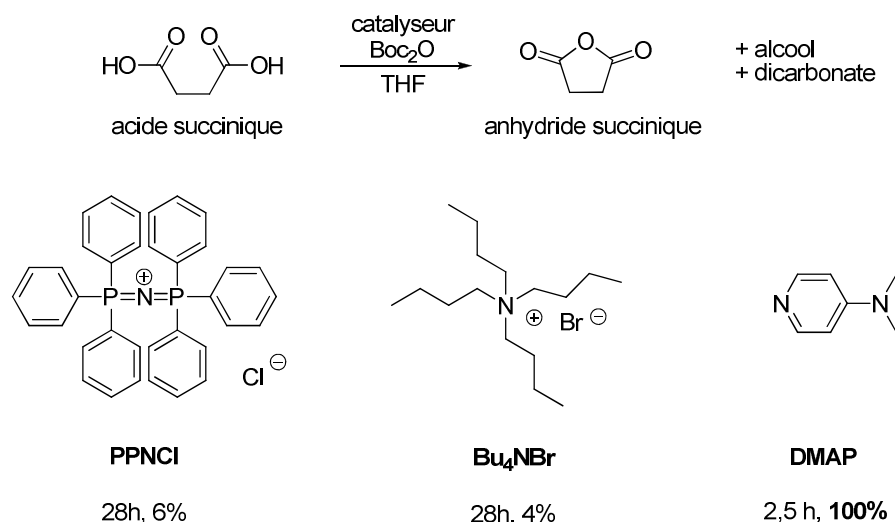
En conclusion, l'ajout de Moc₂O et de PPNX fait peu varier le potentiel mais fait varier l'intensité. On remarque une modification du comportement cinétique. Nous pouvons supposer que nous avons

modifié le coefficient de diffusion de l'espèce métallique par une meilleure solvatation. Avec ces études en cellule électrochimique, nous avons donc pu confirmer la non-oxydation du SalcenCo(II) en Co(III) durant l'étape de cyclisation et le renforcement de la densité électronique du centre métallique par la présence de co-catalyseur comme le PPNCI ou le PPNOBzF₅.

Les co-catalyseurs en cyclisation

Un co-catalyseur efficace comme le PPNCI, le Bu₄NBr ou la DMAP ne doit pas catalyser lui-même la réaction de cyclisation, mais doit améliorer la réactivité pendant la copolymérisation et/ou la cyclisation. Les activités de différents co-catalyseurs ont donc été évaluées (Figure 23).

Figure 23 : Réactivité des co-catalyseurs seuls en cyclisation



^a Conditions : 0,1 mmol de co-catalyseur, 1 mmol d'acide succinique, 1 mmol de Boc₂O, 1 mL de THF à 40°C.

En présence de DMAP et de Boc₂O à 40°C dans le THF, 50 équivalents d'acide succinique sont convertis quantitativement en 2,5h. En présence de PPNCI ou de Bu₄NBr, très peu d'acide est converti. Comme pouvaient le laisser supposer les travaux de Takeda, la DMAP est un bon catalyseur de cyclisation.⁵¹ Ce n'est donc pas un co-catalyseur de choix pour la synthèse tandem.

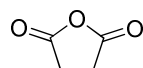
Cyclisations et réaction secondaire

1. Cyclisation de différents diacides

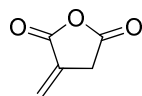
Le système SalcenCrCl **1**, PPNCl, Moc₂O, THF à 40°C a permis de synthétiser différents anhydrides avec des conversions totales (Figure 24). Comme nous l'avons expliqué précédemment, la présence de co-catalyseur augmente la réactivité du catalyseur pendant la cyclisation. Bien qu'elle permette une nette amélioration de l'activité en cyclisation, l'utilisation du Moc₂O, avec les complexes **1-3**, peut également provoquer une réaction compétitive d'estérification. Dans la Figure 24, on remarque que l'anhydride pimélique et l'anhydride adipique sont obtenus avec une conversion de 97% et 95% respectivement. En effet, après conversion totale du diacide, l'anhydride subit l'attaque du méthanol libéré dans le milieu. Lorsque la proportion de mono-ester est trop importante, le contrôle de la polymérisation peut alors être diminué. Cette observation a déjà été faite par le groupe de Coates.⁶⁶

66 Jeske, R. C.; DiCiccio, A. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11330-11331.

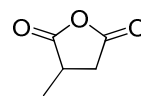
Figure 24 : Différents anhydrides synthétisés avec le SalcenCrCl et le Moc₂O^a



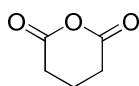
anhydride succinique
sans PPNCI : 13,5h 100%
1 eq. PPNCI : 8h, 100%



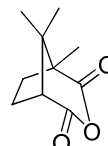
anhydride itaconique
sans PPNCI : 13h, 100%
1 eq. PPNCI : 7,5h 100%^b



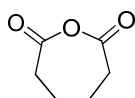
anhydride méthylsuccinique
sans PPNCI : 8h, 100%
1 eq. PPNCI : 3h, 100%



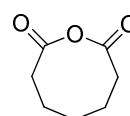
anhydride glutarique
1 eq. PPNCI : 3h, 100%



anhydride camphorique
1 eq. PPNCI : 1h 100%



anhydride adipique
1 eq. PPNCI : 6h 95% (5% ester)



anhydride pimelique^c
1 eq. PPNCI : 30 min 97% (3% ester)

^a Conditions : 1 mmol de diacide, 1 mmol de Moc₂O, 0,01 mmol de SalcenCrCl, [acide] = 1 mol/L dans le THF, à 40°C. Conversions déterminées par RMN ¹H. ^b 18 % d'isomère : anhydride citraconique ^c Réaction effectuée à température ambiante.

2. Boc₂O/Moc₂O

Les complexes **2** et **3** montrent une plus grande réactivité pour la cyclisation que le complexe de chrome **1** (Tableau 7). Cependant, pour certains anhydrides tels que l'anhydride pimélique, la formation d'ester a été observée. Il est alors possible de remplacer le Moc₂O par le Boc₂O. Ainsi le *tert*-butanol éliminé lors de la réaction, rend l'attaque nucléophile beaucoup moins rapide, voire inexistante (Tableau 8). Alors que l'utilisation du Boc₂O avec le complexe de chrome **1** ne permet pas une réaction quantitative de l'acide pimélique (entrées 1 et 2), le complexe d'aluminium **2** (entrées 3 et 4) et le complexe de cobalt **3** (entrées 5 et 6) montrent des conversions totales pour des temps raisonnables.

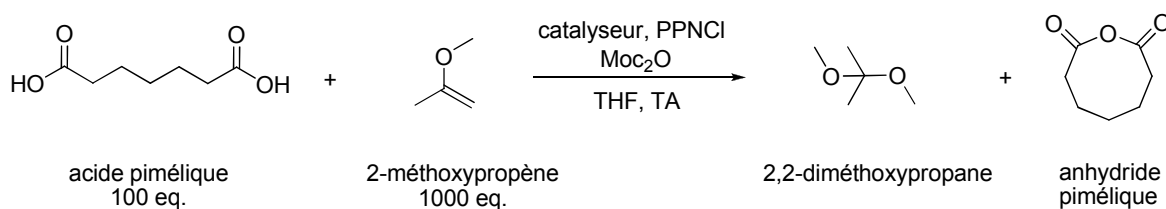
Tableau 8 : Réactions de cyclisation rapides avec le Boc₂O avec un eq. de PPNCI^a

Entrée	Catalyseur	Acide	T (°C)	Dicarbonat	Temps (h)	Conversion (%) ^b
1	1	PA	TA	Moc ₂ O	0,5	95 ^c
2	1	PA	50	Boc ₂ O	24	59
3	2	PA	TA	Moc ₂ O	25 min	95
4	2	PA	50	Boc ₂ O	6	100
5	3	PA	TA	Moc ₂ O	0,5	97 ^d
6 ^e	3	PA	50	Boc ₂ O	8,5	100

^a Conditions : 1 mmol d'acide, 1 mmol de dicarbonat, 0,01 mmol de catalyseur, 0,01 mmol de PPNCI [acide] = 1 mol/L dans le THF. ^b Déterminée par RMN ¹H. ^c 5 % d'ester. ^d 3 % d'ester. ^e Réaction effectuée avec 400 équivalents d'acide pimélique.

3. Piège à méthanol

Le groupe de Paintner a montré que l'on pouvait piéger le méthanol en utilisant le 2-méthoxypropène (MP).⁶⁷ Le méthanol réagit avec le MP pour donner du 2,2-diméthoxypropane (DMP). Les conditions décrites par Paintner ont été testées pour la cyclisation de l'acide pimélique en présence de Moc₂O. Les premiers tests ont montré que le DMP solubilisait mal l'acide pimélique et que nous ne pouvions pas l'utiliser comme solvant. Nous avons donc continué d'utiliser le THF en présence d'un excès de MP (1000 équivalents) (Figure 25).

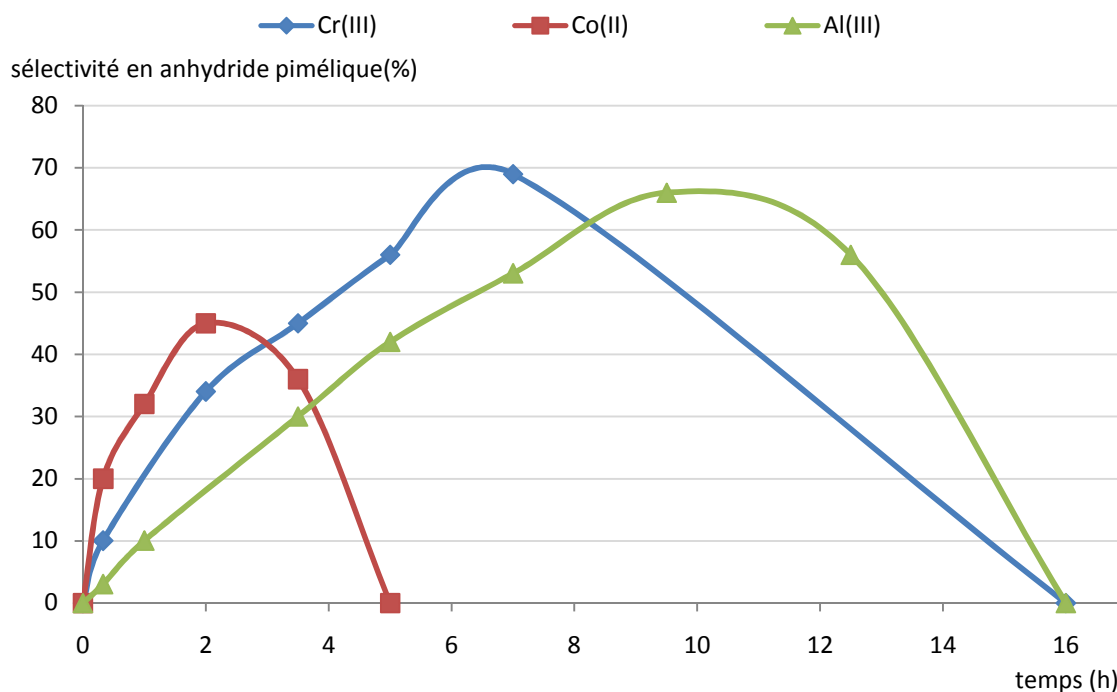
Figure 25 : Synthèse de l'anhydride pimélique avec le 2-méthoxypropène

Les conversions en anhydride pimélique en fonction du temps ont été déterminées, en présence des complexes **1-3** (Figure 26). La dilution du milieu réactionnel a diminué l'activité des complexes.

67 Paintner, F. F.; Allmendinger, L.; Bauschke, G.; Klemann, P. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1423-1426.

De plus, quelque soit le complexe utilisé, nous n'observons pas de conversion totale mais l'apparition assez rapide d'ester.

Figure 26 : Cyclisation de l'acide pimélique avec 1000 eq. de 2-méthoxypropène^a

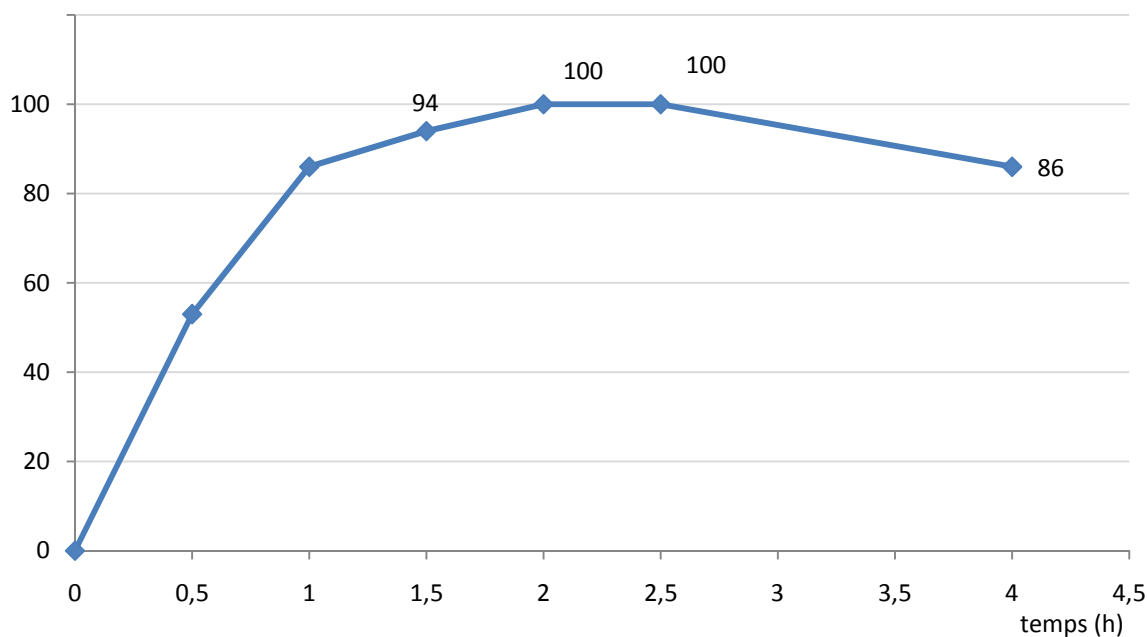


^a Conditions : 1 mmol d'acide, 10 mmol de 2-méthoxypropène, 1 mmol de dicarbonate, 0,01 mmol de catalyseur, 1 mL de THF à température ambiante. Conversions déterminées par RMN ¹H.

Pour conserver un milieu suffisamment concentré, la quantité de MP a alors été diminuée à 400 équivalents, soit 2 fois la quantité théorique de méthanol rejeté dans le milieu (Figure 27). L'étude de la conversion en anhydride pimélique en fonction du temps avec le SalcenAlCl **2** montre une conversion totale après 2h de réaction. Contrairement à la réaction effectuée sans MP, nous n'observons pas d'ester après 30 min. Néanmoins, après 4h de réaction, soit 2h après la conversion totale, nous observons la formation de 16% d'ester.

Figure 27 : Cyclisation de l'acide pimélique avec 400 eq. de 2-méthoxypropène et le complexe 2^a

sélectivité en anhydride pimélique(%)

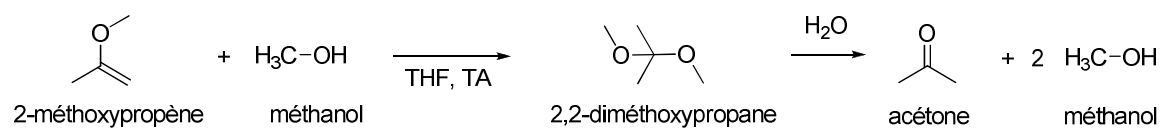


^a Conditions : 1 mmol d'acide, 4 mmol de 2-méthoxypropène, 1 mmol de dicarbonate, 0,01 mmol de catalyseur, 1 mL de THF à température ambiante. Conversions déterminées par RMN ¹H.

D'autres tests avec différentes proportions de MP et de THF ont été effectués mais n'ont pas permis d'obtenir de résultats plus satisfaisants. Nous avons donc cherché à déterminer quelle était la quantité optimale de 2-méthoxypropène à introduire dans le milieu et pourquoi un excès de 2-méthoxypropène conduit dans certaines conditions à des proportions d'ester et cela même après consommation complète du méthanol issu de la cyclisation.

En présence de 2 mmol de méthanol dans 1 mL de THF à température ambiante, 4 mmol de 2-méthoxypropène sont entièrement consommées au bout de 5 min, et on observe encore une quantité non négligeable de méthanol et la présence d'acétone. Dans les mêmes conditions, 8 mmol de 2-méthoxypropène sont consommées et nous observons uniquement de l'acétone. Nous émettons l'hypothèse qu'il existe donc plusieurs équilibres réactionnels entre la formation du DMP et la formation d'acétone et de méthanol à partir du 2,2-diméthoxypropane (Figure 28).

Figure 28 : Hypothèse de formation du 2,2-diméthoxypropane et d'acétone à partir du 2-méthoxypropène



L'étude du DMP seul dans le THF a révélé des traces d'acétone et de méthanol confirmant cette hypothèse et posant la question de l'origine de l'eau. Des tests supplémentaires seraient nécessaires afin de déterminer si le MP commercial contient des traces d'eau.

4. Conclusion du chapitre

Nous avons évalué l'activité catalytique de différents complexes homoleptiques et hétéroleptiques dans la cyclisation de diacides en anhydrides cycliques en présence de dicarbonate. Le MgCl_2 anhydre s'est avéré être un catalyseur de choix en présence de Boc_2O et nous a permis de synthétiser différents anhydrides (succinique, glutarique, méthylsuccinique, itaconique, adipique, pimélique, phtalique, phénylsuccinique et camphorique) avec des conversions totales dans des conditions douces. Le THF et le Me-THF se sont avérés être les solvants optimums pour cette réaction.

Des complexes Salcen commerciaux **1-4** ont également été testés. Dans ce cas, l'activité catalytique obtenue avec le Boc_2O est très faible et il a été nécessaire d'utiliser le Moc_2O . Le méthanol a posé le problème de la réaction secondaire d'attaque nucléophile de l'anhydride et l'utilisation d'un piège à méthanol qu'est le 2-méthoxypropène nous a permis de diminuer les proportions d'ester.

Nous avons ainsi décrit une méthode simple et aux conditions douces pour synthétiser différents anhydrides cycliques avec des complexes homoleptiques et des complexes hétéroleptiques. Néanmoins, cette méthode n'est pas applicable à la cyclisation de diacides avec hétéroatomes.

CHAPITRE 2.

SYNTHÈSE TANDEM AVEC

COPOLYMÉRISATION D'ANHYDRIDES

CYCLIQUES ET D'ÉPOXYDES

Chapitre 2. Synthèse tandem avec copolymérisation d'anhydrides cycliques et d'époxydes

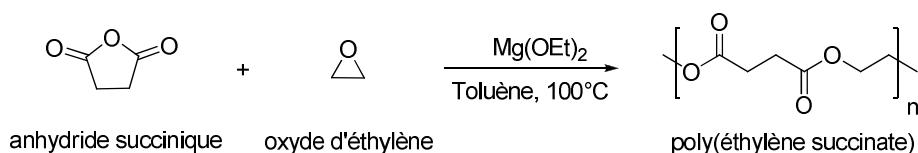
Dans ce chapitre, seront présentés les travaux sur la catalyse tandem orthogonale et la catalyse auto-tandem avec copolymérisation d'anhydrides cycliques et d'époxydes. Forts de nos résultats en cyclisation avec les complexes homoleptiques, la synthèse tandem orthogonale de polyesters alternés a d'abord été testée. Pour ce faire, deux catalyseurs ont été utilisés et introduits au début de la première étape, chacun catalysant soit la cyclisation, soit la copolymérisation.

1. Bibliographie de la copolymérisation

Les complexes homoleptiques

Les dérivés homoleptiques présentent l'avantage d'être moins coûteux que les complexes hétéroleptiques et certains ont montré une activité en cyclisation ou en copolymérisation. Par exemple, le groupe de Maeda a montré la copolymérisation par ouverture de cycle de l'anhydride succinique et de l'oxyde d'éthylène avec de l'éthanolate de magnésium (Figure 29).⁶⁸

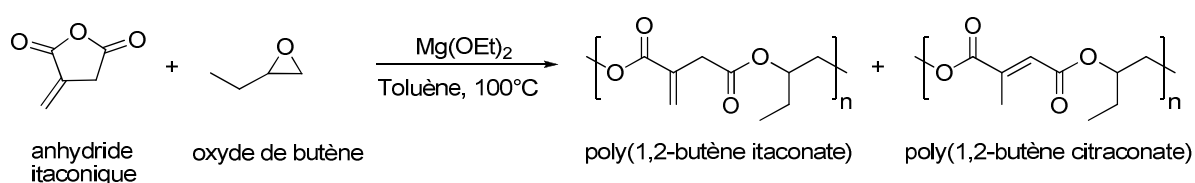
Figure 29 : Copolymérisation anhydride/époxyde avec l'éthanolate de magnésium⁶⁸



En présence de 400 équivalents d'anhydride succinique et de 400 équivalents d'oxyde d'éthylène, dans le toluène ($[\text{SA}] = 0,125 \text{ mol/L}$), à 100°C et au bout de 48h, le complexe MgCl_2

permet d'obtenir 93% de conversion et l'éthanolate de magnésium 95%. Par la suite, Nishimura a montré la synthèse de polyesters biodégradables à partir de l'anhydride itaconique et de l'oxyde de butène en présence d'isopropylate d'aluminium ou d'éthanolate de magnésium (Figure 30).⁶⁹ Avec le magnésium, et en présence d'un mélange anhydride itaconique : oxyde de butène 3 : 1, en 72h, il a obtenu 97 % de rendement, soit un TOF (nombre d'équivalents convertis par unité de temps) d'environ 1,7 h⁻¹.

Figure 30 : Copolymérisation anhydride/époxyde avec l'éthanolate de magnésium⁶⁹



L'analyse par RMN ¹H et ¹³C{¹H} a montré que le polymère synthétisé était un copolymère alterné. Néanmoins, les masses obtenues sont faibles ($M_n = 1 - 9 \times 10^3$ g/mol) et les catalyseurs n'ont pas permis l'obtention d'une régio- ou d'une stéréosélectivité intéressante.

Les complexes hétéroleptiques

Même si de nombreux types de complexes organométalliques ont montré des activités en copolymérisation CO₂/époxydes,⁷⁰ et en polymérisation d'esters cycliques,⁴⁶ on retrouve néanmoins deux groupes principaux de catalyseurs actifs : les métallo-porphyrines et les complexes de type Salen. Les complexes de type Salen sont généralement assez peu sensibles et très robustes. Contrairement aux dérivés porphyrine (Figure 31), les complexes Salen présentent également l'avantage d'être faciles à synthétiser.⁷¹

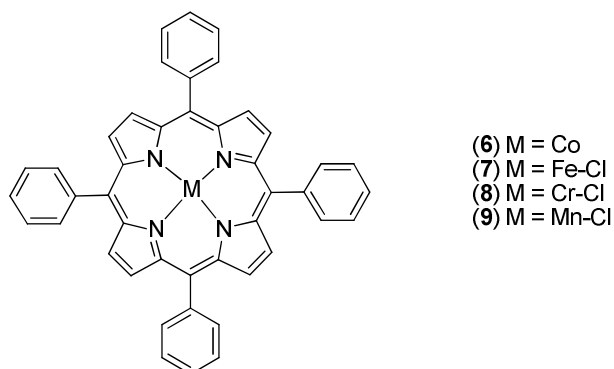
68 Nakayama, A.; Kawasaki, N.; Hayashi, K.; Aiba, S.; Yamamoto, M.; Maeda, Y. *Polymer*, **1997**, *38*, 4719-4725.

69 Takasu, A.; Ito, M.; Inai, Y.; Hirabayashi, T.; Nishimura, Y. *Polymer Journal*, **1999**, *31*, 961-969.

70 Moore, D. R.; Coates, G. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618-6639.

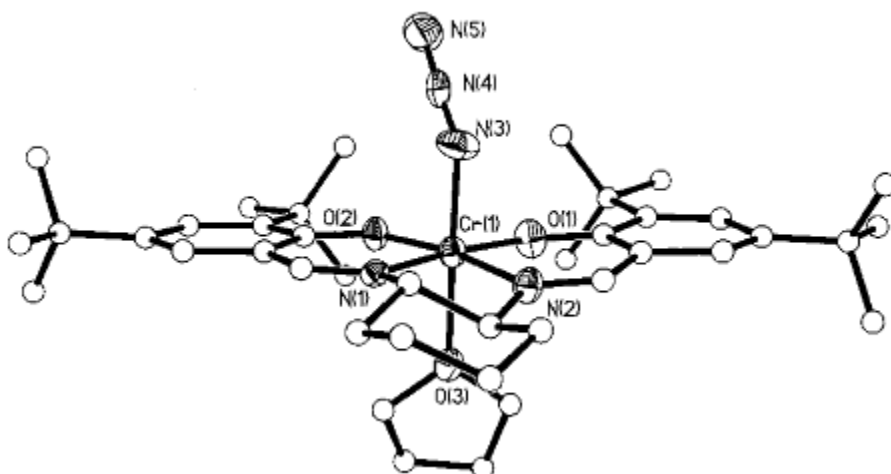
71 Par contre, en raison de la difficulté synthétique associée à leur préparation, les métallo-porphyrines disponibles commercialement, sont beaucoup plus chères que leurs analogues Salen. Le dérivé chlorure de

Figure 31 : Complexes de tétraphénylporphyrine commerciaux



La géométrie des complexes de type Salen et de type porphyrine est analogue. Elle est généralement plane (Figure 32).

Figure 32 : Structure du catalyseur de Jacobsen SalcenCr(N₃)THF⁷²



Ce type de complexes a d'abord été très utilisé en synthèse organique.^{73,74,75} Il a notamment permis d'obtenir d'excellents résultats en ouverture énantiosélectives d'époxydes terminaux. A titre

5,10,15,20-Tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphine cobalt **6**, et ses dérivés Fe(III)Cl **7**, Mn(III)Cl **8**, et Cr(III)Cl **9** par exemple coûtent entre 100 et 350 euros/500 mg.

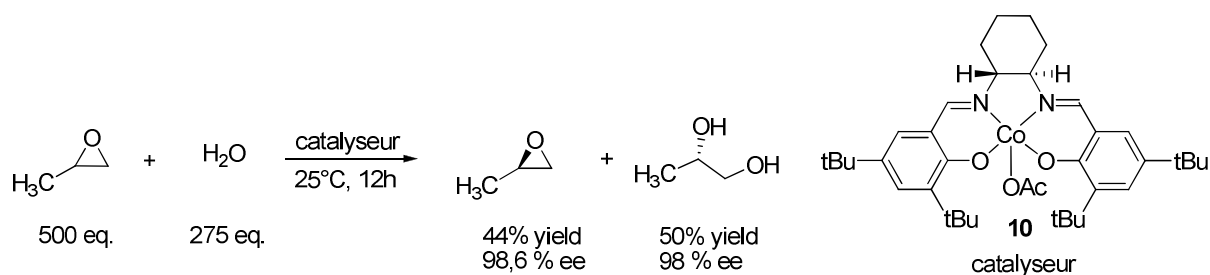
72 Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803.

73 (a) Katsuki, T. *Synlett* **2003**, 281-297. (b) Katsuki, T. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 437-444. (c) Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N. *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *6*, 123-152. (d) Baleizao, C.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987-4043. (e) Matsumoto, K.; Saito, B.; Katsuki, T. *Chem. Commun.* **2007**, 3619-3627.

74 Avec les complexes de type Salen : (a) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803. (b) Chang, S.; Galvin, J. M.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6937-6938.

d'exemple, le groupe de Jacobsen a montré qu'il était possible d'ouvrir des époxydes terminaux avec de l'eau et un catalyseur au cobalt : le complexe SalcenCo(III)(OAc) (**10**).⁷⁶ Ce complexe a obtenu une sélectivité excellente et un très bon rendement. Le catalyseur a pu être recyclé à la fin de la réaction sans perdre ni de sa sélectivité, ni de sa productivité (Figure 33).

Figure 33 : Ouverture énantiosélective d'époxydes terminaux⁷⁶



Par la suite ces dérivés ont montré qu'ils étaient actifs pour la synthèse de polycarbonates et de polyesters avec de hautes régio-régiosélectivité ou stéréo-sélectivité.⁴⁶

Synthèse de polycarbonates par copolymérisation CO₂/époxydes

Inoue a décrit pour la première fois la copolymérisation CO₂/époxydes avec un catalyseur monosite de type chlorure de tetraphénylporphyrine aluminium (tppAlCl) et un sel organique quaternaire comme co-catalyseur en 1986.⁷⁷ Le polymère obtenu est le poly(propylène carbonate) (PPC). Le complexe d'aluminium montre une activité très faible pour la synthèse de PPC de petites masses mais une polydispersité étroite. Par la suite, Kruper et Dellar ont reporté l'utilisation du dérivé (tpp)CrCl avec de la DMAP pour la copolymérisation CO₂/oxyde de propylène avec une activité plus

75 Avec des complexes de porphyrines : (a) Groves, J. T.; Quinn, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5790-5792. (b) Groves, J. T.; Myers, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5791-5796. Pour une revue : Che, C.-M.; Huang, J.-S.; *Chem. Commun.* **2009**, 3496-4015.

76 Tokunaga, M.; Larrow, J.; Kabiuchi, F. Jacobsen, E. *Science*, **1997**, *277*, 936-938.

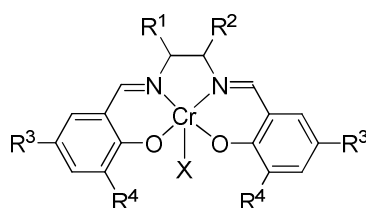
77 Aida, T.; Ishikawa, M.; Inoue, S. *Macromolecules*, **1986**, *19*, 8-13.

élevée (TOF de 158 h⁻¹).⁷⁸ Tout comme les complexes de porphyrines, les complexes de type SalcenMX ont par la suite été étudiés dans la copolymérisation CO₂/époxydes.

1. Complexes de chrome

Le complexe SalcenCrCl **1** a montré l'activité la plus significative en ouverture d'époxydes.⁷⁹ La copolymérisation CO₂/oxyde de cyclohexène avec le dérivé **1** a d'abord été reportée avec un co-catalyseur : *N*-methylimidazole (*N*-Melm).⁸⁰ Le poly(cyclohexène carbonate) obtenu est alors atactique.⁸¹ Le groupe de Darensbourg s'est particulièrement intéressé aux aspects mécanistiques de cette copolymérisation. L'influence du ligand a été décrite comme suit : lorsque R¹ et R² sont encombrés stériquement, l'activité diminue alors que s'il s'agit de R³ et R⁴, l'activité augmente (Figure 34).⁸²

Figure 34 : Architecture du ligand Salen et influence en copolymérisation CO₂/époxydes⁸²



Par la suite, une étude complète des facteurs mis en jeu dans la réactivité a été reportée.⁸³ Enfin, différents co-catalyseurs de type base de Lewis ont été testés : phosphines, *N*-Melm, DMAP et PPNCl. Le PPNCl est le co-catalyseur permettant le plus grand gain d'activité car il est vraisemblablement le plus hydrophobe, le plus facile à purifier et à conserver sec.⁸² Ainsi, différents PPNX ont été testés avec X = Cl, I, OAc, N₃, Br, HCO₃. Le PPNN₃ permet d'obtenir la meilleure réactivité (Figure 35).⁸⁴

78 Kruper, W. J.; Dellar, D. V. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 725-727.

79 Jacobsen, E. N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431.

80 Darensbourg, D. J.; Yarbrough, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335-6342.

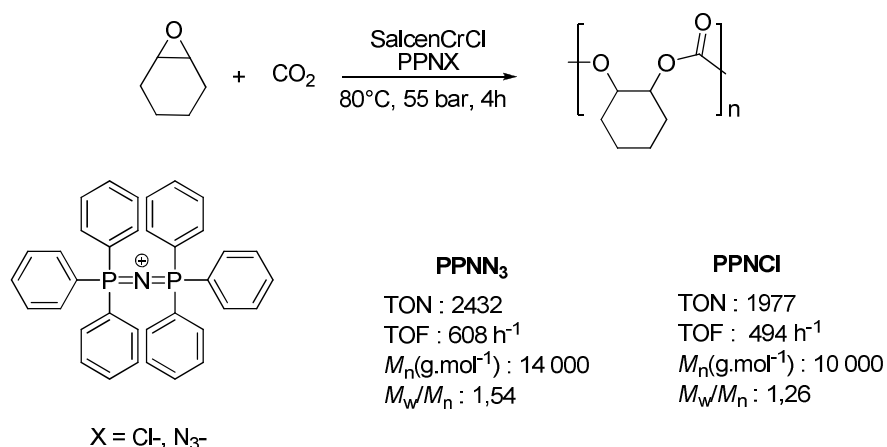
81 Nakano, K.; Nozaki, K.; Hiyama, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6325-6332.

82 Darensbourg, D. J.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410.

83 Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. M.; Rodgers, J. L.; Fang, C. C.; Billodeaux, D. R.; Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6024-6034.

84 Darensbourg, D. J.; Yarbrough, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335-6342.

Figure 35 : Synthèse du poly(cyclohexène carbonate) avec le SalcenCr(III)⁸⁴

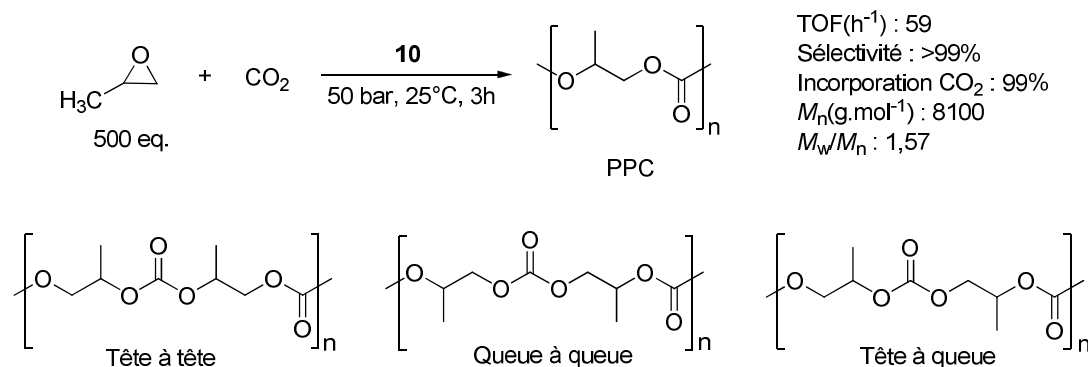


2. Complexes de cobalt

L'inconvénient des complexes de type SalenCrX et Zn(BDI) est la proportion non négligeable de propylène carbonate (PC) formé pendant la copolymérisation.⁸⁵ Le groupe de Coates a utilisé le catalyseur de Jacobsen **10** pour la copolymérisation CO₂/oxyde de propylène (Figure 36). Les conditions sont douces et la sélectivité est excellente avec 99% de liaisons carbonate et aucune trace de propylène carbonate. Plusieurs régio-sélectivités sont possibles avec l'oxyde de propylène (*vide infra*) : tête à tête, tête à queue, queue à queue (Figure 36). La régio-sélectivité obtenue à partir de l'oxyde de propylène (S) est à 93% tête à queue.⁸⁵

⁸⁵ Qin, Z.; Thomas, C. M.; Lee, S.; Coates, G. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5484-5487.

Figure 36 : Copolymérisation CO₂/oxyde de propylène avec le catalyseur de Jacobsen⁸⁵



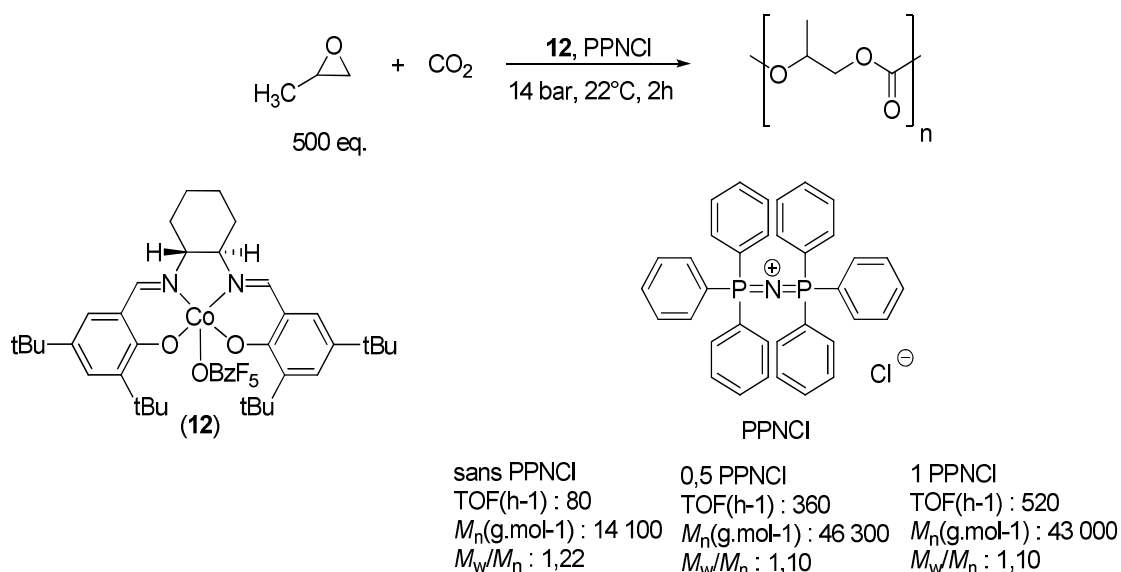
Dans un deuxième temps, le groupe de Lu⁸⁶ et le groupe de Coates ont montré que l'on pouvait encore augmenter l'activité du catalyseur en ajoutant un co-catalyseur, comme le Bu₄NCl ou le PPNCl.⁶³ Darensbourg a également observé que l'augmentation de la concentration en PPNCl augmente la réactivité et le contrôle de l'espèce catalytique (Figure 37).⁸⁷

Coates a reporté l'influence du ligand axial du SalcenCoX sur l'activité du catalyseur. L'activité augmente avec X = I < Cl < OAc = OBzF₅ < Br.⁶³ Par exemple, le SalcenCoBr (**11**) atteint un TOF de 90h⁻¹ contre 33h⁻¹ pour son homologue SalcenCoI **5**. La vitesse à laquelle le groupement amorceur est délivré semble dépendre de l'acidité de Lewis du métal et de la nucléophilie du ligand. Une influence sur la réactivité a également été observée en faisant varier la nature de l'anion ou du cation du co-catalyseur.⁶³ En remplaçant le cation PPN⁺ par *n*-Bu₄N⁺, la réactivité a diminué fortement. Par contre, en remplaçant l'anion chlorure par le benzoate, la différence de réactivité n'a pas été remarquable. L'anion BPh₄⁻, quant à lui, a fait perdre toute réactivité.

86 Lu, X. B.; Wang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3574-3577.

87 Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14026-14038.

Figure 37 : Influence du co-catalyseur dans la copolymérisation CO₂/oxyde de propylène⁸⁷

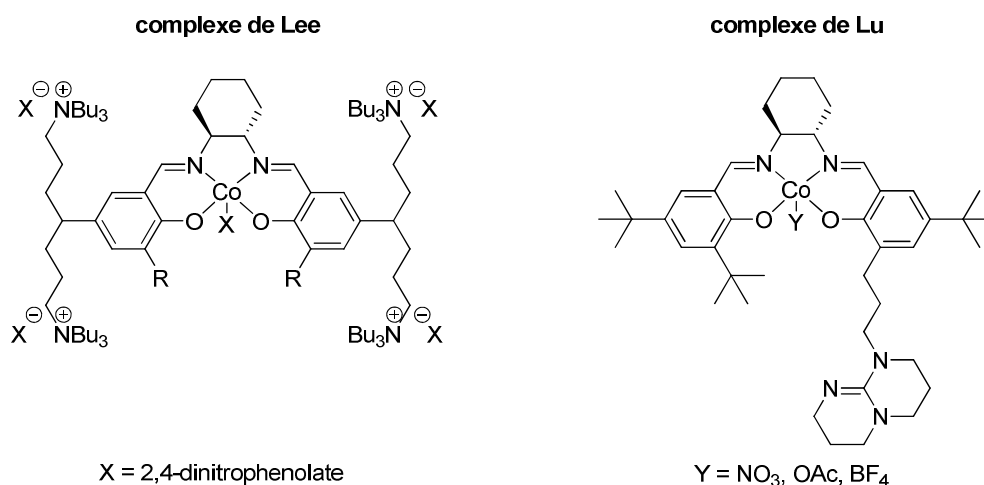


L'inconvénient du SalcenCo(III) est qu'il se dégrade avec l'élévation de la température.⁸⁸ Cette particularité le rend inexploitable pour ouvrir des époxydes moins réactifs comme par exemple l'oxyde de limonène. Néanmoins, certaines variantes du SalcenCo(III) avec des bras ammoniums ou avec une base organique encombrée comme le 1,5,7-triabcyclo[4,4,0] dec-5-ène (TBD) ont montré une stabilité thermique étonnante (Figure 38).^{88,89} De plus, le co-catalyseur étant intégré dans le ligand, l'activité du système en est améliorée.

88 Ren, W-M.; Liu, Z-W.; Wen, Y-Q.; Zhang, R.; Lu, X-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11509-11518.

89 S, S.; Min, J. K.; Seong, J. E.; Na, S. J.; Lee, B. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7306-7309.

Figure 38 : Complexes de cobalt avec bras ammonium ou TBD^{88,89}



3. Complexes d'aluminium

Les complexes Salen d'aluminium ont également été testés en copolymérisation CO₂/époxydes, mais ils ont montré une activité bien plus faible en copolymérisation que les complexes de chrome ou de cobalt.^{82,90} Certaines études ont reporté leur efficacité en présence de sels de tetra-butyl-ammonium dans la formation de carbonates cycliques avec des rendements excellents et 100% de sélectivité.⁹¹ Darensbourg a également étudié l'influence du ligand sur l'activité.⁹² Alors que la présence de groupements donneurs semble augmenter l'activité du complexe de chrome, c'est la présence de groupements électro-attracteurs qui augmente l'activité du complexe d'aluminium.

Synthèse de polyesters par copolymérisation anhydrides/époxydes

Les recherches sur des systèmes actifs en copolymérisations CO₂/époxydes ont montré des améliorations significatives depuis une dizaine d'années, alors que peu d'attention n'a été accordée à la copolymérisation anhydrides/époxydes. Les premiers couplages anhydrides/époxydes ont été développés dans les années 1960, mais les réactions secondaires comme l'homopolymérisation de

90 Sugimoto, H.; Ohtsuka, H.; Inoue, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4172-4186.

91 (a) Lu, X.-B.; He, R.; Bai, C.-Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *186*, 1-11. (b) Lu, X.-B.; Zhang, Y.-J.; Liang, B.; Li, X.; Wang, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *210*, 31-34. (c) Lu, X.-B.; Zhang, Y.-J.; Jin, K.; Luo, L.-M.; Wang, H. *J. Catal* **2004**, *227*, 537-541.

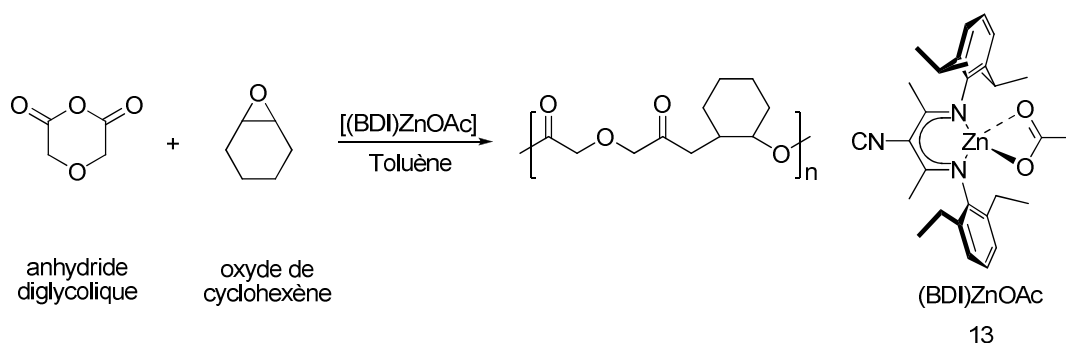
92 Darensbourg, D. J.; Billodeaux, D. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1433-1442.

l'époxyde et les faibles masses expérimentales obtenues n'ont pas amélioré leur popularité.⁹³ Les travaux d'Inoue avec des complexes aluminium porphyrines et de Maeda ont pourtant été prometteurs dans ce domaine.^{68,69,94}

1. Complexes Zn(BDI)

Il a fallu attendre les recherches de Coates sur des complexes alcoolates de zinc pour observer un meilleur contrôle de la copolymérisation. Après avoir montré son efficacité dans la copolymérisation CO₂/époxyde,⁹⁵ puis dans l'ouverture de lactones et du lactide,⁹⁶ le complexe zinc β-diiminato (BDI) (**13**) a notamment montré son efficacité dans la copolymérisation alternée d'époxydes et d'anhydrides cycliques (Figure 39).⁶⁶

Figure 39 : Copolymérisation alternée de l'anhydride diglycolique et de l'oxyde de cyclohexène⁶⁶



De nouveaux polyesters aliphatiques ont été synthétisés comme le poly(cyclohexène succinate), le poly(cyclohexène diglycolate), le poly(limonène diglycolate) et le poly(propylène diglycolate) avec des réactivités intéressantes (TOF = 2-50).

93 (a) Fischer, R. F. *J. Polym. Sci.* **1960**, *44*, 155-172. (b) Tsuruta, T.; Matsuura, K.; Inoue, S. *Makromol. Chem.* **1964**, *75*, 211-214.

94 Aida, T.; Inoue, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1358-1364.

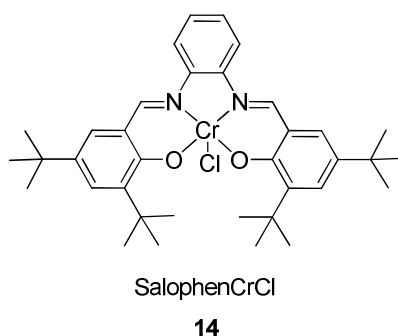
95 (a) Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018-11019. (b) Cheng, M.; Moore, D. R.; Reczek, J. J.; Chamberlain, B. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749. (c) Allen, S. D.; Moore, D. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284-14285. (d) Moore, D. R.; Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2599-2602. (e) Moore, D. R.; Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911-11924. (f) Byrne, C. M.; Allen, S. D.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11404-11405.

96 (a) Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583-11584. (b) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*

2. Complexes Salen et porphyrine

Par la suite, l'étude par Duchateau de la copolymérisation anhydride cyclique et oxyde de cyclohexène ainsi que la terpolymérisation avec du CO₂ avec des complexes porphyrines chrome(III) **8** et SalophenCrCl (**14**)⁸³ a montré que les complexes de porphyrines et les complexes de type Salen étaient actifs dans la copolymérisation alternée (Figure 40).⁹⁷

Figure 40 : Complexe SalophenCrCl⁸³



Néanmoins, les masses obtenues dans ces conditions avec l'anhydride succinique sont faibles (< 1600 g/mol) et éloignées des masses théoriques. La masse la plus élevée n'excède pas 20 000 g/mol et concerne la terpolymérisation avec l'anhydride phtalique. De plus, le complexe le plus efficace **8**, même s'il est disponible commercialement, reste relativement coûteux (Figure 31).⁷¹

Duchateau a également testé différents complexes Salen et Salophen de chrome, de cobalt, et d'aluminium, les effets des co-catalyseurs et de la structure de l'anhydride cyclique sur la copolymérisation anhydride/oxyde de cyclohexène.⁹⁸ Il est ressorti de ces différentes études que le complexe SalophenCrCl est le plus actif pour la copolymérisation anhydrides/oxyde de cyclohexène. Le PPNCl est reporté comme le co-catalyseur permettant la meilleure réactivité en proportion équimolaire. Cependant, un excès de co-catalyseur a entraîné une diminution des masses obtenues

2001, 123, 3229-3238. (c) Rieth, L. R.; Moore, D. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15239- 15248.

⁹⁷ Huijser, S.; Nejad, E. H.; Sablong, R.; de Jong, C.; Koning, C. E.; Duchateau, R. *Macromolecules*, **2011**, 44, 1132-1139.

sans changement d'activité laissant supposer que le co-catalyseur peut jouer le rôle d'agent de transfert. Une variante avec l'oxyde de styrène et des complexes de porphyrines a également été effectuée.⁹⁹

Enfin, Coates a reporté la copolymérisation de l'anhydride maléique avec une variété d'époxydes catalysée par le SalcenCr(III) **1** pour obtenir des polyesters.¹⁰⁰ L'isomérisation de ces polyesters avec de la diéthylamine permet notamment d'obtenir pour la première fois du poly(propylène fumarate) avec une masse élevée et une polydispersité étroite.

2. Copolymérisation d'anhydrides et d'époxydes

Développer un système de catalyse tandem de polymérisation est une tâche difficile car le catalyseur de la copolymérisation doit être compatible avec le solvant, le substrat, les produits des possibles réactions secondaires tout en conservant son activité et sa sélectivité.²³ L'activité des complexes homoleptiques a d'abord été testée pour la copolymérisation anhydrides/époxydes, puisque ces complexes ont montré leur activité en cyclisation. Ensuite, l'activité de complexes hétéroleptiques actifs en copolymérisation CO₂/époxydes a été évaluée. Les époxydes que nous avons choisis d'utiliser sont préférentiellement issus de la biomasse : oxyde de propylène¹⁰¹, oxyde de limonène¹⁰² ou oxyde de pinène.⁸²

98 Nejad, E. H.; Van Melis, C. G. W.; Vermeer, T. J.; Koning, C. E.; Duchateau, R. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 1770-1776.

99 Nejad, E. H.; Paoniasari, A.; Koning, C. E.; Duchateau, R. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1308-1313.

100 DiCiccio, A. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10724-10727.

101 Yu, Z.; Xu, L.; Wei, Y.; Wang, Y.; He, Y.; Xia, Q.; Zhang, X.; Liu, Z. *Chem. Commun.* **2009**, 3934-3936.

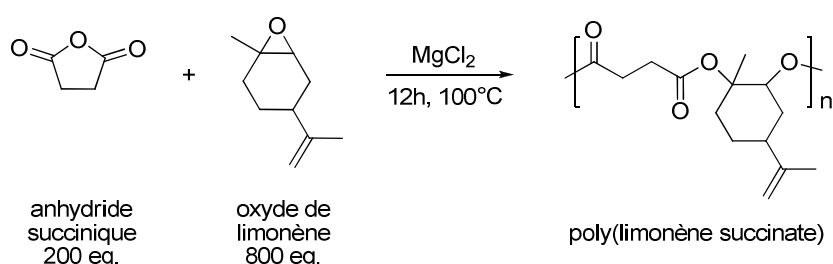
102 Demyttenaere, J. C. R.; Van Belleghem, K.; De Kimpe, N. *Phytochemistry*, **2001**, *57*, 199-208.

Copolymérisation avec des complexes homoleptiques

1. Essais de copolymérisation

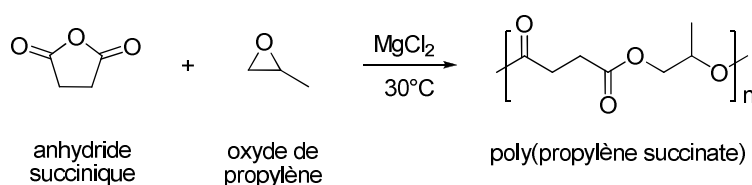
En raison de sa très bonne activité catalytique en cyclisation de diacides, le chlorure de magnésium a tout d'abord été testé en copolymérisation de l'anhydride succinique et de l'oxyde de limonène sans solvant (Figure 41).

Figure 41 : Copolymérisation anhydride succinique/oxyde de limonène avec $MgCl_2$



Cependant, après 12h de réaction à $100^\circ C$, aucune trace de polyester n'a été observée. Après deux jours à $120^\circ C$, toujours aucune conversion. Un époxyde plus réactif a alors été testé : l'oxyde de propylène. En présence de 100 eq. d'anhydride succinique et d'un excès d'oxyde de propylène (1350 eq.), le chlorure de magnésium n'a pas montré d'activité à $30^\circ C$ en copolymérisation après 48h (Figure 42).

Figure 42 : Copolymérisation anhydride succinique/oxyde de propylène avec $MgCl_2$

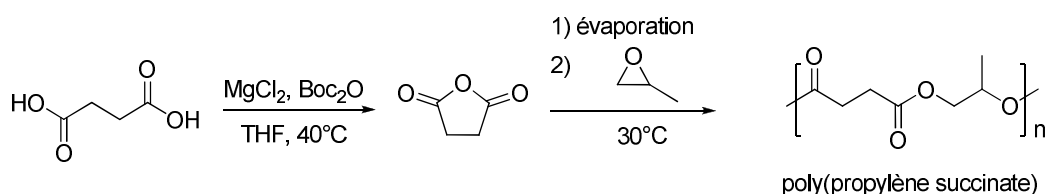


D'autres complexes ont été testés comme le fer triflimidate ($Fe(NTf_2)_2$) en présence d'un ou deux équivalents d'isopropanol, $FeCl_3$ ou $Mg(OAc)_2$ sans toutefois observer de conversion.

2. Essais de synthèse tandem

Même si MgCl_2 n'a pas montré d'activité en copolymérisation seule, la synthèse tandem a néanmoins été testée (Figure 43).

Figure 43 : Synthèse tandem du poly(propylène succinate) avec MgCl_2



A titre d'exemple, la cyclisation de 50 équivalents d'acide succinique a été effectuée en présence de chlorure de magnésium et de 50 équivalents de Boc_2O . Après 3h30 de réaction et conversion totale, le milieu réactionnel est évaporé. L'oxyde de propylène est ajouté en excès (1350 équivalents) et le milieu réactionnel est agité à 30°C . Au bout de 46h de réaction, aucune trace de polyester n'est observée.

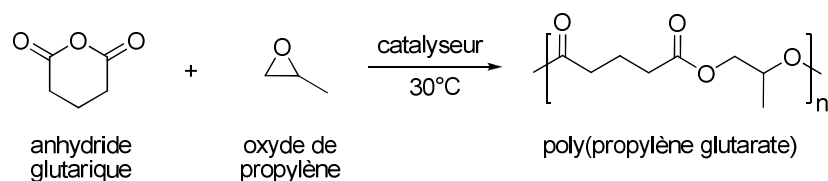
Dans ces conditions modérées, tous les complexes homoleptiques ont montré une activité quasi nulle en copolymérisation anhydrides/époxydes alors qu'ils montrent une activité catalytique intéressante en cyclisation. Nous nous sommes donc tourné vers les complexes hétéroleptiques pour l'étape de copolymérisation.

Copolymérisation avec des complexes hétéroleptiques

1. Premiers essais de copolymérisation

Dans un premier temps, différents complexes Salcen ont été testés en copolymérisation seule anhydride glutarique/oxyde de propylène (Figure 44).

Figure 44 : Copolymérisation anhydride glutarique/oxyde de propylène



La réaction a été effectuée à 30°C, sans solvant et avec un excès d'époxyde pour 100 équivalents d'anhydride glutarique (Tableau 9). Sans co-catalyseur la réactivité du SalcenCol **5** et du SalcenCrCl **1** est faible (entrées 1 et 2). En présence d'un équivalent de PPNCl, les complexes SalcenCrCl **1** et SalcenCol **5** se sont révélés être les plus actifs (entrée 3 et 7). Les complexes d'aluminium, de manganèse et de cobalt (II) ont montré quant à eux une activité plus faible (entrées 4, 5 et 6).

Tableau 9 : Copolymérisations préliminaires avec différents complexes Salen^a

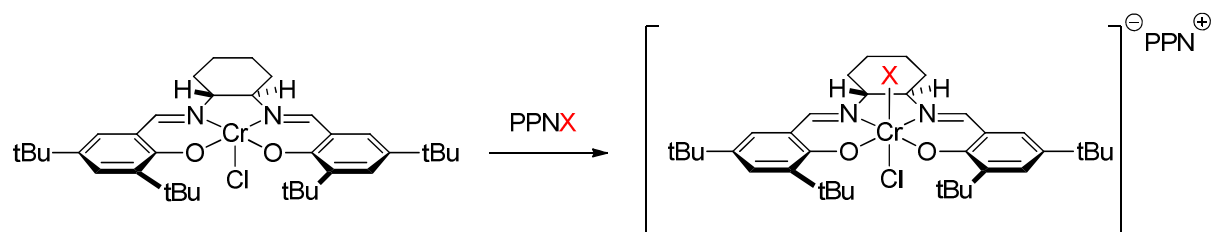
Entrée	Catalyseur	A	E	[PPNCl]/ [cat]	Temps (h)	Conv. (%)	M_n^{calc}	$M_n^{\text{exp b}}$	M_w/M_n^b	TOF
1	5	GA	OP	-	24	7	nd	nd	nd	nd
2	1	GA	OP	-	66	17	nd	nd	nd	nd
3	1	GA	OP	1	6,5	68	5848	4490	1,64	10,4
4	2	GA	OP	1	24	41	3526	2490	1,16	3,7
5	4	GA	OP	1	24	9	774	nd	nd	0,3
6	3	GA	OP	1	6,5	10	860	nd	nd	1,5
7	5	GA	OP	1	6,5	59	5074	2300	1,16	9

^a Conditions : 0,01 mmol de catalyseur, 1 mmol d'anhydride glutarique, 13,5 mmol d'oxyde de propylène à 30°C sans solvant. ^b Déterminé par CES dans le THF. nd = non déterminé

2. Choix du co-catalyseur

Le chlore n'est théoriquement pas un bon groupement amorceur. Le groupe de Darenbourg a montré qu'en présence d'un co-catalyseur de type PPNX, une nouvelle espèce anionique se formait (Figure 45).

Figure 45 : Espèce chromate formée en présence de PPNCI⁸⁷



Nous avons donc exploré l'efficacité de différents dérivés PPNX (PPNOAc,¹⁰³ PPNN₃,⁸⁷ PPNOBzF₅⁶³) avec le complexe de chrome(III) **1** (Tableau 10). En présence de DMAP et de Bu₄NBr, l'activité catalytique est améliorée mais le contrôle de la polymérisation reste modeste (entrées 1 et 2).

