

**ÉLABORATION DE MATÉRIAUX SUPRAMOLÉCULAIRES À BASE DE PILLAR[N]ARÈNES, EN
RÉPONSE AUX ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX**

par

Solenne Ritaine

Thèse en cotutelle présentée

au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)
FACULTÉ DES SCIENCES, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

au sein du laboratoire UMET en vue
de l'obtention du grade de (D^r)
FACULTÉ DES SCIENCES, UNIVERSITÉ DE LILLE

Sherbrooke, Québec, Canada, le 14 septembre 2023



Chaires
de recherche
du Canada

Canada
Research
Chairs

Canada



Université de
Sherbrooke



Présentée et soutenue le 30 août 2023 devant les membres du jury au sein de l'Université
de Lille

*le jury a accepté la thèse de Madame Solenne Ritaine
dans sa version finale le 14 septembre 2023.*

Membres du jury

Professeur Jérôme Claverie – Directeur de thèse
Département de chimie, Université de Sherbrooke

Professeur Patrice Woisel – Codirecteur de thèse
Laboratoire UMET, Université de Lille

Maître de conférences Jonathan Potier – Coencadrant de thèse
Laboratoire UMET, Université de Lille

Professeure Isabelle Dez – Présidente et examinatrice externe
Laboratoire LCMT, Université de Caen

Professeure Héloïse Therien-Aubin – Examinatrice externe
Université Memorial de Terre-Neuve

Professeur Philippe Dauphin Ducharme – Examineur interne
Département de chimie, Université de Sherbrooke

Professeure Véronique Bonnet – Rapportrice
Laboratoire LG2A, Université de Picardie Jules Verne

Professeure Audrey Laventure – Rapportrice
Département de chimie, Université de Montréal

SOMMAIRE

La pollution de l'air, l'épuisement des ressources, la disparition massive des espèces végétales et animales sont les plus grands problèmes environnementaux à l'heure actuelle. Afin de remédier à cela, les chercheurs et la population de manière générale essayent de trouver des solutions en réponse aux enjeux environnementaux actuels, par exemple, en modifiant progressivement notre manière de vivre. Dans le domaine des polymères ou de la chimie au sens large, les solutions concrètes consistent à limiter l'utilisation de produits dangereux et/ou leur émission dans l'air, les sols et l'eau mais également limiter l'accumulation de déchets en favorisant le recyclage. A travers cette thèse, nous avons proposé deux nouveaux systèmes polymères pouvant répondre à ces défis environnementaux en utilisant la chimie supramoléculaire et plus particulièrement les Pillar[5]arènes (P[5]A).

Le chapitre d'introduction débute par une contextualisation du projet montrant les enjeux dont les industries font face actuellement, que ce soit aux niveaux sociétal ou environnemental. La chimie supramoléculaire ainsi que la formation de complexes hôte/invité sont ensuite introduits en tant que solutions adéquates aux problèmes énoncés. Les Pillar[n]arènes sont ensuite présentés et leur choix est justifié au travers d'un panorama détaillé de la littérature décrivant leurs modes d'obtention, leurs propriétés particulières, ainsi que les applications dans lesquelles ils sont principalement rencontrés.

Dans le chapitre II, portant sur les détails méthodologiques, les concepts théoriques fondamentaux nécessaires à la compréhension des résultats obtenus dans ce manuscrit sont détaillés. La description des méthodes de caractérisations des polymères y est présentée, ainsi que les méthodes de caractérisation des complexes. Les termes « constante d'association (K_a) » et « stœchiométrie » y sont alors décrits. Les autres méthodes d'analyses, telles que la rhéologie des fluides et l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour la mesure du module de stockage, du module de perte, de la $\tan(\delta)$ et la détermination de la formation de réticulations, sont également présentés.

Le chapitre III présente les résultats obtenus concernant la formation d'un thermodurcissable réversible. Ces résultats ont été soumis dans le journal « Macromolecules ». Les résultats de cet article montrent la capacité du P[5]A à pouvoir former un complexe de stœchiométrie 1:2 avec certaines chaînes alkyles. Cette propriété unique associée à l'utilisation de chaînes de polymères hydrocarbonés permettent la formation de matériaux réticulés physiquement. Dans ce système, les polymères hydrocarbonés sont valorisés par des réticulations réversibles, et par le biais de simples lavages, les matériaux peuvent être recyclés.

Le chapitre IV, présente les résultats obtenus concernant la formation de thermodurcissables capteurs de composés organiques volatils (COV). Ces résultats ont été publiés dans le journal « New Journal of Chemistry ». Les résultats de cet article indiquent que les matériaux ainsi formés sont capables de capter différents COV tout en évitant de les relarguer prématurément. Aucune altération des propriétés thermomécaniques n'est également observée après leur utilisation sous vapeur de COV.

Finalement dans le chapitre V, une conclusion des chapitres III et IV est faite, montrant l'utilité des matériaux supramoléculaires à base de P[5]A afin de répondre aux enjeux environnementaux. Ce chapitre se termine par une partie « perspectives » qui est basée sur les résultats de ce manuscrit mais également sur d'autres résultats préliminaires obtenus durant cette thèse.

Mots clés : Pillar[5]arène, chimie Hôte/Invité, chimie supramoléculaire, Polynorbornène, réticulation physique, hydrocarbure, chaîne alkyle, capteurs de COV.

REMERCIEMENTS

Une thèse est l'accomplissement de 4 ans d'années d'études, elle s'accompagne de bons comme de mauvais moments, mais surtout, elle permet de faire de nouvelles rencontres et d'en apprendre plus, pour ma part, en chimie et sur soi-même.

Pour toutes ces belles choses qui me sont arrivées pendant ces années de thèse, je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude envers mon encadrant de thèse, sans qui rien n'aurait été possible. Merci infiniment Jonathan Potier pour ta confiance, ton soutien tout au long de ce parcours et pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse.

J'aimerais également remercier Jérôme P. Claverie, mon directeur de thèse, qui m'a accueilli au sein de son équipe et a facilité mon intégration au sein de ma seconde "famille" de chimistes et de ce magnifique pays qu'est le Canada. Merci également pour ton soutien infaillible tout au long de ces années.

Je remercie aussi Patrice Woisel, mon codirecteur de thèse pour tous ces judicieux conseils apportés tout au long de ma thèse, qui m'ont permis d'avancer.

Un grand merci à mes rapportrices, Véronique Bonnet et Audrey Laventure, pour avoir pris le temps de lire et d'évaluer mon manuscrit.

Merci également à tous les membres de mon jury, Isabelle Dez, Héloïse Therien-Aubin et Philippe Dauphin Ducharme pour avoir lu ma thèse.

Je voudrais également remercier Valentin Ternel pour son aide précieuse dans la synthèse du P[5]A, Kedafi Belkhir pour son soutien très apprécié en rhéologie et Paul-Ludovic Karsenti pour son aide indispensable en spectroscopie.

Évidemment la réalisation de mes travaux n'aurait pas été possible sans le support financier de l'Université de Lille, de Centrale Lille ENSCL, du Centre national de recherche scientifique (CNRS), de l'Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement (INRAE), de l'Université de Sherbrooke, de la Chaire de recherche sur

les matériaux organiques et hybrides avancés du Canada et du Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF). Je tiens à vous remercier sincèrement pour votre soutien financier.

Merci à mes acolytes de laboratoire que ce soit en France et au Canada, pour l'atmosphère conviviale et les moments de détente autour des pauses « gâteau ».

J'aimerais conclure en adressant mes remerciements à ma famille sans qui rien n'aurait été possible. À mes parents, Pascal et Carole qui m'ont inculqué le désir de poursuivre de longues études, de chercher à faire ce que j'aime, d'être moi-même. C'est grâce à eux que j'ai acquis mon ambition et ma soif de connaissance. Pour tout cela, ainsi que pour leur soutien moral et financier, et pour m'avoir donné les bases de mon éducation lorsque j'étais enfant, je leur serai éternellement reconnaissante. À ma sœur Abigaël, je la remercie de m'avoir fait découvrir le monde de la thèse à travers son propre parcours, ce qui m'a permis de connaître les aspects positifs ainsi que les difficultés avant de faire mon choix. Et enfin, à mon mari Jérémy, qui me supporte, me comprend (l'avantage de faire une thèse ensemble), me rassure et me réconforte dans les moments difficiles de ma thèse. Je ne pourrai jamais te remercier assez pour m'avoir soutenu dès le début de cette aventure.

Je voudrais également remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près comme de loin durant cette thèse et que je n'aurai pas citées ici et plus particulièrement Mathis qui est le premier à avoir voulu lire ma thèse avec son enthousiasme légendaire.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	III
REMERCIEMENTS.....	V
TABLE DES MATIÈRES.....	VII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES ÉQUATIONS.....	XIX
LISTE DES SCHÉMAS.....	XXI
CHAPITRE I – INTRODUCTION	1
1.1. GÉNÉRALITÉS.....	1
1.2. LA CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE.....	2
1.3. CHIMIE HÔTE/INVITÉ.....	4
1.3.1. Généralités.....	4
1.3.2. Les récepteurs supramoléculaires.....	4
1.3.3. Constantes d'association et stœchiométrie.....	5
1.4. LES PILLAR[N]ARÈNES.....	7
1.4.1. Généralités.....	7
1.4.2. Synthèses des P[5]A symétriques et asymétriques.....	8
1.4.3. Synthèses des P[5]A dissymétrique → monosubstitué.....	9
1.4.4. Propriétés et applications.....	10
1.5. OBJECTIFS.....	16
1.6. CONCLUSION.....	17
CHAPITRE II – MÉTHODOLOGIE.....	21
2.1. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES.....	21
2.1.1. SEC.....	21
2.1.2. DSC.....	23
2.2. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES COMPLEXES.....	25
2.2.1. Etude RMN (¹ H, DOSY, NOESY, ROESY).....	25
2.2.2. Détermination du K _a par titrage.....	31
2.2.3. Stœchiométrie du complexe : Méthode Job Plot.....	39
2.3. ÉTUDE RHÉOLOGIQUE.....	43
2.3.1. Généralités.....	43
2.3.2. Les systèmes de mesures en rhéologie.....	44
2.3.3. Paramètres rhéologiques.....	47
2.4. CONCLUSION.....	52
CHAPITRE III – RÉTICULATION SUPRAMOLÉCULAIRE DE POLYMÈRES HYDROCARBONÉS POUR LA FORMATION DE MATÉRIAUX PERFORMANTS ET RECYCLABLES.....	53
3.1. NOTES PRÉLIMINAIRES.....	53
3.1.1. Les polymères thermodurcissables.....	53
3.1.2. Les polymères époxy à base de NBE.....	54
3.1.3. Les matériaux réticulés physiquement.....	60
3.2. CONTRIBUTIONS DES AUTEURS.....	72

3.3. ABSTRACT.....	73
3.4. INTRODUCTION	74
3.5. RESULTS AND DISCUSSION	76
3.6. CONCLUSION	87
3.7. ASSOCIATED CONTENT.....	87
3.8. CORRESPONDING AUTHOR	87
3.9. AUTHOR CONTRIBUTIONS	88
3.10. ACKNOWLEDGMENTS.....	88
3.11. REFERENCES.....	88
3.12. GRAPHICAL ABSTRACT.....	94
CHAPITRE IV –THERMODURCISSABLES À HAUTE TG À BASE DE PILLAR[5]ARÈNES POUR LA CAPTURE DE COV	95
4.1. NOTES PRÉLIMINAIRES.....	95
4.1.1. <i>Les matériaux capteurs de COV.....</i>	<i>95</i>
4.1.2. <i>Le PolyVDMA</i>	<i>99</i>
4.2. CONTRIBUTIONS DES AUTEURS	101
4.3. ABSTRACT.....	102
4.4. INTRODUCTION	103
4.5. RESULTS AND DISCUSSION	104
4.6. CONCLUSION	113
4.7. AUTHOR CONTRIBUTIONS	114
4.8. CONFLICTS OF INTEREST	114
4.9. ACKNOWLEDGEMENTS	114
4.10. NOTES AND REFERENCES.....	115
4.11. GRAPHICAL ABSTRACT.....	118
CHAPITRE V - CONCLUSION ET PERSPECTIVES	119
5.1. CONCLUSION	119
5.2. PERSPECTIVES.....	123
BIBLOGRAPHIE.....	129
ANNEXE I – INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L’ARTICLE PRÉSENTÉ AU CHAPITRE III	149
INSTRUMENTATION	152
MATERIALS.....	152
SYNTHESIS OF DIMETHOXY PILLAR[5]ARENE (DM-P[5]A)	152
SYNTHESIS OF 5-HEXYL-2-NORBORNENE (NBE-HXL)	153
POLYMERIZATION OF 5-HEXYL-2-NORBORNENE (NBE-HXL).....	153
FORMATION OF PNBE-HXL MATERIALS CROSSLINKED BY DM-P[5]A.....	154
FORMATION OF PD MATERIALS CROSSLINKED BY DM-P[5]A.....	154
SEPARATION OF DM-P[5]A WITHIN THE PNBE-HXL MATERIAL (PNBE-HXL RECOVERY STEP)	156
NMR SPECTRA.....	157
DSC TRACES	160
COMPLEXATION STUDIES - EXPERIMENTAL METHODS (NMR, STOICHIOMETRY, ASSOCIATION CONSTANT STUDIES).....	162
<i>NMR studies (¹H, NOESY, ROESY)</i>	<i>162</i>
<i>Stoichiometry studies (Job’s Plots)</i>	<i>162</i>
<i>Association constant studies (Titration).....</i>	<i>163</i>
<i>Determination of free, mono-complexed and di-complexed DM-P[5]A percentage based on association constant values:</i>	<i>163</i>
<i>Determination of wt.% of DM-P[5]A added according to calculated mol.% of DM-P[5]A relative to the alkyl chains in the polymer:.....</i>	<i>164</i>
NMR COMPLEXATION STUDIES	165

STOICHIOMETRY STUDIES	173
ASSOCIATION CONSTANT STUDIES	178
MECHANICAL TESTS	179
RECYCLABILITY TESTS	184
REFERENCES.....	186
ANNEXE II – INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L’ARTICLE PRÉSENTÉ AU CHAPITRE IV	187
INSTRUMENTATION	190
MATERIALS	190
SYNTHESIS OF 1-(2-BROMOETHOXY)-4-METHOXYBENZENE	190
SYNTHESIS OF BROMIDE COPILLAR[5]ARENE	191
SYNTHESIS OF AZIDE COPILLAR[5]ARENE	191
SYNTHESIS OF AMINO COPILLAR[5]ARENE	192
SYNTHESIS OF N-ACRYLOYL-2-METHYLALANINE.....	192
SYNTHESIS OF VDMA (2-VINYL-4, 4-DIMETHYL AZLACTONE)	193
CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION OF VDMA (DPN = 200).....	193
SYNTHESIS OF PVDMA GRAFTED TO FUNCTIONALIZED AMINO-COPILLAR[5]ARENE	193
NEUTRALIZATION OF POLYAZLACTONE OF PVDMA GRAFTED TO FUNCTIONALIZED AMINO-COPILLAR[5]ARENE BY BUTYLAMINE	194
FORMATION OF PVDMA-BASED MATERIALS CROSSLINKED BY XYLYLENDIAMINE.....	194
NMR SPECTRA.....	195
SEC RESULTS	207
DSC RESULTS.....	208
FUNCTIONALIZATION STUDIES.....	210
COMPLEXATION TESTS	212
COV TESTS.....	213
DMA RESULTS	219
REFERENCES.....	220

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- P[5]A → Pillar[5]arène
- DMA → Analyse mécanique dynamique
- PNBE → Polynorbornène
- COV → Composés organiques volatils
- RPE → Résonance paramagnétique électronique
- ENSCL → École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
- INRAE → Institut national de recherche pour l’agriculture, l’alimentaire et l’environnement
- CQMF → Centre québécois sur les matériaux fonctionnels
- EDSMRE → École doctorale sciences de la matière, du rayonnement et de l’environnement
- ADN → Acide désoxyribonucléique
- PVC → Polychlorure de vinyle
- PS → Polystyrène
- BPA → Bisphénol A
- PVDMA → Poly(2-vinyl-4,4-diméthylazlactone)
- CD → Cyclodextrine
- CB[n] → Cucurbit[n]urille
- RMN → Résonance magnétique nucléaire
- K_a → Constante d’association
- K_d → Constante de dissociation
- DM-P[5]A → Diméthoxypillar[5]arène
- NP → Nanoparticules
- CP[5]A → Carboxylatopillar[5]arène
- MRSA → Staphylococcus aureus résistant à la mécililine à Gram Positif
- SEC → Chromatographie par exclusion stérique
- GPC → Chromatographie par perméation de gel

- DSC → Calorimétrie différentielle à balayage
- T_g → Température de transition vitreuse
- THF → Tétrahydrofurane
- TCB → Trichlorobenzène
- DMF → N,N-Diméthylformamide
- M_i → Masse molaire moyenne
- C_i → Concentration
- C_p → Capacité calorifique
- DC → Dichroïsme circulaire
- ITC → Titration calorimétrique isotherme
- NBE-Hxl → 5-hexyl-2-norbornène
- NBE → Norbornène
- DOSY → Diffused Ordered SpectroscopY
- D → Coefficient de diffusion
- NOESY → Nuclear Overhauser SpectroscopY
- NOE → Effet Overhauser
- ROESY → Rotating frame Overhauser Enhancement SpectroscopY
- FLZ → Fluconazole
- PDdMA → Poly(dodecyl methacrylate)
- PD → Poly(1-décène)
- τ → Contrainte de cisaillement
- η → Viscosité
- η^* → Viscosité complexe
- G' → Module de stockage en cisaillement
- G'' → Module de perte par cisaillement
- E → Module d'Young
- $\dot{\gamma}$ → Taux de cisaillement
- γ → Déformation
- G → Module de cisaillement

- G^* → Module dynamique
- $\tan\delta$ → Facteur de perte
- DGEBA → Diglycidyl éther du bisphénol A
- CPD → Cyclopentadiène
- DCPD → Dicyclopentadiène
- ROMP → Ouverture de cycle par métathèse
- PEG → Poly(éthylène glycol)
- APS → Peroxodisulfate d'ammonium
- TEMED → N,N,N',N'-tetraméthyléthane-1,2-diamine
- PNBE-Hxl → Poly(5-hexyl-2-norbornène)
- XLPE → Crosslinked polyethylene
- SPN → Supramolecular polymer networks
- PHxlMA → Poly(n-hexyl methylacrylate)
- HxlMA → n-hexyl methacrylate
- DMB → Diméthoxybenzène
- PHR → Polymères hyper-réticulés
- VDMA → 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone
- VOCs → Volatile organic compounds
- HPC → Hypercrosslinked polymers
- IPD → Isophorone diamine
- P[5]A-NH₂ → mono-amino Pillar[5]arene
- RAFT → Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
- TA → Température ambiante

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Stœchiométrie (hôte/invité, H/I) et constantes d'association (Ka) de quelques complexes hôte/invité usuels à base de Pillar[n]arènes. ^{42,55-59}	11
Tableau 2. Détermination, pour quelques exemples, du spin nucléaire (I) grâce à la parité de A et de Z. ¹¹⁹	26
Tableau 3. Principales méthodes permettant d'obtenir le Ka d'un complexe via différentes équations issues d'un réarrangement mathématique de type linéarisation.....	33

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Représentation schématique de la double hélice de l'ADN.....	3
Figure 2. Structure des différents récepteurs supramoléculaires.	5
Figure 3. Représentation générale de la formation d'un complexe supramoléculaire (a) et des stœchiométries courantes (b).....	6
Figure 4. Représentation des Pillar[n]arènes et leurs dérivés (à gauche) et du Pillar[5]arène en 3D (à droite).....	7
Figure 5. Représentation de différentes familles de dérivés de Pillar[n]arènes.	8
Figure 6. Synthèse du DM-Pillar[5]arène et du Pillar[5]arène développé par T.Ogoshi. ⁴⁶	8
Figure 7. Synthèse d'un Pillar[5]arène monosubstitué par cocyclisation. ⁴⁸	9
Figure 8. Synthèse d'un Pillar[5]arène monosubstitué par monodéprotection. ⁴⁸	10
Figure 9. Représentation des principales interactions hôte/invité pour le Pillar[n]arène.	11
Figure 10. Schéma des structures chimiques du dimère de P[5]A modifié, noté DP5 et de l'invité G à trois branches et représentation schématique de polymères supramoléculaires 3D hybridés par des NP de Pd pour la catalyse verte dans l'eau. Illustration tirée de Cai Y. et al. ; 2021. ⁷⁰	13
Figure 11. Illustration décrivant la composition du matériau supramoléculaire biodégradable antimicrobiens et ces propriétés antibactériennes pour la cicatrisation des plaies infectées par le Staphylococcus aureus résistant à la méticilline à Gram positif (MRSA). Illustration tirée de Yan S. et al. ; 2019. ⁷¹	14
Figure 12. (a) Représentation de l'empilement réduit π - π des couches de graphène et de MoS ₂ causé par le P[5]A. (b) Illustration d'une membrane de Nafion présente dans une pile à combustible à méthanol entravé par du P[5]A. Illustration tirée de Cao S. et al. ; 2021. ⁸⁵	15
Figure 13. Principe de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).	22
Figure 14. Schéma du mécanisme de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC)...	23
Figure 15. Schéma de la DSC à flux de chaleur.....	24
Figure 16. Principe de la technique de résonance magnétique nucléaire (RMN). Illustration tirée de Demirdjian H. ; 2007. ¹¹⁹	27

Figure 17. Spectres RMN ^1H DOSY (400 MHz, CDCl_3 , δ) à température ambiante du complexe DM-P[5]A/NBE-Hxl et des molécules de références, avec détermination de leur coefficient de diffusion.....	29
Figure 18. Représentation de la β -CD (a) en 2D et (b) en 3D, et (c) de la Fluconazole (FLZ) (à gauche). Méthode de Scott par titrage RMN pour déterminer le K_a du complexe β -CD/FLZ (à droite). Illustrations tirées de Upadhyay S. K. et al. ; 2009. ¹³¹	34
Figure 19. (a) Spectre d'émission du P5C10 avec un ajout progressif de 3d (0, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52 eq, $\lambda_{ex} = 310 \text{ nm}$). (b) Méthode Benesi-Hildebrand par titrage de fluorescence pour déterminer le K_a de complexe P5C10/3d. (c) Représentation de la molécule 3d et du P5C10. Illustrations tirées de Zhang F. et al. ; 2014. ¹³²	36
Figure 20. Tableau des résultats obtenus pour le K_a et le R^2 du système acide picrique/1,10-phénanthroline avec les différentes méthodes de détermination existantes. Tableau tiré de Srivastava K. K. et al. ; 2014. ¹³⁰	37
Figure 21. Schéma explicatif de l'outil BindFit créé par Open Data Fit and Supramolecular.....	38
Figure 22. Illustration d'un Job Plot donnant une stœchiométrie 1:1 (a) et de Job Plot donnant une stœchiométrie 1:2 via l'étude sur la molécule hôte (b) et sur la molécule invitée (c). Illustration adaptée de Mozolea D. C. ; 2018. ¹³⁴	42
Figure 23. Illustration d'un Job Plot pour une stœchiométrie 1:1, dont l'allure de la courbe dépend de la constante d'association du complexe. (a) Pour une constante d'association faible ($K_a \approx 1$) ; (b) pour une constante d'association moyenne ($K_a \approx 10$) ; (c) pour une constante d'association forte ($K_a \approx 100$). Illustration adaptée de Renny J. S. et al. ; 2013. ^{43,133,134}	43
Figure 24. Classification des comportements rencontrés en rhéologie pour les matériaux.	44
Figure 25. Représentation des différentes géométries utilisées dans un rhéomètre rotatif.	45
Figure 26. Représentation des modes de configuration rencontrés en DMA.....	46
Figure 27. Schéma d'un matériau sous contrainte montrant les paramètres mis en jeu...	48

Figure 28. (A) Courbes de la contrainte de cisaillement (gauche) et de la viscosité (droite) en fonction du taux de cisaillement, pour les différents comportements rhéologiques d'un matériau. (B) Évolution du module en fonction de la température pour différents types de polymères : visqueux (1), viscoélastique (2) et élastique (3). Le plateau caoutchoutique (a) s'étend avec l'augmentation de la masse molaire ou de la cristallinité du polymère, tandis que l'augmentation du module après la Tg (b) est provoquée par l'augmentation du taux de réticulation. Illustration B) tirée de Chassaing A. et al. ; 2020. ¹⁴³	50
Figure 29. Schéma d'un matériau sous contrainte présentant le comportement des chaînes de polymères lors d'une rhéofluidification (gauche) ou d'un rhéoépaississement (droite).	52
Figure 30. Recherches effectuées au sein du laboratoire Claverie sur la formation de polymères époxy sans BPA. Illustration tirée de Commarieu et al. ; 2016. ^{88,89}	54
Figure 31. Représentation topologique du norbornène (NBE).	55
Figure 32. Représentation des différentes structures obtenues selon quatre voies de polymérisation du NBE. Illustration adaptée de Commarieu B. ; 2015. ^{89,160}	56
Figure 33. Mécanisme de polymérisation par insertion du NBE catalysée par un complexe de métal de transition. Illustration adaptée de Commarieu B. ; 2015. ⁸⁹	58
Figure 34. Produits à base de PNBE développés par la société POLYNOVATEC. ¹⁷¹	59
Figure 35. Représentation schématique des différentes architectures possibles pour la formation de réticulations physiques. a) Les (poly)rotaxanes, b) les caténanes, c) les (poly)pseudo-rotaxanes et d) les complexes en groupe pendent. Illustrations adaptées de Sinawang G. et al. ; 2020. ^{174,177,182,183}	60
Figure 36. Représentation schématique du réseau supramoléculaire à base de P[5]A proposé par Hu et al. ; Illustration tirée de Hu X. Y. et al. ; 2013. ¹⁸⁷	62
Figure 37. Représentation schématique des différentes architectures possibles de complexes en groupe pendent. a) La complexation de polymères, b) les macrocycles et c) les invités divalents en tant qu'agent de réticulation. Illustration adaptée de Sinawang G. et al. ; 2020. ¹⁸³	63

Figure 38. Comportement auto-cicatrisant du gel formé de poly(acrylamide) et du complexe β -CD/adamantane (hôte/invité). Illustration tirée de Kakuta T. et al. ; 2013. ¹⁹⁷	65
Figure 39. Schéma du film obtenu à partir d' α -CD et d'azobenzène, montrant sa forme en fonction de l'action de différents stimuli extérieurs. Illustration tirée de Pan M. et al. ; 2016. ²⁰²	66
Figure 40. Représentation 3D a) du complexe α -CD / cycloalkanol de stœchiométrie 2 :1 et b) du complexe β -CD / adamantane ditopique également de stœchiométrie 2:1 grâce à la polyvalence de la molécule invitée. Illustration a) tirée de Akita T. et al. ; 2014, illustration b) tirée de Park J. et al. ; 2022. ^{207,208}	68
Figure 41. Représentation 3D du complexe P[5]A / molécules liquides ioniques qui forment une stœchiométrie 1 :2. Illustration tirée de Ogoshi T. et al. ; 2011. ²⁰⁹	69
Figure 42. Formation de réticulations physiques par la création d'un complexe supramoléculaire de type ternaire 1 :1 :1 (CB[8]/viologène/naphtoxy). Illustration tirée de Appel E. A. et al. ; 2010. ²¹⁰	69
Figure 43. Sources d'émissions de COV par secteurs d'activités en France métropolitaine. Illustration adaptée de « La qualité de l'air intérieur ». ²¹²	96
Figure 44. (a) Représentation du processus d'adsorption de l'hydrogel formé par le groupe de Hoogenboom en fonction du temps ; (b) graphe du processus d'adsorption de l'hydrogel en fonction du temps de chaque micropolluant organique (0,05 mM). Illustration tirée de Xu X. et al. ; 2020. ²¹⁹	98
Figure 45. Représentation topologique du 2-vinyl-4,4diméthylazlactone (VDMA).....	99
Figure 46. Schéma simplifié de la fonctionnalisation post-polymérisation du PVDMA par différents nucléophiles.	100
Figure 47. Représentation schématique du complexe hôte/invité – PNBE-COOH-100%P[5]A/PNBE-CONH-100%Pyridinium	124
Figure 48. Structure des complexes H:I donnant une coloration dans le DMSO ou dans le DMSO/Chloroforme (50/50) à température ambiante (TA) et/ou après chauffage à 80°C. Note : tous les échantillons sont à température ambiante lors de la prise des photos.	125
Figure 49. Structure des différentes molécules hôtes ne donnant pas de coloration verte après formation de complexes avec [B] PNBE-CONH-100%Pyridinium ou [C] PVinyl-	

100%Pyridinium (molécules invitées), dans le DMSO ou dans un mélange
DMSO/Chloroforme (50/50), à température ambiante et après chauffage à 80°C. 126

Figure 50. Structure des différentes molécules invitées ne donnant pas de coloration
verte après formation d'un complexe avec le PNBE-COOH-10%P[5]A (molécule hôte),
dans le DMSO, à température ambiante et après chauffage à 80°C..... 127

LISTE DES ÉQUATIONS

$[H] \cdot [G] \quad kon \rightleftharpoons koff \quad [H]$	(1).....	31
$[H] \cdot [G] \cdot kon = [HG] \cdot koff$	(2).....	31
$\frac{[HG]}{[H] \cdot [G]} = \frac{Kon}{Koff} = Ka$ (3) et $\frac{[H] \cdot [G]}{[HG]} = \frac{Koff}{Kon} = Kd$ (4)	32
$\delta i = \frac{[G]}{[G] + [HG]} \delta l + \frac{[HG]}{[G] + [HG]} \delta c$	(5).....	32
$\delta i = \frac{\delta l + \delta c \cdot Ka [H]}{1 + Ka [H]}$ soit $(\delta i - \delta l) = \frac{(\delta c - \delta l) Ka [H]}{1 + Ka [H]}$	(6).....	32
(7) Double-réciproque : <i>Benesi Hildebrand</i>	33
(8) y-réciproque : <i>Scott</i>	33
(9) x-réciproque : <i>FHW</i>	33
$K_1 = \frac{[HG]}{[H] \cdot [G]}$ et $K_2 = \frac{[H_2G]}{[H] \cdot [HG]}$ pour un équilibre 2:1	(10).....	37
$K_1 = \frac{[HG]}{[H] \cdot [G]}$ et $K_2 = \frac{[HG_2]}{[G] \cdot [HG]}$ pour un équilibre 1:2	(11).....	37
$[H]_0 + [G]_0 = C_t$	(12).....	39
$r = \frac{[G]_0}{[H]_0 + [G]_0}$	(13).....	39
$H + mG = HG_m$	(14).....	40
$K_a = \frac{[HG_m]}{[H][G]^m}$	(15).....	40
$[H]_0 = C_t - [G]_0 = C_t(1 - r)$	(16).....	40
$[H]_0 - [HG_m]$	(17).....	40
$[G]_0 - m[HG_m]$	(18).....	40
$m = \frac{r}{1-r}$	(19).....	41
$E = 2(1 + \nu) \cdot G$	(20).....	46
$\tau = \frac{F}{A} = \frac{\text{Force de cisaillement}}{\text{Zone de cisaillement (surface)}}$	(21).....	47
$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} = \frac{\text{vélocité}}{\text{gap}}$	(22).....	47
$\gamma = \frac{v}{h} = \frac{\text{déplacement}}{\text{gap}}$ (sans dimension)	(23).....	47
$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\text{contrainte de cisaillement}}{\text{taux de cisaillement}}$	(24).....	48

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\text{contrainte de cisaillement}}{\text{déformation}} \quad (25) \dots\dots\dots 49$$

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau^*}{\gamma^*} \quad (26) \dots\dots\dots 49$$

$$G' = G \cos(\delta) \quad (27) \dots\dots\dots 49$$

$$G'' = G \sin(\delta) \quad (28) \dots\dots\dots 49$$

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (29) \dots\dots\dots 49$$

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 1. Résumé du cheminement de ce manuscrit avec l'explication schématique des deux projets réalisés au cours de cette thèse.....	20
Schéma 2. Détails du déroulement scientifiquement opéré dans le chapitre III.....	71

CHAPITRE I – INTRODUCTION

1.1. Généralités

L'histoire des matériaux remonte déjà à plusieurs millions d'années. Dès l'apparition des premières civilisations, l'homme n'a cessé d'inventer des matériaux de diverses natures afin d'améliorer ses conditions de vie. Cela a conduit à l'émergence de nouveaux outils et d'armes en pierre fabriqués à partir de différents gisements découverts pendant la période préhistorique, connue sous le nom d'Âge de pierre.¹ Par la suite, l'Âge de bronze est survenu avec la découverte de la métallurgie du bronze, technique qui a été développée plus tard pendant l'Âge de fer.^{2,3} À partir des années 1830, des chercheurs ont étudié une autre classe de matériaux, les polymères qui sont constitués d'un ensemble de macromolécules. Ces macromolécules sont présentes depuis toujours dans notre environnement, on les retrouve dans notre ADN (acide désoxyribonucléique), les protéines, la soie, la laine et bien d'autres.⁴⁻⁸ Les scientifiques se sont alors aidés de ces découvertes pour créer leurs propres polymères synthétiques. On peut notamment citer H. V. Regnault, J. E. Simon, L. H. Baekeland pour la synthèse du polychlorure de vinyle (PVC),⁹ du polystyrène (PS),¹⁰ et de la Bakélite¹¹ respectivement, ou encore C. Goodyear qui par sa découverte du procédé de vulcanisation a permis de former les premiers élastomères.¹² Évidemment, au fil des années, d'autres matériaux ont été décrits, toujours avec cette ambition constante d'innovation. Aujourd'hui, les polymères trouvent de nombreuses applications dans divers domaines tels que la construction, l'emballage, les transports, les loisirs et l'électronique, pour ne citer que quelques exemples.¹³ La croissance accrue de leur production industrielle, en raison d'un besoin grandissant de la part des usagers, s'explique facilement par leurs différentes propriétés thermomécaniques. En effet, la grande diversité des polymères est telle qu'il est possible actuellement de choisir, en fonction d'une large gamme de propriétés, le polymère souhaité pour l'application voulue. En comparaison avec les métaux et le bois, les polymères peuvent avoir une meilleure tenue dans le temps, être résistants aux chocs, à la déchirure et la corrosion, être

imperméables, demander moins d'entretiens, être de bons isolants, être plus léger et surtout moins coûteux.¹³ Mais depuis ces dernières années, les scientifiques sont confrontés à des problématiques environnementales qui nécessitent une révision de leurs objectifs. Il ne s'agit plus seulement d'améliorer les matériaux, mais aussi de modifier les matériaux existants afin de les rendre moins nocifs pour l'environnement et la santé, tout en conservant leurs caractéristiques et propriétés initiales. Une autre voie de recherche consiste à former des matériaux innovants dont la fabrication respecte les principes de la chimie verte et dont les applications répondent aux problématiques environnementales. Dans cet objectif, deux projets ont été réalisés durant cette thèse répartis en deux chapitres (cf. **Chapitre III et IV**). Afin de comprendre d'avantage les résultats obtenus durant cette thèse, les concepts de chimie supramoléculaire et de chimie hôte/invité seront abordés ci-dessous. Également, une description détaillée des Pillar[n]arènes sera présentée en regard à leur utilisation dans les deux projets qui suivent.

1.2. La chimie supramoléculaire

Le terme de « Ubermolecule » (Supermolécule) a été introduit par Karl Lothar Wolf en 1937 pour décrire les interactions entre du mercure et des acides carboxyliques aliphatiques en solution.^{14,15} En comparaison avec la chimie moléculaire, qui repose sur des interactions covalentes, la chimie supramoléculaire concerne des interactions non covalentes de faible énergie.

En chimie supramoléculaire, les espèces chimiques s'assemblent ou s'auto-assemblent en des structures plus complexes via des liaisons non covalentes. Ce phénomène est présent en grand nombre dans le corps humain. Elles concernent notamment les anticorps/antigènes, les neurotransmetteurs, ou encore l'ADN via, notamment, des liaisons hydrogènes entre nucléotides stabilisant la double hélice (**Figure 1**).¹⁶

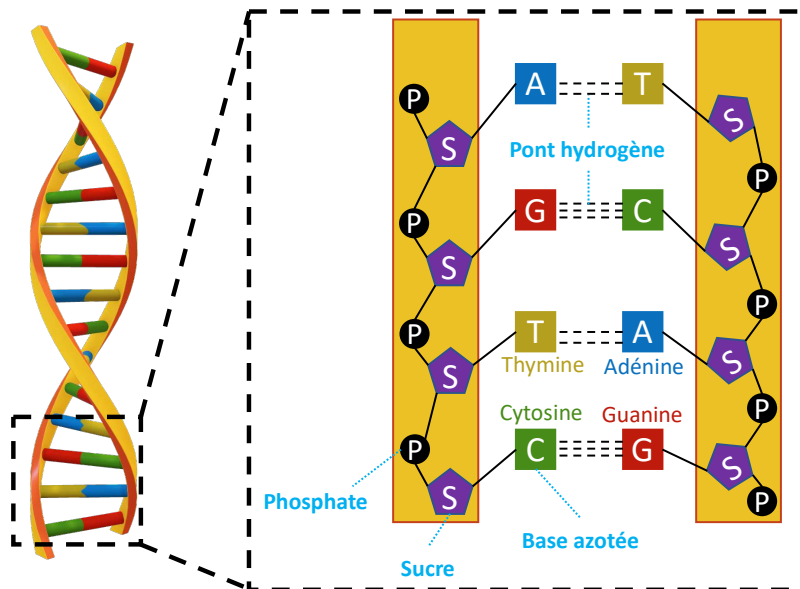


Figure 1. Représentation schématique de la double hélice de l'ADN.

Étant donné qu'il existe un large choix d'interactions de faible énergie ($< 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pouvant (co)exister au sein d'espèces chimiques, les possibilités de former des systèmes pouvant s'(auto)assembler sont considérables. Voici une liste non exhaustive d'interactions de faibles énergie: Liaisons hydrogènes, van der Waals, donneur-accepteur (dipôle-dipôle), métal-ligand (ion-dipôle) ou encore π - π stacking.^{14,17} Ainsi, les assemblages supramoléculaires construits à partir de liaisons physiques sont thermodynamiquement moins stables et plus dynamiques que les édifices constitués uniquement de liaisons covalentes qui, elles, ont une énergie de liaison allant jusqu'à 450 kJ.mol^{-1} .¹⁸

C'est en 1987 que la chimie supramoléculaire a gagné en notoriété grâce à D. J. Cram,¹⁹ J.-M. Lehn,²⁰ et C. J. Pedersen²¹ qui se sont vus décerner le prix Nobel de chimie pour le développement et l'utilisation de sphérands, de cryptands et d'éthers couronnes dotés de propriétés spécifiques de reconnaissance moléculaire. Citons également le prix Nobel de 2016 accordé à J. F. Stoddart,²² J.-P. Sauvage²³ et B. L. Feringa,²⁴ pour leurs travaux sur les machines moléculaires comme les caténanes, pseudo-caténanes, rotaxanes et pseudorotaxanes (cf. **Chapitre III-3.1.3.A**).

1.3. Chimie Hôte/Invité

Dans cette section, nous présentons quelques généralités sur la chimie hôte/invité qui représente une grande partie de la chimie supramoléculaire. Cette notion sera utilisée tout au long de ce document.

1.3.1. Généralités

La complexation de type hôte/invité a été développée à partir de la fin du XIX^{ème} siècle. Durant cette période, le concept de clé et serrure a été introduit par Emil Fischer.²⁵ Villiers et Hebd ont par la suite découvert les cyclodextrines, les premiers récepteurs supramoléculaires macrocycliques (1891).²⁶ Et quelques années plus tard, Paul Ehrlich a introduit le concept de récepteurs lors de ses études sur l'immunité (1906).²⁷

La complexation hôte/invité est un processus de reconnaissance moléculaire s'opérant entre des molécules dites « cages » appelées également récepteurs supramoléculaires (**Figure 2**), et des molécules invitées complémentaires. Les caractéristiques d'une reconnaissance moléculaire résident dans la géométrie des molécules impliquées, leurs charges et leurs solvatations.¹⁴

1.3.2. Les récepteurs supramoléculaires

Parmi les récepteurs supramoléculaires existants, dont les structures sont représentées dans la **figure 2**, on retrouve les dérivés de cyclodextrines (CD),²⁸ d'éthers couronnes,²⁹ de cucurbit[n]uriles (CB[n]),³⁰ de calix[n]arènes,³¹ de cyclobis(paraquat-p-phenylène)³² et de pillar[n]arènes.^{33,34}

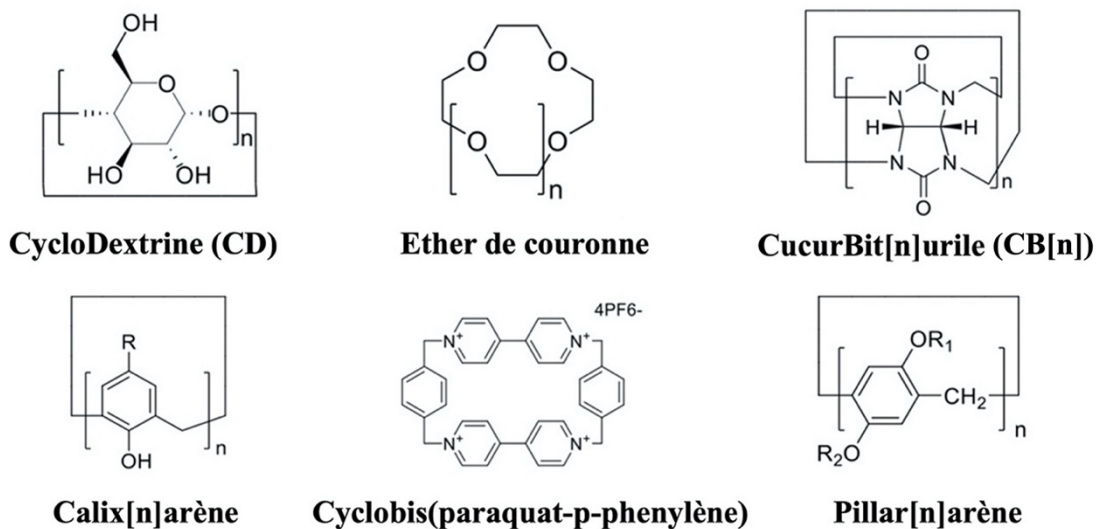


Figure 2. Structure des différents récepteurs supramoléculaires.

Aujourd'hui, les applications des récepteurs supramoléculaires sont nombreuses. Ils sont utilisés dans divers domaines tels que le domaine pharmaceutique pour la libération de médicaments,³⁵⁻³⁷ le textile,³⁸ la chimie analytique,^{35,36,38} la cosmétologie,^{35,36,38} et l'agrochimie.^{35,36,38} De plus, ils jouent un rôle important dans le domaine médical, notamment en imagerie.^{37,39} Ils sont également utilisés dans l'industrie minière pour l'extraction de minerais métalliques^{37,39,40} et dans l'industrie nucléaire pour la capture de déchets nucléaires.⁴¹

1.3.3. Constantes d'association et stœchiométrie

Une grandeur physique, appelée constante d'association ($K_a = \frac{k_{on}}{k_{off}}$ exprimée en M^{-1}) permet de caractériser les complexes supramoléculaires. Elle correspond à la constante d'équilibre entre les espèces dissociées et le complexe. Elle peut être déterminée par RMN par exemple (cf. **Chapitre II-2.2.1.**)⁴² La constante d'association dépend à la fois de la nature du solvant, de la force des interactions hôte/invité, elle est également liée aux substituants portés sur les récepteurs supramoléculaires, de la taille de leur cavité et également de la température du système. Plus la constante d'association est élevée, plus

l'hôte et l'invité sont complémentaires. La constante de dissociation ($K_d = \frac{k_{off}}{k_{on}}$ exprimée en M), correspond à l'inverse de la constante d'association à l'équilibre (**Figure 3a**). Les équations permettant de déterminer K_a et K_d sont décrites en détails dans le **chapitre II – Méthodologie**.

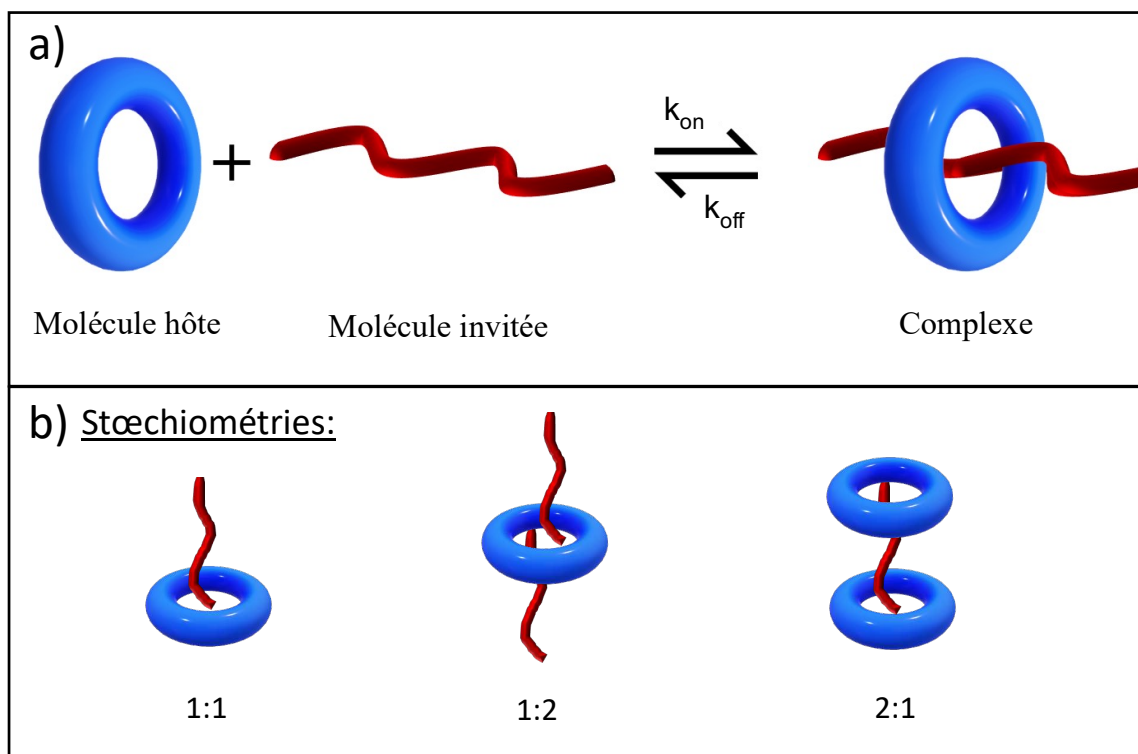


Figure 3. Représentation générale de la formation d'un complexe supramoléculaire (a) et des stœchiométries courantes (b).

Un complexe hôte/invité possède également une stœchiométrie qui peut dépendre des interactions hôte/invité présentes au sein du complexe et de la taille du récepteur supramoléculaire. On retrouve principalement dans la littérature, des stœchiométries de type 1:1, 1:2 ou 2:1 (**Figure 3b**). Ce paramètre peut être obtenu via une méthode de variation continue appelé « méthode Job Plot » (cf. **Chapitre II-2.2.3.**)⁴³

1.4. Les Pillar[n]arènes

Dans cette partie, nous présentons quelques éléments généraux sur les Pillar[n]arènes qui correspondent aux récepteurs supramoléculaires choisis dans ce projet de thèse pour la formation de matériaux polymères supramoléculaires.