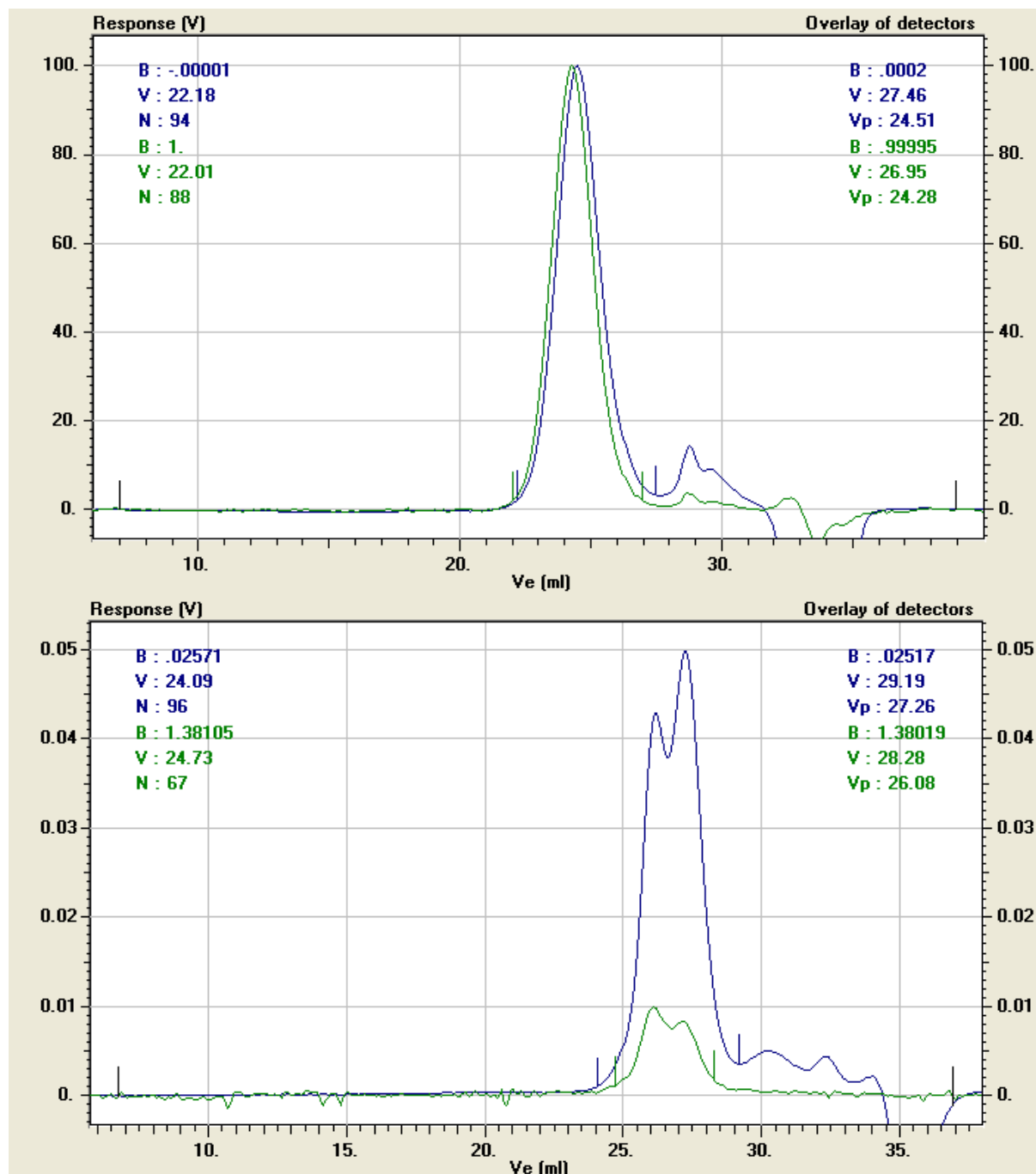
Tableau 10 : Copolymérisations préliminaires avec le Salen Cr(III) et différents co-catalyseurs

Entrée	A	E	Co-cat.	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc}	$M_n^{\text{exp c}}$	M_w/M_n^c	TOF
1	GA	OP	1 DMAP	6,5	38	3268	1890	1,15	6
2	GA	OP	1Bu ₄ NBr	6,5	79	6930	6570 3180	1,0 1,03	12
3	GA	OP	1 PPNCI	6,5	68	5848	4490	1,64	10
4	GA	OP	1 PPNN ₃	6,5	100	8600	7940 1210	1,03 1,01	15
5	GA	OP	1 PPNOAc	6,5	53	4600	5760 2650	1,01 1,03	8
6	GA	OP	1 PPNOBzF ₅	6,5	86	7470	3520	1,48	13
7	GA	PO	2 PPNOBzF ₅	4,5	50	4430	2360	1,5	11

^a Conditions : 0,01 mmol de catalyseur, 1 mmol d'anhydride glutarique, 13,5 mmol d'oxyde de propylène à 30°C sans solvant. ^b Déterminé par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF. nd = non déterminé

103 Kozitsyna, N.Y.; Bukharkina, A.A.; Martens, M.N.; Vargaftik, M.N.; Moiseev, I.I. *J. Org. Chem.*, **2001**, 636, 69-75

Figure 46 : Spectres de chromatographie par exclusion stérique détection RID et UV : entrée 3 (au-dessus) et entrée 2 (en-dessous)

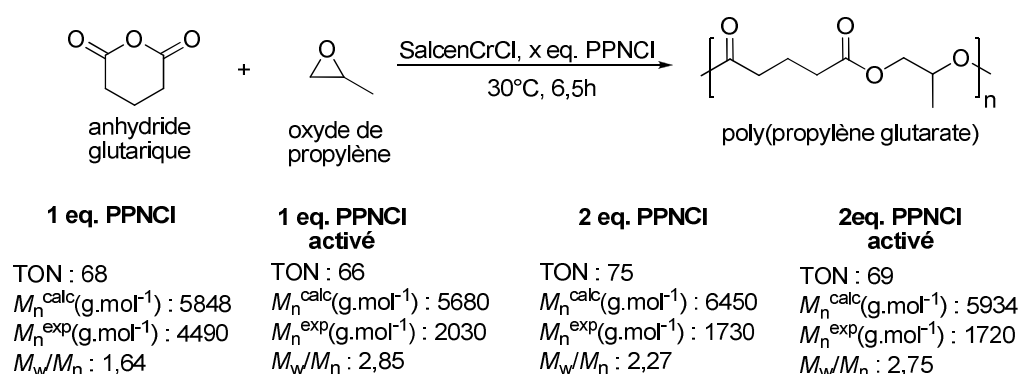


Avec 2 équivalents de PPNOBzF₅ et avec un équivalent de PPNCI (entrées 3 et 7), la chromatographie par exclusion stérique (CES) a montré une répartition monomodale mais une polydispersité assez élevée (Figure 46). L'activité la plus intéressante est obtenue avec 1 eq. de PPNN₃ (entrée 4), cependant ce co-catalyseur ne permettent pas un bon contrôle de la

copolymérisation, puisque une répartition bimodale est observée (Tableau 10). Le meilleur contrôle est finalement obtenu avec un équivalent de PPNCI (entrée 3). Les répartitions bimodales suggèrent que plusieurs chaînes sont amorcées par des espèces catalytiques aux activités différentes (entrées 4 et 5). Ce résultat montre qu'une nouvelle espèce chromate dérivée du complexe SalcenCrCl **1** et du sel d'iminium est formée.⁶⁵

Pour mieux comprendre la raison de cette distribution, différentes proportions de co-catalyseur ont été testées. Nous avons également envisagé des copolymérisations après formation préalable du pré-catalyseur supposé par réaction à 50°C du catalyseur et du co-catalyseur pendant une nuit (Figure 47). L'augmentation de la quantité de co-catalyseur semble avoir peu d'influence sur l'activité du complexe **1**, puisqu'en présence de 2 eq. de PPNCI, le nombre d'équivalents convertis (TON) est de 75 pour 68 avec 1 eq. de PPNCI. Cependant, le contrôle de la polymérisation n'est pas satisfaisant. Enfin, quelque soit l'anhydride utilisé, le meilleur contrôle a été obtenu avec un équivalent de PPNCI et sans préparation préalable.

Figure 47 : Copolymérisation avec différentes proportions de co-catalyseurs^a

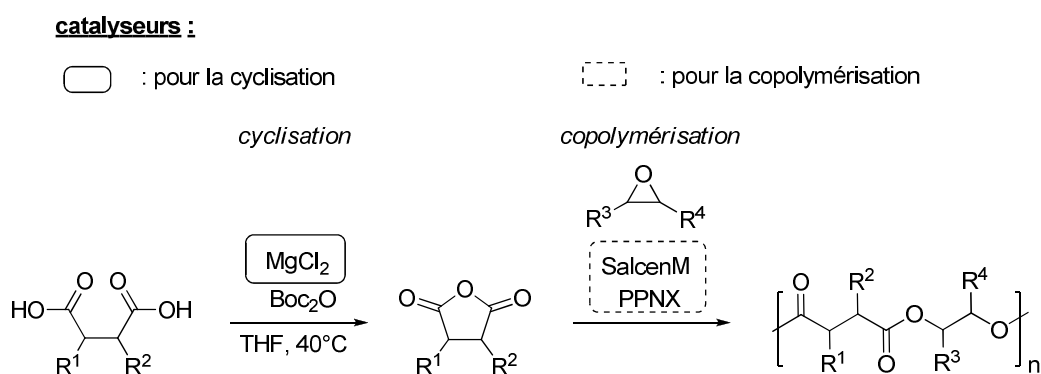


^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenCrCl, 1 mmol d'anhydride glutarique et 13,5 mmol d'oxyde de propylène à 30°C.

3. Synthèse tandem orthogonale de polyesters alternés

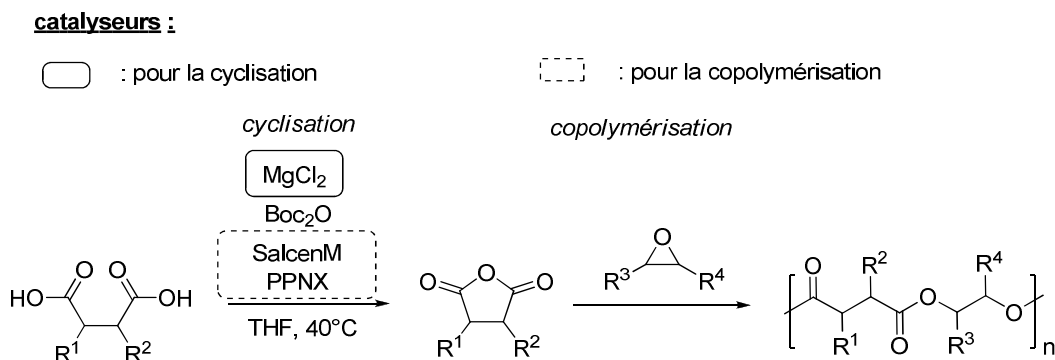
Les résultats prometteurs du chlorure de magnésium pour la cyclisation et des complexes de type Salcen pour la copolymérisation nous ont permis d'envisager une synthèse tandem utilisant deux catalyseurs différents (Figure 1). $MgCl_2$ est utilisé pour la cyclisation et les catalyseurs de type Salcen avec leur co-catalyseur pour la copolymérisation. Si le complexe Salcen et son co-catalyseur sont introduits après l'étape de cyclisation, il s'agit d'une synthèse one-pot (Figure 48).

Figure 48 : Synthèse one-pot



Puisque les complexes de type Salcen sont peu actifs pour la cyclisation avec du Boc_2O , nous avons choisi d'introduire les deux catalyseurs au début de la cyclisation. Il s'agit alors d'une synthèse de type tandem orthogonale (Figure 49).

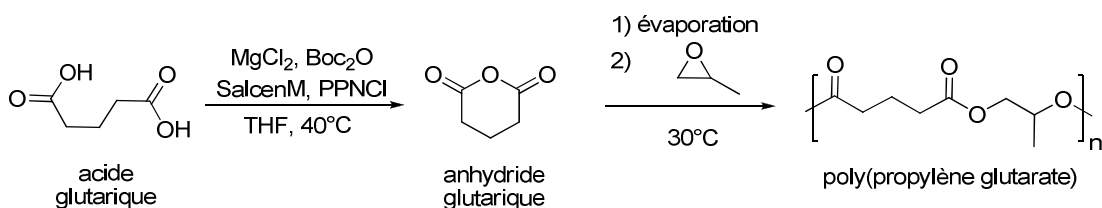
Figure 49 : Synthèse tandem orthogonale



Essais de synthèse tandem orthogonale

Dans un premier temps, les activités catalytiques de différents catalyseurs pour la synthèse du poly(propylène glutarate) ont été comparées (Tableau 11).

Tableau 11 : Synthèse tandem orthogonale avec l'oxyde de propylène^a



Entrée	Catalyseur	Co-cat	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc}	$M_n^{exp\ c}$	M_w/M_n^c	TOF
1	1	1 PPNCI	6,5	83	7138	2300	1,39	13
2	2	1 PPNCI	30	18	1548	nd	nd	0,6
3	3	1 PPNCI	30	13	1118	nd	nd	0,5

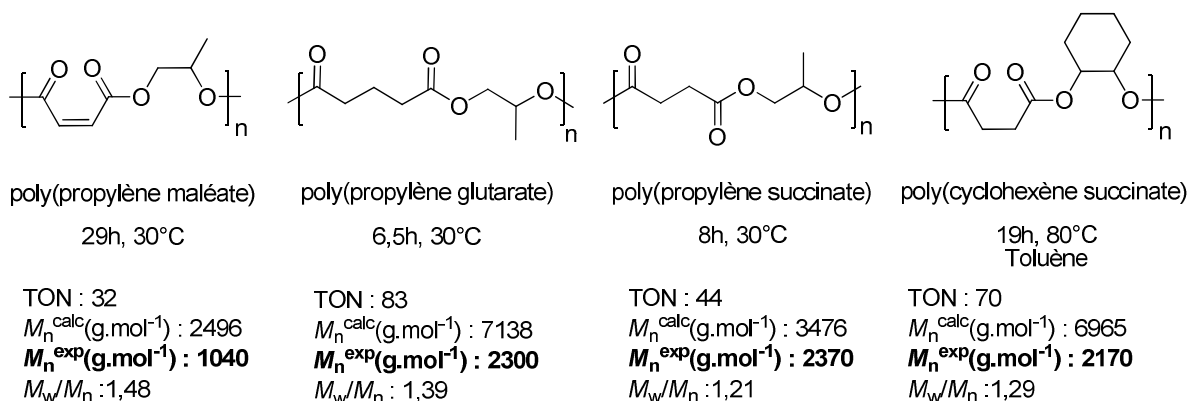
^a Conditions : 0,01 mmol de $MgCl_2$, 0,01 mmol de SalcenM, 0,01 mmol de PPNCI, 1 mmol de Boc_2O , 1 mmol d'acide glutarique à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation avec 13,5 mmol d'oxyde de propylène à 30°C. ^b Déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminé par CES dans le THF.

Excepté l'époxyde, tous les réactifs (diacide, THF, Boc_2O , complexe Salcen, PPNCI et $MgCl_2$) sont introduits au début de la réaction et le milieu réactionnel est agité à 40°C pendant 5h pour obtenir

une conversion quantitative en anhydride. Le milieu réactionnel est ensuite évaporé, séché une nuit sous vide et l'époxyde est finalement ajouté. Avec le SalcenCrCl **1**, l'activité obtenue en synthèse tandem est similaire à celle obtenue pour une copolymérisation seule (6,5h, 68% de conversion) mais la masse obtenue est plus faible (entrée 1). Par contre les dérivés SalcenAlCl **2** et SalcenCo(II) **3** montrent une activité catalytique très faible (entrées 2 et 3).

Différents diacides ont été testés par synthèse orthogonale avec le système SalcenCrCl/MgCl₂/PPNCl (Figure 50). On remarque que les masses obtenues sont plus faibles que les masses théoriques et que les polydispersités sont assez élevées.

Figure 50 : Différents polyesters synthétisés avec le SalcenCrCl et MgCl₂^a



^a Conditions : 0,01 mmol de MgCl₂, 0,01 mmol de SalcenCrCl, 0,01 mmol de PPNCl, 1 mmol de Boc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation avec 13,5 mmol d'oxyde de propylène à 30°C ou dans le toluène avec [anhydride]=1,25 mol/L et [anhydride] = [époxyde] avec l'oxyde de cyclohexène. Masses déterminées par CES dans le THF.

Conclusion sur la synthèse orthogonale

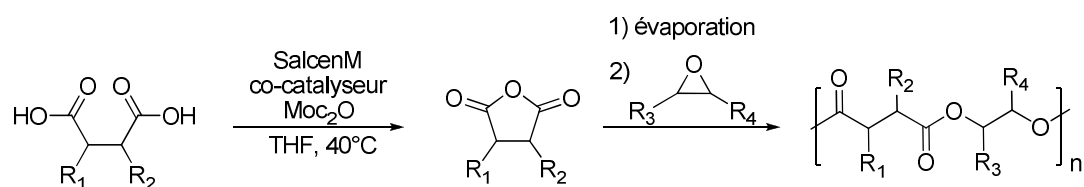
La synthèse de polyesters par synthèse tandem orthogonale n'a pas permis d'obtenir un bon contrôle de la copolymérisation avec notamment des masses obtenues plus faibles que les masses théoriques.

4. Synthèse auto-tandem de polyesters alternés

Etude de l'activité

Pour améliorer le contrôle de la copolymérisation lors de la procédure tandem, nous nous sommes intéressés à la synthèse auto-tandem (Figure 51). Dans cette synthèse, un même catalyseur intervient pour chaque étape élémentaire.

Figure 51 : Synthèse auto-tandem de polyesters alternés avec les complexes SalcenM



1. Premiers résultats de synthèse auto-tandem avec l'oxyde de propylène et différents anhydrides

Le complexe SalcenCrCl **1** a montré la meilleure activité en copolymérisation seule de l'anhydride glutarique et de l'oxyde de propylène (Tableau 9 page 66). De plus, l'utilisation du diméthylcarbonate à la place du carbonate de di-*tert*-butyl rend la cyclisation de nombreux diacides possible avec le complexe **1**. Nous avons donc testé l'activité de ce complexe en synthèse auto-tandem de polyesters alternés avec l'oxyde de propylène (Tableau 12).

Dans une première étape, le diacide a été cyclisé en présence de Moc_2O , à $40^\circ C$ dans le THF. Ensuite, tous les produits volatiles ont été éliminés sous vide. L'oxyde de propylène a ensuite été ajouté en excès et la copolymérisation effectuée à $30^\circ C$. Sans PPNCI, l'activité du complexe **1** pour la copolymérisation de l'anhydride camphorique (CA) est nulle (entrée 1). En présence d'un équivalent de PPNCI et après 24h de copolymérisation, la conversion en copolymère est totale et la masse expérimentale est proche de la masse théorique (entrée 2). Différents polyesters ont ainsi été

synthétisés à partir de l'oxyde de propylène et des différents anhydrides cyclisés avec de bonnes conversions : anhydrides camphorique, succinique (SA), méthylsuccinique (MeSA), glutarique (GA), pimélique (PA) et itaconique (IA) (entrées 2 à 7). Les masses expérimentales et les polydispersités montrent un bon contrôle de la copolymérisation.

Tableau 12: Synthèse auto-tandem avec le SalcenCrCl et l'oxyde de propylène^a

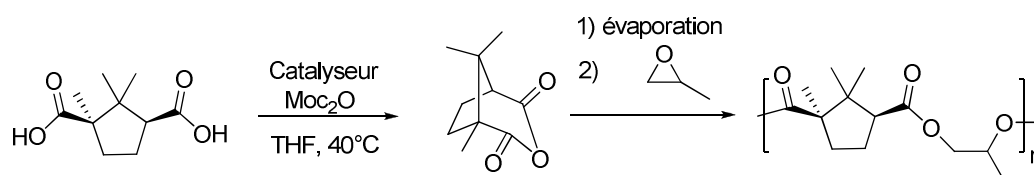
Entrée	A	[PPNCl]/[cat.]	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w / M_n^c
1	CA ^d	-	24	<5	nd ^e	nd ^e	nd ^e
2	CA ^d	1	24	100	12000	16870	1,26
3	SA	1	7,5	82	6478	5070	1,10
4	MeSA	1	6	71	6106	3846	1,35
5	GA	1	6	70	6020	3710	1,03
6	PA	1.5	7,5	76	7600	5190	1,32
7	IA	1	8	99	8415	4450	1,1

^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenCrCl, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 13,5 mmol d'oxyde de propylène à 30°C ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminée par CES dans le THF ^d Copolymérisation effectuée avec 1500 équivalents d'oxyde de propylène ^e non déterminé

2. Les différents métaux en tandem

La synthèse du poly(propylène camphorate) a servi de synthèse modèle pour optimiser les conditions tandem (Figure 52). Dans un premier temps, nous avons comparé les réactivités des différents complexes en présence d'un équivalent de PPNCl (Tableau 13).

Figure 52 : Synthèse tandem du poly(propylène camphorate)



En présence d'un équivalent de PPNCl, les complexes de chrome(III) **1**, d'aluminium(III) **2** et de cobalt (II) **3** ont montré une activité similaire (entrées 1-3). Seul le complexe de manganèse (III) **4** s'est avéré moins actif mais a montré un bon contrôle de la copolymérisation (entrée 4).

Tableau 13 : Réactivité des complexes SalcenM pour la synthèse tandem du poly(propylène camphorate)^a

Entrée	Catalyseur	Cocat.	Temps (h)	Conv. ^b (%)	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c	TOF
1	1	1 PPNCl	24	100	12000	16870	1,26	4,1
2	2	1 PPNCl	20	68	8160	9480	1,2	3,4
3	3	1 PPNCl	6,5	33	3960	5700	1,11	5
4	4	1 PPNCl	20	17	2040	4290	1,06	1

^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenMCl, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 15 mmol d'oxyde de propylène à 30°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminée par CES dans le THF.

Coates a montré que le groupement amorceur sur le métal pouvait avoir une influence sur l'activité et le contrôle de la copolymérisation.⁶³ En faisant varier le groupement sur le complexe SalcenCo(II) **3** par simple oxydation à partir de l'acide carboxylique ou par oxydation avec du diiode, nous avons également observé une influence sur l'activité du catalyseur (Tableau 14).⁶⁴ Le complexe SalcenCo(III) **5** est étonnamment inactif (entrée 2) alors que le complexe **3** est aussi actif que le dérivé benzoate **12** (entrées 1 et 4).

Tableau 14 : Réactivité des complexes de cobalt pour la synthèse tandem du poly(propylène camphorate)^a

Entrée	Catalyseur	Cocat.	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c	TOF
1	3	PPNCl	6,5	33	3960	5700	1,11	5
2	5	PPNCl	21	<1	nd	nd	nd	0
3	12	PPNCl	20	100	12000	12280	1,51	5
4	12	PPNOBzF ₅	20	100	12000	17710	1,47	5

^a Conditions : 0,01 mmol de catalyseur, 0,01 mmol de co-catalyseur, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 15 mmol d'oxyde de propylène à 30°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminée par CES dans le THF.

Pour la suite de notre étude, nous avons donc concentré nos efforts sur l'optimisation de la synthèse auto-tandem en utilisant préférentiellement les complexes **1** et **2**.

3. Choix du solvant

Différents solvants ont été évalués : toluène, tétrahydrofurane, sulfure de carbone, dichlorométhane, méthyltétrahydrofurane et acétonitrile (Tableau 15). L'oxyde de propylène en excès semble être un bon solvant, puisque l'activité et le contrôle de la copolymérisation sont satisfaisants (entrée 1). Certains solvants comme le toluène (entrée 2), l'acétonitrile (entrée 8), le dichlorométhane (entrée 3) ou le sulfure de carbone (entrée 4) ne permettent pas une bonne solubilité des monomères et/ou des espèces catalytiques mises en jeu et donc une bonne réactivité. Le THF et le MeTHF semblent être des solvants intéressants (entrées 5, 6 et 7). Les mêmes tests avec le complexe **2** ont été effectués et montrent la même tendance. En résumé, l'oxyde de propylène en excès semble être le solvant optimal.

Tableau 15 : Synthèse du poly(propylène camphorate) avec le SalcenCrCl et différents solvants^a

Entrée	Solvant	Volume solvant (ml)	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c	TOF (h ⁻¹)
1	OP	1	24	100	12000	16870	1,26	4,16
2	Toluène	0,8	48	polyéther	nd	nd	nd	nd
3	CH ₂ Cl ₂	0,8	59	8	nd	nd	nd	nd
4	CS ₂	1,6	59	0	nd	nd	nd	nd
5	THF	0,8	48	22	2640	3500	1,27	0,5
6	THF	0,4	22	60	7200	3650	1,29	2,7
7	MeTHF	0,8	41	37	4440	5320	1,32	0,9
8	CH ₃ CN	0,8	24	21	2520	12040 1600	1,14 1,07	0,8

^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenCrCl, 0,01 mmol de PPNCl, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 15 mmol d'oxyde de propylène à 30°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminée par CES dans le THF.

4. Influence du co-catalyseur

Différents co-catalyseurs ont été testés en présence du complexe **2** (Tableau 16). Cependant, avec un équivalent de PPNX (X différent de Cl), on observe des distributions bimodales (entrées 3, 4 et 5). Une fois l'anion formé, deux groupements amorceurs différents sont possibles. Nous émettons l'hypothèse que la différence de nucléophilie entre les groupements amorceurs entraîne la formation de deux chaînes en croissance et une différence de réactivité. Ceci est confirmé par l'ajout de 2 équivalents de PPNX qui permet l'obtention d'une distribution monomodale (entrée 6). Dans ce cas, les deux groupements amorceurs sont identiques. Nous avons observé la même tendance avec le complexe **1**.

Tableau 16 : Synthèse du poly(propylène camphorate) avec le SalcenAlCl et différents co-catalyseurs.^a

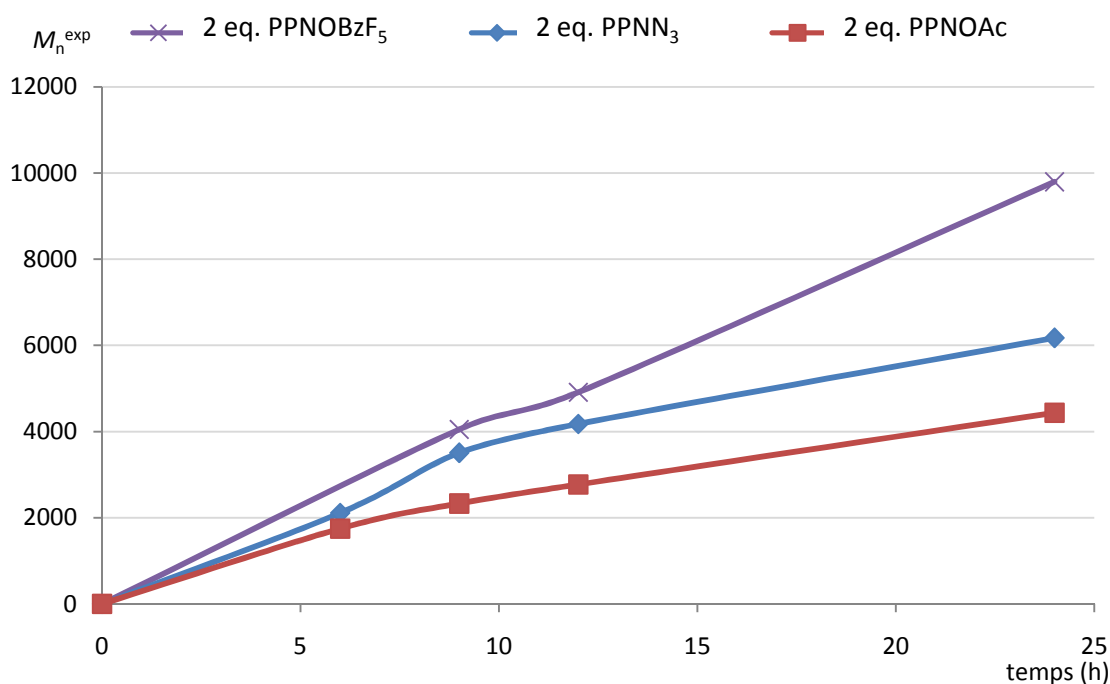
Entrée	Co-cat.	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w / M_n^c
1	/	44	0	/	/	/
2	1 PPNCI	20	68	8160	9480	1,2
3	1 PPNOAc	24	47	5580	2790 ^d	1,17
4	1 PPNN ₃	24	86	10290	3970 ^d	1,20
5	1 PPNOBzF ₅	24	44	5292	2670 ^d	1,21
6	2 PPNOBzF ₅	24	100	12000	10980	1,25

^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 15 mmol d'oxyde de propylène à 30°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminée par CES dans le THF. ^d Répartition bimodale : deux masses très proches de celle indiquée sont obtenues

Les masses obtenues en fonction du temps en présence de 2 équivalents de PPNX (Figure 53) ont été comparées. En accord avec des observations précédentes,¹⁰⁴ le groupement alcoolate OBzF₅ est le groupement amorceur le plus efficace et la productivité obtenue est meilleure en présence de 2 équivalents de PPNOBzF₅.

104 Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583-11584. b) Ma, H.; Okuda J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2665-2673. c) Amgoune, A., Thomas C. M.; Carpentier, J.-F. *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, *28*, 693-697.

Figure 53 : Masses obtenues en fonction du temps avec 2 eq. de co-catalyseurs^a



^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,02 mmol de co-catalyseur, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 15 mmol d'oxyde de propylène à 30°C. Masses expérimentales déterminées par CES dans le THF.

Différentes proportions de PPNCI ont été testées avec le complexe **2** (Figure 54). Sans PPNCI, l'activité est nulle. En introduisant 5 équivalents de PPNCI au lieu de 1 eq., l'activité est multipliée par 3 mais la masse obtenue s'éloigne de la masse théorique. L'utilisation de 2 eq. de PPNCI permet donc d'obtenir le meilleur compromis entre activité et contrôle de la copolymérisation.

Figure 54 : Masses obtenues en fonction du temps avec différentes proportions de co-catalyseurs^a



^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 15 mmol d'oxyde de propylène à 30°C. Masses expérimentales déterminées par CES dans le THF.

Utilisation de différents époxydes en copolymérisation

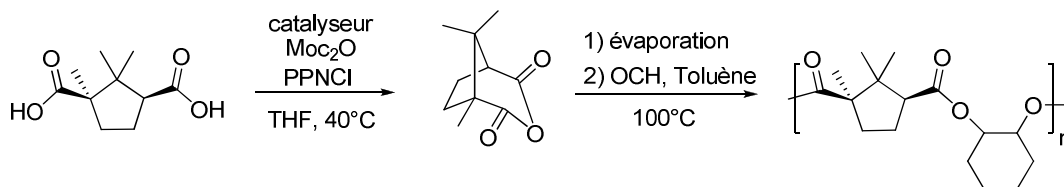
Après avoir étudié l'influence du catalyseur, du co-catalyseur et du solvant pour la copolymérisation de différents anhydrides avec l'oxyde de propylène, de nouveaux polyesters aliphatiques ont été synthétisés en faisant varier la nature de l'époxyde. Nous avons cherché à savoir si nos systèmes étaient également efficaces pour l'ouverture d'époxydes moins réactifs, tels que l'oxyde de cyclohexène, l'oxyde de limonène ou l'oxyde de pinène.

1. Oxyde de cyclohexène

Bien que n'étant pas issu de la biomasse, l'oxyde de cyclohexène (OCH) est un époxyde intéressant qui peut servir de réactif modèle pour l'oxyde de limonène (OL) ou l'oxyde de pinène (OPi) car il ne pose pas de problème de régio-sélectivité. La copolymérisation de ce monomère avec

l'anhydride camphorique a tout d'abord été effectuée par synthèse tandem dans différentes conditions (Tableau 17).

Tableau 17 : Synthèse auto-tandem du poly(cyclohexène camphorate)^a



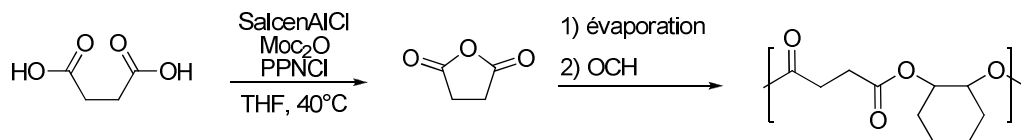
Entrée	Catalyseur	Cocat.	T (°C)	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c	TOF (h ⁻¹)
1	1	1 PPNCl	60	20	traces	nd	nd	nd	nd
2	3	1 PPNCl	60	20	7	nd	nd	nd	0,5
3	1	2 PPNCl	70	36	26	3640	5220	1,39	0,5
4	3	2 PPNCl	70	36	48	6720	6300	1,61	1,3
5	2	2 PPNCl	70	36	59	8260	8930	1,32	1,6
6	2	5 PPNCl	60	20	32	4480	4660	1,25	1,6
7	2	1 PPNCl	80	24	100	14000	8020	1,11	4

^a Conditions : 0,01 mmol de catalyseur, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide camphorique à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation, après évaporation du milieu réactionnel, avec 0,10 mL d'oxyde de cyclohexène et 0,8ml de toluène. ^b Déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF.

Après l'étape de cyclisation, en présence de 100 équivalents d'anhydride camphorique, à 60°C et avec 1 équivalent de PPNCl, dans le toluène, l'activité des complexes SalcenCrCl **1** et SalcenCo(II) **3** est très faible (entrées 1 et 2). En augmentant la température et en utilisant deux équivalents de PPNCl, l'activité augmente mais reste modeste (entrées 3 et 4). Le complexe d'aluminium **2** montre une activité étonnante et supérieure à celles des dérivés du chrome **1** et du cobalt **3** (entrée 5). Avec 5 équivalents de PPNCl, le contrôle est toujours bon (entrée 6). Enfin, à 80°C, on obtient une activité intéressante avec un seul équivalent de PPNCl (entrée 7).

La procédure auto-tandem a été testée pour la synthèse du poly(cyclohexène succinate) à partir de 100 équivalents d'acide succinique (Tableau 18).

Tableau 18 : Synthèse auto-tandem avec l'oxyde de cyclohexène et l'anhydride succinique^a



Entrée	Catalyseur	[E]/[A]	T (°C)	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c	TOF (h ⁻¹)
1	1	10	80	40	73	7263	1980	1,22	1,8
2	3	10	80	47	75	7463	1420	1,3	1,6
3	2	10	80	17	97	9650	3690	1,31	5,7
4	2	10	80	8	43	4280	1870	1,78	5,3
5	2	10	60	26	65	6470	1430	1,54	2,5
6 ^d	2	1	80	12	47	4680	1340	1,79	4
7 ^d	1	1	80	6	53	5270	1370	1,55	8,8
8 ^d	3	1	80	21	39	3880	3200	1,17	1,8

^a Conditions : 0,01 mmol de catalyseur, 0,01 mmol de PPnCl, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide succinique à 1 mol/L à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel. ^b Déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF. ^d Réactions effectuées dans 0,8 mL de toluène.

Dans un premier temps, nous avons évalué l'activité catalytique des différents catalyseurs en présence d'un équivalent de PPnCl, à 80°C, sans solvant et avec un excès d'époxyde. Le complexe d'aluminium **2** a montré une activité supérieure à celles des complexes de chrome **1** ou de cobalt(II) **3**, mais les masses obtenues sont éloignées des masses théoriques (entrées 1-3). Pour des conversions modérées, nous observons toujours des masses faibles (entrée 4). A une température plus faible de 60°C, nous observons toujours un mauvais contrôle de la polymérisation (entrée 5). Enfin, pour essayer d'éviter les réactions de transfert, nous avons testé la copolymérisation dans le

toluène, avec une quantité équimolaire d'époxyde et d'anhydride (entrées 6, 7 et 8). Dans ces conditions seul le complexe **3** présente un contrôle satisfaisant.

Nous avons cherché à connaître le(s) agent(s) de transfert potentiels qui pourraient influencer le contrôle de la copolymérisation pour la synthèse tandem du poly(cyclohexène succinate). L'hypothèse que certains agents de transfert sont issus de l'étape de cyclisation (traces d'ester et de méthanol) a été émise. Pour valider notre hypothèse, des tests de copolymérisation anhydride succinique/oxyde de cyclohexène sans cyclisation préalable ont été réalisés et nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux de la synthèse tandem (Tableau 19).

Tableau 19 : Polymérisation seule de l'anhydride succinique et de l'oxyde de cyclohexène^a

Entrée	Catalyseur	[E]/[A]	T (°C)	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c	TOF
1	1	10	80	8	88	8756	2310	1,24	11
2	3	10	80	21	74	7363	2830	1,37	3,5
3	2	10	80	8	50	4975	1410	1,22	6
4 ^d	2	1	80	12	90	8955	2110	1,33	7,5
5 ^d	1	1	80	6	68	6766	1950	1,16	11
6 ^d	3	1	80	21	30	2985	3600	1,18	1,5

^a Conditions : 0,01 mmol de catalyseur, 0,01 mmol de PPnCl, 1 mmol d'anhydride succinique. ^b Déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF. ^d Réactions effectuées dans 0,8 mL de toluène.

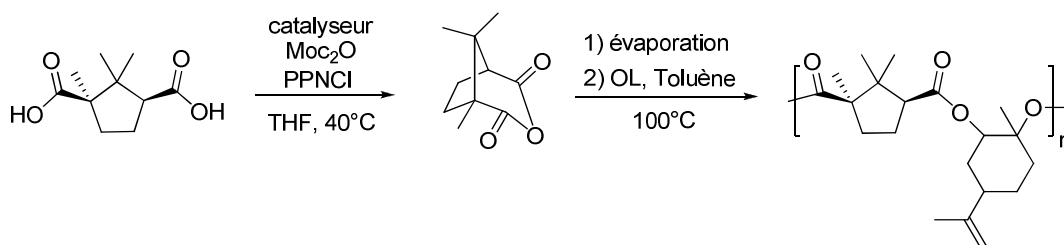
Sans cyclisation, et avec les complexes **1**, **2** et **3** en présence d'un excès d'époxyde, une activité supérieure est obtenue (entrées 1-3). Dans le toluène et avec une quantité équimolaire d'anhydride et d'époxydes, les activités obtenues sans cyclisation sont supérieures à celles de la synthèse tandem (entrées 4, 5 et 6). Une nouvelle fois, excepté pour le complexe **3**, le contrôle de la polymérisation reste insuffisant. L'étape de cyclisation n'est donc pas un facteur influençant le contrôle de la

copolymérisation. Les produits secondaires issus de l'étape de cyclisation ne semblent pas être le facteur limitant pour le contrôle de la réaction.

2. Oxyde de limonène

Les complexes Salcen ayant montré une activité intéressante pour la synthèse tandem du poly(cyclohexène camphorate), nous nous sommes ensuite intéressé à la synthèse tandem du poly(limonène camphorate) avec une quantité équimolaire d'anhydride camphorique et d'oxyde de limonène (Tableau 20).

Tableau 20 : Synthèse auto-tandem du poly(limonene camphorate) dans le toluène^a



Entrée	Catalyseur	Cocat.	T (°C)	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c	TOF (h ⁻¹)
1	1	1 PPNCl	100	46	12	2004	nd ^d	nd ^d	-
2	3	1 PPNCl	100	46	traces	-	nd ^d	nd ^d	-
3	2	1 PPNCl	100	29	14	2338	nd ^d	nd ^d	-
4	1	2 PPNCl	100	46	24	4008	6620 ^e	1,15	0,5
5	3	2 PPNCl	100	28	29	4843	8490	1,28	1
6	2	2 PPNCl	100	28	85	14195	9740	1,21	3
7	2	5 PPNCl	100	24	74	12358	10310	1,34	3

^a Conditions : 0,01 mmol de catalyseur, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide camphorique à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 0,16 mL d'oxyde de limonène et 0,8 mL de toluène à 100°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF. ^d non déterminé. ^e Répartition modale : deux masses très proches de celle indiquée sont obtenues.

Dans ces conditions et avec un équivalent de PPNCI, l'activité des complexes **1-3** est faible (entrées 1, 2 et 3). En augmentant la quantité de co-catalyseur jusqu'à deux équivalents, l'activité augmente pour les trois complexes (entrées 4, 5 et 6). Dans ces conditions, avec le complexe de chrome **1** (entrée 4), une répartition bimodale a été observée alors qu'avec le complexe d'aluminium **2**, jusqu'à 5 équivalents de PPNCI ont pu être ajoutés sans modification du contrôle de la copolymérisation (entrée 7).

Puisque le meilleur contrôle de copolymérisation a été obtenu avec le complexe SalcenAlCl **2**, nous avons cherché à optimiser les conditions réactionnelles avec ce système (Tableau 21). En augmentant la concentration en oxyde de limonène dans le milieu réactionnel, l'activité augmente (entrée 1 et 2). En utilisant 5 équivalents de PPNCI, et 1000 équivalents d'oxyde de limonène sans toluène, l'activité la plus élevée est obtenue (TOF = 35), mais les masses obtenues sont éloignées des masses théoriques (entrée 3). D'autre part, en doublant la quantité d'acide camphorique introduite, et quelque soit la concentration en époxyde, la masse obtenue est faible (entrées 4, 5, 6 et 7).

Tableau 21 : Synthèse auto-tandem du poly(limonene camphorate) avec le SalcenAlCl **2^a**

Entrée	Cocat.	[A]/[M]	[E]/[A]	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc}	$M_n^{exp c}$	M_w/M_n^c	TOF (h ⁻¹)
1	1 PPNCI	100	1	29	14	2338	nd ^d	nd ^d	0,5
2	1 PPNCI	100	4	18	100	16700	11850	1,21	4,5
3 ^e	5 PPNCI	100	10	2,5	87	14529	4330	1,58	35
4	5 PPNCI	200	1	30	62	20708	8560	1,31	2
5 ^e	5 PPNCI	200	2,5	2,5	33	11022	3930	1,30	13
6 ^e	5 PPNCI	200	4	3,5	48	16032	6780	1,17	14
7 ^e	5 PPNCI	200	10	3	50	16700	3170	1,30	16

^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 1 mmol de Moc₂O, 1 ou 2 mmol d'acide camphorique à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 0,8 mL de toluène à 100°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF. ^d non déterminé. ^e Réactions effectuées sans toluène.

3. Oxyde de pinène

Aucun copolymère n'ayant été reporté avec l'oxyde de pinène (Figure 55), la synthèse tandem avec ce monomère nous a paru intéressante à étudier (Tableau 22).⁸²

Figure 55 : Oxyde de pinène (PiO)



Les premiers tests ont été effectués avec l'acide camphorique qui nous a permis d'obtenir de bons résultats en présence du complexe d'aluminium **2** et de l'oxyde de cyclohexène ou de l'oxyde de limonène.

Tableau 22 : Synthèse tandem avec l'oxyde de pinène et le SalcenAlCl^a

Entrée	A	Cocat.	[A]/[M]	[E]/[A]	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c
1	CA	2 PPNCI	100	1	24	0	nd ^d	nd ^d	nd ^d
2 ^e	CA	5 PPNCI	100	10	24	0	nd ^d	nd ^d	nd ^d
3	GA	2 PPNCI	100	1	7,5	45	5985	7500	1,33
4 ^e	GA	5 PPNCI	200	5	2	29	7714	8380	1,17
5 ^e	SA	5 PPNCI	200	5	2	92	23184	929000 7380	1,4 1,29
6	SA	5 PPNCI	200	1	3	44	11088	334470	1,01
7	SA	2 PPNCI	200	1	13	85	21420	968280	1,4

^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 1 mmol de Moc₂O, 1 ou 2 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 0,16 mL d'oxyde de pinène et 0,8 mL de toluène à 100°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF. ^d non déterminé. ^e Réactions effectuées sans toluène.

Dans les conditions optimales utilisées avec l'oxyde de limonène, aucune conversion en poly(pinène camphorate) n'a été observée (entrée 1). En augmentant la quantité de co-catalyseur

jusqu'à 5 équivalents de PPNCI, et en augmentant la concentration en oxyde de pinène, nous n'avons toujours pas observé de conversion (entrée 2). L'anhydride camphorique ne semble pas assez réactif pour copolymériser avec l'oxyde de pinène. Un anhydride moins encombré a donc été testé à savoir l'anhydride glutarique (entrées 3 et 4). A partir de 100 équivalents d'acide glutarique, et en présence de 2 équivalents de PPNCI nous observons une activité intéressante (entrée 3). En doublant la quantité d'acide glutarique et en utilisant 5 équivalents de PPNCI, nous observons une augmentation de l'activité et un bon contrôle de la copolymérisation (entrée 4). Différents tests ont également été effectués avec l'acide succinique (entrées 5, 6 et 7). Dans les conditions optimales utilisées avec l'acide glutarique, la synthèse tandem à partir d'acide succinique montre une répartition bimodale (entrée 5). Avec différentes proportions d'époxydes ou de PPNCI, l'utilisation d'acide succinique comme produit de départ ne permet pas d'obtenir un bon contrôle de la copolymérisation (entrées 6 et 7).

5. Conclusion du chapitre et perspectives

Conclusion du chapitre

Nous avons évalué l'activité catalytique de complexes SalcenMX pour la synthèse de différents types de polyesters aliphatiques par copolymérisation anhydrides/époxydes. Les complexes Salcen commerciaux **1-4**, leurs dérivés **5**, **10**, **11** et **12** et en particulier le SalcenAlCl **2** ont montré des résultats intéressants en synthèse auto-tandem. Le choix des complexes Salcen s'est donc avéré judicieux puisque qu'ils ont montré qu'ils étaient suffisamment robustes et polyvalents pour catalyser les deux étapes. Le SalcenAlCl **2** nous a permis de synthétiser des polyesters tels que le poly(pinène glutarate) et le poly(limonène camphorate) jamais reportés auparavant.

Nous avons comparé deux approches de synthèse tandem : la synthèse tandem orthogonale et la synthèse auto-tandem. La synthèse auto-tandem montre une activité bien plus élevée que la

copolymérisation seule ou la synthèse tandem orthogonale. Il semble que l'étape de cyclisation de la synthèse auto-tandem permet de générer une nouvelle espèce catalytique, probablement ionique, bien plus active que le complexe SalcenAlCl pour des anhydrides moins réactifs comme l'anhydride camphorique. En effet, de nombreux cations d'aluminium hexa-coordonnés ont déjà été préparés par simple dissolution d'un réactif chloré dans un solvant de type base de Lewis (BL).¹⁰⁵ Cette réaction mène à la formation de cations $[\text{SalenAl}(\text{BL})_2]^+\text{Cl}^-$. Les bases capables de promouvoir le déplacement de l'halogénure peuvent être protiques (H_2O , MeOH) ou non (THF).^{106,107,108,109} La synthèse tandem orthogonale utilisant deux catalyseurs ne permet pas d'obtenir un bon contrôle de la copolymérisation car le premier catalyseur, le chlorure de magnésium, pourrait jouer le rôle d'agent de transfert pour la copolymérisation. La synthèse auto-tandem, quant à elle, nous a permis de synthétiser différents polyesters avec des activités intéressantes et un bon contrôle de la copolymérisation.

Certains points restent néanmoins à améliorer : la productivité et, pour certaines combinaisons anhydride/époxyde, l'activité. Il nous reste également à comprendre pourquoi la synthèse auto-tandem nous permet d'obtenir des activités dans certains cas meilleures qu'en copolymérisation et donc quelle est l'espèce catalytique active, mais aussi si l'utilisation de complexes chiraux nous a permis d'obtenir une stéréo-sélectivité intéressante.

105 (a) Atwood, D. A. *Main Group Chem. News* **1998**, *5*, 30-34. (b) Atwood, D. A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 407-430.

106 Atwood, D. A.; Jegier, J. A.; Rutherford, D. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 63-70.

107 Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 117-119.

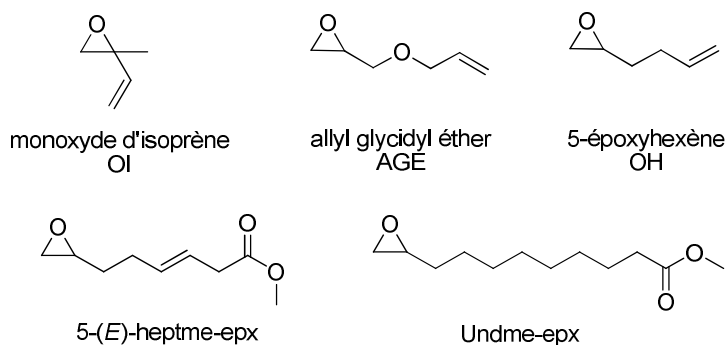
108 Getzler, Y. D. Y. L.; Mahadevan, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1174-1175.

109 Des dérivés chiraux de type $[\text{SalcenAl}(\text{BL})_2]^+\text{Cl}^-$ sont également accessibles : Duxbury, J. P.; Cawley, A.; Thornton-Pett, M.; Wantz, Laurent; Warne, J. N. D.; Greatrex, R.; Brown, D.; Kee, T. P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4403-4406.

Perspectives : copolymérisation de monomères fonctionnalisés

Des époxydes fonctionnalisés ont également été testés en synthèse auto-tandem (Figure 56).

Figure 56 : Epoxydes fonctionnalisés testés en synthèse auto-tandem



Nous avons choisi de travailler avec le complexe SalcenAlCl **2** qui a montré le meilleur contrôle avec différents époxydes tels que l'oxyde de limonène ou l'oxyde de propylène (Tableau 23).

Tableau 23 : Synthèse auto-tandem de polyesters à partir d'époxydes fonctionnalisés^a

Entrée	A	E	solvant	[E]/[A]	T(°C)	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c
1	CA	OH	-	5	60	19	79	11060	14360	1,3
2	CA	OI	-	5	60	26	69	9177	6690	1,2
3	CA	AGE	-	8,5	55	4,5	80	11840	11420	1,4
4	CA	5-(E)-heptme-epx	THF	1	60	23	63	14175	3880	1,3
5	CA	Undme-epx	Tol.	1	50	90	70	13860	4660	1,16

^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenAlCl **2**, 0,02 mmol de PPNCI, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de l'époxyde, avec ou sans solvant. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF.

Le 5-époxyhexène a d'abord été testé avec une température un peu plus élevée qu'avec l'oxyde de propylène et a permis d'obtenir un copolymère avec une activité intéressante et un bon contrôle des masses (entrée 1). Dans les mêmes conditions, le monoxyde d'isoprène, plus encombré, a nécessité plus de temps de réaction, mais le polymère résultant a été obtenu avec un bon contrôle (entrée 2). L'utilisation de l'allyl glycidyl ether permet la synthèse d'un copolymère avec une très bonne activité catalytique (entrée 3). D'autres époxydes avec hétéro-atomes ont été testés comme le 5-(*E*)-heptène-époxy ou le Undécène-époxy. Pour ces deux époxydes, le contrôle de la copolymérisation a été moins bon. Ceci s'explique notamment par la pureté moins élevée des époxydes utilisés.

Nous avons montré qu'il était possible d'utiliser la synthèse auto-tandem pour de nombreuses combinaisons anhydrides/époxydes y compris avec des époxydes fonctionnalisés. Les polyesters obtenus par copolymérisation avec des époxydes insaturés pourraient également être modifiés par métathèse croisée. Ces résultats ouvrent la perspective de synthèses tandem à non plus deux mais trois étapes catalytiques et donnent accès à une plus grande variété de structures et de propriétés physico-chimiques.

CHAPITRE 3.

ÉTUDE MÉCANISTIQUE PRÉLIMINAIRE

DE LA SYNTHÈSE AUTO-TANDEM

Chapitre 3. Etude mécanistique de la synthèse auto-tandem

Dans ce chapitre, des études effectuées sur l'évolution de la copolymérisation en fonction du temps, sur les espèces catalytiques mises en jeu, et leurs influences sur la régio- et la stéréosélectivité seront présentés. De plus, de nouveaux complexes ont été synthétisés dans le but d'améliorer la productivité et l'activité pour certaines copolymérisations.

1. Aspects mécanistiques de la copolymérisation

Des différences entre la copolymérisation seule et la copolymérisation par synthèse auto-tandem ont été mises en évidence. Nous avons cherché à mieux identifier les espèces et les mécanismes mis en jeu.

Bibliographie

Les complexes SalcenMX ont été largement étudiés pour la copolymérisation CO₂/époxydes mais peu en copolymérisation anhydrides/époxydes. Cependant, il est vraisemblable que le mécanisme mis en jeu en copolymérisation anhydrides/époxydes soit proche de celui impliqué dans la copolymérisation CO₂/époxydes.¹¹⁰

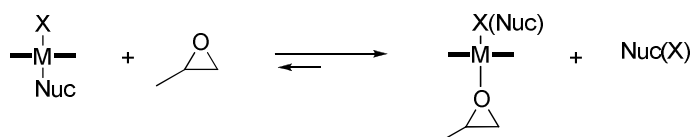
1. Copolymérisation CO₂/époxydes

En général, la copolymérisation catalysée par des complexes SalenMX est favorisée en présence d'un co-catalyseur (*N*-Melm, phosphines, DMAP, Bu₄NX, PPNX), dont l'espèce active neutre ou

110 Darensbourg, D. J.; Poland, R. R.; Escobedo, C.; *Macromolecules*, **2012**, *45*, 2242-2248.

anionique sera appelé Nuc.⁸² En présence d'un co-catalyseur, un complexe hexa-coordonné se forme, comme reporté par Darensbourg avec le SalcenCr(N₃)₂⁻. Ensuite, en présence d'un large excès d'époxyde comme l'oxyde de propylène, un équilibre s'établit favorisant la formation d'une espèce hexa-coordonnée avec pour adduit l'époxyde (Figure 57).⁸²

Figure 57 : Equilibre d'activation de l'époxyde⁸²



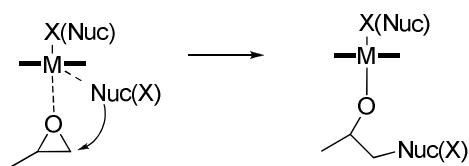
L'étape d'insertion se fait par un mécanisme mono-métallique ou bimétallique (Figure 58). L'ouverture de l'époxyde s'effectue préférentiellement sur le carbone le moins encombré. Le groupement amorceur peut être X ou Nuc dans le cas où X et Nuc sont différents. Une structure radiocristallographique d'un complexe mononucléaire (THF)SalcenCrN₃ en présence d'oxyde de cyclopentène a été reportée par Jacobsen.¹¹¹ Cependant, un mécanisme bimétallique identique à celui de l'ouverture énantiosélective d'époxydes est postulé pour le SalcenCrCl sans co-catalyseur pour la copolymérisation CO₂/époxydes.^{64,111} Certains exemples de la littérature ont également révélé un mécanisme bimétallique avec des architectures de ligands particulières telles que les Salophen.¹¹²

111 Hansen, K. B.; Leighton, J. L.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924-10925.

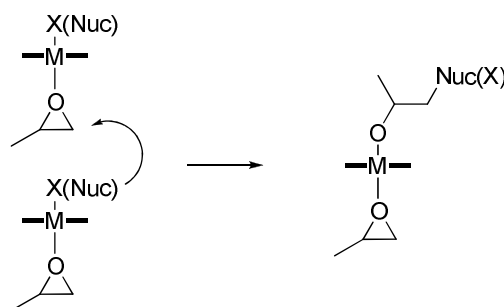
112 Klaus, S.; Vagin, S. I.; Lehenmeier, M. W.; Deglman, P.; Brym, A. K.; Rieger, B. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 9508-9516.

Figure 58 : Mécanisme mono-métallique ou bi-métallique⁸²

mécanisme mono-métallique



mécanisme bi-métallique



En accord avec d'autres observations,⁷⁹ Coates a reporté une influence de la nature du ligand axial des complexes Salen de cobalt(III) sur l'activité de la copolymérisation, similaire à celle en ouverture d'époxydes, et postule donc un mécanisme bimétallique pour lequel la vitesse d'attaque du groupement amorceur dépend de l'acidité du métal et de la nucléophilie du ligand.⁶³ Il a aussi montré que certains complexes bimétalliques de cobalt présentaient une activité très intéressante en homopolymérisation.^{113,114,115}

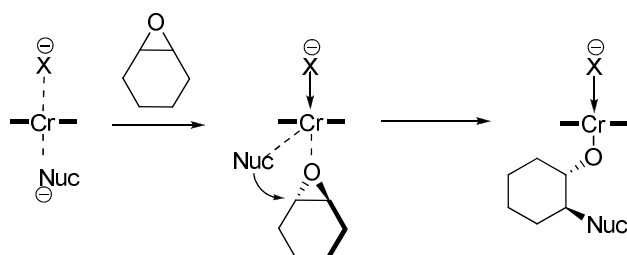
En présence d'un co-catalyseur de type PPNX et du complexe de chrome, Darensbourg a quant à lui émis l'hypothèse d'un mécanisme mono-métallique. Lorsque l'époxyde interagit avec le métal, la déstabilisation de la liaison métal-anion permet l'ouverture rapide et concertée de l'époxyde (Figure 59).⁸⁷

113 Hirahata, W.; Thomas, R. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17658-17659.

114 Thomas, R. M.; Widger, P. C. B.; Ahmed, S. M.; Jeske, R. C.; Hirahata, W.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16520-16525.

115 Widger, P. C. B.; Ahmed, S. M.; Coates, G. W. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 5666-5670.

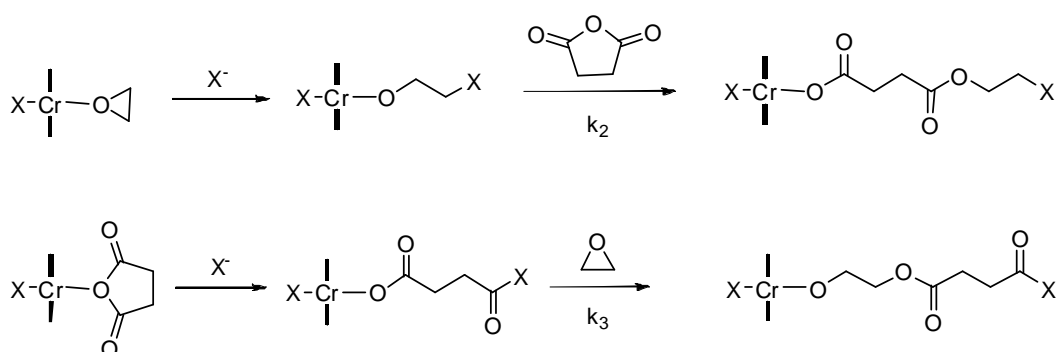
Figure 59 : Mécanisme mono-métallique pour le SalcenCrCl et le PPNX⁸⁷



2. Copolymérisation anhydrides/époxydes

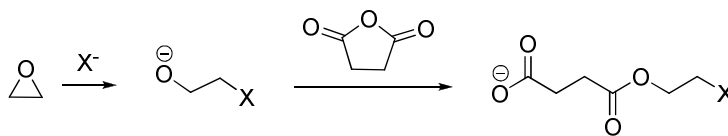
La copolymérisation anhydrides cycliques/époxydes catalysée par des complexes Salen ou porphyrine a été beaucoup moins étudiée et contrairement à la copolymérisation CO₂/époxydes, très peu d'études mécanistiques ont été réalisées pour cette réaction. Après l'activation de l'époxyde (Figure 57) ou de l'anhydride, deux types d'insertions sont possibles (Figure 60). D'après Darensbourg, l'anion alcoolate ouvre plus rapidement l'anhydride (k_2) que l'anion carboxylate n'ouvre l'époxyde (k_3) favorisant ainsi une première insertion de l'époxyde (Figure 60).¹¹⁰ A une concentration constante de catalyseur, la copolymérisation est de premier ordre par rapport à l'époxyde.