1.4.1. Généralités

Les Pillar[n]arènes et leurs dérivés (**Figure 4**) sont des macrocycles constitués de n unités d'hydroquinone ($R = H$) ou de dialcoxybenzène ($R \neq H$) reliées entre-eux en position *para* par des ponts méthyles (CH_2).⁴⁴

Le nombre de motifs de répétition constituant ces macrocycles peut varier de 5 à 15,⁴⁵ le composé à 5 unités, noté P[5]A, étant celui actuellement obtenu avec les meilleurs rendements et le plus utilisé dans la littérature.

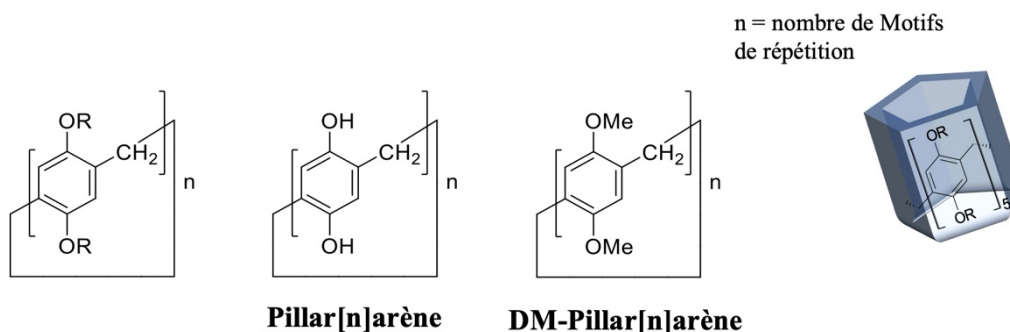


Figure 4. Représentation des Pillar[n]arènes et leurs dérivés (à gauche) et du Pillar[5]arène en 3D (à droite).

Il existe différentes familles de dérivés de P[5]A qui dépendent de la nature et de la position des substituants R. On peut distinguer, d'une part, les P[5]A symétriques et asymétriques préparés par cyclo-oligomérisation, et d'autre part les P[5]A dissymétriques élaborés à partir de deux monomères différents par cocyclisation ou via la déprotection partielle de P[5]A symétriques (**Figure 5**).

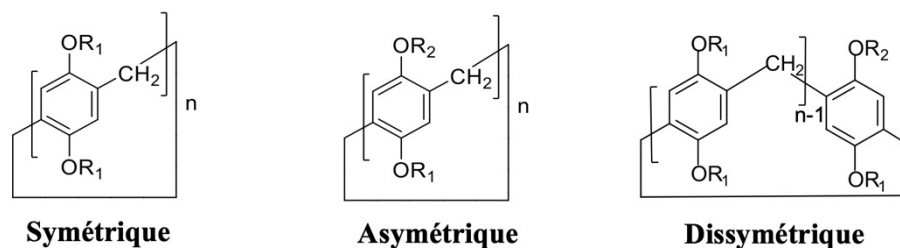


Figure 5. Représentation de différentes familles de dérivés de Pillar[n]arènes.

1.4.2. Synthèses des P[5]A symétriques et asymétriques

La synthèse d'un P[5]A symétrique et asymétrique se réalise en une ou plusieurs étapes en fonction du P[5]A ciblé. Cette synthèse consiste à faire réagir, dans une réaction de Friedel-Craft, du 1,4-dialkoxybenzène avec du paraformaldéhyde en présence d'un acide de Lewis tel que le trifluorure de bore étherate ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) ou le chlorure ferrique (FeCl_3).^{46,47} À titre d'exemple, cette stratégie est utilisée pour obtenir du diméthoxypillar[5]arène (DM-P[5]A), à partir du 1,4-diméthoxybenzène, avec un rendement supérieur à 70%.⁴⁶ Ce DM-P[5]A peut ensuite, via une déméthylation en présence de tribromure de bore, BBr_3 , former du Pillar[5]arène (**Figure 6**). Un Pillararène à 5 unités est majoritairement obtenu par l'utilisation d'un solvant adapté qui servira de patron (template) pour la cyclisation. Le template le plus utilisé dans la littérature est le 1,2-dichloroéthane.

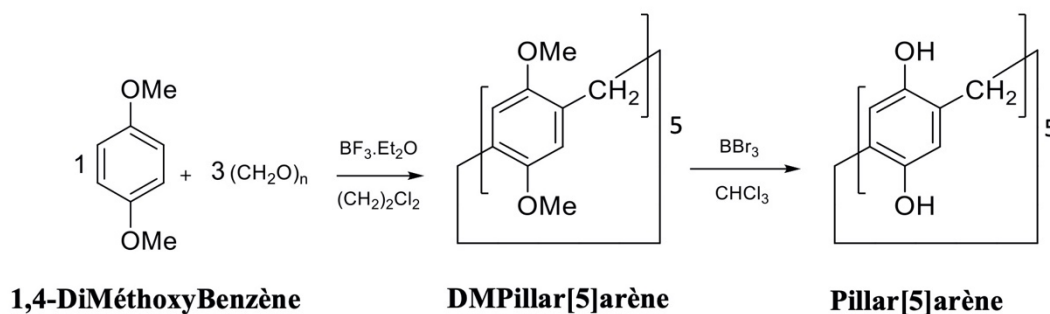


Figure 6. Synthèse du DM-Pillar[5]arène et du Pillar[5]arène développé par T.Ogoshi.⁴⁶

1.4.3. Synthèses des P[5]A dissymétrique → monosubstitué

Le principe pour accéder aux P[5]A dissymétriques repose sur la cocyclisation. Si du P[5]A monosubstitué est visé, deux monomères (motif 1 et motif 2 sur la **Figure 7**) sont nécessaires. La réaction de Friedel-Craft se fait en présence de paraformaldéhyde et d'un acide de Lewis ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ou FeCl_3).^{48,49} Un excès d'équivalents du motif 1 par rapport au motif 2 permet de minimiser la formation de P[5]A composé de plusieurs motifs 2. En effet, ces types de P[5]A sont des sous-produits difficiles à séparer par la suite. En revanche cela implique que le rendement de P[5]A monosubstitué est assez faible. Cette approche par cocyclisation permet l'obtention majoritaire de P[5]A monosubstitué avec un rendement ne dépassant pas en général les 30%.⁴⁸

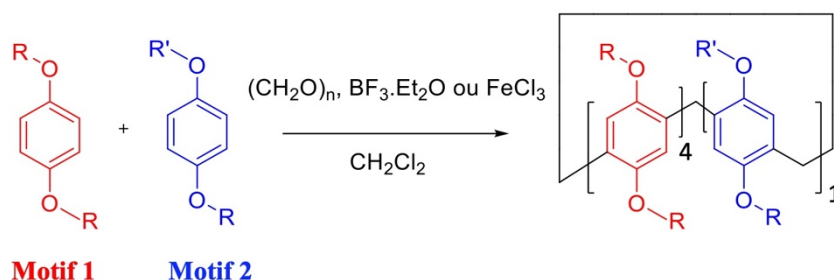


Figure 7. Synthèse d'un Pillar[5]arène monosubstitué par cocyclisation.⁴⁸

Une autre stratégie pour accéder aux P[5]A dissymétriques monosubstitués repose sur la monodéprotection du P[5]A. En effet, l'ajout de 0.09 à 0.1 eq de BBr_3 sur un P[5]A, contenant dix fonctions O-R, permet la formation d'une seule fonction hydroxyle. Afin de pouvoir intégrer par la suite un groupement différent, il convient de traiter ce dérivé par un dérivé organique halogéné $\text{R}'\text{-X}$ en milieu basique via une réaction de Williamson (**Figure 8**).⁴⁸⁻⁵⁰

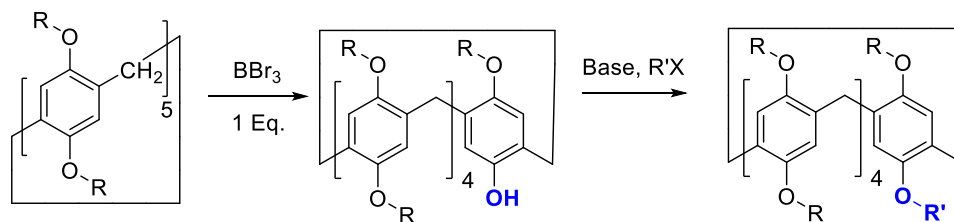


Figure 8. Synthèse d'un Pillar[5]arène monosubstitué par monodéprotection.⁴⁸

Les rendements obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux de la cocyclisation ($\approx 30\%$). En revanche, le nombre d'étapes de synthèse étant doublé, la cocyclisation est privilégiée pour la formation d'un P[5]A monofonctionnalisé. L'approche par monodéprotection est d'avantage utile pour la synthèse de dérivés de Pillar[6]arène monofonctionnalisé, avec un rendement en général de 50%.⁴⁸

1.4.4. Propriétés et applications

Les P[5]A possèdent une architecture en forme de pilier à base pentagonale. Ils offrent également de bonnes propriétés de reconnaissance moléculaire en raison d'une cavité rigide et symétrique capable de complexer différents types de molécules invitées.⁵¹⁻⁵³ De plus, les groupements fonctionnels de ces types de récepteurs sont facilement modulables, ce qui ouvre la voie à la formation de complexes aussi bien en milieu organique qu'en milieu aqueux. Les unités alcoxybenzènes ou hydroquinones riches en électrons qui les composent leur permettent de se complexer facilement avec les dérivés pauvres en électrons. On retrouve donc comme bons candidats à la complexations, les pyridiniums ou encore les viologènes (dérivés de la 4,4'-bipyridine), car ces dérivés aromatiques déficitaires en électrons peuvent former des interactions π - π avec les aromatiques du P[5]A (**Tableau 1**).^{44,54}

Des interactions π -H ou encore des liaisons hydrogène peuvent également se former lors de la formation d'un complexe de type hôte/invité. Un schéma récapitulatif de ces principales interactions rencontrées avec le P[5]A est présenté en **figure 9**.

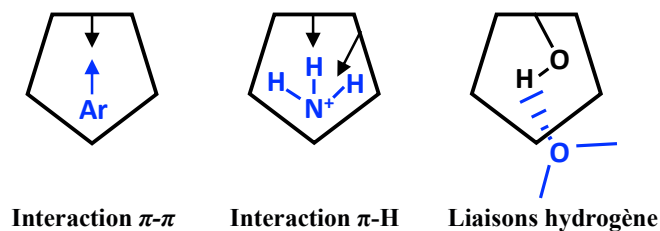


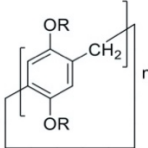
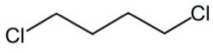
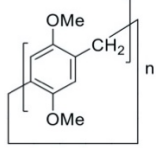

Figure 9. Représentation des principales interactions hôte/invité pour le Pillar[n]arène.

Ainsi, les P[n]A reconnaissent des invités facilement avec des constantes d'association allant jusque 10^8 M^{-1} (**Tableau 1**).⁵⁵

Dans le tableau suivant se trouve quelques exemples de constantes d'association de complexes hôte/invité à base de P[5]A, en lien avec les chapitres suivants:

Tableau 1. Stœchiométrie (hôte/invité, H/I) et constantes d'association (K_a) de quelques complexes hôte/invité usuels à base de Pillar[n]arènes. ^{42,55-59}

Hôte	Invité	Solvant	H/I	$K_a \text{ (M}^{-1}\text{)}$
 12 Na^+ $\text{R} = \text{CH}_2\text{COO}^-$	 2Br^-	H_2O	1:1	$1.02 \pm 0.1 \times 10^8$
 10 NH_4^+ $\text{R} = \text{CH}_2\text{COO}^-$	 2Br^-	H_2O	1:1	$1.1 \pm 0.2 \times 10^6$
	 PF_6^-	MeOH	1:1	$1.2 \pm 0.3 \times 10^3$
 $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$		CDCl_3	1:1	$4.9 \pm 0.3 \times 10^3$
		CDCl_3	1:1	$1.6 \pm 0.1 \times 10^3$

 <p>R = C₂H₅</p>		CDCl ₃	1:1	1.9 ± 0.2 × 10 ³
		CDCl ₃	1:1	1.2 × 10 ²

Les P[5]A sont des récepteurs supramoléculaires qui rencontrent actuellement un grand succès en raison des propriétés précédemment citées.

Ils sont notamment utilisés dans la fabrication de gels supramoléculaires,^{34,60,61} de cristaux liquides,⁶² dans la formation d'assemblages supramoléculaires (formation micellaires, vésiculaires et tubulaires),^{33,63} ou de matériaux hybrides pour fabriquer de nouveaux composites.⁶⁴ On peut donc retrouver les P[5]A dans le domaine biomédical pour la libération de médicaments,⁶⁵ en catalyse,⁶⁶ ou encore en électrochimie⁶⁷⁻⁶⁹ par exemple.

Plus récemment, les P[5]A ont été utilisés dans des systèmes qui essayent de répondre aux problèmes environnementaux qui comprend la pollution de l'environnement et les aspects de la santé humaine. On peut citer le groupe de Y. Cai qui a réussi à concevoir un matériau polymère supramoléculaire hybride à base de P[5]A pour la catalyse verte dans l'eau. Ce polymère hybride 3D supramoléculaire a été construit à partir d'un dimère de P[5]A (D5A) et d'un invité à trois bras (G) par le biais d'interactions hôte/invité orthogonales et de liaisons hydrogènes. Dans cette étude, les unités d'acylhydrazone incorporées dans le polymère supramoléculaire ont tout d'abord servis de sites de coordination pour la préparation de nanoparticules (NP) de Pd. En effet, grâce à la présence de plusieurs sites de coordinations sur ce ligand, ce dernier s'est lié au métal (Pd²⁺), évitant l'apparition d'agrégation dans la solution et permettant de formation de NP. Ces systèmes ont pu ensuite être efficacement utilisés comme catalyseurs pour la réduction de nitroaromatiques toxiques en aminoaromatiques (**Figure 10 – Gauche**) et pour la réaction de Suzuki-Miyaura formant des liaisons C-C en solution aqueuse (**Figure 10 – Droite**).⁷⁰

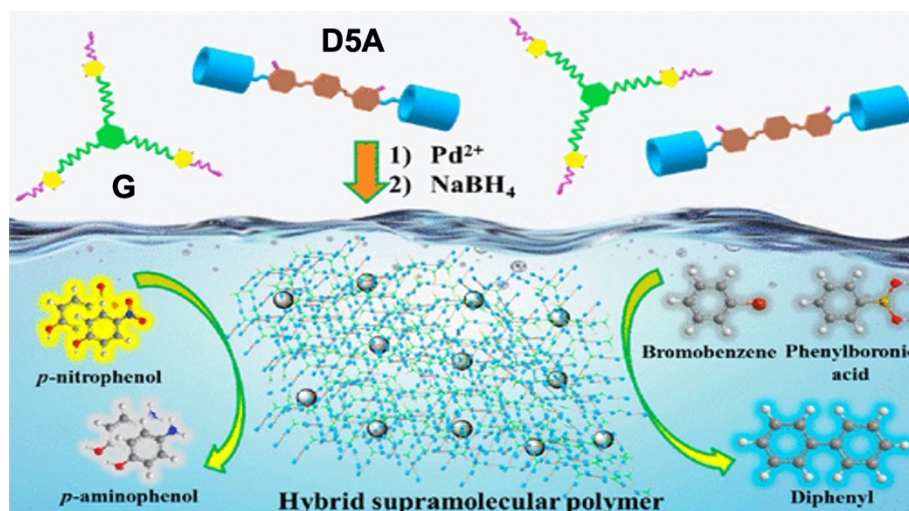


Figure 10. Schéma des structures chimiques du dimère de P[5]A modifié, noté DP5 et de l'invité G à trois branches et représentation schématique de polymères supramoléculaires 3D hybridés par des NP de Pd pour la catalyse verte dans l'eau. Illustration tirée de Cai Y. et al. ; 2021. ⁷⁰

Également, au regard du nombre croissant d'infections causées par des bactéries pathogènes ayant gravement affecté la société humaine, la recherche de matériaux capables de diminuer leur pathogénicité est un enjeu primordial. En ce sens, le groupe de S. Yan a formé des matériaux supramoléculaires à base de polyaspartamides cationiques et de P[5]A pour cibler les bactéries Gram-Positives et atténuer la résistance aux antimicrobiens. Les chaînes de polymère employées ici sont composées de groupes ammonium quaternaires qui contribuent à l'insertion des cationères dans les membranes bactériennes chargées négativement, ce qui entraîne une lyse de la membrane, la fuite du contenu bactérien et la mort des agents pathogènes. La biocompatibilité du polymère est indispensable afin d'éviter le rejet du matériau. Pour accroître la biocompatibilité de ces cationères, un hôte anionique carboxylatopillar[5]arène (CP[5]A) a donc été introduit donnant un complexe stable dans un environnement physiologique. (**Figure 11**).⁷¹

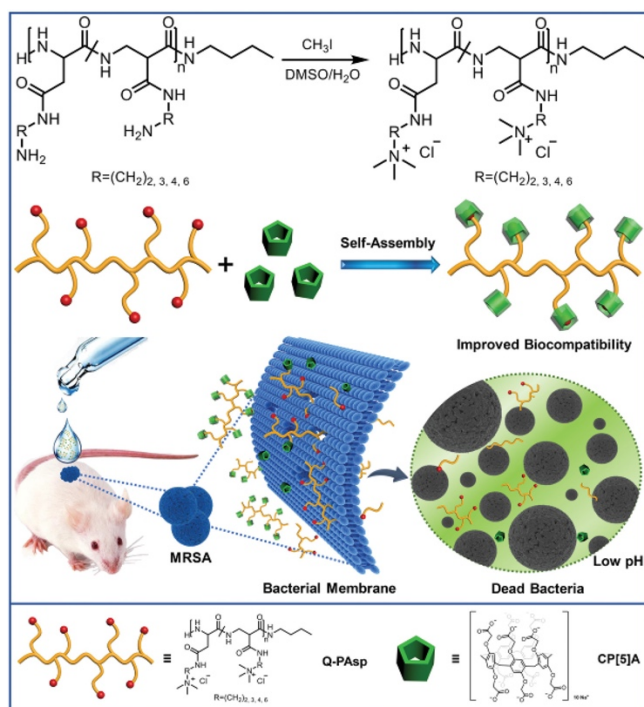


Figure 11. Illustration décrivant la composition du matériau supramoléculaire biodégradable antimicrobiens et ces propriétés antibactériennes pour la cicatrisation des plaies infectées par le *Staphylococcus aureus* résistant à la méticilline à Gram positif (MRSA). Illustration tirée de Yan S. et al. ; 2019.⁷¹

Plus récemment, les P[5]A se sont retrouvés dans le développement de matériaux énergétiques électrochimiques tels que les batteries. En effet, le P[5]A à l'état solide est un semi-conducteur,⁷²⁻⁷⁵ avec une bande interdite de 3,43 eV. Des recherches ont été menées dans le développement de capteurs électrochimiques^{76,77} et de dispositifs de stockage d'énergie électrochimique,^{78,79} comme les batteries lithium/sodium-ion et les supercondensateurs. Parmi ces exemples, on s'aperçoit que le P[5]A joue à chaque fois un grand rôle dans l'amélioration des performances du système. Il peut par exemple retarder l'agglomération spontanée de l'oxyde de graphène réduit avec le MoS₂ (Disulfure de molybdène) par le biais d'interactions non covalentes.⁷⁹ Dans des réactions catalytiques ou électrocatalytiques, cela permet une meilleure accessibilité aux sites actifs. Ces observations sont confirmées par le groupe Y. Yu dans le cas de la réaction électrochimique de dégagement d'hydrogène (**Figure 12a**).⁸⁰ Également, nous retrouvons les P[5]A dans la préparation de membranes d'échange de protons pour les piles à combustible au

méthanol.^{81,82} Ces membranes sont importantes et doivent sélectivement permettre le transport de protons (hydroniums) mais pas celui du méthanol de l'anode vers la cathode, car le catalyseur au platine présent à la cathode est empoisonné par le méthanol.⁸³⁻⁸⁵

Ainsi, en prenant en compte le diamètre interne du P[5]A qui est de 4,8 Å, de la taille moléculaire du méthanol (4,1 Å) et du diamètre des molécules de H₃O⁺ (3,5 Å), le groupe de L. Shen a montré que le P[5]A pouvait empêcher les molécules de méthanol de passer, agissant ainsi comme un tamis moléculaire (**Figure 12b**).⁸⁴ Une membrane composite P[5]A sulfoné/Nafion a par la suite été préparée et des tests expérimentaux ont démontré que la teneur en P[5]A avait un effet remarquable sur la conductivité et la sélectivité des membranes échangeuses de protons.

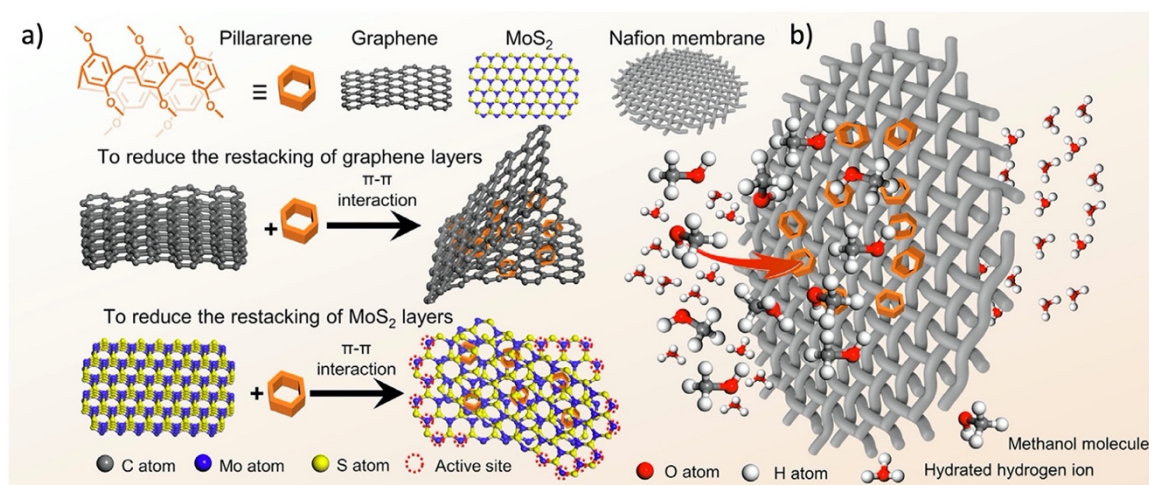


Figure 12. (a) Représentation de l'empilement réduit π - π des couches de graphène et de MoS₂ causé par le P[5]A. (b) Illustration d'une membrane de Nafion présente dans une pile à combustible à méthanol entravé par du P[5]A. Illustration tirée de Cao S. et al. ; 2021.⁸⁵

Dans l'ensemble, les recherches sur les systèmes à base de P[5]A se sont développées rapidement et sont très prometteuses. Elles pourraient permettre, notamment, d'accéder à une chimie toujours plus verte, moins polluante, biodégradable et protectrice de notre santé.

1.5. Objectifs

Comme indiqué précédemment, en réponse aux enjeux environnementaux, deux projets ont été réalisés durant cette thèse répartis en deux chapitres.

Concernant le premier projet (**Chapitre III**), celui-ci vise à solutionner les problèmes rencontrés actuellement sur les résines époxy à base de Bisphénol A (BPA) qui sont utilisées en grande quantité par les industriels, notamment en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques.⁸⁶ En effet, le BPA étant un perturbateur endocrinien, il est néfaste à la fois pour l'environnement et pour la santé.^{86,87} Pour palier cela, une résine époxy sans BPA à base de polynorbornènes vinylique (PNBE) a déjà été développée par l'équipe Claverie en utilisant une chimie plus respectueuse de l'environnement en répondant à plusieurs des principes de la chimie verte.⁸⁸ Malheureusement, la rigidité des polymères à base de PNBE mène à des résines très fragiles et cassantes ayant des allongements à la rupture ne dépassant pas 1 %.^{88,89}

Cette étude a eu pour but de réduire la fragilité du PNBE via l'insertion de Pillar[5]arènes (P[5]A) au sein des chaînes de PNBE afin d'obtenir des matériaux réticulés par des liaisons faibles. En effet, l'ajout de réticulations physiques moins denses mais plus dynamiques que les réticulations chimiques, permet d'induire à la fois la cohésion du matériau final mais également une flexibilité entre les chaînes, ce qui a diminué la rigidité du matériau. Pour ce faire, des complexes supramoléculaires de type hôte/invité ont été formés entre les P[5]A et des chaînes alkyles portées par le PNBE. Pour la première fois, des polymères hydrocarbonés ont été réticulés physiquement, ce qui a permis d'obtenir des thermodurcissables réversibles. Ce mécanisme de réversibilité ouvre la voie à de nouvelles applications pour les polyoléfines qui sont notoirement difficiles à réticuler en raison de l'absence de fonctionnalités chimiques. Ce projet vise ainsi à appréhender l'impact de la chimie supramoléculaire sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques d'un polymère à bâtonnet rigide, le PNBE.

Un deuxième projet a attiré notre attention (**Chapitre IV**), concernant la capture de composés organiques volatiles (COV). Au-delà d'être dangereux pour la santé humaine, les COV sont responsables de la formation de l'ozone troposphérique qui est un gaz à effet

de serre. Actuellement, même si les chercheurs essayent de trouver des alternatives aux présents matériaux nocifs, cela n'est pas suffisant. Notre niveau de vie dans les pays développés et industrialisés est tel que la production de vapeurs organiques, plus communément appelé COV, est l'un des problèmes majeurs du réchauffement climatique.^{90,91} Afin de limiter la propagation de ces vapeurs dans l'atmosphère, de nombreuses solutions ont déjà fait leur apparition au fil des années.^{92,93} Au niveau de la formation de matériaux capteurs de COV, la littérature propose de nombreux exemples de thermoplastiques,⁹⁴⁻⁹⁶ mais encore très peu d'exemples de thermodurcissables. A ma connaissance, les seuls exemples de thermodurcissables capteurs de COV sont des matériaux nanoporeux de type polymères hyperréticulés,⁹⁷⁻⁹⁹ dont la sélectivité fait défaut et dont les propriétés thermomécaniques ne sont pas étudiées. Afin de remédier à cela, nous avons réalisé un matériau thermodurcissable capable de reconnaître et d'emprisonner des COVs. Pour cela du Poly(2-vinyl-4,4-diméthylazlactone) (PVDMA) a été choisi puis fonctionnalisé par ouverture de cycle avec des P[5]A modifiés. Cette stratégie est d'autant plus intéressante puisqu'elle respecte plusieurs des principes de la chimie verte tout au long de la fabrication de ce matériau. Cette étude ouvre la voie à l'élargissement du domaine d'application des matériaux capteurs de COV.

Par ces différents projets, on se rend compte de l'importance de la chimie supramoléculaire pour la formation de nos matériaux innovants. En effet, les P[5]A, sont présent tout au long de ce manuscrit, afin de donner aux matériaux leurs propriétés spécifiques.

1.6. Conclusion

Depuis quelques années, la formation de matériaux supramoléculaires a connu un essor spectaculaire, permettant ainsi d'innover et d'améliorer les matériaux déjà existants. Dans cette thèse, nous avons étudié des matériaux à base de P[5]A. Ses bonnes propriétés de reconnaissance moléculaire et sa structure spécifique en font un excellent candidat pour la formation de matériaux thermodurcissables aux multiples propriétés. De plus, la littérature, certes encore éparse sur leur utilisation dans des projets respectant à la fois l'environnement

et la santé, reste tout de même prometteuse. Pour cela, les chapitres III et IV poursuivront cet objectif commun.

Dans le **chapitre III**, nous décrirons la formation de nouveaux matériaux thermodurcissables présentant un fort intérêt industriel grâce à leurs côtés réversible et recyclable.

Puis, dans le **chapitre IV**, nous verrons qu'il est possible de former un matériau thermodurcissable qui, par reconnaissance moléculaire, possède la capacité de capter des COV.

PROBLÉMATIQUE

QUOI

POURQUOI

Formation de matériaux innovants à base de P[5]A

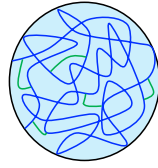
Objectif principal : Répondre aux enjeux environnementaux suivants

Diminuer / Éliminer la toxicité des matériaux actuels

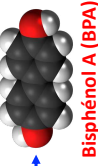
Projet 1 – Chapitre III

Formation de thermodurcissables réversibles

Résines époxy



1^{er} Problème



Bisphénol A (BPA)

Solution

Remplacer par du PNBE rigide / cassant

2nd Problème

Créer des matériaux capables de réduire l'impact environnemental

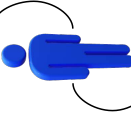
Projet 2 – Chapitre IV

Formation d'un thermodurcissable capteur de COV

Destruction de la végétation



Problèmes cardiaques



Irritations

COV

Problèmes

La fonte des glaces

Changement climatique

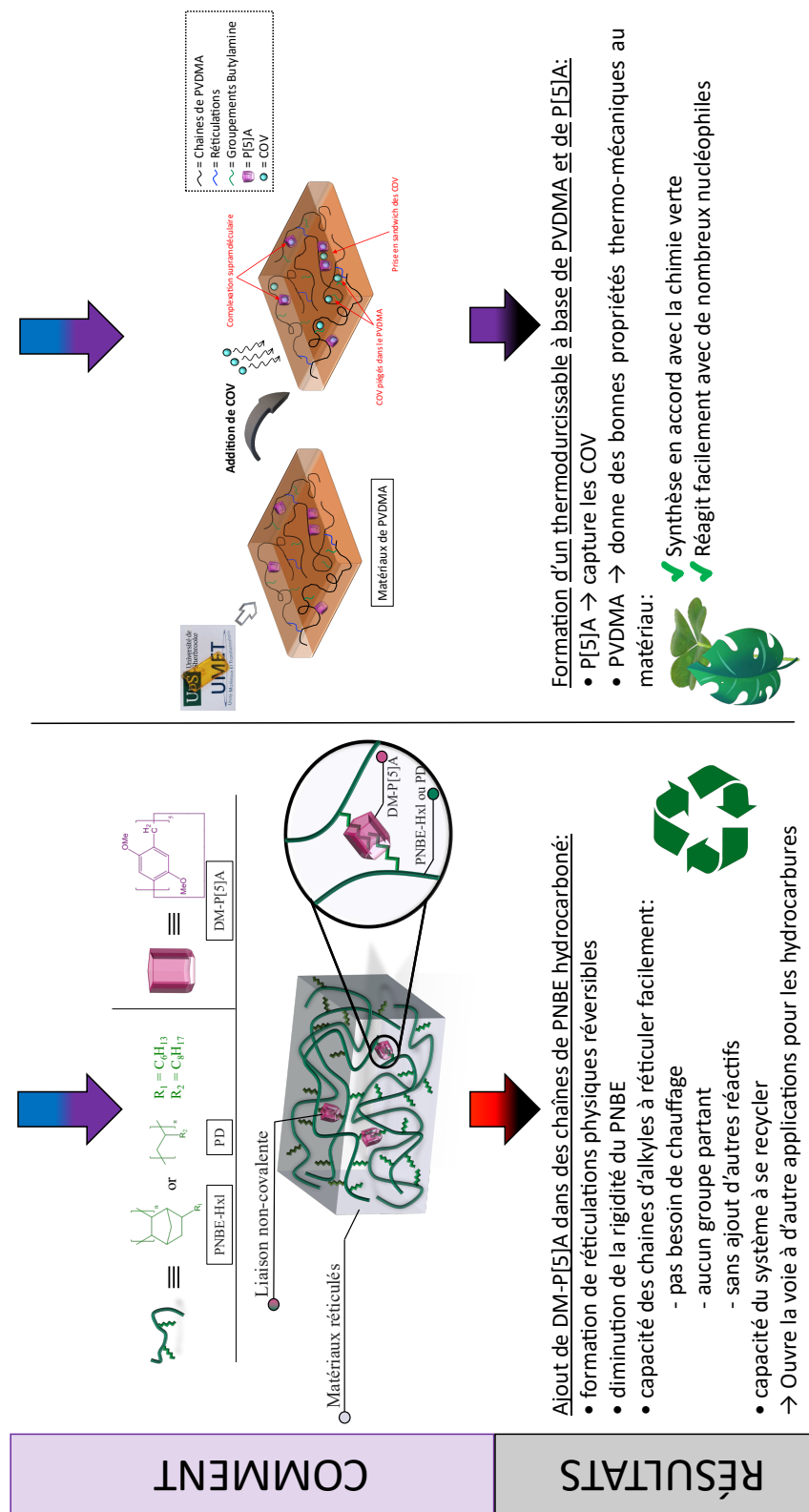


Schéma 1. Résumé du cheminement de ce manuscrit avec l'explication schématique des deux projets réalisés au cours de cette thèse.

CHAPITRE II – MÉTHODOLOGIE

2.1. Méthodes de caractérisation des polymères

Cette partie présente deux des principales méthodes de caractérisation des polymères que nous avons utilisées. Il s'agit de la chromatographie par exclusion stérique, *Size-Exclusion Chromatography* (SEC) aussi appelée chromatographie par perméation de gel, *Gel Permeation Chromatography* (GPC) et de la calorimétrie différentielle à balayage, *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) qui permettent de déterminer respectivement les paramètres macromoléculaires des polymères ainsi que les propriétés thermiques des polymères.

2.1.1. SEC

Afin de décrire les polymères et d'étudier par la suite leur utilisation dans la formation de matériaux, il est indispensable de connaître leurs masses molaires moyennes. En effet, la masse molaire moyenne influe sur un grand nombre de propriétés physiques des matériaux, comme la résistance, la dureté, la température de transition vitreuse (T_g), la compatibilité, etc.¹⁰⁰⁻¹⁰² Il est donc nécessaire de faire une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour chaque nouveau polymère formé, lorsque cela est possible.

La SEC est une technique de chromatographie liquide permettant de mesurer la distribution des masses molaires de polymères naturels et synthétiques. Pour ce faire, elle sépare les chaînes de polymères en fonction de leur volume hydrodynamique et non de leur composition chimique (**Figure 13**).

Expérimentalement, la SEC consiste à éluer une solution contenant le polymère à analyser sur un « tamis » qui va séparer les grosses macromolécules des petites. Pour la préparation de l'échantillon, le produit est dissout dans du solvant ($C \approx 1 \text{ M}$) appelé « phase mobile », qui peut être soit un solvant organique apolaire (Toluène, trichlorobenzène (TCB)), un solvant organique polaire (DMF, CHCl_3 , THF), soit de l'eau ou des solvants aqueux (acide,

basique). La solution est ensuite filtrée et injectée dans l'appareil (**Figure 14**). La phase mobile traverse ensuite la « phase stationnaire » qui est un gel insoluble dans la phase mobile. Cette phase stationnaire possède des particules poreuses, ce qui permet de séparer les macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique (**Figure 14**).^{103,104}

Dans notre cas, le gel employé est un copolymère de styrène et de divinylbenzène (appelé styragel), mais de nombreuses autres colonnes existent. Le choix de la phase stationnaire est dicté par la nature du polymère à analyser et de la phase mobile. Dans la suite de ce rapport, les analyses ont été effectuées avec 3 différentes colonnes de styragel, dont la taille de pores moyenne est appropriée pour une gamme de masses molaires :

HR1 (pores de 10 nm)	→	100-5000 g/mol,
HR2 (pores de 50 nm)	→	500-30000 g/mol,
HR3 (pores de 100 nm)	→	5000-600000 g/mol.

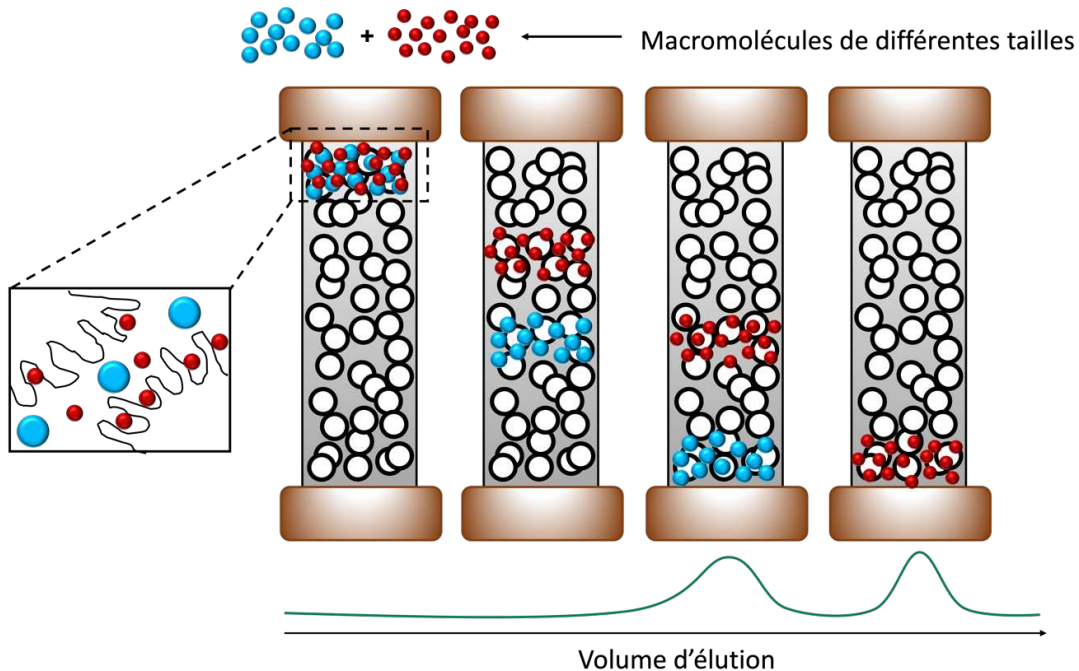


Figure 13. Principe de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Les macromolécules de grande taille, ayant plus de mal à diffuser au travers des pores, auront un temps de trajet beaucoup plus court que les plus petites macromolécules et arriveront en premier au détecteur. Le détecteur va ensuite émettre un signal lorsque des

macromolécules seront détectées. Plusieurs détecteurs existent comme le détecteur viscosimétrique, ou à diffusion de lumière (statique ou dynamique), mais ici seule la détection réfractométrique a été employée.¹⁰⁵⁻¹¹⁰ Elle permet de mesurer la différence d'indice de réfraction entre le polymère en solution et l'éluant seul, et de donner le profil de concentration C_i de chaque espèce de masse M_i . Avec ces données en main, il est possible d'obtenir la masse molaire moyenne en nombre (ou de 1^{er} ordre) M_n , la masse molaire moyenne en poids (ou de 2nd ordre) M_w et la masse molaire moyenne de 3^{ème} ordre M_z .¹¹⁰

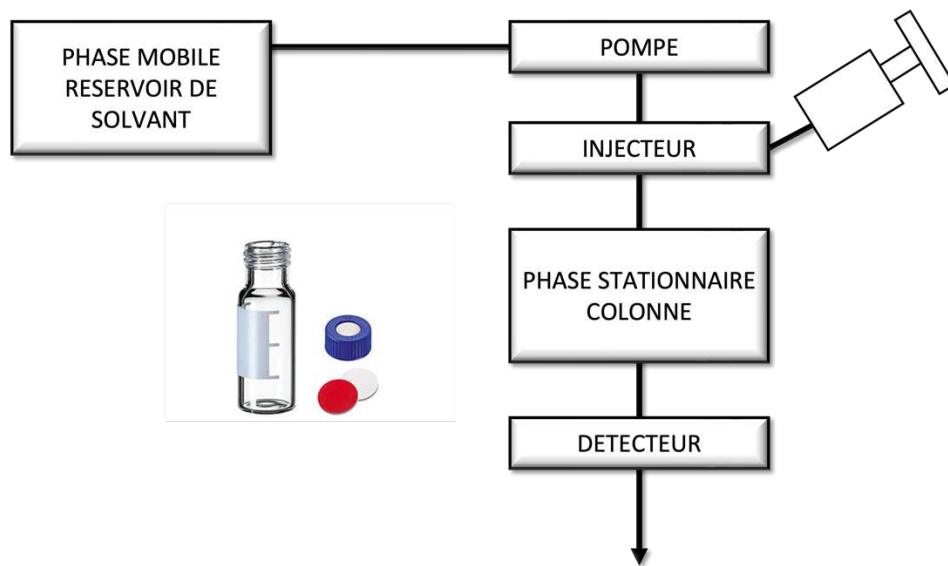


Figure 14. Schéma du mécanisme de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

2.1.2. DSC

La Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique. Les transitions observables en DSC sont des changements de 'formes' chimiques (réaction chimique) ou structurales (changement de phase lors de la formation d'une interface) avec la température (ou le temps). Ainsi les objectifs de la DSC sont de : (i) déterminer une quantité de chaleur à partir de la capacité calorifique (C_p), (ii) en déduire les grandeurs thermodynamiques (enthalpie, C_p , température de transition vitreuse (T_g), etc.), et (iii) en

déduire les transformations (avec quantifications). Toutes les analyses DSC de ce rapport seront faites à l'aide d'une DSC à flux de chaleur, préalablement étalonné à l'indium, afin de déterminer principalement la Tg. Pour cela, une capsule hermétique en aluminium contenant l'échantillon à analyser ($\approx 8\text{mg}$) ainsi qu'une capsule hermétique de référence sont placées dans un même four (**Figure 15**). En régime stationnaire, le signal électrique délivré par les thermocouples, est proportionnel à la différence de température entre produit et référence, lui-même proportionnel à la différence de puissance échangée. Ainsi, la présence de thermocouples permet de corriger les transferts de chaleur entre les deux capsules.¹¹¹⁻¹¹³ Grâce à un mécanisme de rétroaction très précis, les deux capsules sont maintenues à la même température, et l'on mesure alors la différence de puissance thermique nécessaire pour assurer cet équilibre. Le thermogramme correspond donc à la variation de la puissance en fonction de la température ou du temps.

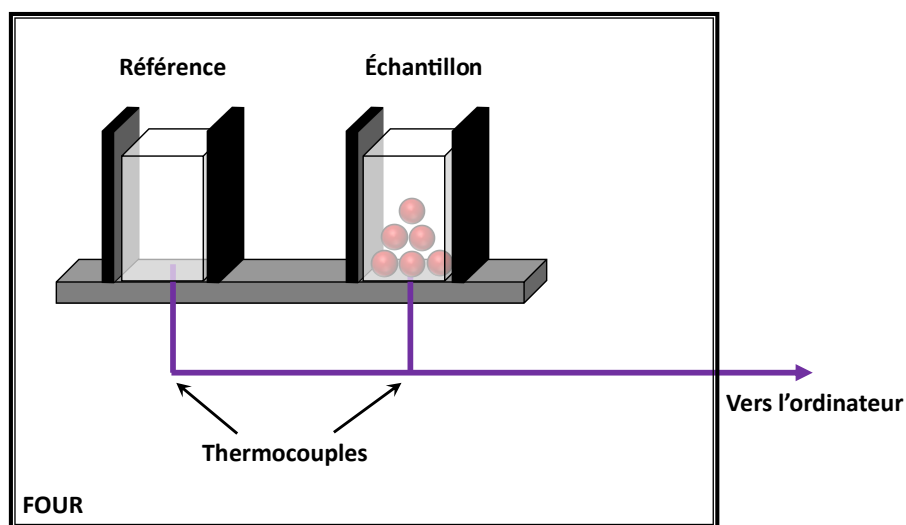


Figure 15. Schéma de la DSC à flux de chaleur.

Dans les **chapitres III et IV**, les analyses des polymères solides ont été effectuées sur une DSC823e (modulation TOPEM). Les échantillons ont été chauffés à une température de 30 °C à 300 °C, avec un taux de chauffe de 10 °C/min. Deux rampes de chauffages ont été réalisées. Les valeurs de Tg sont en général mesurées lors de la deuxième chauffe, afin de ne pas prendre en compte des phénomènes irréversibles dus à l'histoire 'thermique' du polymère analysé.

2.2. Méthodes de caractérisation des complexes

Cette partie englobe les méthodes choisies dans ce rapport permettant de caractériser des complexes, que ce soit pour évaluer la constante d'association (K_a) et/ou la stœchiométrie du complexe.

2.2.1. Etude RMN (^1H , DOSY, NOESY, ROESY)

La formation d'un complexe dépend à la fois de la molécule hôte et/ou invitée, de leur structure, leurs groupements, mais également des interactions mises en jeu lors de la formation du complexe, ou encore du solvant et de la température. Différentes méthodes existent afin de caractériser et d'identifier un complexe. On peut citer la spectroscopie UV-Vis,¹¹⁴ la fluorescence,^{115,116} le dichroïsme circulaire (DC)¹¹⁷ ou encore la titration calorimétrique isotherme (ITC).¹¹⁸ Mais la méthode qui reste encore la plus répandue et la plus utilisée pour sa rapidité est la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).¹¹⁶ C'est pourquoi cette dernière sera expliquée plus en détail dans la suite de ce paragraphe.

La spectroscopie RMN est une technique qui permet principalement d'identifier une molécule chimique ou un polymère au sein d'une solution. On peut citer la RMN ^1H qui exploite les propriétés magnétiques du noyau du proton. Afin de comprendre le principe de la RMN, il faut se référer à la notion de spin nucléaire, noté I , qui correspond au moment cinétique propre à l'électron. Chaque atome possède un spin nucléaire qui est déterminé par rapport à A et Z . Avec $A = Z + N$ correspondant au nombre de nucléon, c'est-à-dire l'ensemble des protons ou des électrons (Z) et l'ensemble des neutrons (N) qui constitue le noyau atomique. En fonction de la parité de A et de Z , on peut déterminer I :

Tableau 2. Détermination, pour quelques exemples, du spin nucléaire (I) grâce à la parité de A et de Z.¹¹⁹

A impair	I est un demi entier	$I = \frac{1}{2}$ ¹ H, ¹⁹ F, ¹³ C, ³¹ P $I = \frac{3}{2}$ ¹¹ B, ²³ Na $I = \frac{5}{2}$ ¹⁷ O, ²⁷ Al
A pair et Z impair	I est un entier	$I = 1$ ² H, ¹⁴ N $I = 3$ ¹⁰ B
A pair et Z pair	I est nul	$I = 0$ ¹² C, ¹⁶ O

En RMN, ce spin nucléaire donne naissance à un moment magnétique de spin μ dont l'amplitude est proportionnelle à la valeur du spin. C'est pourquoi les atomes au spin nul ne peuvent être étudiés en RMN. En RMN ¹H, c'est le spin nucléaire du proton ($I = 1/2$) qui sera étudié. En présence d'un champ magnétique fixe B_0 , le moment magnétique donne naissance à un champ magnétique secondaire local qui est animé par un mouvement de précession, c'est-à-dire un mouvement en forme de toupie autour du champ B_0 . Le principe de la RMN consiste par la suite à perturber ce mouvement à l'aide d'un deuxième champ magnétique B_1 appliqué durant un court instant dans une direction perpendiculaire à B_0 . Le champ magnétique μ est alors dévié de sa trajectoire et devient lui-même perpendiculaire à B_0 (ou, tout au moins, il possède une composante perpendiculaire à B_0). Une fois B_1 disparu, μ revient à sa position initiale. Le temps que met μ à revenir à sa position initiale, noté temps de relaxation, est accompagné par l'émission d'ondes électromagnétiques (**Figure 16**). Ce signal détecté correspond au signal mesuré en RMN. Chaque proton au sein d'une même molécule n'aura alors pas le même environnement spatial et donc pas le même temps de relaxation après irradiation. Chaque proton dans une solution aura donc un signal avec une intensité et un déplacement chimique qui lui est propre.¹¹⁹⁻¹²²

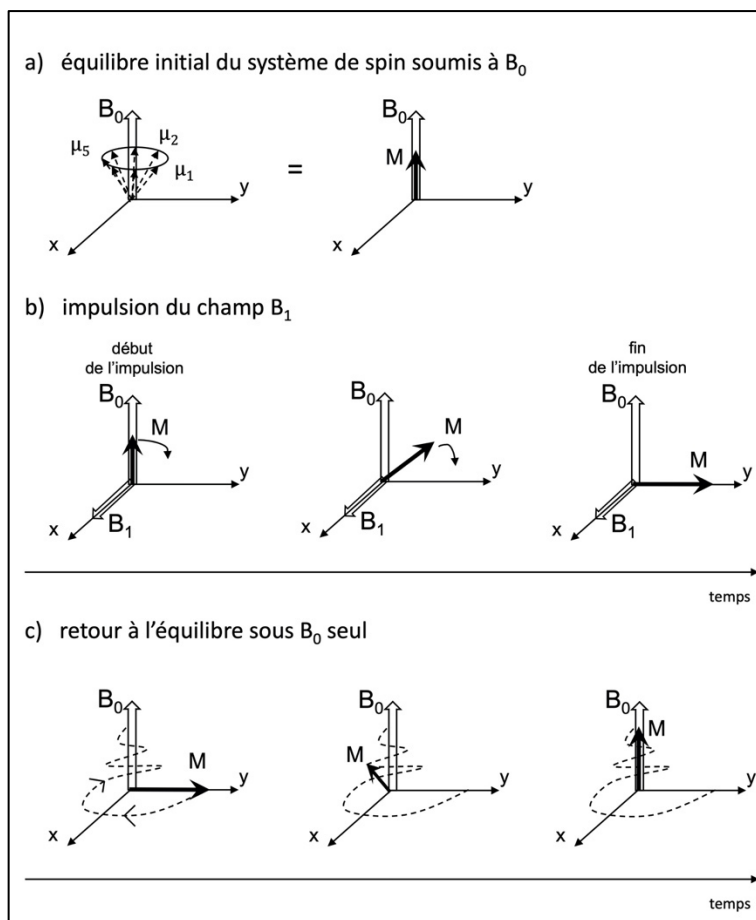


Figure 16. Principe de la technique de résonance magnétique nucléaire (RMN). Illustration tirée de Demirdjian H. ; 2007.¹¹⁹

D'un point de vue expérimental, un tube RMN est préparé avec quelques milligrammes de produit pour environ 0,5 mL de solution deutérée. Le choix de prendre un solvant deutéré permet à la fois de calibrer l'instrument de mesure et d'éviter la présence abondante de protons qui pourraient empêcher d'observer les hydrogènes du produit. Une sonde place ensuite le tube dans la région où le champ magnétique est homogène. Cette région comprend un circuit électronique radiofréquence qui permet d'irradier l'échantillon et de détecter les signaux RMN. Ce dernier est directement relié à la console RMN qui contrôle les impulsions radiofréquences, les amplifie et une fois le signal RMN récupéré, il la convertit en une forme numérique. Finalement, l'ordinateur associé traite les signaux RMN numérisés par transformée de Fourier pour obtenir le spectre RMN final.¹²⁰

Via les informations ci-dessus, il est possible de comprendre que la RMN ^1H peut également identifier la présence d'un complexe. En effet, s'il y a présence de complexe, les protons de la molécule hôte et de la molécule invitée, qui sont analysés, auront leurs environnements électroniques et donc magnétique modifiés, que ce soient des protons qui interviennent dans la formation d'interactions physiques, ou non. Ces protons mis en jeu dans la complexation auront leurs environnements qui se verra perturbé, voire modifié, donnant des signaux avec des déplacements chimiques différents de ceux de l'échantillon de référence.¹¹⁶ La présence de cette différence de déplacement chimique entre le spectre de référence (molécule hôte ou invitée seule) et le spectre du mélange : molécule hôte + molécule invitée, indique la formation d'un complexe. Dans le **chapitre III** par exemple, un spectromètre RMN 300 MHz Bruker a été utilisé pour obtenir les RMN ^1H du mélange DM-P[5]A et 5-hexyl-2-norbornène (NBE-Hxl), afin d'observer le complexe. Les spectres obtenus dans le chloroforme deutéré ont été comparés au spectre de référence du DM-P[5]A. Après complexation, un léger déplacement chimique de 0,06 ppm, caractéristique des complexes de ce type, est observé pour les signaux des protons des groupes méthyles ($\approx 3,7 \text{ ppm}$) et des motifs aromatiques ($\approx 6,8 \text{ ppm}$) du DM-P[5]A. Cet écart démontre la présence d'un complexe entre un norbornène (NBE) et un P[5]A (**Annexe I – Figure S8**).

Il existe d'autres techniques RMN permettant de caractériser un complexe : la RMN ^1H DOSY, la NOESY et la ROESY.

La méthode reste la même que pour la RMN classique, à ceci près que la séquence de pulse et le traitement utilisé est plus compliquée en DOSY, NOESY ou ROESY.

A) RMN ^1H DOSY

La RMN ^1H DOSY (Diffused Ordered SpectroscopY) est une expérience en une ou deux dimensions. Dans le cadre de l'expérience en 1D, l'axe des x est associé au déplacement chimique, tandis que l'axe des y représente la superposition des scans effectués. Pour l'expérience en 2D, l'axe des x est également utilisé pour le déplacement chimique, mais l'axe des y correspond au coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion, noté D, a pour unité $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Il correspond au mouvement de translation aléatoire des molécules,

appelé mouvement Brownien, qui résulte de l'énergie thermique portée par ces molécules. Cette donnée est intrinsèque à chaque espèce chimique et à son environnement. Grâce à cette expérience, on peut alors savoir si la solution étudiée est un mélange d'espèces ou non.¹²³ En chimie supramoléculaire, des études ont montré que la formation d'un complexe de type hôte/invité s'observe lorsque les deux partenaires du complexe diffusent à la même vitesse. En effet, une fois les molécules complexées entre elle, une seule entité est formée, et elle possède un nouveau coefficient de diffusion qui lui est propre.¹²⁴

Malheureusement, pour certains types de complexes, la DOSY ne peut pas permettre de confirmer la complexation puisque les coefficients de diffusion des molécules de référence et du complexe sont trop proches les uns des autres. Ce problème a été identifié lors de l'étude RMN ¹H DOSY, réalisée pour le complexe DM-P[5]A/NBE-Hxl du **chapitre III**. En effet, les coefficients de diffusion de la molécule hôte ($D = 8.10^{-6} \text{ m}^2. \text{s}^{-1}$) et de la molécule invitée ($D = 1,6.10^{-5} \text{ m}^2. \text{s}^{-1}$) sont très proches l'un de l'autre (**Figure 17**), il est donc impossible de dire, si cette association correspond à la formation d'un complexe ou plus simplement à la saturation du signal.

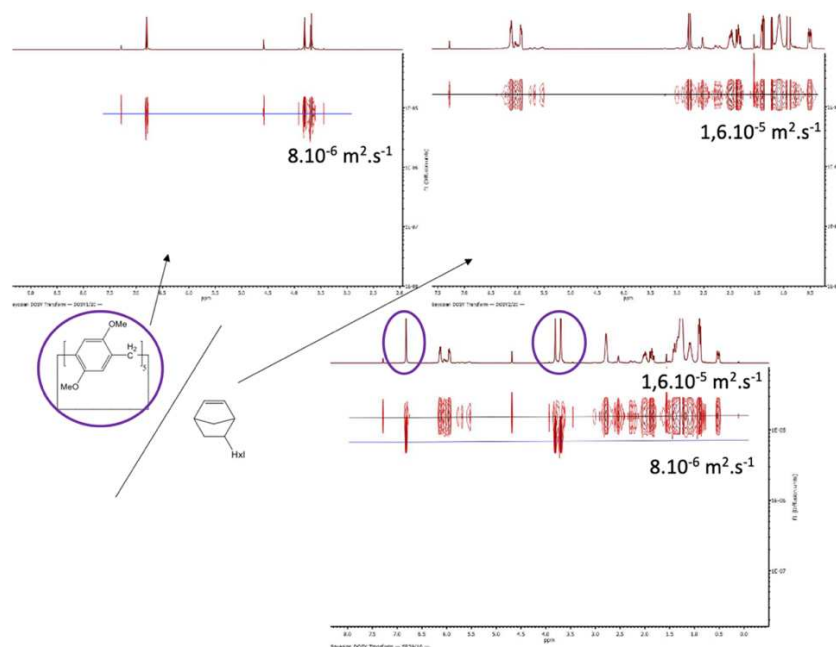


Figure 17. Spectres RMN ¹H DOSY (400 MHz, CDCl₃, δ) à température ambiante du complexe DM-P[5]A/NBE-Hxl et des molécules de références, avec détermination de leur coefficient de diffusion.

B) RMN NOESY

La RMN NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY) est une technique d'analyse qui fait intervenir le terme de relaxation croisée issue de l'effet Overhauser (NOE). Cet effet Overhauser, signifie que la NOESY produit des corrélations dans l'espace via la relaxation du réseau de spin. La NOESY est donc un outil d'identification des interactions dipolaires, d'une proximité spatiale de l'ordre de 2 à 5 Å.¹²⁵ Les spectres NOESY peuvent être soit représentés en 2D avec la présence de taches de corrélations, soit en 1D. Le spectre NOESY 1D est représenté en fonction du déplacement chimique. Le pic d'excitation du proton sélectionné est représenté par un pic négatif et les pics croisés NOE sont représentés par des pics positifs. Avec ces explications, il est facile d'imaginer son utilisation en chimie supramoléculaire. En effet, s'il y a complexation entre une molécule hôte et une molécule invitée, il y aura la présence d'interactions dipolaires d'une proximité spatiale de l'ordre de 2 à 5 Å.¹²⁶ Une telle observation a été faite pour le complexe DM-P[5]A/NBE-Hxl (**cf. Chapitre III**). La présence de taches de corrélations entre le pic des protons des aromatiques du DM-P[5]A (6,75-6,84 ppm) et des pics des protons des -CH₂ (1,2-1,5 ppm) et du -CH₃ (0,8-1,0 ppm) du NBE-Hxl prouve l'interaction entre les deux et ainsi leur complexation (**Annexe I – Figure S9**).

C) RMN ROESY

La RMN ROESY (Rotating frame Overhauser Enhancement SpectroscopY) est une technique complémentaire de la RMN NOESY. D'un point de vue théorique, ces deux études sont quasiment identiques, à ceci près que dans le cas de la ROESY un spin-lock ou verrou tournant est appliqué sur l'axe des y. Il s'agit d'une séquence d'impulsions qui permet de maintenir la magnétisation dans le plan transversal pendant un certain temps. Cela permet de séparer facilement les contributions dipolaires des contributions d'échanges.^{125,127} Les taches de corrélations retrouvées en ROESY aux mêmes déplacements chimiques qu'en NOESY permettent de confirmer la présence d'interactions dipolaires et non d'échanges chimiques ou conformationnels. Cette observation a

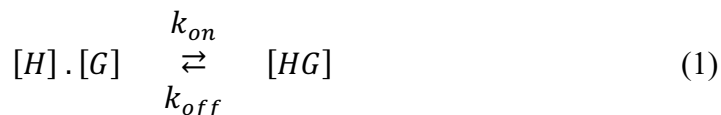
justement été faite sur le complexe de DM-P[5]A/NBE-Hxl précédemment cité (cf. **Chapitre III**) (**Annexe I – Figure S10**).

Une fois la présence d'un complexe détectée en RMN, il est important de connaître les paramètres qui lui sont associés, comme sa constante d'association et sa stœchiométrie.

2.2.2. Détermination du K_a par titrage

Afin de déterminer la constante d'association (K_a) d'un complexe, il faut tout d'abord revenir aux équations qui la décrivent.

L'équation d'équilibre de base décrivant l'association d'un ligand ou molécule invitée (noté G) à son récepteur ou molécule hôte (noté H) est la suivante :



Or, d'après la Loi d'action de masses, on peut définir à partir de cette équation :

- La vitesse d'association : $V_{on} = [H] \cdot [G] \cdot k_{on}$ (en M.min⁻¹) avec k_{on} correspondant à la constante de vitesse d'association.
- La vitesse de dissociation $V_{off} = [HG] \cdot k_{off}$ (en min⁻¹) avec k_{off} correspondant à la constante de vitesse de dissociation.

À l'équilibre, la vitesse d'association du ligand à son récepteur est égale à la vitesse de dissociation du complexe :^{128,129}

$$[H] \cdot [G] \cdot k_{on} = [HG] \cdot k_{off} \quad (2)$$

Donc on peut noter,

$$\frac{[HG]}{[H].[G]} = \frac{k_{on}}{k_{off}} = K_a \quad (3) \quad \text{et} \quad \frac{[H].[G]}{[HG]} = \frac{k_{off}}{k_{on}} = K_d \quad (4)$$

Avec les équations (3) et (4), on peut noter que plus le K_a est fort, plus la proportion du complexe dans le milieu est importante. Cette proportion dépend également de la concentration.

Lors de la complexation, on peut soit observer des résonnances séparées pour l'invité, l'hôte et le complexe, ou alors une résonnance 'moyenne'. Dans le premier cas, le temps de vie du complexe est plus grand que le temps caractéristique de la RMN, alors que dans le second cas, la vitesse d'échange entre invité libre et complexé est suffisamment rapide pour que la RMN n'observe qu'une structure moyenne. Dans le cas d'un échange rapide, le déplacement chimique (δ_i) de la molécule invitée en présence de la molécule hôte est fonction des déplacements chimiques de la molécule invitée sous forme libre (δ_l) et sous forme complexée (δ_c), pondérés par chaque fraction des deux formes :

$$\delta_i = \frac{[G]}{[G]+[HG]} \delta_l + \frac{[HG]}{[G]+[HG]} \delta_c \quad (5)$$

La combinaison des équations (3) et (5) donne alors :

$$\delta_i = \frac{\delta_l + \delta_c K_a [H]}{1 + K_a [H]} \quad \text{soit} \quad (\delta_i - \delta_l) = \frac{(\delta_c - \delta_l) K_a [H]}{1 + K_a [H]} \quad (6)$$

Par un réarrangement mathématique de type linéarisation, la double-réciproque, y-réciproque et x-réciproque sont obtenues. Chaque équation permet de déterminer le K_a d'un complexe. Le détail de ces équations présentes dans le **tableau 3** est expliqué ci-dessous.^{128,129}

Tableau 3. Principales méthodes permettant d'obtenir le K_a d'un complexe via différentes équations issues d'un réarrangement mathématique de type linéarisation.

Équations	Graphique	K_a	δc
<p>(7) Double-réciproque : Benesi-Hildebrand</p> $\frac{1}{(\delta i - \delta l)} = \frac{1}{(\delta c - \delta l)K_a} \times \frac{1}{[H]} + \frac{1}{(\delta c - \delta l)}$	$\frac{1}{(\delta i - \delta l)} = f\left(\frac{1}{[H]}\right)$	$\frac{\text{ordonnée}}{\text{pente}}$	$\frac{1}{\text{ordonnée}} + \delta l$
<p>(8) y-réciproque : Scott</p> $\frac{[H]}{(\delta i - \delta l)} = \frac{1}{(\delta c - \delta l)} \times [H] + \frac{1}{(\delta c - \delta l)K_a}$	$\frac{[H]}{(\delta i - \delta l)} = f([H])$	$\frac{\text{pente}}{\text{ordonnée}}$	$\frac{1}{\text{pente}} + \delta l$
<p>(9) x-réciproque : FHW</p> $\frac{(\delta i - \delta l)}{[H]} = -K_a(\delta i - \delta l) + K_a(\delta c - \delta l)$	$\frac{(\delta i - \delta l)}{[H]} = f(\delta i - \delta l)$	$-\text{pente}$	$\frac{\text{ordonnée}}{K_a} + \delta l$

Dans la littérature, on les retrouvera plus couramment sous le nom de méthode Benesi-Hildebrand (7), Scott (8) ou encore FHW (Forster, Hammick, Wardley) (9). D'autres méthodes existent également, comme la méthode Rose-drage et El-Hati, dont les équations sont dérivées de la méthode Scott. Il y a aussi la méthode Scatchard, dont l'équation est dérivé de celle de FHW.¹³⁰ D'un point de vue pratique, ces différentes méthodes nécessitent l'utilisation d'une méthode de titrage. On peut citer par exemple la technique de titrage RMN faisant intervenir la RMN ^1H . Cette technique, consiste à préparer différents tubes RMN en modifiant la concentration de molécules hôtes dans le milieu tout en gardant la concentration de molécules invitées constante dans chacun des tubes. Cela nous permet

d'obtenir le déplacement chimique (δl) de la molécule invitée dans sa forme libre, c'est-à-dire non complexée, en utilisant un tube de référence en RMN sans ajout de molécule hôte. Par ailleurs, nous pouvons mesurer les déplacements chimiques (δi) des complexes obtenus dans tous les autres tubes, ce qui correspond aux déplacements chimiques de la molécule invitée en présence de la molécule hôte à différentes concentrations. Ces deux paramètres permettent de tracer les différentes courbes de titration en fonction de la méthode choisie (Benesi-Hildebrand, Stock, FHW, etc.). Une même étude peut être faite en gardant cette fois-ci la concentration de la molécule hôte constante tout en modifiant la concentration de la molécule invitée. On peut citer le groupe de Upadhyay qui a utilisé la méthode de Scott par titrage RMN pour déterminer le K_a d'un complexe de β -CD et de Fluconazole (FLZ) donnant un $K_a = 68,7 M^{-1}$. Ils ont pour cela tracé $\frac{[FLZ]}{\Delta\delta} = f([FLZ])$, avec $\Delta\delta = (\delta i - \delta l)$ qui correspond à la différence du déplacement chimique du complexe par rapport au déplacement chimique de la β -CD seul et $[FLZ]$ qui correspond à la concentration de la molécule invitée FLZ (**Figure 18**).¹³¹

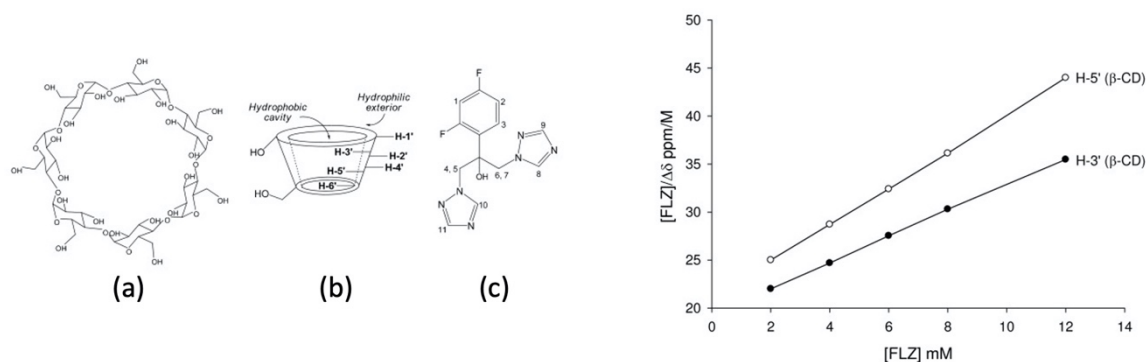


Figure 18. Représentation de la β -CD (a) en 2D et (b) en 3D, et (c) de la Fluconazole (FLZ) (à gauche). Méthode de Scott par titrage RMN pour déterminer le K_a du complexe β -CD/FLZ (à droite). Illustrations tirées de Upadhyay S. K. et al. ; 2009.¹³¹

Également, comme cité précédemment (cf. **Chapitre II-2.2.1.**), un complexe peut être observé par spectroscopie UV-Vis ou par fluorescence. L'intensité du signal qui change après la formation d'un complexe permet, via les équations du **tableau 3**, de déterminer le K_a . Ce changement correspond à un effet hyperchrome ou hypochrome au niveau de la

bande d'absorbance ou d'émission, qui est une augmentation ou une diminution de l'intensité du signal respectivement. Le principe de titrage est le même qu'en RMN. La concentration de la molécule, soit hôte, soit invitée, est gardée constante par rapport à l'autre. Le choix de garder la concentration de la molécule hôte ou de la molécule invitée constante provient de la présence ou non d'une bande d'absorbance dans l'UV-Vis ou d'une bande d'émission en fluorescence. Par exemple, si seule la molécule hôte possède une bande d'absorbance dans l'UV-Vis, l'analyse par titrage se fera donc sur la bande d'absorbance de la molécule hôte. Le groupe de Zhang a réussi de cette façon à déterminer un $K_a = 2,38 \cdot 10^4 M^{-1}$ pour le complexe entre un P[5]A fonctionnalisé avec de la coumarine, notée P5C10, et du parathion méthyl qui est une substance active dans la catégorie des pesticides, notée 3d. Afin de déterminer la constante d'association de ce complexe, la bande d'émission du P5C10 située à 391nm a été observée et l'augmentation progressive de la concentration de 3d dans la solution donne lieu à un effet hypochrome de cette bande, c'est-à-dire une diminution de son intensité (**Figure 19**).¹³² Par l'utilisation de la méthode Benesi-Hildebrand, le graphe $\frac{1}{(I_0-I)} = f\left(\frac{1}{[C]}\right)$ a été tracé, avec I correspondant aux intensités des bandes du complexe à différentes concentrations, I_0 à l'intensité de la bande d'émission de référence (P5C10 seul), et [C] à la concentration de la molécule invitée 3d.

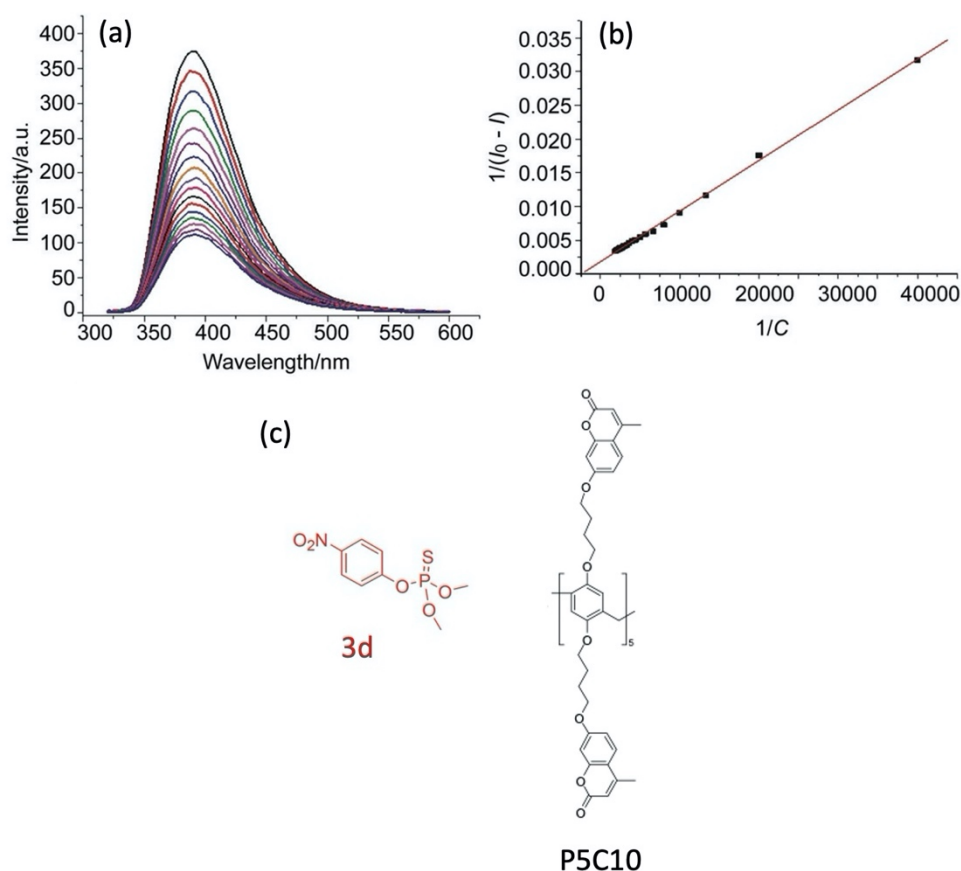


Figure 19. (a) Spectre d'émission du P5C10 avec un ajout progressif de 3d (0, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52 eq, $\lambda_{ex} = 310 \text{ nm}$). (b) Méthode Benesi-Hildebrand par titrage de fluorescence pour déterminer le K_a de complexe P5C10/3d. (c) Représentation de la molécule 3d et du P5C10. Illustrations tirées de Zhang F. et al. ; 2014.¹³²

Même si toutes ces méthodes (Benesi-Hildebrand, Scott, FHW, etc.) nous amènent à la détermination du K_a , le groupe de Srivastava a voulu les comparer afin de déterminer celle qui donne le résultat le plus précis. Pour cela, un système supramoléculaire à base d'acide picrique et d'1,10-phénanthroline a été sélectionné. Avec une technique de titrage UV-Vis, un graphe a été tracé selon chaque méthode, menant à la détermination de K_a ainsi que du coefficient de détermination R^2 qui permet de juger de la qualité d'une régression linéaire.

Un tableau est ressorti de cette étude (**Figure 20**), permettant d'affirmer que la méthode la plus précise reste la méthode Benesi-Hildebrand.¹³⁰

S. No	Plots	Wavelength = 358.5		Wavelength = 378		Wavelength = 400		Wavelength = 420	
		K_a	R^2	K_a	R^2	K_a	R^2	K_a	R^2
1	Benesi-Hildebrand	1906.93	0.9958	1906.93	0.9958	1906.92	0.9958	1906,93	0.9958
2	Inverse B-Hildebrand	2473	0.998	2253	0.9995	2572	0.9964	2216	0.9969
3	Seal-Sil Mukherjee-1	2289	0.8932	2120	0.9400	2343	0.8949	2036	0.8885
4	Seal-Sil Mukherjee-2	2218	0.9170	2079	0.9531	2196	0.9250	1916	0.9175
5	El-Hati	3333.3	0.917	3333.3	0.9170	3333	0.9251	3333.3	0.9175
6	Rose-Drago Ayad	2800	0.9169	2936	0.9531	2853	0.9251	2270	0.9175
7	Scott	1796	0.9170	1961	0.9504	1861	0.9251	1561	0.9175
8	FHW	1827	0.8931	1873	0.9400	1877	0.8008	1607	0.8884
9	Lang	4636	0.9205	4928	0.9546	4733	0.9203	3401	0.9187
10	Scatchard	1827	0.8931	1873	0.9400	1877	0.8008	1607	0.8884

Figure 20. Tableau des résultats obtenus pour le K_a et le R^2 du système acide picrique/1,10-phénanthroline avec les différentes méthodes de détermination existantes. Tableau tiré de Srivastava K. K. et al. ; 2014.¹³⁰

Malheureusement, ce système a des limites. En effet, ce modèle est uniquement valable si la molécule hôte est en très large excès face à l'invité et si la stœchiométrie du complexe est de type 1:1.

Pour une stœchiométrie de type 2:1 ou 1:2, nous ne pouvons plus nous permettre d'utiliser l'équation (1). En réalité nous obtenons :

$$K_1 = \frac{[HG]}{[H].[G]} \text{ et } K_2 = \frac{[H_2G]}{[H].[HG]} \text{ pour un équilibre 2:1} \quad (10)$$

et,

$$K_1 = \frac{[HG]}{[H].[G]} \text{ et } K_2 = \frac{[HG_2]}{[G].[HG]} \text{ pour un équilibre 1:2} \quad (11)$$

ce qui rend le système beaucoup plus complexe. Toutes les équations qui en résultent, pour chaque équilibre, ont été rapportées dans la littérature par Pall Thordarson.¹²⁹

Pour autant, voyant l'émergence de ces complexes à stœchiométrie variable, Pall Thordarson et ces confrères, ont créé un site web, pratique et totalement gratuit permettant de déterminer le K_a ($K_{1:1}$, $K_{1:2}$ et/ou $K_{2:1}$) de nos systèmes. Ce projet, nommée Open Data Fit and Supramolecular, accessible dans le site web, *supramolecular.org*, contient deux outils d'analyses. Un premier outil "Bindsim" permet de simuler des isothermes de liaison, et un second outil "BindFit" permet de déterminer les constantes de liaison à partir d'expériences de titrage RMN, d'UV-Vis et de fluorescence (**Figure 21**). Ce dernier outil sera décrit plus en détail dans la suite de ce chapitre puisqu'il a été utilisé au sein du **chapitres III**.

Afin d'utiliser BindFit, un simple tableur Excel est nécessaire. Il suffit de remplir une première colonne avec la concentration de la molécule hôte [H], une seconde avec la concentration de la molécule invitée [G] et une dernière colonne avec, soit les déplacements chimiques observés en RMN, pour les pics des protons jouant un rôle lors de la complexation, soit les intensités des bandes d'absorption ou d'émission obtenues en UV-Vis ou en fluorescence. Ce tableau Excel est par la suite chargé dans l'outil Bindfit qui fit les données afin d'obtenir à la fois la stœchiométrie du complexe et les constantes d'association associées à ce complexe.

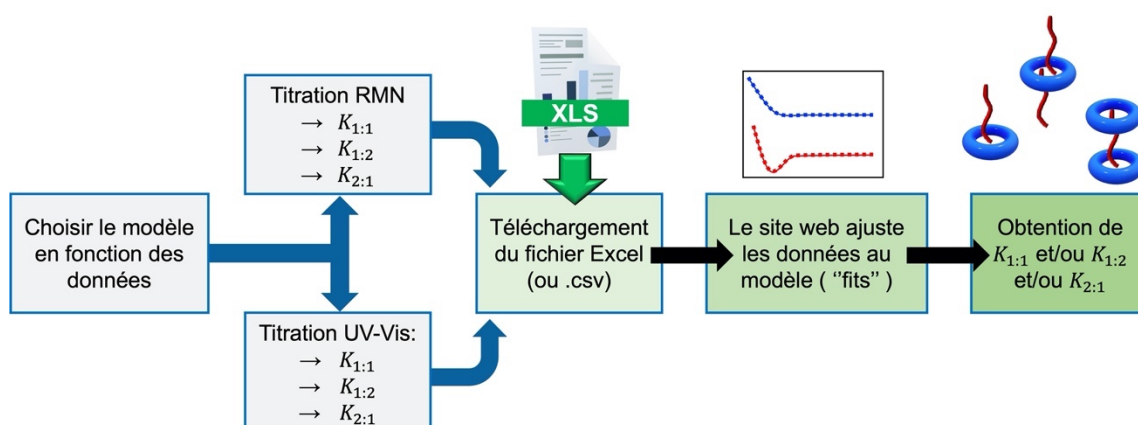


Figure 21. Schéma explicatif de l'outil BindFit créé par Open Data Fit and Supramolecular.

Dans le **chapitre III**, une stœchiométrie 1:1 a par exemple été observé pour le complexe DM-P[5]A/poly(dodecyl méthacrylate) (PDdMA) étudié, donnant un $K_{1:1} = 2,73 \pm 0,19 M^{-1}$, via cette méthode d'analyse (**Annexe I**).

2.2.3. Stœchiométrie du complexe : Méthode Job Plot

La détermination de la stœchiométrie d'un complexe est un paramètre qui permet d'avoir une première approche sur la structure et sur l'arrangement des molécules dans l'environnement spatial. Afin de déterminer ce paramètre, une méthode de variation continue, dite Job Plot sera employée dans la suite de ce rapport. Utilisée pour la première fois dans les travaux de P. Job en 1928,¹³³ il s'agit d'une méthode simple et rapide pour déterminer la stœchiométrie d'un complexe. Cette méthode consiste à préparer une série de solutions contenant l'hôte et l'invité en modifiant la concentration de l'un et de l'autre de manière à échantillonner une gamme complète de rapports molaires. Les paramètres observés expérimentalement sont soit les déplacements chimiques, obtenus en RMN ¹H, soit les intensités des bandes d'absorbances ou d'émissions, obtenus en UV-Vis ou en fluorescence, de l'hôte ou de l'invité qui sont sensibles à la formation du complexe. Afin de pouvoir utiliser cette méthode, il est indispensable que la concentration totale (C_t) (hôte + invité) soit la même pour chaque solution. On aura alors :

$$[H]_0 + [G]_0 = C_t \quad (12)$$

où $[H]_0$ est la concentration totale initiale de la molécule hôte et $[G]_0$ la concentration totale initiale de la molécule invitée.¹³⁴

Dans la méthode Job Plot, un graphe de $(\delta_c - \delta_l) \times C_0$, en fonction de r qui correspond à la fraction molaire est tracé, avec δ_c le déplacement chimique du complexe, δ_l celui de l'espèce libre, C_0 la concentration de l'espèce et avec :

$$r = \frac{[G]_0}{[H]_0 + [G]_0} \quad (13)$$

On peut citer le groupe Upadhyay, qui a utilisé cette méthode, via la RMN ^1H , afin de déterminer une stœchiométrie 1:1 pour le complexe de $\beta\text{-CD/FLZ}$ ou encore le groupe Zhang, via des spectres de fluorescence, donnant également une stœchiométrie 1:1 pour le complexe de P5C10/3d.^{131,132}

Afin de comprendre comment obtenir ces données avec cette méthode, il faut tout d'abord repartir de l'équation de base de la formation d'un complexe, noté HG_m :¹³⁴



avec H les molécules hôtes, G les molécules invitées et m la stœchiométrie du complexe.

La constante d'association de ce complexe s'écrit donc :

$$K_a = \frac{[HG_m]}{[H][G]^m} \quad (15)$$

où $[H]$ est la concentration d'hôtes à l'équilibre, $[G]$ la concentration d'invités à l'équilibre et $[HG_m]$ la concentration du complexe hôte/invité à l'équilibre.

D'après les équations (12), (13) et (14), on peut écrire :

$$\begin{cases} [G]_0 = rC_t \\ [H]_0 = C_t - [G]_0 = C_t(1 - r) \end{cases} \quad (16)$$

En faisant un bilan de concentration de la réaction à l'équilibre on obtient :

	H	+	mG	=	HG_m
t = 0	$[H]_0$		$[G]_0$		
t = eq	$[H]_0 - [HG_m]$		$[G]_0 - m[HG_m]$		$[HG_m]$
	(17)		(18)		

On récupère alors grâce aux équations (15), (16), (17) et (18) :

$$\left\{ \begin{array}{l} [HG_m] = K_a[H][G]^m \\ [HG_m] = [H]_0 - [H] = C_t(1 - r) - [H] \\ [HG_m] = \frac{[G]_0 - [G]}{m} = \frac{rC_t - [G]}{m} \end{array} \right.$$

Lors de la préparation des échantillons, la concentration $[HG_m]$ varie en fonction de r et passe par un maximum lorsque $\frac{d[HG_m]}{dr} = 0$. Par l'utilisation d'équations, décrites en détail par Mozolea,¹³⁴ on obtient finalement :

$$m = \frac{r}{1-r} \quad (19)$$

Ainsi le maximum de concentration en complexe à l'équilibre $[HG_m]$ est obtenu avec :

$$m = \frac{r}{1-r} \Leftrightarrow r = \frac{m}{1+m}$$

Avec l'équation (19), on peut en déduire qu'un graphe possédant un maximum à $r = 0,5$, indique la présence d'une stœchiométrie 1:1 pour le complexe étudié (**Figure 22a**).

En revanche, la courbe n'est plus symétrique lorsque le rapport stœchiométrique est de 1:2, car elle est décalée vers la droite ou la gauche en fonction du partenaire étudié (hôte ou invité) (**Figure 22b et 22c**), montrant un maximum à $r = 0,33$ et $r = 0,66$ respectivement.

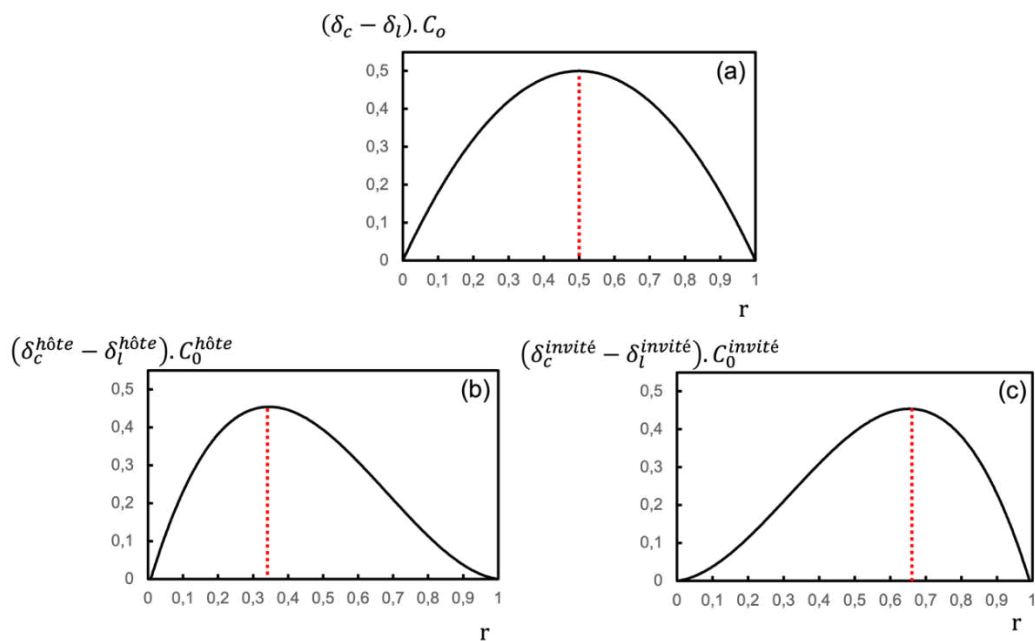


Figure 22. Illustration d'un Job Plot donnant une stœchiométrie 1:1 (a) et de Job Plot donnant une stœchiométrie 1:2 via l'étude sur la molécule hôte (b) et sur la molécule invitée (c). Illustration adaptée de Mozolea D. C. ; 2018.¹³⁴

Dans certain cas, le maximum peut se trouver entre ces différentes données. En effet, dans le **chapitre III**, pour le complexe DM-P[5]A/NBE-Hxl ou encore pour le complexe DM-P[5]A/poly(1- decene) (PD), une étude a été réalisée sur l'hôte, donnant un maximum aux alentours de $r = 0,4$. Cette observation nous montre la présence, ici, d'un mélange de stœchiométrie 1:1 et 1:2 au sein de ces deux solutions complexées.

Un dernier point important à citer sur la méthode Job Plot, est qu'elle permet également d'avoir un premier aperçu de la constante d'association. En effet, si on se réfère à l'équation (15), plus le maximum de concentration en complexe à l'équilibre $[HG_m]$ augmente, plus le K_a augmente (**Figure 23**). Cette étude reste pour autant qualitative et non quantitative. Il s'agit d'une observation visuelle qui permet uniquement de savoir si notre système possède une constante d'association faible ou forte, sans pour autant nous donner sa valeur exacte.

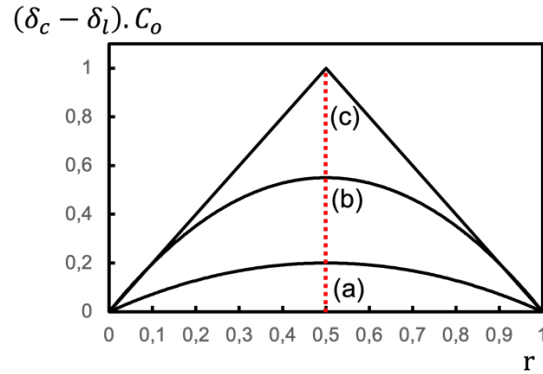


Figure 23. Illustration d'un Job Plot pour une stœchiométrie 1:1, dont l'allure de la courbe dépend de la constante d'association du complexe. (a) Pour une constante d'association faible ($K_a \approx 1$) ; (b) pour une constante d'association moyenne ($K_a \approx 10$) ; (c) pour une constante d'association forte ($K_a \approx 100$). Illustration adaptée de Renny J. S. et al. ; 2013.^{43,133,134}

2.3. Étude rhéologique

2.3.1. Généralités

La rhéologie, inventée en 1929 par E. Bingham, est l'étude du comportement d'écoulement et de déformation des matériaux en réponse à la contrainte qui leur est appliquée.¹³⁵ Il s'agit d'une technique indispensable afin d'étudier les propriétés viscoélastiques des matériaux.

En fonction de la réponse du matériau sous la contrainte, trois comportements peuvent être distingués : visqueux, élastique et viscoélastique (**Figure 24**).

Le comportement visqueux signifie que la viscosité du matériau est indépendante du gradient de vitesse appliqué, le matériau sollicité dissipe ainsi toute l'énergie qu'il reçoit (de la contrainte) sous forme de frictions entre les couches fluides en écoulement; de tels fluides sont dits newtoniens, comme l'eau, les solvants et certaines huiles.

Le comportement élastique traduit la capacité du matériau à emmagasiner la totalité de l'énergie qui lui est transférée par la contrainte, puis à la restituer lorsque la contrainte est supprimée, comme les réseaux d'élastomères par exemple.

Le comportement viscoélastique, qui est le plus fréquemment observé, correspond quant à lui aux matériaux capables de dissiper une partie de l'énergie de la contrainte sous forme visqueuse, et d'emmagasiner dans le même temps l'autre partie pour la restituer à la suppression de cette contrainte. En d'autres termes, leur réponse est la résultante de deux composantes; visqueuse et élastique. Les polymères à l'état fondu sont en général viscoélastiques.¹³⁶

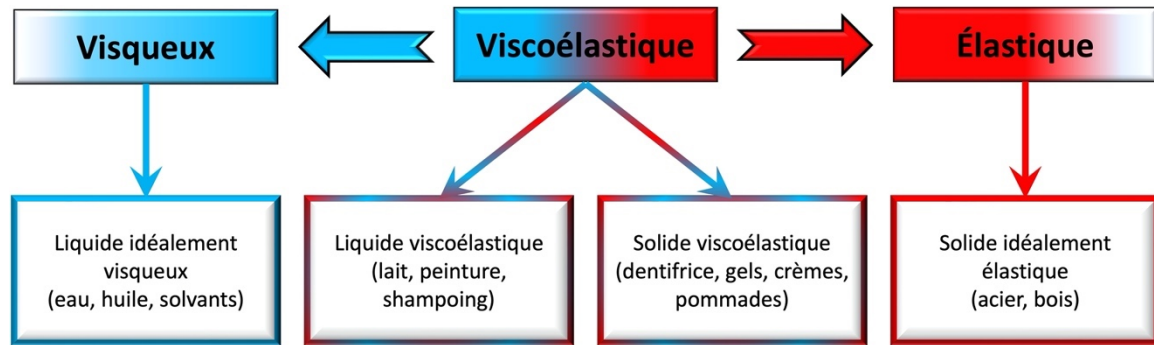


Figure 24. Classification des comportements rencontrés en rhéologie pour les matériaux.

2.3.2. Les systèmes de mesures en rhéologie

Afin de déterminer le comportement rhéologique d'un matériau, différents appareils de mesure existent dont le rhéomètre à cisaillement oscillatoire et le système d'analyse mécanique dynamique (DMA).

Le rhéomètre est un appareil de mesure qui permet d'appliquer une contrainte de cisaillement (τ) sur un échantillon de matériau, et d'obtenir les paramètres caractéristiques de son écoulement (viscosité (η), modules viscoélastiques, etc.). Les rhéomètres rotatifs sont les plus utilisés. Il en existe de 4 sortes, les types Couette, Searle, plan-plan et cône-plan (**Figure 25**). Chacun d'entre eux est composé d'un rotor (partie en mouvement) et d'un stator (partie fixe), entre lesquels le matériau (liquide, liquide visqueux ou solide visqueux) est placé. Par l'application d'une sollicitation sinusoïdale, appelé essai

dynamique ou encore mode oscillation, les grandeurs viscoélastiques du matériau, tels que la viscosité complexe (η^*) comparable à la viscosité en rotation, le module de stockage en cisaillement (G'), le module de perte par cisaillement (G'') et le facteur d'amortissement/perte ($\tan\delta$) peuvent être obtenus.^{135,137}

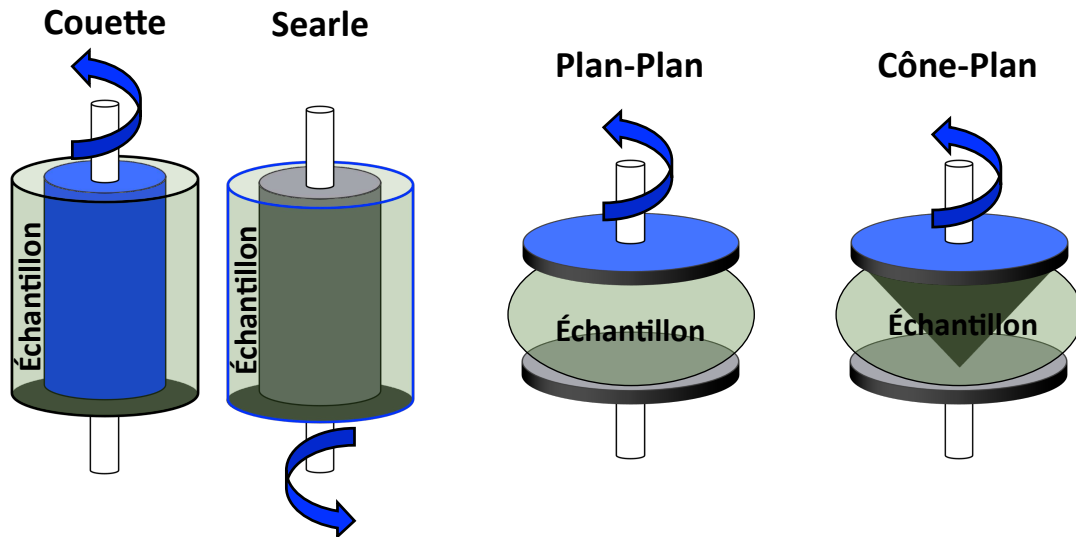


Figure 25. Représentation des différentes géométries utilisées dans un rhéomètre rotatif.

Le choix du type de géométrie dépend de la nature du matériau étudié et de ses caractéristiques particulières. Par exemple, les cylindres concentriques de type Couette ou Searle, sont principalement utilisés pour les échantillons fluides capables de s'écouler et de remplir l'espace lors du chargement, sans présence d'air emprisonné. Quant au système cône-plan, il est préférable de l'utiliser pour les échantillons fluides tels que les dispersions avec une taille de particule limitée ($\leq 5\mu m$). Enfin, en ce qui concerne le système plan-plan (plateau parallèle), il est particulièrement adapté aux liquides, aux gels, aux solides mous et aux polymères fondus.¹³⁷ Ce dernier système est donc un bon candidat pour l'étude des solutions à base de Poly(1-décène) (PD) et de DiméthylPillar[5]arène (DM-P[5]A), qui sont tous les deux des liquides visqueux. La géométrie plan-plan sera donc utilisée dans le cadre de ce travail (**chapitre III**).

Les systèmes d'analyse mécanique dynamique (DMA) sont quant à eux adaptés aux matériaux plus rigides, capables de subir des déformations mais ne pouvant pas s'écouler. C'est pourquoi nous aurons recours à la DMA dans le **chapitre III et IV** pour la caractérisation respectivement de matériaux rigides à base de PNBE et de PVDMA.