Figure 60 : Insertion de l'anhydride cyclique et de l'époxyde¹¹⁰



Enfin, la copolymérisation peut avoir lieu sans catalyseur mais avec une activité et une productivité très faibles. Dans ce cas, l'anion libre du PPNX ouvre l'époxyde et amorce la copolymérisation (Figure 61).¹¹⁰

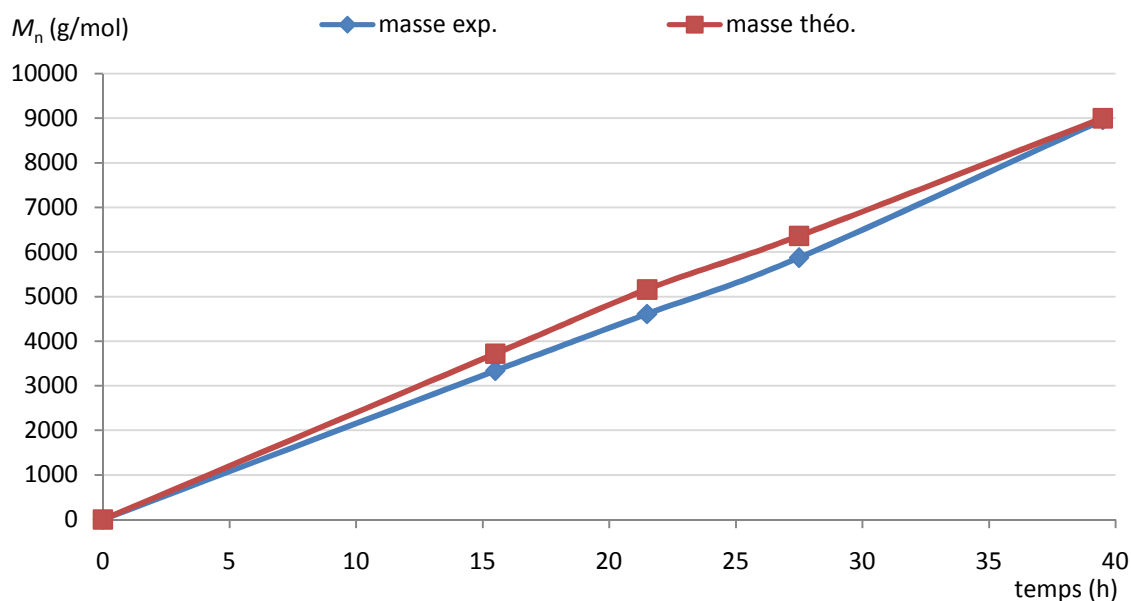
Figure 61 : Formation de copolymère en présence de PPNX et en absence de catalyseur¹¹⁰



Suivi des masses expérimentales

Des prélèvements du milieu réactionnel pendant la copolymérisation avec le complexe d'aluminium **2** nous ont permis de comparer l'évolution de la masse obtenue et de la masse théorique en fonction du temps pour la synthèse du poly(propylène camphorate). En présence du SalcenAlCl **2** et avec 1 eq. de PPNCI, les masses théoriques et les masses expérimentales en fonction du temps de réaction correspondent parfaitement pour la synthèse auto-tandem du poly(propylène camphorate) (Figure 62).

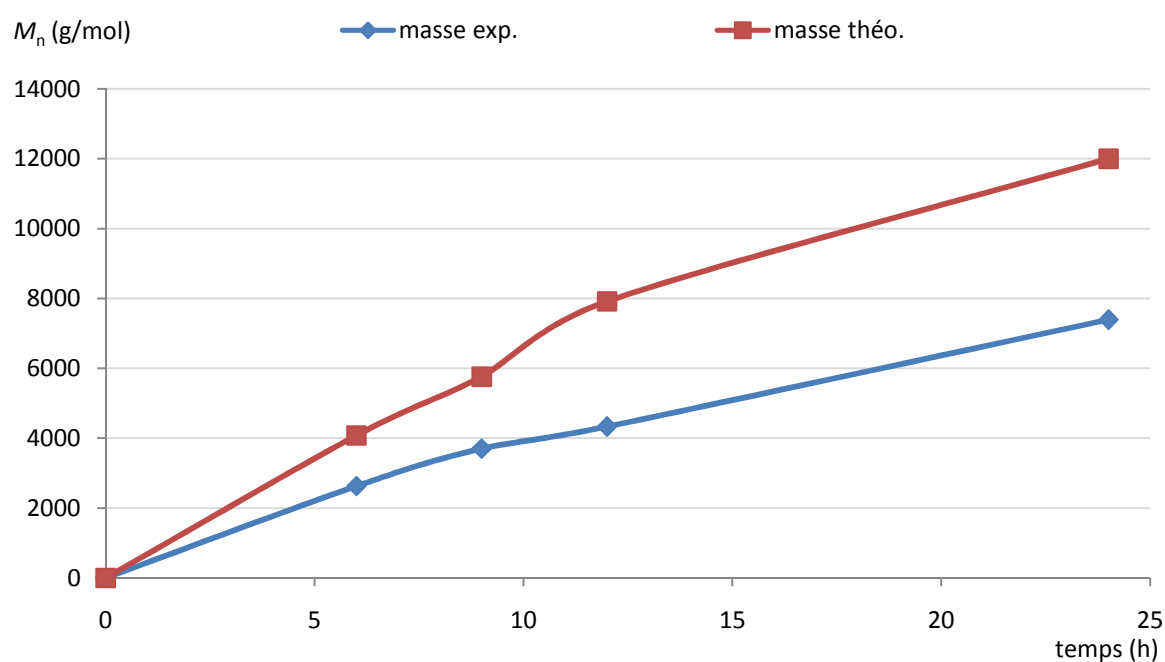
Figure 62 : Masses théoriques et masses expérimentales avec 1 eq. PPNCI^a



^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,01 mmol de PPNCI, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide camphorique à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de 15 mmol d'oxyde de propylène, sans solvant à 30°C. Conversions déterminées par RMN ¹H. Masses expérimentales déterminées par CES dans le THF.

Avec 2 équivalents de PPNCI, les masses expérimentales et les masses théoriques sont également très proches. Par contre, dans les mêmes conditions, mais avec 5 équivalents de PPNCI, les masses expérimentales sont plus éloignées des masses théoriques (Figure 63). L'excès de PPNCI semble jouer le rôle d'agent de transfert pour la synthèse auto-tandem du poly(propylène camphorate) comme l'a montré Duchateau pour la copolymérisation anhydride phtalique/oxyde de cyclohexène.⁹⁸

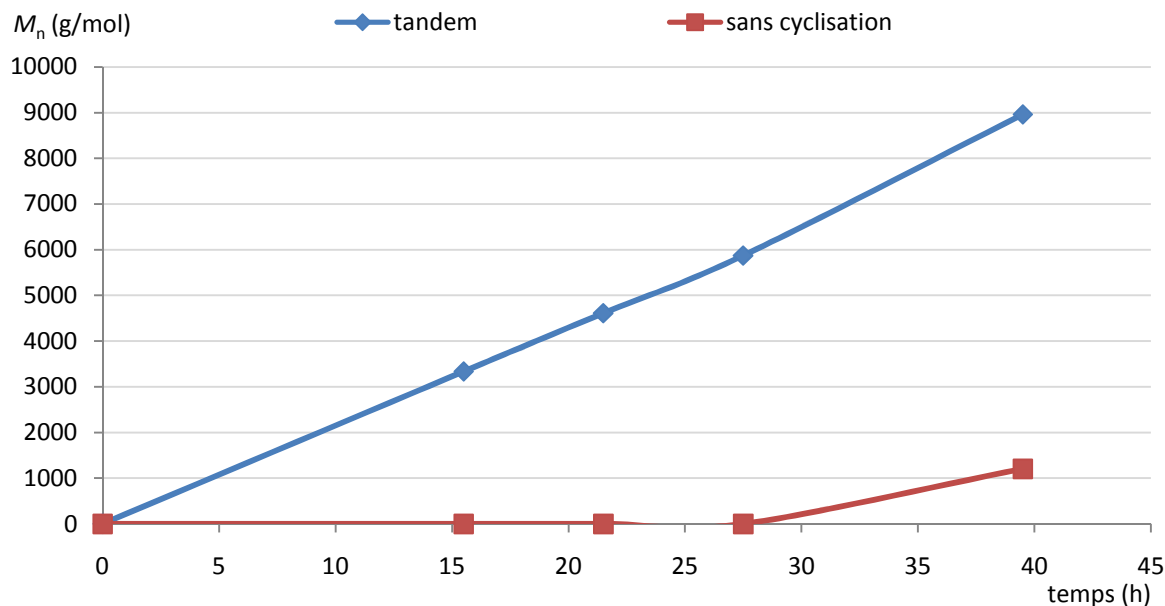
Figure 63 : Masses théoriques et masses expérimentales avec 5 eq. PPNCI^a



^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,01 mmol de PPNCI, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide camphorique à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de 15 mmol d'oxyde de propylène, sans solvant à 30°C. Conversions déterminées par RMN ¹H. Masses expérimentales déterminées par CES dans le THF.

Sans cyclisation préalable et avec un équivalent de PPNCI, le SalcenAlCl **2** est moins actif qu'en condition tandem (Figure 64). On observe une période d'activation importante de 25h correspondant vraisemblablement à la formation de l'espèce active dans le milieu réactionnel.

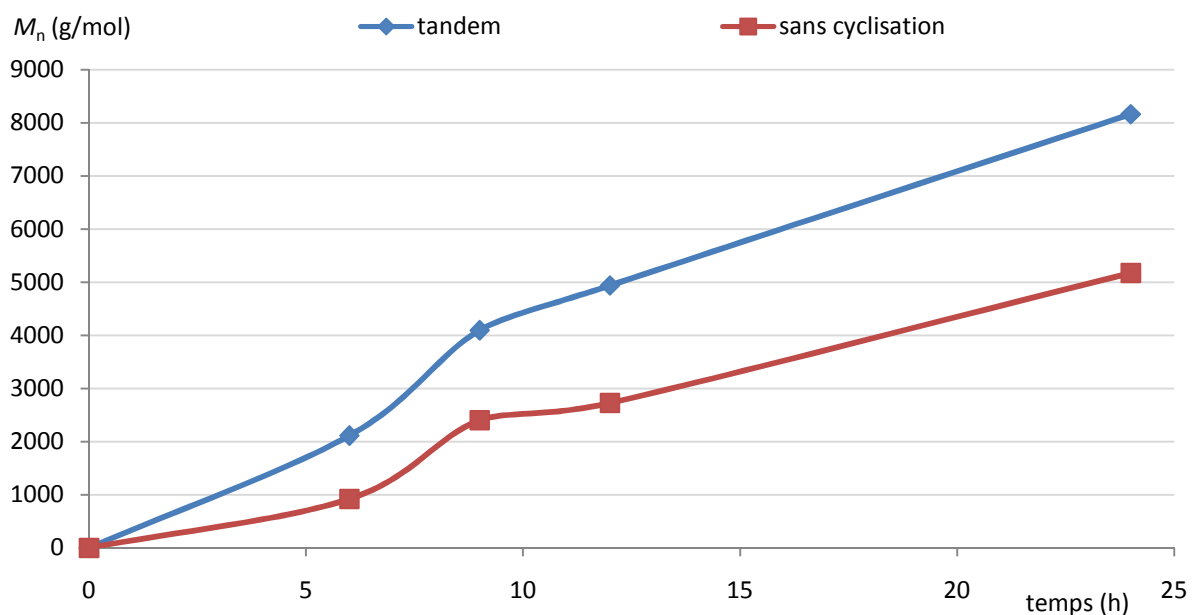
Figure 64 : Comparaison tandem/copolymérisation seule avec 1 eq. PPNCI^a



^a Copolymérisation : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,01 mmol de PPNCI, 1 mmol d'anhydride camphorique, 15 mmol d'oxyde de propylène, sans solvant à 30°C. Auto-tandem : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,01 mmol de PPNCI, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide camphorique à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de 15 mmol d'oxyde de propylène, sans solvant à 30°C. Conversions déterminées par RMN ¹H et masses déterminées par CES dans le THF.

En présence de 2 équivalents de PPNCI, nous n’observons pas de période d’activation et l’espèce active se forme plus rapidement (Figure 65). Néanmoins, nous pouvons observer que l’activité de la copolymérisation seule est plus faible que celle de la synthèse tandem, laissant supposer que les espèces catalytiques sont différentes.

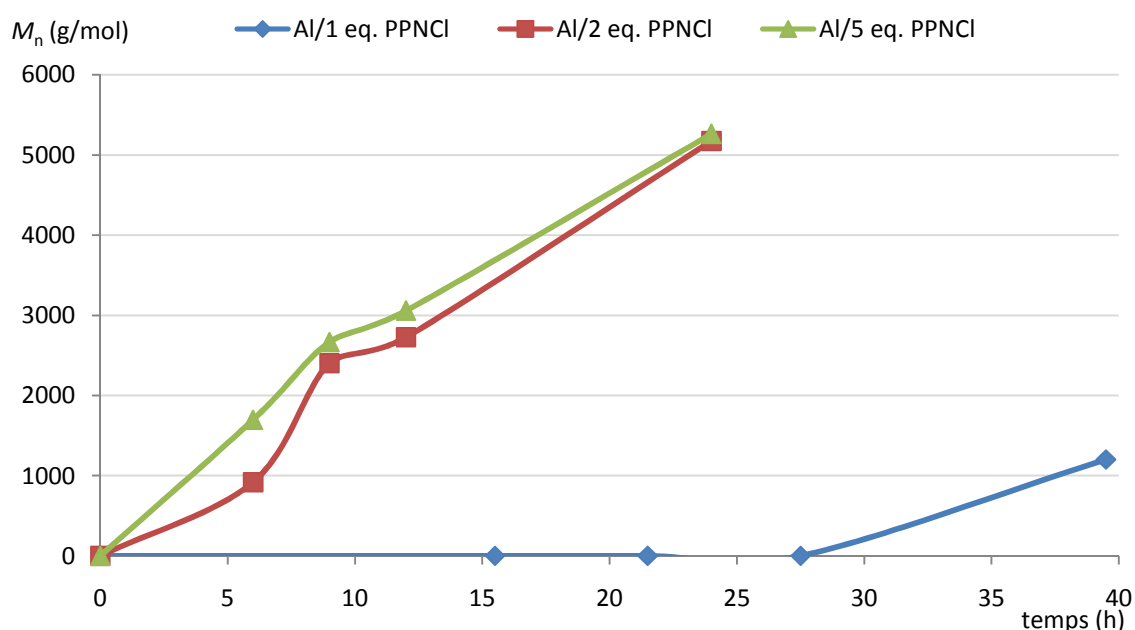
Figure 65 : Comparaison tandem/copolymérisation seule avec 2 eq. PPNCI^a



^a Copolymérisation : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,02 mmol de PPNCI, 1 mmol d’anhydride camphorique, 15 mmol d’oxyde de propylène, sans solvant à 30°C dans la boîte à gants. Auto-tandem : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,02 mmol de PPNCI, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d’acide camphorique à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de 15 mmol d’oxyde de propylène, sans solvant à 30°C. Conversions déterminées par RMN ¹H et masses déterminées par CES dans le THF.

Nous avons également effectué dans les mêmes conditions un suivi de la copolymérisation avec 5 équivalents de PPNCI. Les résultats montrent la même tendance qu'avec deux équivalents de PPNCI. Nous avons comparé les masses obtenues en fonction du temps pour la copolymérisation avec différentes proportions de PPNCI (Figure 66). Les activités obtenues avec 2 ou 5 équivalents sont identiques. Le meilleur ratio pour la copolymérisation est donc de 2 équivalents de co-catalyseur.

Figure 66 : Copolymérisation avec le SalcenAlCl sans cyclisation préalable^a



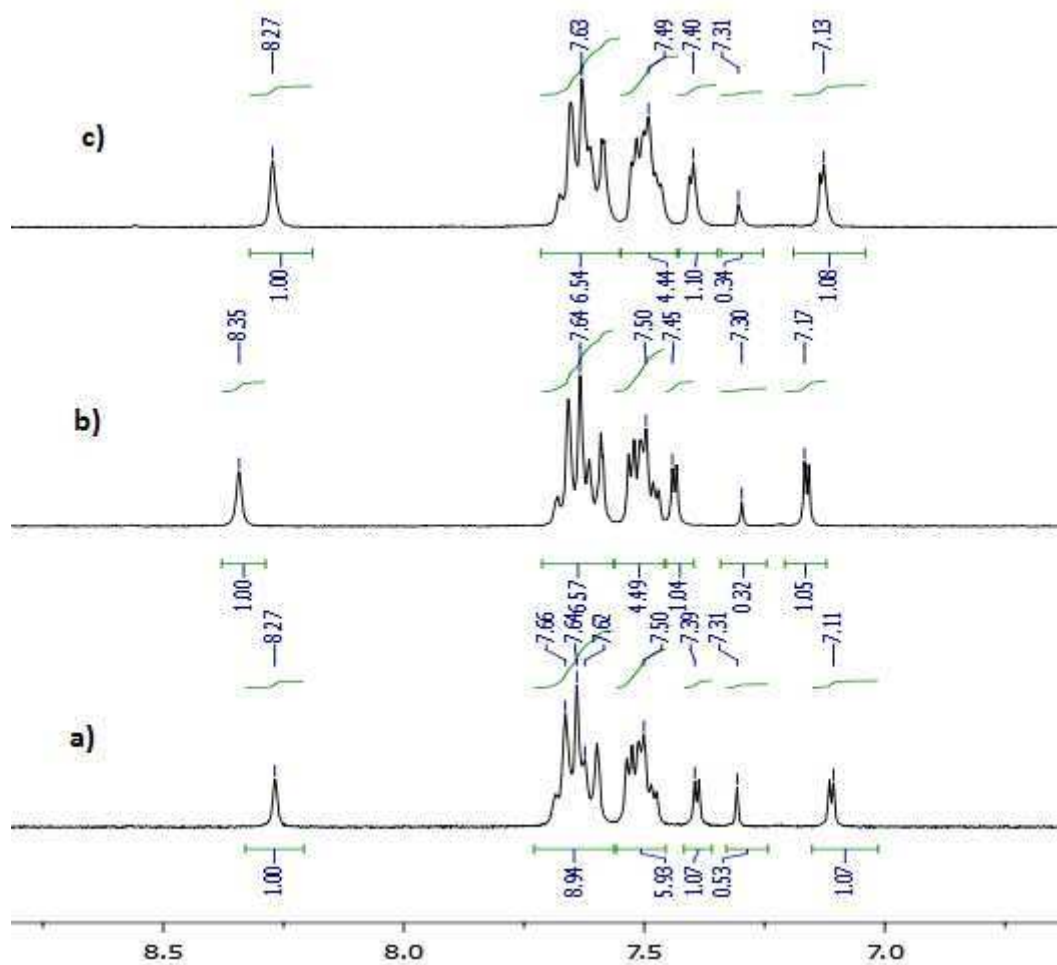
^a Copolymérisation : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 1 mmol d'anhydride camphorique, 15 mmol d'oxyde de propylène, sans solvant à 30°C. Conversions déterminées par RMN ¹H et masses déterminées par CES dans le THF.

Etude RMN avec le SalcenAlCl et un équivalent de PPNOBzF₅

Nous avons effectué la synthèse du poly(propylène camphorate) avec le complexe **2** et un équivalent de PPNOBzF₅ dans un tube de Young afin d'observer la formation des différentes espèces en fonction du temps de réaction en RMN ¹H, ¹³C{¹H} et ¹⁵F. La synthèse a été réalisée dans le THF-*d*₈ avec une petite quantité d'acide camphorique (5 équivalents) afin d'être en mesure de distinguer les signaux correspondants aux différentes espèces. Dans un premier temps, nous avons observé les protons entre 5,5 et 10 ppm (Figure 67).

Figure 67 : Suivi de la cyclisation par RMN ^1H (300 MHz, 25°C, THF- d_8)

a) SalcenAlCl + PPNOBzF₅ b) début de cyclisation c) fin de cyclisation



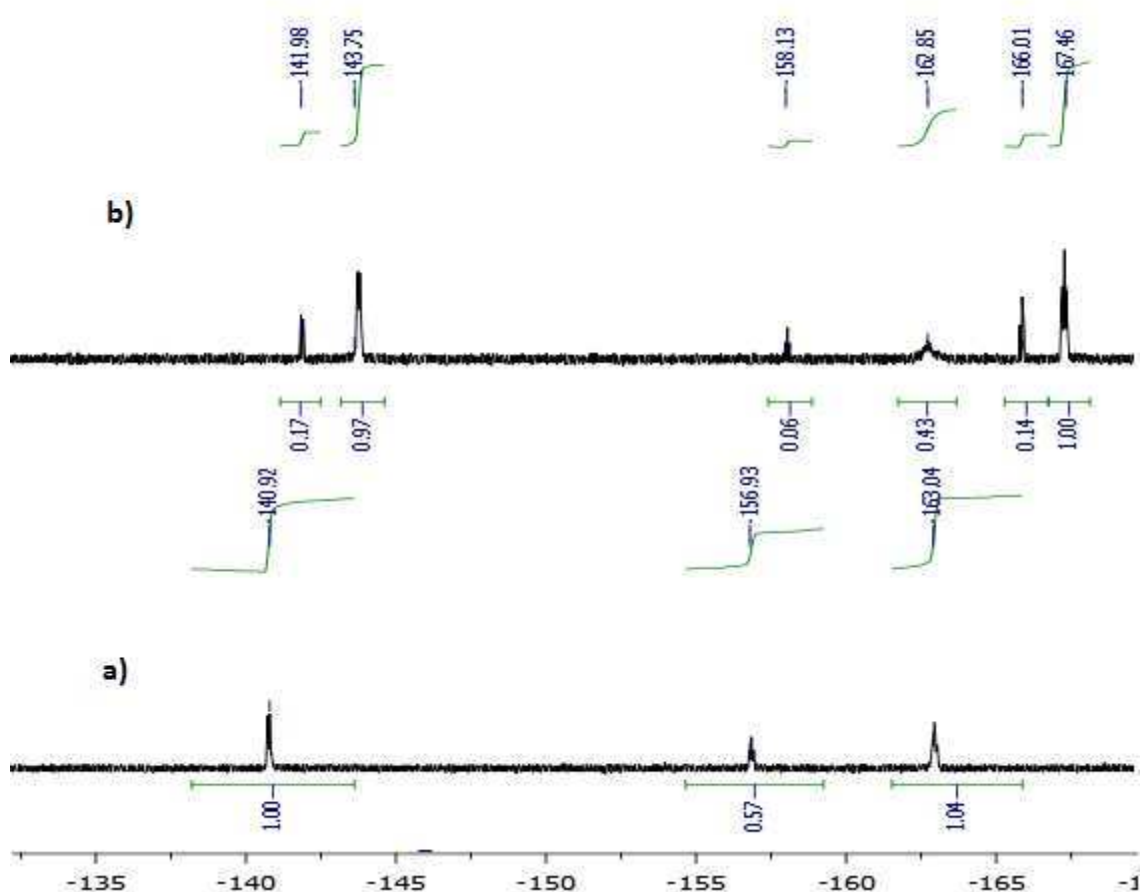
Après ajout de PPNOBzF₅, nous observons un seul signal imine à 8,27 ppm (Figure 67 a)). Un déplacement de ce signal vers les champs faibles à 8,35 ppm après addition de l'acide camphorique et du Moc₂O est observé (Figure 67 b)). Après évaporation du milieu réactionnel pour éliminer le reste de Moc₂O et le méthanol, le signal revient à 8,27 ppm (Figure 67 c)). La coordination du métal à des bases de Lewis comme le THF, le méthanol ou le Moc₂O pendant la cyclisation pourrait expliquer ces modifications de déplacements chimiques. Plusieurs espèces sont envisageables : les dérivés [SalcenAl(OBzF₅)Cl]⁻PPN⁺, [SalcenAl(OBzF₅)₂]⁻PPN⁺ ou [SalcenAl(OBzF₅)(THF)] (Figure 70).

Nous avons également observé l'évolution des composés fluorés en RMN ^{15}F (Figure 68). Trois signaux distincts pour PPNOBzF₅ pour les 2 atomes de fluor en position *ortho*, les 2 en position *mé*ta,

et un en position *para* sont observés (Figure 68 **a**). Le mélange équimolaire de PPNOBzF₅ et de SalcenAlCl **2** dans le THF-*d*₈, permet de distinguer deux espèces en proportion 85 : 15 (Figure 68 **b**).

Figure 68 : Suivi du PPNOBzF₅ par RMN ¹⁵F (300 MHz, 25°C, THF-*d*₈)

a) PPNOBzF₅ **b)** PPNOBzF₅ + SalcenAlCl



Les déplacements chimiques correspondants à la première espèce minoritaire se situent à δ - 142 ppm, - 158 ppm, et - 166 ppm et ceux de la deuxième espèce majoritaire à δ - 143 ppm, - 162 ppm et -167 ppm.

Un suivi par RMN ¹⁵F de la réaction de cyclisation dans le THF-*d*₈ a ensuite été effectué (Figure 69). En début de cyclisation, et donc en présence de Moc₂O, une seule espèce fluorée est observée (Figure 69 **b**). L'espèce formée semble être le complexe [SalcenAl(OBzF₅)(Moc₂O)]. En fin de cyclisation, le Moc₂O est consommé, le méthanol est présent dans le milieu (Figure 69 **c**) et deux

espèces fluorées sont de nouveau présentes. Enfin le Moc_2O restant et le méthanol sont évaporés et une seule espèce est alors observée (Figure 69 d)).

Figure 69 : Suivi de la cyclisation par RMN ^{15}F (300 MHz, 25°C, THF- d_6)

a) $\text{PPNOBzF}_5 + \text{SalcenAlCl}$ b) début cyclisation c) fin de cyclisation d) évaporation

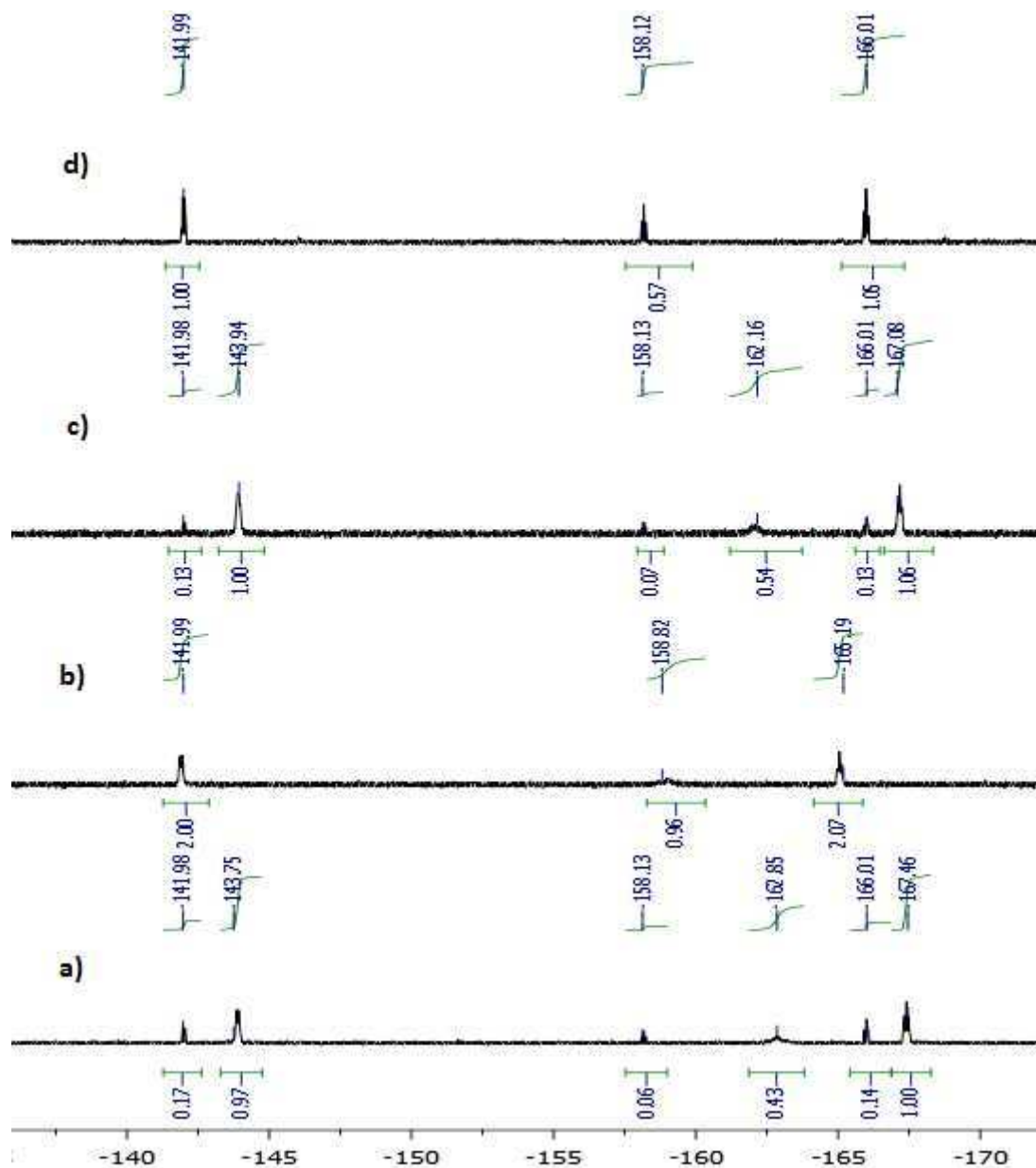


Figure 70 : Structures de $[\text{SalcenAl}(\text{OBzF}_5)\text{Cl}]^-\text{PPN}^+$ et $[\text{SalcenAl}(\text{OBzF}_5)(\text{THF})]$

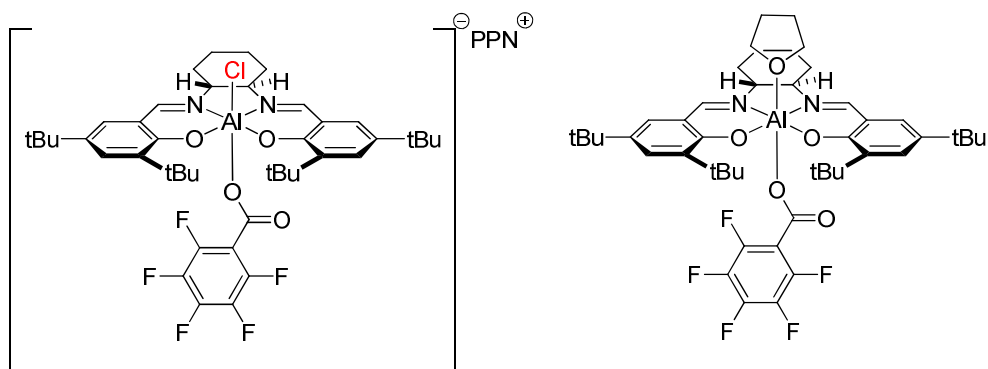
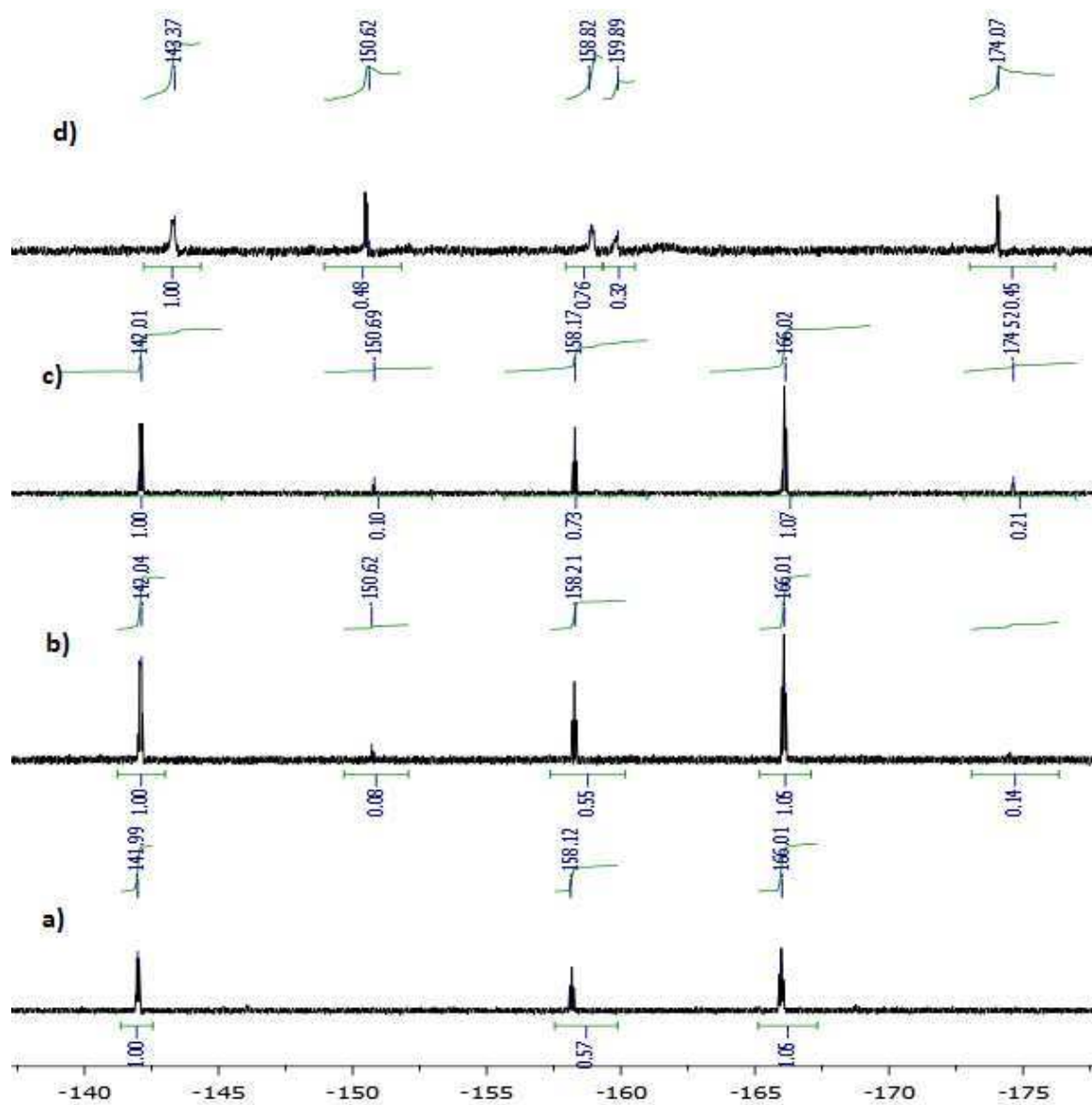


Figure 71 : Suivi de la copolymérisation par RMN ¹⁵F (300 MHz, 25°C, THF-d₈)

a) évaporation b) début polymérisation c) fin de polymérisation d) polymère seul



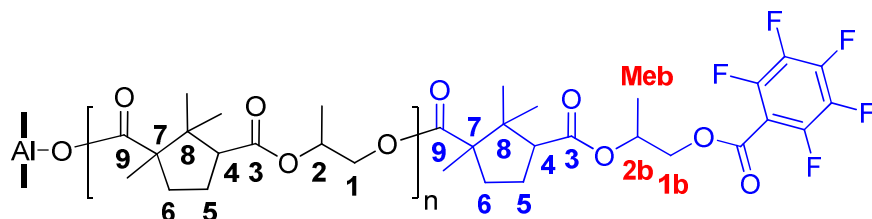
Nous avons également observé l'évolution des déplacements chimiques des atomes de fluor des composés formés pendant la copolymérisation de l'anhydride camphorique et de l'oxyde de propylène dans le THF- d_8 (Figure 71). Une seule espèce fluorée semble être présente pendant la copolymérisation et le polymère isolé en fin de réaction présente également des signaux caractéristiques en RMN ^{15}F .

Caractérisation du groupement de fin de chaîne par RMN

Afin de vérifier que le groupement benzoate est bien le groupement amorceur et que l'époxyde est le premier monomère ouvert, nous avons effectué la synthèse tandem du poly(propylène camphorate) avec le complexe **2** et un équivalent de PPNOBzF₅ dans un tube de Young. L'objectif est d'observer les signaux correspondants au groupement de fin de chaîne. La synthèse a été réalisée dans le THF- d_8 avec une petite quantité d'acide camphorique (5 équivalents) afin d'être en mesure de distinguer les signaux correspondants aux différentes espèces.

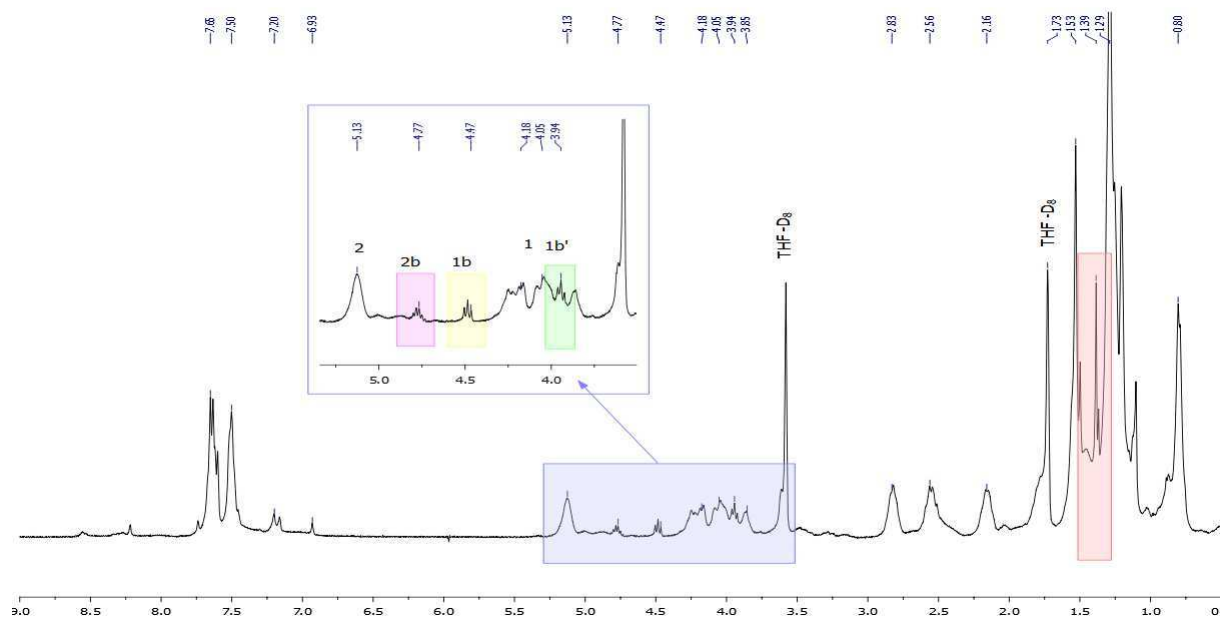
Nous avons ensuite émis l'hypothèse suivante : si l'époxyde est ouvert avant l'anhydride par le groupement benzoate alors le groupement de fin de chaîne est celui représenté Figure 72. Les déplacements chimiques correspondants devraient subir un déplacement dû à l'effet attracteur du groupement benzoate (1b, 2b et Meb).

Figure 72 : Hypothèse de structure du polymère



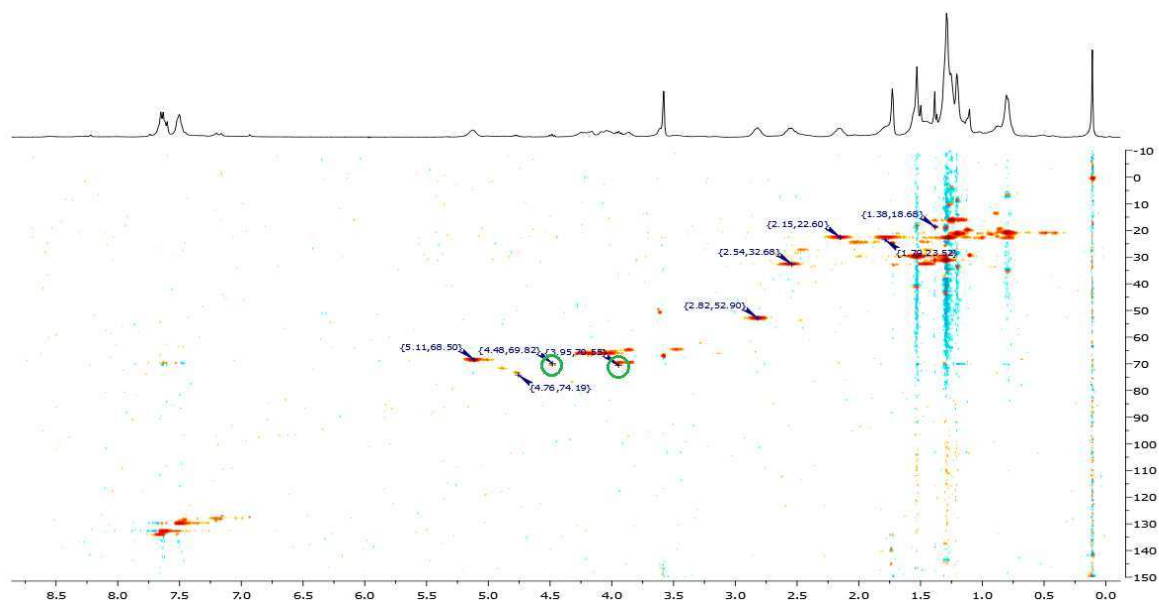
Dans le spectre RMN ^1H (Figure 73), nous pouvons retrouver des signaux correspondants au polymère et des signaux de plus faible intensité (1b, 1b', 2b) dans la région caractéristique des protons ester qui pourraient appartenir au groupement de fin de chaîne (en bleu Figure 72).

Figure 73 : Spectre RMN ^1H du poly(propylène camphorate) dans le THF- d_8 (400 MHz, 25°C)



La corrélation HMQC révèle que les protons 1b et 1b' sont bien portés par le même carbone à δ 71,2 ppm tandis que le déplacement chimique du carbone 2 est de δ 74,1 ppm (Figure 74).

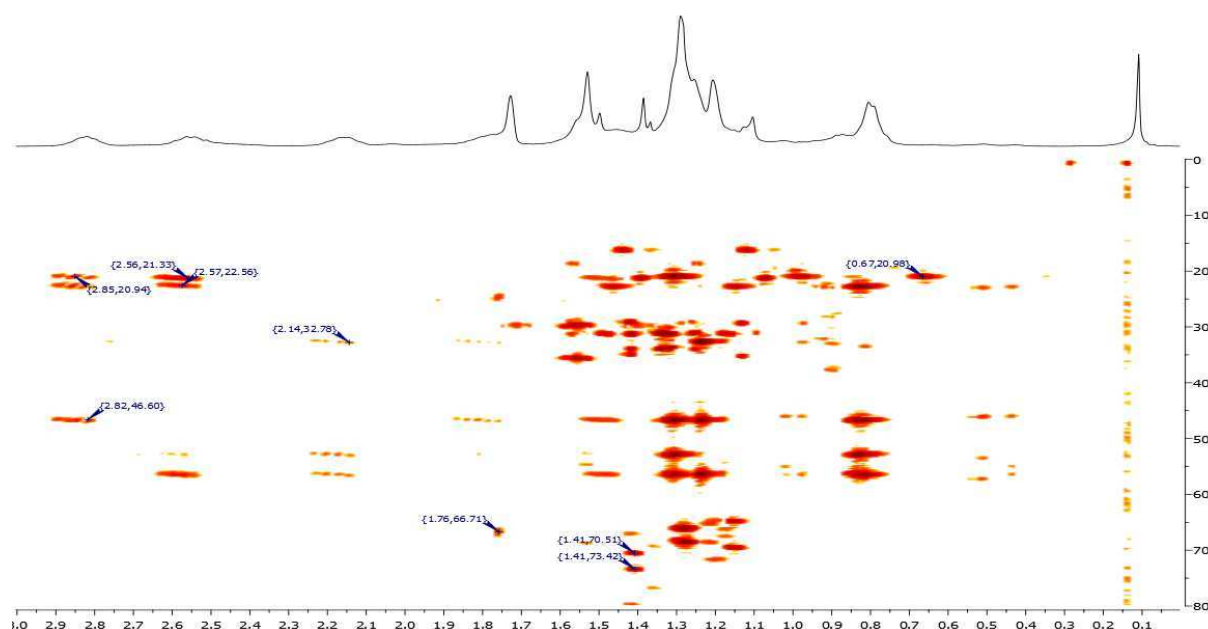
Figure 74 : Spectre RMN 2D HMQC du poly(propylène camphorate) (300 MHz, THF- d_8)



Le spectre COSY révèle que les groupements 1b, 1b' et 2b couplent entre eux et que 1b et 1b' corrént avec le groupement Meb à δ 1,37 ppm et δ 19,2 ppm (cf. partie expérimentale). Le spectre

HMBC nous a également permis d'observer la corrélation entre le carbonyl à δ 154,9 ppm et les protons 1b et 1b'. Ce carbone quaternaire (Cq) est vraisemblablement le carbonyl du benzoate proche de 1b (cf partie expérimentale). De plus comme indiqué sur la Figure 75, la corrélation entre 1b/1b' et Meb est confirmée, mais aussi celle de Meb avec 2b. Le spectre HMBC nous a aussi permis de reconstituer les corrélations du cycle camphorique (3, 4, 5, 6, 7 et 8) (cf. partie expérimentale). Les déplacements chimiques du cycle camphorique directement lié au groupement de fin de chaîne ne semble pas affectés par leur position.

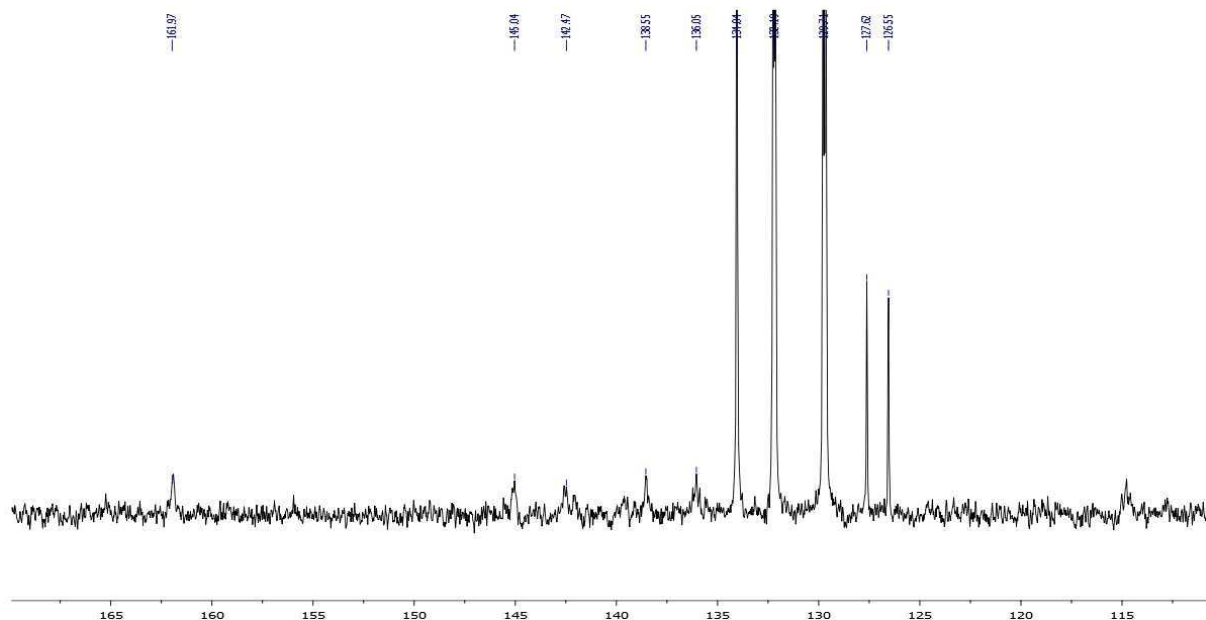
Figure 75 : Région méthyle du spectre HMBC du poly(propylène camphorate) (400 MHz, THF- d_8)



Pour confirmer que le groupement benzoate est bien le groupement de fin de chaîne, nous avons essayé de trouver une corrélation entre les carbones aromatiques portant les atomes de fluor et le carbonyl à δ 154 ppm, mais aussi 1b et 2b. Pour retrouver ces carbones quaternaires, nous avons d'abord attribué les carbones du complexe SalcenAlCl en l'analysant seul (cf. partie expérimentale) et les carbones du dérivé PPNObzF₅. Le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du PPNObzF₅ révèle un signal carbonyl à δ 161,4 ppm et des Cq-F à δ 144,9 ppm, 142,5 ppm, 138,8 ppm et 135,9 ppm de très faibles intensités (Figure 76). Les nombreux Cq du complexe d'aluminium SalcenAlCl 2 seul ont été attribués également (cf. partie expérimentale). Cependant sur le spectre du polymère, malgré 72h d'acquisition, nous n'avons

pas pu observer la résonance des Cq-F car ils étaient de trop faibles intensités. Aucune corrélation avec le groupement de fin de chaîne n'a donc pu être confirmée.

Figure 76 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du PPNOBzF₅ (100 MHz, CDCl₃)

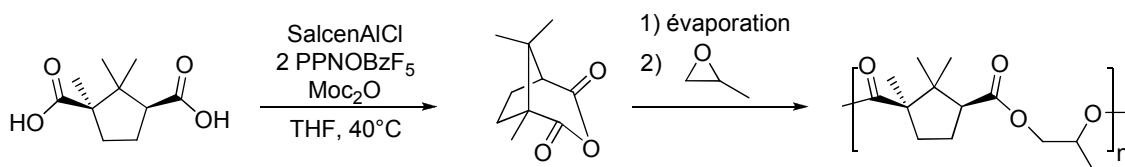


L'analyse RMN du polymère nous a permis de caractériser la structure du groupement de fin de chaîne. Néanmoins, une étude plus approfondie des Cq-F pourrait confirmer que le groupement amorceur est le benzoate. L'hypothèse selon laquelle l'époxyde a été ouvert avant l'anhydride semble cependant se confirmer par l'étude RMN.

Analyse Maldi-TOF

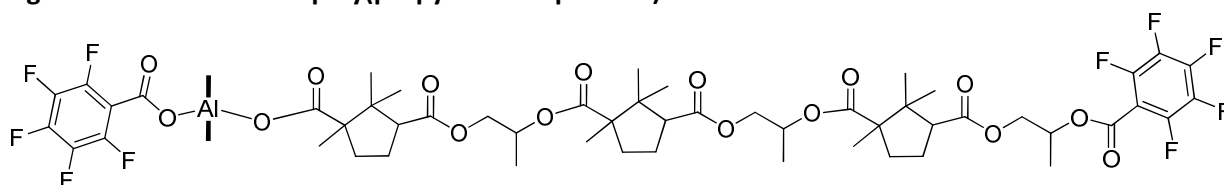
Une synthèse du poly(propylène camphorate) en présence du complexe d'aluminium **2** et de 2 équivalents de PPNOBzF₅ a ensuite été effectuée dans le but de former l'espèce [SalcenAl(OBzF₅)₂]⁻ PPN⁺ (Figure 77). La macromolécule issue de la synthèse tandem serait alors une espèce aluminate liée à un groupement benzoate et à la chaîne polymérique.

Figure 77 : Synthèse tandem du poly(propylène camphorate) avec 2 eq. de PPNOBzF₅

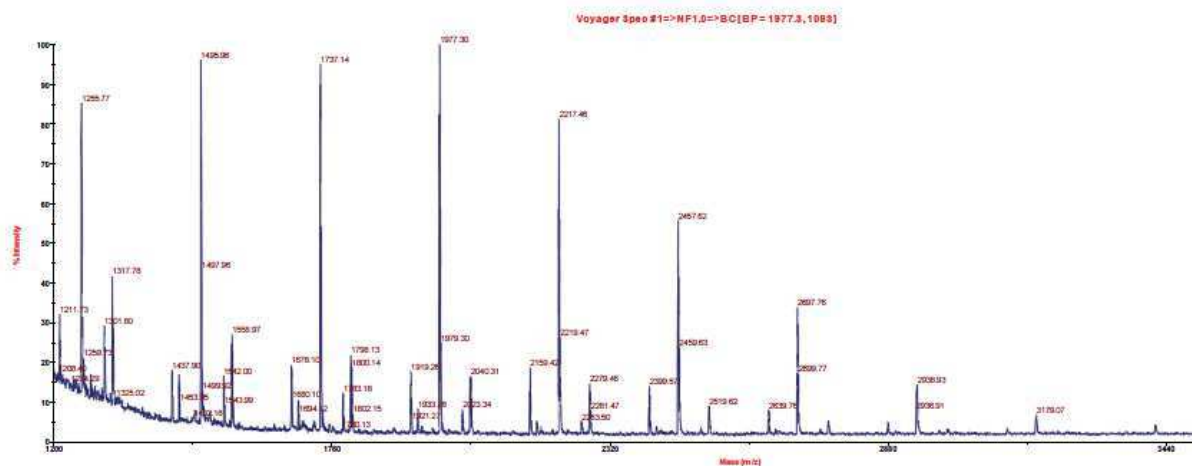


L'analyse Mali-TOF du polymère synthétisé a révélé la répétition d'un motif de masse 240g /mol (Figure 78). Les différentes masses ont montré que les 2 groupements benzoate se retrouvent bien liés à l'aluminium et en fin de chaîne. Une structure moléculaire possible correspondant à la masse de 1977g/mol est celle représentée Figure 78.

Figure 78 : Mali-TOF du poly(propylène camphorate)



M = 1977g/mol
M_{unité de répétition} = 240 g/mol



Comparaison de la copolymérisation seule et de la synthèse

tandem

Les contrôles obtenus en copolymérisation avec le complexe **1** pour les différents types de synthèse (copolymérisation, synthèse tandem orthogonale ou synthèse auto-tandem) ont été comparés (Tableau 24). Pour la synthèse du poly(propylène succinate), le meilleur contrôle est obtenu en copolymérisation et en synthèse auto-tandem (entrées 1-3) et l'activité est plus faible en synthèse orthogonale (entrée 2). Pour la synthèse du poly(propylène glutarate), les activités sont similaires mais le contrôle est moins satisfaisant en synthèse orthogonale (entrées 4-6).

Tableau 24 : Comparaison copolymérisation, tandem orthogonale et auto-tandem avec le SalcenCrCl et un équivalent de PPNCI^a

Entrée	Type	A	E	[E]/[A]	T(°C)	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c
1	Copo	SA	PO	13,5	30	8,5	88	6952	6300	1,1
2	Ortho	SA	PO	13,5	30	8	44	3476	2371	1,2
3	Auto	SA	PO	13,5	30	8	82	6478	5100	1,1
4	Copo	GA	PO	13,5	30	6,5	72	6192	4400	1,6
5	Ortho	GA	PO	13,5	30	6,5	83	7138	2298	1,4
6	Auto	GA	PO	13,5	30	6,5	70	6020	3700	1,1

^a Copolymérisation : 0,01 mmol de SalcenCrCl, 0,01 mmol de PPNCI, 1 mmol d'anhydride, 13,5 mmol d'oxyde de propylène, sans solvant à 30°C. Orthogonale : 0,01 mmol de SalcenCrCl, 0,01 mmol de PPNCI, 0,02 mmol de MgCl₂, 1 mmol de Boc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de 13,5 mmol d'oxyde de propylène sans solvant à 30°C. Auto-tandem : 0,01 mmol de SalcenCrCl, 0,01 mmol de PPNCI, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de 13,5 mmol d'oxyde de propylène sans solvant à 30°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF.

Les résultats obtenus avec le complexe d'aluminium **2** pour la copolymérisation de l'anhydride camphorique ont également été comparés (Tableau 25). La synthèse auto-tandem du poly(propylène

camphorate) montre une réactivité bien plus élevée que la copolymérisation seule ou la synthèse orthogonale (entrées 1-3). Des différences encore plus marquées pour la synthèse du poly(limonène camphorate) ont été observées puisque la copolymérisation anhydride camphorique/oxyde de limonène est impossible par copolymérisation seule ou synthèse tandem orthogonale (entrées 4-6). La cyclisation sert donc d'étape d'activation pour la copolymérisation.

Tableau 25 : Comparaison copolymérisation, tandem orthogonale et auto-tandem avec le SalcenAlCl et 5 eq. de PPNCI^a

Entrée	Type	A	E	[E]/[A]	T(°C)	Temps (h)	Conv. (%) ^b	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^c	M_w/M_n^c
1	Copo.	CA	PO	15	30	39,5	15	1800	1200	1,2
2	Ortho	CA	PO	15	30	24	14	1680	nd	nd
3	Auto	CA	PO	15	30	20	68	8160	9480	1,2
4	Copo.	CA	OL	1	100	72	0	nd	nd	nd
5	Ortho	CA	OL	1	100	24	12	2004	nd	nd
6	Auto	CA	OL	1	100	24	74	12360	10300	1,3

^a Copolymérisation : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,05 mmol de PPNCI, 1 mmol d'anhydride, 15 mmol d'oxyde de propylène, sans solvant à 30°C ou 1 mmol d'oxyde de limonène dans 0,8 mL de toluène à 100°C. Orthogonale : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,05 mmol de PPNCI, 0,02 mmol de MgCl₂, 1 mmol de Boc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de 15 mmol d'oxyde de propylène, sans solvant à 30°C ou 1 mmol d'oxyde de limonène dans 0,8 mL de toluène à 100°C. Auto-tandem : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,05 mmol de PPNCI, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de 15 mmol d'oxyde de propylène, sans solvant à 30°C ou 1 mmol d'oxyde de limonène dans 0,8 mL de toluène à 100°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF. nd = non déterminé

Nous avons laissé agiter 3h à 40°C le complexe **2**, le PPNCI et 200 équivalents de méthanol dans le THF. Après évaporation du milieu réactionnel, l'anhydride camphorique, l'oxyde de limonène et le toluène sont ajoutés. Après 48h de réaction, 12% de conversion a été observé. Ce résultat met en évidence le rôle d'une base de Lewis protique telle que le méthanol dans la formation de l'espèce

catalytique de type alcoolate ou adduit alcool. Différentes études sont en cours afin de déterminer cette espèce catalytique.