Différents modes de sollicitation sont possibles lors d'une mesure en DMA. Les modes de cisaillement et de torsion (**Figure 26**), permettent d'obtenir entre autres, le module de Coulomb (G), aussi appelé module de cisaillement, module de glissement ou encore module de rigidité. Les modes de tension, traction/compression ou flexion 3 points (**Figure 26**), permettent quant à eux d'obtenir le module d'Young (E) également appelé module élastique ou module de traction. En d'autres termes, les premiers modes étudient la résistance du matériau au cisaillement en fonction d'une déformation transversale tandis que les seconds étudient la résistance du matériau à la traction, ou à la compression, en fonction d'une déformation longitudinale. Dans un matériau isotrope, les deux paramètres (G et E) peuvent être mis en relation par le coefficient de poisson (ν) du matériau :¹³⁷

$$E = 2(1 + \nu).G \quad (20)$$

En général, le coefficient de Poisson des matériaux polymères est compris entre 0,3 et 0,5, avec une valeur de 0,5 pour un élastomère.

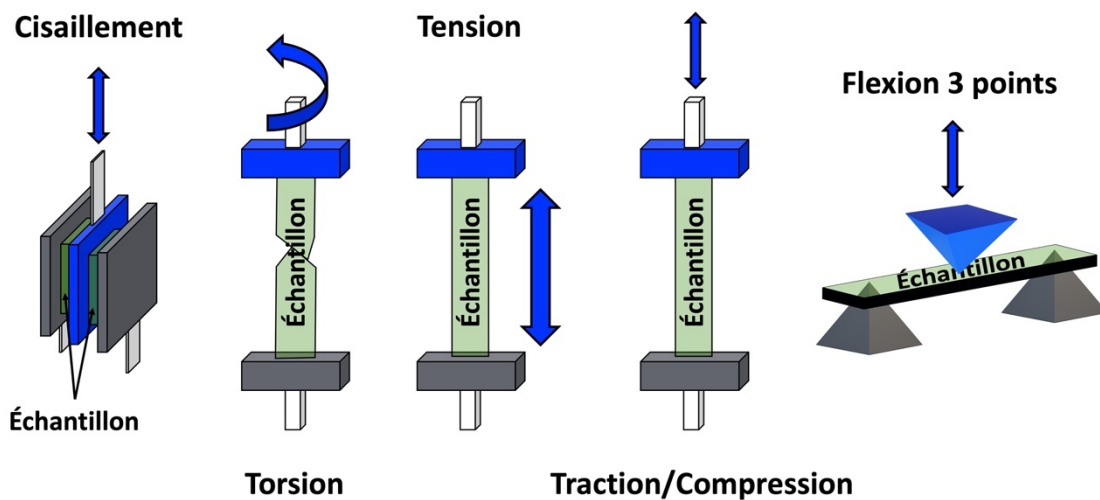


Figure 26. Représentation des modes de configuration rencontrés en DMA.

2.3.3. Paramètres rhéologiques

Dans cette partie se trouve une explication des différents paramètres rhéologiques pouvant être obtenu en mode cisaillement (**Figure 27**). Les paramètres obtenus en mode tension, traction/compression ou flexion 3 points ne seront pas détaillés, n'étant pas utilisé dans les prochains chapitres.

Lorsque l'on applique une contrainte à un matériau, plusieurs paramètres entrent en jeu tels que la contrainte de cisaillement (τ), le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$), la déformation (γ), la viscosité (η) et le module de cisaillement (G) par exemple (**Figure 27**).

La contrainte de cisaillement (τ), ayant pour unité le N/m² ou Pa, correspond à la force appliquée divisée par la surface de l'échantillon :¹³⁸

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{\text{Force de cisaillement}}{\text{Zone de cisaillement (surface)}} \quad (21)$$

Le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$), d'unité s⁻¹, représente la vitesse (vitesse) divisée par l'épaisseur de l'échantillon (gap) :

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} = \frac{\text{vitesse}}{\text{gap}} \quad (22)$$

et la déformation (γ) correspond au déplacement divisé par l'épaisseur (gap) :

$$\gamma = \frac{V}{h} = \frac{\text{déplacement}}{\text{gap}} \text{ (sans dimension)} \quad (23)$$

Ces paramètres contribuent à déterminer la viscosité (η) et le module de cisaillement (G) d'un matériau.

La viscosité (η), d'unité le Pa.s, est notée:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\text{contrainte de cisaillement}}{\text{taux de cisaillement}} \quad (24)$$

La viscosité est couramment utilisée pour décrire les liquides et les liquides viscoélastiques. Elle est mesurée en Pascal-seconde (Pa.s) ou en centiPoise (cP). La viscosité dépend de plusieurs paramètres tels que la contrainte de cisaillement, le taux de cisaillement et la température.¹³⁹

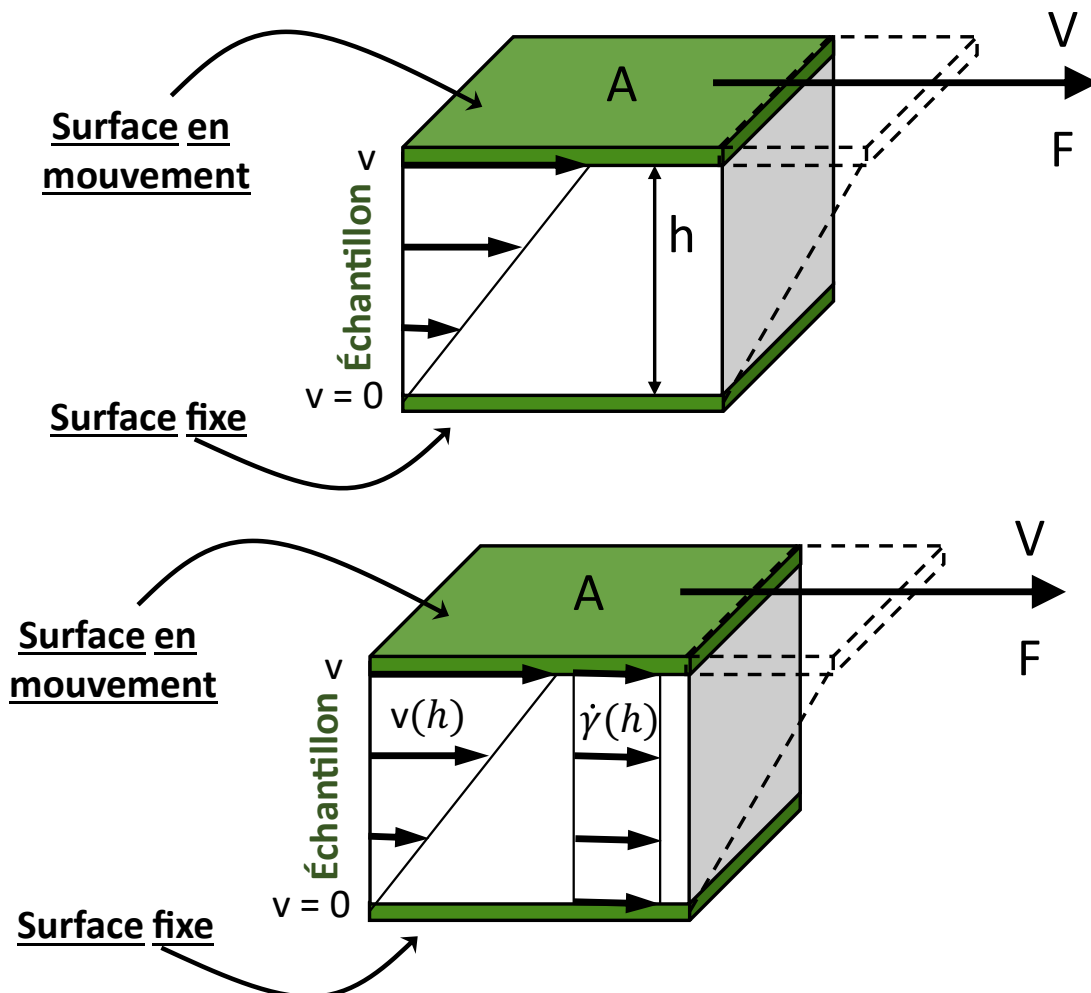


Figure 27. Schéma d'un matériau sous contrainte montrant les paramètres mis en jeu.

Le module de cisaillement (G), d'unité le Pa, est noté :

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\text{contrainte de cisaillement}}{\text{déformation}} \quad (25)$$

Le module est généralement utilisé pour décrire les solides et les solides viscoélastiques.

Ce module dynamique peut être exprimé sous forme complexe selon :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau^*}{\gamma^*} \quad (26)$$

dont les composantes réelle et imaginaire sont respectivement G' et G'' et dont τ^* et γ^* sont respectivement la contrainte et la déformation complexe en cisaillement.¹⁴⁰

On obtient alors, le module de stockage en cisaillement (Shear modulus) (G'), qui correspond à l'énergie conservée et totalement restituée par le matériau:

$$G' = G \cos(\delta) \quad (27)$$

et le module de perte par cisaillement (Loss modulus) (G''), qui correspond à l'énergie dissipée (sous forme de chaleur):

$$G'' = G \sin(\delta) \quad (28)$$

avec δ qui correspond à l'angle de phase ($\delta = \arctan(G''/G')$), c'est-à-dire le déphasage entre la force et le déplacement, qui permet de déterminer le facteur de perte $\tan\delta$, avec :

$$\tan\delta = G''/G' \quad (29)$$

Le facteur de perte mesure la capacité du matériau à dissiper l'énergie mécanique en chaleur. Il est donc conjointement lié à la température de transition vitreuse (T_g). Si ce

facteur est faible, le matériau étudié aura alors un comportement viscoélastique contre un comportement plutôt visqueux pour des valeurs au-delà de l'unité. ¹⁴¹

La viscosité et le module de cisaillement étant directement liés au comportement du matériau, il est alors possible connaissant ces deux paramètres de déterminer si l'échantillon est classé comme étant visqueux, liquide viscoélastique avec comportement rhéoépaississant ou rhéofluidifiant, solide viscoélastique ou encore élastique comme le montre la **figure 28**. ¹⁴²

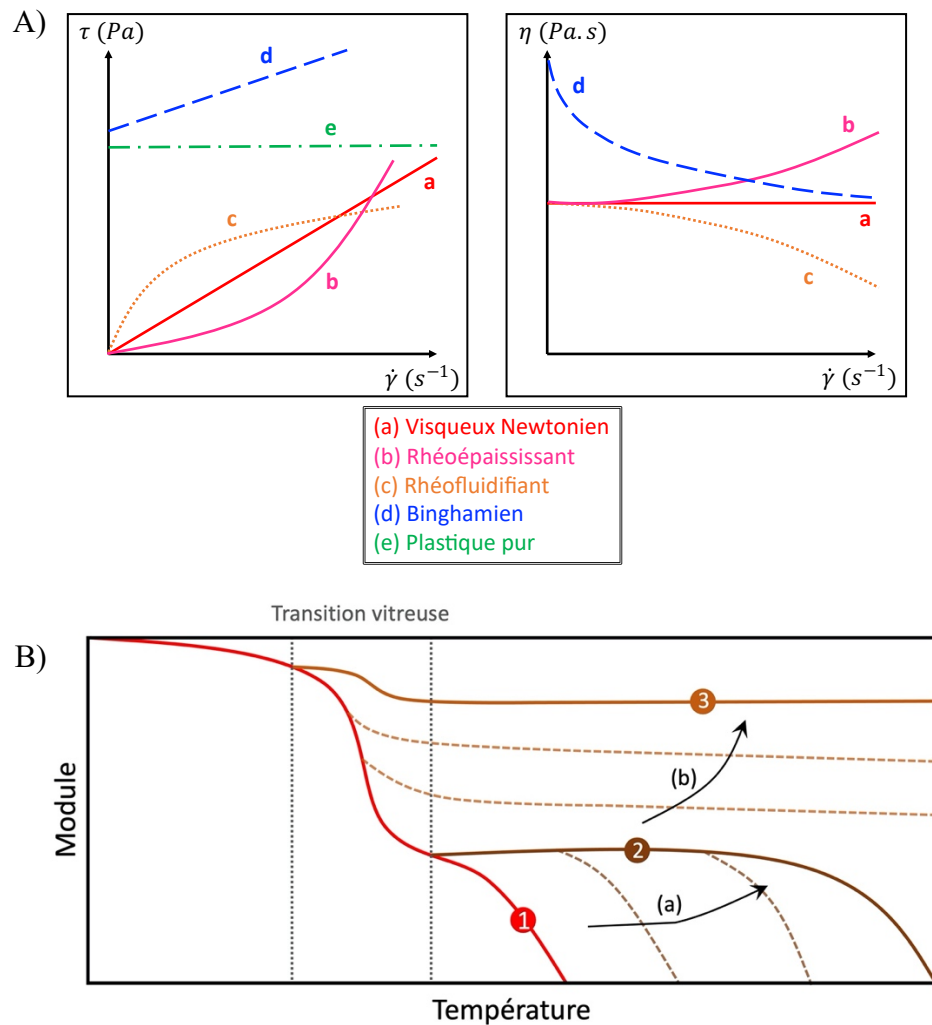


Figure 28. (A) Courbes de la contrainte de cisaillement (gauche) et de la viscosité (droite) en fonction du taux de cisaillement, pour les différents comportements rhéologiques d'un matériau. (B) Évolution du module en fonction de la température pour différents types de

polymères : visqueux (1), viscoélastique (2) et élastique (3). Le plateau caoutchoutique (a) s'étend avec l'augmentation de la masse molaire ou de la cristallinité du polymère, tandis que l'augmentation du module après la Tg (b) est provoquée par l'augmentation du taux de réticulation. Illustration B) tirée de Chassaing A. et al. ; 2020.¹⁴³

En comportement visqueux, l'énergie de l'échantillon analysé est dissipée, il s'agit d'un processus irréversible qui dépend du taux de cisaillement. Cet échantillon se comporte alors comme un liquide : loi de Newton. En comportement élastique, à l'inverse, l'énergie est stockée, il est question d'un processus réversible qui est dépendant de la déformation et indépendant du taux de cisaillement. L'échantillon se comporte cette fois-ci comme un ressort : Loi de Hook.

Enfin, pour le comportement viscoélastique, les matériaux présentent à la fois les propriétés visqueuses et élastiques.

Le phénomène de rhéofluidification s'opère pour des polymères qui possèdent des chaînes linéaires, c'est-à-dire plus globalement des thermoplastiques. On peut également retrouver ce phénomène dans les émulsions ou les suspensions colloïdales. De ce fait, lorsqu'un effet de cisaillement important est apporté sur le matériau, les chaînes enchevêtrées se désenchevêtrent progressivement jusqu'à l'obtention de chaînes étirées. Le système est alors moins résistant à l'écoulement ce qui provoque la diminution de la viscosité (**Figure 29**).

À l'inverse, dans un phénomène de rhéoépaississement, les chaînes de polymère accroissent leur enchevêtrement après sollicitation. Cela n'est observable que pour des chaînes pouvant former des interactions spécifiques entre elles (de type liaisons physiques). Dans ce cas, le polymère s'oppose à l'écoulement, ce qui crée de la viscosité (**Figure 29**).^{137,144}

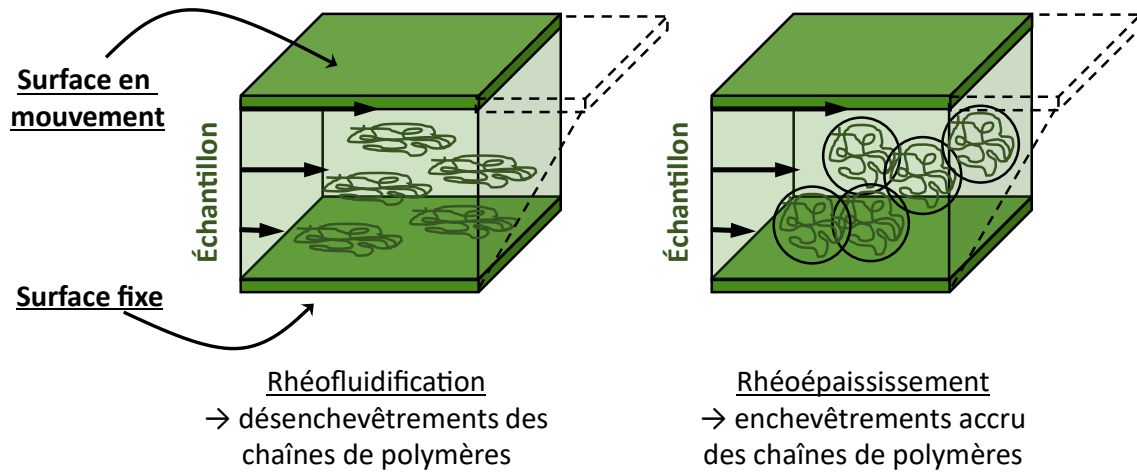


Figure 29. Schéma d'un matériau sous contrainte présentant le comportement des chaînes de polymères lors d'une rhéofluidification (gauche) ou d'un rhéoépaississement (droite).

2.4. Conclusion

Globalement, les concepts théoriques présentés au travers de ce chapitre méthodologie permettent de comprendre l'argumentaire et les résultats retrouvés aux chapitres III et IV.

CHAPITRE III – RÉTICULATION SUPRAMOLÉCULAIRE DE POLYMÈRES HYDROCARBONÉS POUR LA FORMATION DE MATÉRIAUX PERFORMANTS ET RECYCLABLES

Dans ce chapitre, nous présenterons le premier article « Supramolecular crosslinking of hydrocarbon polymers for the formation of high performance and recyclable materials » soumis dans le journal « Macromolecules », un journal de « American Chemical Society » concernant la formation de matériaux supramoléculaires à partir de Pillar[5]arène (P[5]A) et de polymères hydrocarbonés. Afin de mieux aborder cet article, différentes notions vont être introduites et un bref état de l’art ciblé sera proposé.

3.1. Notes préliminaires

Les polymères thermodurcissables restent de nos jours indispensables dans de nombreux domaines comme dans le domaine de l’alimentaire, du loisir ou du transport par exemple, mais deviennent de plus en plus décriés par leur incapacité à être recyclés. De leur côté, les polymères hydrocarbonés étant difficilement réticulables par voie chimique, leur valorisation en tant que thermodurcissables n’est pas envisageable. L’utilisation de réticulations réversibles semble être donc une bonne approche afin de régler ces deux problèmes.

3.1.1. Les polymères thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables sont obtenus à partir de la réaction d’un mélange de monomères (ou d’un prépolymère) et d’un agent réticulant (durcisseur). La réaction de

réticulation provoque la formation de liaisons covalentes qui figent irrévérablement les chaînes de polymère.¹⁴⁵ Le réseau ainsi formé est tridimensionnel : en fait un polymère thermodurcissable est constitué d'une seule et unique molécule qui possède une masse molaire infinie (ou quasi-infinie).¹⁴⁶ Les polymères thermodurcissables possèdent en général d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et d'adhésion. Cela est en partie dû à la présence de réticulations chimiques dans le matériau qui possèdent une énergie de cohésion beaucoup plus élevée que les réticulations physiques présentes dans les thermoplastiques. Comme polymère thermodurcissable, nous pouvons citer les phénoplastes, les aminoplastes, les polyuréthanes, les polymères époxy ou encore les polymères époxy à base de norbornènes (NBE).¹⁴⁷⁻¹⁵⁰

3.1.2. Les polymères époxy à base de NBE

Il y a une dizaine d'année, l'équipe Claverie a développé des polymères époxy dans lesquels le Bisphénol A (BPA), qui est controversé de par ces effets nocifs pour la santé et l'environnement, a été remplacé par du NBE. Cette étude a permis de mettre au point des polymères époxy à base de NBE qui offre des propriétés supérieures aux polymères à base de DGEBA (**Figure 30**).^{88,151} En particulier, ces polymères peuvent être partiellement biosourcés (jusqu'à 70% en masse) et posséder des propriétés thermomécaniques exceptionnelles ($T_g \geq 350^\circ\text{C}$) grâce à la structure du NBE.

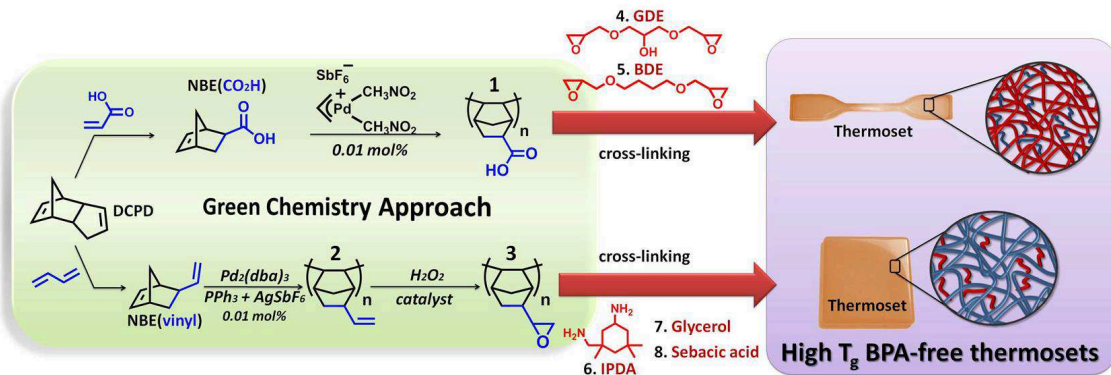


Figure 30. Recherches effectuées au sein du laboratoire Claverie sur la formation de polymères époxy sans BPA. Illustration tirée de Commarieu et al. ; 2016.^{88,89}

De par ces résultats, le NBE a attiré notre attention en tant que bon candidat à l'élaboration de thermodurcissables à base de polymères hydrocarbonés.

A) Le NBE

Le norbornène, noté NBE, est un hydrocarbure bi-cyclique qui possède un pont méthylène entre ses carbones C3 et C6 (**Figure 31**).

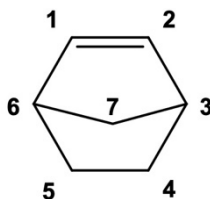


Figure 31. Représentation topologique du norbornène (NBE).

Le NBE et ses dérivés sont facilement synthétisables via une réaction de Diels-Alder, obtenue en une seule étape et sans solvant, entre le cyclopentadiène (CPD) (issu du dicyclopentadiène (DCPD)) et un diénophile.⁸⁹ Le DCPD est certes pétro-sourcé, mais fait partie des fractions de distillation intermédiaires peu valorisées en industrie pétrolière, ce qui classe le NBE comme composé pétro-sourcé très commun mais également peu coûteux. Le NBE est donc un excellent produit de valorisation des rejets de l'industrie chimique. Il est assimilé à un produit dit "vert" car il répond à plusieurs des 12 principes fondateurs de la chimie verte (économie d'atomes et d'étapes, réduction de solvants, polluants, limitation des dépenses énergétiques, utilisation de ressources renouvelables, ou encore utilisation de procédés catalytiques lors de la synthèse et de la polymérisation de celui-ci).¹⁵²

B) Mode de polymérisation des NBE

Les norbornènes sont des monomères facilement polymérisables en polynorbornène, noté PNBE selon quatre modes de polymérisation : par ouverture de cycle par métathèse (ROMP),^{153–155} par polymérisation cationique ou radicalaire,^{156–158} ou par polymérisation vinylique.¹⁵⁹ Ces quatre modes de polymérisation donnent toutes naissance à des polymères linéaires qui peuvent néanmoins se différencier par la nature des enchainements des monomères au sein de la chaîne principale, comme décrit dans la **figure 32**, et par conséquent par leurs propriétés physico-chimiques.

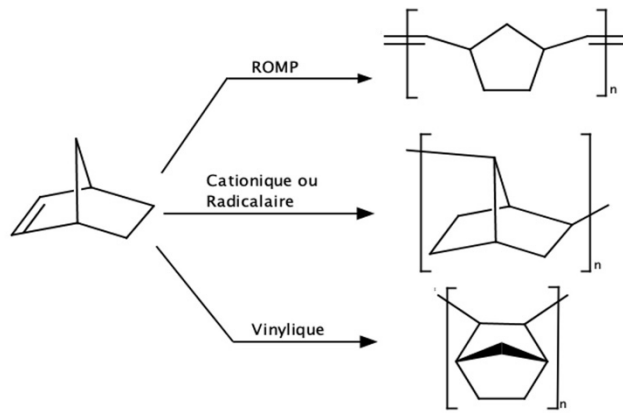


Figure 32. Représentation des différentes structures obtenues selon quatre voies de polymérisation du NBE. Illustration adaptée de Commarieu B. ; 2015.^{89,160}

Par exemple, le PNBE obtenu par ROMP possède une T_g d'environ 30°C , donnant un matériau plutôt flexible et malléable. En revanche, le PNBE obtenu par polymérisation vinylique possède une T_g de plus de 250°C , dû à la rigidité des chaînes engendrée par les squelettes bicycliques toujours présents. Un matériau formé à l'aide de ce type de PNBE sera plutôt dur et cassant.¹⁶¹

Ainsi, en partant de la même unité monomère il est possible de choisir le type de polymérisation adéquate, en fonction des propriétés recherchées, de l'utilisation et de l'application voulues pour ce polymère. Pour ces très bonnes propriétés thermomécaniques

ouvrant la voie à l'élaboration de matériaux thermodurcissables hautes performance, la polymérisation vinylique sera alors privilégiée pour la suite de l'étude.

C) Polymérisation vinylique/catalytique du NBE

La polymérisation vinylique du NBE (appelée également polymérisation de coordination, polymérisation par insertion, polymérisation par addition ou encore polymérisation catalytique) est réalisée via l'enchaînement de l'unité NBE par ses carbones C1 et C2 (porteurs de la double liaison). Ce type de polymérisation permet d'obtenir un polymère linéaire dont les chaînes sont saturées et très peu flexibles.

C'est en 1966, que le NBE ainsi que des NBEs fonctionnalisés en position 4 ou 5 furent polymérisés pour la première fois par Schultz en utilisant un catalyseur à base de palladium.¹⁵⁹ Il existe un grand nombre de catalyseurs tous à base de Pd, Ni, Co, Ti, Zr et Cu.¹⁶²⁻¹⁶⁵ Des co-catalyseurs peuvent également être employés afin d'activer le catalyseur et de former une espèce active cationique et un anion faiblement coordonnant tel que SbF_6^- , BF_4^- , PF_6^- , l'anion dérivé du MAO, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$.^{160,161,166}

La **figure 33** présentée ci-dessous permet de visualiser les différentes étapes de la polymérisation du NBE par insertion avec un métal de transition.

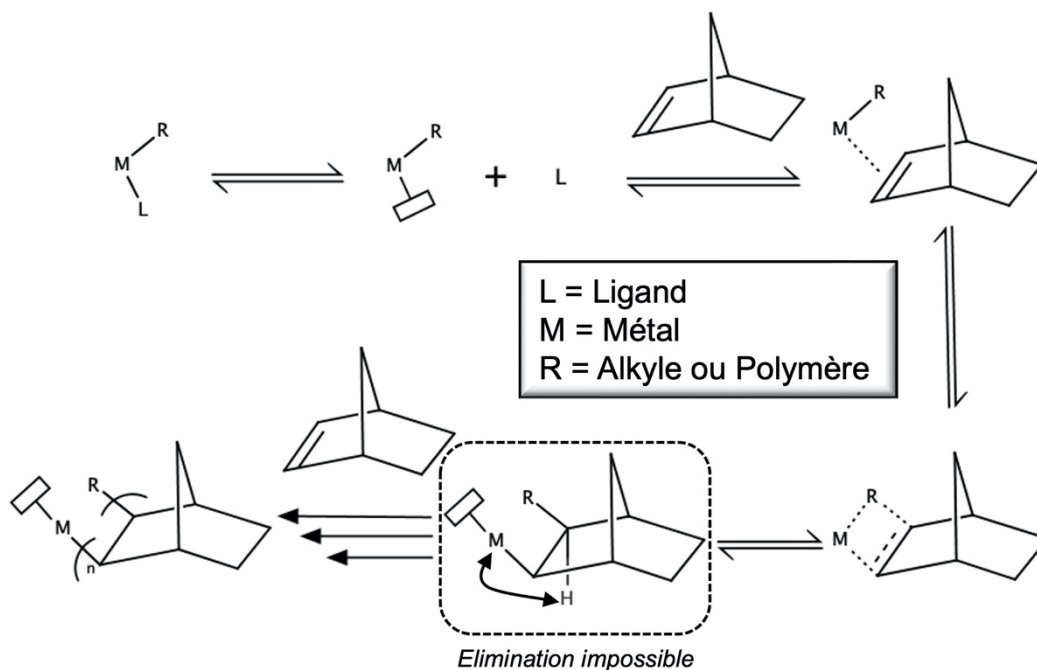


Figure 33. Mécanisme de polymérisation par insertion du NBE catalysée par un complexe de métal de transition. Illustration adaptée de Commarieu B. ; 2015.⁸⁹

D) Propriétés et applications du PNBE vinylique

Le PNBE formé par la polymérisation vinylique permet d'obtenir un polymère ayant d'excellentes propriétés mécaniques (T_g élevée), une faible biréfringence, une faible constante diélectrique ainsi qu'une bonne résistance chimique, ce qui coïncide avec les propriétés recherchées dans le domaine de l'électronique, de l'optique et du transport.^{89,167,168}

AVATREL^{®88,163,169,170} est une gamme commerciale de PNBE développée par BPGoodrich. En particulier, cette gamme offre des polymères photosensibles utilisés dans l'industrie microélectronique. Une autre société, POLYNOVATEC, utilise les bonnes propriétés du PNBE en développant actuellement de nouveaux produits (dispersants très hautes températures, fibres ultra-haute température, etc.) à base de ce polymère (**Figure 34**).¹⁷¹

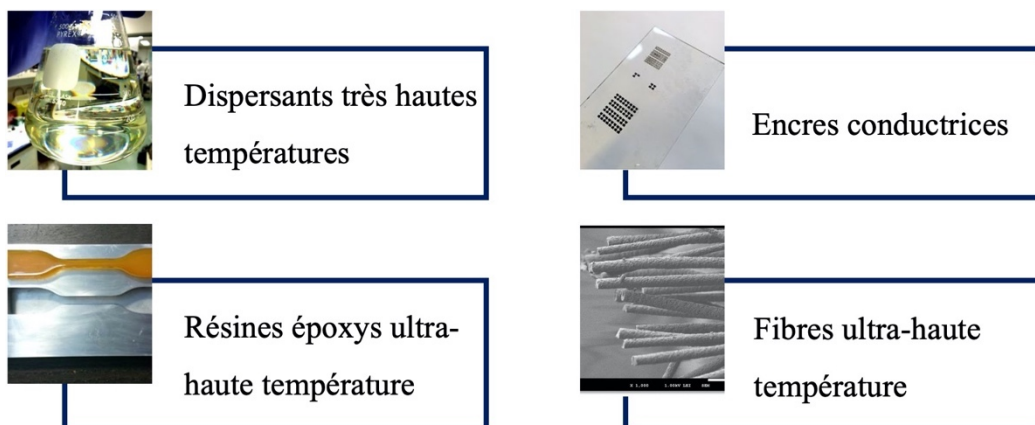


Figure 34. Produits à base de PNBE développés par la société POLYNOVATEC.¹⁷¹

En revanche l’allongement à la rupture du PNBE et de ses dérivés ne dépasse pas les 1%. Ces polymères sont donc assez fragiles, et se rompent facilement après une faible sollicitation.⁸⁹ Cette fragilité est due à la très haute T_g du polymère : lorsqu’on étire un échantillon, les chaînes ne peuvent s’allonger pour répondre à l’étirement, et la rupture se produit plutôt que la déformation plastique. C’est un des points faibles des polymères époxy à base de PNBE fabriqué par l’équipe Claverie cité précédemment. Le moyen de pallier cet inconvénient, serait potentiellement de faire intervenir la chimie supramoléculaire pour modifier le réseau du thermodurcissable par des réticulations physiques afin d’augmenter l’allongement à la rupture, tout en conservant une haute T_g . En effet, dans la littérature plusieurs études révèlent que l’ajout de réticulations de type hôte/invitée dans un système (hydrogel, caoutchouc, ...) contribue de manière significative aux propriétés de conservation (G') et de dissipation d’énergie (G''). La ductilité et la réversibilité sont significativement améliorées.^{17,172}

L’ajout de réticulations réversibles au sein de thermodurcissables à base de NBE permettrait à la fois de résoudre le problème de fragilité rencontré sur le NBE mais aussi de résoudre le problème de recyclage que rencontrent les thermodurcissables actuellement.

3.1.3. Les matériaux réticulés physiquement

Dans la littérature, il existe différentes architectures afin de créer des matériaux réticulés physiquement (**Figure 35**). Parmi elles, les rotaxanes (**Figure 35a**) à base de cyclodextrine (CD), de cucurbit[n]urile (CB[n]), ou encore d'éther de couronne sont très décrits,¹⁷³⁻¹⁸¹ mais la présence de stoppers diminue la dynamique de complexation/décomplexation et ne sont donc pas envisageables pour former des matériaux recyclables. Il en est de même pour les caténanes (**Figure 35b**) où les macrocycles enchevêtrés ne peuvent se dissocier sans la rupture de liaisons covalentes.¹⁸² En revanche, les liaisons faibles formées dans des systèmes (poly)pseudo-rotaxanes (**Figure 35c**) ou lorsque les groupes pendants de polymères sont complexés (**Figure 35d**) semblent être des approches plus en adéquation avec la formation de réticulations dynamiques.

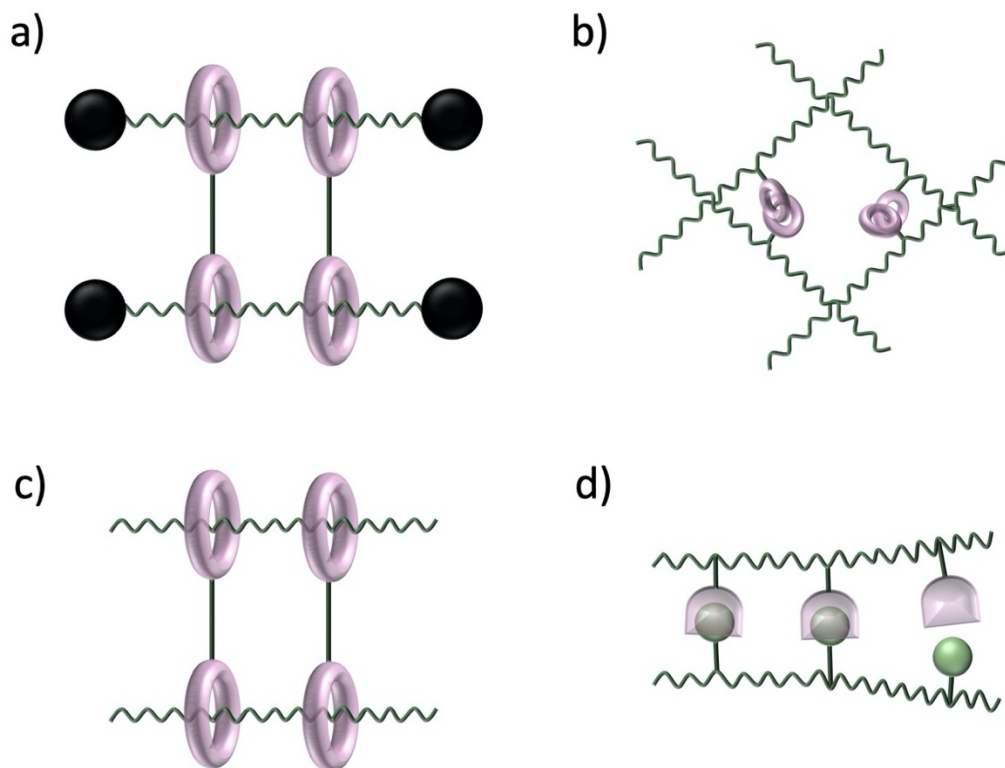


Figure 35. Représentation schématique des différentes architectures possibles pour la formation de réticulations physiques. a) Les (poly)rotaxanes, b) les caténanes, c) les (poly)pseudo-rotaxanes et d) les complexes en groupe pendent. Illustrations adaptées de Sinawang G. et al. ; 2020.^{174,177,182,183}

A) Les (poly)pseudo-rotaxanes

Les (poly)pseudo-rotaxanes ont fait l'objet d'une attention particulière au cours de la dernière décennie. Contrairement aux rotaxanes, les pseudo-rotaxanes sont des complexes formés et stabilisés sans l'aide de « bouchons », ce qui laisse au complexe supramoléculaire la possibilité de se décomplexer et de garder ses propriétés de réversibilité. Les auto-assemblages de (poly)pseudo-rotaxanes présents dans la littérature sont formés principalement par une chaîne, qui peut être un polymère, complexé par un ou plusieurs récepteurs supramoléculaires tels que la CD, le CB[n] ou le P[5]A par exemple.¹⁸⁴⁻¹⁸⁷

En revanche, il est important de noter que ces exemples d'auto-assemblages de (poly)pseudo-rotaxanes sont axés uniquement sur la formation de gels, hydrogels ou films supramoléculaires et non de thermodurcissables.

Harada et al. ont été les premiers à faire état de polypseudorotaxanes.^{175,188} Les systèmes décrits étaient basés sur l' α -CD et du poly(éthylène glycol) (PEG) à masses molaires variables ($\overline{M}_w = 2.10^3 \rightarrow 9.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$). La formation de ces complexes insolubles a conduit à la création de zones cristallines, appelées « cristallites », qui ont entraîné la gélification du système.^{189,190} Depuis lors, de nombreux exemples ont été rapportés,¹⁹¹⁻¹⁹⁴ principalement basés sur l' α -CD associée à des homopolymères ou des copolymères de PEG. Ces études ont conduit à l'utilisation des (poly)pseudo-rotaxane à base d' α -CD dans des applications telles que les systèmes de libération de médicaments, l'ingénierie tissulaire ou encore les catalyseurs.^{184,195,196}

Également, d'autres groupes de recherches ont étudié les (poly)pseudo-rotaxanes dans l'optique de fournir un nouveau moyen simple de fabriquer des matériaux polymères supramoléculaires. Hu et al. ont dans ce but conçu un nouveau réseau supramoléculaire de (poly)pseudo-rotaxane à base de P[5]A.¹⁸⁷

Un polymère linéaire supramoléculaire ((poly)pseudo-rotaxanes) a été formé par une combinaison de deux interactions non covalentes distinctes. Des liaisons hydrogènes ont permis de lier entre eux les monomères difonctionnels de P[5]A (**Figure 36 vert – H1**) et

la formation de complexes hôte/invité entre les P[5]A et un dérivé de bisparaquat (**Figure 36 violet – D1**) ont permis de former un réseau tridimensionnel de (poly)pseudo-rotaxanes.

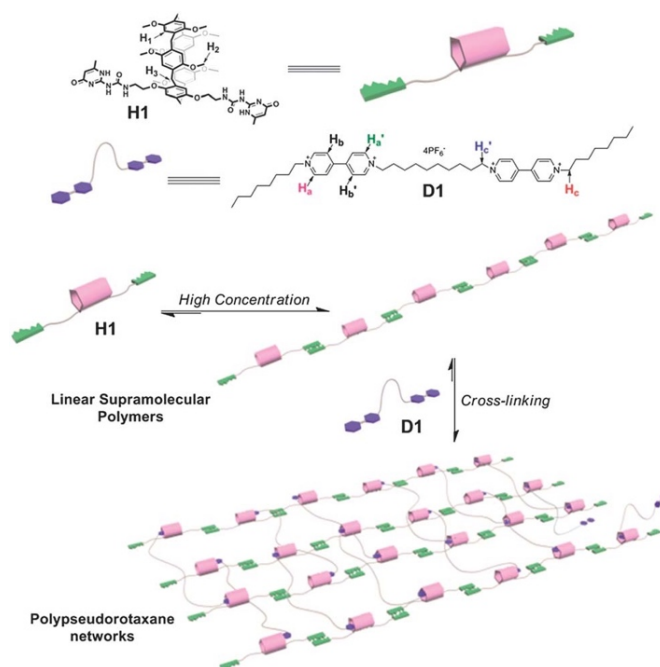


Figure 36. Représentation schématique du réseau supramoléculaire à base de P[5]A proposé par Hu et al. ; Illustration tirée de Hu X. Y. et al. ; 2013.¹⁸⁷

L'ajout de ce polymère supramoléculaire au PEG-2000 a permis de former un film translucide, ce qui n'était pas possible avec du PEG-2000 seul. En revanche, en raison de sa fragilité, les propriétés mécaniques de ce film n'ont pu être étudiées.

L'avancé des recherches sur les (poly)pseudo-rotaxane est nécessaire pour former de nouveaux matériaux supramoléculaires aux propriétés spécifiques. Cependant, contrôler le nombre de complexes dans ces réseaux et donc la densité de réticulation reste encore fastidieux. L'utilisation de complexes en groupe pendant reste donc la meilleure option pour notre étude.

B) Les complexes en groupe pendent

Actuellement, la voie la plus facile pour la formation de réticulations physiques reste la formation de complexes utilisant les groupes pendants des polymères. Dans la littérature, différentes possibilités ont été proposées comme l'utilisation de deux polymères possédant comme groupes pendants des entités antagonistes pouvant jouer le rôle d'hôtes et d'invités capables de se complexer entre elles (**Figure 37a**). Également, la simple utilisation de macrocycles en tant qu'agent de réticulations de polymères invités a été décrite (**Figure 37b**) ainsi que l'architecture inverse où un invité divalent est complexé par deux macrocycles portés par deux chaînes polymères (**Figure 37c**).

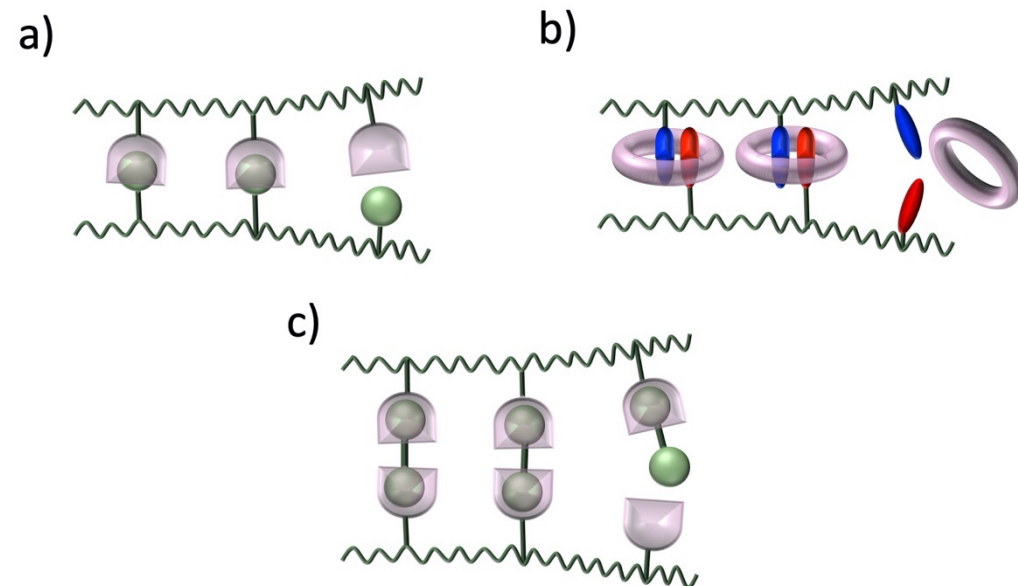


Figure 37. Représentation schématique des différentes architectures possibles de complexes en groupe pendent. a) La complexation de polymères, b) les macrocycles et c) les invités divalents en tant qu'agent de réticulation. Illustration adaptée de Sinawang G. et al. ; 2020. ¹⁸³

a) Complexation de polymères

De nombreux exemples ont été rapportés dans la littérature faisant intervenir la complexation de polymères (**Figure 37a**). Parmi ceux-ci, on peut citer le groupe de Harada qui a travaillé majoritairement sur les complexes à base de cyclodextrine (CD) en raison de la capacité de la CD à se complexer avec une grande variété de molécules invitées et par sa quasi-absence de toxicité. Dans ses premières études, ce groupe a formé un complexe à base de β -CD et d'adamantane (**Figure 38**).¹⁹⁷ Ce complexe a ensuite été copolymérisé à l'aide d'acrylamide, de peroxydisulfate d'ammonium (APS) utilisé comme amorceur et de N,N,N',N'-tetraméthyléthane-1,2-diamine (TEMED) utilisé comme co-catalyseur dans la réaction. Un gel réticulé par le complexe d'inclusion est obtenu, donnant des propriétés autocicatrisantes au matériau. Également, ce même groupe a continué ces recherches en fonctionnalisant cette fois-ci le complexe de β -CD et d'adamantane à d'autres polymères hydrophobes tels que le poly(N,N-diméthylacrylamide), le poly(hydroxyméthylacrylamide) et le poly(hydroxyéthylacrylate).¹⁹⁸ Dans ce travail, les auteurs ont montré au travers d'études rhéologiques et de tests visuels d'étirement et de compression que le gel formé par moulage classique est à la fois transparent, flexible, résistant et auto-cicatrisant. L'auto-cicatrisation s'opère efficacement à température ambiante après 24h sous condition humide. Ce phénomène permet de prolonger la durée de vie des polymères. De telles propriétés permettent l'utilisation de ces gels comme revêtement réparateur de rayure pour le domaine automobile sur les carrosseries de véhicules, les boîtiers extérieurs ou pour les appareils électroniques par exemple. Une technique de broyage à billes, en remplacement de la technique de moulage classique, a permis de préparer avec succès des matériaux supramoléculaires présentant des propriétés à la fois de recyclage et de cicatrisation rapide par chauffage à 60°C.¹⁹⁹

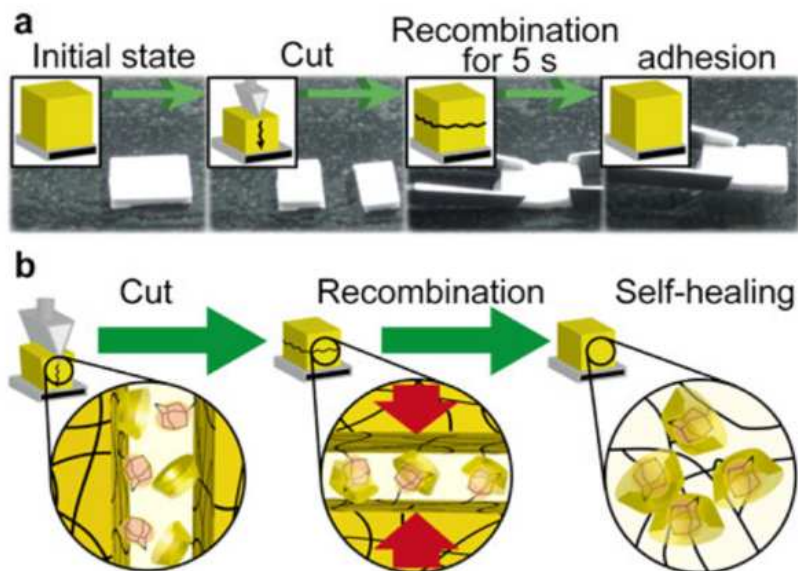


Figure 38. Comportement auto-cicatrisant du gel formé de poly(acrylamide) et du complexe β -CD/adamantane (hôte/invité). Illustration tirée de Kakuta T. et al. ; 2013.¹⁹⁷

Ce même groupe a également formé des xérogels, appelé également matériaux « semi-durs » ayant de très bonnes propriétés d'adhérence. Pour cela, un xérogel hôte à base de CD et un xérogel invité à base d'adamantane ont été choisis et testés. Cela a permis d'obtenir une force d'adhésion de l'ordre de 5,1 MPa.^{200,201}

Cependant, à ma connaissance, cette technique d'assemblage supramoléculaire n'a été utilisée qu'avec succès sur des matériaux « mou » de type gels, hydrogels, ou sur des matériaux « semi-durs » de type xérogels, mais pas sur des matériaux « durs ». De plus, aucune étude n'a encore été réalisée sur la fabrication de matériaux recyclables à hautes performances.

D'autres matériaux supramoléculaires aux propriétés multiples ont été étudiés dans la littérature. En effet, l'un des avantages d'utiliser les interactions hôte/invité, est que le complexe formé peut être modifié via des stimuli extérieurs. Ainsi, le matériau qui en résulte peut avoir sa structure à la fois chimique et physique complètement modifiée par ces stimuli et donc donner un matériau aux propriétés variables.

Le groupe de Pan a été très actif dans ce domaine, et a notamment développé un matériau sous forme de films à base d' α -CD et d'azobenzène introduit dans un réseau poly(acide acrylate)/alginate (PAA/Alg) (**Figure 39**).²⁰² Il a été prouvé par le biais d'études RMN et rhéologiques que la forme de ce film pouvait varier par l'application de différents stimuli comme une irradiation lumineuse, une augmentation de la température ou l'ajout de produits chimiques. Les auteurs ont donc obtenu un matériau biocompatible à mémoire de forme thermo-, photo-, et chimio-sensible, utilisable dans le domaine biomédical et biotechnologique.²⁰³

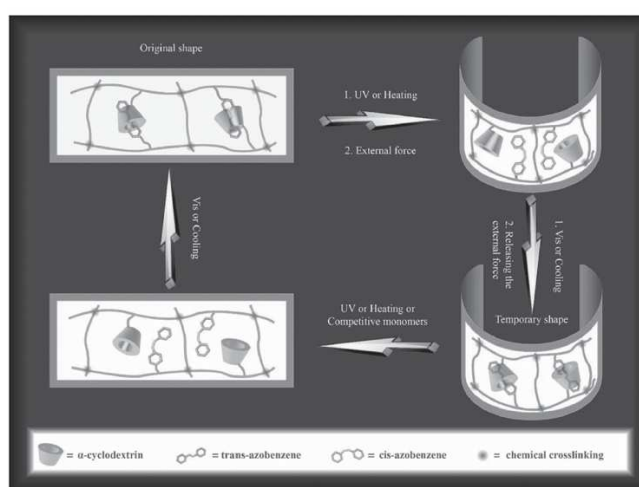


Figure 39. Schéma du film obtenu à partir d' α -CD et d'azobenzène, montrant sa forme en fonction de l'action de différents stimuli extérieurs. Illustration tirée de Pan M. et al. ; 2016.²⁰²

Plus récemment, le groupe de Qu a fabriqué avec succès un système de photoluminescence supramoléculaire avec des émissions de fluorescence réglables allant du jaune au vert, par l'assemblage d'une simple molécule fluorescente, le 4-(pyren-1-yl)-1-(4-vinylbenzyl)pyridin-1-ium chloride (PPD), avec des cucurbit[n]urils (CB[n], n = 7, 8).²⁰⁴ Ce système, dont les propriétés sont contrôlables dynamiquement avec des émissions de fluorescence réglables, est prometteur pour le cryptage d'informations ou les encres fluorescentes.

Les matériaux multi stimulables supramoléculaires peuvent également faire intervenir des récepteurs différents de la CD ou du CB[n]. Le premier matériaux hybride supramoléculaire à base de P[5]A a été obtenu par le groupe Shi.²⁰⁵ Ce type de matériaux possède une propriété à se déconstruire et se reformer dans le proche infrarouge et dans les conditions redox. Également, le groupe Woisel a largement travaillé sur l'étude de nouveaux assemblages macromoléculaires multi-stimulable à base de Cyclobis(paraquat-p-phénylène)(CBPQT⁴⁺).²⁰⁶

b) Macrocyces ou molécules invitées en tant qu'agents réticulants

Dernièrement, une autre approche permettant de former des réticulations physiques dans un matériau a attiré l'attention des polyméristes. Il s'agit d'utiliser la spécificité de certains macrocyces à pouvoir former des complexes multiples. (**cf. Chapitre I-1.3.3.**). Dans la majorité des cas, un complexe 1 :1 est observé. La formation de ce complexe ainsi que la stœchiométrie obtenue dépendent des interactions présentes dans le système mais peut également être favorisé par l'environnement, la structure et/ou la taille des molécules hôtes et invitées choisis pour la formation du complexe. Pour certains types de complexes, une stœchiométrie 2 :1 ou 1 :2 peut être observée, donnant la possibilité de former des réticulations physiques au sein du matériau. On peut citer le groupe Yamamoto, qui a permis de montrer via des études de titrage RMN ¹H et d'analyses ROESY, que l' α -CD pouvait se complexer avec du cycloalkanol en formant une stœchiométrie 2 :1.²⁰⁷ Ce type de configuration n'est possible qu'avec un excès de molécules hôtes. L'agencement du complexe se fait alors d'une manière queue à queue, c'est-à-dire que les côtés hydroxy secondaires des deux molécules de CD se font face (**Figure 40a**). Également, plus récemment le groupe Lee a utilisé de la β -CD et une molécule invitée ditopique d'adamantane leur permettant de calculer, pour la première fois, l'énergie d'adhésion moléculaire d'un complexe d'inclusion de type 2 :1.²⁰⁸ Il s'agit plus précisément ici, d'un système polyvalent, c'est-à-dire que la molécule invitée, ayant la forme d'un dimère, possède aux extrémités de sa chaîne, deux fonctions qui jouent un rôle dans la formation du complexe (**Figure 40b**). Cette étude permet la quantification des interactions

supramoléculaires hôte/invité, qui est importante pour moduler finement les systèmes supramoléculaires par exemple pour des applications de biocapteurs.

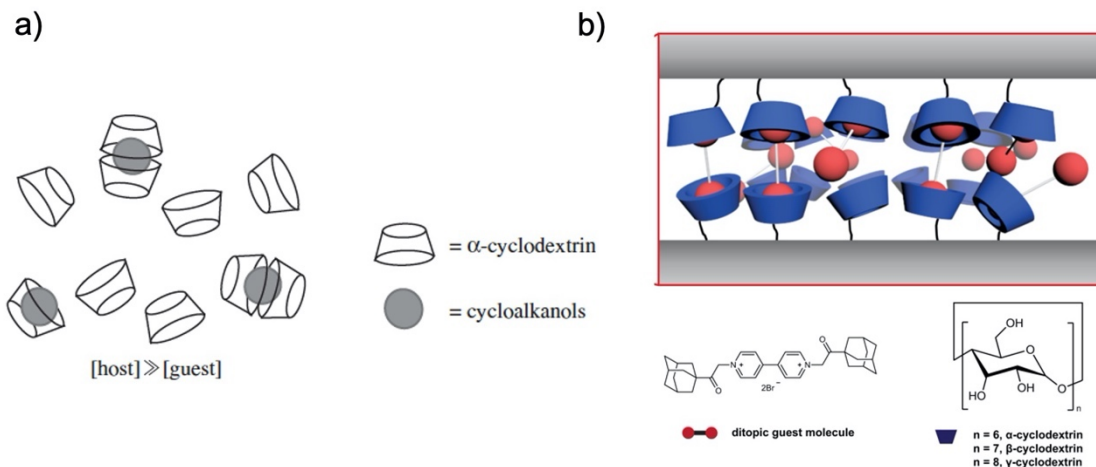


Figure 40. Représentation 3D a) du complexe α -CD / cycloalkanol de stœchiométrie 2 :1 et b) du complexe β -CD / adamantane ditopique également de stœchiométrie 2:1 grâce à la polyvalence de la molécule invitée. Illustration a) tirée de Akita T. et al. ; 2014, illustration b) tirée de Park J. et al. ; 2022.^{207,208}

Hormis la CD, le P[5]A a également montré sa capacité à pouvoir former des complexes multiples. En effet, Ogoshi *et al.* ont montré la possibilité de former un complexe 1 :2 entre un P[5]A et des molécules ioniques (**Figure 41**).²⁰⁹ Étant donné que le P[5]A présente une grande affinité envers les dérivés pauvres en électrons, il peut facilement former des complexes avec les cations d'un liquide ionique. Ces cations se positionnent donc de part et d'autre de la cavité du P[5]A. Mais cet exemple, qui est le seul dans la littérature montrant une stœchiométrie 1 :2 pour un complexe à base de P[5]A, est à considérer avec précaution puisque les molécules invités n'entrent pas dans la cavité du P[5]A.

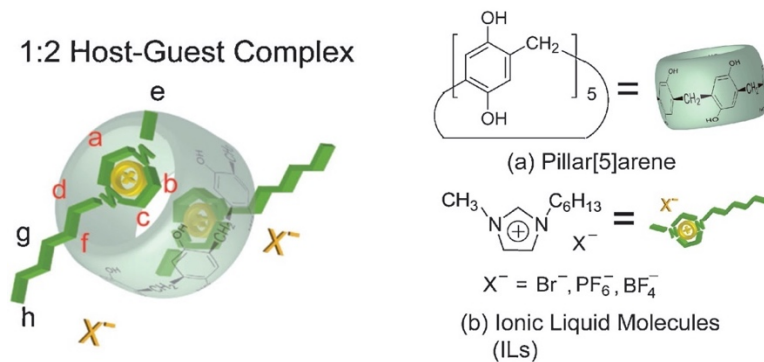


Figure 41. Représentation 3D du complexe P[5]A / molécules liquides ioniques qui forment une stœchiométrie 1 :2. Illustration tirée de Ogoshi T. et al. ; 2011.²⁰⁹

La stœchiométrie 1 :2 a aussi été observée avec le récepteur supramoléculaire CB[n]. En raison de sa large cavité (volume de la cavité : 82 Å pour CB[5] et 870 Å pour CB[10]), le CB[n] peut facilement accueillir deux molécules invitées. Dans une étude de 2010, Appel *et al.* a montré que le CB[8] peut se complexer à des copolymères multivalents avec des constantes d'association élevées ($K_a > 10^{11} M^{-1}$) afin de former des hydrogels supramoléculaires.²¹⁰ Les copolymères multivalents étaient composés soit de méthylviologènes pendants, soit de dérivés naphtoxys, tous deux bons candidats pour la complexation avec le CB[8]. Il en résulte la formation d'un complexe ternaire supramoléculaire 1 :1 :1 (CB[8]/viologène/naphtoxy) qui peut être catégorisé dans la famille des complexes de stœchiométrie 1 :2 (**Figure 42**).

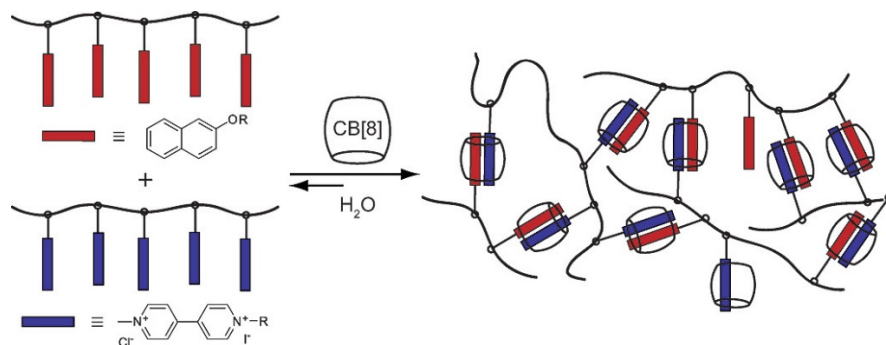


Figure 42. Formation de réticulations physiques par la création d'un complexe supramoléculaire de type ternaire 1 :1 :1 (CB[8]/viologène/naphtoxy). Illustration tirée de Appel E. A. et al. ; 2010.²¹⁰

Hormis les deux exemples cités ci-dessus, les complexes de stœchiométrie 1:2 restent encore très largement inexploités. Malheureusement les recherches sont principalement axées sur l'utilisation de systèmes hôte/invité de type 1:1. Pourtant cette méthode de formation de réticulations physiques gagnerait à être plus étudiée. En effet, contrairement à l'autre méthode précédemment citée, qui est la complexation de polymères, de nombreuses étapes de synthèses et de fonctionnalisations peuvent être évitées avec la complexation multiple dont les macrocycles ou invités jouent le rôle d'agents réticulants.

Pour conclure, les réticulations physiques au sein de matériaux existent mais aucun exemple, à ma connaissance, n'est proposé sur les thermodurcissables hautes performances. L'idée de ce chapitre est donc de former des réticulations physiques, via la complexation multiple, au sein de thermodurcissables tout en valorisant par la même occasion les hydrocarbures qui se voient actuellement refuser leur utilisation en tant que thermodurcissables en raison de la difficulté à pouvoir les réticuler chimiquement. Un schéma expliquant le déroulement de la recherche en détaillant la méthode employée est présenté ci-dessous.

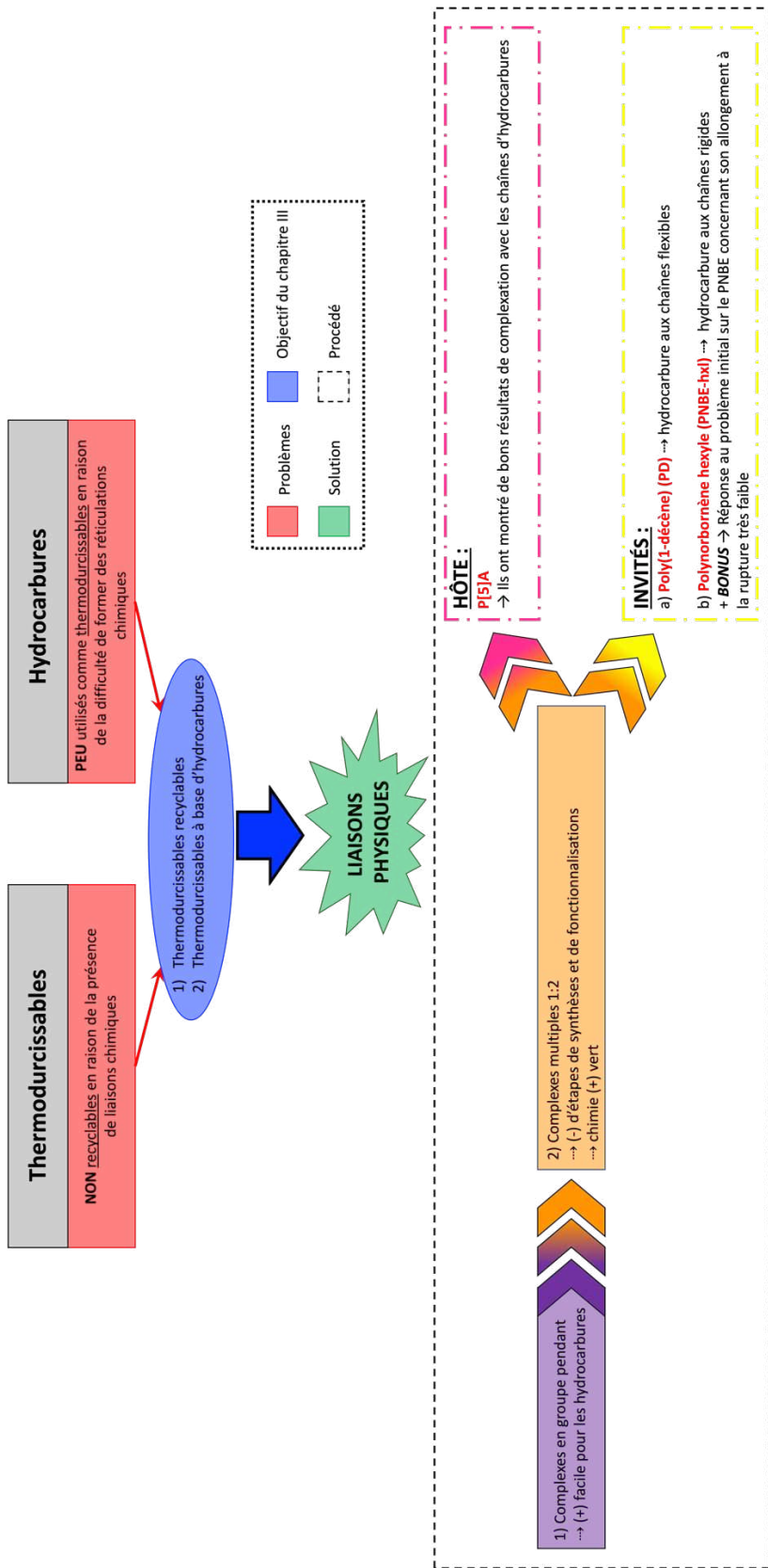


Schéma 2. Détails du déroulement scientifiquement opéré dans le chapitre III.

3.2. Contributions des auteurs

J'ai réalisé la partie expérimentale qui comprend les synthèses des monomères et polymères, à l'exception du DM-P[5]A qui a été synthétisé par Valentin Ternel, technicien au laboratoire. Toute la partie caractérisation a été effectuée par moi-même. Cela comprend l'analyse et l'interprétation des données RMN (^1H , NOESY, ROESY), des titrations, des Job's plots et des DSC. J'ai également effectué des analyses rhéologiques.

La partie rhéologique pour liquide visqueux a été rédigée avec l'aide de Kedafi Belkhir.

Les calculs de DFT ont été réalisés par Jérôme P. Claverie.

Le manuscrit au complet a été rédigé avec l'aide de Jonathan Potier et Jérôme P. Claverie.

Le matériel supplémentaire a été rédigé entièrement par mes soins. Toutes les corrections des différents auteurs ont été prises en compte.

Le manuscrit de l'article a été adapté pour répondre aux normes de présentation d'une thèse à la faculté des sciences de l'Université de Sherbrooke et de l'Université de Lille. Le matériel supplémentaire de l'article est joint à l'**annexe I**.

Supramolecular crosslinking of hydrocarbon polymers for the formation of high performance and recyclable materials

*Solenne Ritaine ^{a,b}, Kedafi Belkhir ^a, Patrice Woisel ^a, Jerome P. Claverie ^{*b} and
Jonathan Potier ^{*a}*

^a Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 – UMET – Unité de Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France. E-mail: jonathan.potier@univ-lille.fr

^b Chaire de Recherche du Canada en Chimie des Matériaux Organiques Avancés
Université de Sherbrooke 2500 Bd. de l'Université, Sherbrooke, QC, J1K2R1,
Canada E-mail: Jerome.Claverie@USherbrooke.ca

3.3. Abstract

Thanks to their excellent thermo-mechanical properties, crosslinked polymers are widely used for a myriad of applications. However, due to the presence of covalent crosslinks, these polymers are usually considered non-recyclable. For hydrocarbon polymers this problem is particularly acute because, due to the lack of functional groups, the few known crosslinking strategies are based on highly stable covalent bonds. To address this problem, we propose here a strategy to physically crosslink a polymer by adding a supramolecular host which can complex two pendant alkyl groups of a macromolecular chain. We demonstrate that dimethoxy Pillar[5]arene (DM-P[5]A) possesses this unique ability. Taking advantage of this phenomenon, poly(1-decene) (PD) is conveniently crosslinked upon the addition of DM-P[5]A, thus transforming a viscous liquid into an elastomer. Furthermore, reversible crosslinking is also efficient in the solid state: for example, high-Tg poly(5-hexyl-2-norbornene) (PNBE-Hxl) becomes crosslinked when containing DM-P[5]A, resulting in polymers with greater mechanical properties. Remarkably, DM-P[5]A

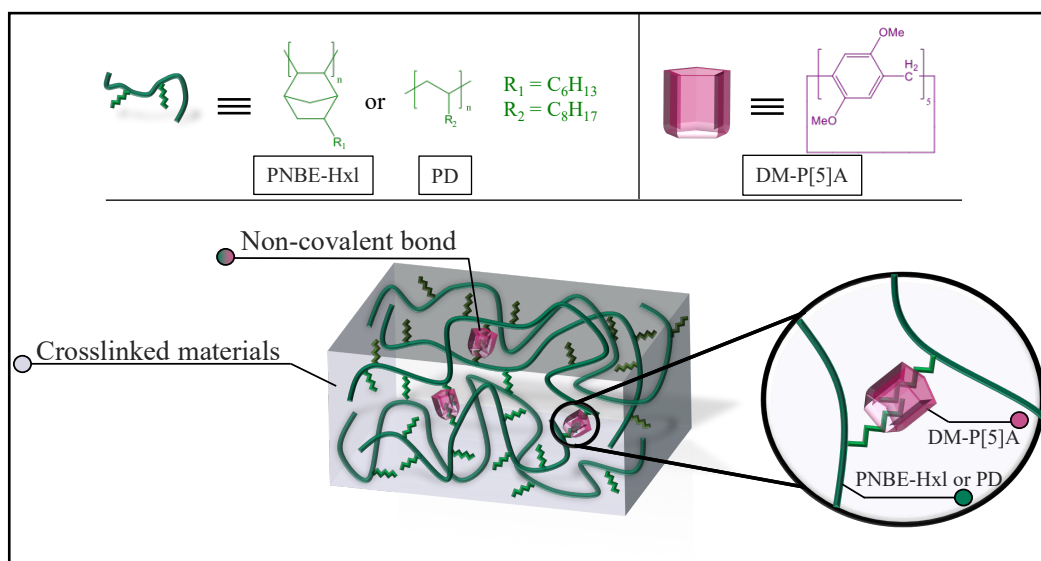
can be simply washed out with a suitable solvent, allowing the recovery of the pristine polymer free of crosslinks. This very straightforward strategy thus allows any polymer containing pendant alkyl groups to be reversibly crosslinked, thus essentially solving the problem of recyclability of crosslinked polymers.

3.4. Introduction

Nowadays, hydrocarbon polymers such as polyethylene or polypropylene account for more than half of the world's plastics production.^{1,2} However, as they are devoid of functional groups, strategies to functionalize such polymers remain limited.^{3,4} Among the modifications of interest that polymers can undergo, crosslinking is undoubtedly the most ubiquitous one, allowing to pass from liquid or solid polymers to 3D-network materials featuring unique mechanical properties. For example, polyethylene can be crosslinked by e-beam irradiation or treatment with peroxides or silanes.^{5,6} The resulting thermosetting polymer, crosslinked polyethylene (XLPE), exhibits improved dielectric properties, increased toughness and resistance to high-temperature deformation.^{7,8} Unfortunately, these thermoset polymers cannot be recycled due to the permanent nature of the crosslinks. An elegant strategy to address this issue consists in introducing physical crosslinks. In this vein, block copolymers of stereotactic polypropylene were prepared and shown to lead to the formation of elastic polypropylene.⁹⁻¹⁴ However, in this case, the ability to be reversibly crosslinked is an intrinsic feature stemming from the design of the block copolymer architecture, which limits the scope of this strategy. A desirable alternative would be to discover an additive capable of reversibly crosslinking hydrocarbon polymers under mild conditions. If such an additive existed, it would open the door to the creation of eco-friendly high-performance materials made of sustainable hydrocarbons, thus further expanding the range of properties and target applications that could be achieved with this ubiquitous class of polymers.

To this end, we have focused on supramolecular polymer networks (SPN) based on 3D-networks containing non-covalent crosslinks. Their crosslinking nodes are formed by weak interactions (van der Waals, hydrogen bonds, steric effects, etc.), or by specific host/guest

interactions between a supramolecular receptor and a suitable guest.¹⁵ For this latter category, many physical gels have been formed using cyclodextrins, cyclobis(paraquat-p-phenylene), cucurbiturils or pillar[n]arenes (P[n]A) as hosts.¹⁶ For example, Appel *et al* reported the creation of a supramolecular crosslinked network by forming a complex between a cucurbit[8]uril as host, and two homopolymers bearing specific pendant guests, a methyl viologen and a naphthoxy derivative.¹⁷ Yet, despite the large number of host/guest polymer combinations that have been assessed, the possibility of reversibly crosslinking a homopolymer by simply adding a host molecule has so far not been reported (**Scheme 1**). While the simplicity of this approach is appealing, it relies on the unique ability to form a 1:2 host/guest complex, which has rarely been reported compared to the 1:1 complexation stoichiometry.^{17,18} Furthermore, in the case of hydrocarbon polymers, the guest must be an alkyl chain, and examples of alkyl complexation are scarce in literature.¹⁹⁻²² Here, we demonstrate that P[n]A derivatives such as the dimethoxy pillar[5]arene (DM-P[5]A, **Scheme 1**) are able to form 1:2 host/guest complexes with alkanes having 6 carbons or more. As a result, the physical mixture of P[n]A and hydrocarbon polymers such as poly(1-decene) (PD) or poly(5-hexyl-2-norbornene) (PNBE-Hxl) leads to crosslinked materials, as shown by a transition from liquid to solid for polymers with a low T_g (PD) or by the presence of a rubbery plateau for polymers with high T_g (PNBE-Hxl). We also demonstrate that by removing the host, DM-P[5]A, a pristine polymer free of crosslinks is recovered, demonstrating the perfectly reversible nature of the crosslinks. Thus, this strategy opens the door to the dynamic crosslinking of the most common class of polymers, opening the way to the formation of recyclable materials.



Scheme 1. DM-P[5]A and PNBE-Hxl or PD-based material physically crosslinked.

3.5. Results and discussion

Among all supramolecular receptors,^{23–27} P[n]A, composed of n-dialkoxybenzene units linked by a methylene bridge,^{28,29} is expected to be good candidates as crosslinkers in high-performance materials because their symmetrical and rigid cavity should be sufficiently large to accommodate the insertion of one guest on each side of the receptor. Among the various P[n]A already described in literature,^{29,30} DM-P[5]A was selected because it can be prepared in high yield (> 70 %) in 30 minutes from inexpensive reagents (see SI - enhanced protocol).²⁸

The shape and size of the cavity are perfectly adapted to fit hydrocarbon chains: for example, DM-P[5]A/hexane (1:1) complexes featuring association constants (K_a) higher than 10^3 M^{-1} have already been reported.¹⁹ To demonstrate that DM-P[5]A can be used as crosslinker, supramolecular complexes formed between this host and hydrocarbon polymers (PNBE-Hxl and PD) have been studied. To this end, different NMR, such as 1D ^1H (Figure S8 and S11 to S14), 3D ROESY, 2D NOESY NMR were performed. NOESY and ROESY NMR (Figure S9 and S10), displayed spatial contact between the aromatic

protons of DM-P[5]A and the CH₂ and CH₃ of the alkyl chain suggesting that the alkyl chain is inserted into the cavity. Using ¹H NMR data, continuous variation plots (Job's plot) were also exploited to determine the stoichiometry of the complex (**Figure 1**). Job's plots were performed both with polymers and corresponding monomers as guests because the broad NMR peaks of polymers tend to give less reliable results.

The Job's plots ($\Delta\delta x[\text{Host}]_0 = f([\text{Host}]_0 / ([\text{Host}]_0 + [\text{Guest}]_0))$) are expected to exhibit a maximum at 0.33, 0.5 or 0.66 when the complexes under study have a 1:2, 1:1 or 2:1 stoichiometry respectively. In our cases, for the NBE-Hxl, the PNBE-Hxl or the PD, maximums around 0.4 are observed (**Figure 1a, 1b and 1c**). This value indicates the presence of a mixture of 1:2 and 1:1 stoichiometries.³¹ Importantly, the relative proportions of 1:1 and 1:2 complexes depend on the concentrations of host and guests (see below for an estimate of such proportions in our crosslinking experiments).

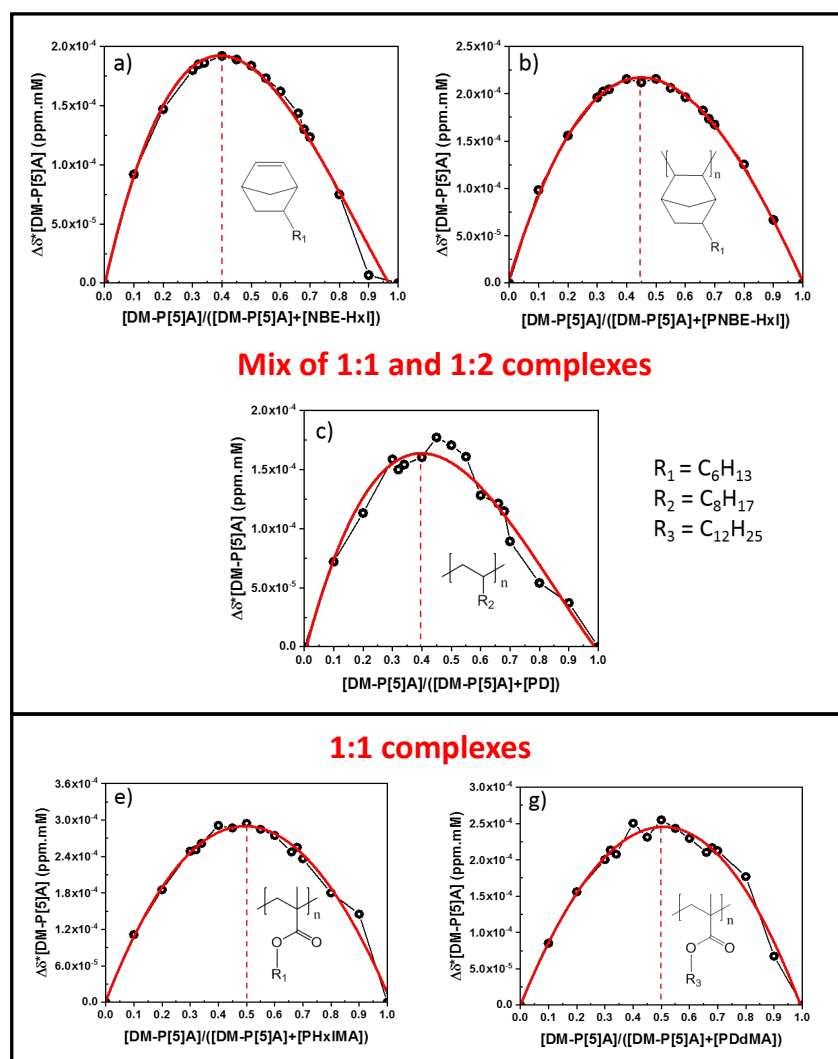


Figure 1. Continuous variation plot (Job's plots) derived from experimental data shown in Figure S15 to S19 for supramolecular complexes between DM-P[5]A as host and NBE-Hxl (a), PNBE-Hxl (b), PD (c), PHxIIMA (d) and PDdMA (e) as guests.

By contrast, DM-P[5]A form 1:1 complexes with alkyl chains attached to oxygen atoms such as those found in acrylates such as poly(*n*-hexyl methacrylate) (PHxIIMA) and poly(dodecyl methacrylate) PDdMA as guests. This surprising behaviour can be explained by the presence of lone pairs on oxygen atoms that are possibly repulsed by the lone pairs of the oxygen atoms in DM-P[5]A. Further insight was found by theoretical calculations using density functional theory (DFT). The geometry of the complexes was first optimized using B3LYP functional with 6-311g(d,p) basis set, for the sake of computational time.

These structures were then further optimized using the TPSS meta-GGA density functional corrected for the D3 dispersion terms with Becke-Johnson damping using the triple- ζ basis set def2-TZVPP. This choice was shown to be well-suited for optimizing supramolecular complexes.^{32,33}

For the sake of simplification, two guests were considered: 2-methyl decane (as a model for PD) and n-hexyl methacrylate (Hx1MA). It was possible to minimize complexes where one or two molecules of 2-methyl decane were complexed in DM-P[5]A (**Figure 2A and 2B**). By contrast, Hx1MA was not able to fit within the DM-P[5]A cavity (**Figure 2C**): only the terminal methyl group was found to only lie at the entrance of the cavity. Interestingly, the conformation of the alkyl chain of the ‘complexed’ Hx1MA departed from the expected fully-extended zigzag conformation (in the absence of DM-P[5]A, the alkyl chain in Hx1MA is linear).

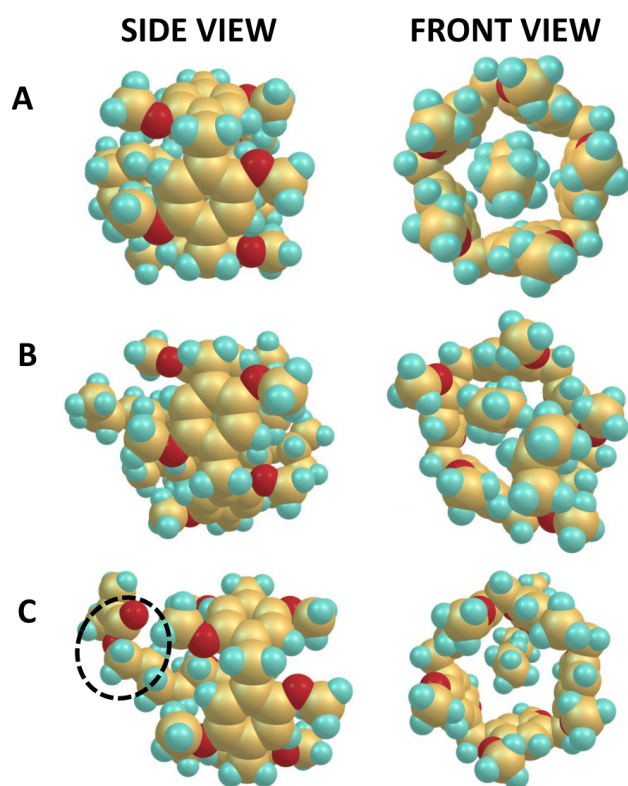


Figure 2. Representation of the minimized structures of (A) DM-P[5]A / 2-methyl decane 1:1 complex, (B) DM-P[5]A / 2-methyl decane (as a model for PD) 1:2 complex, and (C)

DM-P[5]A / HxIIMA complex in the absence of solvent. The dotted circle shows the gauche dihedral angle in the alkyl chain of HxIIMA.

Such phenomenon was already reported by Rebek *and al.* in the case of esters complexed by cavitands.³⁴ The absence of linearity observed in the alkyl chain of HxIIMA in the presence of DM-P[5]A could explain why DM-P[5]A is unable to accommodate two HxIIMA guests. By contrast, the alkyl chain in the complexed 2-methyl decane is linear and extended: such conformation is well adapted to fit one or two hosts within the rigid cavity of DM-P[5]A.

The association constants of the various complexes were also determined with the BindFit software, using the data from the ¹H NMR titrations performed (see SI - URL). Satisfactory fits were only obtained with a 1:2 model, except for methacrylate polymers which could only be fitted with a 1:1 model. For 1:2 models, the first association constant K_{a11} are of the order 10 M^{-1} and the second one, K_{a12} , of the order of 1 M^{-1} . These are low association constants, but it should be mentioned that low association constants are well suited for reversibly crosslinking a polymer in the solid state where the concentration of guests (alkyl chains) is very high while the concentration of hosts (DM-P[5]A, crosslinker) is low. For example, in the case of a PD, K_{a11} and K_{a12} are respectively 4.02 and 0.41 M^{-1} . The nominal concentration of alkyl chains in pure PD (no solvent) is 8.3 mol/L. If 1 mol.% of DM-P[5]A is added, there are respectively 1 %, 22 % and 77 % of free, mono-complexed and di-complexed DM-P[5]A based on association constant values (see SI for calculation).

Thus, under such conditions, there exists a dynamic equilibrium between mono and di-complexed DM-P[5]A, but the majority of the hosts contain two guests and act as crosslinking agents. If the association constants were significantly higher, then all DM-P[5]A units would be di-complexed, with virtually no free or mono-complexed units. Under these conditions, once the first alkyl group is complexed, DM-P[5]A will interact with another adjacent alkyl group of the same polymer chain. Thus, intramolecular links would be preferentially formed at the expense of (intermolecular) crosslinks. Therefore, low association constants allow the establishment of a dynamic equilibrium between intra and intermolecular complexation, which is a more favorable scenario for the formation of crosslinks between polymer chains. To conclude on this section, due to its capacity to form

1:2 host/guests complexes with low association constant, DM-P[5]A is ideally suited to reversibly crosslink hydrocarbon polymers.

Based on these promising results, the effectiveness of DM-P[5]A to crosslink PNBE-Hxl and PD was investigated. In this part, the polymer and up to 1 mol.% of DM-P[5]A (relative to the alkyl chains in the polymer) were dissolved in chloroform and the solvent was slowly evaporated until an homogeneous viscous material was obtained. Visually, the composite polymer is transparent up to 1 mol.% DM-P[5]A, indicating that the host molecules remain dissolved in the polymer matrix. For higher percentages of DM-P[5]A, heterogeneities characteristic of phase separation are observed (**Figure S20**). Therefore, percentages higher than 1 mol.% of DM-P[5]A were not considered for the further study.

In the case of PD, the polymer devoid of DM-P[5]A is a viscous liquid at room temperature. Using a parallel plate rheometer, rheological frequency sweeps were performed (**Figure 3**), revealing a clear difference between the rheological response of PD and PD + 1 mol.% of DM-P[5]A. As a control experiment, the rheological response of PD containing 5 mol.% dimethoxybenzene (DMB) was also recorded. DMB was used as a reference since it corresponds to the five sub-units of DM-P[5]A (**Figure S2**), but it cannot form host/guest complexes. The rheological curves of PD and PD containing 5 mol.% of DMB are virtually identical (**Figure 3**), indicating that the unusual rheological behaviour observed for samples containing DM-P[5]A is ascribed to the complexation of alkyl chains by DM-P[5]A.

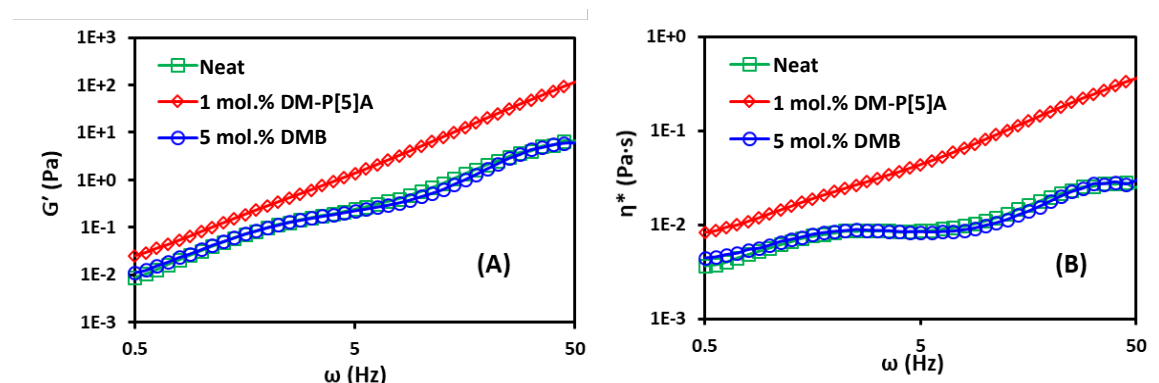
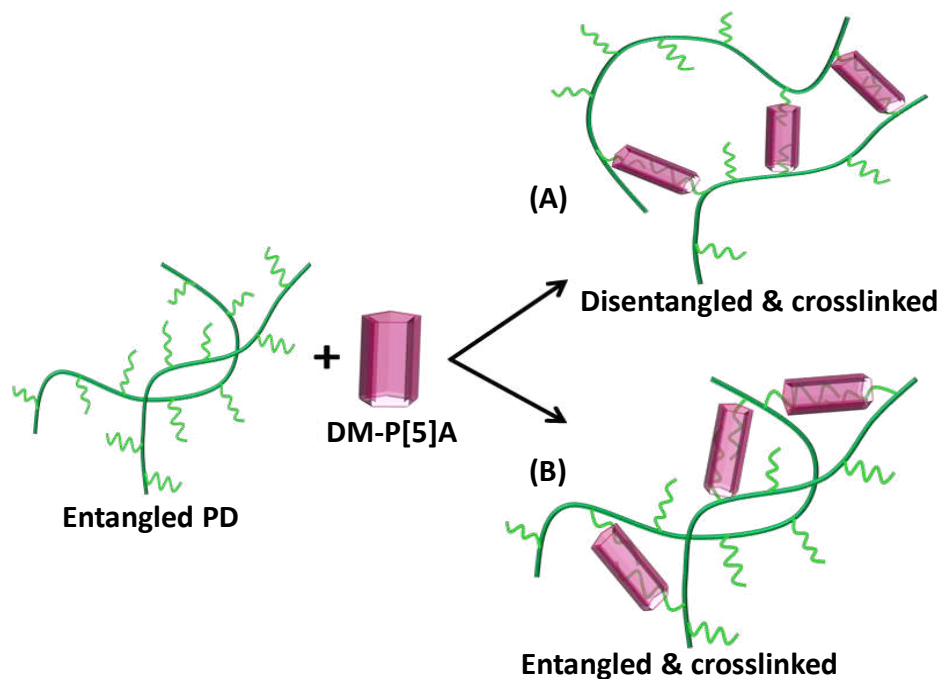


Figure 3. Storage modulus G' (A) and complex viscosity η^* (B) versus angular frequency ω for neat PD (\square), PD containing 1 mol.% DM-P[5]A (\diamond) and PD containing 5 mol.% of DMB (\circ) at 25°C (strain: 5%).

Typical viscoelastic response of an entangled polymer is shown by the G' curves for both neat PD and the mixture of PD/DMB 95/5 mol.%: from low to high frequencies, there exists a terminal region (or flow region) which is followed by a rubbery plateau, and then by a transition region with a tendency to form a final glassy plateau at high frequencies.^{35–}

37

The increase in G' and η^* with increasing shear rate (an apparent shear thickening behavior) can be explained by the fact that, at low frequencies (i.e., long relaxation times), the entangled polymer chains have more ability to undergo relaxation by moving each other, thus showing less resistance to flow. By increasing the shear rate (i.e., shifting toward short relaxation times), the entangled polymer chains are less willing to achieve relaxation processes, therefore some regions remain consolidated and form aggregates or clusters causing an increase of the viscosity.³⁸ However, by adding 1 mol.% of DM-P[5]A, the behavior of PD is drastically changed. **Figure 3A** shows the change in the shape of the G' curve which is typical of an unentangled polymer.³⁹ The figure also reveals an increase in the G' due to the addition of DM-P[5]A. This trend is observed along the whole range of the frequencies, and the gap over the two other curves is more pronounced at higher shear rates, meaning that the polymer gets more elastic. This elasticity can be assigned to the physical crosslinking of the PD chains by DM-P[5]A. Furthermore, **Figure 3B** shows that adding the DM-P[5]A leads to increased viscosity, which is more accentuated at high frequencies, further supporting the cross-linking assumption. Thus, a mechanism could be proposed in which the addition of DM-P[5]A leads to disentanglement and crosslinking of the PD chains (**Scheme 2A**). The molecular recognition of PD by DM-P[5]A positions the host between the polymer chains thereby decreasing entanglement density.^{40–43} As an alternative mechanism, it can be proposed that the effect of physical crosslinking on the viscoelastic response is predominant and masks the effects of entanglement during measurement by preventing chain movement (**Scheme 2B**). Importantly, with both mechanisms, DM-P[5]A acts as a crosslinker for PD.



Scheme 2. Two crosslinking mechanisms of PD by DM-P[5]A. Crosslinking and disentanglement of PD chains occur concomitantly (A) or crosslinking occurs while maintaining PD entanglement (B).

Moreover, frequency sweeps were also performed for PHxI₁MA and PDdMA. In these cases, no significant differences were observed between the rheological behavior of the neat polymers and that of the polymers containing DM-P[5]A(1 mol.%) mixture (**Figure S24 and S25**). This result is in good agreement with the Job's plots (**Figure S19 and S20**), showing only the presence of 1:1 complex.

Our strategy for supramolecular crosslinking is not restricted to liquid polymers (i.e., amorphous polymers largely above glass transition temperature, T_g). This strategy has also proven effective for thermoplastic polymers (i.e. with T_g largely above room temperature). To demonstrate this point, the mechanical properties of the polymers were assessed by dynamic mechanical thermoanalysis, DMTA, under shear, as this measurement mode can be used for both crosslinked and non-crosslinked samples below and above T_g . When using other modes, such as tension, compression or bending modes, the samples are not dimensionally-stable above T_g , leading to results with poor accuracy. The T_g of

thermoplastic PNBE-Hxl (measured at the maximum of $\tan \delta$ peak in DMTA) was determined at 204 °C (**Figure 4**). The addition of DM-P[5]A led to a 30 °C lowering of the T_g for materials containing 0.5 mol.% (**2**), 0.7 mol.% (**3**) and 1 mol.% (**4**) of DM-P[5]A (**Table 1**, **Figure S26** and DSC traces (**Figure S7**)). This decrease can be explained by the well-known plasticization effect when adding a small molecule such as DM-P[5]A within a thermoplastic polymer. Concomitantly to the T_g decrease, a significant increase of the elastic shear modulus in the glassy state is also observed in DMTA (**Table 1** and **Figure 4**). For example, the elastic shear modulus rises from 28 MPa to 205 MPa when the amount of DM-P[5]A increases from 0 to 1 mol.%. If DM-P[5]A only plasticized the polymer, a decrease in the elastic shear modulus value would be expected. The formation of reversible crosslinks can explain this increase within the polymer in the glassy state. Remarkably, these reversible crosslinks persist in the rubbery state, as evidenced by the presence of a rubbery plateau and an increase in elastic shear modulus above T_g for the crosslinked polymers. Interestingly, the shear modulus past T_g increases with temperature for polymers containing 0.7 and 1 mol.% of DM-P[5]A. We tentatively attribute this unusual phenomenon to the mobility of DM-P[5]A being more significant than T_g , allowing for more efficient intermolecular complexation of the alkyl chains.

From the value of the elastic shear modulus, it is possible to calculate the crosslink density in the polymer using the classical rubber elasticity theory:^{44,45}

$$G = \nu RT \quad \text{Equation 1}$$

where G = elastic shear modulus of the polymer (Pa), ν = crosslinked density (mol. m⁻³), R = gas constant (J. mol⁻¹. K⁻¹) and T = temperature (K). For example, for the polymer containing 0.7 mol.% of DM-P[5]A, $G' = 0.184$ MPa at a temperature of 250 °C corresponding to a crosslink density of $4.2 \cdot 10^{-2}$ mol/L. This value is similar to the concentration of DM-P[5]A within the polymer ($3.9 \cdot 10^{-2}$ mol/L). This results indicates that virtually all DM-P[5]A units acts as crosslink points.

The recyclability of these systems was finally investigated. First, polymer **4** containing PNBE-Hxl and 1 mol.% of DM-P[5]A was washed with toluene at room temperature. After

a couple of minutes, PNBE-Hxl started to solubilize in the solvent, leaving only the precipitated crosslinker.

Table 1. Glass transition temperature (T_g) and elastic shear modulus G' for pristine PNBE-Hxl, PNBE-Hxl containing 0.5, 0.7 and 1 mol.% of DM-P[5]A and for recycled PNBE-Hxl.

Experiment	Composition	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	G' (MPa)	G' (MPa)
			($T = 25^{\circ}\text{C}$)	($T = 250^{\circ}\text{C}$)
1	PNBE-Hxl	204	28	0.048
2	PNBE-Hxl + DM-P[5]A (0.5%)	170	98	0.048
3	PNBE-Hxl + DM-P[5]A (0.7%)	165	138	0.184
4	PNBE-Hxl + DM-P[5]A (1%)	172	205	0.438
5	Recycled PNBE-Hxl ^a	201	21	0.065

^a 4 washed with toluene to remove DM-P[5]A and recover pristine PNBE-Hxl.