2. Régio- et stéréo-sélectivité de la synthèse tandem

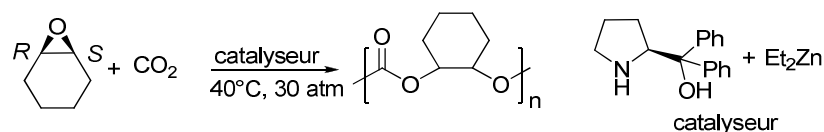
Détermination de la régio- et de la stéréo-sélectivité

A notre connaissance, aucune stéréo-sélectivité et aucune régio-sélectivité n'a jamais été observée en copolymérisation d'anhydrides cycliques et d'époxydes. Nous avons étudié les résonances des carbonyles en RMN du $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que nous avons comparées avec les études décrites dans la littérature sur la régio- et la stéréo-sélectivité des polycarbonates. Ces analyses sont préliminaires.

1. Stéréo-sélectivité du poly(cyclohexène carbonate)

Nozaki a montré la première copolymérisation asymétrique CO_2 /époxydes catalysée par un catalyseur de zinc (Figure 79).¹¹⁶

Figure 79 : Synthèse asymétrique du poly(cyclohexène carbonate) de Nozaki¹¹⁶



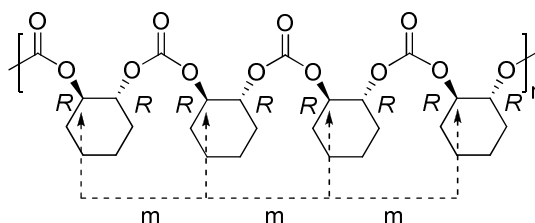
Pour la synthèse du poly(cyclohexène carbonate) les auteurs ont démontré que six enchainements de tétrades pouvaient être observés par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: [mmm], [mmr], [rmr], [rrr],

116 Nozaki, K.; Nakano, K.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11008-11009.

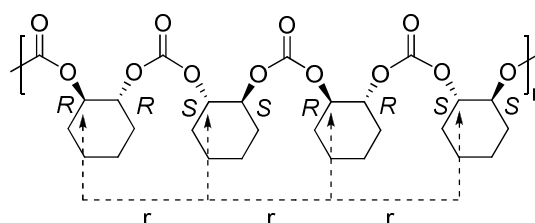
[*mrm*], [*mrr*] (Figure 80).¹¹⁷ Cette attribution a permis de déterminer que le polymère obtenu était à 83% isotactique.¹¹⁸

Figure 80 : Stéréosélectivité du poly(cyclohexène carbonate) ¹¹⁹

poly(cyclohexène carbonate) isotactique



poly(cyclohexène carbonate) syndiotactique



Coates a ensuite montré la synthèse d'un poly(cyclohexène carbonate) à 86% isotactique.^{120,121}

Son étude RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a permis d'attribuer un signal large à δ 158,8 ppm aux tétrades [*mmm*], [*mmr*], [*rmr*], deux autres signaux à δ 153,3 et 153,2 ppm aux tétrades [*mrm*] et [*rrr*] et enfin [*mrr*] à 153,1 ppm. Par la suite, Nozaki a confirmé l'attribution des tétrades [*mmm*] et [*rrr*] grâce à la synthèse d'oligomères modèles.¹²² Pour un polycarbonate isotactique, une forte résonance des tétrades centrées *m* à δ 153,7 ppm et une petite série de résonance entre 153,3 et 153,1 ppm ont été observées.

L'étude RMN d'un poly(cyclohexène carbonate) syndiotactique à 81% synthétisé avec des complexes de cobalt Salcen a également été reportée.¹¹⁹ Elle a révélé un nouveau signal à δ 152,9

117 Inoue, S.; Koinuma, H.; Yokoo, Y.; Tsuruta, T. *Makromol. Chem.* **1971**, *143*, 97-104.

118 (a) Kuran, W.; Listos, T. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 977-984. (b) Hasebe, Y.; Tsuruta, T. *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1403-1414.

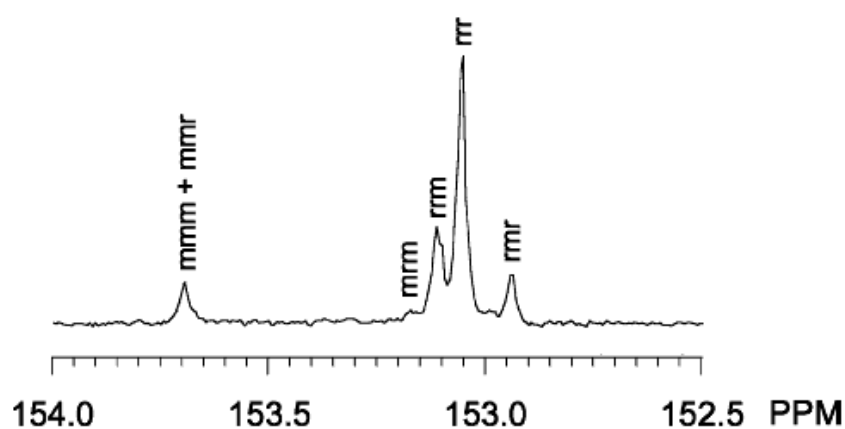
119 Cohen, C. T.; Thomas, C. M.; Peretti, K. L.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Dalton Trans.* **2006**, 237-249.

120 Cheng, M.; Darling, N. A.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Chem. Commun.* **2000**, 2007-2008.

121 Nozaki a ensuite reporté des excès énantiomériques supérieurs à ceux de Coates : Nakano, K.; Nozaki, K.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5501-5510.

ppm, absent des précédentes attributions des polycarbonates isotactiques (Figure 81).^{116,120} En corrélant les observations et les calculs obtenus par la méthode statistique de Bernouilli, le signal le plus intense à δ 153,0 ppm a été attribué à la tétrade $[rrr]$. Statistiquement, les erreurs les moins fréquentes dans un polymère isotactique correspondent aux tétrades $[rrr]$ et $[rmr]$, alors que les tétrades $[mmm]$ et $[mrm]$ sont quasi absentes dans un polymère syndiotactique. Le signal à δ 152,9 ppm a donc été attribué à la tétrade $[rmr]$ et le signal à δ 153,1 à la tétrade $[rrm]$.

Figure 81 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(cyclohexène carbonate) (125 MHz, CDCl_3)¹¹⁹



2. Régiosélectivité du poly(propylène carbonate)

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2, l'observation de la région du carbonyl du spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ permet de déterminer les proportions en enchaînements tête à tête (Head-to-Head ou HH), tête à queue (Head-to-Tail ou HT), ou queue à queue (Tail-to-Tail ou TT) par rapport au carbonyl central (Figure 82).^{123,124}

A partir du *rac*-OP, chaque régio-séquence peut être également éclatée séparément en stéréo-séquences iso (*i*) ou syndio (*s*).¹²³ Comme nous pouvons l'observer Figure 83, il existe plus de deux résonances pour chaque régio-séquence, mettant en évidence le fait que le carbonyl est sensible aux unités OP consécutives des unités adjacentes.

122 Nakano, K.; Nozaki, K.; Hiyama, T. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6325-6332.

Figure 82 : Trois régioséquences possibles du PPC en observant le carbonyl central (diade)¹²³

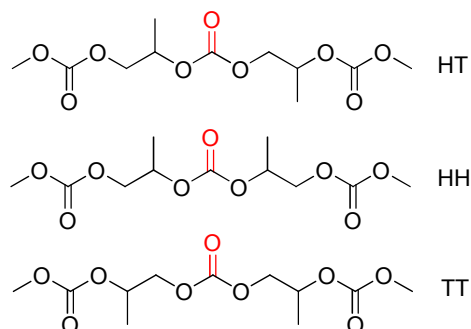
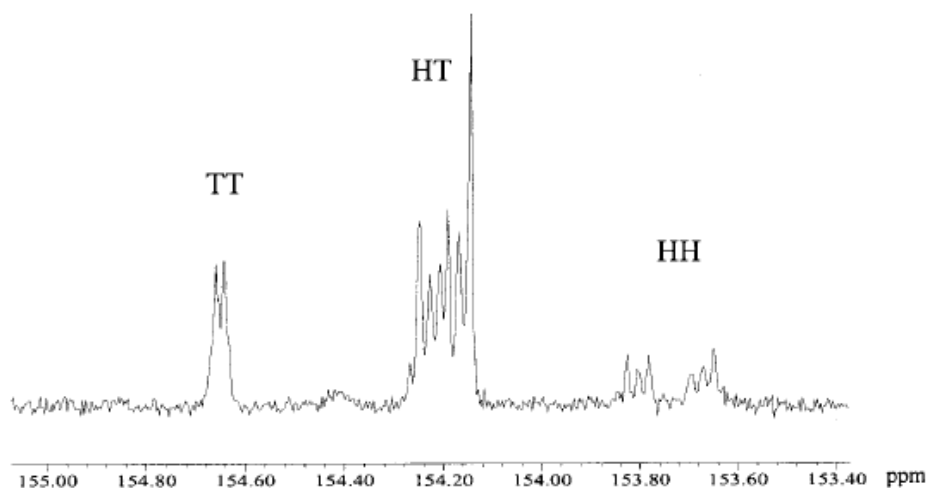


Figure 83 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la région carbonyl du PPC obtenu avec du zinc glutarate (100 MHz, CDCl_3)¹²³

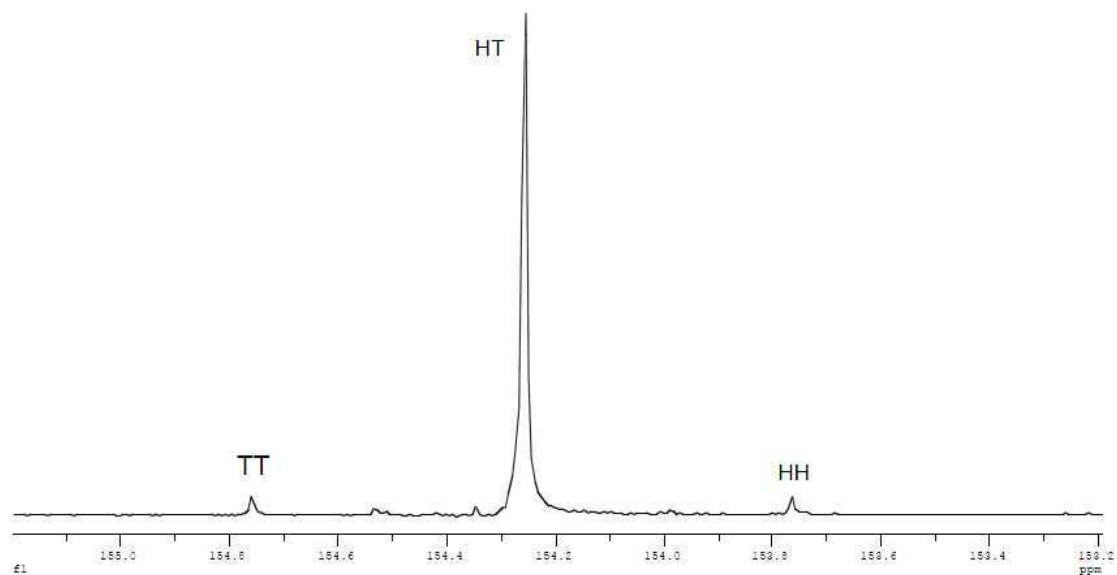


En utilisant l'époxyde énantio pur (*S*)-OP, chaque régio-séquence est simplifiée.¹²³ Le groupe de Coates a démontré que les synthèses du poly(propylène carbonate) à partir du (*S*)-OP catalysée par le complexe SalcenCo(OAc) **10** ou le SalcenCo(OBzF₅) **12** sont régio-sélectives à 93% avec un enchainement majoritaire HT (Figure 84).⁸⁵

123 Lednor, P. W.; Rol, N. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 9, 598-599

124 Chisholm, M. H.; Navarro-Llobet, D.; Zhou, Z. *Macromolecules*, **2002**, 35, 6494-6504.

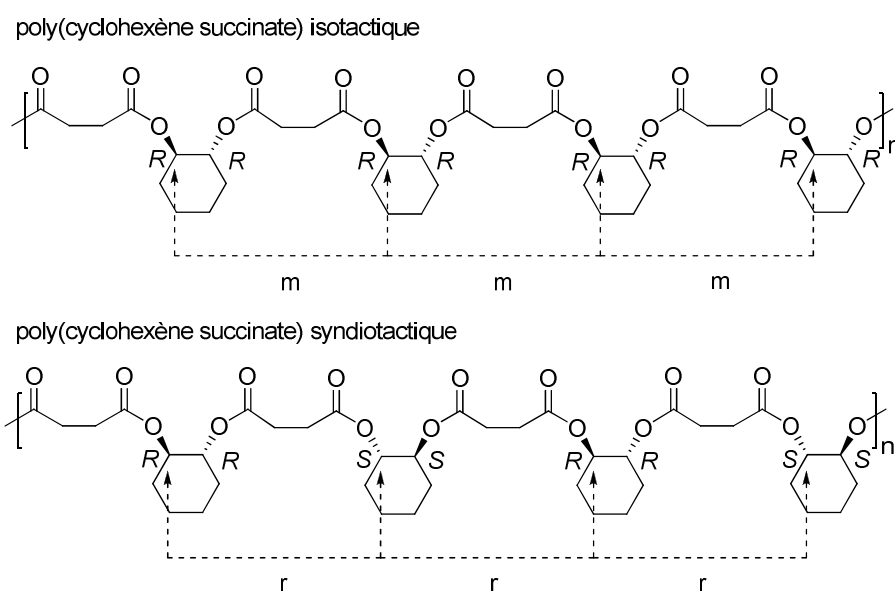
Figure 84 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(propylène carbonate) à 93% régio-sélectif à partir du (S)-OP (CDCl_3)⁸⁵



Synthèse du poly(cyclohexène succinate)

Nous nous sommes d'abord intéressé à la copolymérisation de l'oxyde de cyclohexène avec l'anhydride succinique pour étudier dans un premier temps uniquement la stéréo-sélectivité de la réaction. Comme pour le poly(cyclohexène carbonate), plusieurs enchaînements isotactique ou syndiotactique sont possibles (Figure 85).

Figure 85 : Stéréo-sélectivité du poly(cyclohexène succinate)



Nous avons effectué la synthèse du poly(cyclohexène succinate) avec différents catalyseurs SalcenMX et dans différentes conditions de copolymérisation ou de synthèse tandem pour comparer la région du carbonyl du spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. La synthèse par copolymérisation avec le complexe **1** et un équivalent de PPNCI dans le toluène montre 68% de conversion en 6h. La masse obtenue est faible pour les raisons évoquées au chapitre précédent (Tableau 22). Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du polymère montre quatre signaux (Figure 86). Un agrandissement du spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ au niveau de la région du signal carbonyl (δ 170-175 ppm) permet de distinguer un signal majoritaire mais la résolution ne permet pas de bien séparer les signaux (Figure 87).

Figure 86 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(cyclohexène succinate) (75 MHz, CDCl_3 , 25°C)

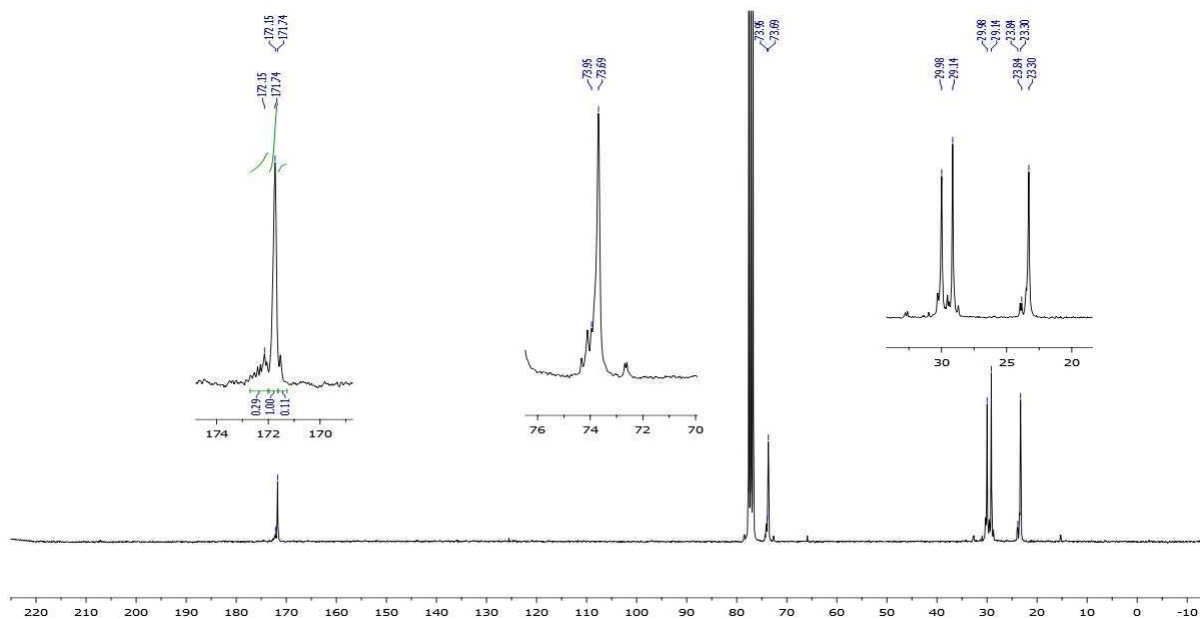
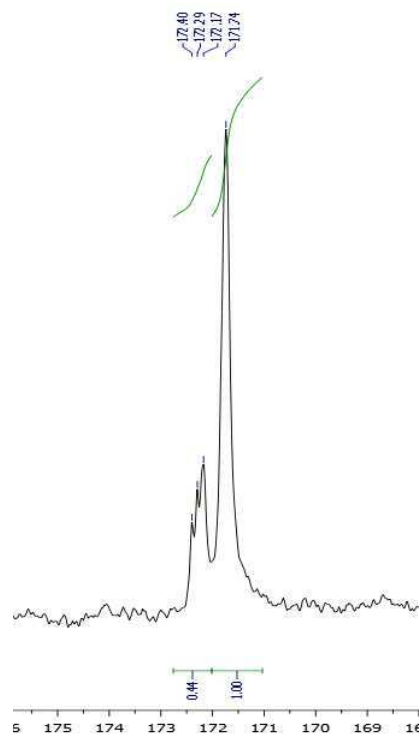
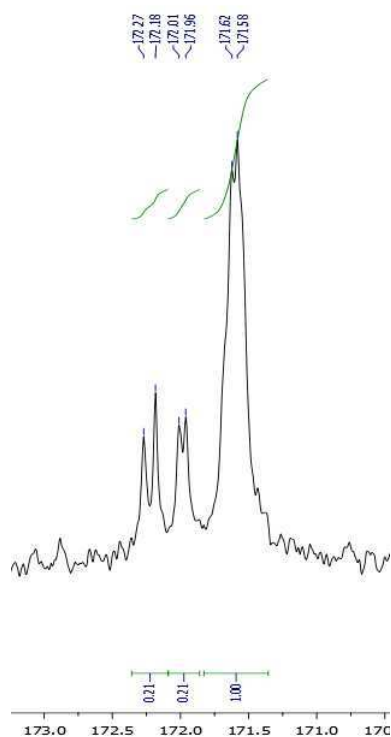


Figure 87 : Signal carbonyle du poly(cyclohexène succinate) (75 MHz, CDCl_3 , 25°C)



L'analyse RMN à plus haut champ (900MHz) nous a permis de mieux les séparer et de distinguer différents massifs dont un majoritaire et une série de signaux moins intenses (Figure 88).

Figure 88 : Signal carbonyl du poly(cyclohexène succinate) (225 MHz, CDCl₃, 40°C)



Nous avons ainsi comparé le rapport de ce signal majoritaire et des autres signaux en fonction des différents catalyseurs utilisés **1-3** et différents types de synthèses : copolymérisation, synthèse tandem orthogonale ou auto-tandem.

Le complexe de chrome **1** montre un rapport élevé entre 70 et 79 % (entrées 1-3). Mais le rapport le plus élevé est obtenu en synthèse auto-tandem avec le complexe **2** (entrée 5). Une recherche approfondie des attributions des signaux du carbonyl nous permettra de comprendre si ce signal majoritaire correspond à un enchaînement syndiotactique ou isotactique.

Tableau 26 : Différents types de synthèse en copolymérisation oxyde de cyclohexène/anhydride succinique^a

Entrée	Type	Catalyseur	T(°C)	Temps (h)	Conv. (%)	M_n^{calc}	$M_n^{exp\ b}$	M_w/M_n^b	Rapport (%)
1	Copo	1	80	8	88	8756	2310	1,24	79
2	Auto	1	80	40	73	7263	1980	1,22	70
3	Ortho	1	80	19	70	6965	2170	1,29	74
4	Copo	2	80	8	85	8457	2440	1,35	75
5	Auto	2	80	17	97	9651	3690	1,31	83
6	Ortho	2	80	19	57	5672	1440	1,47	62
7	Copo	3	80	21	74	7363	2830	1,37	78
8	Auto	3	80	47	75	7462	1420	1,30	76
9	Ortho	3	80	19	50	4975	2000	1,39	nd

^a Copolymérisation : 0,01 mmol de complexe, 0,01 mmol de PPNCI, 1 mmol d'anhydride, 10 mmol d'oxyde de cyclohexène, sans solvant à 80°C. Orthogonale : 0,01 mmol de complexe, 0,01 mmol de PPNCI, 0,02 mmol de MgCl₂, 1 mmol de Boc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de 10 mmol d'oxyde de cyclohexène, sans solvant à 80°C. Auto-tandem : 0,01 mmol de complexe, 0,01 mmol de PPNCI, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel et ajout de 10 mmol d'oxyde de cyclohexène, sans solvant à 80°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminées par CES dans le THF.

Synthèse du poly(propylène succinate)

Nous avons effectué la synthèse auto-tandem du poly(propylène succinate) avec le (*R*)-OP et en présence du complexe d'aluminium **2** et d'un équivalent de PPNCI, dans le THF à 30°C. Après 13 jours de réaction, nous obtenons 75% de conversion et une masse moyenne en nombre de 9600g/mol. Le spectre RMN ¹³C{¹H} du poly(propylène succinate) à 75 MHz ne permet de séparer les signaux du carbonyl (Figure 89).

Figure 89 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(propylène succinate) à partir du (R)-OP (175 MHz, CDCl_3)

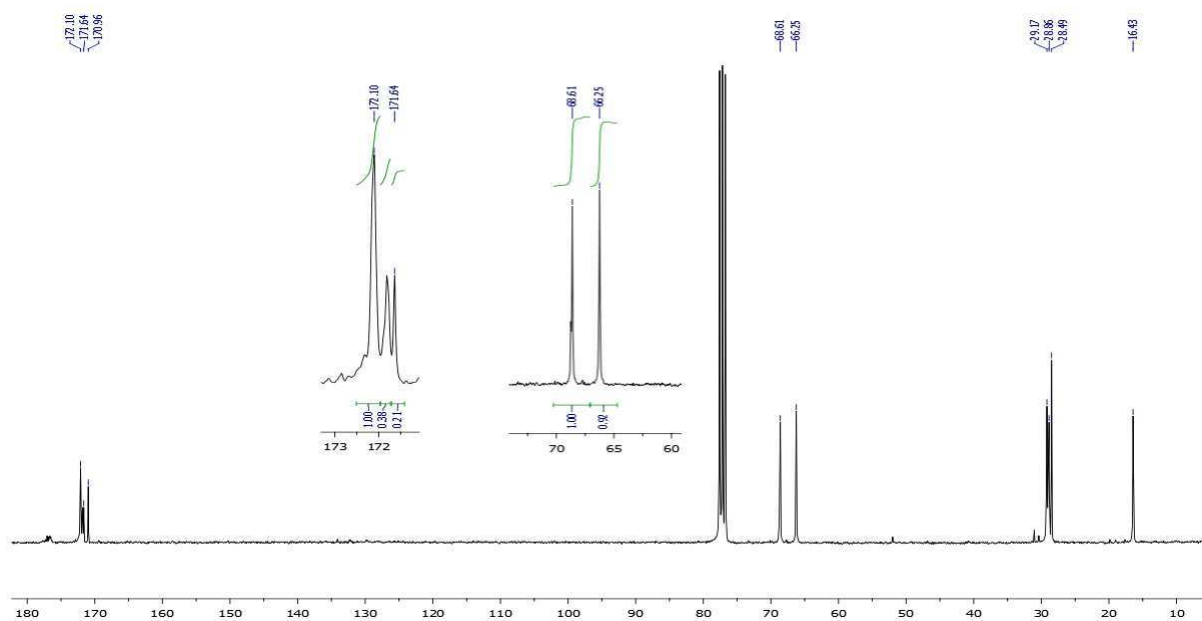
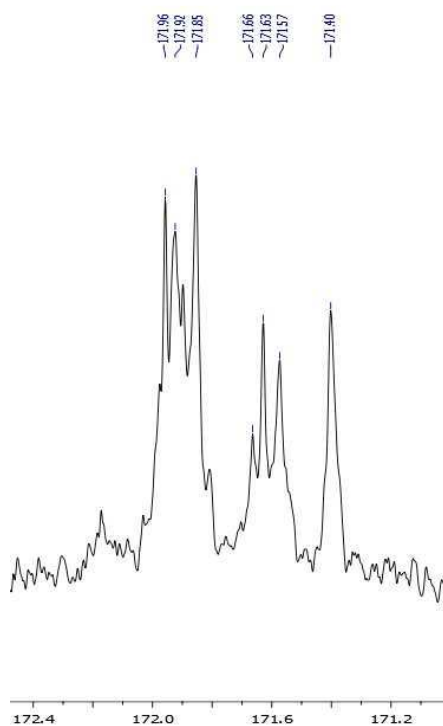


Figure 90 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(propylène succinate) (225MHz, CDCl_3)

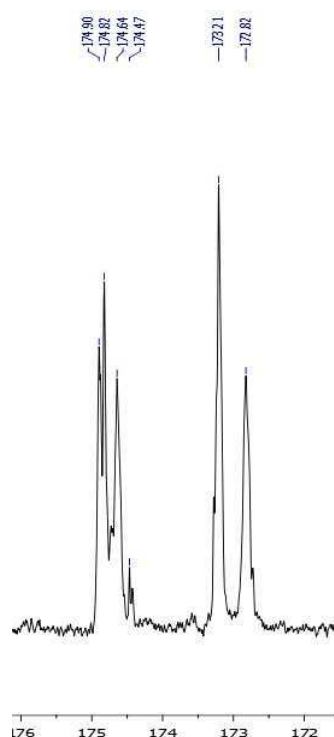


Le spectre réalisé à 225 MHz montre trois zones distinctes dans un rapport 60 : 26 : 14 mais ne permet donc pas d'attribuer les pics. La synthèse effectuée en présence de *rac*-PO ne montre pas non plus de régio-sélectivité marquée (Figure 90).

Synthèse de polyesters avec l'acide camphorique

La synthèse du poly(cyclohexène camphorate) met en jeu régio-sélectivité et stéréo-sélectivité. La cyclisation de l'acide (1*R*,3*S*)-(+)-camphorique par catalyse tandem nous permet d'obtenir l'anhydride correspondant sous forme énantiopure (étude réalisée par mesure du pouvoir rotatoire et comparaison avec la littérature).¹²⁵ L'enchaînement des unités camphorique engendre une régio-sélectivité, mais pas de stéréo-sélectivité, tandis que les unités cyclohexène peuvent s'enchaîner isotactiquement ou syndiotactiquement. Deux massifs se distinguent correspondants aux deux carbonyls différents de l'unité camphorique (Figure 91).

Figure 91 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(cyclohexène camphorate) (225 MHz, CDCl_3)



Malheureusement le faible éclatement des massifs, même à haut champ ne permet pas l'attribution des signaux. L'étude des polyesters issus de l'acide camphorique sera donc approfondie par hydrolyse alcaline des chaînes polymériques et par synthèse d'oligomères modèles.^{116,122}

125 Adamenko, E. N.; Frolova, L. L.; Panteleeva, M. V.; Kuchin, A. V. *Chem. Nat. Compd.* **2007**, *43*, 59-62.

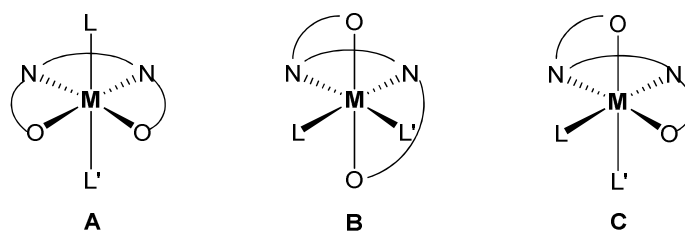
3. Synthèse de nouveaux complexes

Synthèse de nouveaux complexes

1. Bibliographie

Les complexes Salan et Salalen ont une structure plus flexible leur permettant d'adopter une configuration différente des complexes Salen. Il existe trois configurations possibles : *trans*, *cis-α* et *cis-β* (Figure 92). Les configurations α et β sont chirales et possèdent deux sites de coordination en position *cis*. Les complexes Salen adoptent généralement une configuration *trans* (planaire),¹²⁶ sauf si le design du ligand les force à adopter une configuration *cis*.^{73 (b)} Les complexes Salan et Salalen, dont la structure est généralement plus flexible adoptent préférentiellement des configurations *cis-β*.

Figure 92 : A = configuration *trans*, B : configuration *cis-α*, C = configuration *cis-β*¹²⁶

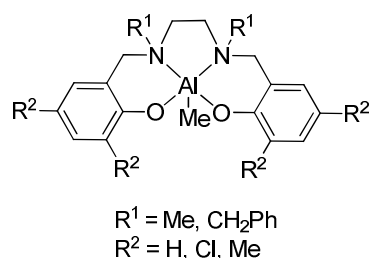


Même si les complexes Salan d'aluminium ont montré une activité faible en copolymérisation CO₂/époxydes et anhydrides/époxydes, ils ont montré une réactivité intéressante pour la polymérisation du lactide.⁴⁶ Nomura et Gibson ont montré l'activité des complexes achiraux Salan aluminium alkyls activés à l'alcool benzylique pour la synthèse de PLA stéréo-bloc (Figure 93).¹²⁷

126 Matsumoto, K.; Saito, B.; Katsuki, T. *Chem. Commun.* **2007**, 3619-3627.

127 (a) Nomura, N.; Ishii, R.; Akakura, M.; Aoi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938-5939. (b) Hornmiron, P.; Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2688-2689.

Figure 93 : Complexes Salan aluminium alkyls pour la synthèse du PLA¹²⁷



Les complexes de chrome avec ligands Salan ont montré dans certains cas une activité et une stéréo-sélectivité supérieure à celle des dérivés Salen en copolymérisation CO₂/époxydes.¹²⁸ De plus un complexe de Cr(III) sera généralement plus électrophile qu'un dérivé analogue de Co(III) ce qui peut permettre une meilleure activation de l'époxyde. Le groupe de Lu s'est donc intéressé aux ligands Salan, forme réduite des ligands Salen.¹²⁹ Lu a reporté que les complexes SalanCr(III) forment une espèce hexa-coordonnée en présence de DMAP.¹³⁰

Nozaki a développé la synthèse de complexes SalalenCrCl dont l'activité est encore supérieure à celle des SalanCrCl pour la copolymérisation CO₂/oxyde de cyclohexène (Figure 94)¹³¹ et dont la structure radiocristallographique montre bien une configuration *cis*-β.¹³² Cependant la microstructure du polymère observée en RMN ¹³C{¹H} est atactique.

128 Li, B.; Wu, G.-P.; Ren, W.-M.; Wang, Y.-M.; Rao, D.-Y.; Lu, X.-B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6102-6113.

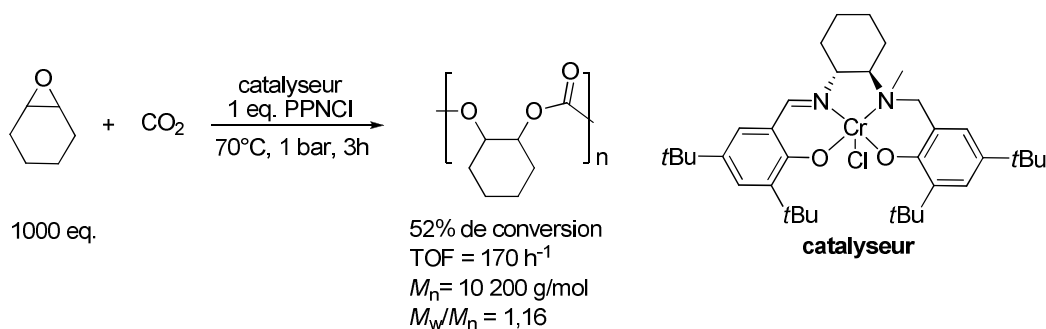
129 Darenbourg, D. J.; Poland, R. R.; Strickland, A. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 127-133.

130 Rao, D.-Y.; Li, B.; Zhang, R.; Wang, H.; Lu, X.-B. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2830-2836.

131 Nakano, K.; Nakamura, M.; Nozaki, K. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6972-6980.

132 Eno, S.; Egami, H.; Uchida, T.; Katsuki, T. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 632-633.

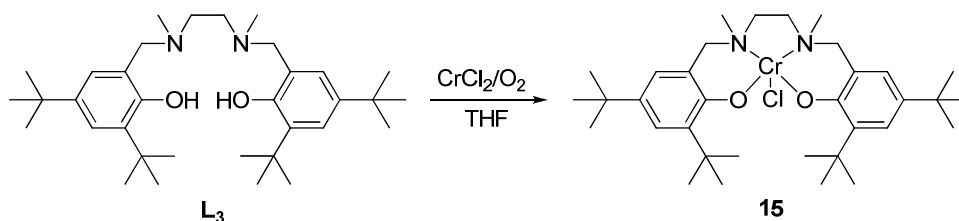
Figure 94 : Synthèse du poly(cyclohexène carbonate) avec le complexe Salalen de Nozaki¹³¹



Nous nous sommes donc intéressé aux complexes Salan et Salalen de chrome et d'aluminium dans le but d'améliorer la réactivité de nos systèmes en catalyse tandem.

Les pro-ligands Salophen, Salan et Salalen et le complexe SalophenCrCl **14** ont été synthétisés au laboratoire par Jia Guo, le Dr. Frédéric de Montigny et le Dr. Pierre Haquette. Le pro-ligand Salophen (**L**₂), le complexe SalophenCrCl **14**,⁸³ le pro-ligand Salan (**L**₃)¹³³ et le complexe SalanCrCl (**15**)¹³⁰ (Figure 95) ont été synthétisés selon les protocoles décrits dans la littérature.

Figure 95 : Synthèse du complexe SalanCrCl¹³⁰



2. Synthèse de complexes d'aluminium

Il a été reporté que les complexes d'aluminium sont généralement moins réactifs que les dérivés du chrome(III) ou du cobalt(III) pour la copolymérisation CO₂/époxydes ou pour la polymérisation par ouverture de cycle des esters cycliques.⁹⁸ Surpris de l'activité du complexe SalcenAlCl **2** en synthèse tandem, nous nous sommes donc intéressé à d'autres structures de complexes d'aluminium.

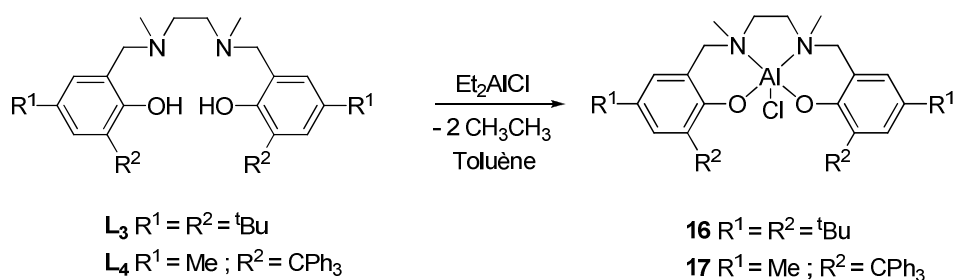
133 Tshuva, E. Y.; Gendeziuk, N.; Kol, M. *Tet. Lett.* **2001**, *42*, 6405-6407.

1. Complexes de type SalanAlCl

Les dérivés Salan aluminium alkyls, utilisés comme pré-catalyseur pour la polymérisation du lactide¹²⁷ et les complexes Salen aluminium chlorure⁶² ont été largement étudiés. Mais à notre connaissance, aucun complexe SalanAlCl n'a encore été reporté.

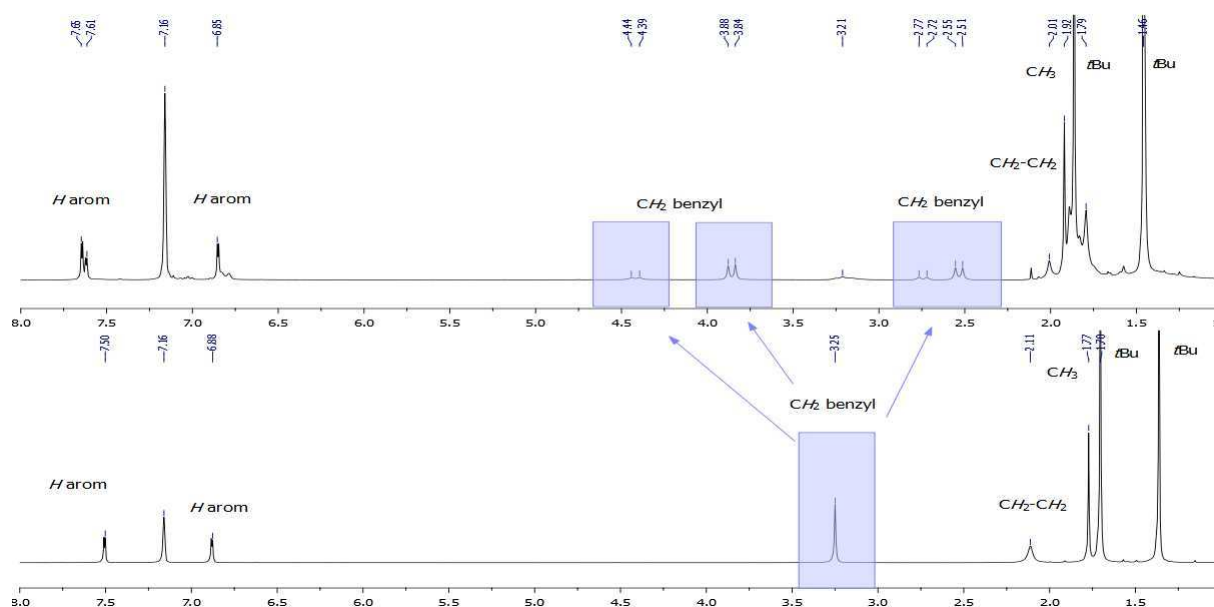
Nous avons choisi de synthétiser ces dérivés selon une procédure décrite dans la littérature pour les dérivés de type SalenAlCl (Figure 96).⁵⁹ Le précurseur diéthylaluminium chlorure est ajouté à une solution de pro-ligand H₂Salan **L**₃ ou (**L**₄) dans le toluène (Figure 96). La solution est chauffée 12h à 80°C puis le solvant est évaporé. Les complexes (**16**) et (**17**) sont ensuite recristallisés dans un mélange toluène/pentane pour donner un solide blanc.

Figure 96 : Synthèse des complexes SalanAlCl



Le spectre RMN ¹H du complexe **16** dans le C₆D₆ à 25 °C montre la disparition du singulet à δ 3,25 ppm correspondant au CH₂ benzylique du pro-ligand **L**₃ et l'éclatement de celui-ci en plusieurs doublets à δ 4,4ppm, 3,8 ppm, 2,77 ppm et 2,50 ppm (Figure 97). Cette observation montre que le complexe formé est totalement dissymétrique en solution à l'échelle de temps de la RMN.

Figure 97 : Spectre RMN ^1H du pro-ligand L_3 (en bas) et du complexe **16** (300MHz, C_6D_6)

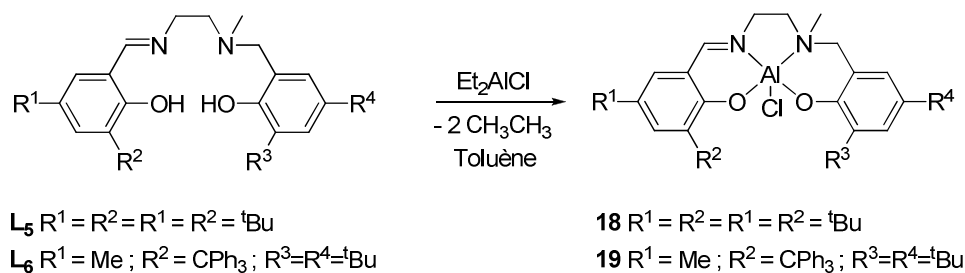


Les mêmes observations ont été faites pour le complexe **17** et l'analyse Maldi-TOF du complexe a également confirmé la présence du complexe souhaité.

2. Complexes de type SalalenAlCl

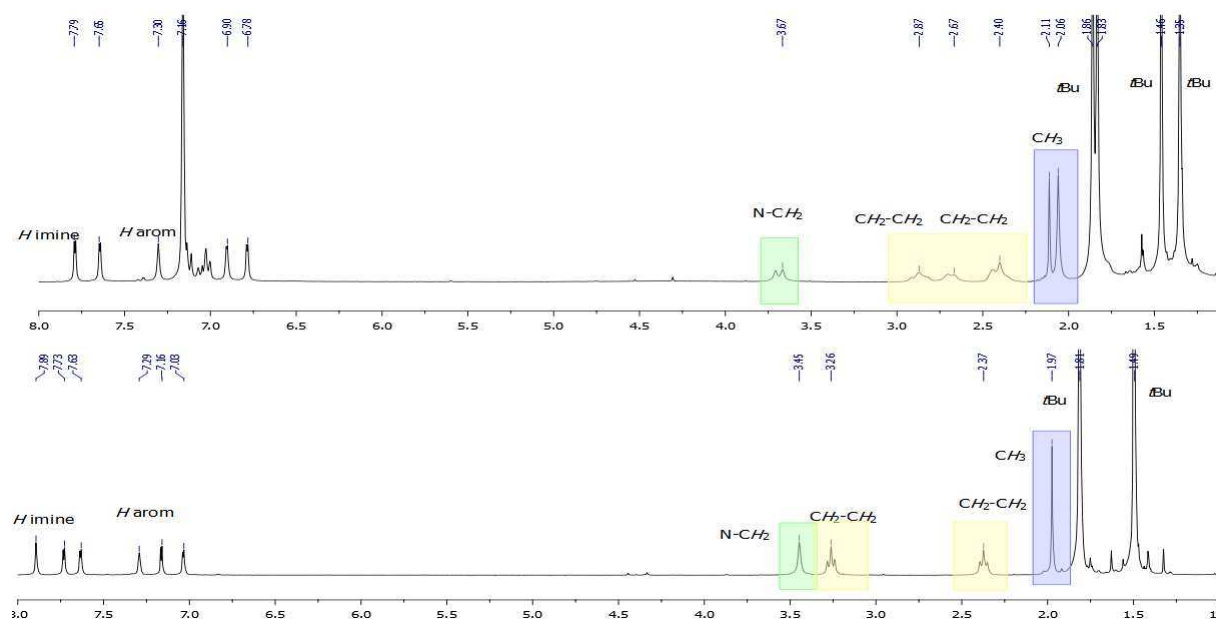
Les complexes Salalen (**18**) et (**19**) ont été synthétisés en suivant le même protocole expérimental que les complexes SalanAlCl à partir des pro-ligands (L_5) et (L_6) (Figure 98).

Figure 98 : Synthèse des SalalenAlCl



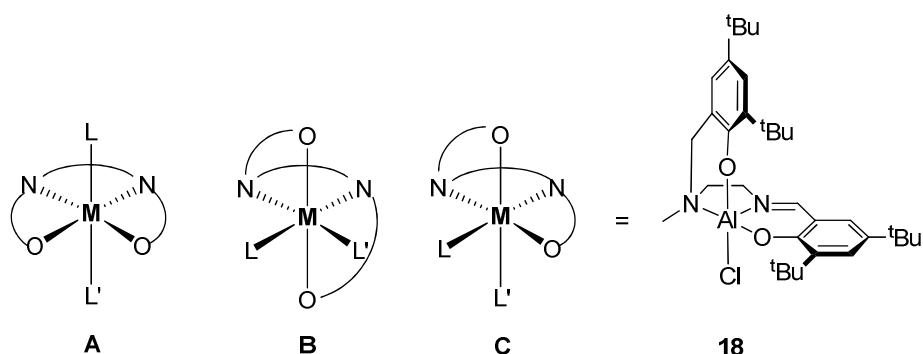
Le spectre RMN ^1H du dérivé **18** montre également un éclatement du singulet du CH_2 benzylque en doublets (Figure 99).

Figure 99 : Spectre RMN ^1H du pro-ligand (en bas) et du complexe Salalen(^tBu)AlCl (300MHz, C_6D_6)



De plus, on remarque que les singulets correspondants aux groupements ^tBu sont au nombre de quatre, et non plus deux. Ils ne sont donc plus équivalents, et sont dans des environnements différents. Considérant que le groupement imine est plan et que le groupement amine ne l'est pas, la configuration *trans* serait déformée et la configuration *cis- α* impossible. Il est donc vraisemblable que le complexe **18** adopte une configuration *cis- β* (Figure 100). Les mêmes remarques peuvent être effectuées pour le complexe **19**.

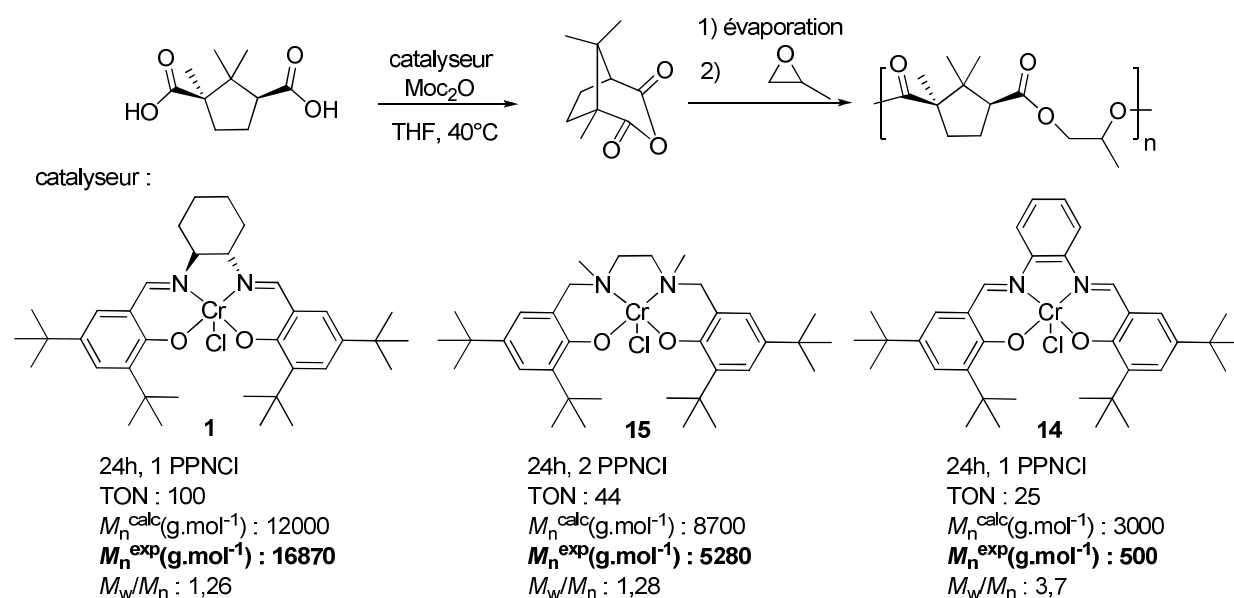
Figure 100 : Configurations possibles du complexe **18**, A = *trans*, B = *cis- α* , C = *cis- β*



Résultats en synthèse tandem

Les complexes SalophenCrCl **14** et SalanCrCl **15** ont montré une activité intéressante en copolymérisation CO₂/époxydes.^{134,128} Nous avons donc étudié leurs réactivités pour notre synthèse tandem (Figure 101). Il s'avère que ces deux dérivés montrent une activité plus faible que le complexe de chrome(III) **1**.

Figure 101 : Réactivité de différents complexes de chrome pour la synthèse du poly(propylène camphorate)^a

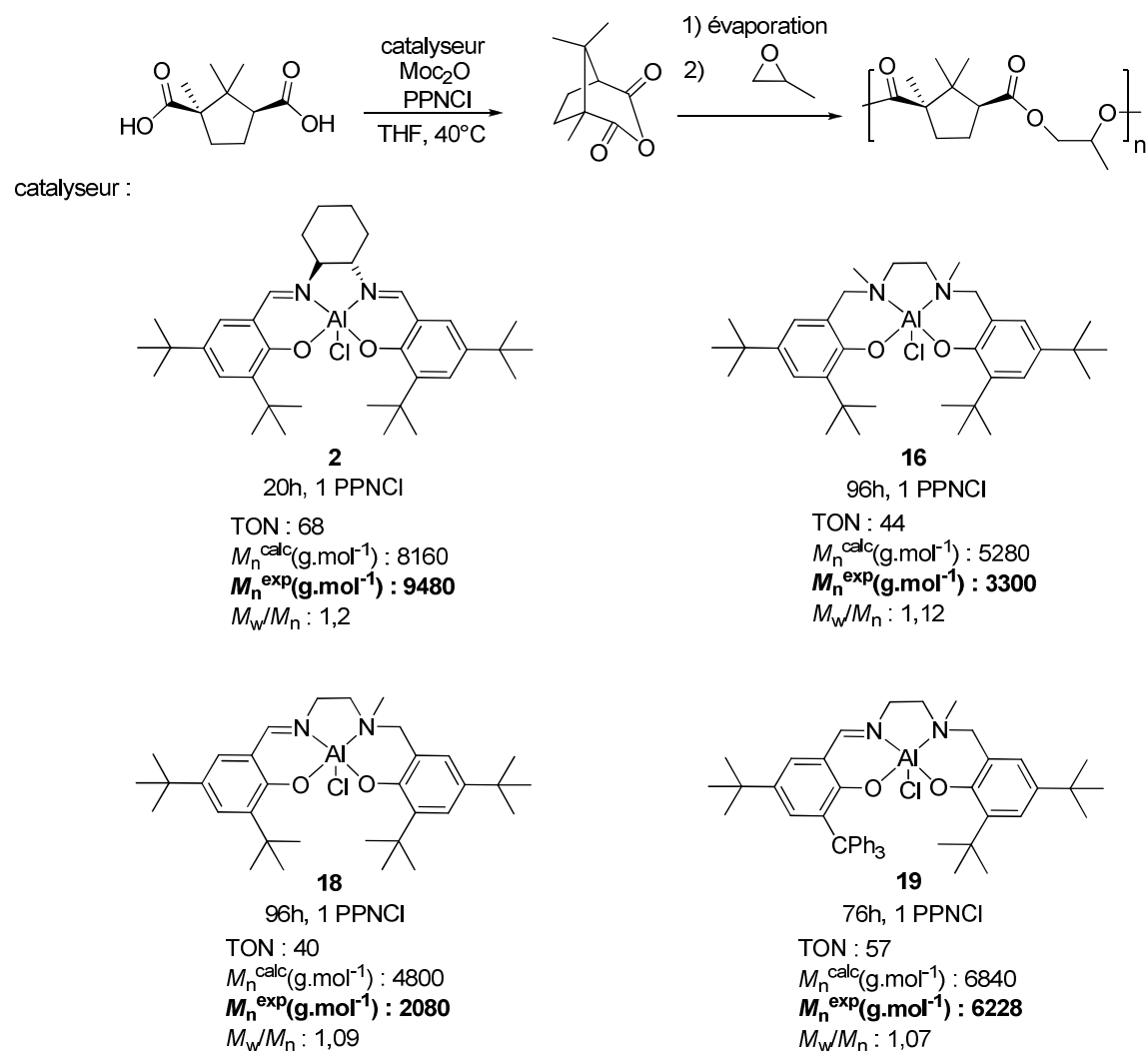


^a Conditions : 0,01 mmol de catalyseur, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation avec 15 mmol d'oxyde de propylène à 30°C. Conversion déterminée par RMN 1H. Masses expérimentales déterminées par CES dans le THF.

Différents complexes d'aluminium ont été testés en synthèse tandem du poly(propylène camphorate) (Figure 102). Le complexe SalanAlCl **16** et les dérivés Salalen **18** et **19** ont montré une activité jusqu'à huit fois plus faible que le complexe **2**.

134 Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. M.; Rodgers, J. L.; Fang, C. C.; Billodeaux, R.; Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6024-6034.

Figure 102 : Réactivités des complexes d'aluminium dans la synthèse du poly(propylène camphorate)^a

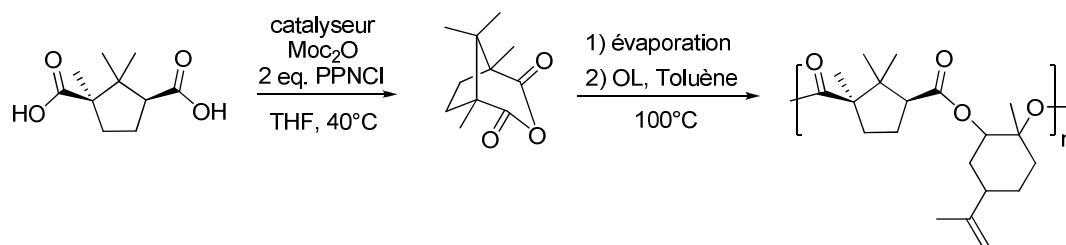


^a Conditions : 0,01 mmol de catalyseur, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide camphorique à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 15 mmol d'oxyde de propylène à 30°C. Conversion déterminée par RMN ¹H. Masses déterminées par CES dans le THF.

Les activités catalytiques des nouveaux complexes pour la synthèse du poly(limonène camphorate) ont également été évaluées (Tableau 27). Les nouveaux complexes d'aluminium synthétisés n'ont pas montré une activité supérieure à celle du dérivé commercial **2**. Les deux complexes Salan **16** et **17** (entrées 2 et 5) ont montré une activité modeste, alors que les deux complexes Salalen **18** et **19** (entrées 3 et 4) ont montré une activité quasi nulle. D'autres synthèses

de complexes sont en cours afin de déterminer les potentiels effets stériques et électroniques mis en jeu lors de la synthèse tandem.

Tableau 27 : Activité des différents complexes d'aluminium pour la synthèse tandem du poly(limonène camphorate)^a



Entrée	Catalyseur	Temps (h)	Conv. (%)	M_n^{calc} (g/mol)	M_n^{exp} (g/mol) ^b	M_w / M_n^b
1	2	28	85	14185	9736	1,21
2	16	46	30	5010	6778	1,14
3	18	46	traces	nd ^d	nd ^d	nd ^d
4	19	46	14	2338	3636	1,22
5	17	46	26	4342	3240	1,22

^a Conditions : 0,01 mmol de catalyseur, 0,02 mmol de PPNCI, 1 mmol de Moc₂O, 1 mmol d'acide camphorique à 1 mol/L dans le THF à 40°C. Copolymérisation après évaporation du milieu réactionnel avec 0,16 mL d'oxyde de limonène et 0,8 mL de toluène à 100°C. ^b Conversion déterminée par RMN ¹H. ^c Déterminée par CES dans le THF. ^d non déterminé

4. Polymérisation de l'acide ricinoléique

Introduction

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, une voie de synthèse des polyesters est l'ouverture d'esters cycliques. La synthèse tandem que nous avons développée met en jeu la cyclisation de diacides en anhydrides cycliques et nous avons pu observer dans certains cas l'attaque nucléophile de l'anhydride par l'alcool et donc la formation d'ester. C'est donc naturellement que nous nous sommes tourné vers la synthèse de lactones et de macrolactones à partir d'hydroxy-acides puis de leur polymérisation et copolymérisation par synthèse tandem.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé à l'acide ricinoléique qui est issu d'huiles végétales.¹³⁵ Les huiles végétales comme l'huile de soja, l'huile de palme, l'huile de ricin, sont produits par extraction des graines de plantes oléagineuses et ont une large variété d'applications dans différents domaines : agro-alimentaire, bio-carburants, lubrifiants, peintures, pharmaceutique et matériels de construction. Ce sont aussi des monomères intéressants pour la chimie des polymères car ils sont biocompatibles,¹³⁶ produits abondamment¹³⁷ et pourvus de fonctions organiques réactives. La clé de voûte de ces huiles végétales est le triglycéride. Il est souvent intéressant industriellement d'hydrolyser ces triglycérides pour obtenir du glycérol et des acides gras. Malheureusement, la majorité de ces acides gras ne sont pourvus que d'une seule fonction acide carboxylique. Il est alors plus intéressant de se tourner vers des acides gras naturellement bifonctionnalisés comme l'acide biliaire ou l'acide ricinoléique ou bien de procéder à la fonctionnalisation de ces acides gras (par époxydation, hydroxylation, hydroformylation, ozonolyse, isomérisation de la fonction oléfine par exemple).

Des méthodes efficaces ont été décrites pour synthétiser des lactones C8 à C17 à partir d'hydroxy-acides à longues chaînes,¹³⁸ mais peu d'exemples de polymérisation par ouverture de cycle de ces macrolactones ont été reportés. La polymérisation de ces macrolactones se fait principalement par ROP enzymatique ou chimique. La voie enzymatique permet d'obtenir des masses intéressantes de polymères mais les enzymes ont un coût élevé et sont sensibles à la température.¹³⁵ A titre de comparaison, la polypentadecalactone est obtenue avec la Novozym 435 avec une masse

135 Tschan, M. J.-L.; Brulé, E.; Haquette, P.; Thomas, C. M. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 836-851.