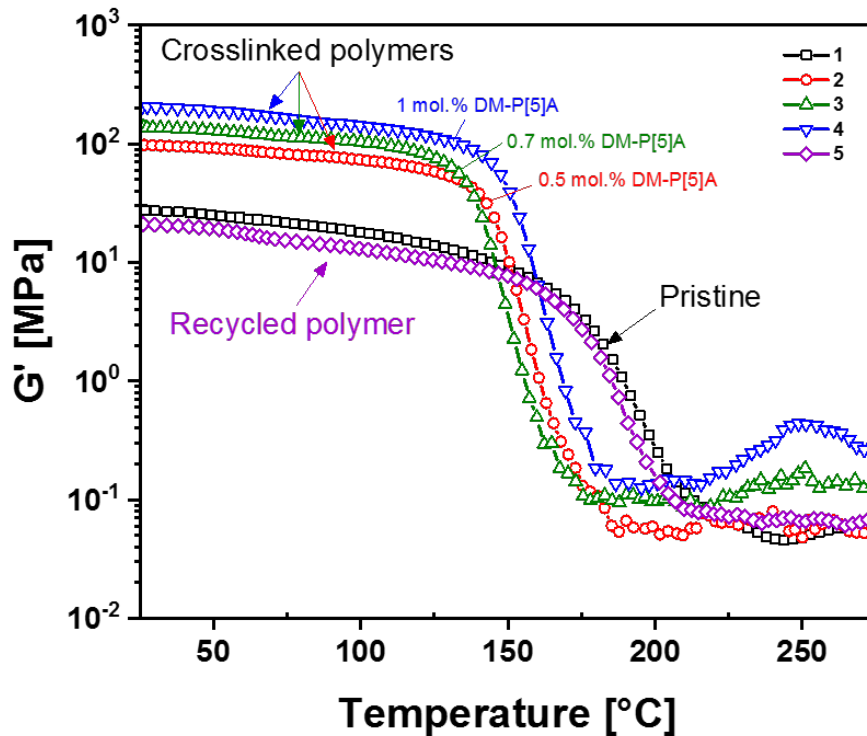


Figure 4. Elastic shear modulus of polymers PNBE-Hxl (see Table 1 for composition) as measured by DMTA (Frequency: 1 Hz, strain: 0.7%).

After filtration, the dried polymer **5** was nearly quantitatively recovered (93%). Using ^1H NMR, it was found that the chemical structure of the recovered polymer **5** is identical to the pristine polymer (**Figure S27** and **Figure S28**). A continuous film formed this recovered polymer **5** was characterized by DMTA (**Table 1** and **Figure 4**), and no significant alteration of the thermomechanical properties ($\Delta T_g = 3\text{ }^\circ\text{C}$ and $\Delta G' = 7\text{ MPa}$) was observed (**Table 1**, **Figure 4** and **Figure S29**). This experiment thus confirms that the perfect recycling of the physically crosslinked polymer.

3.6. Conclusion

One of the significant challenges associated to polymeric materials lies in their recyclability. This problem mainly concerns cross-linked polymers, which are essential to the development of elastomeric and thermosetting polymers. The crosslinks being generally composed of covalent bonds, recycling of such materials is impossible. Thanks to non-covalent crosslinks resulting from supramolecular complexes with DM-P[5]A, we demonstrated that hydrocarbon polymers, usually employed as thermoplastics, can be crosslinked, thus opening the door to applications such as thermosets or elastomers. Remarkably, DM-P[5]A is a specific crosslinker to hydrocarbon polymers and it was found not to be efficient for alkyl acrylates, for example. Finally, the recyclability of these materials was proven since more than 93% of the initial polymer was recovered by a simple washing. This study therefore opens the way to a new way of valorizing hydrocarbon polymers but also to a more ecological world.

3.7. Associated content

Supporting Information: additional experimental details, materials, and methods, including ¹H NMR spectra for all compounds and DSC traces. Additional experimental details, materials and methods for complexation studies, mechanical tests and recyclability tests including ¹H, NOESY, ROESY NMR, Job's Plots, Titration DMA traces (PDF).

3.8. Corresponding Author

^aUniv. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 – UMET – Unité de Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France. E-mail: jonathan.potier@univ-lille.fr

^bChaire de Recherche du Canada en Chimie des Matériaux Organiques Avancés Université de Sherbrooke 2500 Bd. de l'Université, Sherbrooke, QC, J1K2R1, Canada E-mail: Jerome.Claverie@USherbrooke.ca

3.9. Author Contributions

SR: writing original draft, data curation and analysis, KB: rheology methodology, PW: supervision and review and editing, JC and JP: formal analysis, supervision, writing review and editing.

3.10. Acknowledgments

The authors thank V. Ternel for preparing a large batch of DM-P[5]A and Dr. V. St-Onge for help with the DMA. S. Ritaine thanks Université de Lille for a fellowship. Pr. J. Claverie acknowledges funding from the Canadian Foundation for Innovation, Canada Research Chairs and the Natural Science and Engineering Research Council. P. Woisel and J. Potier thank the project ARCHI-CM, Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche de l'Innovation, Région Hauts-de-France and European Regional Development Fund (FEDER) for funding this work.

3.11. References

(1) Ghatge, S.; Yang, Y.; Ahn, J.-H.; Hur, H.-G. Biodegradation of Polyethylene: A Brief Review. *Appl Biol Chem* **2020**, *63* (1), 27. <https://doi.org/10.1186/s13765-020-00511-3>.

- (2) Chen, G.-Q.; Patel, M. K. Plastics Derived from Biological Sources: Present and Future: A Technical and Environmental Review. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2082–2099. <https://doi.org/10.1021/cr200162d>.
- (3) Boen, N. K.; Hillmyer, M. A. Post-Polymerization Functionalization of Polyolefins. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (3), 267. <https://doi.org/10.1039/b311405h>.
- (4) Nakamura, A.; Anselment, T. M. J.; Claverie, J.; Goodall, B.; Jordan, R. F.; Mecking, S.; Rieger, B.; Sen, A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Nozaki, K. *Ortho* - Phosphinobenzenesulfonate: A Superb Ligand for Palladium-Catalyzed Coordination–Insertion Copolymerization of Polar Vinyl Monomers. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (7), 1438–1449. <https://doi.org/10.1021/ar300256h>.
- (5) Muratoglu, O. K. Highly Crosslinked and Melted UHMWPE. In *UHMWPE Biomaterials Handbook*; Elsevier, 2009; pp 197–204. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374721-1.00013-4>.
- (6) Ahmad, H.; Rodrigue, D. Crosslinked Polyethylene: A Review on the Crosslinking Techniques, Manufacturing Methods, Applications, and Recycling. *Polymer Engineering & Sci* **2022**, *62* (8), 2376–2401. <https://doi.org/10.1002/pen.26049>.
- (7) Pollet, P.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A.; Verma, M.; Nixon, E.; Sivaswamy, S.; Jha, R.; Momin, F.; Gelbaum, L.; Chaudhary, B. I.; Cogen, J. M. Radical-Mediated Graft Modification of Polyethylene Models with Vinyltrimethoxysilane: A Fundamental Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (21), 12246–12253. <https://doi.org/10.1021/ie201081g>.
- (8) Wu, J.; Wu, Z. L.; Yang, H.; Zheng, Q. Crosslinking of Low Density Polyethylene with Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as the Crosslinker. *RSC Adv.* **2014**, *4* (83), 44030–44038. <https://doi.org/10.1039/C4RA04886E>.
- (9) Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T. T. Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization. *Science* **2006**, *312* (5774), 714–719. <https://doi.org/10.1126/science.1125268>.

(10) Hustad, P. D. Frontiers in Olefin Polymerization: Reinventing the World's Most Common Synthetic Polymers. *Science* **2009**, *325* (5941), 704–707. <https://doi.org/10.1126/science.1174927>.

(11) Coates, G. W.; Waymouth, R. M. Oscillating Stereocontrol: A Strategy for the Synthesis of Thermoplastic Elastomeric Polypropylene. *Science* **1995**, *267* (5195), 217–219. <https://doi.org/10.1126/science.267.5195.217>.

(12) Eagan, J. M.; Xu, J.; Di Girolamo, R.; Thurber, C. M.; Macosko, C. W.; LaPointe, A. M.; Bates, F. S.; Coates, G. W. Combining Polyethylene and Polypropylene: Enhanced Performance with PE/ i PP Multiblock Polymers. *Science* **2017**, *355* (6327), 814–816. <https://doi.org/10.1126/science.aah5744>.

(13) Machat, M. R.; Lanzinger, D.; Drees, M.; Altmann, P. J.; Herdtweck, E.; Rieger, B. High-Melting, Elastic Polypropylene: A One-Pot, One-Catalyst Strategy toward Propylene-Based Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 914–929. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02679>.

(14) Mallin, D. T.; Rausch, M. D.; Lin, Y. G.; Dong, S.; Chien, J. C. W. Rac-[Ethylidene(1-*η*-5-Tetramethylcyclopentadienyl)(1-*η*-5-Indenyl)]Dichlorotitanium and Its Homopolymerization of Propylene to Crystalline-Amorphous Block Thermoplastic Elastomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (5), 2030–2031. <https://doi.org/10.1021/ja00161a075>.

(15) Cram, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (8), 1009–1020. <https://doi.org/10.1002/anie.198810093>.

(16) Sinawang, G.; Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Supramolecular Self-Healing Materials from Non-Covalent Cross-Linking Host–Guest Interactions. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (32), 4381–4395. <https://doi.org/10.1039/D0CC00672F>.

(17) Appel, E. A.; Biedermann, F.; Rauwald, U.; Jones, S. T.; Zayed, J. M.; Scherman, O. A. Supramolecular Cross-Linked Networks *via* Host–Guest Complexation with

Cucurbit[8]Urils. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14251–14260. <https://doi.org/10.1021/ja106362w>.

(18) Ogoshi, T.; Tanaka, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Ionic Liquid Molecules (ILs) as Novel Guests for Pillar[5]Arene: 1:2 Host–Guest Complexes between Pillar[5]Arene and ILs in Organic Media. *Chem. Lett.* **2011**, *40* (1), 96–98. <https://doi.org/10.1246/cl.2011.96>.

(19) Venkataramanan, N. S.; Suvitha, A.; Kawazoe, Y. Unraveling the Binding Nature of Hexane with Quinone Functionalized Pillar[5]Quinone: A Computational Study. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* **2019**, *95* (3–4), 307–319. <https://doi.org/10.1007/s10847-019-00945-3>.

(20) Ogoshi, T.; Sueto, R.; Yoshikoshi, K.; Sakata, Y.; Akine, S.; Yamagishi, T. Host–Guest Complexation of Perethylated Pillar[5]Arene with Alkanes in the Crystal State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (34), 9849–9852. <https://doi.org/10.1002/anie.201503489>.

(21) Ogoshi, T.; Saito, K.; Sueto, R.; Kojima, R.; Hamada, Y.; Akine, S.; Moeljadi, A. M. P.; Hirao, H.; Kakuta, T.; Yamagishi, T. Separation of Linear and Branched Alkanes Using Host–Guest Complexation of Cyclic and Branched Alkane Vapors by Crystal State Pillar[6]Arene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (6), 1592–1595. <https://doi.org/10.1002/anie.201711575>.

(22) Ogoshi, T.; Demachi, K.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. Selective Complexation of N-Alkanes with Pillar[5]Arene Dimers in Organic Media. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (37), 10290. <https://doi.org/10.1039/c1cc14395f>.

(23) Wüpper, S.; Lüersen, K.; Rimbach, G. Cyclodextrins, Natural Compounds, and Plant Bioactives—A Nutritional Perspective. *Biomolecules* **2021**, *11* (3), 401. <https://doi.org/10.3390/biom11030401>.

(24) Gokel, G. W.; Leevy, W. M.; Weber, M. E. Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (5), 2723–2750. <https://doi.org/10.1021/cr020080k>.

(25) Barrow, S. J.; Kasera, S.; Rowland, M. J.; del Barrio, J.; Scherman, O. A. Cucurbituril-Based Molecular Recognition. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (22), 12320–12406. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00341>.

(26) Español, E.; Villamil, M. Calixarenes: Generalities and Their Role in Improving the Solubility, Biocompatibility, Stability, Bioavailability, Detection, and Transport of Biomolecules. *Biomolecules* **2019**, *9* (3), 90. <https://doi.org/10.3390/biom9030090>.

(27) Sambe, L.; Belal, K.; Stoffelbach, F.; Lyskawa, J.; Delattre, F.; Bria, M.; Sauvage, F. X.; Sliwa, M.; Humblot, V.; Charleux, B.; Cooke, G.; Woisel, P. Multi-Stimuli Responsive Supramolecular Diblock Copolymers. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (3), 1031–1036. <https://doi.org/10.1039/C3PY01093G>.

(28) Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Para*-Bridged Symmetrical Pillar[5]Arenes: Their Lewis Acid Catalyzed Synthesis and Host–Guest Property. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (15), 5022–5023. <https://doi.org/10.1021/ja711260m>.

(29) Ogoshi, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts Pillar[*n*]Arenes: New Key Players for Supramolecular Chemistry. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (14), 7937–8002. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00765>.

(30) Ogoshi, T.; Ueshima, N.; Sakakibara, F.; Yamagishi, T.; Haino, T. Conversion from Pillar[5]Arene to Pillar[6–15]Arenes by Ring Expansion and Encapsulation of C₆₀ by Pillar[*n*]Arenes with Nanosize Cavities. *Org. Lett.* **2014**, *16* (11), 2896–2899. <https://doi.org/10.1021/ol501039u>.

(31) Huang, C. Y. [27] Determination of Binding Stoichiometry by the Continuous Variation Method: The Job Plot. In *Methods in Enzymology*; Elsevier, 1982; Vol. 87, pp 509–525. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(82\)87029-8](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(82)87029-8).

(32) Sure, R.; Grimme, S. Comprehensive Benchmark of Association (Free) Energies of Realistic Host–Guest Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (8), 3785–3801. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00296>.

(33) Grimme, S. Supramolecular Binding Thermodynamics by Dispersion-Corrected Density Functional Theory. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (32), 9955–9964. <https://doi.org/10.1002/chem.201200497>.

(34) Purse, B. W.; Rebek, J. Self-Fulfilling Cavitands: Packing Alkyl Chains into Small Spaces. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103* (8), 2530–2534. <https://doi.org/10.1073/pnas.0511149103>.

(35) Lang, P.; Frey, E. Disentangling Entanglements in Biopolymer Solutions. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 494. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02837-5>.

(36) Inoue, T.; Yamashita, Y.; Osaki, K. Viscoelasticity of an Entangled Polymer Solution with Special Attention on a Characteristic Time for Nonlinear Behavior. *Macromolecules* **2002**, *35* (5), 1770–1775. <https://doi.org/10.1021/ma011219g>.

(37) Pattamaprom, C.; Larson, R. G.; Van Dyke, T. J. Quantitative Predictions of Linear Viscoelastic Rheological Properties of Entangled Polymers. *Rheologica Acta* **2000**, *39* (6), 517–531. <https://doi.org/10.1007/s003970000104>.

(38) van Egmond, J. W. Shear-Thickening in Suspensions, Associating Polymers, Worm-like Micelles, and Poor Polymer Solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1998**, *3* (4), 385–390. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(98\)80054-X](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(98)80054-X).

(39) Binding, D. M.; Hudson, N. E.; Kevnings, R.; Mavrantzas, V. G.; Ruymbeke, E.; Liu, C. Y.; Bailly, C.; Mitsoulis, E.; Vlassopoulos, D.; Stiakakis, E. *Rheology Reviews: RR2007*; British Society of Rheology: Glasgow, 2009.

(40) Giunta, G.; Svaneborg, C.; Karimi-Varzaneh, H. A.; Carbone, P. Effects of Graphite and Plasticizers on the Structure of Highly Entangled Polyisoprene Melts. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (2), 317–325. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00815>.

(41) Oh, J.; Yoo, Y. H.; Yoo, I.; Huh, Y.; Chaki, T. K.; Nah, C. Effect of Plasticizer and Curing System on Freezing Resistance of Rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (2), app.39795. <https://doi.org/10.1002/app.39795>.

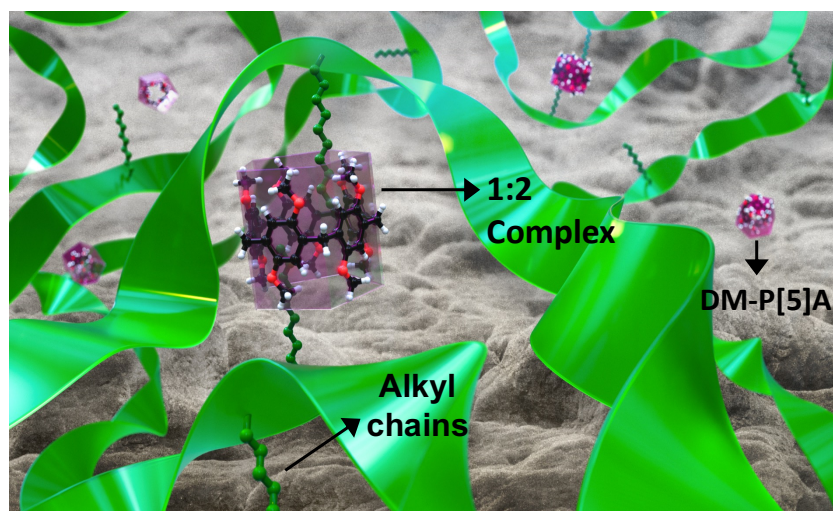
(42) Kitchin, M.; Teo, J.; Konstas, K.; Lau, C. H.; Sumbly, C. J.; Thornton, A. W.; Doonan, C. J.; Hill, M. R. AIMS: A New Strategy to Control Physical Aging and Gas Transport in Mixed-Matrix Membranes. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (29), 15241–15247. <https://doi.org/10.1039/C5TA02286J>.

(43) Mackay, M. E.; Dao, T. T.; Tuteja, A.; Ho, D. L.; Van Horn, B.; Kim, H.-C.; Hawker, C. J. Nanoscale Effects Leading to Non-Einstein-like Decrease in Viscosity. *Nature Mater* **2003**, 2 (11), 762–766. <https://doi.org/10.1038/nmat999>.

(44) Khonakdar, H. A.; Morshedian, J.; Wagenknecht, U.; Jafari, S. H. An Investigation of Chemical Crosslinking Effect on Properties of High-Density Polyethylene. *Polymer* **2003**, 44 (15), 4301–4309. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00363-X).

(45) *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*; Menczel, J. D., Prime, R. B., Eds.; John Wiley: Hoboken, N.J, 2009.

3.12. Graphical Abstract



CHAPITRE IV – THERMODURCISSABLES À HAUTE T_g À BASE DE PILLAR[5]ARÈNES POUR LA CAPTURE DE COV

4.1. Notes préliminaires

Dans ce quatrième chapitre, nous décrivons, au travers de l'article « Pillar[5]arenes-based high-T_g thermosets for the capture of volatile organic compounds » publié dans le journal « New Journal of Chemistry », un journal de « Royal Society of Chemistry » (DOI : 10.1039/D3NJ02422A), la formation d'un thermodurcissable, à base de P[5]A ayant la capacité de capter des composés organiques volatiles (COV). Ces thermodurcissables ont été obtenus par une stratégie d'ouverture de cycle de poly(2-vinyl-4,4-diméthylazlactone) (PVDMA) sans formation de sous-produits. La capacité des P[5]A de capter des COV sera présentée dans la suite de ce chapitre.

4.1.1. Les matériaux capteurs de COV

Les COV sont des entités chimiques possédant au moins un atome de carbone et un atome d'hydrogène, et ayant une pression de vapeur saturante élevée. Ces composés se retrouvent sous forme gazeuse dans l'atmosphère à température ambiante. Il est important de savoir qu'environ 70% de ces composés proviennent des émissions des plantes et sont donc rarement toxiques, contrairement aux COV provenant de l'industrie chimique (**Figure 43**) qui sont actuellement très controversés, principalement en raison de leur nocivité pour

l'environnement et la santé.²¹¹ Leur dangerosité et les effets qui en découlent sont propres à chaque COV.²¹²

Les risques encourus peuvent, d'un point de vue environnemental, aller d'un changement climatique à la destruction de la végétation, et concernant la santé humaine, aller de simples irritations au déclenchement de cancers.²¹¹

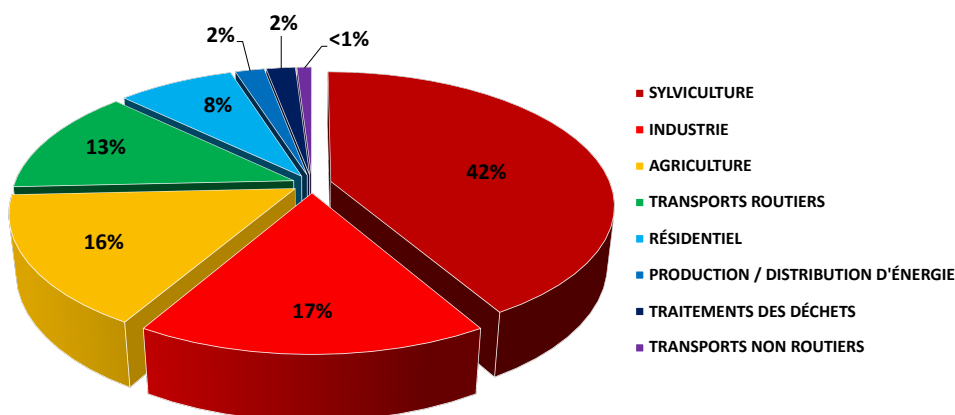


Figure 43. Sources d'émissions de COV par secteurs d'activités en France métropolitaine. Illustration adaptée de « La qualité de l'air intérieur ». ²¹²

Liste non exhaustive de COV ayant un risque pour la santé .²¹³

- formaldéhyde
- benzène
- xylènes
- acétaldéhydes
- chloroforme
- dichlorométhane
- toluène
- naphthalène

Aujourd'hui, il est de plus en plus indispensable de détecter, limiter, capter ou contrôler la présence de COV dans l'atmosphère.

De nombreuses études ont porté sur l'utilisation de plantes d'intérieur dépolluantes, qui pourraient potentiellement améliorer la qualité de l'air dans les habitations en absorbant les polluants. Cependant, ces recherches ont été jugées peu viables par certains gouvernements, tels que celui de la France. En revanche, dans le domaine industriel,

l'utilisation de colonnes de charbons actifs s'est avérée efficace pour limiter les émissions de COV dans l'atmosphère. Ces colonnes peuvent être recyclées via une méthode de chauffage/refroidissement suivi d'une séparation.^{214,215} Ainsi, de nombreux purificateurs d'air sont actuellement construits en utilisant cette technique, comme le plus grand purificateur d'air du monde situé dans la ville de Xian en Chine, mesurant près de 100 mètres.²¹⁶

Cette méthode actuelle reste coûteuse et peu écologique en termes de production et de consommation en ressources énergétiques.^{217,218} Dans cette perspective, l'élaboration de matériaux capteurs de COV, réutilisables et faciles à réaliser représenterait une alternative intéressante.

Dans ce contexte, de nombreux exemples de matériaux thermodurcissables capteurs de COV basés sur des polymères hyper-réticulés (PHR) ont été synthétisés. Les PHR constituent une classe de matériaux nanoporeux qui ont été introduits pour la première fois par Davankov et Tsyurupa dans les années 70. Ils sont principalement obtenus par une réaction de Friedel-Craft et présentent de nombreux avantages, car ils sont formés à partir de monomères peu coûteux, ce qui permet d'obtenir des structures robustes avec de bonnes propriétés de stabilité thermique et chimique.⁹⁷

Le groupe de Zhang a réalisé par exemple la fabrication d'un PHR, hydrophobe et absorbant, basé sur une matrice de poly (4-tert-butylstyrene-styrene-divinylbenzène) macroporeux. Les données d'adsorption ont démontré que ce polymère présentait de bonnes capacités d'adsorption pour trois COV chlorés (trichloréthylène, trichlorométhane et 1,2-dichloroéthane), grâce à sa structure microporeuse abondante.⁹⁸

De même, le groupe Nie, a synthétisé une série de PHR à partir de précurseurs à base de phényle de benzène, d'alcool benzylique, d'aniline, de biphenyle et de 1,3,5-triphénylbenzène. La présence d'interactions d'empilement aromatique π - π et la structure poreuse du PHR ont permis de réduire jusqu'à 44,2% la présence de phényle de benzène dans la fumée de cigarette.⁹⁹

Ces exemples mettent en évidence le grand potentiel des PHR pour l'élimination efficace des COV. Cependant, la distribution de la taille des pores dans les PHR n'étant pas facilement contrôlable, les absorbants formés à partir de PHR manquent généralement de sélectivité. Pour remédier à ce problème, l'ajout de cavités rigides de taille spécifique dans

des polymères thermodurcissables pourrait être la solution pour obtenir une microporosité contrôlable.⁹⁹

L'émergence des P[5]A, et leur capacité à former des complexes d'inclusion très stables ont amené les scientifiques à utiliser ces récepteurs supramoléculaires en tant qu'absorbants ou adsorbants. Par exemple, le groupe de Xu a réussi à former des hydrogels de poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) réticulés par des P[5]A comportant deux groupes d'acide carboxylique comme agents de réticulation.²¹⁹ Dans cette étude, ils ont utilisé la capacité des P[5]A à adsorber efficacement des phénols et des colorants tels que le bleu de méthylène et le rouge de méthyle (**Figure 44**). Ils ont ainsi démontré l'applicabilité de ces matériaux pour la purification de l'eau. De plus, leur capacité à se régénérer facilement par lavage avec un solvant organique permettant leur réutilisation, a également conforté le choix d'utiliser ces récepteurs supramoléculaires.

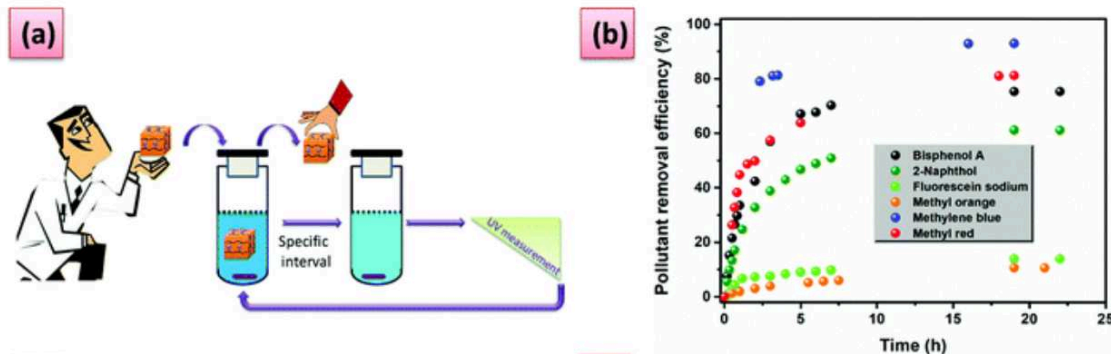


Figure 44. (a) Représentation du processus d'adsorption de l'hydrogel formé par le groupe de Hoogenboom en fonction du temps ; (b) graphe du processus d'adsorption de l'hydrogel en fonction du temps de chaque micropolluant organique (0,05 mM). Illustration tirée de Xu X. et al. ; 2020.²¹⁹

En raison de la capacité intéressante du P[5]A, des matériaux capteurs de COV basés sur ces récepteurs supramoléculaires ont été développés. Le groupe de Capan a travaillé au cours des cinq dernières années sur la formation de films Langmuir-Blodgett, fonctionnalisés avec des dérivés de P[5]A, capables de capter des COV tels que le

dichlorométhane ou le benzène par exemple.^{220,221} Ces films, encore à l'étude, pourraient principalement être utilisés dans le domaine des revêtements (automobiles, industriels, etc.).

Cependant, à ce jour, aucune recherche n'a été réalisée sur la formation de matériaux thermodurcissables capteurs de COV à microporosité contrôlable. Pour répondre à cette problématique, notre étude propose des thermodurcissables composés de polymères avec des P[5]A comme groupe pendent. Ces polymères ont été obtenus de manière élégante, sans formation de sous-produits, par l'ouverture de cycle du PVDMA, que nous introduirons ci-dessous.

4.1.2. Le PolyVDMA

Le 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone, noté VDMA (**Figure 45**), est un monomère vinylique composé d'un hétérocycle azlactone. Il est issu de la synthèse entre du N-acryloyl-2-méthylalanine et du chloroformate d'éthyle. Sa synthèse a été rapportée pour la première fois par Iwakura et al. en 1967.²²²

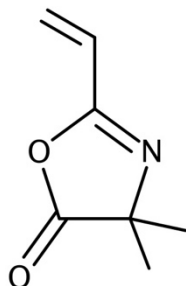


Figure 45. Représentation topologique du 2-vinyl-4,4diméthylazlactone (VDMA).

Le VDMA a reçu une attention croissante dans le domaine de la chimie des polymères en tant que monomère réactif adapté à la modification post-polymérisation.²²³⁻²²⁶ En effet, l'hétérocycle d'azalactone présente une réactivité élevée envers divers nucléophiles,

particulièrement les amines, les alcools et les thiols (**Figure 46**).²²⁷⁻²²⁹ Cette architecture lui permet également de facilement s'hydrolyser.²³⁰

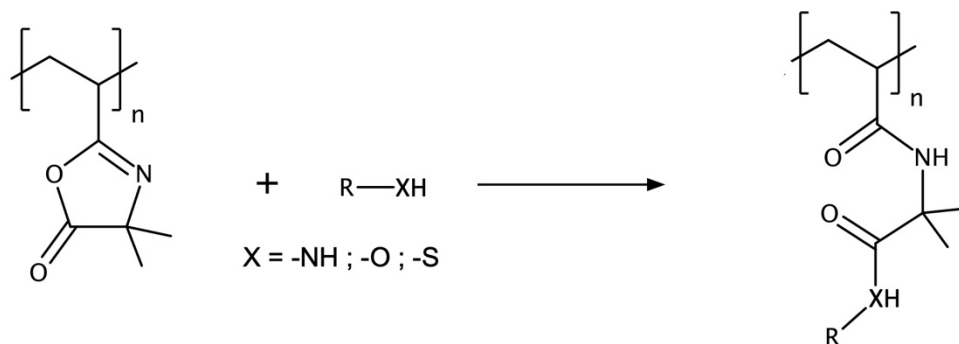


Figure 46. Schéma simplifié de la fonctionnalisation post-polymérisation du PVDMA par différents nucléophiles.

La fonctionnalité azalactone présente dans la chimie des esters activés offre un avantage significatif en termes de fonctionnalisation post-polymérisation. La réaction d'ouverture de cycle avec des nucléophiles, qui est une réaction d'addition réalisable à température ambiante, présente plusieurs avantages. Elle évite l'utilisation de catalyseurs et élimine la nécessité de séparer un groupe partant. Ainsi, la réaction est facilitée, à moindre coût et plus respectueuse de l'environnement.

En tant que polymère à chaînes flexibles, le PVDMA a été utilisé dans diverses applications telles que la fonctionnalisation de surfaces,^{231,232} la fabrication de membranes robustes autonomes réactives aux amines,²³³ et la création de supports solides pour piéger des nucléophiles.²³⁴ Il est également utilisé comme support de catalyseur.²³⁵

4.2. Contributions des auteurs

Dans la partie expérimentale, j'ai réalisé les synthèses des monomères et des polymères, à l'exception du monomère bromé qui a été synthétisé par Valentin Ternel. J'ai également effectué les analyses et interprétations des données RMN (^1H , DOSY), DSC, DMTA et les tests d'absorption de COV.

Le manuscrit complet a été rédigé avec l'aide de Jonathan Potier et Jérôme P. Claverie.

Le matériel supplémentaire a été rédigé entièrement par moi-même. Toutes les corrections des différents auteurs ont été prises en compte.

Le manuscrit de l'article a été adapté pour répondre aux normes de présentation d'une thèse à la faculté des sciences de l'Université de Sherbrooke et de l'Université de Lille. Le matériel supplémentaire de l'article est joint à l'**annexe II**.

Pillar[5]arenes-based high-T_g thermosets for the capture of volatile organic compounds

Solenne Ritaine ^{a,b}, Valentin Ternel ^a, Patrice Woisel ^a, Jerome P. Claverie ^{*b} and Jonathan Potier ^{*a}

^aUniv. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 – UMET – Unité de Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France. E-mail: jonathan.potier@univ-lille.fr

^bChaire de Recherche du Canada en Chimie des Matériaux Organiques Avancés Université de Sherbrooke 2500 Bd. de l'Université, Sherbrooke, QC, J1K2R1, Canada E-mail: Jerome.Claverie@USherbrooke.ca

† Electronic Supplementary Information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3nj02422a>

4.3. Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) continue to be one of the biggest problems for air quality and it is becoming increasingly urgent to find new systems capable of limiting their concentration in the atmosphere. Thanks to their capacity to recognize halogenated derivatives, Pillar[5]arenes were used to form high performance thermosets able to absorb chlorine and bromide-based VOCs. Initially, poly(2-vinyl-4,4-dimethylazlactone) featuring different chain length were synthesized and modified by ring opening reaction by mono-amino substituted P[5]A. The high-T_g polymers obtained were then crosslinked by isophore diamine to form high performance materials featuring T_g up to 150 °C and storage modulus G' up to 85 MPa. The ability of P[5]A cavities to capture VOCs was investigated by vapor sorption tests in presence of dichloromethane, 1,2-dibromoethane, dibromochloromethane and 1,1,2,2-tetrachloroethane. The P[5]A-based thermosets shown to be efficient to absorb these carcinogenic VOCs and, this efficiency depends on the affinity of cavities for the studied VOCs, proving that these new generation of thermosets seems to be selective towards certain VOCs.

4.4. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are chemicals featuring low vapor pressures and are potentially responsible for negative effect on human health and environment.¹ Outdoor VOCs pollution contributes to the “bad” tropospheric ozone and photochemical smog.^{2,3} VOCs have also other environmental impacts such as soil and groundwater contamination.⁴ Indoor VOCs are highly toxic and can cause cancer and building-related illnesses (e.g. asthma, inhalation fever...),^{5,6} These gases are emitted into the atmosphere from anthropogenic (e.g. domestic and industrial wastes or paints, fossil fuel combustion...) but also from biogenic (e.g. emission from vegetations, volcanos, sea salt...) sources.^{7,8} To summarize, VOCs constitute one of the major concerns for air-quality but they continue to be inevitable. To address this problem, technologies such as destruction⁹, radiolysis¹⁰, biofiltration¹¹ or capture¹² have been investigated in recent years. Among these technologies, the capture remains the simplest, the cheapest and the most sustainable method to decrease the VOCs concentration in air.¹³

Nowadays, a plethora of absorbents have been described in the literature, such as metal-organic frameworks¹⁴, deep eutectic solvents¹⁵, activated carbons¹⁶, various functionalized polymers^{17,18} or fibers.^{12,19} All these technologies are clearly focused on their VOC absorption capacity but only a few of them have actually been integrated into an inexpensive material that can be easily handled, transported, stored and recycled. In this vein, proposing absorbent materials based on common plastics having high glass-transition temperature (T_g) and/or high storage modulus would certainly constitute an interesting strategy. Currently, only hypercrosslinked polymers (HCP) feature these characteristics.²⁰ Mostly synthesized by Friedel-Crafts alkylation reaction, the extensive crosslinks give them a permanent porosity with high specific area (up to 1000 m²/g) allowing to absorb efficiently different groups of VOCs such as aromatic hydrocarbons or ketones.^{21,22} Although this strategy is remarkably successful, the pore size distribution in HCP cannot easily be controlled, resulting in absorbents which usually lack selectivity.²³ Thus, in this work, we examine whether a controlled microporosity can be controlled by installing rigid cavities of a given size within thermosetting polymers. Our attention turned to macrocycles-based systems which have been described in the literature as absorbents of

pollutants.²⁴⁻²⁶ Among those, modified pillar[5]arenes, supramolecular receptors composed of hydroquinone units²⁷, have demonstrated high efficiency to recognize pollutants or herbicides.²⁸⁻³¹ Pillar[5]arene (P[5]A) are very rigid and the aromatic constituents in their structure leads to the formation of strong complexes by π -H or π - π stacking with electron-poor guests such as paraquat, pyridinium and halogenated derivatives.^{32,33} Therefore, we propose to create a crosslinked material featuring high Tg and containing grafted P[5]A. In the past, copolymerization of P[5]A-based monomers was reported^{34,35}, here we propose an alternative approach based on the post-functionalization of poly(2-vinyl-4,4-dimethylazlactone) (PVDMA). PVDMA was chosen due to its capacity to be easily modified by ring-opening reaction using alcohol or amine functions.^{36,37} This strategy allowed us to obtain polymers with 50% of P[5]A as pendant groups via a simple reaction devoid of by-products. After neutralization and crosslinking with isophorone diamine (IPD), high-Tg thermosets were obtained which capture halogenated derivatives, leading to a mass increase as high as 33 wt%. Thus, we believe that this strategy we have devised constitutes an interesting proof of principle that materials with controlled microporosity can be employed as efficient VOC absorbents.

4.5. Results and discussion

Syntheses and formation of crosslinked materials

First of all, the 2-vinyl-4,4-dimethylazlactone (VDMA) monomer and the mono-amino Pillar[5]arene (P[5]A-NH₂) were synthesized in a two-step and a four-step reaction respectively according to the procedures already described in the literature³⁸⁻⁴⁰ and detailed in ESI† with the corresponding NMR spectra (Fig. S1-S6). Then, VDMA was polymerized by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) polymerization to obtain well-defined polymers. Two different chain lengths were targeted in order to assess the impact of the chain-length on the final Tg and also on the VOCs' capture tests. The two PVDMA samples, characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, size exclusion chromatography (SEC, Fig. S13 and S14, ESI†) and differential scanning calorimetry (DSC, Fig. S15, ESI†), have respectively a number average molecular weight

of 12 400 and 36 200 g.mol⁻¹ with dispersities as low as 1.3 and T_g of 124 °C and 182 °C (Table 1). Polymers with lower T_g were not retained and polymers with T_g > 200 °C proved too brittle to be in accordance with the objective of this study and the formation of commodity thermosets.

Then different percentages of P[5]A-NH₂ were grafted onto PVDMA as pendant group. As aforementioned, the azlactone rings are known to be easily opened by amine functions, forming stable amide functions (Fig. 1). These amides are more difficult to hydrolyze than ester functions we could have obtained if we had decided to use mono-hydroxyl P[5]A.

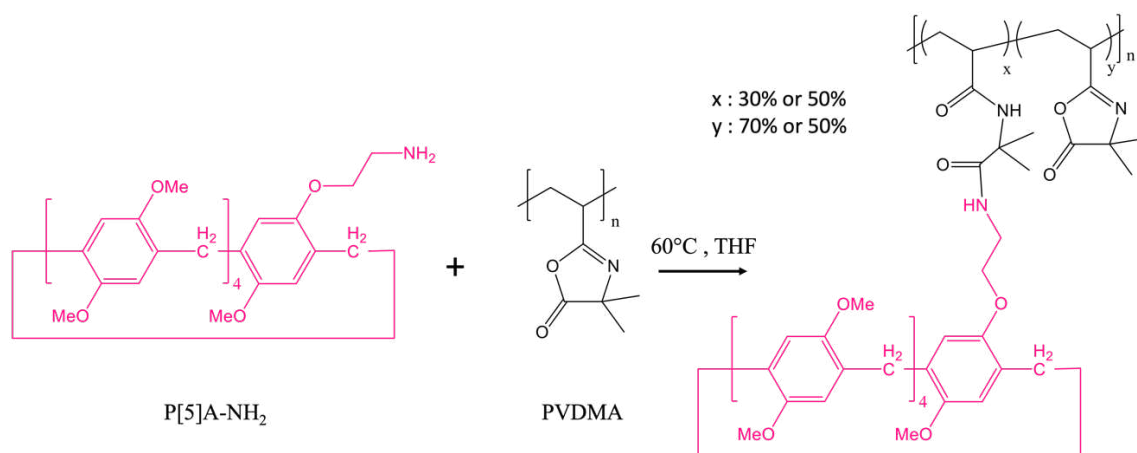


Fig. 1 Functionalization reaction of 30 or 50% P[5]A-NH₂ on PVDMA chains.

A DOSY NMR analysis was used to identify the extent of grafting. Indeed, for a PVDMA post-functionalized by 50% of P[5]A-NH₂, an identical diffusion coefficient was observed for both polymer chains and P[5]A-NH₂ confirming the presence of a single compound (Fig. S18, ESI[†]). On the other hand, for a PDVMA containing 60% of P[5]A-NH₂, two different diffusion coefficients were observed for the P[5]A-NH₂ peaks, proving that a low percentage was not grafted onto the polymer chain (Fig. S19, ESI[†]). The failed attempt to reach P[5]A-grafting higher than one out of two VDMA units is probably due to the steric hindrance resulting from bulky P[5]A structure.⁴¹ Beyond DOSY NMR, a SEC chromatography was performed to prove the modification of the polymer and an increase of its number molecular weight average. As an example, Fig. 2 shows a polymer post-functionalized with 50% of P[5]A-NH₂ and the PVDMA from which it was derived.

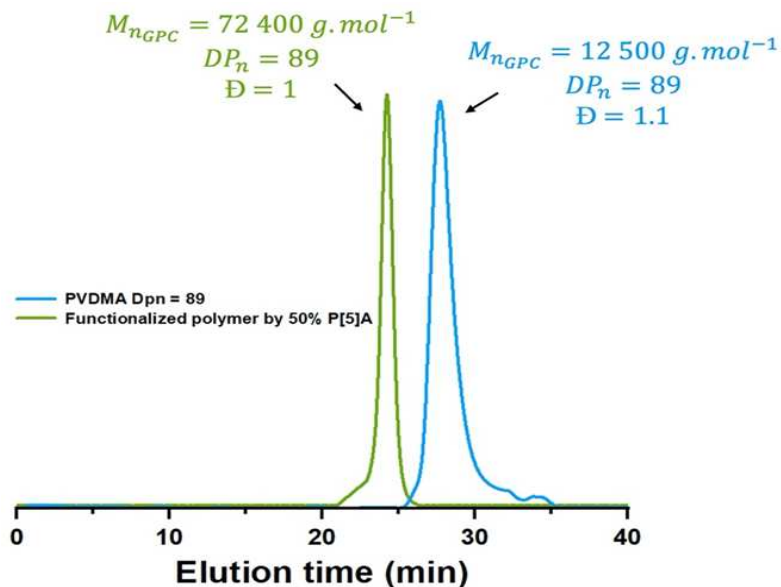


Fig. 2 SEC results obtained for PVDMA $DP_n = 89$ (blue) and after functionalization by 50% P[5]A-NH₂ (green).

Once the grafting of P[5]A-NH₂ was completed, it was necessary to neutralize the rest of the azlactone rings unreacted in the chain. For this neutralization, butylamine was selected among other candidates such as dodecylamine. Indeed, it is a good compromise allowing to reduce the possibility to create complex between the alkyl chain and the P[5]A cavity, compared to dodecylamine.⁴² After reaction with butylamine, only 10 mol.% of azlactone rings were left unreacted, which could be used for crosslinking (Fig. 3). Therefore, the crosslinking step consisted in the addition of 10 mol.% of isophorone diamine (IPD). IPD was chosen as crosslinker for its low toxicity regarding human health and the environment.⁴³ At the end, four thermosets were finally obtained from the two initial PVDMA. Indeed, two different percentage of P[5]A-NH₂ (30% and 50%) were grafted onto the two different length chain PVDMA and so, 60% or 40% of butylamine were added to neutralize the other azlactone cycles finishing by the crosslinking process.

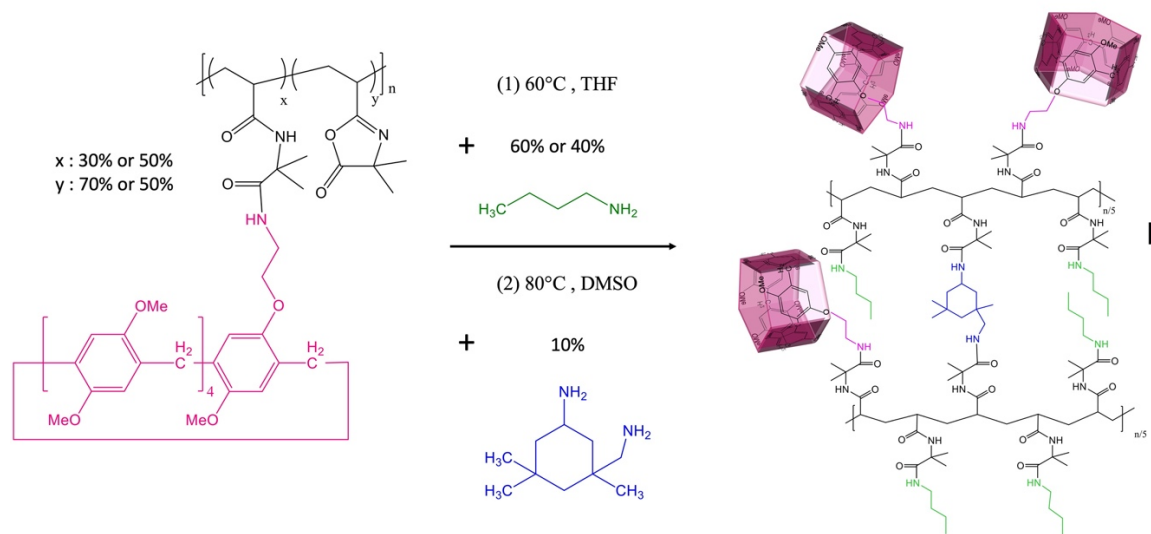


Fig. 3 Neutralization and formation of thermosets with addition of IPD (10 mol.%)

All these thermosets were characterized by DSC like their intermediates (Table 1, Fig. S15, S16, ESI†). Regardless of the chain length of the precursor polymer or the percentage of P[5]A, relatively close T_g were determined (between 135 and 152 °C). By adding pendant groups like P[5]A and butylamine, an expected decrease of T_g was observed (Fig. S15, ESI†) and a light increase was logically obtained after the crosslinking.

Table 1 Glass transition temperature (T_g) of crosslinked materials

Polymer or material	DP _n	%P[5]A	%Butylamine	%IPD	T_g (°C)
PVDMA 1	89	0	0	0	124
PVDMA 2	261	0	0	0	182
1-0	89	0	90	10	132
1-30	89	30	60	10	144
1-50	89	50	40	10	135
2-0	261	0	90	10	134
2-30	261	30	60	10	152
2-50	261	50	40	10	147

VOC Capture ability

The VOC capture capacity of these high-Tg thermosets was investigated with four different VOCs, namely (i) the dichloromethane (**A**), (ii) the 1,2-dibromoethane (**B**), (iii) the dibromochloromethane (**C**) and (iv) the 1,1,2,2-tetrachloroethane (**D**). Indeed, these chlorine and bromine VOCs are known to be toxic and carcinogen for humans or animals and are, therefore, among the most dangerous VOCs for the health and environment.^{44,45}

A simple calculation allowed us to determine the theoretical absorption percentage that the P[5]A can allow (eqn (1)). Note that we use the word “absorption” because VOCs are capture in the bulk of the material, but the word “adsorption” is equally used in literature to refer to the same phenomenon. Equation 1 works if we take into consideration that, according to the literature, only one VOC molecule can be recognize by one P[5]A cavity (1:1 host/guest complex).

$$\%_{theo\ adsorp.\ by\ P[5]A} = \frac{nb_{P[5]A} \times M_{VOC}}{M_{chain}} \times 100 \quad (1)$$

In the eqn (1), $nb_{P[5]A}$ represents the number of P[5]A per chain, M_{VOC} and M_{chain} represent the molecular weight of the VOC captured and of the polymer chain respectively.