136 (a) Langer, R. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 94–101. (b) Domb, A. J.; Elmalak, O.; Shastry, V. R.; Ta-Shma, Z.; Masters, D. M.; Ringel, L.; Teomim, D.; Langer, R. in *Handbook of Biodegradable Polymers*, ed. Domb, A., J.; Kost, J.; Weisman, D. M.; Harwood Academic, Chichester, England, **1997**, p. 135 (c) Stephens, D.; Li, L.; Robinson, D.; Chen, S.; Chang, H. C.; Liu, R. M.; Tian, Y. Q.; Ginsberg, E. J.; Gao, X. Y.; Stultz, T. J. *J. Controlled Release*, **2000**, *63*, 305–317. (d) Domb, A. J.; Amselen, S.; Maniar, M. *Polym. Biomater.* **1994**, 399–433. (e) Domb, A. J.; Nudelman, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 717–725.

137 Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schäfer, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3854-3871.

138 (a) Bartra, M.; Vilarrasa, J. *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 5132–5138. (b) Keck, G. E.; Boden, E. P.; Wiley, M. R.; *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 896–906. (c) Keck, G. E.; Sanchez, C.; Wager, C. A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8673–8676. (d) Rousseau, G. *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 2777–2849. (e) Roxburgh, C. J. *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 9767–9822.

supérieure à 150 000 g/mol, alors que la ROP catalysée par des complexes métalliques comme $Y(OiPr)_3$ ou $Ln(BH_4)_3(THF)_3$ permet d'obtenir des masses de 30 000 à 40 000 g/mol.¹³⁹ Le seul exemple de polymères avec une masse élevée (155 000 g/mol) a été reporté récemment par Duchateau avec un complexe aluminium Salen sans toutefois permettre d'obtenir un bon contrôle.¹⁴⁰

L'acide ricinoléique est un acide gras à 18 carbones avec une double liaison de configuration *cis* sur le carbone C9 et un groupement hydroxy sur le carbone C12 (acide *cis*-12-hydroxyoctadeca-9-énoïque), qui en fait un hydroxy-acide et donc une matière première intéressante pour la synthèse de macrolactones. Le groupe de Domb a montré l'incorporation d'acide ricinoléique dans les polyanhydrides,¹⁴¹ mais aussi la synthèse du poly(acide ricinoléique) et de copolyesters poly(acide lactique-acide ricinoléique) dans l'espoir d'améliorer la cristallinité et la flexibilité (Figure 103).¹⁴² La synthèse de différentes macrolactones a été effectuée de façon classique par synthèse organique. Puis les différentes macrolactones ont été séparées et testées en polymérisation en présence de $Sn(octanoate)_2$ mais seule la lactone C24 a été réactive en polymérisation, donnant des masses faibles de 4400 g/mol.¹⁴²

(f) Ruddick, C. L.; Hodge, P.; Cook, A.; McRiner, A. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 5, 629–637. (g) Boden, E. P.; Keck, G. E. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2394–2395.

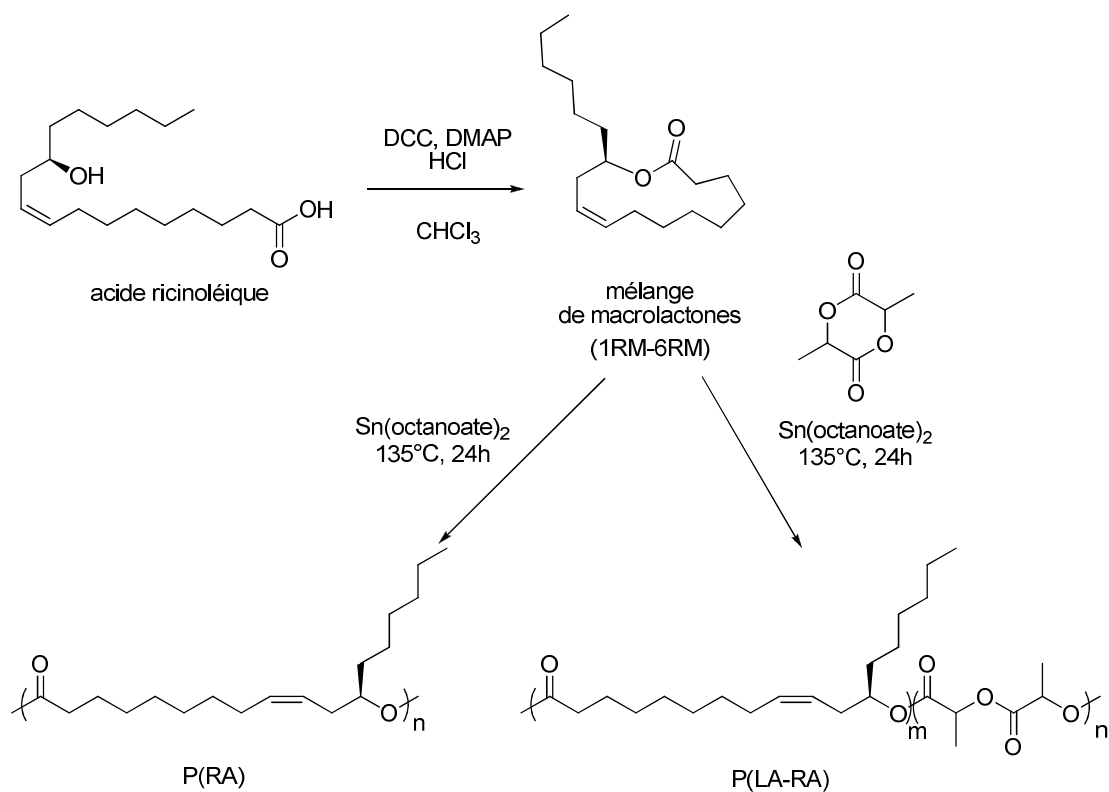
139 De Geus, M.; Van der Meulen, I.; Goderis, B.; Van Hecke, K.; Dorschu, M.; Van der Werff, H.; Koning, C. E.; Heise, A. *Polym. Chem.* **2010**, 1, 525–533.

140 Van der Meulen, I.; Gubbels, E.; Huijser, S.; Sablong, R.; Koning, C. E.; Heise, A.; Duchateau, R.; *Macromolecules*, **2011**, 44, 4301–4305.

141 Krasko, M. Y.; Shikanov, A.; Ezra, A.; Domb, A. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1059–1069.

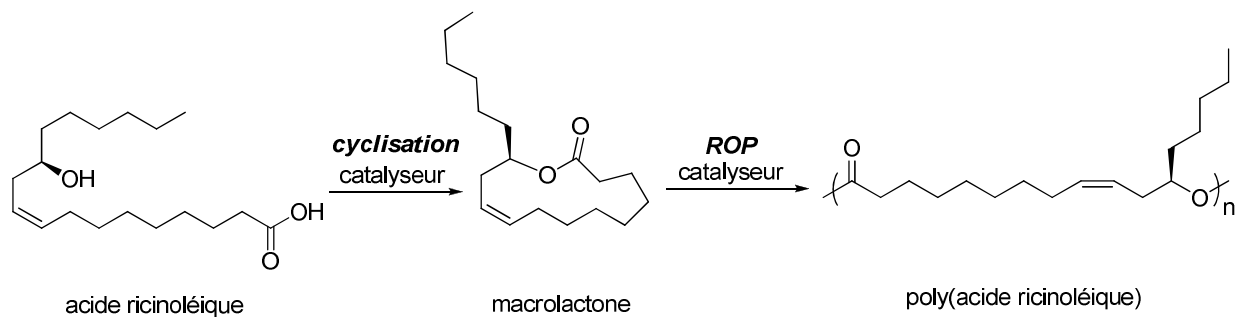
142 Slivniak, R.; Domb, J. A. *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 1679–1688.

Figure 103 : Préparation de polyesters à partir de l'acide ricinoléique¹⁴²



Nous nous sommes intéressé à une version tandem de la synthèse du poly(acide ricinoléique) catalysée par des complexes SalcenMX avec macrolactonisation en présence de dicarbonate, puis polymérisation de la macrolactone par ROP (Figure 104).

Figure 104 : Synthèse tandem du poly(ricinoléique acide)



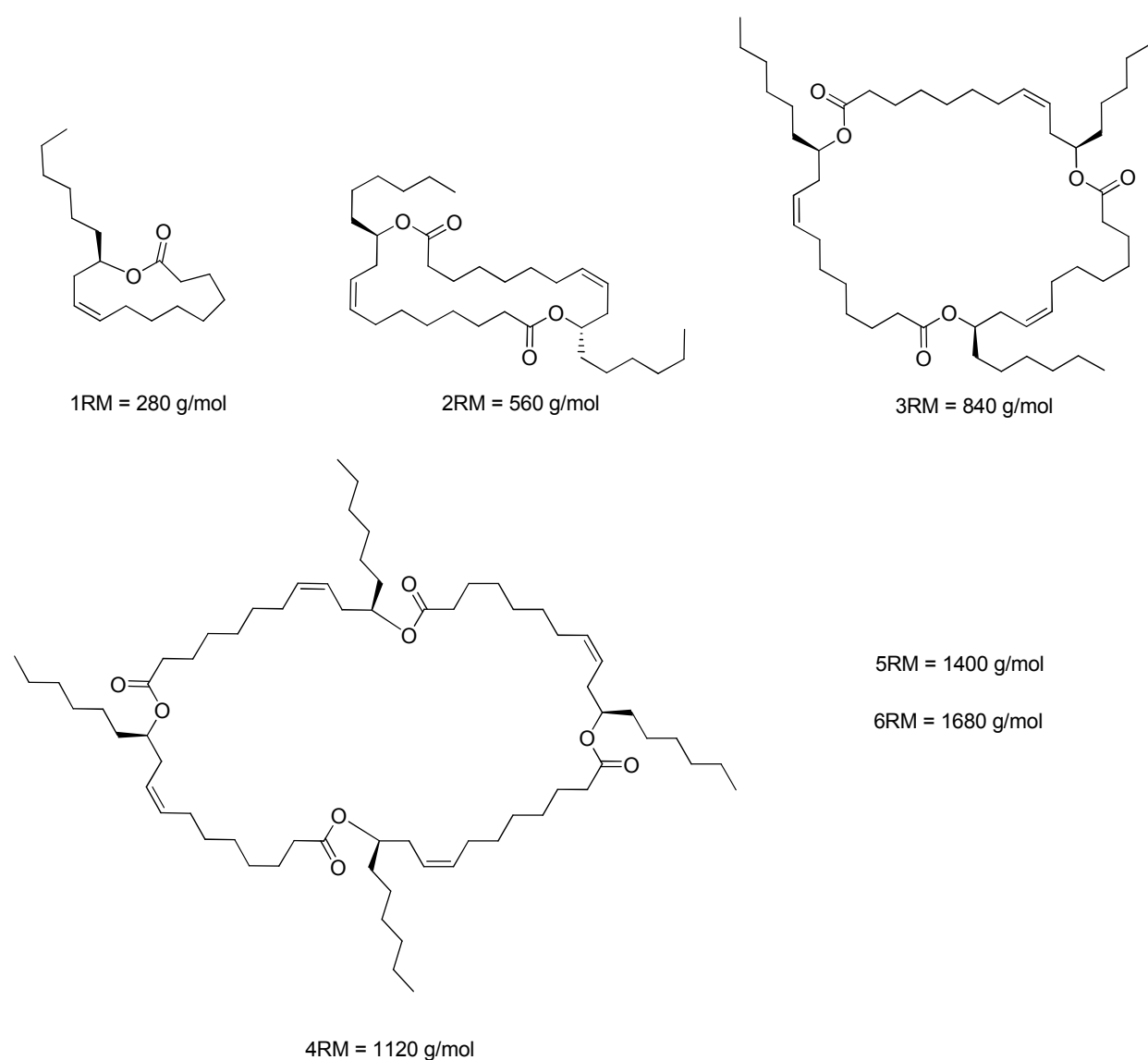
Essais préliminaires

Le premier test a été effectué avec le SalcenAlCl **2**, un équivalent de PPNCl et 100 équivalents d'acide ricinoléique, en présence de 100 équivalents de Boc₂O, sans solvant à 100°C. Après 7h d'agitation, le spectre RMN ¹H montre la disparition complète du proton en α de la fonction alcool et donc une conversion totale. L'analyse par spectroscopie infra-rouge montre une bande d'absorption à 1735 cm⁻¹, correspondant à la fonction ester (cf partie expérimentale), alors qu'une bande correspondant à une lactone se situerait entre 1780 et 1850 cm⁻¹ et que la bande correspondant à l'acide ricinoléique se situe à 1708 cm⁻¹. L'analyse Maldi-TOF témoigne également d'un polymère dont la masse du motif de répétition est de 280 g/mol. L'analyse CES du brut réactionnel dans le THF révèle un massif majoritaire de masse 5690 g/mol, caractéristique d'une macromolécule et plusieurs autres espèces aux masses inférieures, vraisemblablement des lactones. Néanmoins la masse expérimentale obtenue est éloignée de la masse théorique de 28 000 g/mol, en raison notamment de la présence d'impuretés de basses masses molaires.

Plusieurs prélèvements ont alors été effectués à différents temps de réaction. L'analyse CES du milieu réactionnel montre toujours plusieurs répartitions massiques. Nous avons donc séparé et isolé ces différentes espèces par colonne de chromatographie sur gel de silice. Différentes fractions ont été obtenues correspondant à des masses isolées de : 6625 g/mol, 4834 g/mol, 2070 g/mol et 1035 g/mol.

La CES et l'étude RMN ¹H et ¹³C{¹H} ne nous a pas permis de déterminer la structure des petites masses obtenues : macrolactones ou oligomères. Domb décrit la formation de macrolactones à partir d'une à six molécules d'acide ricinoléique dont les masses pourraient correspondre (Figure 105).

Figure 105: Structure des macrolactones synthétisées à partir de l'acide ricinoléique par Domb¹⁴²



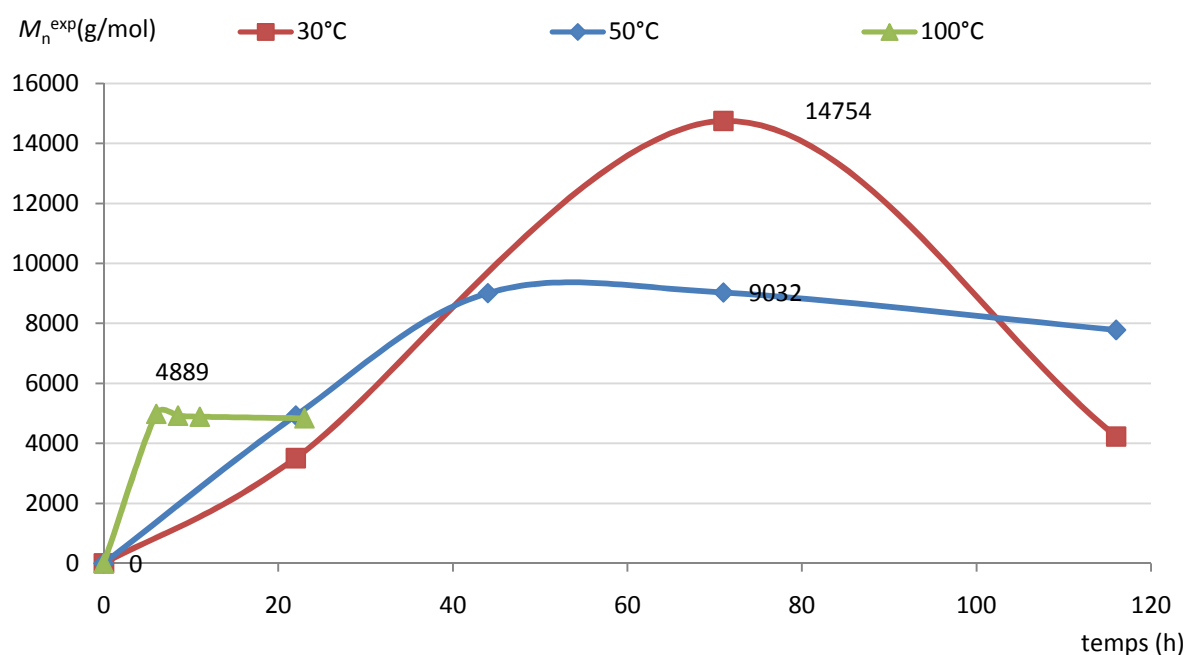
Début d'optimisation

Nous nous sommes demandé quels pouvaient être les paramètres influençant la longueur des chaînes : catalyseur, agent de transfert, viscosité du milieu réactionnel, température. Dans un premier temps, l'analyse de l'acide ricinoléique commercial a révélé des traces de différents esters et de lactones par CES, spectrométrie de masse et RMN ¹H (cf. partie expérimentale). Pour éliminer les possibles agents de transfert, nous avons donc purifié l'acide ricinoléique avec un protocole proche

de celui de la littérature (cf partie expérimentale).¹⁴³ Mais les différents essais effectués avec l'acide ricinoléique purifié n'ont pas montré une amélioration significative du contrôle de la polymérisation.

Nous avons fait varier la température et comparer les analyses CES des bruts réactionnels en fonction du temps de réaction (Figure 106). Sans surprise, la polymérisation est d'autant plus rapide que la température est élevée et les masses obtenues sont plus élevées à 30°C, qu'à 50°C et 100°C.

Figure 106 : Synthèse du poly(acide ricinoléique) à différentes températures^a

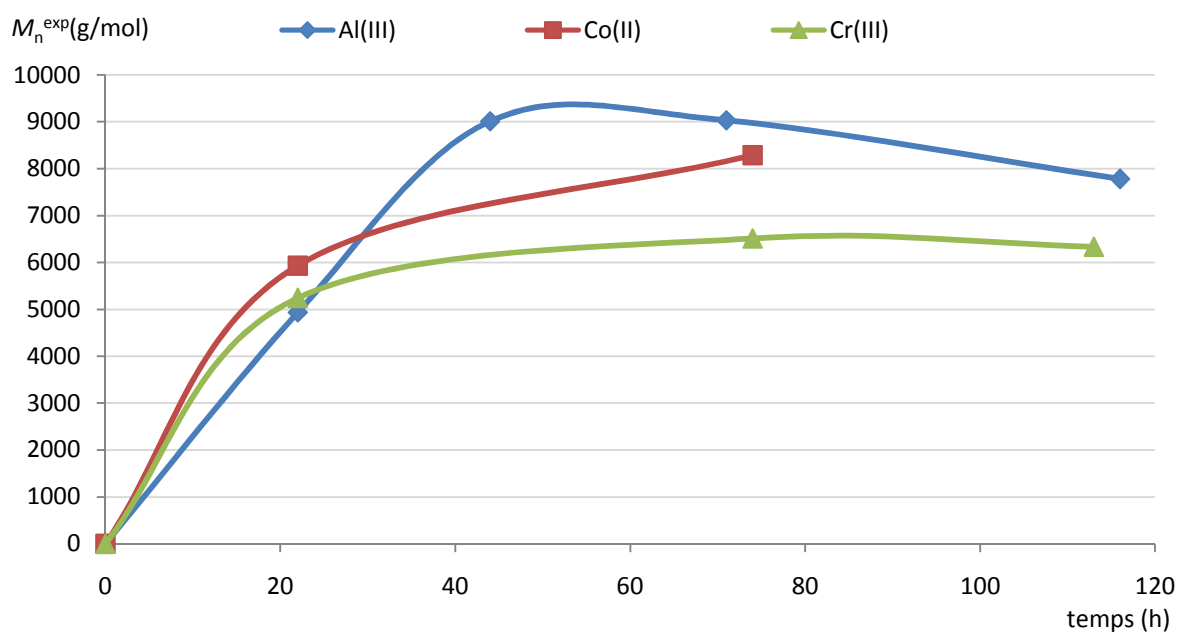


^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenAlCl, 0,01 mmol de PPNCl, 1 mmol d'acide ricinoléique, 1 mmol de Boc₂O, sans solvant. Masses déterminées par CES dans le THF sans purification.

Nous avons également testé les différents complexes **1**, **2** et **3** (Figure 107). De nouveau le complexe **2** semble être le plus actif, vraisemblablement en raison de son acidité de Lewis supérieure.

143 Domb, A. J. **2010**, US. Pat. 007749539B2.

Figure 107 : Synthèse du poly(ricinoléique acide) avec différents catalyseurs



^a Conditions : 0,01 mmol de SalcenMCl, 0,01 mmol de PPNCl, 1 mmol d'acide ricinoléique, 1 mmol de Boc_2O , à 50°C, sans solvant. Masses déterminées par CES dans le THF sans purification.

Enfin, dans le but d'améliorer l'agitation du milieu réactionnel, un test a été effectué avec une très faible quantité de toluène. Ainsi, après 24h à 100°C, une masse bien plus élevée a été obtenue de 33 000 g/mol, contre 4830 g/mol sans solvant.

5. Conclusion du chapitre et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence des différences de réactivité entre la copolymérisation seule et la copolymérisation par catalyse tandem et nous avons ensuite cherché à en comprendre les origines. Nous avons ainsi pu effectuer avec succès la synthèse du poly(limonène camphorate) par catalyse tandem avec le complexe SalcenAlCl **2**, impossible par copolymérisation seule. Dans un premier temps, nous avons observé une période d'activation correspondant vraisemblablement à la formation de l'espèce active. Différentes études RMN et Maldi-TOF ont permis de comprendre l'insertion du groupement amorceur, mais aucune espèce active n'a encore pu être caractérisée.

Dans un deuxième temps, nous avons comparé la régio- et la stéréo-sélectivité des différents procédés de copolymérisation et des différents complexes. Le complexe d'aluminium **2** semble être le plus sélectif en catalyse auto-tandem. Néanmoins, des analyses plus approfondies des structures obtenues nous ont donné des informations intéressantes mais insuffisantes pour l'attribution des signaux des carbonyles. La synthèse d'oligomères modèles, l'hydrolyse alcaline des polymères et la mesure du pouvoir rotatoire des monomères en excès nous donnera certainement de nouvelles informations.

Enfin, nous avons montré un protocole simple pour la synthèse de nouveaux complexes d'aluminium chlorés. Ces complexes Salen, Salan et Salalen ont été testés en synthèse tandem mais les activités obtenues sont inférieures à celle du complexe d'aluminium commercial **2**. L'influence de l'architecture du ligand sur l'activité des catalyseurs en synthèse tandem sera étudiée prochainement.

La principale perspective serait l'adaptation de notre stratégie de catalyse tandem à d'autres voies de synthèse de polyesters comme le poly(acide ricinoléique). Les huiles végétales représentent une bio-ressource intéressante, abondamment produite par l'industrie chimique. Et les acides gras

issus de ces huiles sont de bons candidats pour la préparation de polymères biodégradables et biocompatibles car ils sont naturellement présents dans le corps humain et sont facilement hydrolysables.¹³⁵ Nous avons montré l'activité de différents complexes SalcenMX pour la synthèse du poly(acide ricinoléique) en présence de dicarbonate de di-*tert*-butyle. La purification du milieu réactionnel nous a permis d'isoler plusieurs fractions aux masses différentes. La caractérisation de ces différentes fractions pourrait nous permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et d'optimiser le contrôle de la polymérisation.

La synthèse du poly(acide lactique) et du poly(acide lactique - acide ricinoléique) par cette stratégie de synthèse reste également à tester afin de moduler les propriétés des polyesters obtenus, d'autant plus qu'il n'existe aujourd'hui que deux voies de synthèse industrielles du polylactide : la polycondensation de l'acide lactique et la ROP du lactide. La polycondensation nécessite des conditions drastiques pour éliminer les traces d'eau pour obtenir des masses élevées et la ROP s'effectue industriellement avec une quantité catalytique de Sn(octanoate)₂ à une température de 200°C posant le problème de la demande énergétique et de la toxicité du catalyseur.¹⁴⁴

144 Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1841-1846.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Les travaux effectués durant cette thèse ont eu pour objectif la synthèse de polyesters alternés par catalyse tandem. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la cyclisation de diacides carboxyliques en anhydrides cycliques. Puis dans un deuxième temps, nous avons travaillé sur la copolymérisation d'anhydrides cycliques et d'époxydes. Enfin, nous avons essayé de comprendre les différents facteurs mis en jeu dans la copolymérisation par catalyse tandem.

Nous avons évalué l'activité catalytique de différents complexes homoleptiques et hétéroleptiques dans la cyclisation de diacides. Le chlorure de magnésium anhydre s'est avéré être le plus actif en présence de di-*tert*-butyl-dicarbonat. Différents complexes Salcen d'aluminium, de chrome et de cobalt, disponibles commercialement, ont montré une activité intéressante en présence de diméthylcarbonat. Sept anhydrides différents ont ainsi été synthétisés avec des conversions totales et dans des conditions douces. Dans certains cas, des traces d'esters méthyliques ont été observés mais l'utilisation d'un piège à méthanol nous a permis d'éviter cette réaction secondaire.

En parallèle, nous avons évalué l'activité de ces complexes dans la copolymérisation seule d'anhydrides et d'époxydes. Le SalcenCrCl et le SalcenAlCl se sont avérés être les complexes les plus actifs en présence de PPNCI. Nous avons donc testé ces complexes en catalyse tandem orthogonale et en auto-tandem pour la synthèse de différents polyesters. Alors que nous avons observé un mauvais contrôle de la copolymérisation en tandem orthogonale, la catalyse auto-tandem, quant à elle, nous a permis d'obtenir une bonne activité et un bon contrôle. Différents polyesters ont ainsi été synthétisés à partir de l'acide succinique, glutarique, pimélique, camphorique et de l'oxyde de propylène. Nous avons ensuite fait varier l'époxyde et l'oxyde de cyclohexène, l'oxyde de limonène et l'oxyde de pinène ont été copolymérisés avec succès. Le complexe SalcenAlCl pourtant peu réactif

pour la copolymérisation CO₂/époxydes s'est avéré être un catalyseur plus intéressant que le complexe de chrome.⁸²

Nous avons développé une nouvelle stratégie de synthèse de polyesters alternés à partir de diacides et d'époxydes issus de la biomasse par catalyse tandem. Cette nouvelle voie de synthèse facile à mettre en œuvre avec des catalyseurs commerciaux nous a permis de synthétiser une dizaine de nouveaux polymères biodégradables avec un bon contrôle de la copolymérisation. Une des perspectives de ce projet sera d'étendre cette synthèse à des polymères insaturés et pourquoi pas réaliser une synthèse tandem à trois étapes afin de substituer les polyesters par métathèse croisée avec des complexes de ruthénium.

Les activités des complexes SalcenMCl observée en synthèse tandem et observées en copolymérisation seule diffèrent, notamment pour la synthèse du poly(limonène camphorate). Nous nous sommes donc intéressé aux espèces catalytiques formées pendant la cyclisation et actives pendant la copolymérisation. Pour ce faire, différentes analyses RMN, Maldi-TOF et CES ont été effectuées. Nous avons également cherché à observer la régio-sélectivité et la stéréo-sélectivité induites par les catalyseurs SalcenMX dans la synthèse tandem. Différents nouveaux complexes d'aluminium ont également été synthétisés à partir de pro-ligands de type Salan et Salalen. Ces complexes ont été testés en synthèse tandem mais ont montré une activité plus faible que les complexes commerciaux.

En termes de perspectives, nous avons déjà mentionné l'étude plus approfondie de la régio- et de la stéréo-sélectivité par RMN à haut champ. La simplicité de cette nouvelle approche nous permettra d'étendre la synthèse à d'autres diacides et époxydes. Mais la catalyse tandem ouvre également une voie d'accès à de nouveaux homopolymères et copolymères à partir d'hydroxy-acides comme l'acide ricinoléique, l'acide glycolique ou l'acide lactique.

CHAPITRE 4. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre 4. Partie Expérimentale

1. Matériel et analyses

Rampe

Solvants

Gaz

Produits

Purification

Analyses

2. Synthèses des complexes

Caractérisation des ligands

Protocole de synthèse des complexes chlorés

Caractérisation des complexes chlorés

3. Synthèses tandem de polyesters alternés

Protocole général pour une synthèse tandem

Caractérisation des anhydrides cycliques

Anhydride succinique

Anhydride glutarique

Anhydride adipique

Anhydride pimélique

Anhydride phtalique

Anhydride diphénique

Anhydride maléique

Anhydride itaconique

Anhydride citraconique

Anhydride méthylsuccinique

Anhydride camphorique

Caractérisation des polyesters

Poly(propylène camphorate)

Poly(propylène camphorate) en tube de Young

Poly(propylène succinate)

Poly(propylène glutarate)

Poly(propylène pimelate)

Poly(cyclohexène camphorate)

Poly(cyclohexène succinate)

Poly(limonène camphorate)

Poly(pinène glutarate)

Poly(allyl glycidyl ether camphorate)

Poly(isoprene camphorate)

Poly(5-époxyhexène camphorate)

Poly(undme camphorate)

Poly(5-(E)-heptme-epx camphorate)

Protocole de purification de l'acide ricinoléique
Protocole de synthèse du poly(acide ricinoléique)
Poly(acide ricinoléique)

1. Matériel et analyses

Rampe

Les réactions catalytiques et de synthèses organométalliques mettant en jeu des espèces sensibles à l'air et à l'humidité et nécessitant des conditions particulières d'atmosphère inerte ont été réalisées à l'aide d'une rampe mixte vide-argon. Les évaporations ont été effectuées au vide de la rampe.

Solvants

Le THF, le toluène et le pentane employés pour les réactions catalytiques sont purifiés avec un purificateur de solvants Düperthal Typ 90, stockés dans des Schlenks et dégazés avec des cycles vide/argon répétés de congélation dans l'azote liquide et de décongélation sous vide avant d'être utilisés en boîte à gants. Pour certaines réactions plus sensibles, ces solvants sont distillés sur sodium/benzophénone après avoir été prélevés du système de purification.

Les solvants deutérés (benzène- d_6 , tétrahydrofurane- d_8 , chloroforme- d_1 , dichlorométhane- d_2) ont été distillés sur sodium/benzophénone ou hydrure de calcium. Les solvants utilisés pour les purifications de polymères ont été utilisés commerciaux.

Boîte à gants

Les réactions de polymérisations et de synthèses de complexes ont été réalisées dans une boîte à gants Jacomex GP(concept) avec un module d'élimination O_2 et H_2O P[SYS].

Gaz

La rampe à vide et la boîte à gants sont alimentés par de l'argon Arcal 1 (Air Liquide). Le purificateur de solvants est alimenté par de l'azote U (Air Liquide).

Produits

Les sels métalliques, les dicarbonates et les diacides carboxyliques ont été fournis par Sigma-Aldrich. Le fer(II) triflimidate a été synthétisé au laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique de Caen UMR-CNRS 6507. Les complexes chlorure de (1*R*,2*R*)-(-)-[1,2-cyclohexanediamino-*N,N'*-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylidene)]chrome(III) **1**, aluminium(III) **2**, cobalt(II) **3**, manganèse (III) **4** proviennent de Strem Chemicals. Les autres complexes métalliques ont été synthétisés au laboratoire. Le pro-ligand H₂-Salcen **L**₁ a été fourni par Sigma. Les autres pro-ligands **L**₂, **L**₃, **L**₄, **L**₅ et **L**₆ ont été synthétisés au laboratoire. L'oxyde de (+)-limonene (mélange de *cis* et *trans*), l'oxyde de propylène, le monoxyde d'isoprène, l'allyl glycidyl éther, le 5-époxyhexène, l'oxyde de cyclohexène et l'oxyde de α -pinène ont été fournis par Aldrich. Le (5)-(*E*)-heptme-epx a été synthétisé dans l'UMR 6226-CNRS-Université de Rennes1. L'époxyde Undme-epx a été synthétisé dans l'UMR5629-CNRS-Université de Bordeaux 1 au laboratoire des polymères organiques. L'oxyde de propylène (*R*), le 2-méthoxypropène, le diméthoxypropane, le bis(triphenylphosphoranylidene) iminium, la 1,4-diméthylaminopyridine, le bromure de tétrabutylammonium et le tétrabutyl tétrafluoroborate ont été commandés avec Alfa-Aesar. Les autres co-catalyseurs (PPNOBzF₅,⁶³ PPNN₃,⁸⁷ PPNOAc¹⁰³) ont été synthétisés au laboratoire selon les protocoles décrits dans la littérature. Le diéthylaluminium chlorure (25 % en masse dans le toluène) provient de Sigma-Aldrich. L'acide ricinoléique a été fourni par TCI-Europe.

Purification

Les diacides comme l'acide camphorique, glutarique, succinique, pimélique, adipique ou itaconique sont recristallisés plusieurs fois avec un mélange THF/pentane, ou dichlorométhane/pentane puis séchés au vide de la rampe plusieurs jours avant d'être utilisés. Les époxydes sont séchés sur hydrure de calcium puis distillés sous vide. L'acide ricinoléique est purifié par formation du sel (*vide infra*). Les dicarbonates (diméthyl dicarbonate et di-*tert*-butyl dicarbonate), les époxydes et l'acide ricinoléique sont dégazés avec des cycles vide/argon répétés de

congélation dans l'azote liquide et de décongélation sous vide avant d'être stockés dans le congélateur de la boîte à gants. Les chlorures de (1*R*,2*R*)-(-)-[1,2,-cyclohexanediamino-*N,N'*-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylidene)]chrome(III) **1**, aluminium(III) **2**, cobalt(II) **3**, manganèse (III) **4** sont utilisés sans purification. Le chlorure de bis(triphenylphosphoranylidene) iminium est recristallisé plusieurs fois avec un mélange acetone/pentane ou dichloromethane/pentane puis séché plusieurs jours au vide de la rampe avant d'être stocké dans la boîte à gants.

Analyses

Les spectres RMN ont été enregistrés en ppm sur des appareils Bruker Avance-300, Avance-400, Avance-600 et Avance-900. Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ réalisés à 25°C sont référencés par rapport à SiMe_4 en utilisant le signal résiduel du solvant deutéré (CDCl_3 : δ ^1H = 7,26 ppm et δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ = 77,0 ppm ; C_6D_6 : δ ^1H = 7,16 ppm et δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ = 128,06 ppm ; CD_2Cl_2 : δ ^1H = 5,30 ppm et δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ = 53,5 ppm). L'attribution des signaux a été effectuée à partir des expériences RMN 1D (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) et 2D (COSY, HMQC, HMBC).

Les spectres RMN ^1H (900 MHz) et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (225 MHz) réalisés à 40°C ont été réalisés à l'Université de Lille 1. Ce travail a été réalisé dans le cadre de la Fédération Très Grande Infrastructure de Recherche (TGIR) Très Hauts Champs auquel est associée l'Université de Lille 1 et qui permet aux chercheurs de bénéficier de l'accès à des champs magnétiques intenses sur une plateforme de spectromètres RMN unique en Europe pour la caractérisation de la structure des matériaux à l'échelle atomique.

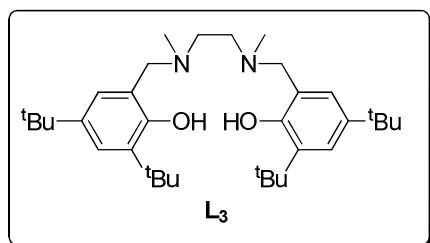
Les analyses par chromatographie par exclusion stérique (CES) ont été réalisées sur un instrument Waters GPCV 2000, équipé d'un détecteur UV. Les colonnes utilisées sont des colonnes $\mu\text{Styragel}$ (deux HT6E et une HT2) remplies avec des billes de gel de 10 μm styrène-divinyl benzène. La masse molaire moyenne en nombre (M_n) et l'indice de polydispersité (M_w/M_n) des polymères étudiés sont calculés avec une calibration au polystyrène.

Les analyses de spectroscopie Infrarouge (IR) exprimées en nombre d'ondes (cm^{-1}) ont été effectuées sur un appareil FT/IR-4100 Jasco, avec un ATR PRO450-S, un détecteur TGR, une vitesse de balayage de 2mm/s.

2. Synthèse des complexes

Caractérisation des ligands

Le pro-ligand Salan L_3 ,¹³³ L_4 ,¹⁴⁵ L_5 ,¹³¹ L_6 ¹⁴⁶ ont été synthétisés selon les protocoles décrits dans la littérature.



145 Zheng, Z.; Zhao, G.; Fablet, R.; Bouyahyi, M.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Casagrande, O.; Carpentier, J.-F. *New J. Chem.* **2008**, 32, 2279-2291

146 Whitelaw, E. L.; Jones, M. D.; Mahon, M. F. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7176-7181.

Figure 108 : Spectre ^1H du pro-ligand L_3 (300 MHz, C_6D_6)

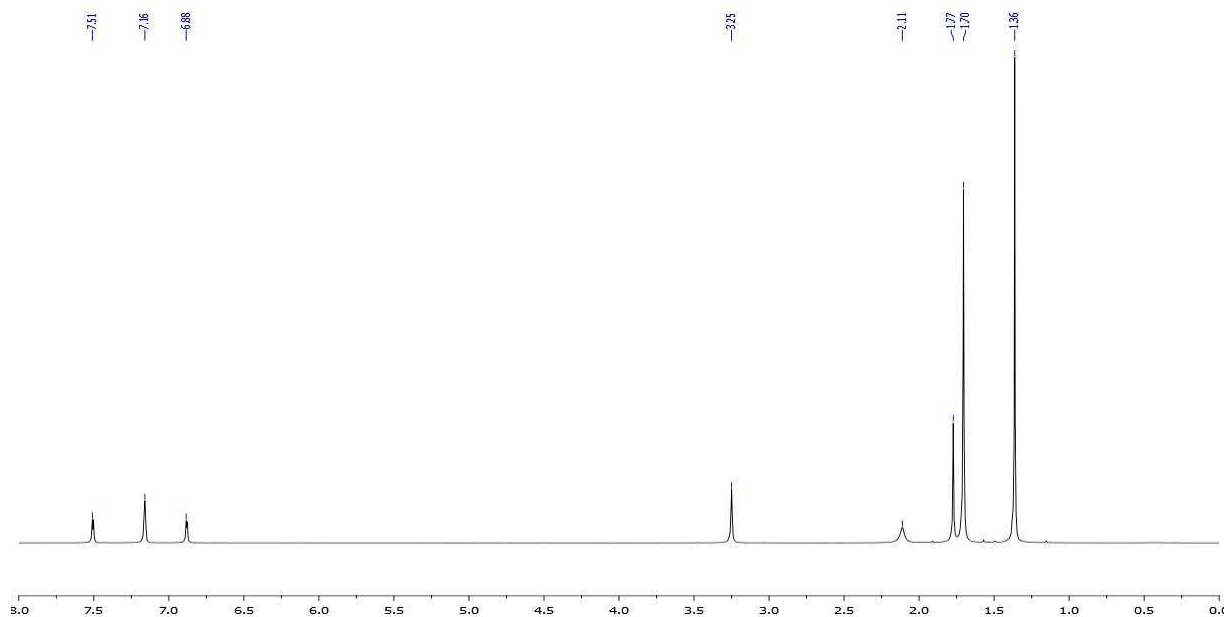
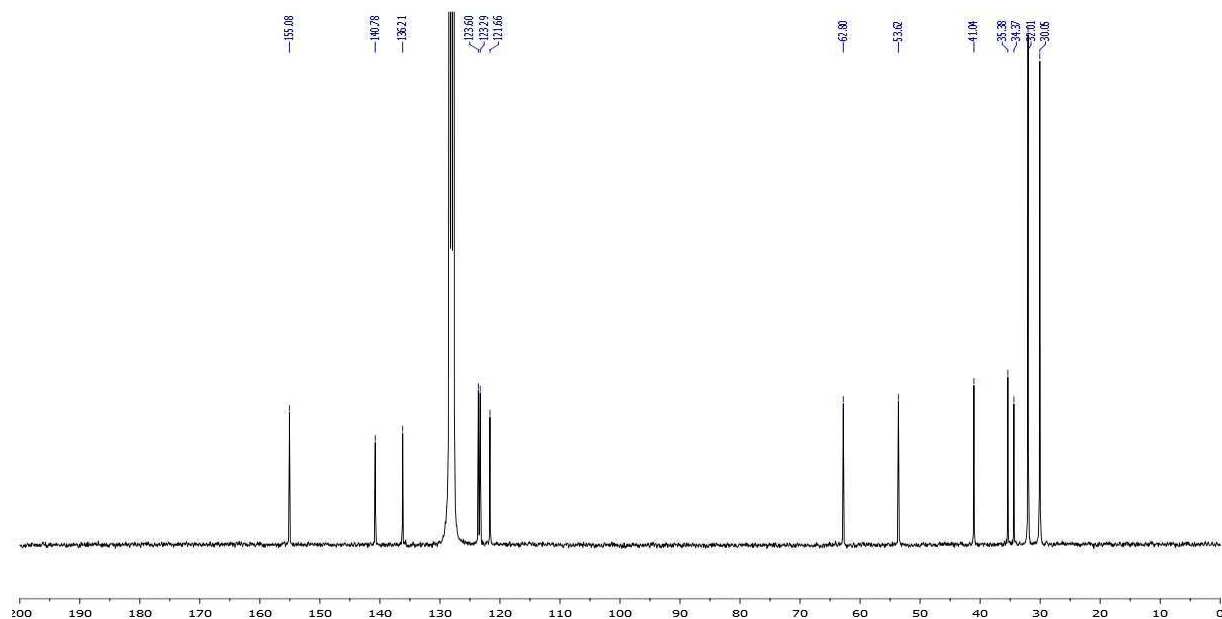


Figure 109 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du pro-ligand L_3 (75 MHz, C_6D_6)



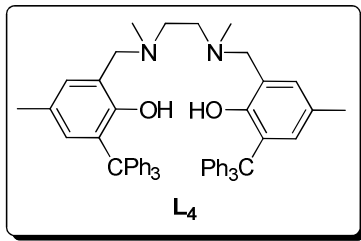


Figure 110 : Spectre ¹H du pro-ligand L₄ (300 MHz, C₆D₆)

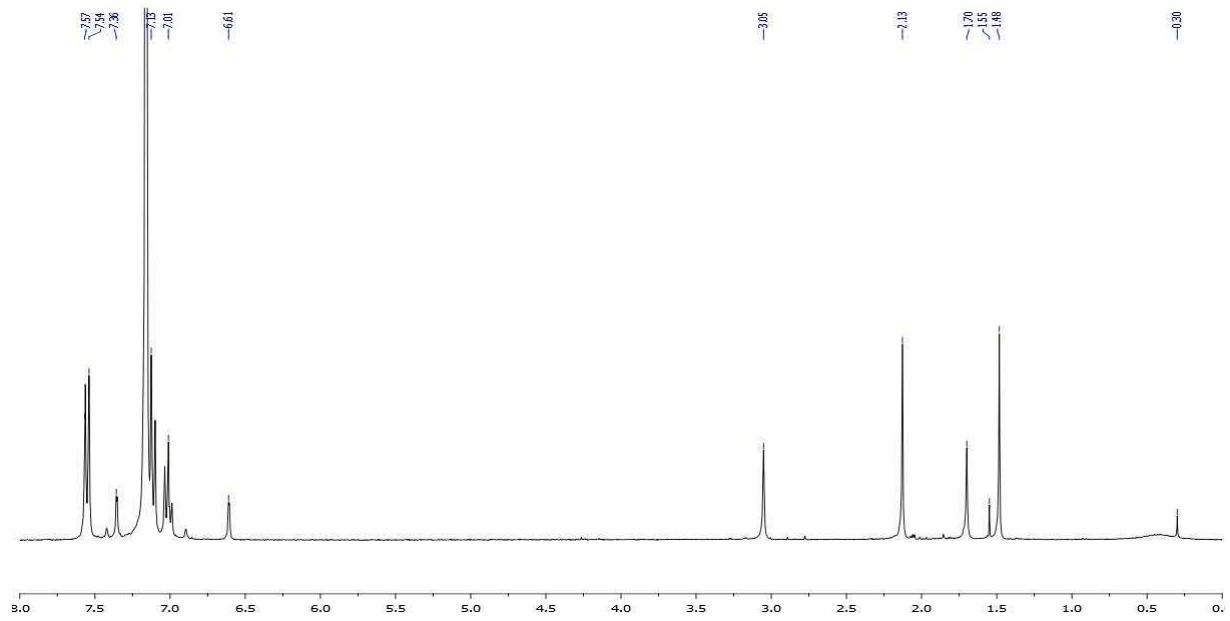


Figure 111 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du pro-ligand L_4 (75 MHz, C_6D_6)

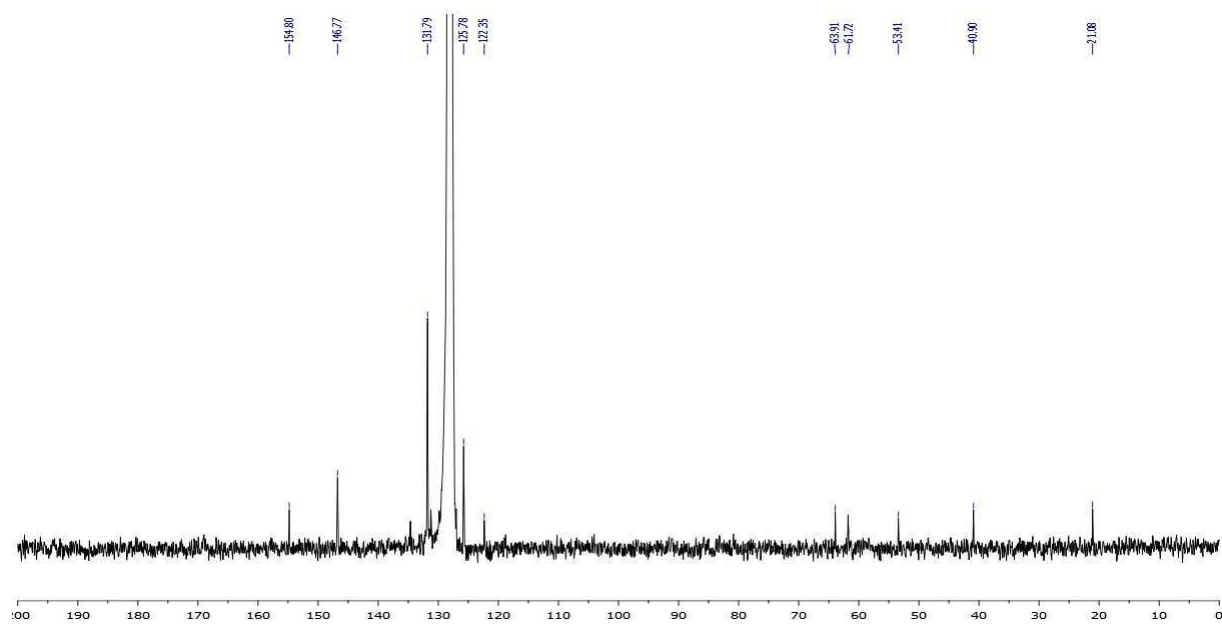
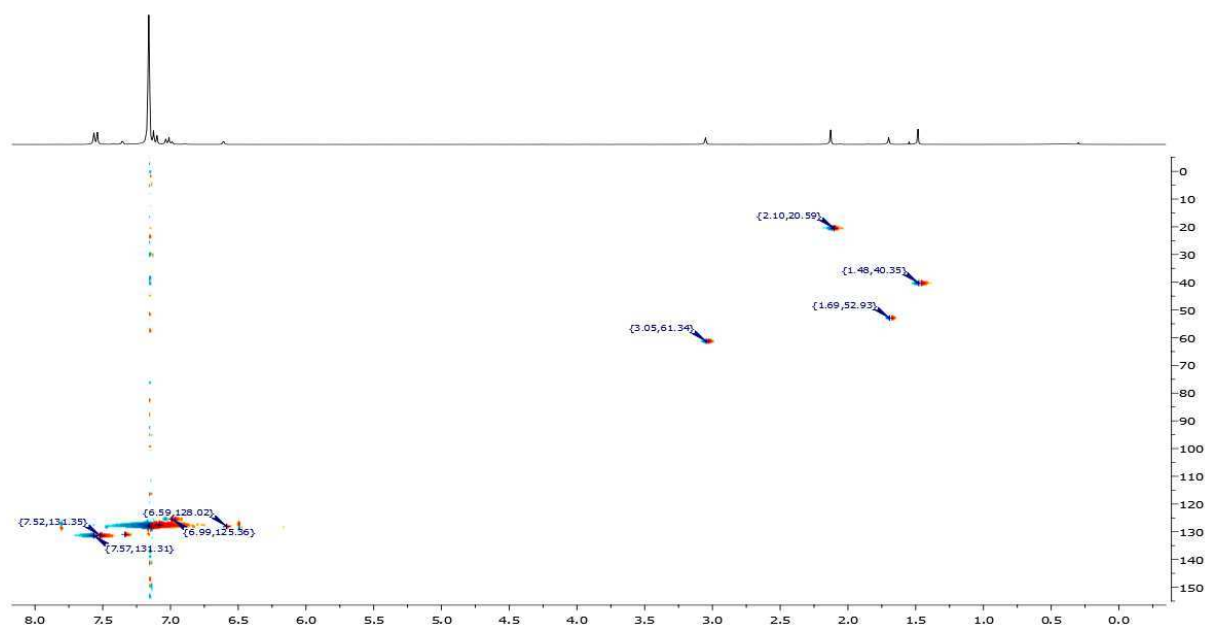


Figure 112 : Spectre 2D HMQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du pro-ligand L_4 (75 MHz, C_6D_6)



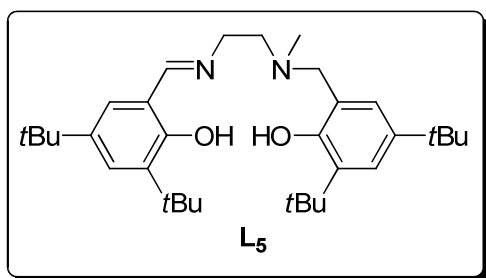


Figure 113 : Spectre RMN ¹H du pro-ligand L₅ (300 MHz, C₆D₆)

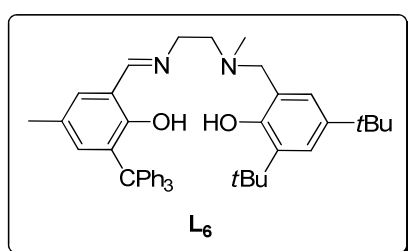
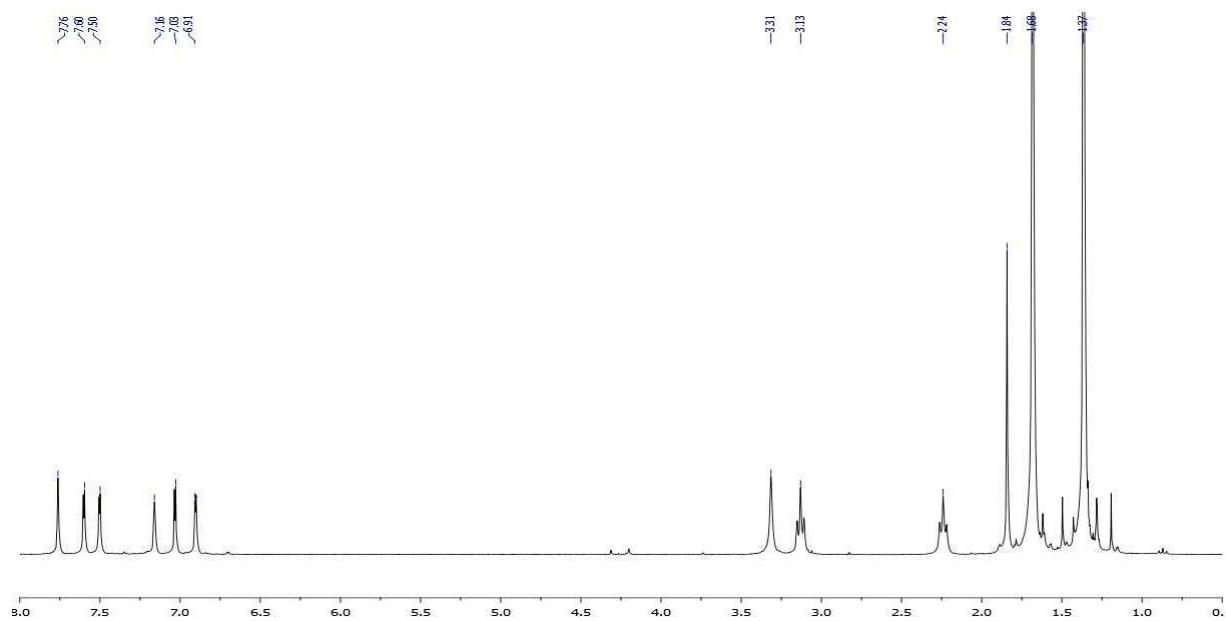


Figure 114 : Spectre RMN ^1H pro-ligand L_6 (300 MHz, C_6D_6)

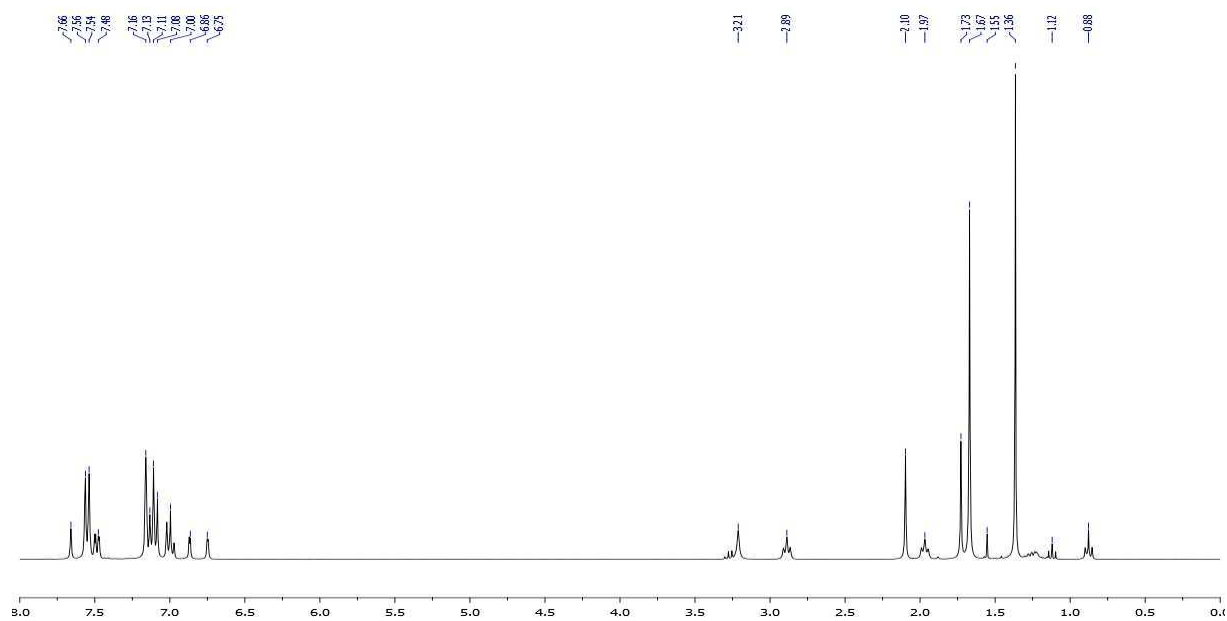
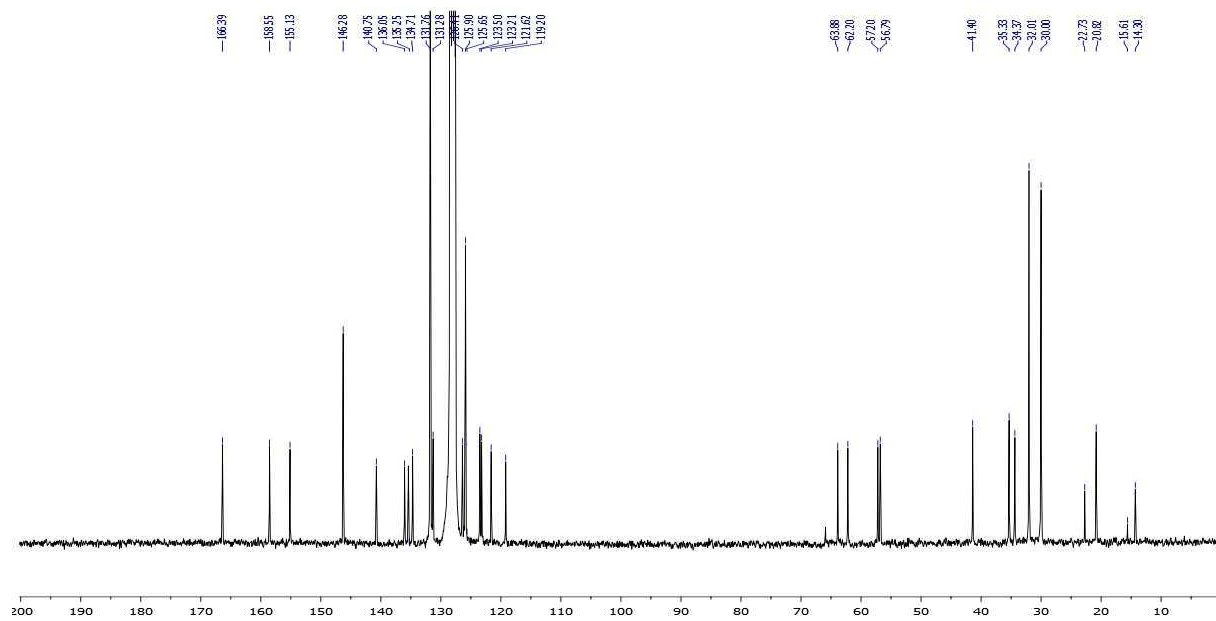


Figure 115 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du pro-ligand L_6 (75 MHz, C_6D_6)



Protocole de synthèse des complexes chlorés

Dans un tube de Schlenk dans la boîte à gants, le diéthylaluminium chlorure est ajouté goutte à goutte (400 μmol , 0,22 mL dans le toluène à 1,8mol/L) à une solution de pro-ligand (400 μmol dans 1 mL de toluène). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante jusqu'à disparition du dégagement gazeux. Le tube de Schlenk est ensuite sorti de la boîte à gants. La solution est agitée 12h à 80°C. Le milieu réactionnel est évaporé à la rampe à vide. Le complexe est recristallisé dans un mélange toluène/pentane en boîte à gants.