As the chain length is not relevant to this calculation, we obtained the same results for materials **1-30** and **2-30** or for **1-50** and **2-50**. Indeed, for materials containing 30% of P[5]A, theoretical absorption percentages of 6%, 13%, 14.5% and 12% were determined for VOC **A**, **B**, **C** and **D** respectively while 7.5%, 16.5%, 18% and 15% were calculated in case of **1-50** and **2-50**. However, the theoretical absorption percentage of the materials is not fully taken into account in eqn (1) as PVDMA alone (*i.e.* devoid of P[5]A) can absorb VOC vapors. This absorption was determined experimentally by testing materials **1-0** and **2-0** under VOCs (**A**, **B**, **C** and **D**) atmosphere. After 1 day of vapor sorption, plateaus were observed for each VOCs (Fig. S24-S29 and Table S1, ESI†) and no significant difference was observed with the increase of the chain length. Finally, the maximum theoretical absorption percentage of the materials could be predicted (eqn (2)) by adding the amount absorbed in the polymer to the amount calculated from equation 1 (Table 2):

$$\%_{theo\ absorp.\ max.} = \%_{theo\ absorp.\ by\ P[5]A} + \%_{exp.\ absorp.\ without\ P[5]A} \quad (2)$$

Table 2 Maximum theoretical absorption percentage of VOCs determined by equation 2

Material	VOC A	VOC B	VOC C	VOC D
1-0 and 2-0	1% ^a	15% ^a	19% ^a	2% ^a
1-30 and 2-30	7%	28%	33.5%	14%
1-50 and 2-50	8.5%	31.5%	37%	17%

^aDetermined experimentally by vapor sorption after 14 days.

Experimentally, vapor sorption was performed for each VOC. For this, each material was previously dried under vacuum for one night to avoid possible presence of other solvents in the material before the analysis. The dried thermosets were then suspended in a vial containing 1 mL of VOC. The materials were then weighed every day to determine the weight change and extrapolate the experimental absorption percentage of VOC.

First of all, the impact of the chain length was investigated. Vapor sorption of **A** and **D** was performed by using **1-30** and **2-30**. At most, 2% deviation was observed between both materials (Fig. S24 and S25, ESI[†]). Whether in terms of thermal or sorption properties, the chain length has no impact.

Then, the impact of the P[5]A cavities was verified (Fig. 4) : for all VOCs, the amount of absorbed VOC increases with the amount of P[5]A contained in the material. For the case of VOC **A** by the material **2-50** (red points on Fig. 4(a)), it takes 4 days to saturate the material with VOC: at this point, the mass increase is of 8.5%, which compares well with the 7.5% predicted by eqn (2) (shown by the dotted line in Fig. 4a). The same observation can be made for the material **2-30** and for the VOCs **C** and **D**. However, in the case of VOC **B**, the plateau occurs after 7 days and an absorption percentage of 53% was observed instead of the predicted 31.5%. As P[5]A and **B** (1,2-dibromoethane) forms a 1:1 complex (Fig. S22 and S23, ESI[†]), this result can be justified by the formation of sandwiches within the system.^{46,47} Indeed, **B** can form a complex with P[5]A featuring a high K_a up to 2 900 M^{-1} while **A** forms a much weaker complex ($K_a = 120 M^{-1}$), as determined in literature.⁴⁸ This strong affinity between the cavities and **B** can lead to the formation of a super structures where a molecule of **B** is trapped between two filled cavities, like a sandwich.

This self-assembly can occur when the cavities are sufficiently close to each other like in the **2-50**. But, in the case of **2-30**, the cavities are too far away, the sandwich cannot be formed and therefore, the measured absorption percentage is in good agreement with the one predicted by eqn (2).

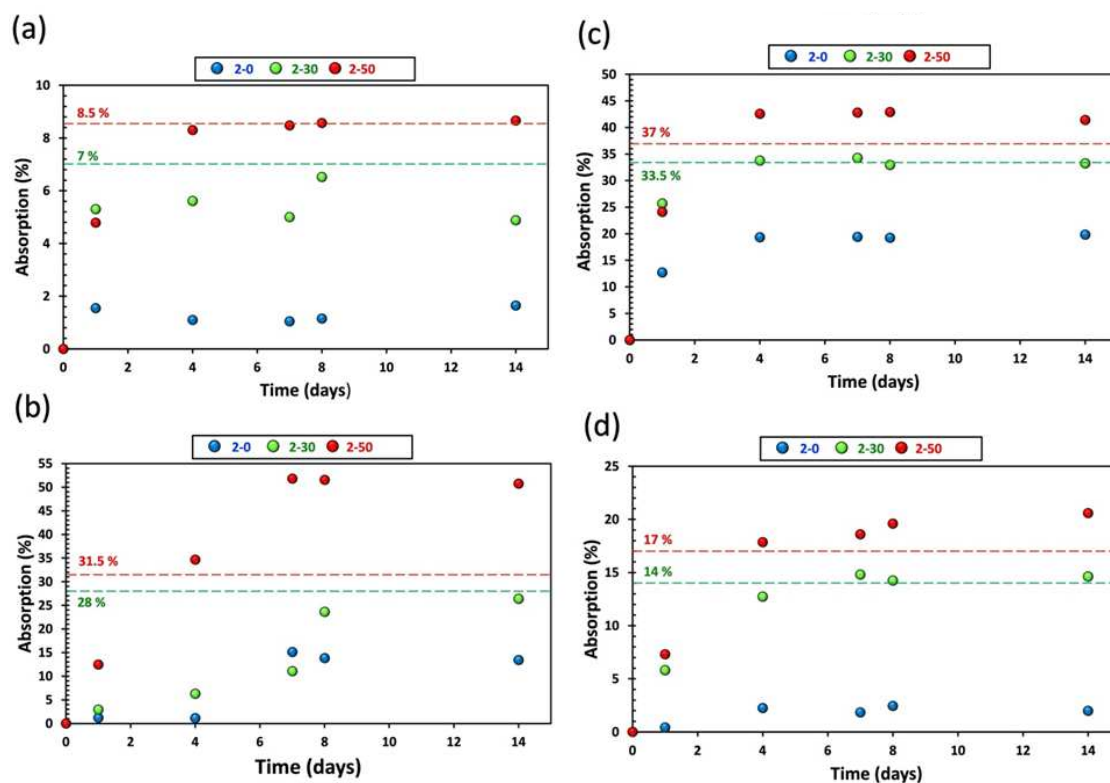


Fig. 4 Absorption percentages of VOC A (a), B (b), C (c) and D (d) by 2-0, 2-30 and 2-50. The absorption percentages are the average of triplicate tests. 20 mg of materials and 1 mL of VOC were used for tests.

All these results confirm that these thermosets have the capacity to capture VOCs, in amounts which depends both on the percentage of grafted P[5]A and on the affinity between the P[5]A and the VOC.

More interestingly, the selectivity factors observed with these thermosets are higher than other systems described in the literature. Indeed, factors up to 6 between VOC **B** and VOC **A** (Fig. S34, ESI†) were observed while pillared clay-based systems proposed by Pires et al. showed factors lower than 1.5 between two halogenated hydrocarbons.⁴⁹ Another

essential study, to correlate the thermosets to future applications, is to determine if the captured VOCs remain within the material or if they are released over time.

To realize this study, 10 mg of VOCs were first captured by **2-30** and **2-50**. After 7 days in open air, the mass of the remaining mass of the materials were determined (Fig. 5). As a control sample, 10 mg of VOCs were disposed in a tared vial and weighed after 7 days.

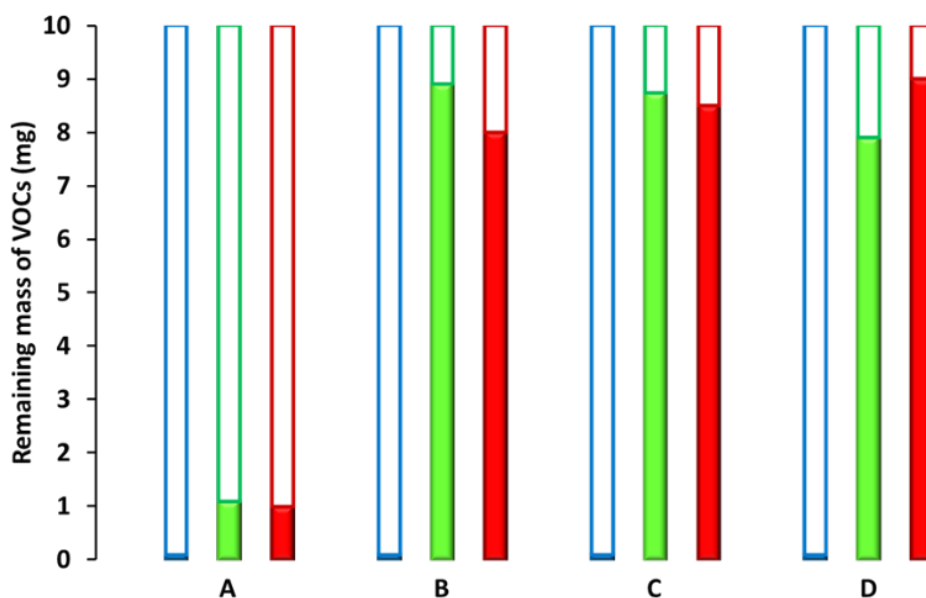


Fig. 5 Remaining mass of VOCs A, B, C and D in materials **2-30** (green) and **2-50** (red) and without material (blue) after 7 days in open air.

Without materials, all VOCs were evaporated. All the dichloromethane (**A**) was released from the different materials. This can be explained by the low association constants found in the literature between **A** and P[5]A compared to bromine derivatives⁵⁰ and by the low boiling point of **A**. By contrast, the three other VOCs remained trapped in the materials, since more than 80% of mass were retained after 7 days.

It should be noted that in the case of VOC **B**, the **2-50** material retained less VOC than **2-30**. This may be assigned again to the presence of sandwich-type structures. Indeed, the VOCs trapped between two different cavities are not as strongly retained as those contained in the cavities and are therefore released faster.

Moreover, the reusability of the materials for capturing VOCs was investigated using VOC **A** as the model as its removing under vacuum was more efficient than the other VOC.

For this, the materials were placed in a vacuum oven overnight and they were placed for 7 days under **A** atmosphere. It can be seen that, after five absorption cycles, the capture ability of the three materials **2-0**, **2-30** and **2-50** for **A** vapor showed no obvious change (Fig. 6), demonstrating their good reusability for capturing VOCs.

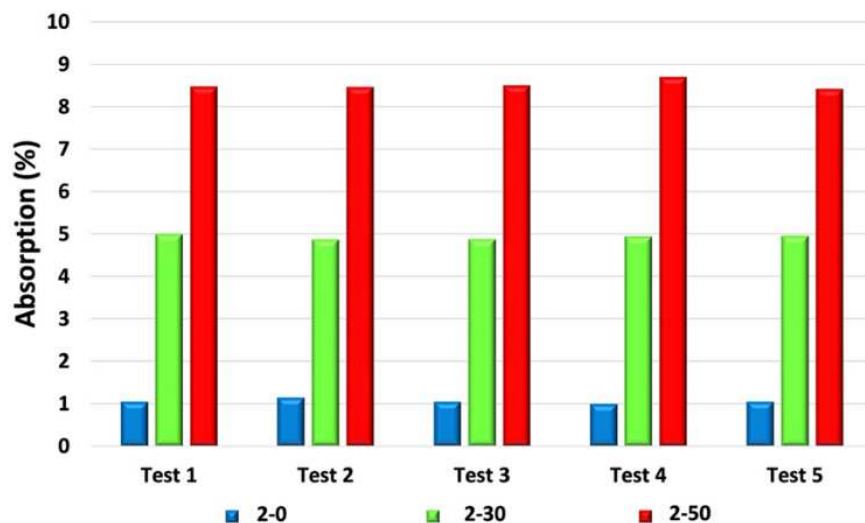


Fig. 6 Reusability of materials 2-0, 2-30 and 2-50 for capturing VOC A.

In addition, an analysis allowing to observe the impact of the VOC on the thermal properties of the material was carried out. For this purpose, the material **2-50** placed in a **B** atmosphere was chosen. Indeed, being the material capturing the most quantity of VOCs, it is then likely to see its thermal properties the most impacted. By comparing the DSC of the material before ($T_g = 147\text{ }^\circ\text{C}$) and after ($T_g = 144\text{ }^\circ\text{C}$) absorption, no change of the thermal properties was observed since the T_g remains identical (Fig. S17, ESI†).

Thermo-mechanical properties

Finally, the thermo-mechanical properties of these materials were determined by shear DMTA (Fig. 7 and Fig. S33, ESI†). The materials feature interesting thermo-mechanical properties with T_α values measured at the peak of $\tan \delta$ higher than $160\text{ }^\circ\text{C}$, in agreement with T_g values obtained by DSC and a shear modulus (G') at room temperature up to 30 MPa for both materials. These thermo-mechanical properties are similar to usual thermosets.⁵¹

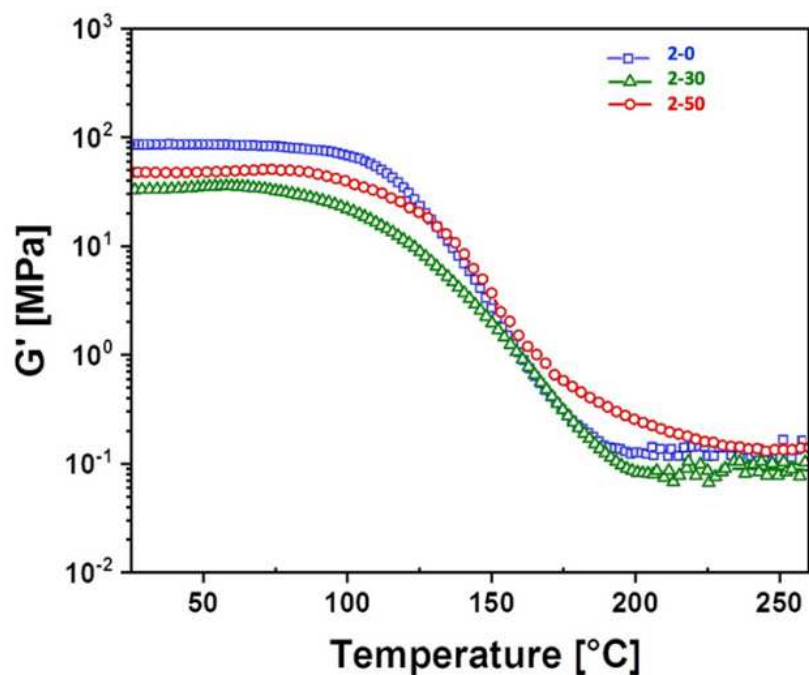


Fig. 7 Storage modulus G' versus temperature of materials 2-0 (\square), 2-30 (Δ) and 2-50 (\circ) obtained by shear DTMA.

4.6. Conclusion

A new type of Pillar[5]arene-based thermosets was synthesized via the polymerization of 2-vinyl-4,4-dimethylazlactone followed by a ring-opening procedure to avoid the formation of side products. These thermosets featured high mechanical and thermal properties and showed their efficiency in the capture of halogen-based VOCs thanks to the recognition ability of P[5]A. Interestingly, materials with high percentage of P[5]A were found to be more effective for certain VOCs, such as dibromoethane, which showed a strong affinity for P[5]A and, therefore, allowed the formation of strong supramolecular complexes and sandwiches to keep the VOC in the thermosets. This leads us to believe that these materials, comparing to hypercrosslinked polymers for example, can be selective towards certain VOCs. These materials conserve their desirable mechanical properties, even when filled with VOC, indicating that the VOCs do not plasticize the polymer.

Moreover, even if these materials were able to retain more than 80% of the captured VOC after one week, they can be easily regenerated and reused. We hope that this study will open the door to a new family of eco-friendly thermosets. Moreover, in future works, the selectivity of these materials will be carefully considered by preparing thermosets featuring larger P[n]A cavities to obtain a wider range of materials adapted to the environmental demands. Finally, we intend to test these materials in a real testbed for air purification.

4.7. Author Contributions

SR: writing original draft, data curation and analysis, VT: data curation and analysis, PW: supervision and review and editing, JC and JP: formal analysis, supervision, writing review and editing.

4.8. Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

4.9. Acknowledgements

The authors thank Dr. V. St-Onge for help with the DMA. S. Ritaine thanks Université de Lille for a fellowship. Pr. J. Claverie acknowledges funding from the Canadian Foundation for Innovation, Canada Research Chairs and the Natural Science and Engineering Research Council. P. Woisel and J. Potier thank the project ARCHI-CM, Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche de l'Innovation, Région Hauts-de-France and European Regional Development Fund (FEDER) for funding this work.

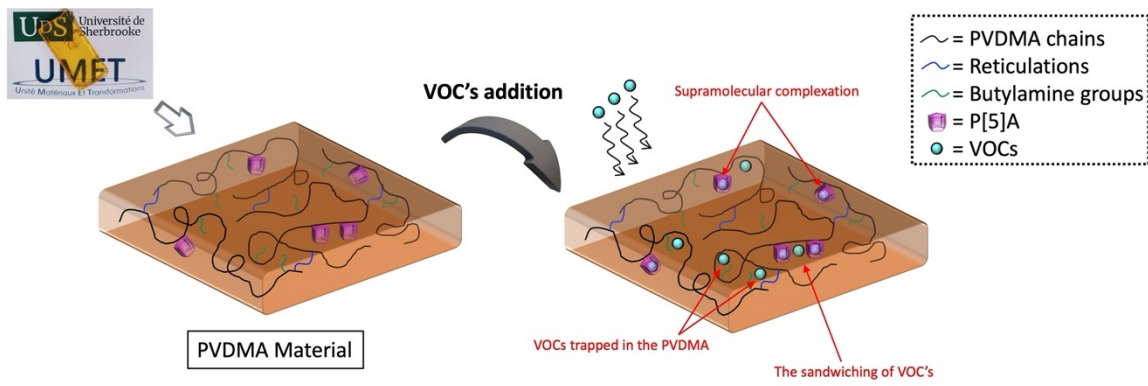
4.10. Notes and references

- 1 M. I. Swasy, M. L. Campbell, B. R. Brummel, F. D. Guerra, M. F. Attia, G. D. Smith, F. Alexis and D. C. Whitehead, *Chemosphere*, 2018, **213**, 19–24.
- 2 A. H. Goldstein and I. E. Galbally, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 1514–1521.
- 3 A. J. Haagen-Smit, *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 1342–1346.
- 4 P. A. Ellis and M. O. Rivett, *J. Contam. Hydrol.*, 2007, **91**, 107–127.
- 5 D. Norbäck, M. Torgén and C. Edling, *Occup. Environ. Med.*, 1990, **47**, 733–741.
- 6 C. M. Ryan and L. A. Morrow, *J. Consult. Clin. Psychol.*, 1992, **60**, 220–224.
- 7 J. Kesselmeier and M. Staudt, *J. Atmospheric Chem.*, 1999, **33**, 23–88.
- 8 A. Kansal, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **166**, 17–26.
- 9 Z. Zhang, R. Yang, Y. Gao, Y. Zhao, J. Wang, L. Huang, J. Guo, T. Zhou, P. Lu, Z. Guo and Q. Wang, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 6797.
- 10 Y.-S. Son, *Chem. Eng. J.*, 2017, **316**, 609–622.
- 11 A. Vergara-Fernández, D. Yáñez, P. Morales, F. Scott, G. Aroca, L. Diaz-Robles and P. Moreno-Casas, *Chem. Eng. J.*, 2018, **332**, 702–710.
- 12 D. M. Alzate-Sánchez, B. J. Smith, A. Alsbaiee, J. P. Hinstroza and W. R. Dichtel, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 8340–8346.
- 13 J. Cheng, L. Li, Y. Li, Q. Wang and C. He, *Cellulose*, 2019, **26**, 3299–3312.
- 14 K. Yang, F. Xue, Q. Sun, R. Yue and D. Lin, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2013, **1**, 713–718.
- 15 T. Moufawad, M. Costa Gomes and S. Fourmentin, *Chem. Eng. J.*, 2022, **448**, 137619.
- 16 W. K. Pui, R. Yusoff and M. K. Aroua, *Rev. Chem. Eng.*, 2019, **35**, 649–668.
- 17 M. R. Miah, M. Yang, S. Khandaker, M. M. Bashar, A. K. D. Alsukaibi, H. M. A. Hassan, H. Znad and Md. R. Awual, *Sens. Actuators Phys.*, 2022, **347**, 113933.
- 18 W.-J. Fan, Z. Kang, W.-Q. Zhu, Y.-N. Ding, H.-Y. Xu, D.-Z. Tan and Y.-G. Chen, *Comput. Mater. Sci.*, 2019, **170**, 109207.
- 19 J. Gutiérrez-Martínez, C. Nieto-Delgado, M. Avalos-Borja, E. Basiuk and J. R. Rangel-Mendez, *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **257**, 117956.
- 20 J. Huang and S. R. Turner, *Polym. Rev.*, 2018, **58**, 1–41.

- 21 H. Liu, Z.-X. Liu, H.-R. Yu, Y. Wang, F. Zhao and J. Wang, *High Perform. Polym.*, 2022, **34**, 928–938.
- 22 C. Long, Y. Li, W. Yu and A. Li, *J. Hazard. Mater.*, 2012, **203–204**, 251–256.
- 23 X. Xia, P. Sun, X. Sun, Y. Wang, S. Yang, Y. Jia, B. Peng and C. Nie, *E-Polym.*, 2022, **22**, 19–29.
- 24 A. C. Paiva-Santos, L. Ferreira, D. Peixoto, F. Silva, M. J. Soares, M. Zeinali, H. Zafar, F. Mascarenhas-Melo, F. Raza, P. G. Mazzola and F. Veiga, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 2022, **218**, 112758.
- 25 A. Celebioglu, H. S. Sen, E. Durgun and T. Uyar, *Chemosphere*, 2016, **144**, 736–744.
- 26 T. Uragami, T. Meotoiwa and T. Miyata, *Macromolecules*, 2001, **34**, 6806–6811.
- 27 T. Ogoshi, T. Aoki, K. Kitajima, S. Fujinami, T. Yamagishi and Y. Nakamoto, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 328–331.
- 28 L. Li, R. Chen, T. Hu, Y. Li, Q. Wang and C. He, *Microchem. J.*, 2020, **153**, 104524.
- 29 A. N. Kursunlu, Y. Acikbas, M. Ozmen, M. Erdogan and R. Capan, *Mater. Lett.*, 2020, **267**, 127538.
- 30 A. N. Kursunlu, Y. Acikbas, M. Ozmen, M. Erdogan and R. Capan, *Analyst*, 2017, **142**, 3689–3698.
- 31 M. Tang, Q. Bian, Y.-M. Zhang, M. Arif, Q. Luo, S. Men and Y. Liu, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 35136–35140.
- 32 T. F. Al-Azemi and M. Vinodh, *Polym. Chem.*, 2020, **11**, 3305–3312.
- 33 C. Li, Q. Xu, J. Li, F. Yao and X. Jia, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 1568–1576.
- 34 X.-H. Wang, X.-Y. Lou, T. Lu, C. Wang, J. Tang, F. Liu, Y. Wang and Y.-W. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 4593–4604.
- 35 X. Wang, N. Song, W. Hou, C. Wang, Y. Wang, J. Tang and Y. Yang, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1903962.
- 36 X. Mu, J. Qiao, L. Qi, P. Dong and H. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 21346–21354.
- 37 J. Yang Quek, X. Liu, T. P. Davis, P. J. Roth and A. B. Lowe, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 118–127.

- 38 M. M. Wancura, Q. Anex-Ries, A. L. Carroll, A. Paola Garcia, P. Hindocha and M. E. Buck, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2017, **55**, 3185–3194.
- 39 Q. Duan, W. Xia, X. Hu, M. Ni, J. Jiang, C. Lin, Y. Pan and L. Wang, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 8532–8534.
- 40 M. Ni, X.-Y. Hu, J. Jiang and L. Wang, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1317–1319.
- 41 J. Potier, S. Menuel, D. Fournier, S. Fourmentin, P. Woisel, E. Monflier and F. Hapiot, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 1417–1420.
- 42 A. A. Nazarova, L. S. Yakimova, V. V. Klochkov and I. I. Stoikov, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 1820–1826.
- 43 M. Fache, R. Auvergne, B. Boutevin and S. Caillol, *Eur. Polym. J.*, 2015, **67**, 527–538.
- 44 M. Odabasi, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 1445–1451.
- 45 J. D. Pleil and A. B. Lindstrom, *Clin. Chem.*, 1997, **43**, 723–730.
- 46 N. Sharmah and P. Kr. Bhattacharyya, *Mol. Phys.*, 2019, **117**, 734–745.
- 47 H. Butkiewicz, S. Kosiorek, V. Sashuk and O. Danylyuk, *CrystEngComm*, 2021, **23**, 1075–1082.
- 48 T. Boinski and A. Szumna, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 9419–9422.
- 49 J. Pires, M. L. Pinto, A. Carvalho and M. B. De Carvalho, *Langmuir*, 2003, **19**, 7941–7943.
- 50 X. Shu, J. Fan, J. Li, X. Wang, W. Chen, X. Jia and C. Li, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 3393–3397.
- 51 R. P. Wool, in *Bio-Based Polymers and Composites*, Elsevier, 2005, pp. 56–113.

4.11. Graphical Abstract



CHAPITRE V - CONCLUSION ET PERSPECTIVES

5.1. Conclusion

Au cours des dernières années, les problèmes environnementaux et de santé publique se sont accentués. Le changement climatique, la COVID-19 et l'augmentation considérable du nombre de nouveaux cas de cancer chaque année sont quelques exemples parmi tant d'autres.

L'objectif de ce projet est donc de répondre aux enjeux environnementaux actuels en développant des matériaux innovants à base de P[5]A.

Actuellement, la population n'est pas encore disposée à sacrifier ses conditions de vie au profit de la planète. C'est pourquoi il est essentiel de proposer des alternatives. En ce qui concerne la fabrication des matériaux qui nous entourent, deux solutions sont envisageables : réduire, voire éliminer, la toxicité des matériaux existants tout en préservant leurs bonnes propriétés thermomécaniques, ou créer directement des matériaux ayant un impact environnemental réduit. Dans cette optique, deux projets ont été développés.

Le premier projet, présenté dans le **chapitre III** s'est concentré, en premier lieu, sur les résines à base de PNBE et plus particulièrement sur leurs allongements à la rupture très faible.

En effet, il a été mentionné précédemment que les résines à base de PNBE représentaient une solution contre la toxicité des résines époxy DGEBA, qui sont encore largement utilisées dans notre quotidien. En revanche, leur faible allongement à la rupture, qui ne dépasse pas 1 % rend impossible, à l'heure actuelle, leur utilisation en remplacement des résines époxy DGEBA. Pour résoudre ce problème et réduire la fragilité et la cassure du PNBE, du DM-P[5]A a été ajouté au PNBE, permettant la formation de réticulations

physiques moins denses et plus dynamiques que les réticulations chimiques. Le choix s'est porté sur du PNBE fonctionnalisé à des chaînes alkyles, car le P[5]A a déjà démontré dans le passé son affinité avec les chaînes d'hydrocarbures.

Cette étude a révélé des résultats intéressants. L'analyse RMN a confirmé la capacité du DM-P[5]A à former des complexes avec des chaînes alkyles. La rigidité et l'encombrement stérique causés par les longues chaînes alkyles n'ont ainsi pas perturbé la formation de ces complexes. De plus, ces résultats ont démontré pour la première fois la capacité du DM-P[5]A à former un complexe hôte/invité 1:2.

Ces résultats ont permis d'élargir cette étude, pour passer de la formation de réticulations physiques au sein du PNBE afin de rendre le matériau moins cassant, à la formation de réticulations physiques au sein de polymères hydrocarbonés plus généralement. Issus de l'industrie pétrolière, ces polymères hydrocarbonés sont peu coûteux et faciles à synthétiser. Cependant, en raison de leur manque de fonctionnalité, ces polymères nécessitent des stratégies de réticulation basées sur des liaisons covalentes très stables, ce qui empêche leur recyclage.

L'utilisation de réticulations non covalentes réversibles basées sur la chimie supramoléculaire hôte/invité représente donc un paradigme extrêmement intéressant pour résoudre ce problème.

Une étude rhéologique menée sur deux polymères hydrocarbonés a confirmé leur capacité à former des réticulations réversibles. L'ajout de DM-P[5]A a permis de passer d'un liquide visqueux (PD) à un élastomère, ce phénomène ayant également été observé à l'état solide (PNBE-Hx1). En effet, l'augmentation du module de cisaillement G' avant la température de transition vitreuse (T_g) dans le matériau à base de PNBE, passant de 28 MPa à 205 MPa avec l'ajout de 1 mol.% de DM-P[5]A, confirme que la présence de P[5]A favorise la formation des réticulations au sein du matériau. De plus, la diminution de la T_g observée dans les mêmes conditions implique une réduction de la rigidité du PNBE, ce qui est en accord avec notre objectif initial.

Cette stratégie représente une avancée majeure pour résoudre le problème actuel du recyclage industriel. Elle pourrait non seulement élargir les domaines d'application des polymères hydrocarbonés, mais également éliminer de nombreuses étapes coûteuses

nécessaires à la réticulation chimique. En effet, un simple ajout de DM-P[5]A serait suffisant. De plus, la recyclabilité des matériaux obtenus grâce à cette stratégie ouvre la voie vers un monde plus respectueux de l'environnement. Au niveau de la chimie 'verte' plusieurs des 12 principes ont été respectés :

- 1- Économies d'atomes et d'étapes de synthèse via l'ajout unique de DM-P[5]A comme agent réticulant sans la formation de groupes partants.
- 2- Limitation des dépenses énergétiques via la formation de matériaux en l'absence de chauffage.
- 3- Utilisation de ressources renouvelables via l'utilisation du NBE.
- 4- Utilisation de procédés catalytiques pour la polymérisation du PNBE.
- 5- Réduction de solvants, polluants en lien avec l'absence d'utilisation de solvant lors de la polymérisation du PNBE-Hxl.
- 6- Création d'un produit dégradable et réutilisable.

Dans la deuxième partie de cette thèse, présentée dans le **chapitre IV**, nous avons porté notre attention sur les composés organique volatiles (COV). En effet, ces COV posent actuellement de nombreux problèmes sur le plan environnemental et de la santé publique. Afin d'y remédier, des matériaux capteurs de COV ont déjà été étudiés dans la littérature. Par exemple, de nombreuses études se sont intéressées aux polymères hyperréticulés (PHR) en tant que matériaux capteurs de COV. Cependant, le problème actuel réside dans la focalisation principale axée sur la capacité des matériaux à capturer les COV, au détriment des autres propriétés tout aussi intéressantes.

Dans cette optique, un thermodurcissable a été développé. Pour cela, du PVDMA a été choisi pour la formation de thermodurcissables. Il a ensuite été fonctionnalisé par ouverture de cycle avec 30 % ou 50 % de P[5]A, qui confère au matériau sa capacité à capter les COV. Le matériau final a été obtenu grâce à la formation de réticulations chimiques par l'ajout d'isophorone diamine. Tout au long du processus de fabrication de ce matériau, le choix de cette stratégie a permis de respecter plusieurs principes de la chimie verte, ce qui la rend d'autant plus intéressante. En effet, on peut citer au moins quatre principes respectés :

- 1- Éviter la production de résidus via l'utilisation de PVDMA qui évite la présence de groupes partants lors de sa fonctionnalisation.
- 2- Synthèse moins dangereuse / produits utilisés peu toxiques comme le PVDMA ou l'isophorone diamine (IPD).
- 3- Réductions de solvants, polluants via son application en tant que capteur de COV.
- 4- Création d'un produit réutilisable

Par la suite, des tests d'absorption ont été réalisés sur quatre COV différents : le dichlorométhane, le 1,2-dibromoéthane, le dibromochlorométhane et le 1,1,2,2-tetrachloroéthane. Ces COV ont été sélectionnés en raison de leur bonne affinité avec le P[5]A. Les tests d'absorption ont démontré que les matériaux développés peuvent capturer ces COV. De plus, le pourcentage obtenu pour les matériaux **2-30** et **2-50** dépasse même le pourcentage théoriquement attendu pour chaque COV. Cela s'explique par la présence de COV capturés à la fois dans les chaînes polymères enchevêtrées, par la cavité des P[5]A et grâce à la formation d'un complexe "sandwich".

Également, il a été démontré que, à l'exception du dichlorométhane, tous les autres COV capturés par les P[5]A sont restés piégés dans leur cavité, évitant ainsi leur relargage prématuré.

Une étude thermomécanique a finalement révélé que ces matériaux, en plus de leur capacité à capturer des COV, présentent des propriétés thermomécaniques élevées. Ils affichent une Tg d'environ 150°C, similaire à celle des polycarbonates (PC) ou des polyétheréthercétone (PEEK), ainsi qu'un module de cisaillement G' d'environ 10² MPa.

En outre, il a été démontré que ces matériaux peuvent être facilement régénérés et réutilisés sans altérations de leurs propriétés thermiques.

Cette étude présente non seulement une nouvelle approche pour la fabrication de matériaux capteurs de COV, mais ouvre également la voie à une nouvelle famille de thermodurcissables respectueux de l'environnement.

Tous ces résultats prouvent que les matériaux supramoléculaires, et plus spécifiquement les matériaux supramoléculaires formés à partir de P[5]A, constituent une partie de la solution aux défis environnementaux actuels. Dans cette perspective, il serait intéressant

d'étendre cette thèse à d'autres domaines de recherche, tels que la catalyse ou l'électrochimie, pour la fabrication de batteries plus performantes et respectueuses de l'environnement, ou encore dans le domaine de la production de panneaux solaires, par exemple.

5.2. Perspectives

Cette section présente à la fois les étapes et les analyses nécessaires pour compléter les différents projets mentionnés précédemment, ainsi que les résultats obtenus au cours de cette thèse qui n'ont pas pu être présentés auparavant en raison d'un manque de clarté des résultats. Ce problème pourra être résolu grâce à d'autres analyses supplémentaires, permettant ainsi une meilleure compréhension et présentation des résultats.

Concernant le projet du **chapitre III**, il serait intéressant de poursuivre l'objectif initial concernant les résines époxy DGEBA et d'analyser l'allongement à la rupture des matériaux à base de PNBE et de P[5]A. Cette étude permettrait de déterminer si l'ajout de P[5]A diminue la rigidité tout en augmentant l'allongement à la rupture, ce qui pourrait classer ces nouveaux matériaux comme une alternative aux résines époxy DGEBA. Malheureusement cette étude n'a pas pu être réalisée car les tests de tractions nécessaires pour déterminer l'allongement à la rupture demandent une quantité trop importante de produits.

En revanche, ce projet a tout de même permis d'identifier le fort potentiel du PNBE associé au P[5]A pour la formation de futurs matériaux. C'est pourquoi nous avons travaillé en parallèle sur ce type de complexe, dans le but d'étudier l'impact de la rigidité des chaînes macromoléculaires sur la formation de complexes hôte/invité à base de P[5]A. En effet, si la majeure partie des études combinant la chimie supramoléculaire et les polymères visent à modifier les propriétés physico-chimiques de ces derniers grâce à l'établissement d'interactions supramoléculaires, on ne relève dans la littérature a contrario que très peu d'études ambitionnant de contrôler/moduler les propriétés de reconnaissance moléculaire

de récepteurs en exploitant les caractéristiques physicochimiques des polymères. Dans ce contexte, les PNBE, en raison de leur caractère rigide, sont des polymères d'étude de choix.

Étant donné la bonne affinité des pyridiniums avec les P[5]A, nous avons synthétisé un PNBE fonctionnalisé avec des pyridiniums en tant qu'invité, et un PNBE fonctionnalisé avec du P[5]A en tant qu'hôte du complexe (**Figure 47**).

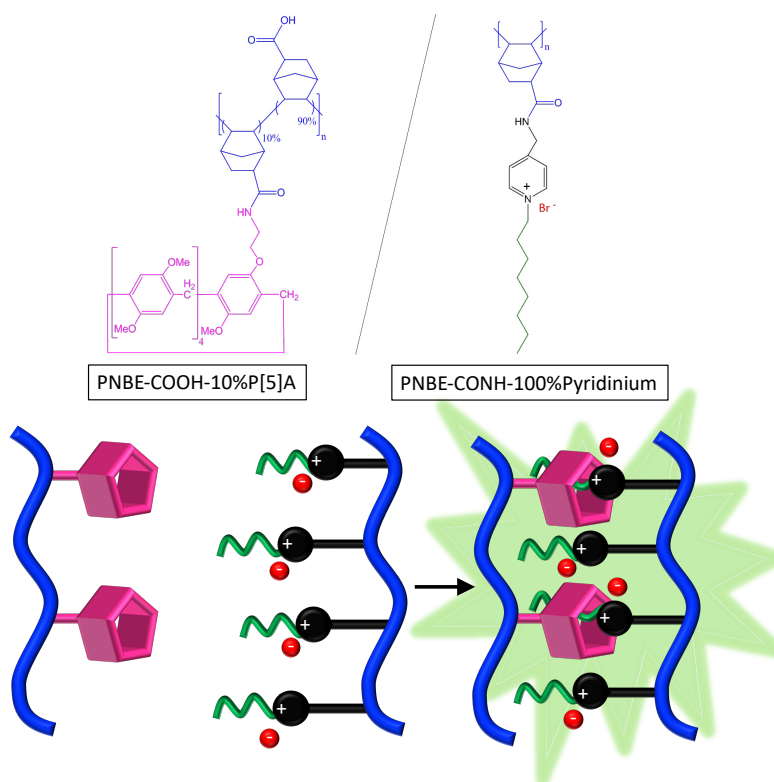


Figure 47. Représentation schématique du complexe hôte/invité – PNBE-COOH-10%P[5]A/PNBE-CONH-100%Pyridinium

Après la formation de ce complexe hôte/invité en solution, des premiers résultats ont été obtenus. Une modification de couleur, passant irréversiblement du transparent/jaune au vert à température ambiante, a été observée (**Figure 48 – gauche**), avec une intensité variable en fonction de plusieurs paramètres tels que la température, le ratio hôte/invité, le solvant, la concentration et le temps.

Complexes colorés

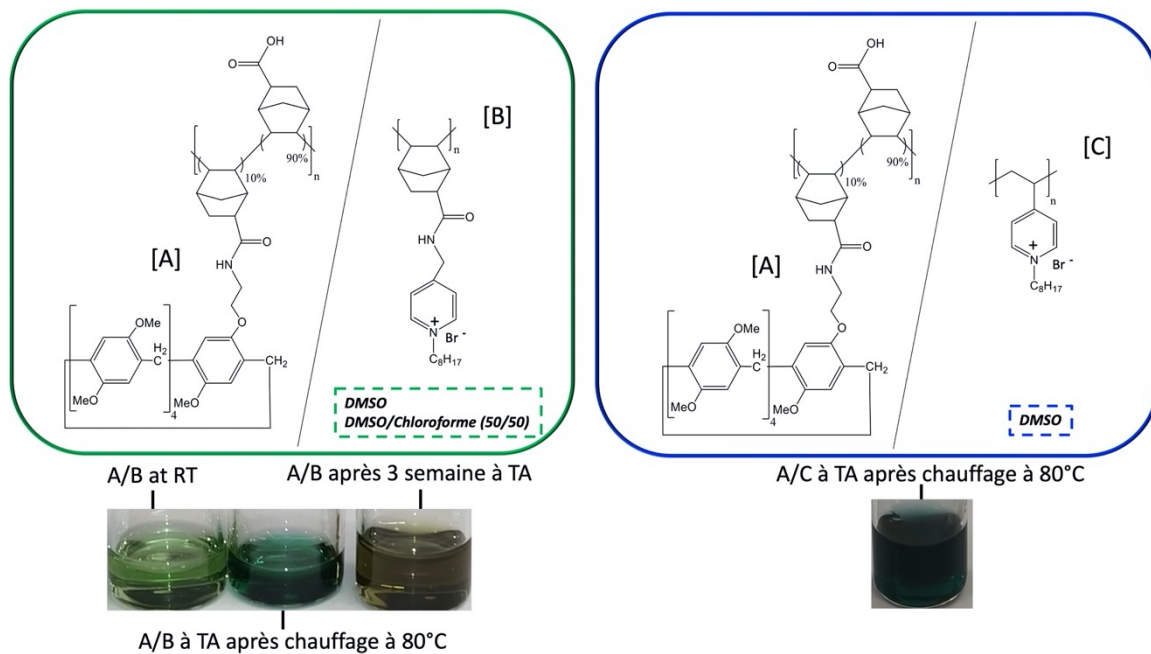


Figure 48. Structure des complexes H:I donnant une coloration dans le DMSO ou dans le DMSO/Chloroforme (50/50) à température ambiante (TA) et/ou après chauffage à 80°C. Note : tous les échantillons sont à température ambiante lors de la prise des photos.

Une étude parallèle a été réalisée afin de confirmer le caractère unique de ce type de complexe et de comprendre les spécificités du système qui entraînent l'apparition de la coloration verte. Des tests ont été effectués en modifiant tout d'abord l'hôte, tout en conservant le PNBE-CONH-100%Pyridinium comme invité (**Figure 49**).

Complexes non-colorés (modification de l'hôte)

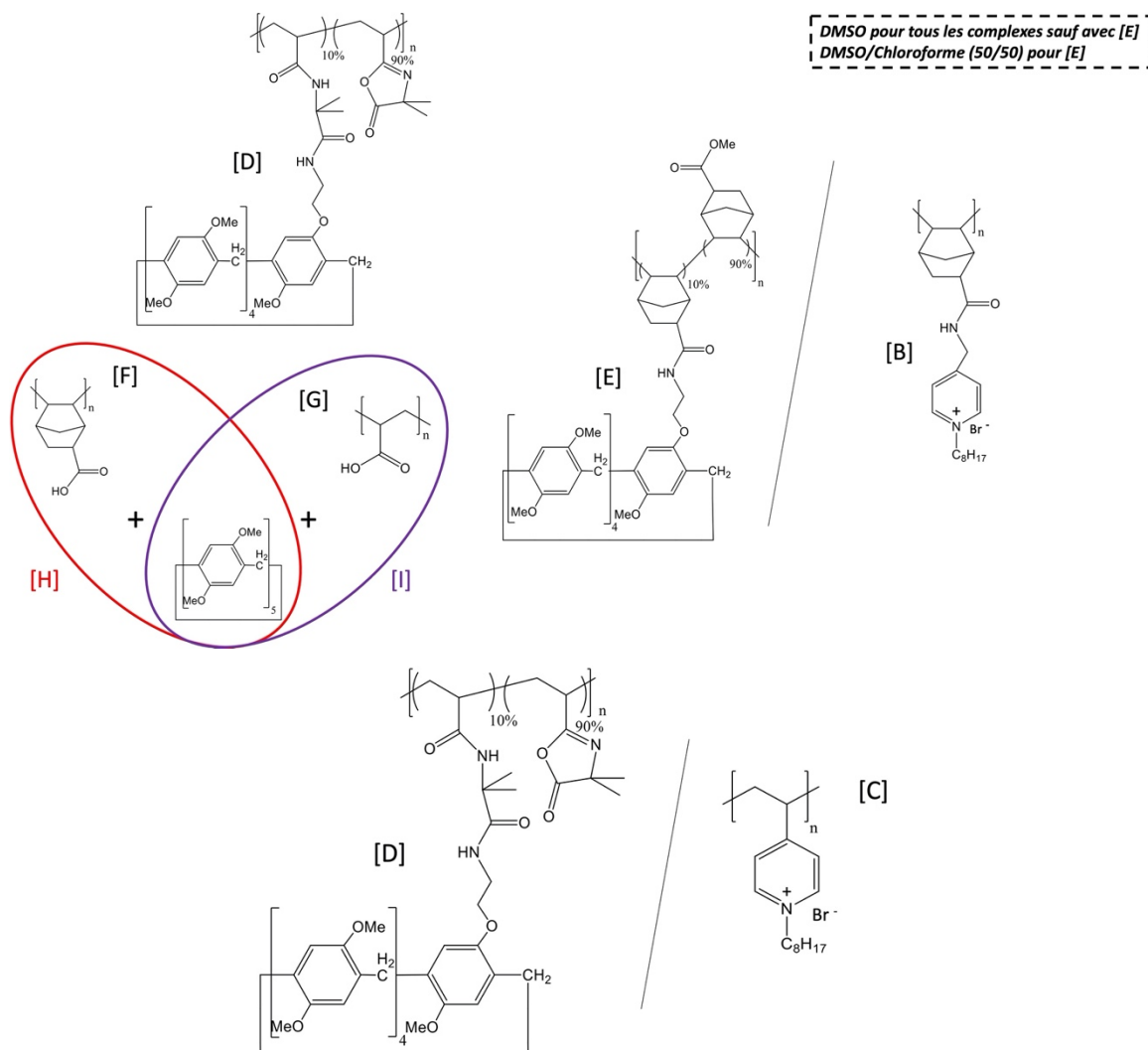


Figure 49. Structure des différentes molécules hôtes ne donnant pas de coloration verte après formation de complexes avec [B] PNBE-CONH-100%Pyridinium ou [C] PVinyl-100%Pyridinium (molécules invitées), dans le DMSO ou dans un mélange DMSO/Chloroforme (50/50), à température ambiante et après chauffage à 80°C.

Les résultats obtenus ont conduit à la conclusion que ce système unique ne peut exister qu'en utilisant comme molécule hôte une chaîne de polymère rigide, constituée de groupements -COOH et greffée à du P[5]A. Une étude similaire a également été réalisée en modifiant cette fois la molécule invitée, tout en conservant le PNBE-COOH-10%P[5]A comme hôte (**Figure 50**).

Complexes non-colorés (modification de l'invité)

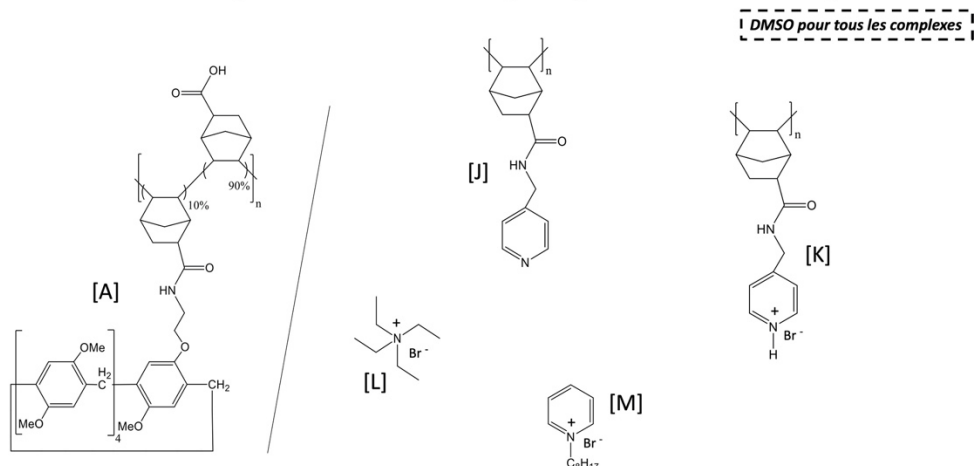


Figure 50. Structure des différentes molécules invitées ne donnant pas de coloration verte après formation d'un complexe avec le PNBE-COOH-10%P[5]A (molécule hôte), dans le DMSO, à température ambiante et après chauffage à 80°C.