Caractérisations des complexes chlorés

1. SalanAlCl **16**

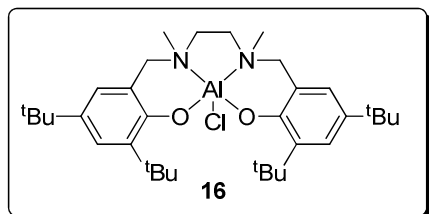


Figure 116 : Spectre RMN ^1H du complexe **16** (300 MHz, C_6D_6)

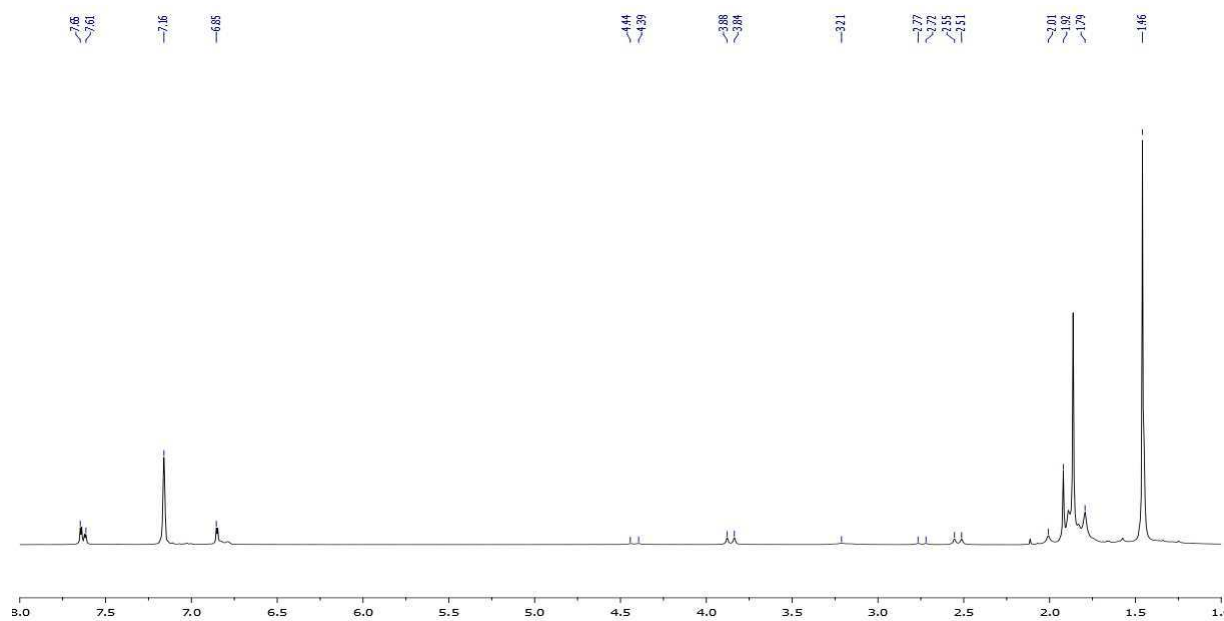
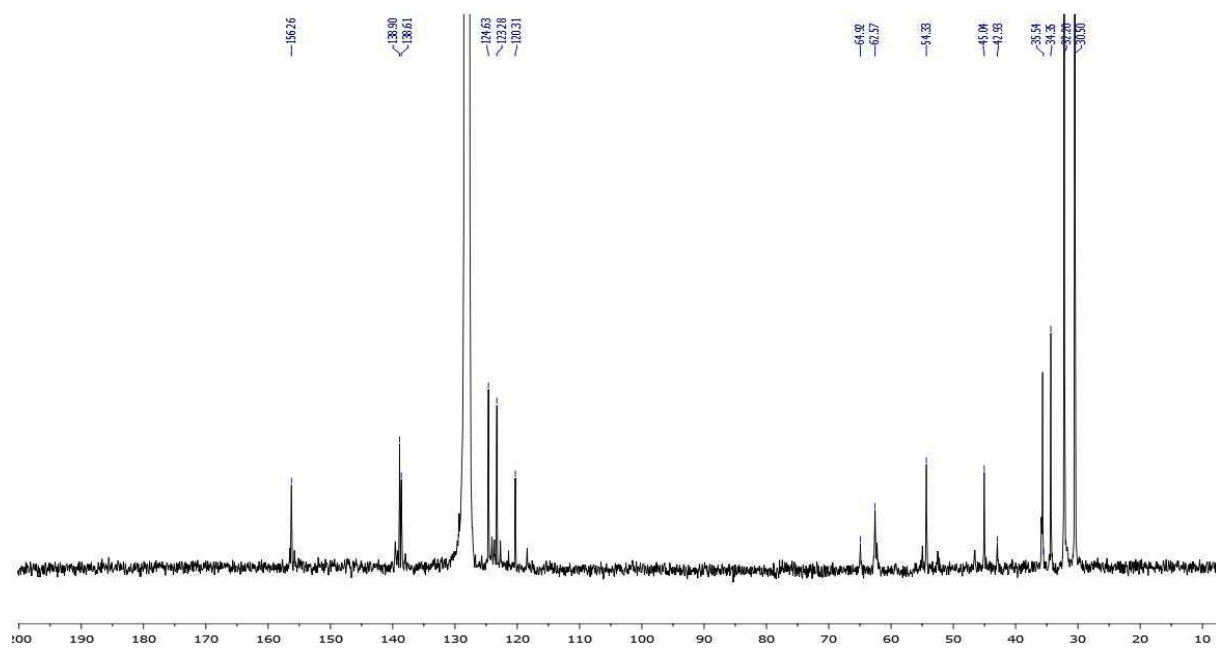


Figure 117 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe 16 (75MHz, C_6D_6)



2. Salan(CPh_3) AlCl 17

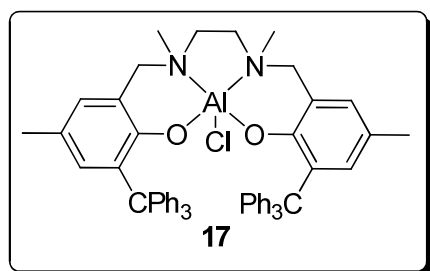
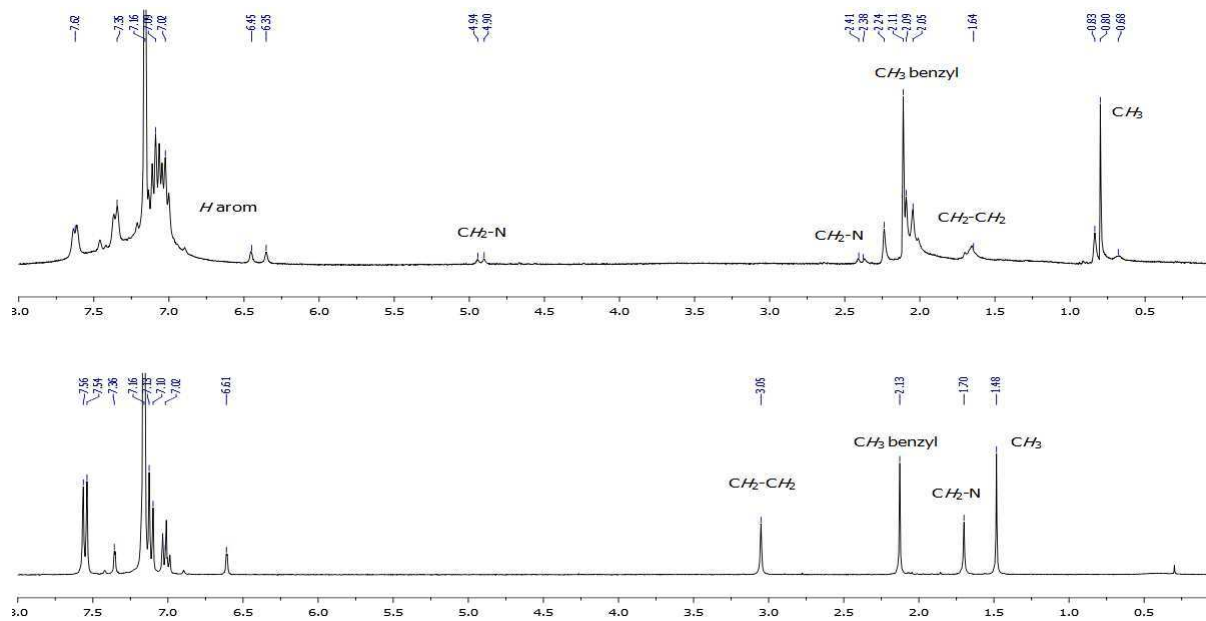


Figure 118 : Spectre RMN ^1H du complexe 17(haut) et du pro-ligand L_4 (300MHz, C_6D_6)



3. Salalen(^tBu)AlCl **18**

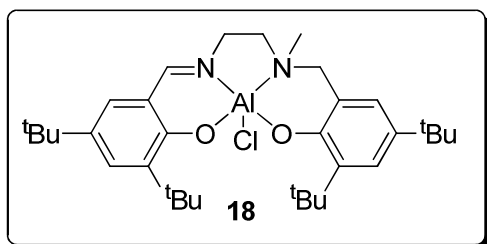


Figure 119 : Spectre RMN ^1H du complexe 18 (300MHz, C_6D_6)

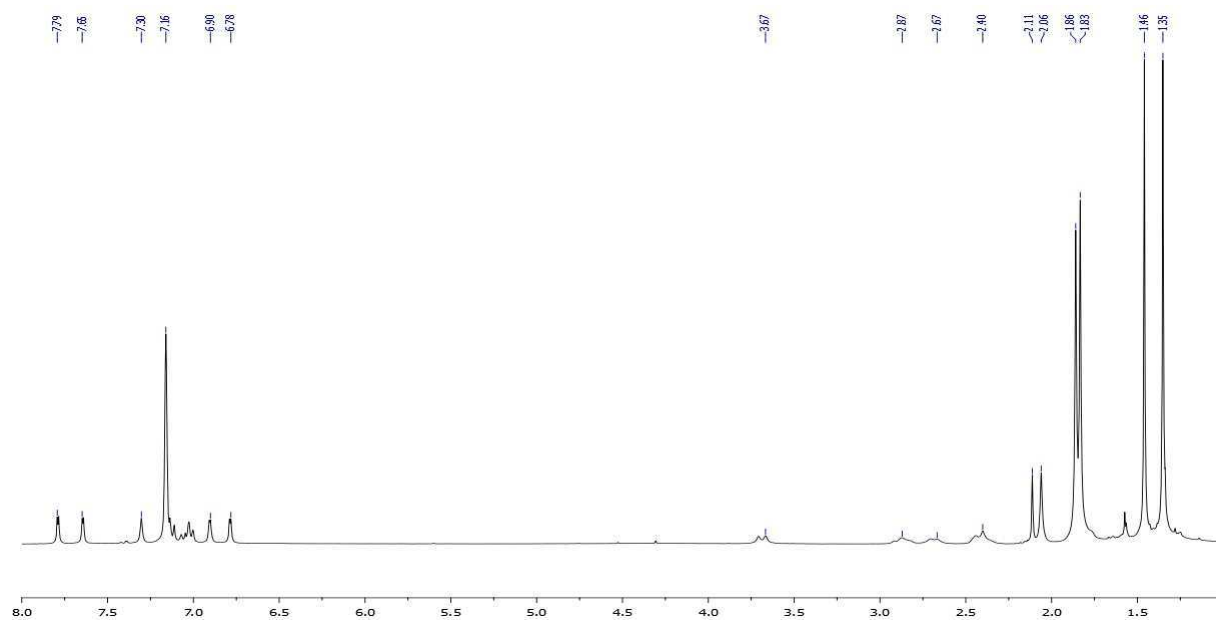


Figure 120 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe 18 (75MHz, C_6D_6)

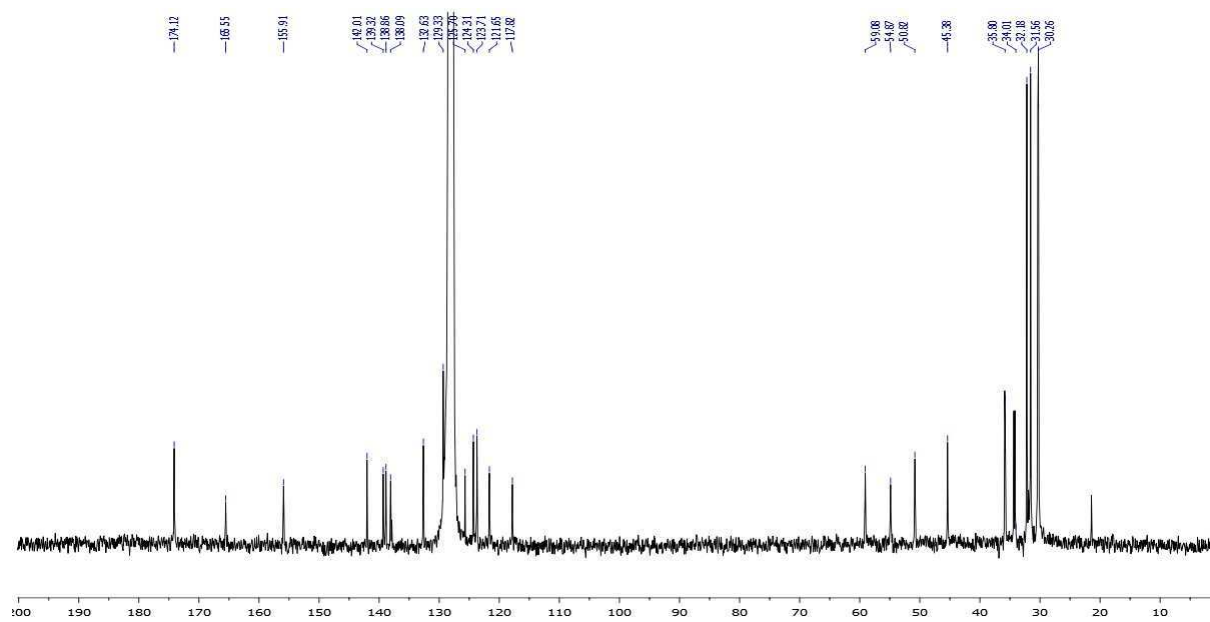


Figure 121 : Spectre 2D RMN COSY ^1H - ^1H du complexe 18 (300 MHz, C_6D_6)

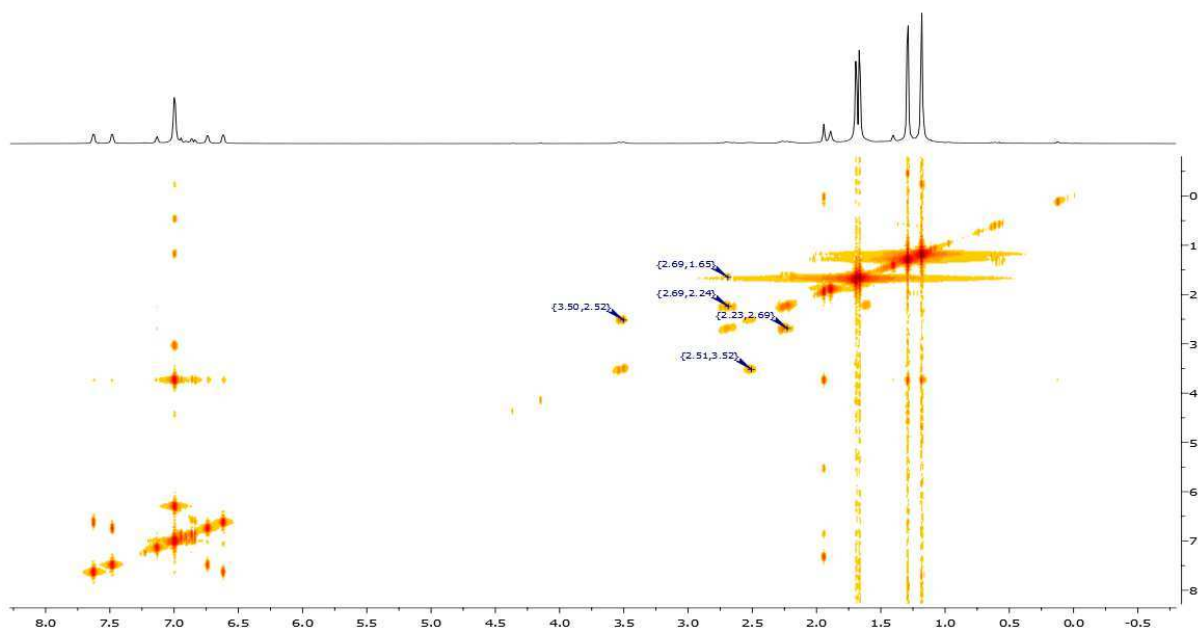
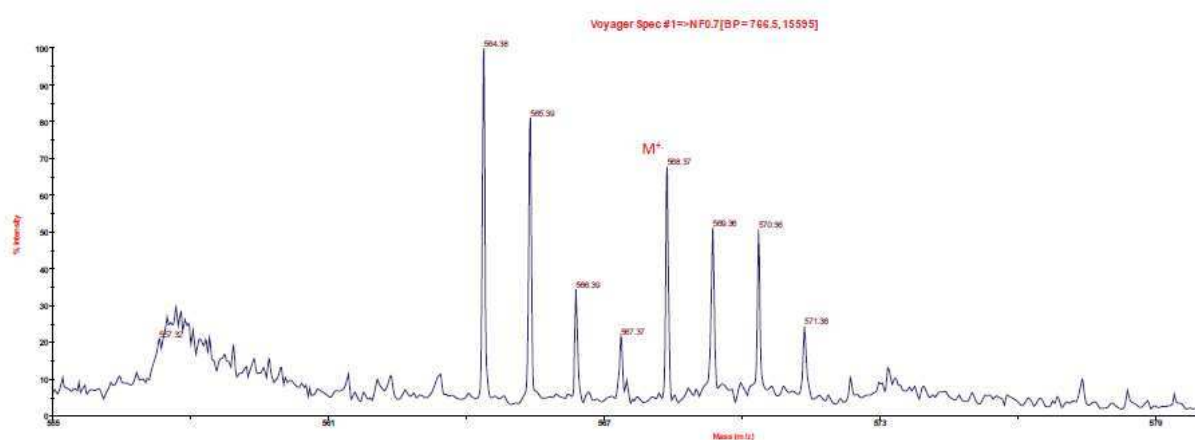


Figure 122 : Maldi TOF du complexe 18



4. Salalen(CPh_3)(^tBu)AlCl **19**

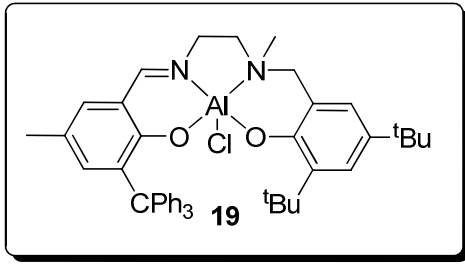


Figure 123 : Spectre RMN ^1H du complexe 19 (400 MHz, C_6D_6)

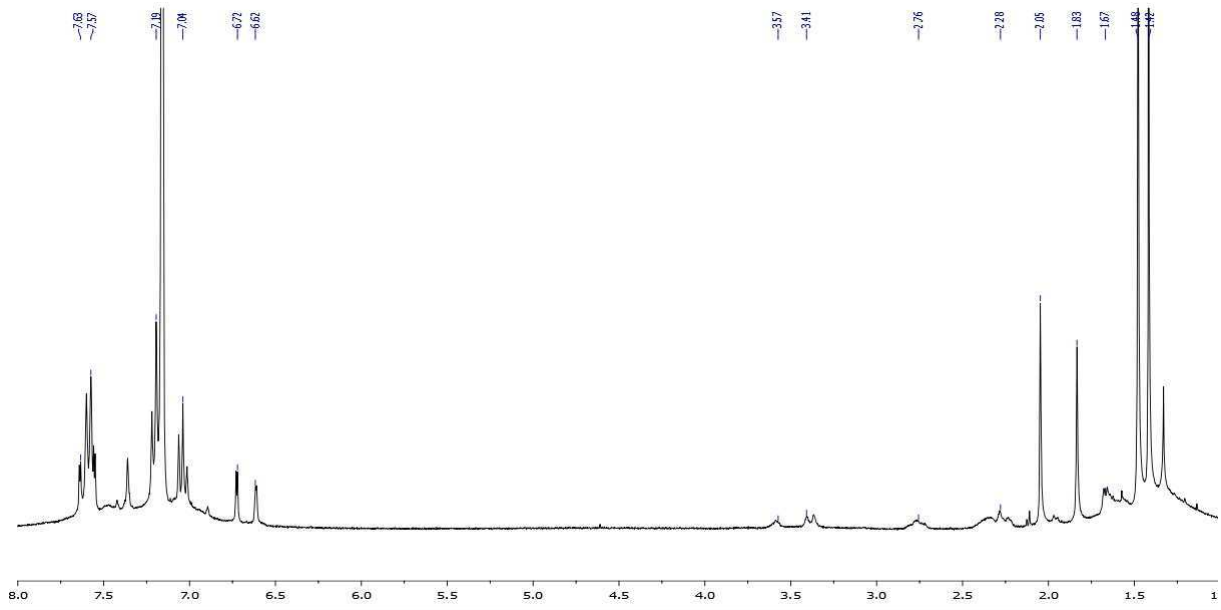


Figure 124 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe 19 (100MHz, C_6D_6)

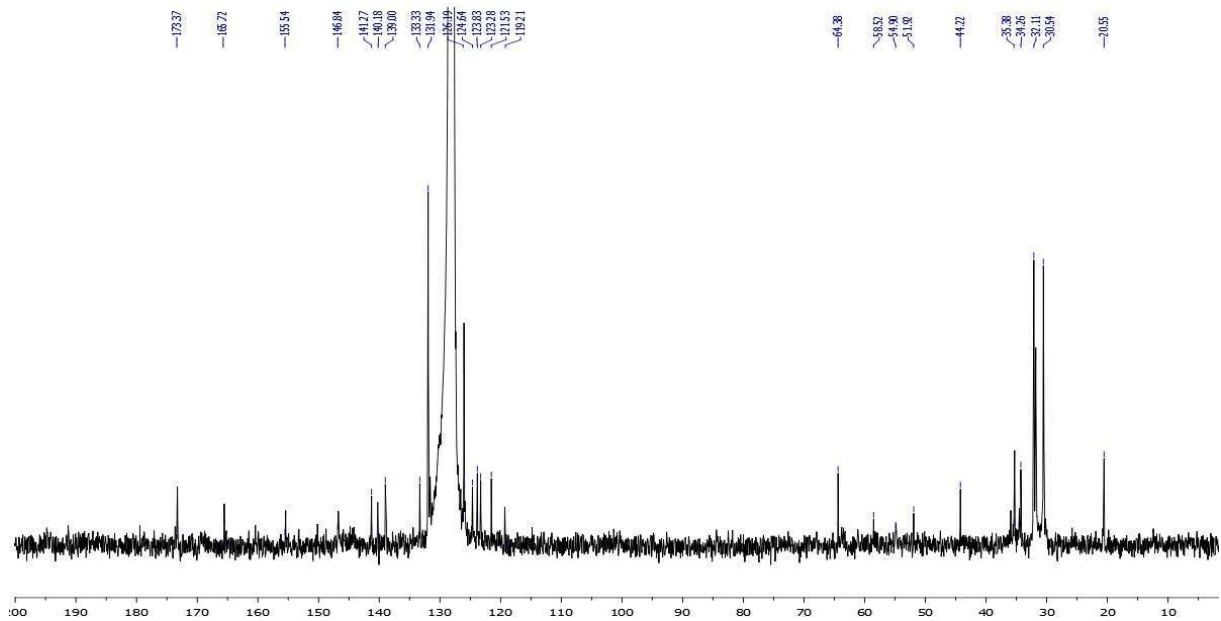
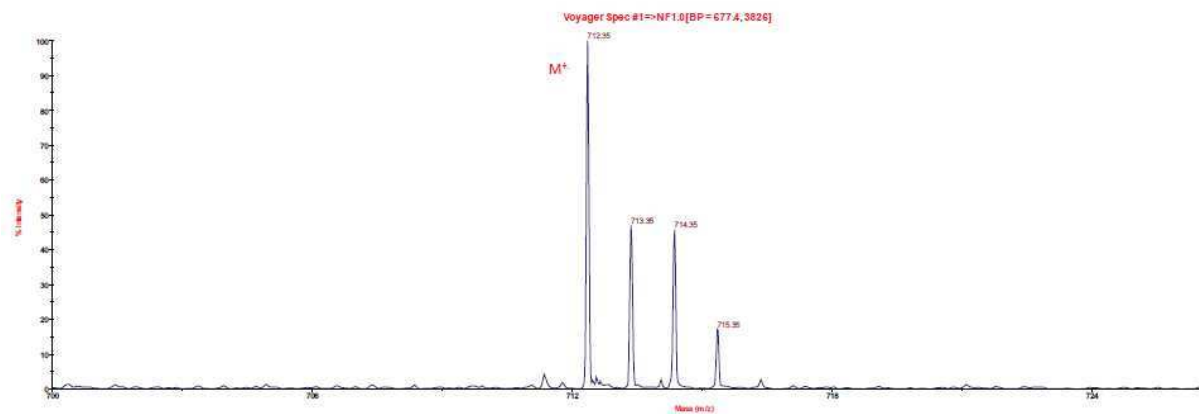


Figure 125 : Maldi TOF du complexe 19



Attribution des signaux du SalcenAlCl

Figure 126 : Attributions des signaux en RMN du complexe SalcenAlCl 2

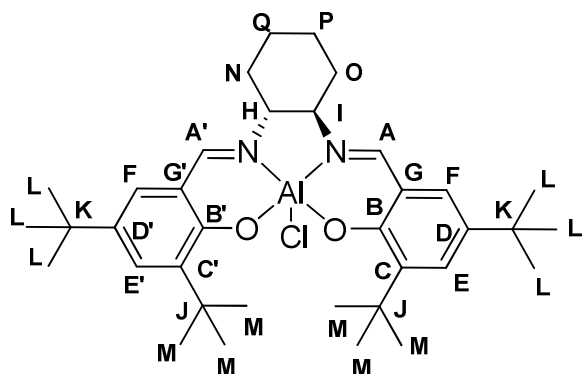


Figure 127 : Spectre RMN ^1H du SalcenAlCl 2 (400 MHz, CDCl_3)

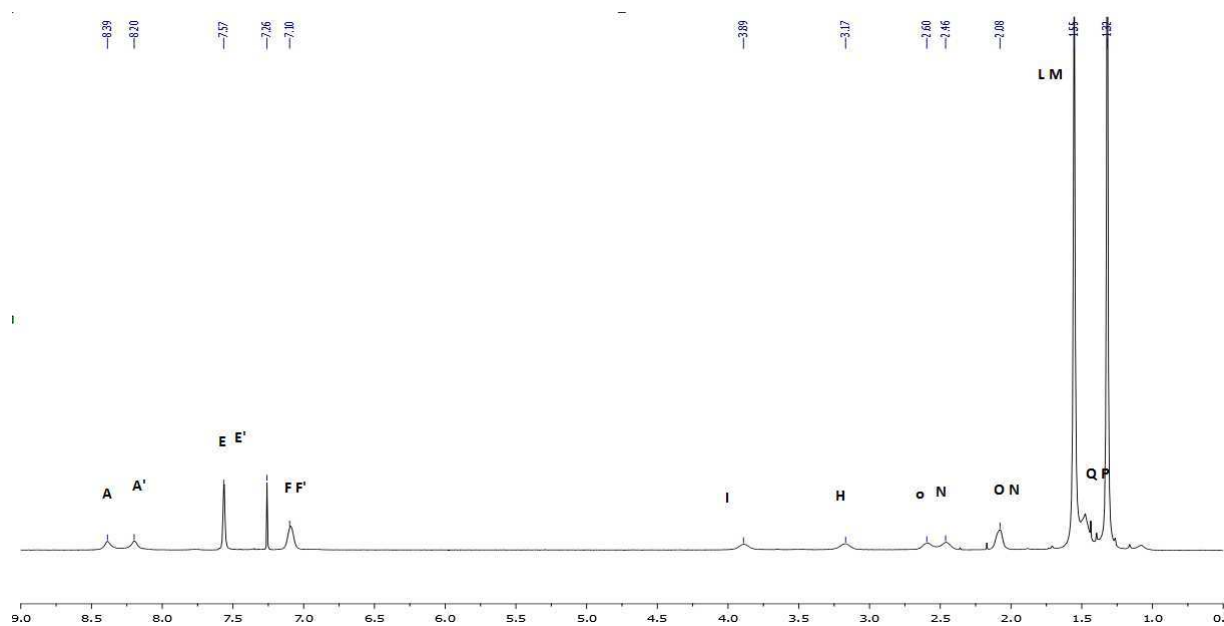


Figure 128 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du SalcenAlCl 2 (100 MHz, CDCl_3)

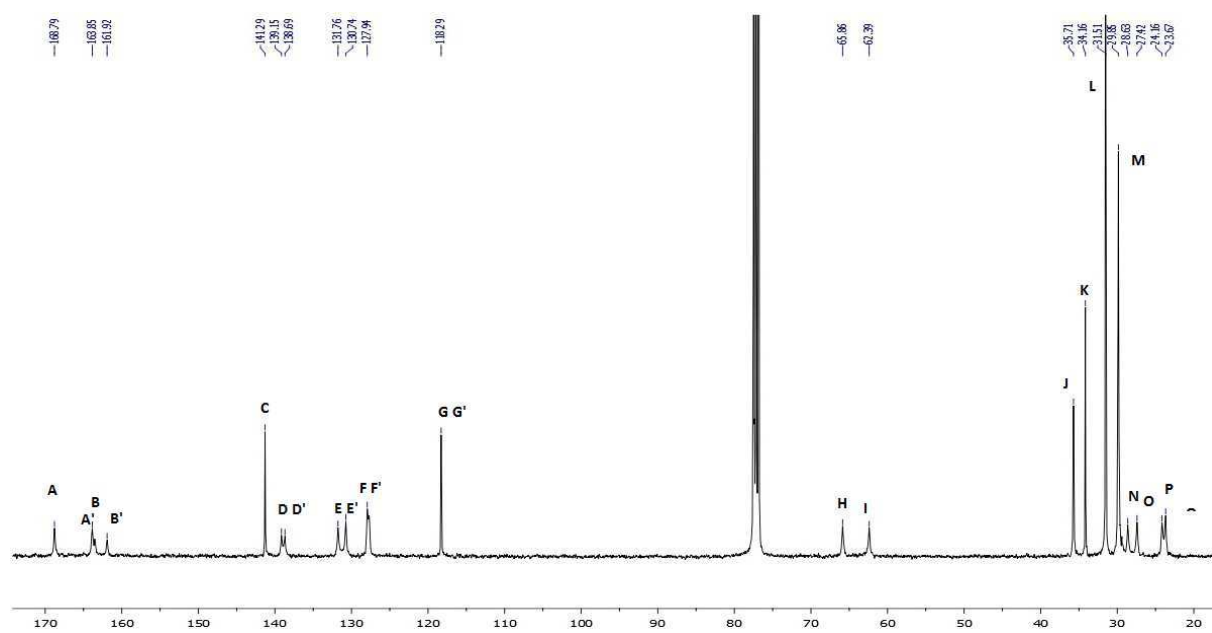


Figure 129 : Spectre 2D COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$ du SalcenAlCl 2 (400MHz, CDCl_3)

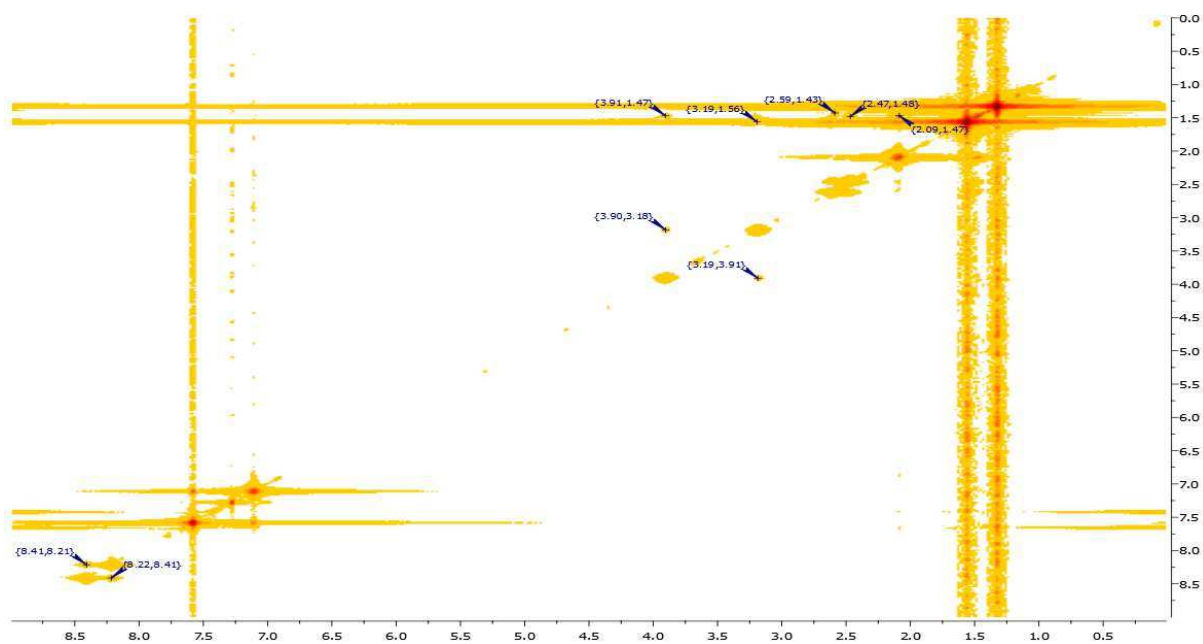
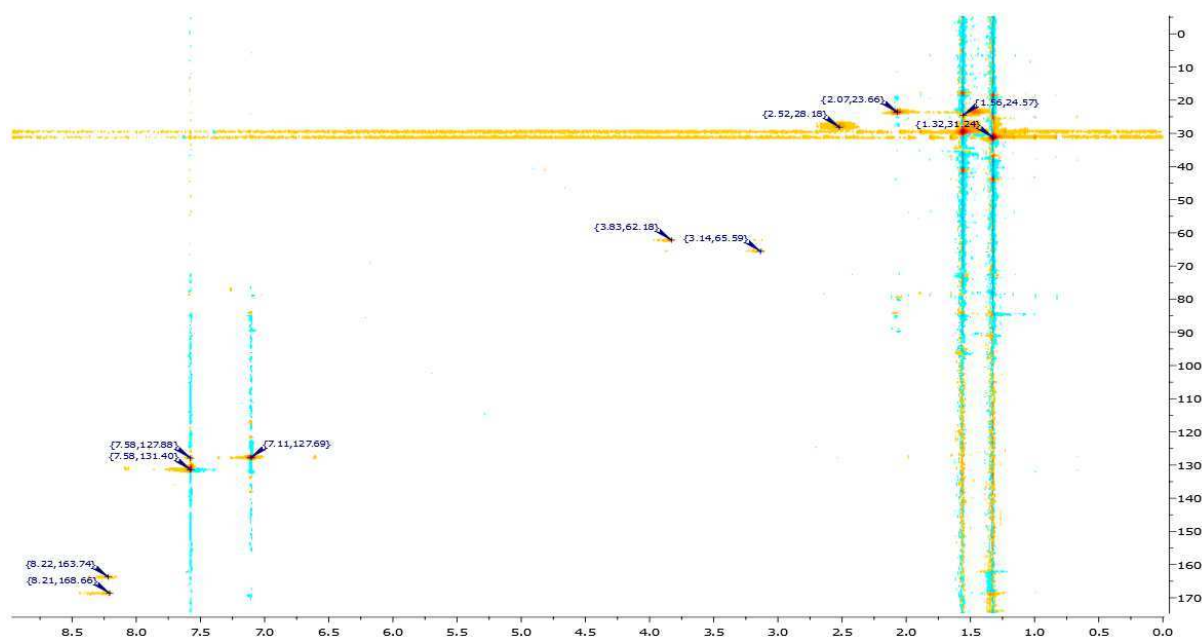


Figure 130 : Spectre 2D HMQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du SalcenAlCl₂ 2 (400MHz, CDCl₃)



3. Synthèses tandem de polyesters alternés

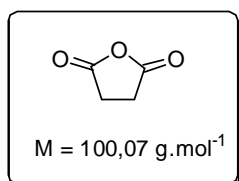
Protocole général d'une synthèse tandem

Un tube de Schlenk est chargé en boîte à gants avec le catalyseur (10 μmol), le PPNX (10 μmol), le diacide carboxylique (1mmol), le diméthyl dicarbonate (1 mmol, 110 μL , 134 mg) et 1 mL de THF. La solution est agitée à 40°C dans un bain d'huile à l'extérieur de la boîte à gants. Après un temps approprié, un échantillon du milieu réactionnel est prélevé sous argon à la pipette et la conversion en diacide est observée par spectroscopie RMN du ^1H . Lorsque la conversion est complète, le milieu réactionnel est évaporé et séché une nuit à la rampe à vide. Le complexe est directement engagé dans la copolymérisation après l'addition de la quantité désirée d'époxyde en boîte à gants. La solution est agitée et chauffée pendant un temps approprié. Après qu'un échantillon ait été prélevé pour caractérisation de la conversion, la réaction est arrêtée par addition de méthanol acide et le polymère est précipité dans le pentane. Le polymère est ensuite séché à la rampe à vide.

Caractérisation des anhydrides cycliques

Les caractérisations des anhydrides succinique,¹⁴⁷ glutarique,¹⁴⁸ adipique,¹⁴⁹ phtalique,¹⁵⁰ diphténique,¹⁵¹ maléique,¹⁴⁷ itaconique,¹⁵² citraconique,¹⁴⁷ méthylsuccinique,¹⁵³ et camphorique¹⁵⁴ ont déjà été décrits dans la littérature. Cependant, dans un souci de clarté, les déplacements chimiques par spectrométrie RMN ont été rappelés.

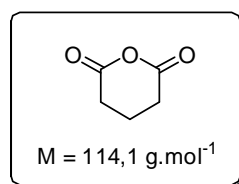
a. Anhydride succinique :



RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 3,01 (s, 4H, CH₂CO)

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 170,6 (CO), 28,3 (CH₂CO)

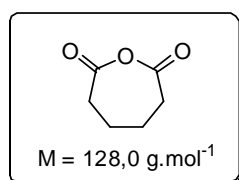
b. Anhydride glutarique :



RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,74 (t, 4H, CH₂CO), 2,03 (m, 2H, CH₂)

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 166,87 (CO), 30,3 (CH₂CO), 16,7 (CH₂)

c. Anhydride adipique :



RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,5 (m, 4H, CH₂CO), 1,72 (m, 2H, CH₂)

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 168,8 (CO), 34,72 (CH₂CO), 23,26 (CH₂)

147 Williamson, K. L. *J. Magn. Res.* **1978**, *30*, 367-383.

148 Plusquellec, Daniel *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2471-2476.

149 Deng, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 2194-2201.

150 Galasso, V. *Org. Magn. Res.* **1976**, *8*, 457-60.

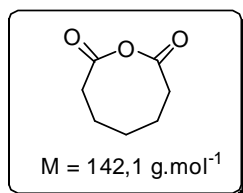
151 Oyster, L.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 208-210.

152 Kita, Y.; Akai, S.; Ajimura, N.; Yoshigi, M.; Tsugoshi, T.; Yasuda, H.; Tamura, Y. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4150-4158.

153 Midgley, H.; Barry, T. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1103-1108.

154 Kazemi, F.; Sharhi, H.; Nasseri, M. A. *Synthesis*, **2004**, 205-207.

d. Anhydride pimélique :



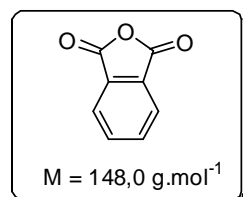
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,46 (t, 4H, CH₂CO), 1,66 (m, 4H, CH₂), 1,41

(m, 2H, CH₂)

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 169,2 (CO), 35,0 (CH₂CO), 28,0 (CH₂),

23,8(CH₂)

e. Anhydride phtalique :

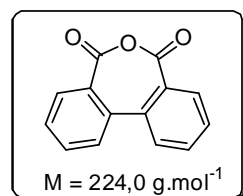


RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 7,97 (m, 2H, CH), 7,86 (m, 2H, CH)

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 162,7 (CO), 136,0 (CH), 131,3 (C_q),

125,7 (CH)

f. Anhydride diphénique :

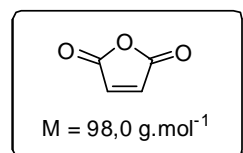


RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 7,80 (m, 2H, CH), 7,63 (m, 4H, CH), 7,46 (m, 2H, CH)

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 162,9 (CO), 135,5 (C_q), 133,4 (CH),

130,9 (CH), 130,4 (C_q), 129,1 (CH), 128,9 (CH)

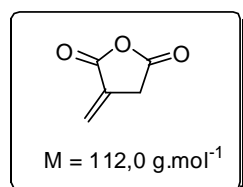
g. Anhydride maléique :



RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 6,43 (s, 2H, CH)

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 164,5 (CO), 136,5 (CHCO)

h. Anhydride itaconique :

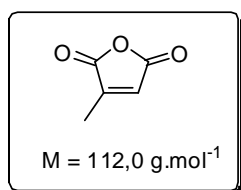


RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 6,55 (m, 1H, CH), 5,9 (m, 1H, CH), 3,6 (m, 2H, CH₂)

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 167,68 ; 164,45 (CO), 130 (C_q), 126,6

(CH₂=), 33,62 (CH₂)

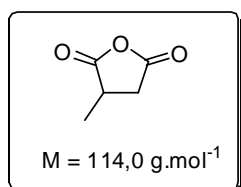
i. Anhydride citraconique :



RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 6,68 (s, 1H, CH), 2,21 (s, 3H, CH₃)

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 166,48; 164,2 (CO), 149,54 (C_q), 129,78 (CH), 11,37 (CH₃)

j. Anhydride méthylsuccinique :

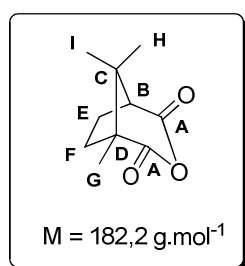


RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 3,19 (m, 1H, CH), 2,64 (d, 2H, CH₂), 1,45 (d, 3H, CH₃)

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 174,31; 169 (CO), 36 (CH), 35,58 (CH₂),

16,14 (CH₃)

k. Anhydride camphorique :



Groupe	RMN ¹ H (δ ppm)	RMN ¹³ C{ ¹ H} (δ ppm)
A	-	172 ; 170
B	2,84	54,33
C	-	53,8
D	-	43,7
E	2,24 ; 2,13 ; 1,98	33,48
F	2,24 ; 2,13 ; 1,98	24,46
G, H, I	1,27 ; 1,10 ; 1,00	20,7 ; 20,2 ; 14,13

Figure 131 : Spectre RMN ^1H de l'anhydride camphorique (300 MHz, CDCl_3)

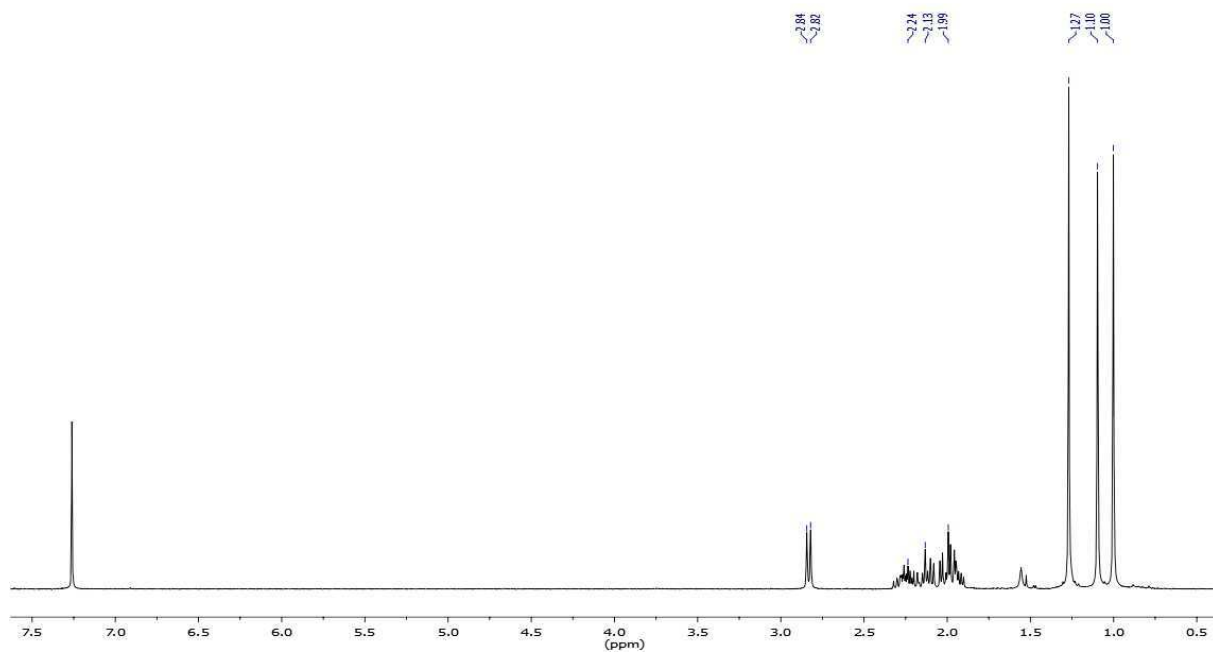


Figure 132 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de l'anhydride camphorique (75 MHz, CDCl_3)

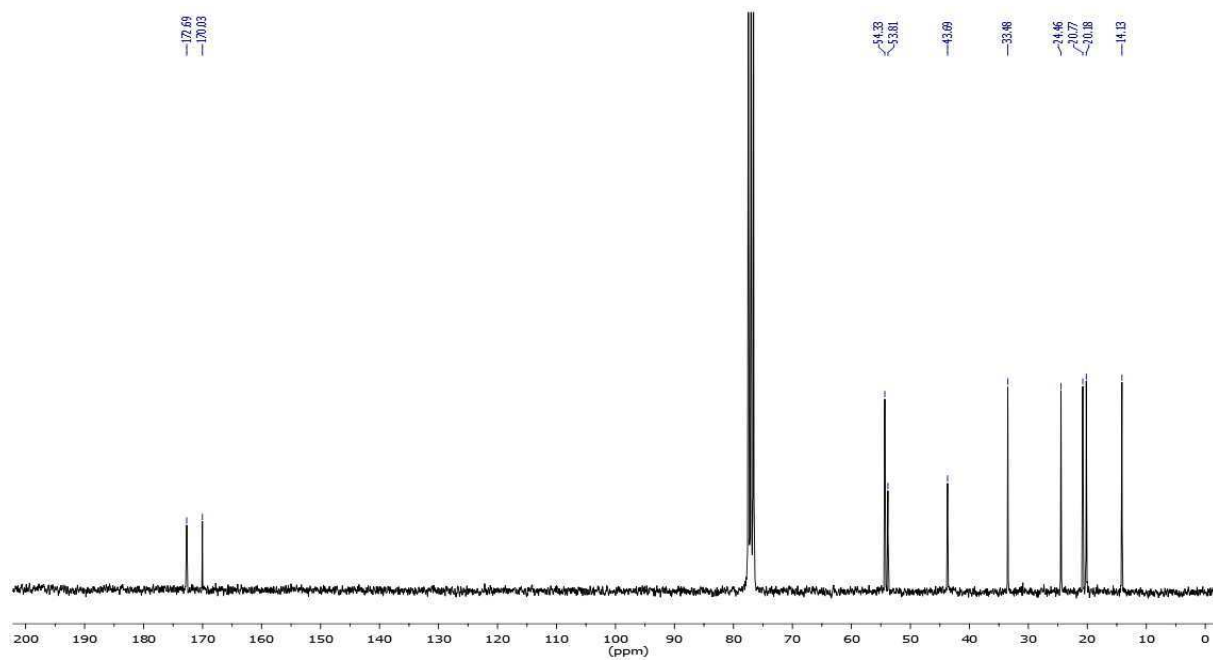
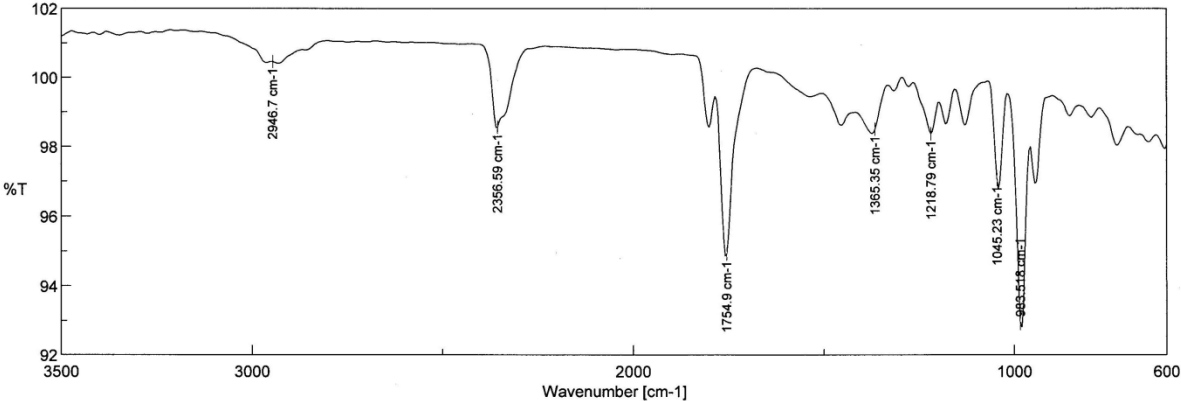


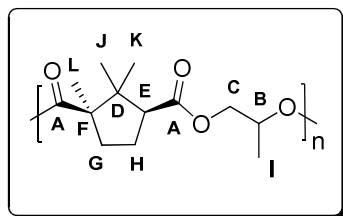
Figure 133 : Spectre IR de l'anhydride camphorique



$\bar{\nu}(\text{CO}) = 1755\text{cm}^{-1}$

Caractérisation des polyesters

A. Poly(propylène camphorate)



Groupe	RMN ^1H (δ ppm)	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ ppm)
A	-	175,4 ; 174,8 ; 173,6 ; 173,1
B	5,15	68,45
C	4,13	66,1
D	-	56,45
E	2,77	53,17
F	-	46,98
G	2,56 ; 1,50	32,63
H	2,17 ; 1,80	23,5-21
I, J, K, L	1,32-1,23 ; 0,78	23,5-21; 15,6

Figure 134 : Spectre RMN ¹H du poly(propylène camphorate) (300 MHz, CDCl₃)

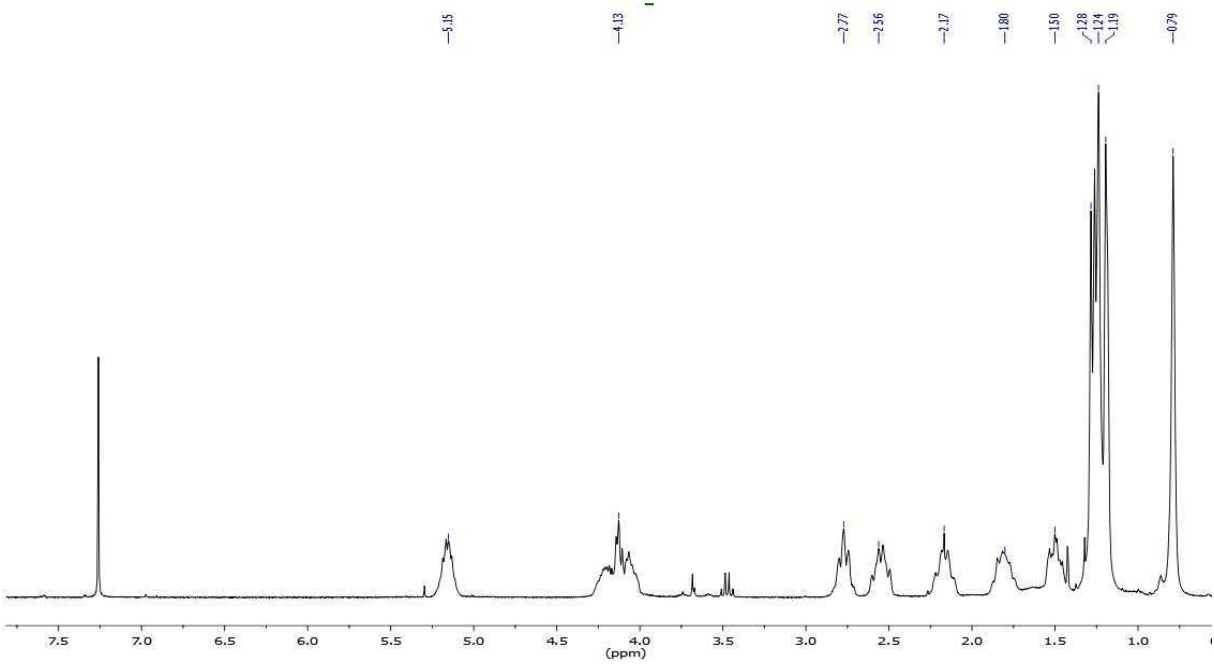


Figure 135 : Spectre RMN ¹³C{¹H} du poly(propylène camphorate) (75 MHz, CDCl₃)

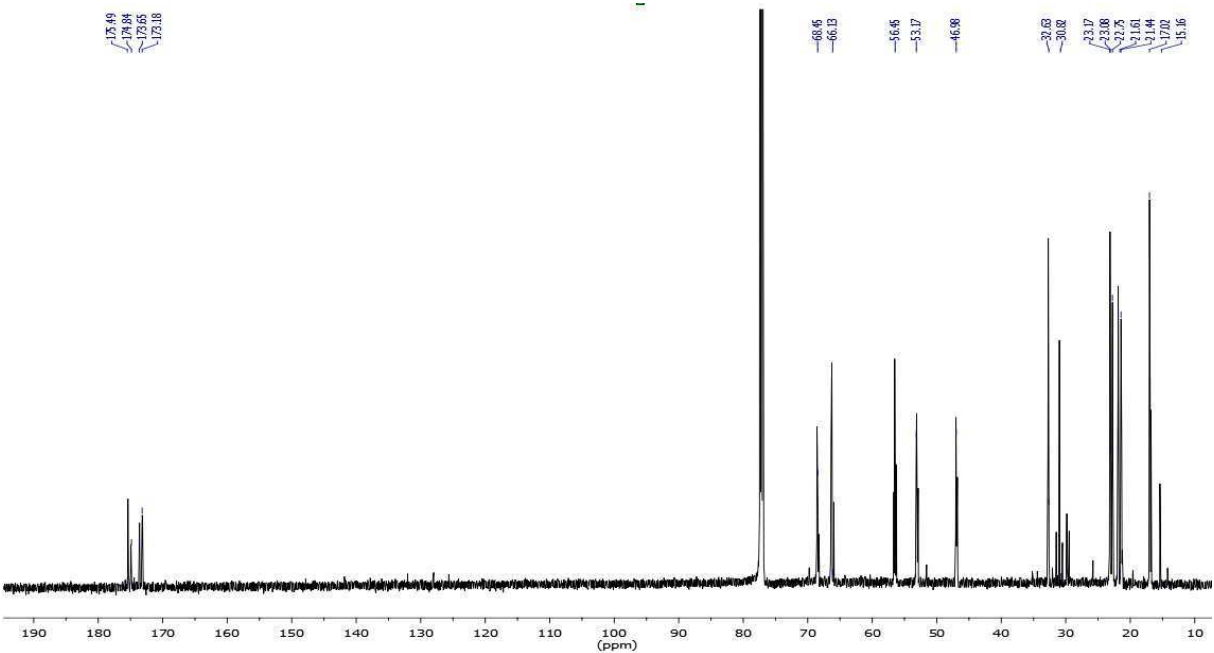
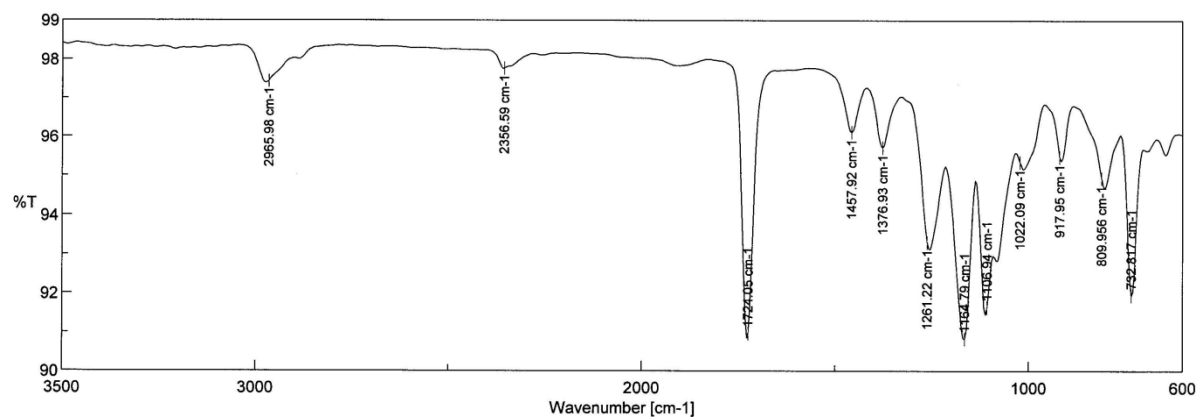


Figure 136 : Spectre IR du poly(propylène camphorate)



$\bar{\nu}(\text{CO}) = 1724 \text{ cm}^{-1}$

B. Poly(propylène camphorate) dans tube de Young

Figure 137 : Spectre RMN 1H du poly(propylène camphorate) (400 MHz, THF-d8)

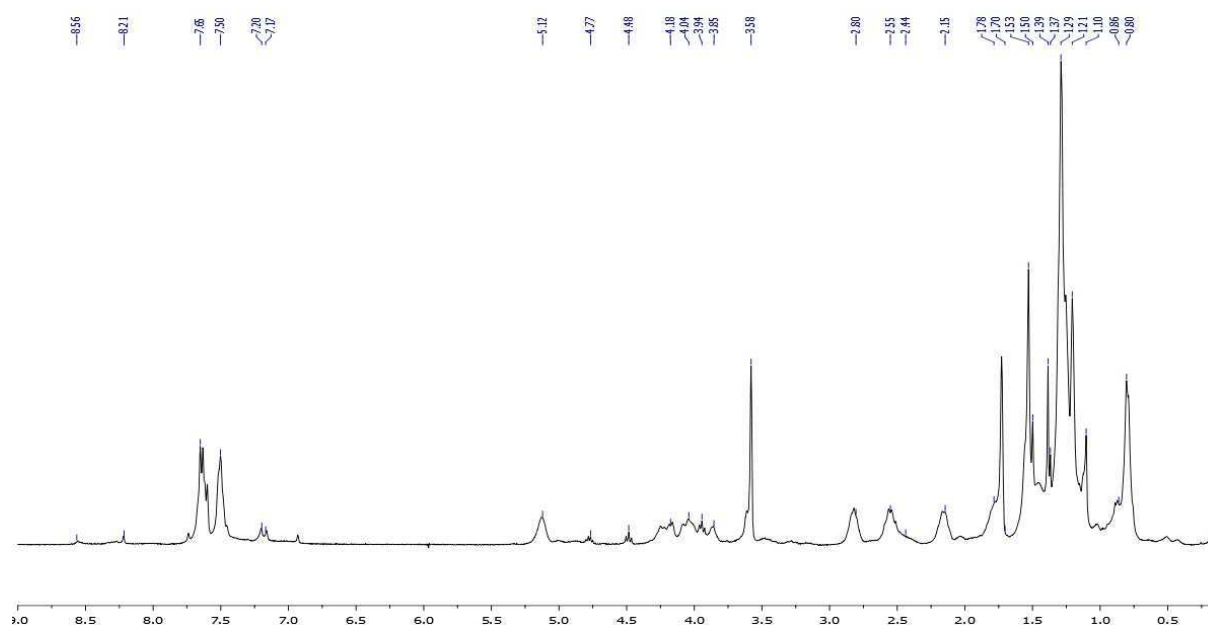


Figure 138 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(propylène camphorate) (100 MHz, THF- d_8)

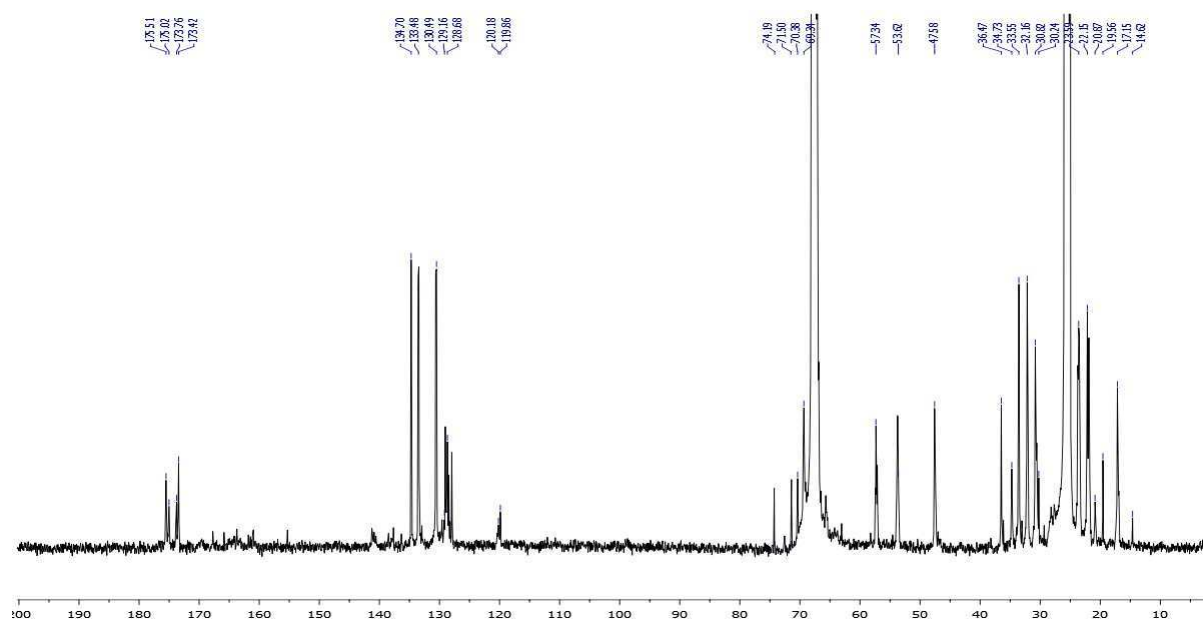


Figure 139 : Spectre 2D COSY $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ du poly(propylène camphorate) (400MHz, THF- d_8)

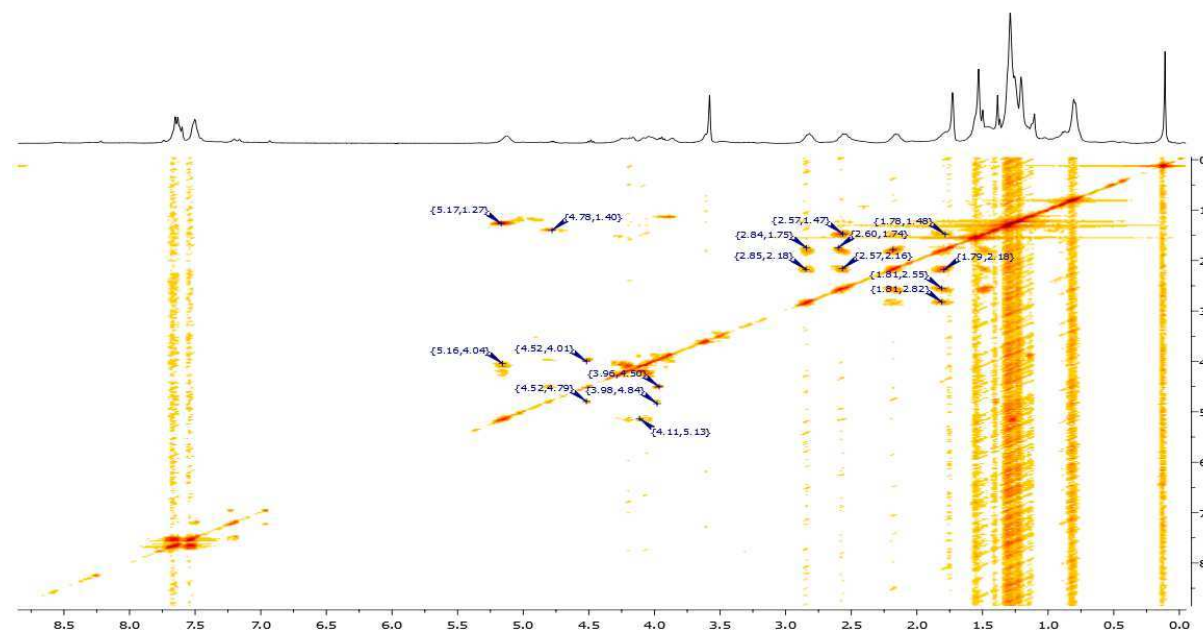
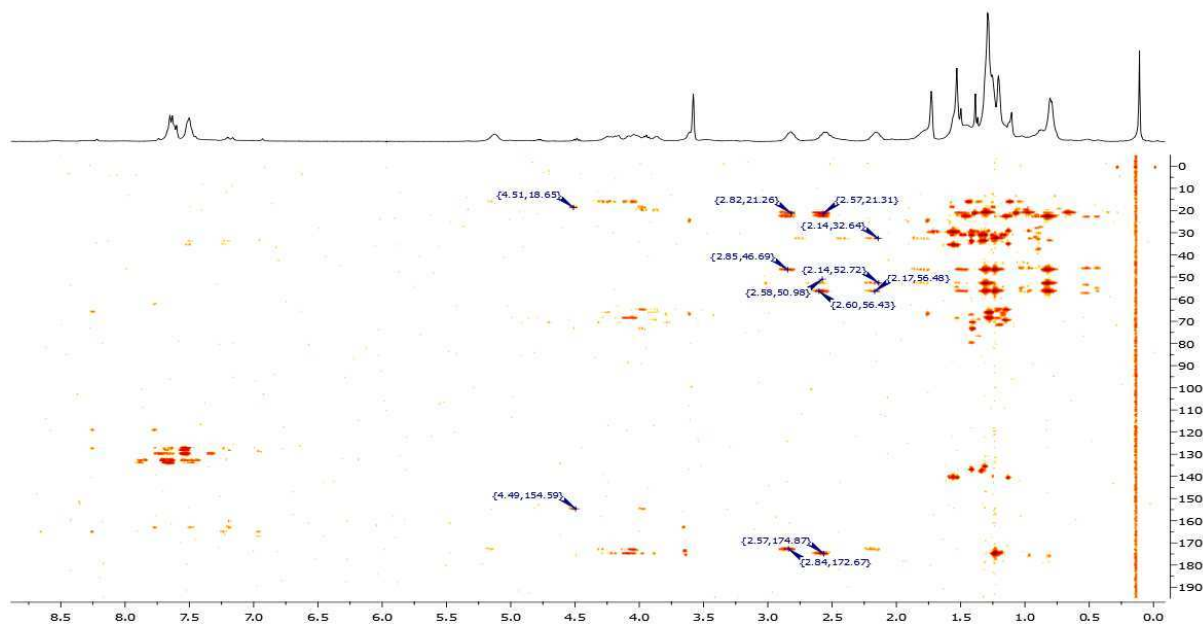
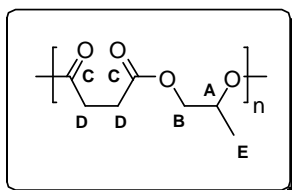


Figure 140 : Spectre 2D HMBC du poly(propylène camphorate) (400 MHz, THF-*d*₈)



C. Poly(propylène succinate)



Groupe	RMN ¹ H (δ ppm)	RMN ¹³ C{ ¹ H} (δ ppm)
A	5,13	68,5
B	4,18-4,04	66,19
C	-	172,5 ; 172,2
D	2,37	33,53 ; 32,94
E	1,98	20,18
F	1,26	16,68

Figure 141 : Spectre RMN ¹H du poly(propylène succinate) (300MHz, CDCl₃)

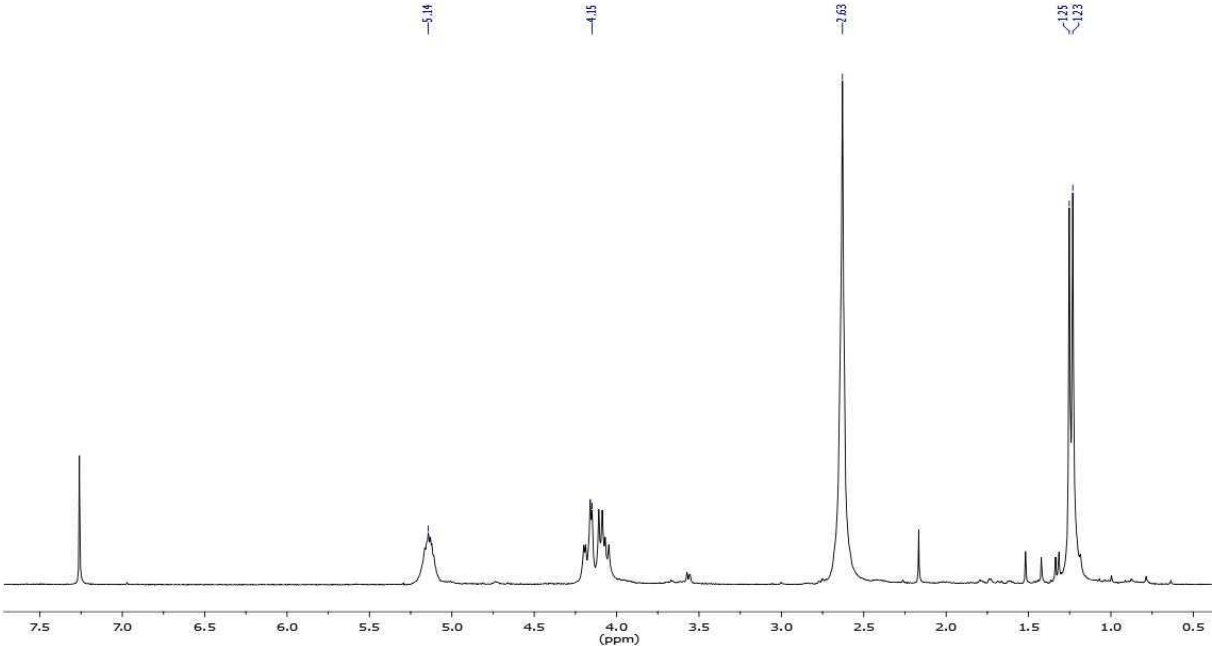


Figure 142 : Spectre ¹³C{¹H} du poly(propylène succinate) (75 MHz, CDCl₃)

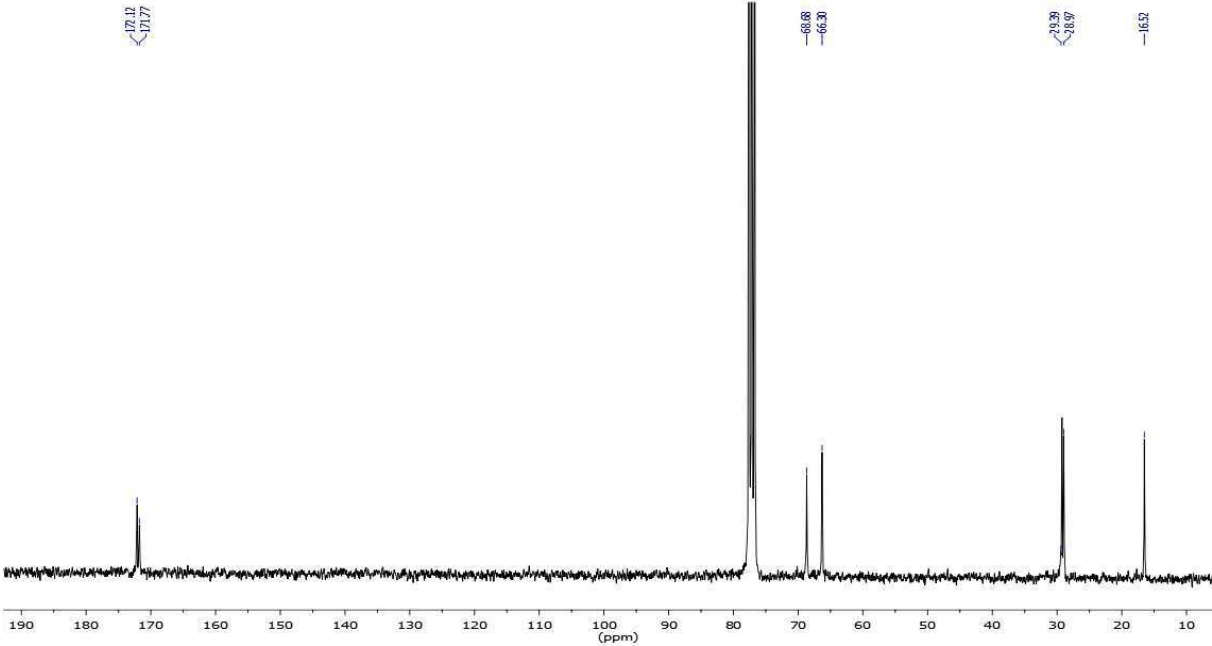
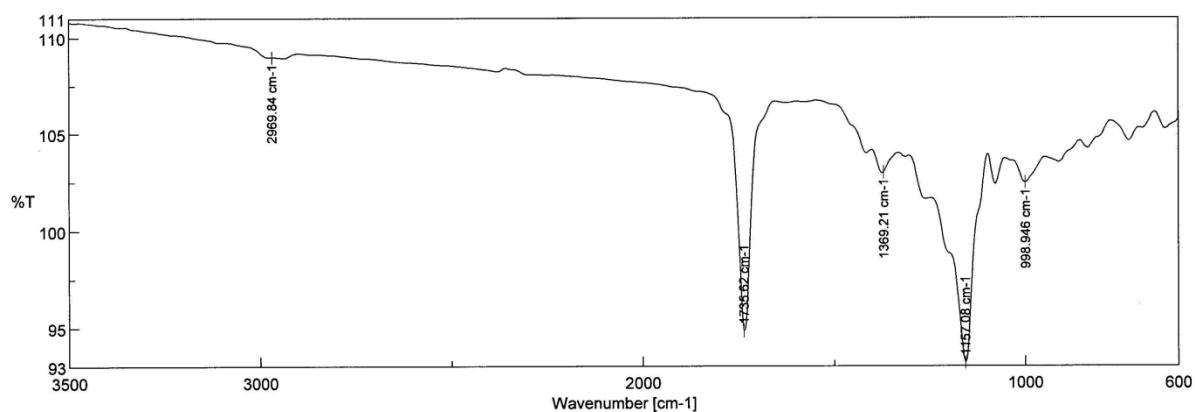
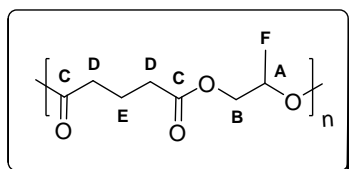


Figure 143 : Spectre IR du poly(propylène succinate)



$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1735 \text{ cm}^{-1}$

D. Poly(propylene glutarate)



Groupe	RMN ^1H (δ ppm)	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ ppm)
A	5,13	68,5
B	4,18-4,04	66,19
C	-	172,5 ; 172,2
D	2,37	33,53 ; 32,94
E	1,98	20,18
F	1,26	16,68

Figure 144 : Spectre RMN ^1H du poly(propylène glutarate) (300 MHz, CDCl_3)

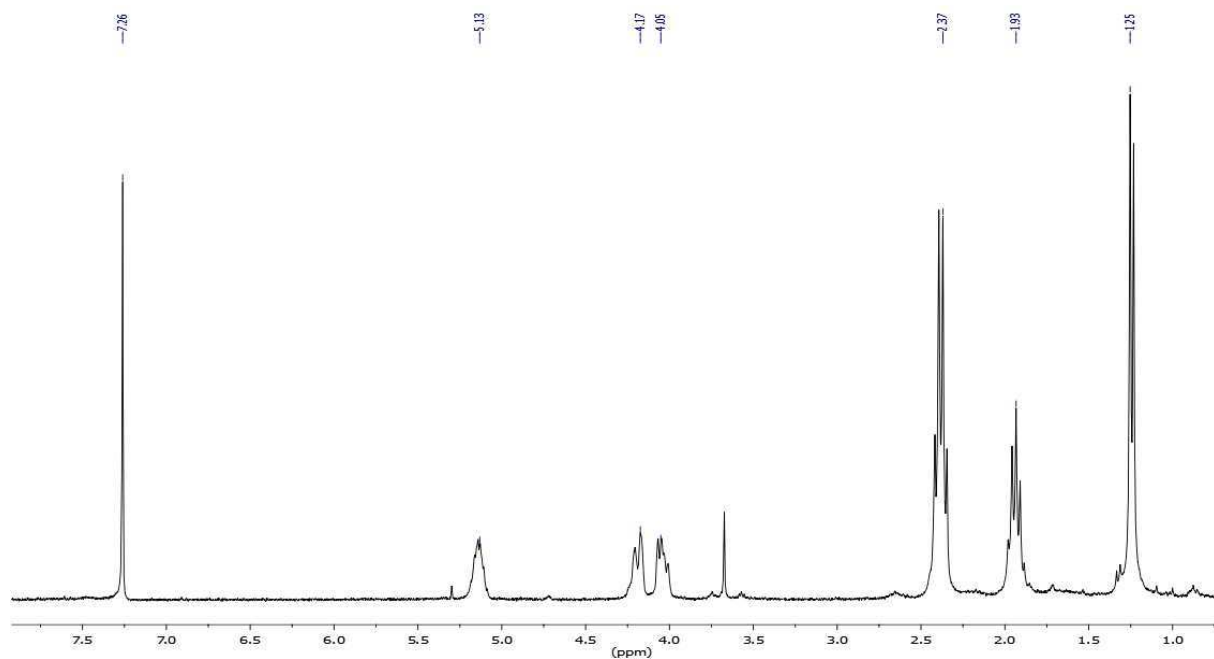


Figure 145 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(propylène glutarate) (75 MHz, CDCl_3)

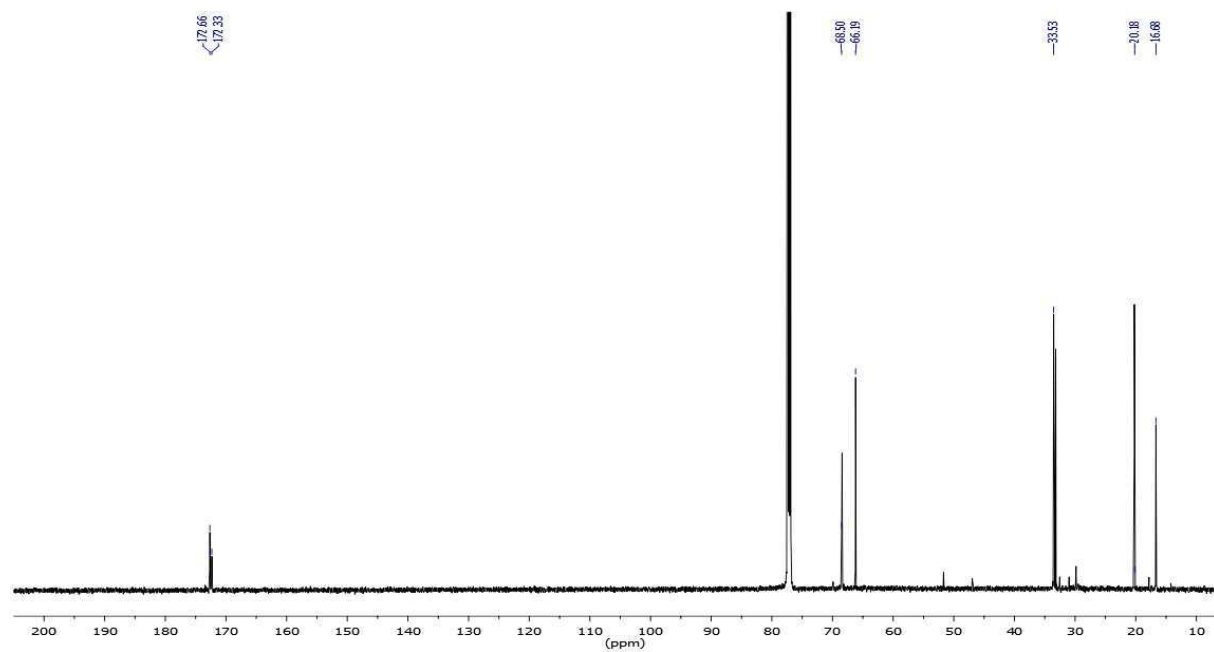
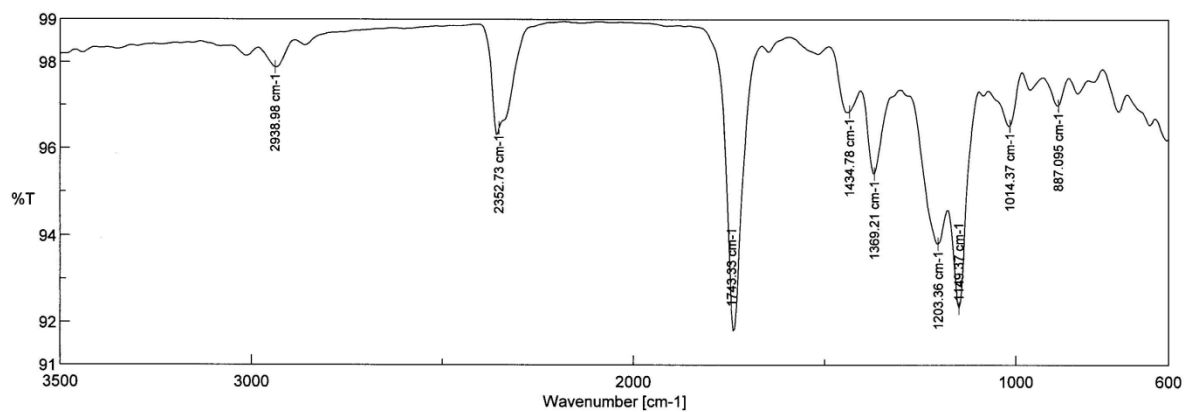
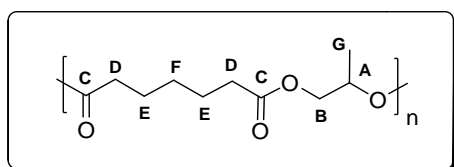


Figure 146 : Spectre IR du poly(propylène glutarate)



$$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1743 \text{ cm}^{-1}$$

E. Poly(propylène pimelate)



Groupe	RMN ¹ H (δ ppm)	RMN ¹³ C{ ¹ H} (δ ppm)
A	5,14	68,24
B	4,08	66,1
C	-	173,4 ; 173,1
D	2,36	33,9
E	1,63	24,6
F	1,40	28,5
G	1,24	16,61

Figure 147 : Spectre ^1H du poly(propylène pimelate) (300 MHz, CDCl_3)

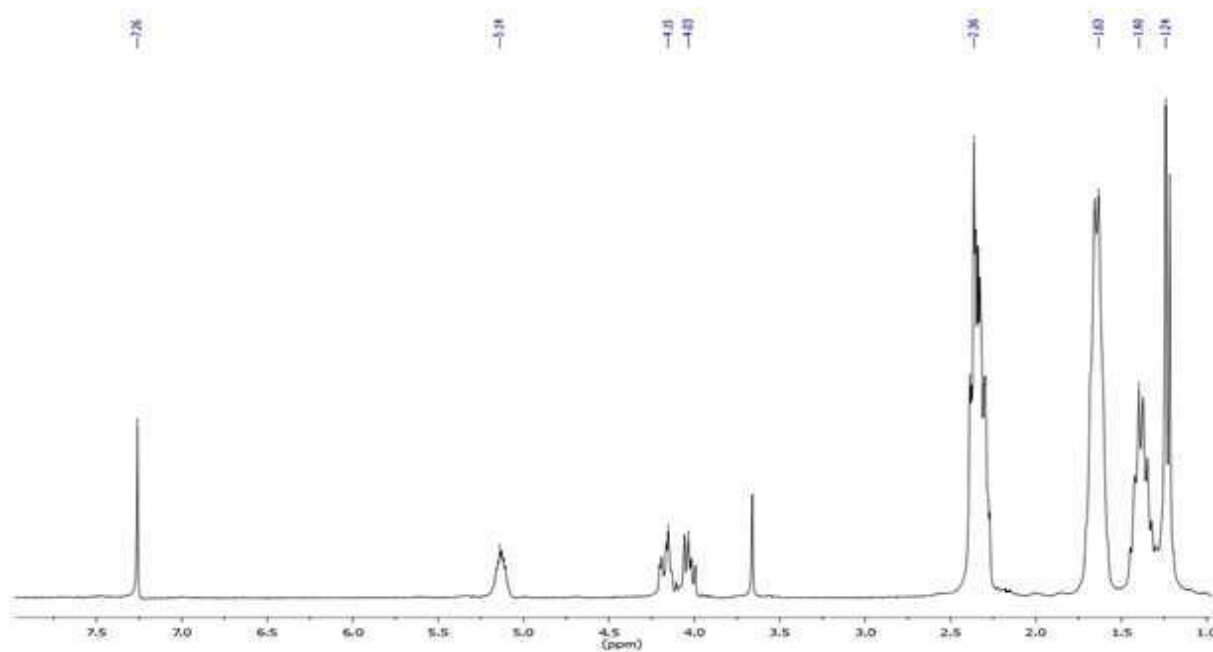


Figure 148 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(propylène pimelate) (75 MHz, CDCl_3)

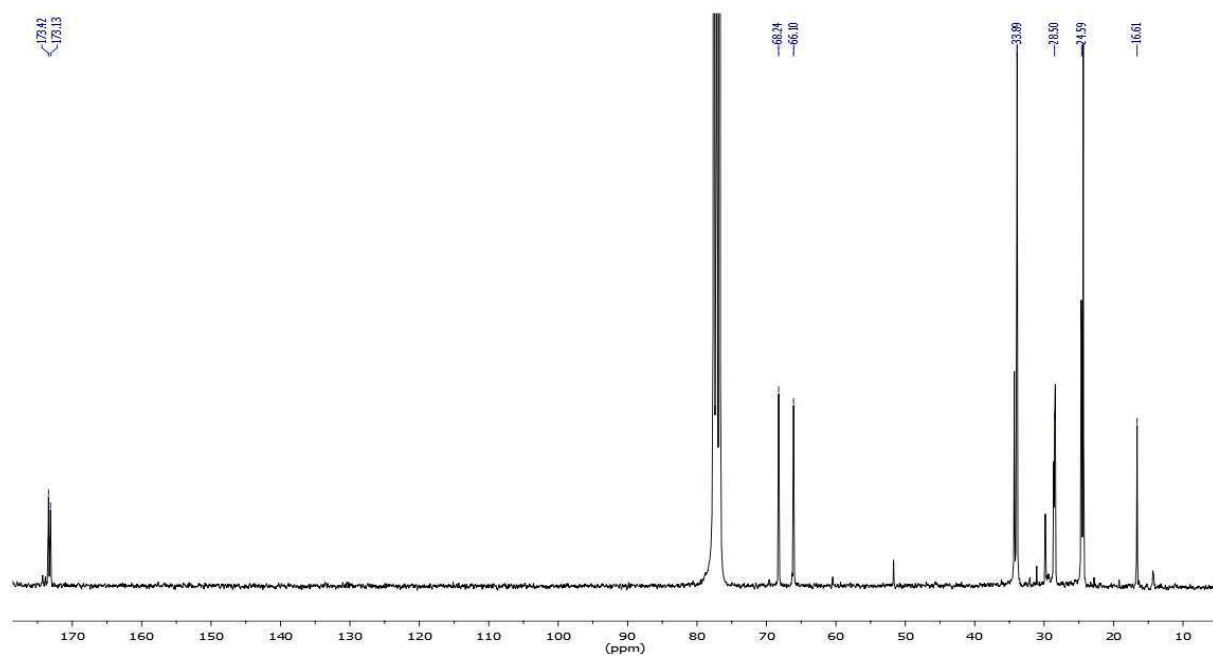
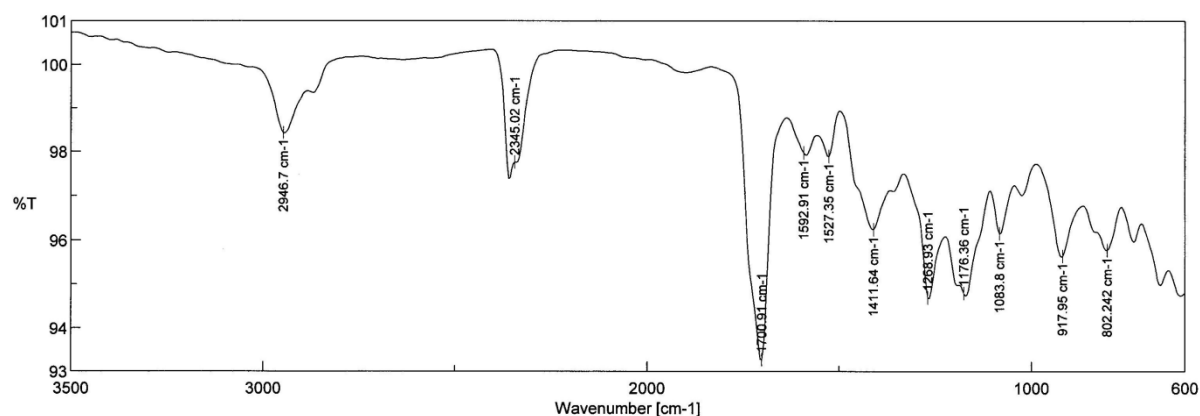
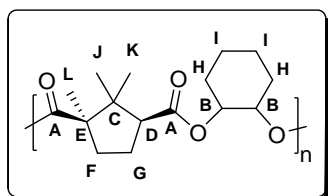


Figure 149 : Spectre IR du poly(propylène pimelate)



$$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$$

F. Poly(cyclohexène camphorate)



Groupe	RMN ^1H (δ ppm)	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ ppm)
A	-	175,2 ; 174,95; 173,49; 173,11
B	4,87	73,24
C	-	56,36
D	2,72	53,64 ; 53,24
E	-	47,0
F	2,53 ; 1,42	32,79
G	2,12 ; 1,74	21,58,22,22
H	2,02 ; 1,68	29,66
I	1,38	21,58-22,22
J, K, L	1,21 ; 1,12; 0,78	21-22,2

Figure 150 : Spectre RMN ^1H du poly(cyclohexène camphorate) (300 MHz, CDCl_3)

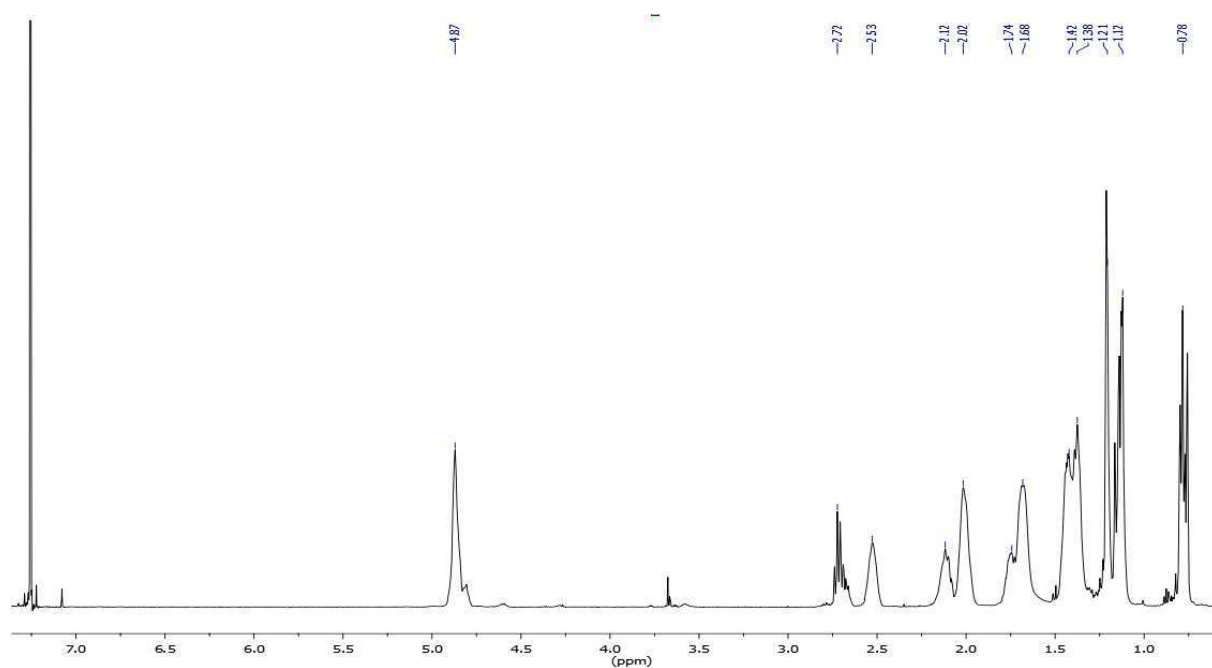


Figure 151 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(cyclohexène camphorate) (75 MHz, CDCl_3)

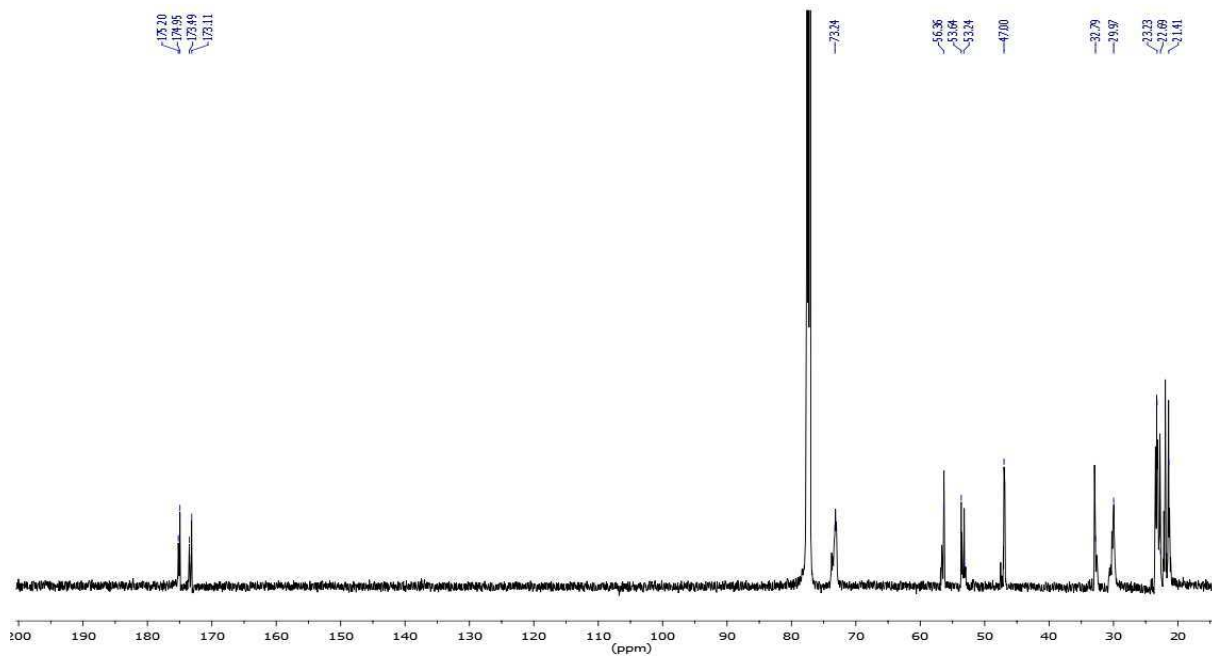
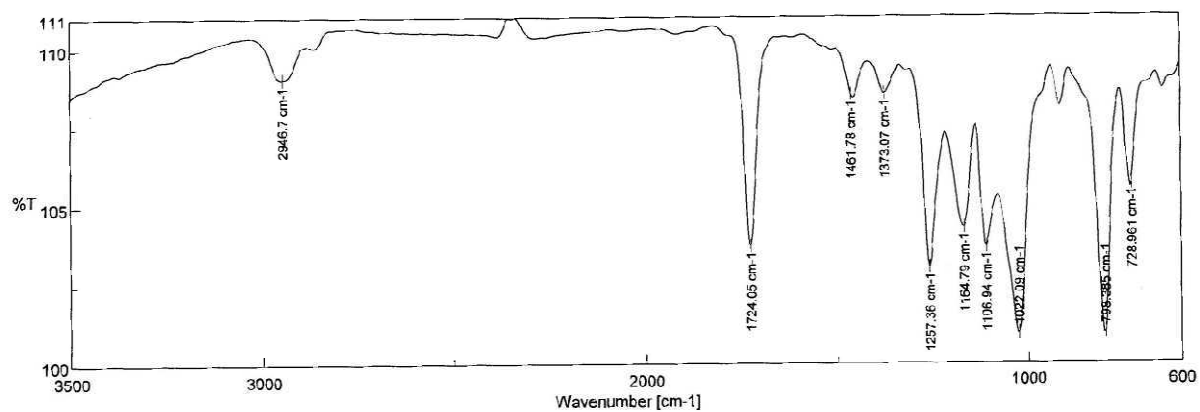
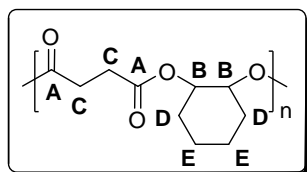


Figure 152 : Spectre IR du poly(cyclohexène camphorate)



$$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1724 \text{ cm}^{-1}$$

G. Poly(cyclohexène succinate)



Groupe	RMN ^1H (δ ppm)	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ ppm)
A	-	171
B	4,8	73,9
C	2,56	29,1
D	1,70	29,9
E	1,3	23,3

Figure 153 : Spectre RMN ^1H du poly(cyclohexène succinate) (300 MHz, CDCl_3)

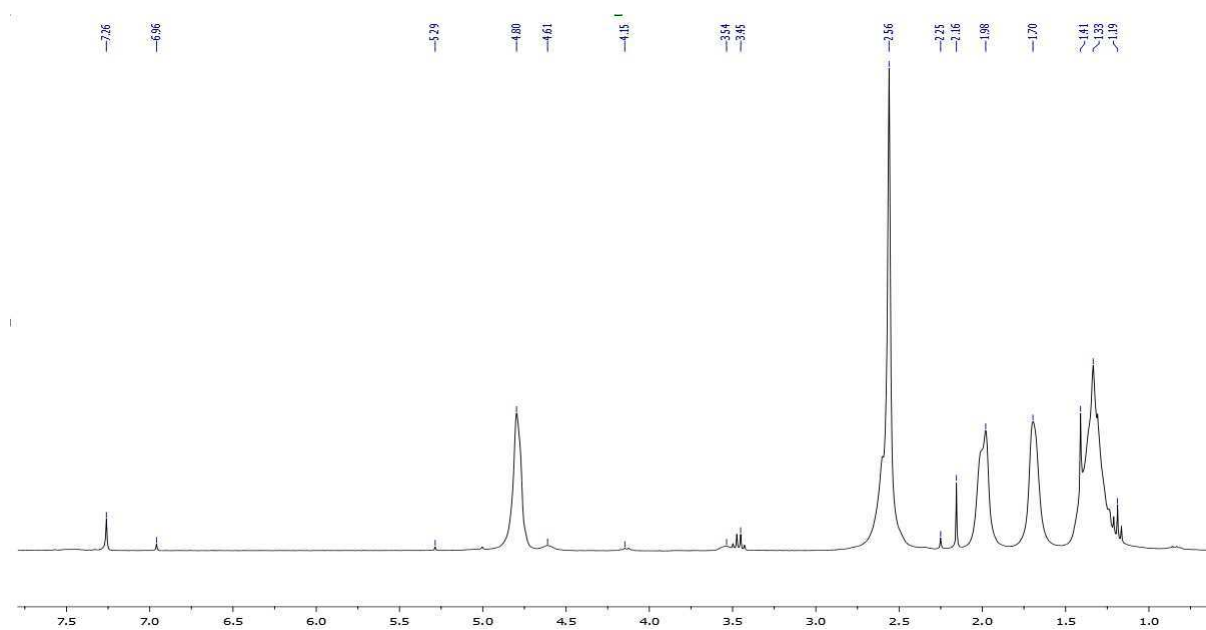
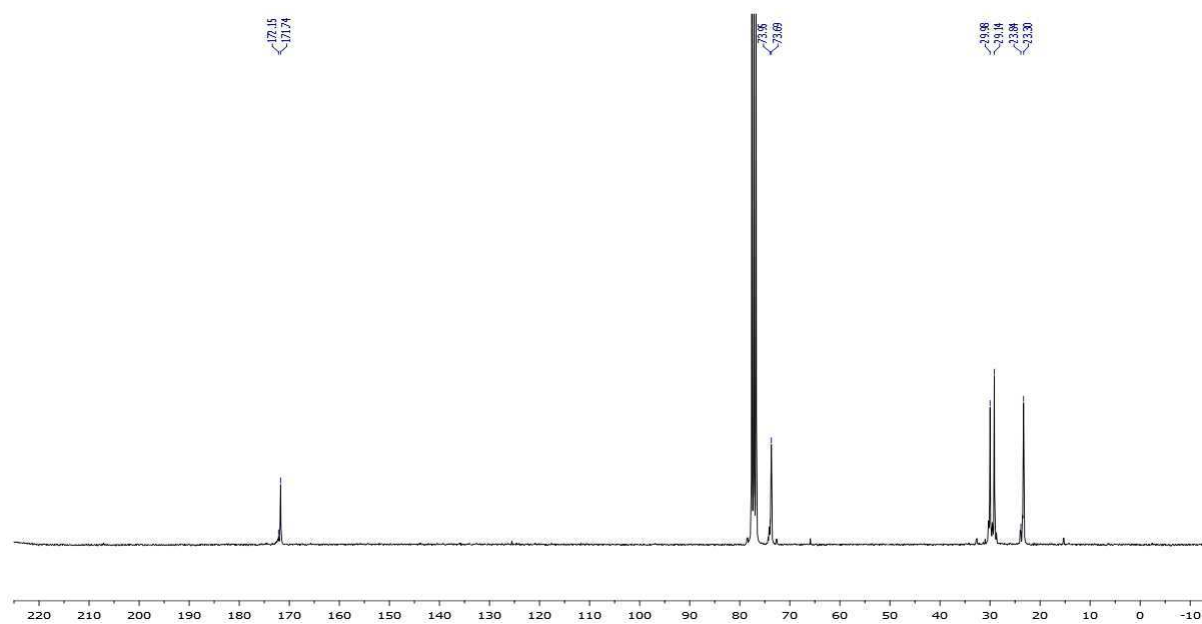
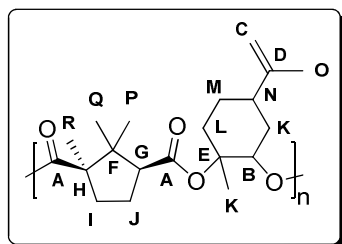


Figure 154 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(cyclohexène succinate) (75 MHz, CDCl_3)



H. Poly(limonène camphorate)



Groupe	RMN 1H (δ ppm)	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ ppm)
A	-	174,6 ; 174,3 ; 173,13 ; 172,79
B	5,21-5,42	72,7
C	4,71; 4,67	148,58
D	-	109,2
E	-	81,2
F	-	57,37 ; 56,96
G	2,79	53,5
H	-	47,0 ; 46,7
I	2,56 ; 1,42	32,6
J	2,20 ; 1,81	22,5
K, L, M	1,2-2	31,08 ; 25,9 ; 22,5
N	1,2-2	38,3; 38,24
O	1,48	20-24
P, Q, R	1,32; 1,22; 0,89	20-24

Figure 155 : Spectre RMN ^1H du poly(limonène camphorate) (300 MHz, CDCl_3)

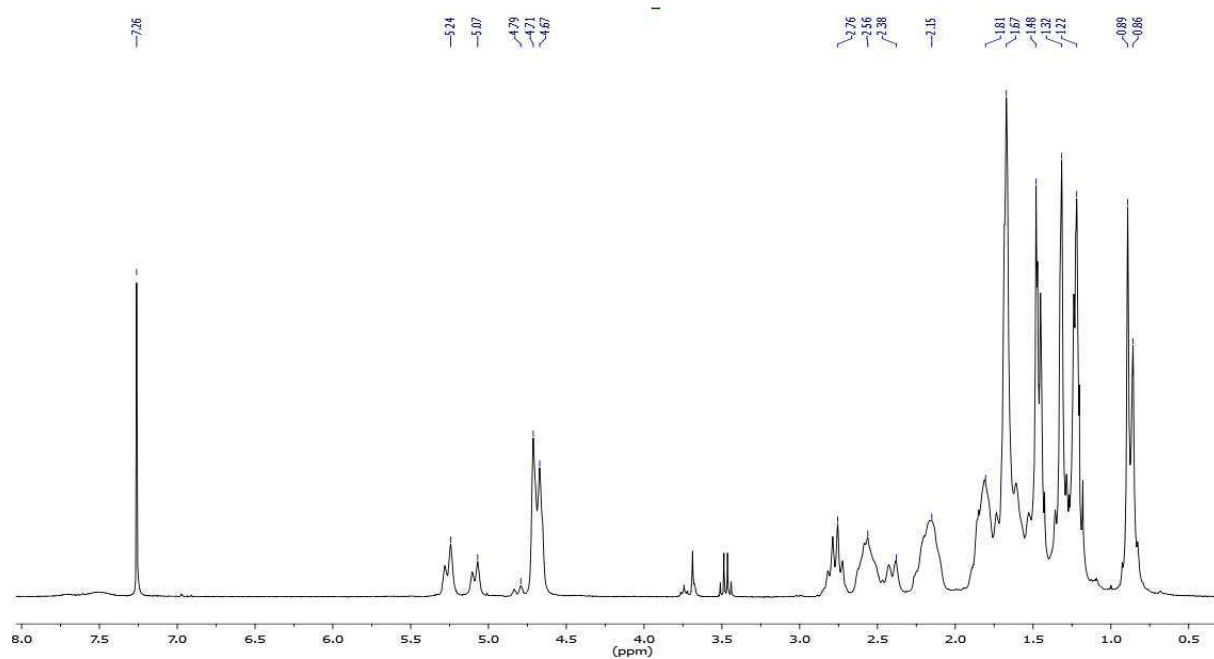


Figure 156 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(limonène camphorate) (75 MHz, CDCl_3)

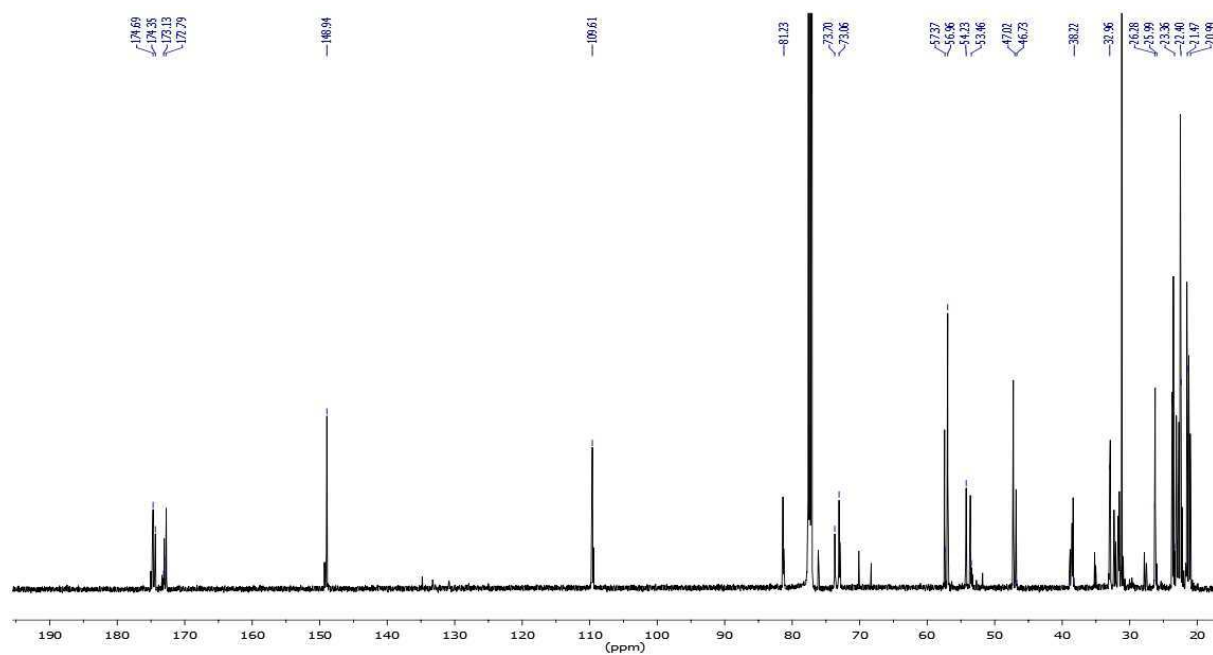


Figure 157 : Chromatogramme CES du poly(limonène camphorate)

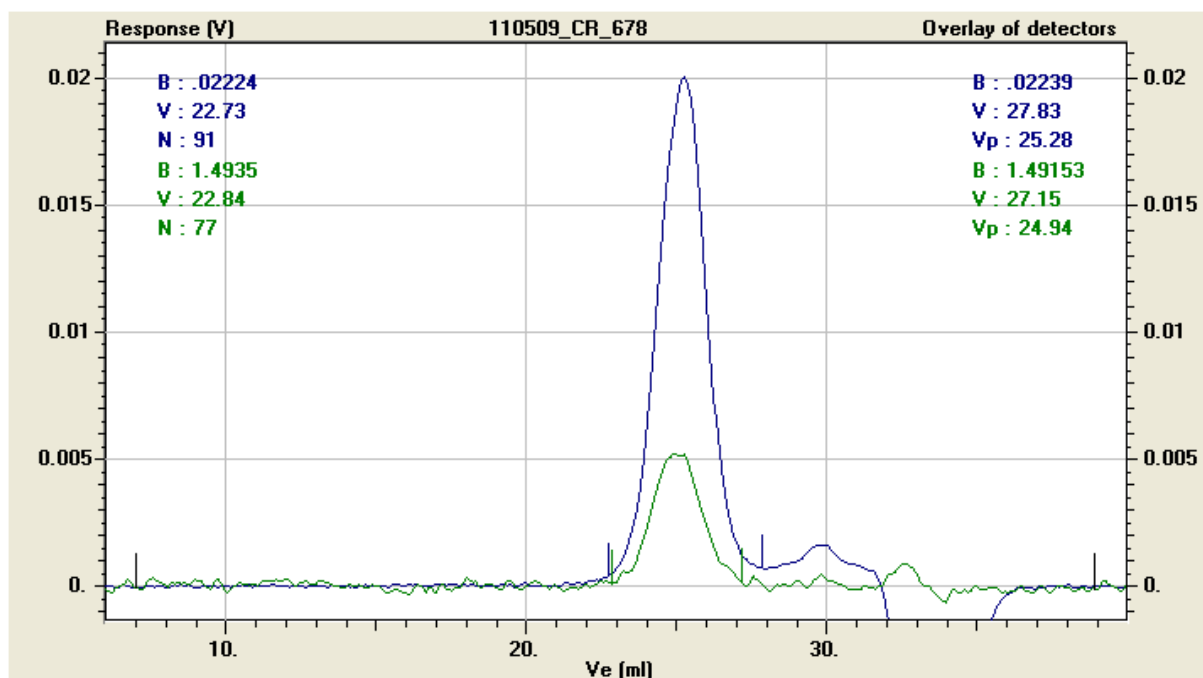
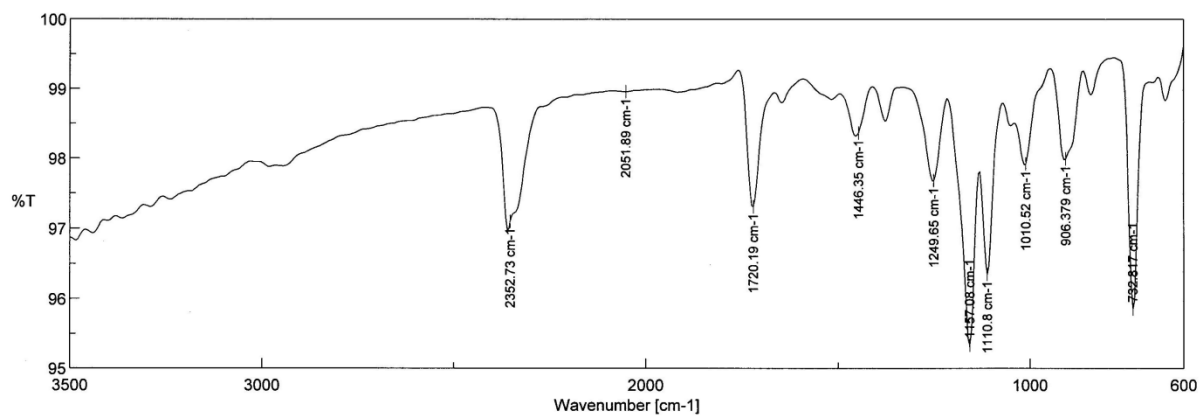


Figure 158 : Spectre IR du poly(limonène camphorate)



$$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1720.1 \text{ cm}^{-1}$$

I. Poly(pinène glutarate)

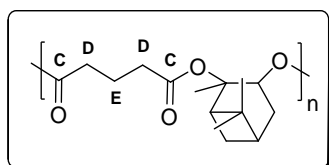


Figure 159 : Spectre ^1H du poly(pinène glutarate) (300 MHz, CDCl_3)

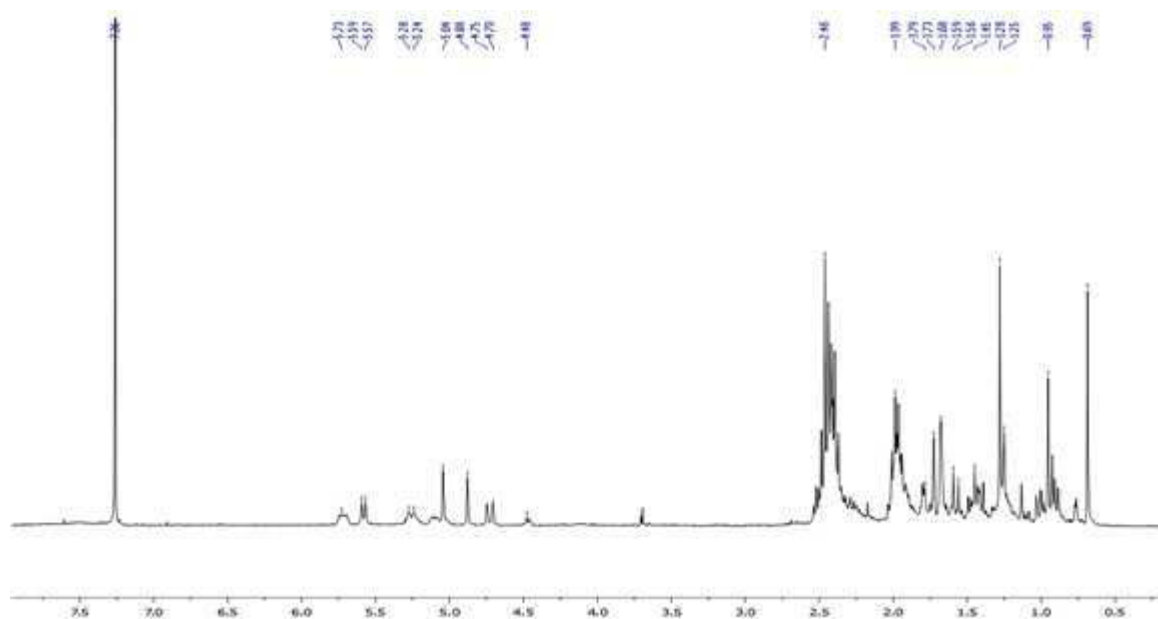
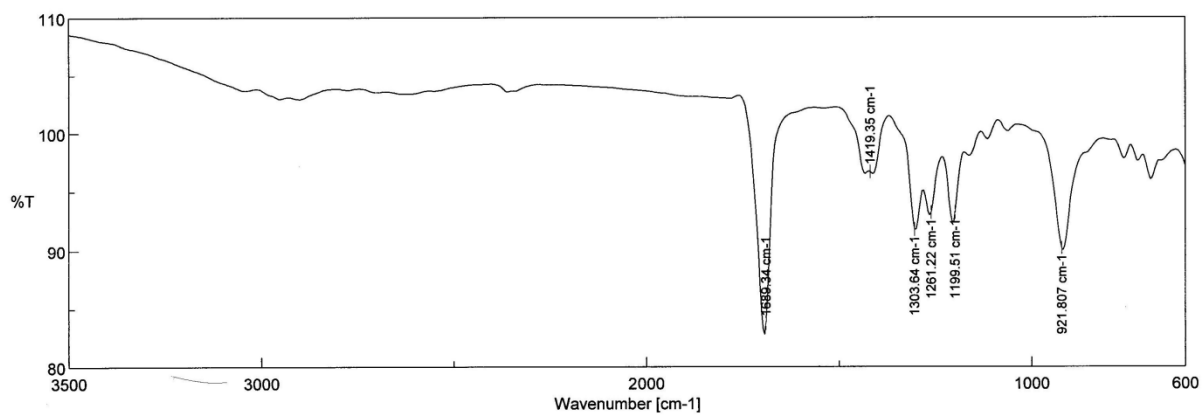
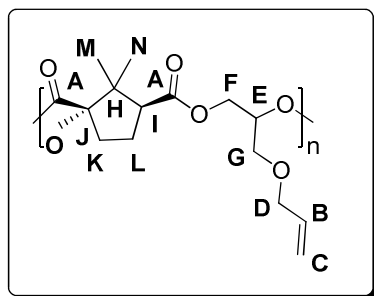


Figure 160 : Spectre IR du poly(pinène glutarate)



$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1690 \text{ cm}^{-1}$

J. Poly(allyl glycidyl camphorate)



Group	RMN ^1H (δ ppm)	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ ppm)
A	-	175,1 ; 174,72 ; 173,4 ; 173,0
B	5,8	134,1
C	5,2	117,4
D	3,9	72,1
E	5	70
F	4,2	68,3
G	3,4	62,8
H	-	56,2
I	-	52,7
J	-	46,8
K,L, M, N, O	1,9 – 0,5	32,42 ; 24,5 - 19

Figure 161 : Spectre ^1H du poly(allyl glycidyl camphorate) (300 MHz, CDCl_3)

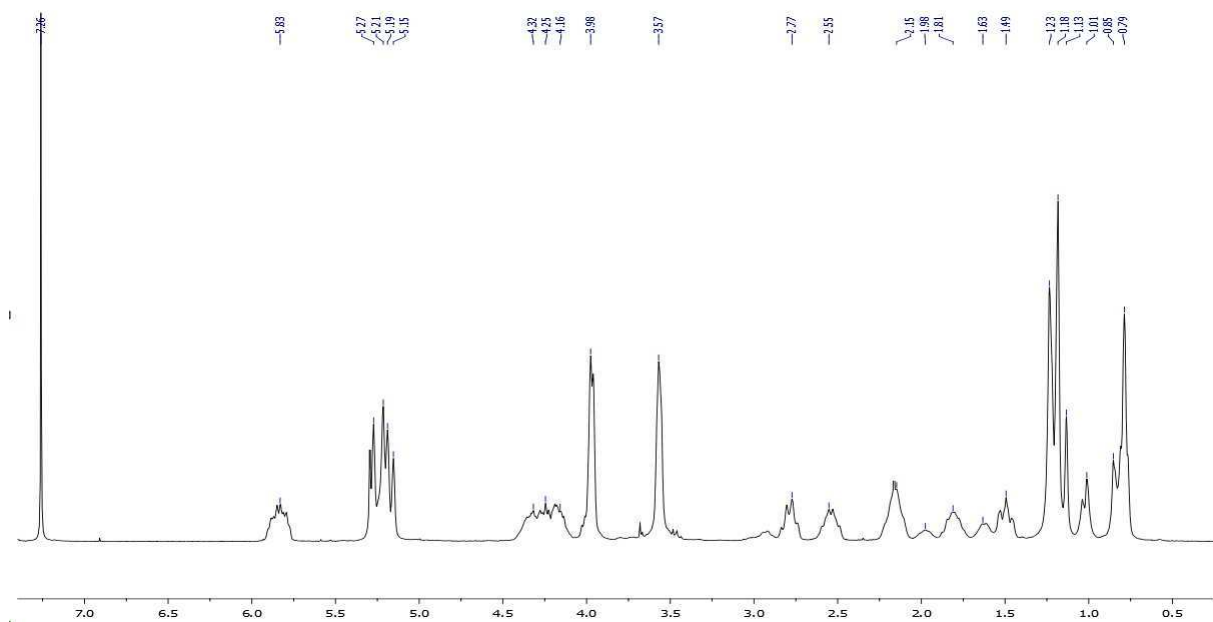
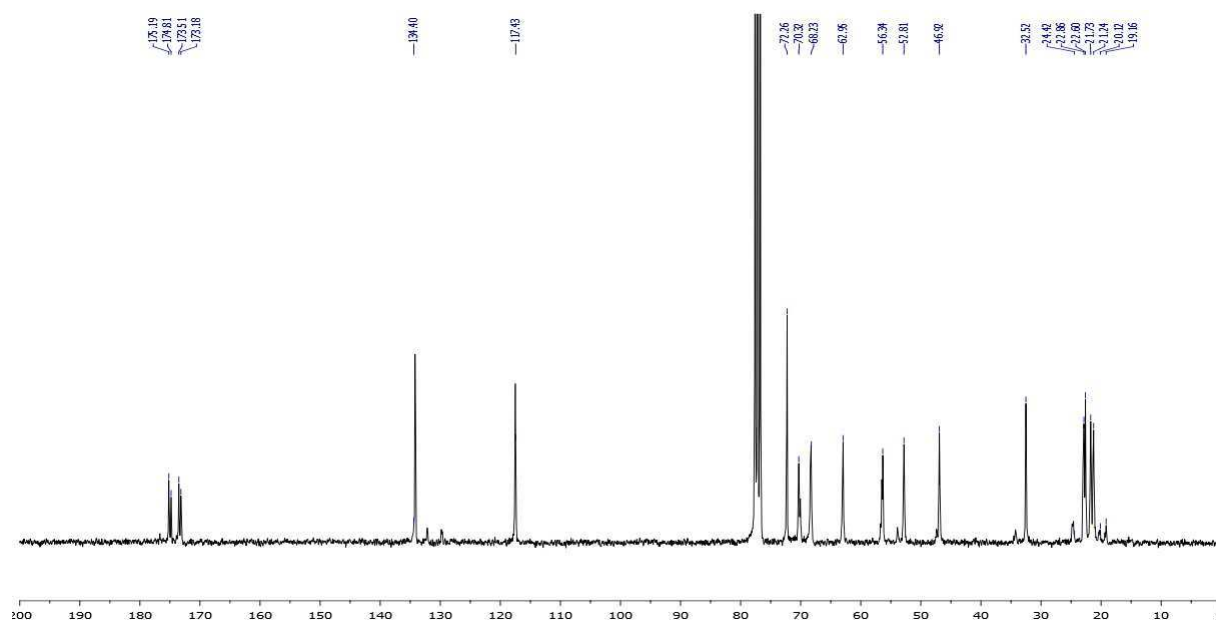
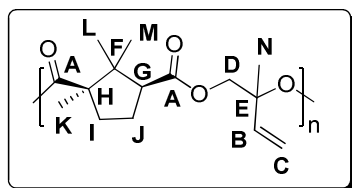


Figure 162 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(allyl glycidyl camphorate) (75 MHz, CDCl_3)



K. Poly(isoprène camphorate)



Group	RMN ¹ H (δ ppm)	RMN ¹³ C{ ¹ H} (δ ppm)
A	-	175,0 ; 174,1 ; 173,3 ; 172,4
B	6,0	138,5
C	5,2	115,7
D	80,6	4,2
E	-	68,4
F	-	56,4
G	2,8	53,2
H	-	46,8
I	2,5 ; 1,7	32,4
J	2,1 ; 1,5	23,5 – 20
K,L, M	1,2 ; 0,7	
N	1,6	23,5 – 20

Figure 163 : Spectre ^1H du poly(isoprène camphorate) (300 MHz, CDCl_3)

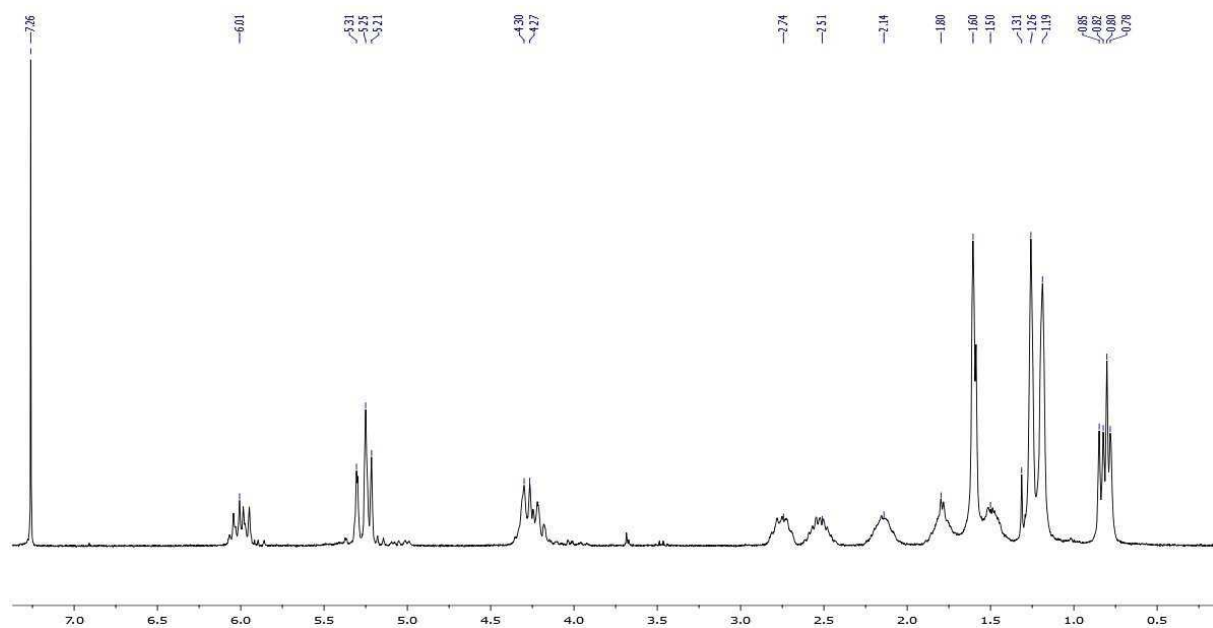
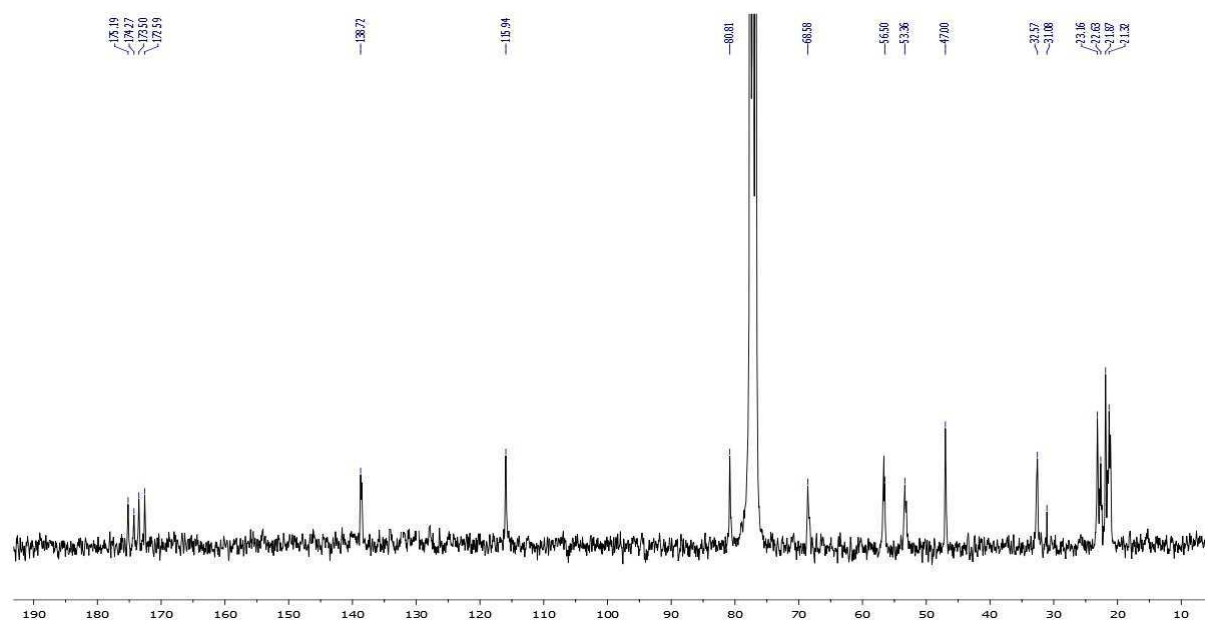
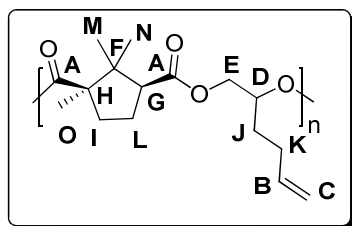


Figure 164 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(isoprène camphorate) (75 MHz, CDCl_3)



L. Poly(5-époxyhexène camphorate)



Group	RMN ^1H (δ ppm)	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ ppm)
A	-	175,2 ; 174,8 ; 173,5 ; 173,1
B	5,6	136,9
C	4,9	115,7
D	4,9	71,1
E	4	64,8
F	-	56,3
G	2,8	54
H	-	46,8
I	2,6 ; 1,3	32,4
J	1,6	30-29,3
K	2	30-29,3
L, M, N, O	1,3-0,5	23-19,1

Figure 165 : Spectre ^1H du poly(5-époxyhexène camphorate) (300 MHz, CDCl_3)

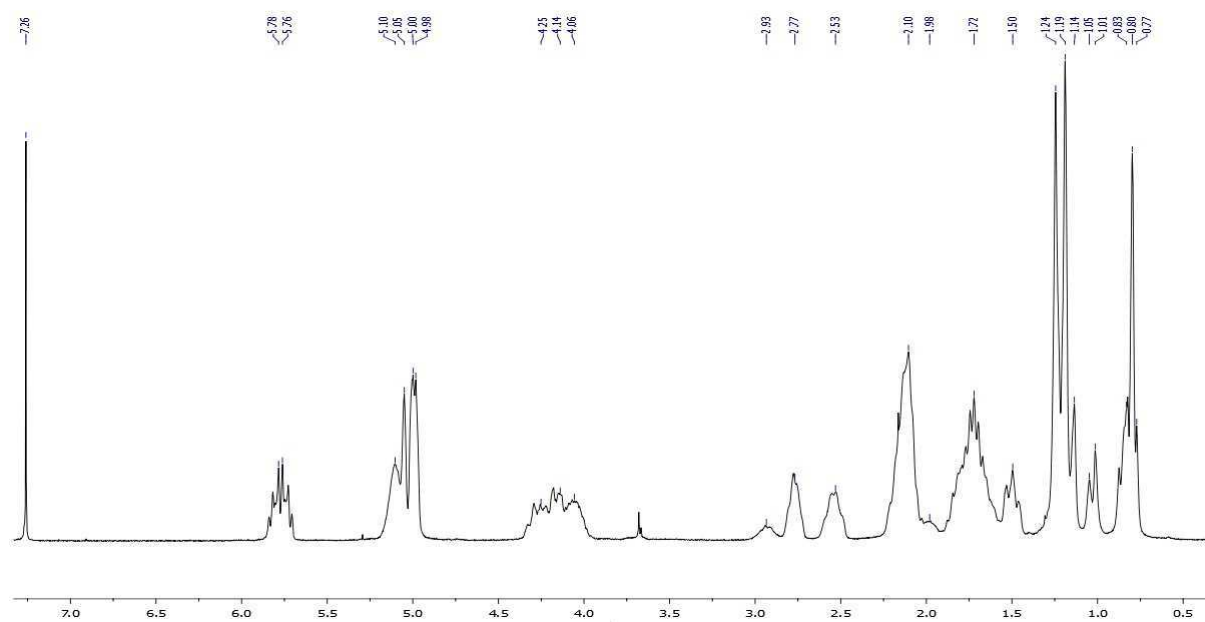
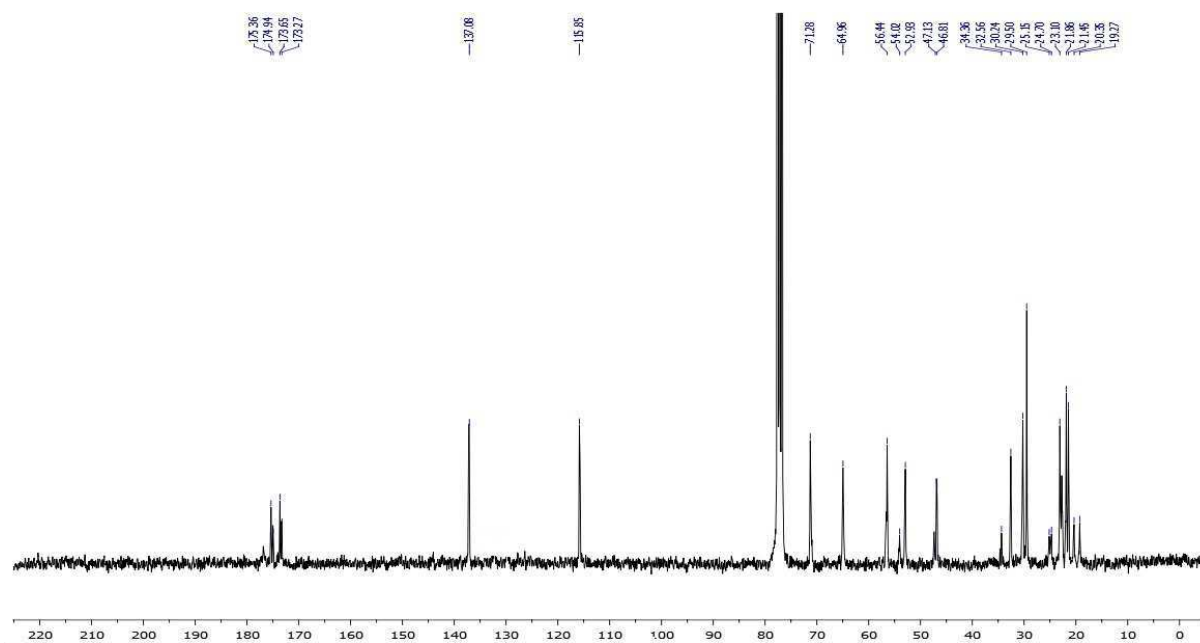
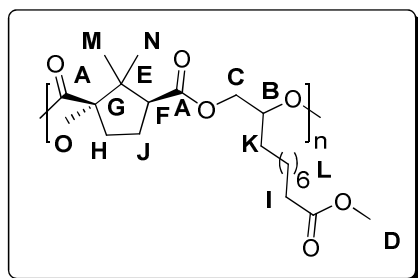


Figure 166 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(5-époxyhexène camphorate) (75 MHz, CDCl_3)

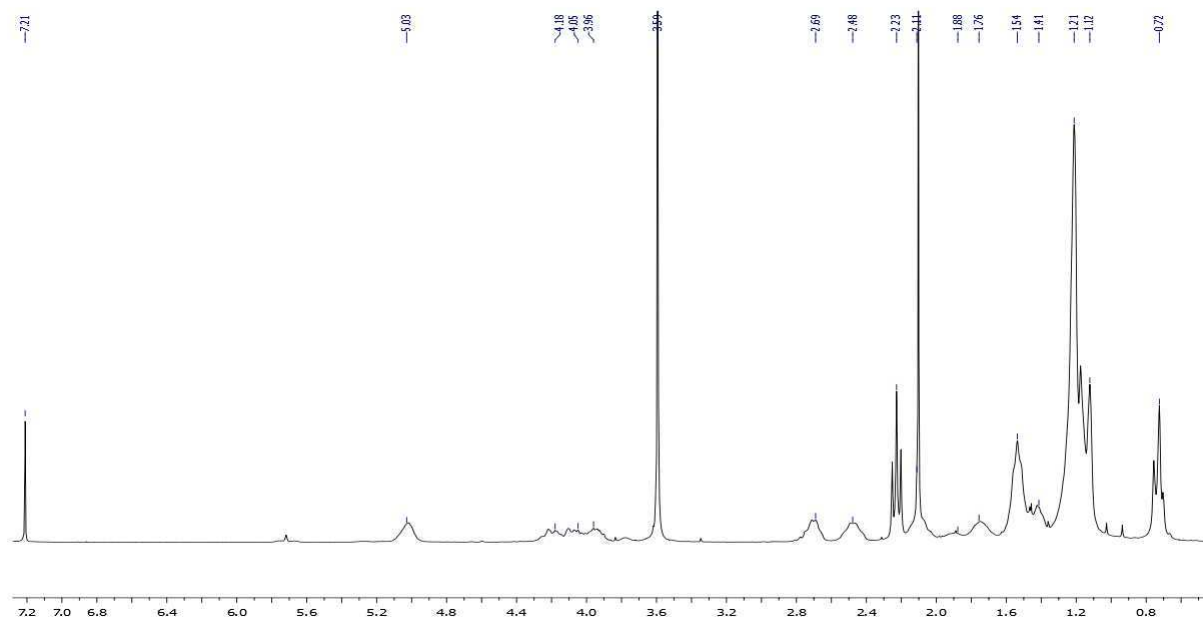


M. Poly(Undme camphorate)



Group	RMN ¹ H (δ ppm)	RMN ¹³ C{ ¹ H} (δ ppm)
A	-	175,4 ; 174,8 ; 173,6 ; 173,1
B	5,1	71,7
C	4,2	65,0
D	3,6	174
E	-	56,32
F	2,77	52,8
G	-	46,90
H	2,56 ; 1,50	31,0
I	2,3	34,3
J	2,17 ; 1,80	23,5-21
K	1,54	29,3
L	1,32-1,23	25
M,N,O	1,32-1,23 ; 0,78	23,5-21 ; 15,6

Figure 167 : Spectre RMN ^1H du poly(Undme camphorique) (300 MHz, CDCl_3)



N. Poly(5-(*E*)-heptme-epx camphorate)

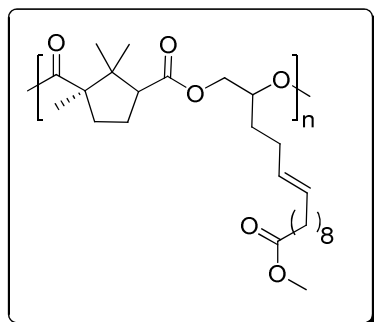


Figure 168 : Spectre RMN ^1H du poly(5-(*E*)-heptme-epx camphorate) (300 MHz, CDCl_3)

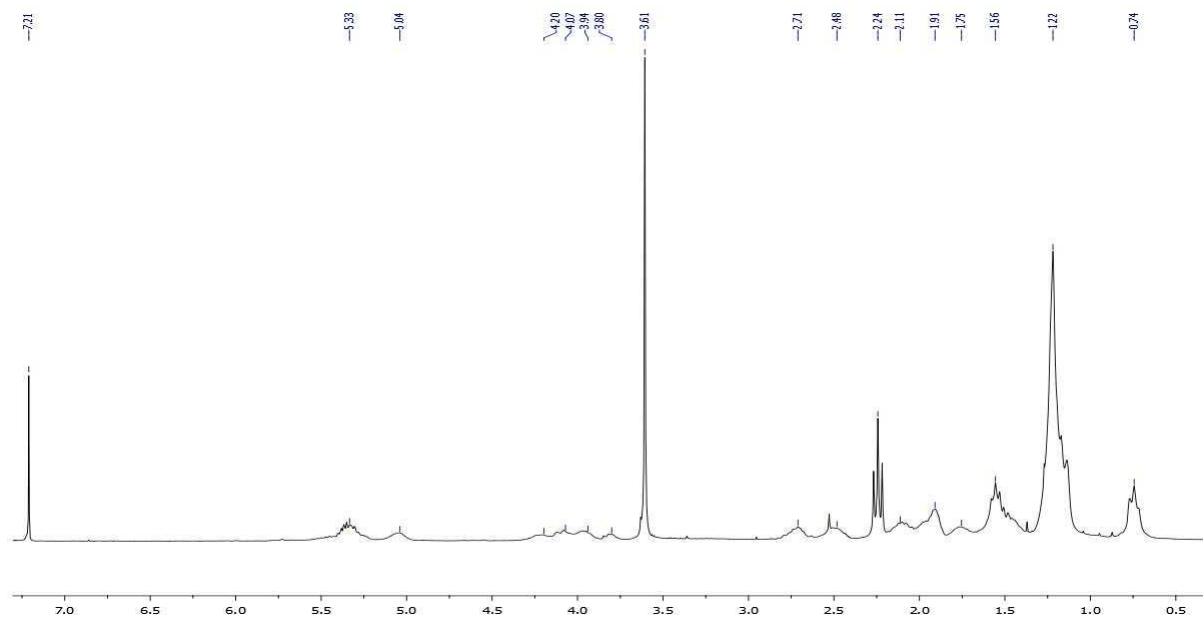
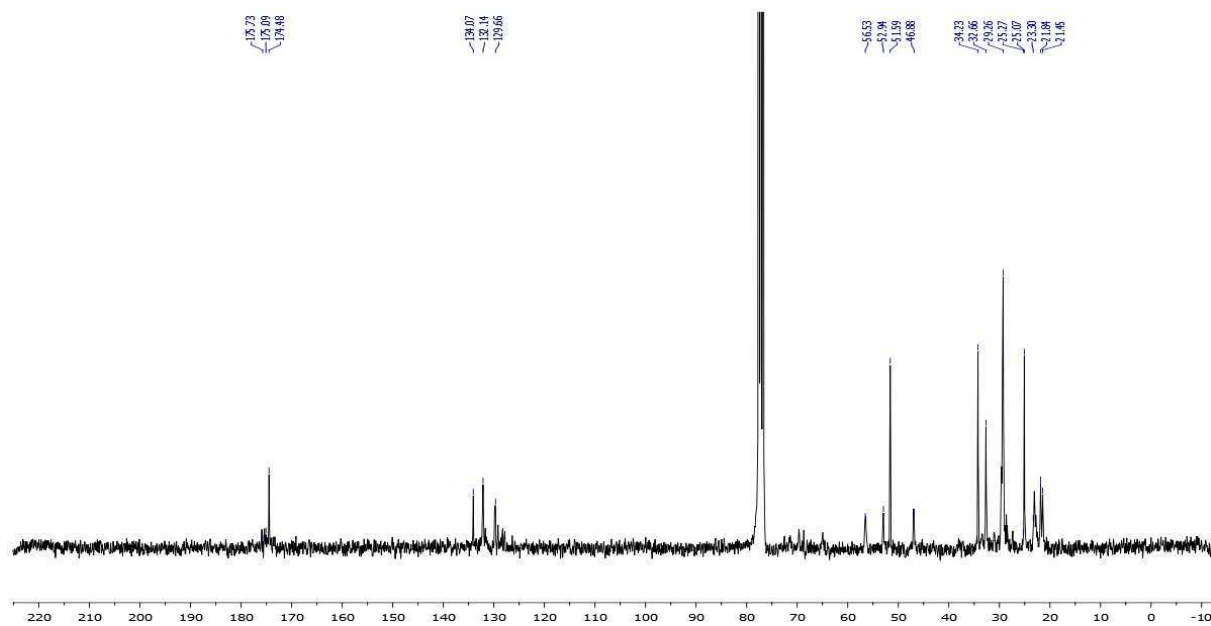
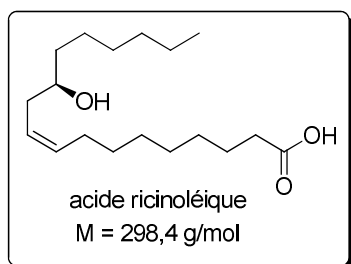


Figure 169 : Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(5-(*E*)-heptme-epx camphorate) (75 MHz, CDCl_3)



O. Protocole de purification de l'acide ricinoléique



L'acide ricinoléique a été commandé chez TCI Europe à une pureté > 90%. Cependant, nous avons pu observer des impuretés par spectrométrie de masse électrospray positive et négative (Figure 171).

Figure 170 : Impuretés contenues dans l'acide ricinoléique commercial

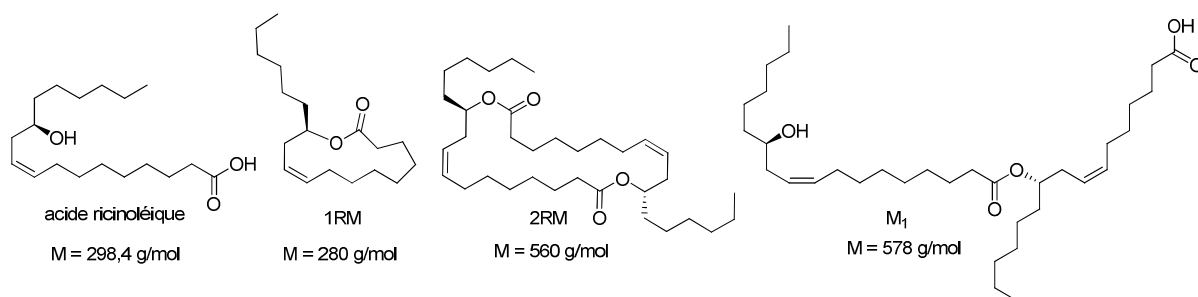
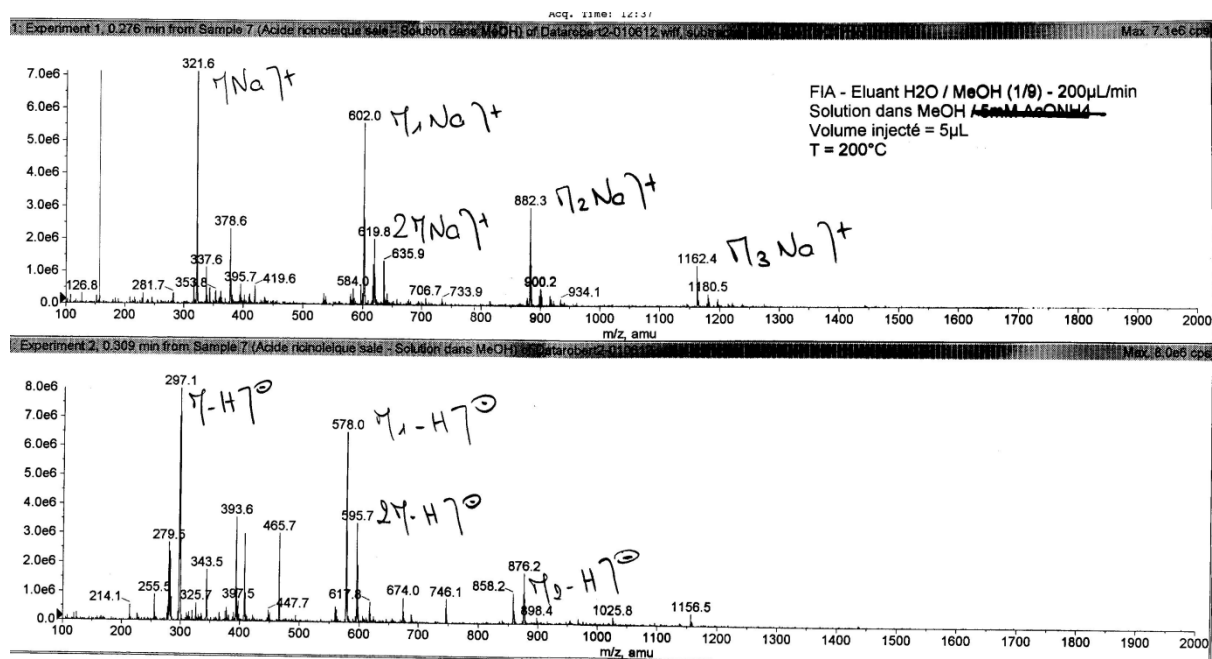


Figure 171 : Spectrométrie de masse de l'acide ricinoléique avant purification



Purification de l'acide ricinoléique :

Nous avons purifié l'acide ricinoléique en adaptant le protocole de Domb.¹⁴³ 10 mL d'acide ricinoléique sont introduits dans un ballon de 100ml muni d'un barreau aimanté. 20 mL d'éthanol absolu sont ajoutés. 4g de potasse (2 équivalents) sont additionnés après avoir été broyé avec un mortier. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation 2h. Un précipité épais apparaît. L'éthanol est évaporé à l'évaporateur rotatif. La pâte épaisse obtenue est diluée dans 20 mL d'éther et 5 mL d'éthanol dans un erlenmeyer muni d'un barreau aimanté. La solution est agitée vigoureusement. Puis, 100 mL d'éther sont rajoutés à la solution. Le filtrat est enlevé et l'opération est répétée trois à quatre fois. Enfin le précipité est filtré et lavé à l'éther diéthylique plusieurs fois, puis au pentane. Le solide est collecté dans un ballon et séché à la rampe à vide une nuit. 20 mL d'éther diéthylique sont ajoutés, puis 16ml de solution d'acide chlorhydrique dans l'éther à 2 mol/L. Le mélange est agitée jusqu'à pH = 1 et obtention d'un précipité de sel de KCl. Le précipité est enlevé par filtration. Le solvant est évaporé et une huile légèrement jaune est collectée. L'huile est séchée à la rampe à vide une nuit, puis dégazée avant d'être utilisée.

L'analyse par spectromètre de masse montre une seule espèce correspondant à l'acide ricinoléique (Figure 172).

Figure 172 : Spectrométrie de masse de l'acide ricinoléique après purification

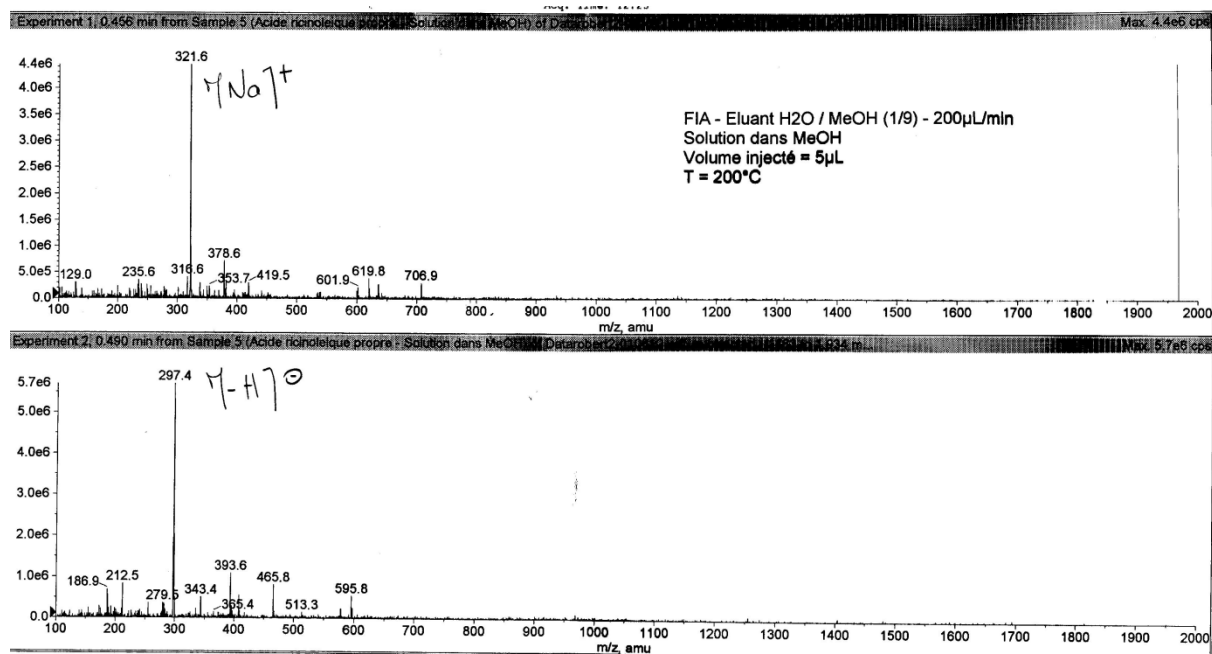
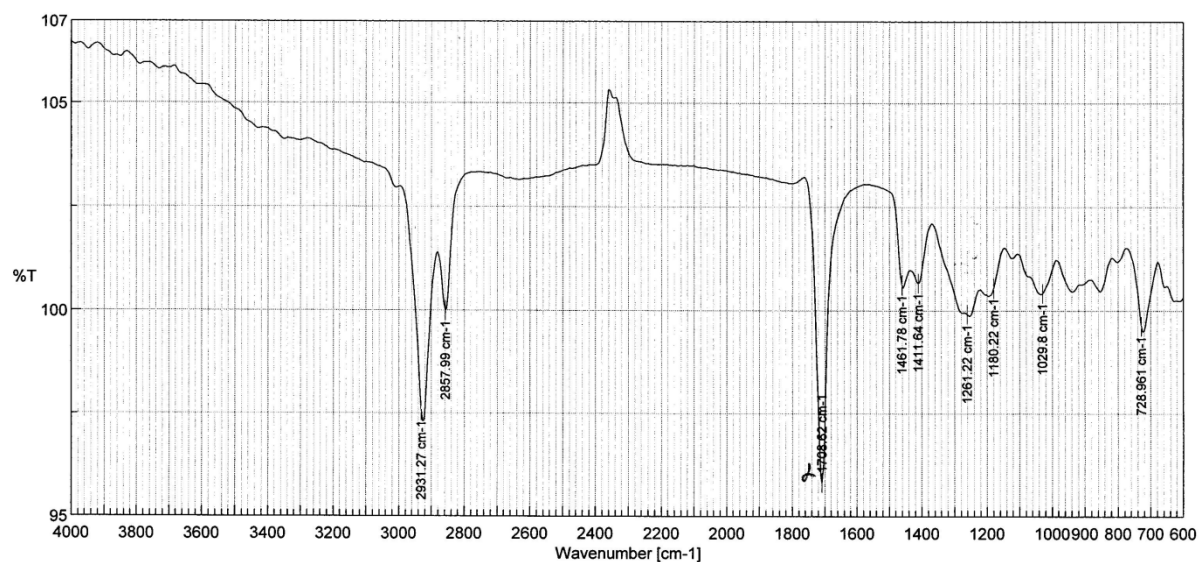


Figure 173 : Spectre IR de l'acide ricinoléique



$$\tilde{\nu}(\text{CO acide}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$$

Figure 174: Spectre RMN ^1H de l'acide ricinoléique (300 MHz, CDCl_3)

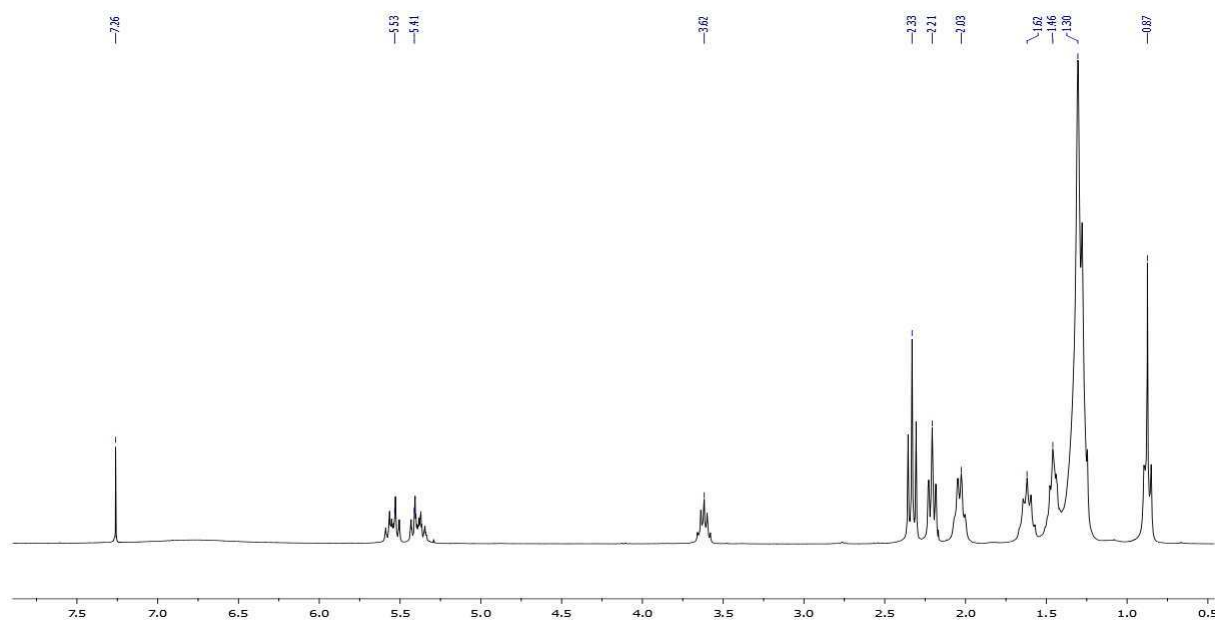
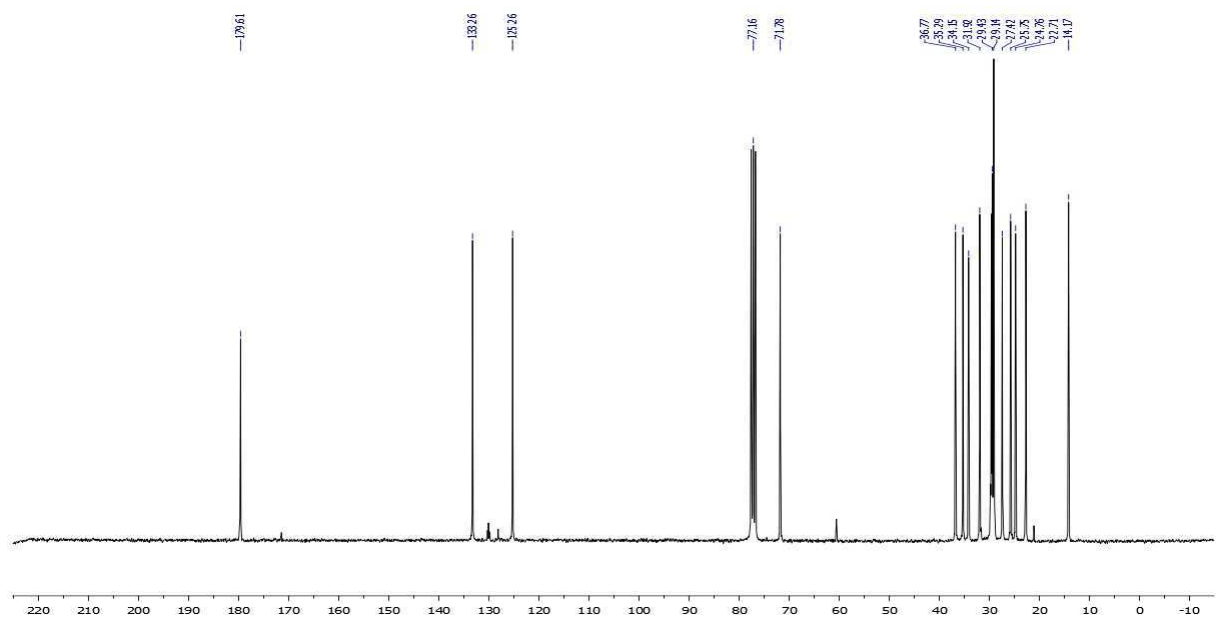


Figure 175 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de l'acide ricinoléique (75MHz, CDCl_3)



P. Protocole de synthèse du poly(acide ricinoléique)

Un tube de Schlenk est chargé en boîte à gants avec le catalyseur (10 μmol), le PPNCI (6 mg, 10 μmol), l'acide ricinoléique (1mmol), le dicarbonate de di-*tert*-butyle (1 mmol, 110 μL , 218 mg) et une faible quantité de toluène. La solution est agitée dans un bain d'huile à l'extérieur de la boîte à gants. Après qu'un échantillon ait été prélevé pour caractérisation de la conversion par RMN ^1H et analyse par CES, la réaction est arrêtée par addition de méthanol acide. Puis le milieu réactionnel est évaporé. Le polymère est purifié par colonne chromatographique avec un gradient de concentration de diéthyl éther dans du pentane.

Q. Poly(ricinoléique acide)

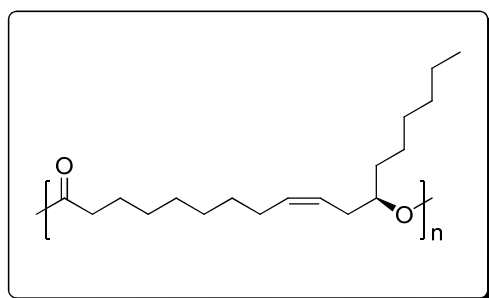


Figure 176 : Spectre RMN ^1H du poly(acide ricinoléique) (300 MHz, CDCl_3)

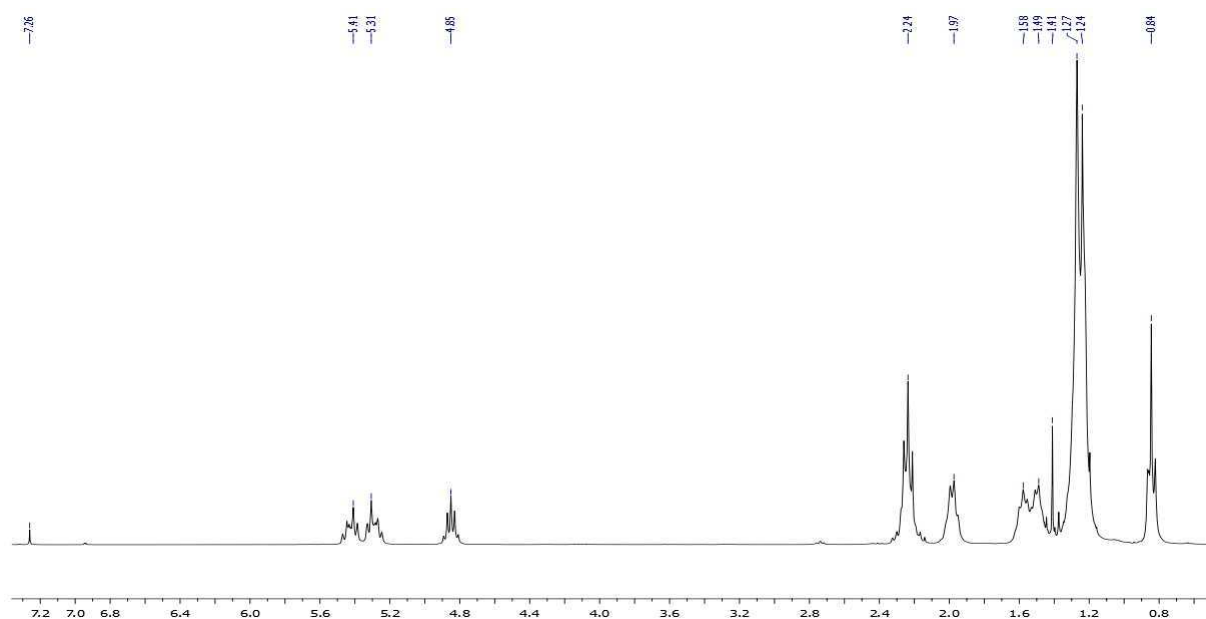


Figure 177 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du poly(acide ricinoléique)(75MHz, CDCl_3)

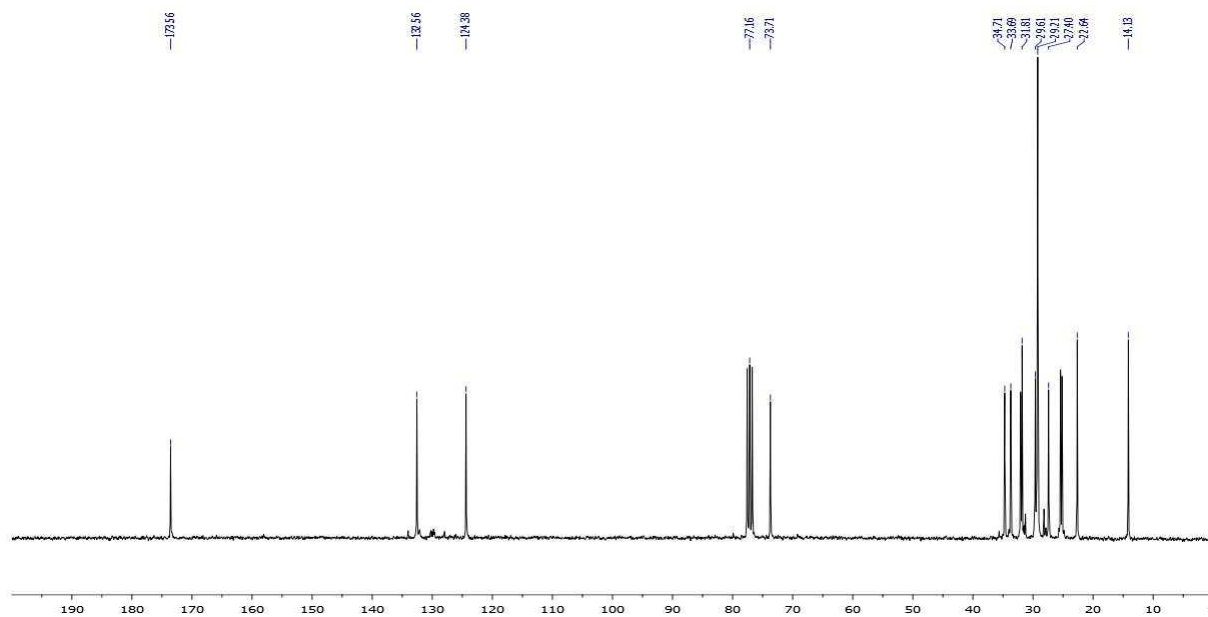
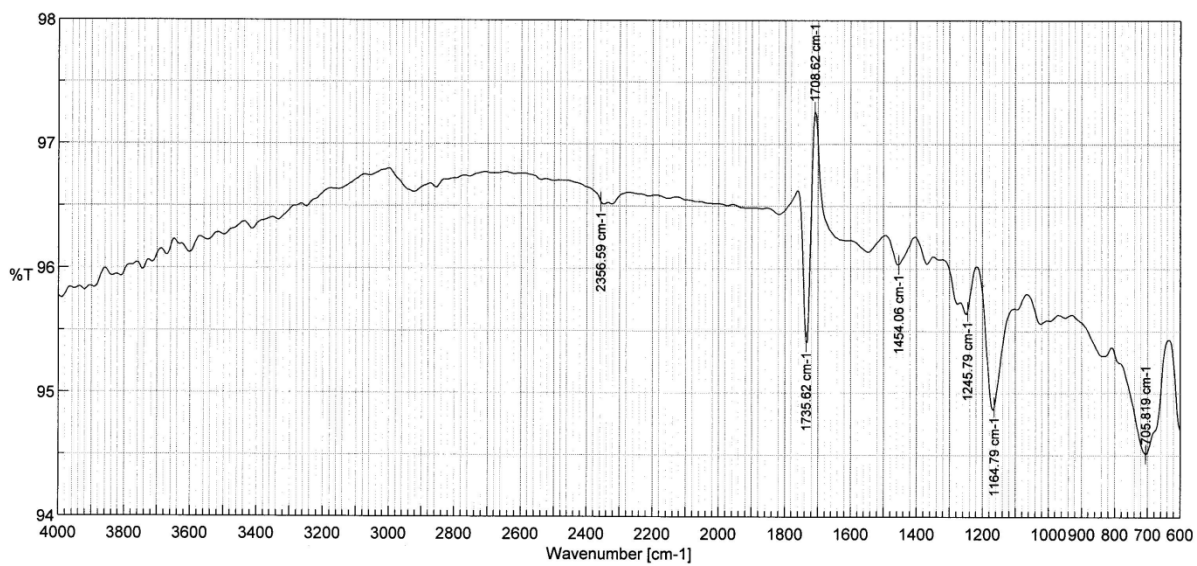


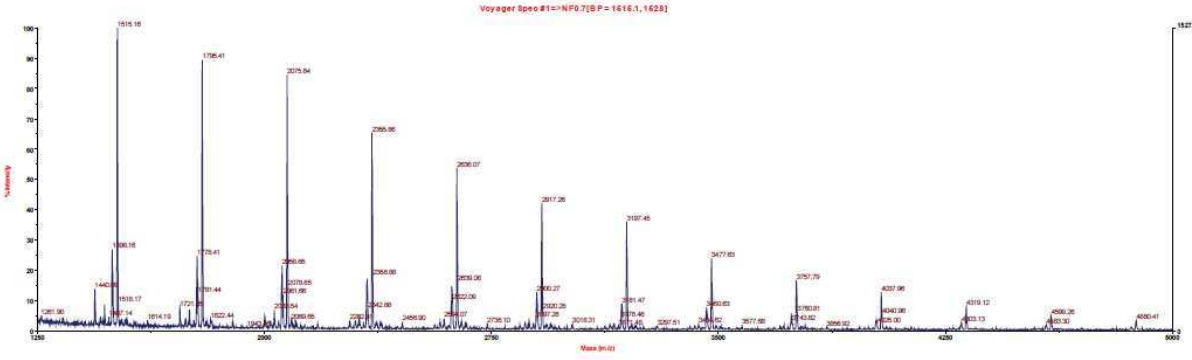
Figure 178 : Spectre IR du poly(acide ricinoléique)



$$\tilde{\nu}(\text{CO acide}) = 1735,6 \text{ cm}^{-1}$$

Figure 179 : Analyse Maldi-TOF du poly(acide ricinoléique)

CR1178 m/z 1250-5000
Mode réflectron positif
Analyse2: K (CF3COOK)



Synthèse tandem de polyesters alternés à partir de ressources renouvelables

Résumé :

Aujourd'hui, la majorité des plastiques de commodité est issue de ressources fossiles. Ces ressources sont limitées et un certain nombre d'études prédisent l'épuisement des gisements dans quelques siècles avec un pic de consommation dans les dix prochaines années. Dans ce contexte, la biomasse représente une ressource abondante pour la synthèse de bio-matériaux. Nous reportons ici une nouvelle stratégie de synthèse de polyesters alternés à partir de ressources renouvelables, basée sur la synthèse tandem. Des complexes organométalliques disponibles commercialement ont montré leur activité catalytique dans la cyclisation de diacides carboxyliques en anhydrides cycliques puis dans la copolymérisation de ces anhydrides avec des époxydes. Cette méthode facile à mettre en œuvre est une stratégie innovante pour la production de nouveaux polyesters biodégradables.

Disciplines : Chimie organométallique, catalyse de polymérisation

Mots clés : Catalyse tandem orthogonale et auto-tandem, cyclisation, copolymérisation alternée d'anhydrides et d'époxydes, polyesters biodégradables

Tandem synthesis of alternating polyesters from renewable resources

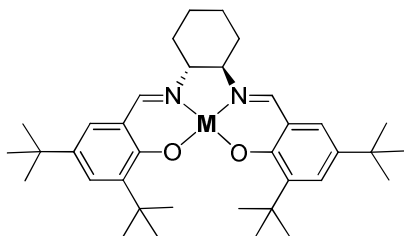
Abstract :

The vast majority of commodity materials are obtained from petrochemical feedstocks. These resources will plausibly be depleted within the next 100 years, and the peak in global oil production is estimated to occur within the next few decades. In this regard, biomass represents an abundant carbon-neutral renewable resource for the production of polymers. Here we report a new strategy, based on tandem catalysis, to obtain alternating polyesters from renewable materials. Commercially available complexes are found to be efficient catalysts for the cyclization of dicarboxylic acids followed by alternating copolymerization of the resulting anhydrides with epoxides. This operationally simple method is an attractive strategy for the production of new biodegradable polyesters.

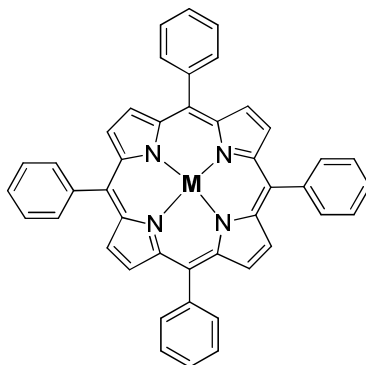
Fields : Organometallic chemistry, Polymerization catalysis

Key words : Tandem orthogonal and auto-tandem catalysis, cyclization, alternating copolymerization of anhydrides and epoxides, biodegradable polyesters

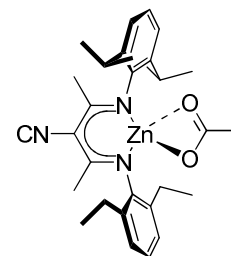
Structure des complexes



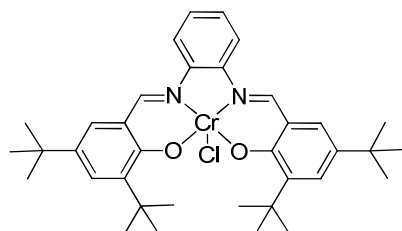
1 M = Cr-Cl
2 M = Al-Cl
3 M = Co
4 M = Mn-Cl
5 M = Co-I
10 M = Co-OAc
11 M = Co-Br
12 M = Co-OBzF₅



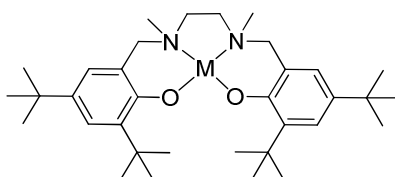
6 M = Co
7 M = Fe-Cl
8 M = Cr-Cl
9 M = Mn-Cl



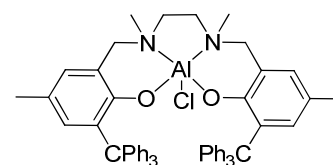
13



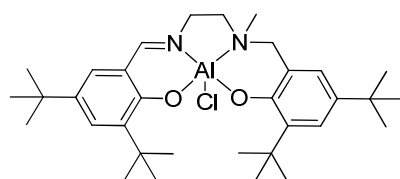
14



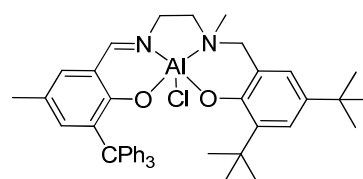
15 M = Cr-Cl
16 M = Al-Cl



17



18



19

Structure des ligands