Les résultats ont montré que pour obtenir une modification de couleur, il est indispensable que la molécule invitée soit une chaîne de polymère, rigide ou non, possédant un groupement pyridinium greffé à une longue chaîne de carbone. La rigidité de la chaîne est facultative, comme en témoigne le changement de couleur du transparent au bleu pour un complexe hôte/invité (PNBE-COOH-10%P[5]A/PVinyl-100%Pyridinium) (**Figure 48 – droite**).

Ces résultats ont conduit à une hypothèse selon laquelle le système créé serait capable de former des complexes à transfert de charges, verrouillés par la rigidité du PNBE. Cependant, cette étude reste qualitative et non quantitative. Afin de mieux comprendre le système, une étude spectroscopique approfondie est en cours. Nous prévoyons de publier ces travaux sous forme d'un article dans les trois prochains mois.

Finalement, en ce qui concerne le projet du **chapitre IV**, il serait intéressant d'effectuer les tests d'absorption avec d'autres types de COV, ainsi que des combinaisons de COV. Cela permettrait de déterminer si, à long terme et après plusieurs utilisations du matériau, le

mélange de COV peut être entièrement récupéré par celui-ci, compte tenu de sa capacité démontrée à être réutilisé. De plus, afin de pouvoir les utiliser plus largement dans la société à l'avenir, il sera nécessaire de développer des matériaux de plus grande taille afin de réaliser d'autres tests mécaniques tels que des tests de traction par exemple.

BIBLIOGRAPHIE

1. Miller, D. Stone age or plastic age? *Archaeol. Dialogues* **14**, 23–27 (2007).
2. Webb, J. M. & Frankel, D. Characterizing the Philia Facies: Material Culture, Chronology, and the Origin of the Bronze Age in Cyprus. *Am. J. Archaeol.* **103**, 3–43 (1999).
3. *Eastern Arabia in the first millenium BC.* ('L'Erma' di Bretschneider, 2010).
4. Hannink, J. M. *et al.* Protein-Polymer Hybrid Amphiphiles. *Angew. Chem.* **113**, 4868–4870 (2001).
5. Leeder, J. D., Pratt, A. J. & Watt, I. C. Wool–polymer systems: Effect of vinyl polymers on water absorption. *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1649–1659 (1967).
6. Hardy, J. G. & Scheibel, T. R. Silk-inspired polymers and proteins. *Biochem. Soc. Trans.* **37**, 677–681 (2009).
7. Pokhrel, S. & Yadav, P. N. Functionalization of chitosan polymer and their applications. *J. Macromol. Sci. Part A* **56**, 450–475 (2019).
8. Guerra, N. B. *et al.* Biomedical applications of natural rubber latex from the rubber tree *Hevea brasiliensis*. *Mater. Sci. Eng. C* **126**, 112126 (2021).
9. Editor Academic Journals & Conferences. Processing of Secondary Polymer Raw Materials and PVC Compositions to Create a Technology for Manufacturing Shoe Sole. (2023) doi:10.17605/OSF.IO/HJ3SA.
10. *Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers.* (J. Wiley, 2003).
11. Mercelis, J. *Beyond Bakelite: Leo Baekeland and the business of science and invention.* (The MIT Press, 2020).
12. Cai Guise-Richardson. Redefining Vulcanization: Charles Goodyear, Patents, and Industrial Control, 1834-1865. *Technol. Cult.* **51**, 357–387 (2010).
13. Deanin, R. D. *Polymer structure, properties, and applications.* (Cahners Books, 1972).
14. Schalley, C. A. *Analytical methods in supramolecular chemistry.* (Wiley-VCH, 2007).
15. Bojarska, J., Kaczmarek, K., Zabrocki, J. & Wolf, W. M. Supramolecular Chemistry of Modified Amino Acids and Short Peptides. in *Advances in Organic Synthesis*

(ed. Atta-ur-Rahman) 43–107 (BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2018). doi:10.2174/9781681087474118110004.

16. Fredericq, E., Oth, A. & Desreux, V. Acquisitions récentes dans la physico-chimie des acides désoxyribonucléiques. *Biochem. Pharmacol.* **4**, 3–18 (1960).
17. Cordier, P., Tournilhac, F., Soulié-Ziakovic, C. & Leibler, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* **451**, 977–980 (2008).
18. *Encyclopedia of supramolecular chemistry*. (M. Dekker, 2004).
19. Cram, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 1009–1020 (1988).
20. Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices(Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 89–112 (1988).
21. Pedersen, C. J. The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 1021–1027 (1988).
22. Stoddart, J. F. Mechanically Interlocked Molecules (MIMs)-Molecular Shuttles, Switches, and Machines (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 11094–11125 (2017).
23. Sauvage, J.-P. From Chemical Topology to Molecular Machines (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 11080–11093 (2017).
24. Feringa, B. L. The Art of Building Small: From Molecular Switches to Motors (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 11060–11078 (2017).
25. *The lock-and-key principle: the state of the art--100 years on*. (Wiley, 1994).
26. Morin-Crini, N. *et al.* 130 years of cyclodextrin discovery for health, food, agriculture, and the industry: a review. *Environ. Chem. Lett.* **19**, 2581–2617 (2021).
27. Bolduan, C. & Ehrlich, P. *Studies in immunity, by Professor Paul Ehrlich ... and his collaborators, collected and tr. by Dr. Charles Bolduan ...* (J. Wiley & sons; [etc., etc.], 1910). doi:10.5962/bhl.title.1916.
28. *Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials*. (Taylor & Francis, 2015). doi:10.1081/E-EBPP.
29. Lee, M., Schoonover, D. V., Gies, A. P., Hercules, D. M. & Gibson, H. W. Synthesis of Complementary Host- and Guest-Functionalized Polymeric Building Blocks and Their Self-Assembling Behavior. *Macromolecules* **42**, 6483–6494 (2009).

30. Zayed, J. M., Biedermann, F., Rauwald, U. & Scherman, O. A. Probing cucurbit[8]uril-mediated supramolecular block copolymer assembly in water using diffusion NMR. *Polym. Chem.* **1**, 1434 (2010).
31. Blanda, M. T. & Adou, E. Syntheses and characterizations of two copolymers containing cone conformations of calix[4]arenes in the polymer backbone. *Chem. Commun.* 139–140 (1998) doi:10.1039/a704122e.
32. Sambe, L. *et al.* Multi-stimuli responsive supramolecular diblock copolymers. *Polym Chem* **5**, 1031–1036 (2014).
33. Rui, L., Liu, L., Wang, Y., Gao, Y. & Zhang, W. Orthogonal Approach to Construct Cell-Like Vesicles via Pillar[5]arene-Based Amphiphilic Supramolecular Polymers. *ACS Macro Lett.* **5**, 112–117 (2016).
34. Chang, J. *et al.* Multiresponsive Supramolecular Gel Based on Pillararene-Containing Polymers. *Macromolecules* **49**, 2814–2820 (2016).
35. Szejtli, J. Past, present and future of cyclodextrin research. *Pure Appl. Chem.* **76**, 1825–1845 (2004).
36. Makar, A. B., McMartin, K. E., Palese, M. & Tephly, T. R. Formate assay in body fluids: application in methanol poisoning. *Biochem. Med.* **13**, 117–126 (1975).
37. Kolesnichenko, I. V. & Anslyn, E. V. Practical applications of supramolecular chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 2385–2390 (2017).
38. Bakkour, Y. Etude par RMN des complexes d'inclusion avec des cyclodextrines natives et polymérisées. (Université de Lille, 2005).
39. Ojida, A., Mito-oka, Y., Inoue, M. & Hamachi, I. First Artificial Receptors and Chemosensors toward Phosphorylated Peptide in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6256–6258 (2002).
40. McCleverty, J. A. & Meyer, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*. (Elsevier Science, 2003).
41. Paviet, P. Application des éther couronnes à l'extraction sélective et au dosage du technetium 99, de l'iode 129 et césium 135 dans les effluents.
42. Zhang, H. & Zhao, Y. Pillararene-Based Assemblies: Design Principle, Preparation and Applications. *Chem. – Eur. J.* **19**, 16862–16879 (2013).
43. Renny, J. S., Tomasevich, L. L., Tallmadge, E. H. & Collum, D. B. Method of

Continuous Variations: Applications of Job Plots to the Study of Molecular Associations in Organometallic Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 11998–12013 (2013).

44. Ogoshi, T., Kanai, S., Fujinami, S., Yamagishi, T. & Nakamoto, Y. *para*-Bridged Symmetrical Pillar[5]arenes: Their Lewis Acid Catalyzed Synthesis and Host–Guest Property. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5022–5023 (2008).

45. Ogoshi, T., Ueshima, N., Sakakibara, F., Yamagishi, T. & Haino, T. Conversion from Pillar[5]arene to Pillar[6–15]arenes by Ring Expansion and Encapsulation of C₆₀ by Pillar[*n*]arenes with Nanosize Cavities. *Org. Lett.* **16**, 2896–2899 (2014).

46. Ogoshi, T. *et al.* Facile, Rapid, and High-Yield Synthesis of Pillar[5]arene from Commercially Available Reagents and Its X-ray Crystal Structure. *J. Org. Chem.* **76**, 328–331 (2011).

47. Yu, G. *et al.* A Sugar-Functionalized Amphiphilic Pillar[5]arene: Synthesis, Self-Assembly in Water, and Application in Bacterial Cell Agglutination. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10310–10313 (2013).

48. Ogoshi, T. & Yamagishi, T. Pillararenes: Versatile Synthetic Receptors for Supramolecular Chemistry: Pillararenes in Supramolecular Chemistry. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2961–2975 (2013).

49. Zhang, Z., Xia, B., Han, C., Yu, Y. & Huang, F. Syntheses of Copillar[5]arenes by Co-oligomerization of Different Monomers. *Org. Lett.* **12**, 3285–3287 (2010).

50. Chi, X., Xue, M., Yao, Y. & Huang, F. Redox-Responsive Complexation between a Pillar[5]arene with Mono(ethylene oxide) Substituents and Paraquat. *Org. Lett.* **15**, 4722–4725 (2013).

51. Ogoshi, T., Yamagishi, T. & Nakamoto, Y. Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts Pillar[*n*]arenes: New Key Players for Supramolecular Chemistry. *Chem. Rev.* **116**, 7937–8002 (2016).

52. Fa, S., Egami, K., Adachi, K., Kato, K. & Ogoshi, T. Sequential Chiral Induction and Regulator-Assisted Chiral Memory of Pillar[5]arenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 20353–20356 (2020).

53. Zhu, H. *et al.* Pillararene Host–Guest Complexation Induced Chirality Amplification: A New Way to Detect Cryptochiral Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 10868–10872 (2020).

54. Li, C., Xu, Q., Li, J., Feina Yao & Jia, X. Complex interactions of pillar[5]arene with paraquats and bis(pyridinium) derivatives. *Org. Biomol. Chem.* **8**, 1568 (2010).
55. Yu, G. *et al.* Pillar[6]arene/Paraquat Molecular Recognition in Water: High Binding Strength, pH-Responsiveness, and Application in Controllable Self-Assembly, Controlled Release, and Treatment of Paraquat Poisoning. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19489–19497 (2012).
56. Ogoshi, T. & Yamagishi, T. Pillar[5]- and pillar[6]arene-based supramolecular assemblies built by using their cavity-size-dependent host–guest interactions. *Chem Commun* **50**, 4776–4787 (2014).
57. Shu, X. *et al.* Complexation of neutral 1,4-dihalobutanes with simple pillar[5]arenes that is dominated by dispersion forces. *Org. Biomol. Chem.* **10**, 3393 (2012).
58. Li, C. *et al.* Complexation of 1,4-Bis(pyridinium)butanes by Negatively Charged Carboxylatopillar[5]arene. *J. Org. Chem.* **76**, 8458–8465 (2011).
59. Boinski, T. & Szumna, A. A facile, moisture-insensitive method for synthesis of pillar[5]arenes—the solvent templation by halogen bonds. *Tetrahedron* **68**, 9419–9422 (2012).
60. Xia, W. *et al.* Responsive Gel-like Supramolecular Network Based on Pillar[6]arene–Ferrocenium Recognition Motifs in Polymeric Matrix. *Macromolecules* **48**, 4403–4409 (2015).
61. Ogoshi, T., Nishida, Y., Yamagishi, T. & Nakamoto, Y. Polypseudorotaxane Constructed from Pillar[5]arene and Viologen Polymer. *Macromolecules* **43**, 3145–3147 (2010).
62. Ogoshi, T., Ueshima, N., Yamagishi, T., Toyota, Y. & Matsumi, N. Ionic liquid pillar[5]arene: its ionic conductivity and solvent-free complexation with a guest. *Chem. Commun.* **48**, 3536 (2012).
63. Zhang, H. *et al.* Host–guest complexation driven dynamic supramolecular self-assembly. *Org. Biomol. Chem.* **11**, 2070 (2013).
64. Zhou, J., Chen, M., Xie, J. & Diao, G. Synergistically Enhanced Electrochemical Response of Host–Guest Recognition Based on Ternary Nanocomposites: Reduced Graphene Oxide-Amphiphilic Pillar[5]arene-Gold Nanoparticles. *ACS Appl. Mater.*

Interfaces **5**, 11218–11224 (2013).

65. Hu, X.-B., Chen, Z., Tang, G., Hou, J.-L. & Li, Z.-T. Single-Molecular Artificial Transmembrane Water Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8384–8387 (2012).

66. Benatmane, M. *et al.* Pillar5arenes as Supramolecular Hosts in Aqueous Biphasic Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Long Alkyl-chain Alkenes. *ChemCatChem* **10**, 5306–5313 (2018).

67. Cheng, B. & Kaifer, A. E. Cathodic Voltammetric Behavior of Pillar[5]quinone in Nonaqueous Media. Symmetry Effects on the Electron Uptake Sequence. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 9788–9791 (2015).

68. Yao, Q., Lü, B., Ji, C., Cai, Y. & Yin, M. Supramolecular Host–Guest System as Ratiometric Fe³⁺ Ion Sensor Based on Water-Soluble Pillar[5]arene. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 36320–36326 (2017).

69. Avei, M. R. & Kaifer, A. E. Through-Space Communication Effects on the Electrochemical Reduction of Partially Oxidized Pillar[5]arenes Containing Variable Numbers of Quinone Units. *J. Org. Chem.* **82**, 8590–8597 (2017).

70. Cai, Y. *et al.* Pillar[5]arene-Based 3D Hybrid Supramolecular Polymer for Green Catalysis in Water. *Inorg. Chem.* **60**, 2883–2887 (2021).

71. Yan, S. *et al.* Biodegradable Supramolecular Materials Based on Cationic Polyaspartamides and Pillar[5]arene for Targeting Gram-Positive Bacteria and Mitigating Antimicrobial Resistance. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1904683 (2019).

72. Petrushenko, I. K., Tikhonov, N. I. & Petrushenko, K. B. Hydrogen adsorption on pillar[6]arene: A computational study. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **130**, 114719 (2021).

73. Lei, H. *et al.* A solution-processed pillar[5]arene-based small molecule cathode buffer layer for efficient planar perovskite solar cells. *Nanoscale* **10**, 8088–8098 (2018).

74. Liao, C. *et al.* Conjugating pillararene dye in dye-sensitized solar cells. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2**, 100326 (2021).

75. Yang, X. *et al.* Fluorescent Supramolecular Polymers Based on Pillar[5]arene for OLED Device Fabrication. *ACS Macro Lett.* **6**, 647–651 (2017).

76. Evtyugin, G. A., Shurpik, D. N. & Stoikov, I. I. Electrochemical sensors and biosensors on the pillar[5]arene platform. *Russ. Chem. Bull.* **69**, 859–874 (2020).

77. Ran, Z. *et al.* Pillar[6]arene@AuNPs Functionalized N-CQDs@Co₃O₄ Hybrid Composite for Ultrasensitive Electrochemical Detection of Human Epididymis Protein 4. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 10161–10172 (2020).
78. Lao, K. & Yu, C. A computational study of unique properties of pillar[n]quinones: Self-assembly to tubular structures and potential applications as electron acceptors and anion recognizers. *J. Comput. Chem.* **32**, 2716–2726 (2011).
79. Guo, F. *et al.* One-pot synthesis of hydrazide-pillar[5]arene functionalized reduced graphene oxide for supercapacitor electrode. *Chem. Eng. J.* **391**, 123511 (2020).
80. Yu, Z., Ye, J., Chen, W. & Xu, S. Fabrication of MoS₂/reduced graphene oxide hybrid as an earth-abundant hydrogen evolution electrocatalyst. *Mater. Lett.* **188**, 48–51 (2017).
81. Xiao, F. *et al.* Recent Advances in Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Alkaline Membrane Fuel Cells. *Adv. Mater.* **33**, 2006292 (2021).
82. Zhang, B. *et al.* Advancing Proton Exchange Membrane Electrolyzers with Molecular Catalysts. *Joule* **4**, 1408–1444 (2020).
83. Feng, L. *et al.* Nanostructured palladium catalyst poisoning depressed by cobalt phosphide in the electro-oxidation of formic acid for fuel cells. *Nano Energy* **30**, 355–361 (2016).
84. Shen, L., Sun, Z., Chu, Y., Zou, J. & Deshusses, M. A. Novel sulfonated Nafion®-based composite membranes with pillararene as selective artificial proton channels for application in direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 13071–13079 (2015).
85. Cao, S., Zhang, H., Zhao, Y. & Zhao, Y. Pillararene/Calixarene-based systems for battery and supercapacitor applications. *eScience* **1**, 28–43 (2021).
86. Schouler, L. Le bisphénol A, un perturbateur endocrinien prédisposant au diabète et à l'obésité. (Université de Bordeaux, 2021).
87. Fenichel, P., Chevalier, N. & Brucker-Davis, F. Bisphenol A: An endocrine and metabolic disruptor. *Ann. Endocrinol.* **74**, 211–220 (2013).
88. Commarieu, B. *et al.* Ultrahigh T_g Epoxy Thermosets Based on Insertion Polynorbornenes. *Macromolecules* **49**, 920–925 (2016).
89. Commarieu, B. Polymérisation du norbornène pour la formation de revêtements nanométriques. (Université du québec à montréal, 2015).

90. Mellouki, A., Wallington, T. J. & Chen, J. Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate. *Chem. Rev.* **115**, 3984–4014 (2015).
91. Nair, A. T., Senthilnathan, J. & Nagendra, S. M. S. Emerging perspectives on VOC emissions from landfill sites: Impact on tropospheric chemistry and local air quality. *Process Saf. Environ. Prot.* **121**, 143–154 (2019).
92. Stegmeier, S., Fleischer, M. & Hauptmann, P. Thermally activated platinum as VOC sensing material for work function type gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **144**, 418–424 (2010).
93. Hyodo, T. & Shimizu, Y. Adsorption/Combustion-type Micro Gas Sensors: Typical VOC-sensing Properties and Material-design Approach for Highly Sensitive and Selective VOC Detection. *Anal. Sci.* **36**, 401–411 (2020).
94. Coiai, S., Passaglia, E., Pucci, A. & Ruggeri, G. Nanocomposites Based on Thermoplastic Polymers and Functional Nanofiller for Sensor Applications. *Materials* **8**, 3377–3427 (2015).
95. Fan, Q. *et al.* Vapor sensing properties of thermoplastic polyurethane multifilament covered with carbon nanotube networks. *Sens. Actuators B Chem.* **156**, 63–70 (2011).
96. Wu, J. *et al.* A 3D Chemically Modified Graphene Hydrogel for Fast, Highly Sensitive, and Selective Gas Sensor. *Adv. Sci.* **4**, 1600319 (2017).
97. Huang, J. & Turner, S. R. Hypercrosslinked Polymers: A Review. *Polym. Rev.* **58**, 1–41 (2018).
98. Long, C., Liu, P., Li, Y., Li, A. & Zhang, Q. Characterization of Hydrophobic Hypercrosslinked Polymer as an Adsorbent for Removal of Chlorinated Volatile Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 4506–4512 (2011).
99. Xia, X. *et al.* Hyper-crosslinked polymers with controlled multiscale porosity for effective removal of benzene from cigarette smoke. *E-Polym.* **22**, 19–29 (2021).
100. Stadler, F. J., Kaschta, J., Münstedt, H., Becker, F. & Buback, M. Influence of molar mass distribution and long-chain branching on strain hardening of low density polyethylene. *Rheol. Acta* **48**, 479–490 (2009).
101. Ronca, S., Forte, G., Tjaden, H. & Rastogi, S. Solvent-Free Solid-State-Processed Tapes of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene: Influence of Molar Mass and Molar

- Mass Distribution on the Tensile Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 7373–7381 (2015).
102. Van Soest, J. J. G., Benes, K., De Wit, D. & Vliegthart, J. F. G. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. *Polymer* **37**, 3543–3552 (1996).
103. Gellerstedt, G. Gel Permeation Chromatography. in *Methods in Lignin Chemistry* (eds. Lin, S. Y. & Dence, C. W.) 487–497 (Springer Berlin Heidelberg, 1992). doi:10.1007/978-3-642-74065-7_34.
104. Moore, J. C. Gel permeation chromatography. I. A new method for molecular weight distribution of high polymers. *J. Polym. Sci. A* **2**, 835–843 (1964).
105. Letot, L., Leseq, J. & Quivoron, C. Performance Evaluation of a Continuous Viscometer for High Speed GPC. *J. Liq. Chromatogr.* **3**, 427–438 (1980).
106. Hjertberg, T., Kulin, L.-I. & Sörvik, E. Laser light scattering as GPC detector. *Polym. Test.* **3**, 267–289 (1983).
107. Yau, W. W. & Gillespie, D. New approaches using MW-sensitive detectors in GPC–TREF for polyolefin characterization. *Polymer* **42**, 8947–8958 (2001).
108. Wang, W.-J., Kharchenko, S., Migler, K. & Zhu, S. Triple-detector GPC characterization and processing behavior of long-chain-branched polyethylene prepared by solution polymerization with constrained geometry catalyst. *Polymer* **45**, 6495–6505 (2004).
109. Dutta, P. K., Gillespie, D., Hammons, K. & Haney, M. A. Characterization of polyamino acids by use of GPC—viscometry technology. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **9**, 865–870 (1991).
110. Malmgren, T., Mays, J. & Pyda, M. Characterization of poly(lactic acid) by size exclusion chromatography, differential refractometry, light scattering and thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **83**, 35–40 (2006).
111. Ferreira, E. B., Lima, M. L. & Zanotto, E. D. DSC Method for Determining the Liquidus Temperature of Glass-Forming Systems: DSC Method for Determining the Liquidus Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 3757–3763 (2010).
112. Freire, E. Differential Scanning Calorimetry. in *Protein Stability and Folding* vol. 40 191–218 (Humana Press, 1995).
113. Farah, J. S. *et al.* Differential scanning calorimetry coupled with machine learning

technique: An effective approach to determine the milk authenticity. *Food Control* **121**, 107585 (2021).

114. Yin, C. *et al.* Sensitive determination of trace mercury by UV–visible diffuse reflectance spectroscopy after complexation and membrane filtration-enrichment. *J. Hazard. Mater.* **233–234**, 207–212 (2012).

115. Wang, J. *et al.* Aggregation and Host–Guest Interactions in Dansyl-Substituted Poly(acrylate)s in the Presence of β -Cyclodextrin and a β -Cyclodextrin Dimer in Aqueous Solution: A UV–Vis, Fluorescence, ^1H NMR, and Rheological Study. *Macromolecules* **44**, 9782–9791 (2011).

116. Sun, J. *et al.* Efficient enhancement of fluorescence emission via TPE functionalized cationic pillar[5]arene-based host–guest recognition-mediated supramolecular self-assembly. *Tetrahedron Lett.* **59**, 147–150 (2018).

117. Zhao, D., Dong, X., Jiang, N., Zhang, D. & Liu, C. Selective recognition of parallel and anti-parallel thrombin-binding aptamer G-quadruplexes by different fluorescent dyes. *Nucleic Acids Res.* **42**, 11612–11621 (2014).

118. Wszelaka-Rylik, M. & Gierycz, P. Isothermal titration calorimetry (ITC) study of natural cyclodextrins inclusion complexes with drugs. *J. Therm. Anal. Calorim.* **111**, 2029–2035 (2013).

119. Demirdjian, H. Les origines de l'IRM: la résonance magnétique nucléaire (RMN). *Culture Sciences Chimie* <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/les-origines-de-l-irm-la-resonance-magnetique#bib> (2007).

120. Canet, D., Boubel, J.-C. & Canet-Soulas, E. *La RMN: concepts, méthodes et applications*. (Dunod, 2002).

121. Hore, P. J. *Nuclear magnetic resonance*. (Oxford University Press, 2015).

122. Atkins, P. W., Paula, J. de, Keeler, J. & Toullec, J. *Chimie physique*. (De Boeck supérieur, 2021).

123. Gostan, T., Tramesel, D., Brun, E., Prigent, Y. & Delsuc, M.-A. L'expérience DOSY, une puissante méthode RMN pour l'analyse de mélanges complexes et la détection de traces. *Technol. Appliquée Spectra analyse*, (2004).

124. Pagès, G., Gilard, V., Martino, R. & Malet-Martino, M. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance measurements (PFG NMR) for diffusion ordered spectroscopy

- (DOSY) mapping. *The Analyst* **142**, 3771–3796 (2017).
125. Sedaghat Doost, A., Akbari, M., Stevens, C. V., Setiowati, A. D. & Van der Meeren, P. A review on nuclear overhauser enhancement (NOE) and rotating-frame overhauser effect (ROE) NMR techniques in food science: Basic principles and applications. *Trends Food Sci. Technol.* **86**, 16–24 (2019).
126. Hu, J., Cheng, Y., Ma, Y., Wu, Q. & Xu, T. Host–Guest Chemistry and Physicochemical Properties of the Dendrimer–Mycophenolic Acid Complex. *J. Phys. Chem. B* **113**, 64–74 (2009).
127. Two-Dimensional Spectra and Beyond. in *Current Methods in Inorganic Chemistry* vol. 2 263–302 (Elsevier, 2001).
128. Rogez Florent, T. Caractérisation d’inhibiteurs d’anhydrase carbonique IX, études de complexes supramoléculaires et interactions moléculaires par résonance plasmonique de surface. (Université de Lille 2, 2014).
129. Thordarson, P. Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry. *Chem Soc Rev* **40**, 1305–1323 (2011).
130. Srivastava, K. K., Srivastava, S., Tanweer Alam, Md. & Ritu, R. Spectrophotometric determination of reliable association constant of weakly bounded charge transfert complex in solution. *Int. J. Curr. Res.* **6**, 5481–5486 (2014).
131. Upadhyay, S. & Kumar, G. NMR and Molecular Modelling Studies on the Interaction of Fluconazole with β -Cyclodextrin. *Chem. Cent. J.* **3**, 9 (2009).
132. Zhang, F., Cao, X., Tian, D. & Li, H. Synthesis of Coumarin-Pillar[5]arene as a Selective Fluorescent Probe for Methyl-Parathion. *Chin. J. Chem.* **33**, 368–372 (2015).
133. K. Yadav, D. *et al.* Study of New Selective Reagent Acetophenone 2', 4'-Dihydroxy Semicarbazone for Extractive Spectrophotometric Determination of Vanadium. *World J. Anal. Chem.* **2**, 10–14 (2014).
134. Cuc Mozolea, D. Etude par résonance magnétique nucléaire de complexes calixarène-cation métallique en solution. (Université Henri Poincaré-Nancy I, 2008).
135. Binding, D. M. *et al.* *Rheology reviews: RR2007*. (British Society of Rheology, 2009).
136. Nase, J. Décollement de matériaux viscoélastiques: du liquide visqueux au solide élastique mou. (Université Pierre et Marie Curie et Université des Saarlandes, 2009).

137. Macosko, C. W. *Rheology: principles, measurements, and applications*. (VCH, 1994).
138. Meyers, M. A. & Chawla, K. K. *Mechanical behavior of materials*. (Cambridge University Press, 2009).
139. Carnicer, V., Alcázar, C., Orts, M. J., Sánchez, E. & Moreno, R. Microfluidic rheology: A new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates. *Open Ceram.* **5**, 100052 (2021).
140. Ferry, J. D. & Myers, H. S. Viscoelastic Properties of Polymers. *J. Electrochem. Soc.* **108**, 142C (1961).
141. Bashir, M. A. Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers. *Solids* **2**, 108–120 (2021).
142. Barszczewska-Rybarek, I. M., Korytkowska-Wałach, A., Kurcok, M., Chladek, G. & Kasperski, J. DMA analysis of the structure of crosslinked poly(methyl methacrylate)s. *Acta Bioeng. Biomech.* **19**, 47–53 (2017).
143. Chassaingne, A. Contribution à la conception des assemblages mécaniques utilisant des matériaux fortement dissipatifs. (Université Paris-Saclay, 2020).
144. Liard, M. Suspension concentrées: systèmes non newtoniens et thixotropie sous écoulement. (Université de Strasbourg, 2016).
145. Sellak, R. Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice. (Université du Maine, 2014).
146. Delta Plasturgy. Thermoplastiques et Thermodurcissables: Performances Thermomécaniques. <https://delta-plasturgy.com/plasturgie-multimaterieux-thermoplastiquethermodurcissable-elastomere-matieres-premieres-thermoplastiques.html> (2020).
147. Bozveliev, L. G. & Mihajlov, M. G. Physical structure of phenolaniline–formaldehyde resol resin and its kaolin–filled phenoplasts. *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 1963–1972 (1973).
148. Pretschuh, C., Müller, U., Wuzella, G., Dorner, F. & Eckmann, R. Dielectric analysis as curing control for aminoplast resins—correlation with DMA. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **70**, 749–753 (2012).
149. Das, A. & Mahanwar, P. A brief discussion on advances in polyurethane

- applications. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **3**, 93–101 (2020).
150. Smith, I. T. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer* **2**, 95–108 (1961).
151. He, J. *et al.* High Tg and thermostable phytic Acid–Cured polynorbornene-based polymer by a Palladium(II) complex bearing iminophenyl oxazolinyphenylamines ligand. *Polymer* **172**, 196–204 (2019).
152. Anastas, P. T. & Warner, J. C. *Green chemistry: theory and practice*. (Oxford University Press, 1998).
153. Truett, W. L., Johnson, D. R., Robinson, I. M. & Montague, B. A. Polynorbornene by Coördination Polymerization ¹. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2337–2340 (1960).
154. Natta, G. *et al.* CRYSTALLINE HIGH POLYMERS OF α -OLEFINS. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1708–1710 (1955).
155. Ziegler, K. Consequences and Development of an Invention. *Rubber Chem. Technol.* **38**, 23–36 (1965).
156. Gaylord, N. G. & Deshpande, A. B. Structure of “vinyl-type” polynorbornenes prepared with ziegler-natta catalysts. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **14**, 613–617 (1976).
157. Gaylord, N. G., Mandal, B. M. & Martan, M. Peroxide-induced polymerization of norbornene. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **14**, 555–559 (1976).
158. Kennedy, J. P. & Makowski, H. S. Carbonium Ion Polymerization of Norbornene and Its Derivatives. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1**, 345–370 (1967).
159. Schultz, R. G. The chemistry of palladium complexes. III. The polymerization of norbornene systems catalyzed by palladium chloride (1). *J. Polym. Sci. [B]* **4**, 541–546 (1966).
160. Heinz, B. S., Alt, F. P. & Heitz, W. Pd(II)-catalysed vinylic polymerization of norbornene and copolymerisation with norbornene carboxylic acid esters. *Macro Mol. Rapid Commun.* **19**, 256 (1998).
161. Heinz, B. S., Heitz, W., Krügel, S. A., Raubacher, F. & Wendorff, J. H. Poly(norbornene carboxylic acid ester)s: Synthesis and properties. *Acta Polym.* **48**, 385–391 (1997).
162. Blank, F. & Janiak, C. Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 827–861 (2009).

163. Ma, R., Hou, Y., Gao, J. & Bao, F. Recent Progress in the Vinylic Polymerization and Copolymerization of Norbornene Catalyzed by Transition Metal Catalysts. *Polym. Rev.* **49**, 249–287 (2009).
164. Makovetskii, K. L. Catalytic addition polymerization of norbornene and its derivatives and copolymerization of norbornene with olefins. *Polym. Sci. Ser. C* **50**, 22–38 (2008).
165. Janiak, C. & Lassahn, P. G. Metal catalysts for the vinyl polymerization of norbornene. *J. Mol. Catal. Chem.* **166**, 193–209 (2001).
166. Myagmarsuren, G., Lee, K.-S., Jeong, O.-Y. & Ihm, S.-K. Homopolymerization of 5-alkyl-2-norbornenes and their copolymerization with norbornene over novel Pd(acac)₂/PPh₃/BF₃OEt₂ catalyst system. *Polymer* **46**, 3685–3692 (2005).
167. Haselwander, T. F. A., Heitz, W., Krügel, S. A. & Wendorff, J. H. Polynorbornene: synthesis, properties and simulations. *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3435–3453 (1996).
168. Janiak, C. & Lassahn, P. G. The Vinyl Homopolymerization of Norbornene. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 479–493 (2001).
169. Ahmad, Z. Polymer Dielectric Materials. in *Dielectric Material* (ed. Silaghi, M. A.) (InTech, 2012). doi:10.5772/50638.
170. Mc Dougall, W. C. *et al.* Avatrel™ Dielectric Polymers for HDP Applications. in 4 (1999).
171. Polynovatec 9359-1535 Québec Inc. *Polynovatec*
<https://www.polynovatec.com/products>.
172. Yan, X., Wang, F., Zheng, B. & Huang, F. Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6042 (2012).
173. Oku, T., Furusho, Y. & Takata, T. A Concept for Recyclable Cross-Linked Polymers: Topologically Networked Polyrotaxane Capable of Undergoing Reversible Assembly and Disassembly. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 966–969 (2004).
174. Durola, F. *et al.* Cyclic [4]Rotaxanes Containing Two Parallel Porphyrinic Plates: Toward Switchable Molecular Receptors and Compressors. *Acc. Chem. Res.* **47**, 633–645 (2014).
175. Harada, A., Li, J. & Kamachi, M. The molecular necklace: a rotaxane containing many threaded α -cyclodextrins. *Nature* **356**, 325–327 (1992).

176. Okumura, Y. & Ito, K. The Polyrotaxane Gel: A Topological Gel by Figure-of-Eight Cross-links. *Adv. Mater.* **13**, 485–487 (2001).
177. Karino, T., Shibayama, M. & Ito, K. Slide-ring gel: Topological gel with freely movable cross-links. *Phys. B Condens. Matter* **385–386**, 692–696 (2006).
178. Clark, P. G., Day, M. W. & Grubbs, R. H. Switching and Extension of a [c2]Daisy-Chain Dimer Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13631–13633 (2009).
179. Goujon, A. *et al.* Bistable [c2] Daisy Chain Rotaxanes as Reversible Muscle-like Actuators in Mechanically Active Gels. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14825–14828 (2017).
180. Du, G., Moulin, E., Jouault, N., Buhler, E. & Giuseppone, N. Muscle-like Supramolecular Polymers: Integrated Motion from Thousands of Molecular Machines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 12504–12508 (2012).
181. Carmona-Vargas, C. C. & Giuseppone, N. Template-Directed Synthesis of Redox-Active [c3]Daisy Chain Rotaxanes. *Chem* **7**, 11–13 (2021).
182. Xing, H., Li, Z., Wu, Z. L. & Huang, F. Catenane Crosslinked Mechanically Adaptive Polymer Gel. *Macromol. Rapid Commun.* **39**, 1700361 (2018).
183. Sinawang, G., Osaki, M., Takashima, Y., Yamaguchi, H. & Harada, A. Supramolecular self-healing materials from non-covalent cross-linking host–guest interactions. *Chem. Commun.* **56**, 4381–4395 (2020).
184. Domiński, A., Konieczny, T. & Kurcok, P. α -Cyclodextrin-Based Polypseudorotaxane Hydrogels. *Materials* **13**, 133 (2019).
185. Ooya, T. *et al.* pH-Responsive Movement of Cucurbit[7]uril in a Diblock Polypseudorotaxane Containing Dimethyl β -Cyclodextrin and Cucurbit[7]uril. *Org. Lett.* **8**, 3159–3162 (2006).
186. Hu, X.-Y. *et al.* Pillar[5]arene-based supramolecular polypseudorotaxanes constructed from quadruple hydrogen bonding. *Polym. Chem.* **3**, 3060 (2012).
187. Hu, X.-Y. *et al.* Pillar[5]arene-based supramolecular polypseudorotaxane polymer networks constructed by orthogonal self-assembly. *Polym. Chem.* **4**, 4292 (2013).
188. Harada, A. & Kamachi, M. Complex formation between poly(ethylene glycol) and α -cyclodextrin. *Macromolecules* **23**, 2821–2823 (1990).
189. Harada, A., Li, J. & Kamachi, M. Preparation and properties of inclusion complexes of polyethylene glycol with α -cyclodextrin. *Macromolecules* **26**, 5698–5703 (1993).

190. Li, J., Harada, A. & Kamachi, M. Sol–Gel Transition during Inclusion Complex Formation between α -Cyclodextrin and High Molecular Weight Poly(ethylene glycol)s in Aqueous Solution. *Polym. J.* **26**, 1019–1026 (1994).
191. Tan, S., Ladewig, K., Fu, Q., Blencowe, A. & Qiao, G. G. Cyclodextrin-Based Supramolecular Assemblies and Hydrogels: Recent Advances and Future Perspectives. *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 1166–1184 (2014).
192. Jin, J. *et al.* Progress in self-healing hydrogels assembled by host–guest interactions: preparation and biomedical applications. *J. Mater. Chem. B* **7**, 1637–1651 (2019).
193. Hoque, J., Sangaj, N. & Varghese, S. Stimuli-Responsive Supramolecular Hydrogels and Their Applications in Regenerative Medicine. *Macromol. Biosci.* **19**, 1800259 (2019).
194. Simões, S. M. N., Rey-Rico, A., Concheiro, A. & Alvarez-Lorenzo, C. Supramolecular cyclodextrin-based drug nanocarriers. *Chem. Commun.* **51**, 6275–6289 (2015).
195. Potier, J. *et al.* Pickering Emulsions Based on Supramolecular Hydrogels: Application to Higher Olefins’ Hydroformylation. *ACS Catal.* **3**, 1618–1621 (2013).
196. Potier, J., Manuel, S., Monflier, E. & Hapiot, F. Synergetic Effect of Randomly Methylated β -Cyclodextrin and a Supramolecular Hydrogel in Rh-Catalyzed Hydroformylation of Higher Olefins. *ACS Catal.* **4**, 2342–2346 (2014).
197. Kakuta, T. *et al.* Preorganized Hydrogel: Self-Healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed by Polymerization of Host-Guest-Monomers that Contain Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups. *Adv. Mater.* **25**, 2849–2853 (2013).
198. Nakahata, M., Takashima, Y. & Harada, A. Highly Flexible, Tough, and Self-Healing Supramolecular Polymeric Materials Using Host-Guest Interaction. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 86–92 (2016).
199. Park, J. *et al.* Extremely Rapid Self-Healable and Recyclable Supramolecular Materials through Planetary Ball Milling and Host–Guest Interactions. *Adv. Mater.* **32**, 2002008 (2020).
200. Kakuta, T. *et al.* Adhesion between Semihard Polymer Materials Containing

Cyclodextrin and Adamantane Based on Host–Guest Interactions. *Macromolecules* **48**, 732–738 (2015).

201. Ji, X. *et al.* Adhesive supramolecular polymeric materials constructed from macrocycle-based host–guest interactions. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 2682–2697 (2019).

202. Pan, M., Yuan, Q.-J., Gong, X.-L., Zhang, S. & Li, B.-J. A Tri-Stimuli-Responsive Shape-Memory Material Using Host-Guest Interactions as Molecular Switches. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 433–438 (2016).

203. Rodell, C. B., Mealy, J. E. & Burdick, J. A. Supramolecular Guest–Host Interactions for the Preparation of Biomedical Materials. *Bioconjug. Chem.* **26**, 2279–2289 (2015).

204. Wang, M.-Q., Wang, Q., Chen, M. & Qu, D.-H. Fabricating color-tunable luminescent materials based on pyrene derivatives via host-guest interactions. *Dyes Pigments* **196**, 109822 (2021).

205. Yao, Y. *et al.* Hybrid supramolecular materials constructed from pillar[5]arene based host–guest interactions with photo and redox tunable properties. *J. Colloid Interface Sci.* **525**, 48–53 (2018).

206. Belal, K. Hydrogels stimulables à base de complexes de cyclobis paraquat paraphénylène. (Université de Lille 1, 2016).

207. Akita, T., Yoshikiyo, K. & Yamamoto, T. Formation of 1:1 and 2:1 host–guest inclusion complexes of α -cyclodextrin with cycloalkanols: A ¹H and ¹³C NMR spectroscopic study. *J. Mol. Struct.* **1074**, 43–50 (2014).

208. Park, J., Park, J., Lee, J., Lim, C. & Lee, D. W. Size compatibility and concentration dependent supramolecular host–guest interactions at interfaces. *Nat. Commun.* **13**, 112 (2022).

209. Ogoshi, T., Tanaka, S., Yamagishi, T. & Nakamoto, Y. Ionic Liquid Molecules (ILs) as Novel Guests for Pillar[5]arene: 1:2 Host–Guest Complexes between Pillar[5]arene and ILs in Organic Media. *Chem. Lett.* **40**, 96–98 (2011).

210. Appel, E. A. *et al.* Supramolecular Cross-Linked Networks via Host–Guest Complexation with Cucurbit[8]uril. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14251–14260 (2010).

211. Ministère de l’Environnement, de la lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs. Les composés organiques volatils (COV).

<https://www.environnement.gouv.qc.ca/air/cov/index.htm>Les.

212. Les Composés Organiques Volatils : COV. *LA QUALITÉ DE L’AIR INTÉRIEUR*

<https://qualite-air-interieur-tpe.weebly.com/les-composeacutes-organiques-volatils-cov.html>.

213. Ministère de l’Environnement, de la lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs. Liste des composés organiques volatils (COV) mesurés dans l’atmosphère. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/air/cov/liste.htm>.

214. Condorchem envitech. Traitement de COV, émissions de composés organiques volatiles. <https://condorchem.com/fr/blog/traitement-de-cov-emissions-de-composes-organiques-volatiles/>.

215. Miguët, M. Adsorption de COV issus d’eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire. (Université de perpignan via domitia, 2015).

216. Tissot, C. En chine, le ‘plus grand purificateur d’air au monde’ commence à faire ses preuves. *The weather channel* <https://weather.com/fr-FR/france/innovation/news/2018-01-18-chine-plus-grand-purificateur-air-monde-fonctionne#:~:text=Au%20milieu%20de%20la%20ville,monde%20porterait%20d%C3%A9j%C3%A0%20des%20fruits>. (2018).

217. Bayer, P., Heuer, E., Karl, U. & Finkel, M. Economical and ecological comparison of granular activated carbon (GAC) adsorber refill strategies. *Water Res.* **39**, 1719–1728 (2005).

218. Gabarrell, X. *et al.* A comparative life cycle assessment of two treatment technologies for the Grey Lanaset G textile dye: biodegradation by *Trametes versicolor* and granular activated carbon adsorption. *Int. J. Life Cycle Assess.* **17**, 613–624 (2012).

219. Xu, X., Jerca, F. A., Van Hecke, K., Jerca, V. V. & Hoogenboom, R. High compression strength single network hydrogels with pillar[5]arene junction points. *Mater. Horiz.* **7**, 566–573 (2020).

220. Kursunlu, A. N., Acikbas, Y., Ozmen, M., Erdogan, M. & Capan, R. Preparation of pillar[5]arene-quinoline Langmuir–Blodgett thin films for detection of volatile organic compounds with host–guest principles. *The Analyst* **142**, 3689–3698 (2017).

221. Kursunlu, A. N., Acikbas, Y., Ozmen, M., Erdogan, M. & Capan, R. Fabrication of LB thin film of pillar[5]arene-2-amino-3-hydroxypyridine for the sensing of vapors. *Mater.*

- Lett.* **267**, 127538 (2020).
222. Iwakura, Y., Toda, F. & Torii, Y. A novel preparation of pseudoxazolones. *Tetrahedron* **23**, 3363–3373 (1967).
223. Zhu, Y., Quek, J. Y., Lowe, A. B. & Roth, P. J. Thermoresponsive (Co)polymers through Postpolymerization Modification of Poly(2-vinyl-4,4-dimethylazlactone). *Macromolecules* **46**, 6475–6484 (2013).
224. Messman, J. M., Lokitz, B. S., Pickel, J. M. & Kilbey, S. M. Highly Tailorable Materials based on 2-Vinyl-4,4-dimethyl Azlactone: (Co)Polymerization, Synthetic Manipulation and Characterization. *Macromolecules* **42**, 3933–3941 (2009).
225. Buck, M. E. & Lynn, D. M. Azlactone-functionalized polymers as reactive platforms for the design of advanced materials: Progress in the last ten years. *Polym. Chem.* **3**, 66–80 (2012).
226. Ho, H. T. *et al.* Introducing the Azlactone Functionality into Polymers through Controlled Radical Polymerization: Strategies and Recent Developments. *Aust. J. Chem.* **65**, 970 (2012).
227. Heilmann, S. M., Rasmussen, J. K., Krepski, L. R. & Smith, H. K. Chemistry of alkenyl azlactones. VII. Preparation and properties of multiazlactones derived from mercaptan-functional compounds and oligomers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **24**, 1–14 (1986).
228. Heilmann, S. M., Rasmussen, J. K., Krepski, L. R. & Smith, H. K. Chemistry of alkenyl azlactones. IV. Preparation and properties of telechelic acrylamides derived from amine-terminated oligomers. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **22**, 3149–3160 (1984).
229. Heilmann, S. M., Rasmussen, J. K. & Krepski, L. R. Chemistry and technology of 2-alkenyl azlactones. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **39**, 3655–3677 (2001).
230. Gardner, C. M., Brown, C. E. & Stöver, H. D. H. Synthesis and properties of water-soluble azlactone copolymers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **50**, 4674–4685 (2012).
231. Lokitz, B. S. *et al.* Dilute Solution Properties and Surface Attachment of RAFT Polymerized 2-Vinyl-4,4-dimethyl Azlactone (VDMA). *Macromolecules* **42**, 9018–9026 (2009).
232. Lokitz, B. S. *et al.* Manipulating Interfaces through Surface Confinement of Poly(glycidyl methacrylate)- *block* -poly(vinyl dimethylazlactone), a Dually Reactive

- Block Copolymer. *Macromolecules* **45**, 6438–6449 (2012).
233. Buck, M. E. & Lynn, D. M. Functionalization of Fibers Using Azlactone-Containing Polymers: Layer-by-Layer Fabrication of Reactive Thin Films on the Surfaces of Hair and Cellulose-Based Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 1421–1429 (2010).
234. Fournier, D., Pascual, S., Montembault, V., Haddleton, D. M. & Fontaine, L. Well-Defined Azlactone-Functionalized (Co)polymers on a Solid Support: Synthesis via Supported Living Radical Polymerization and Application as Nucleophile Scavengers. *J. Comb. Chem.* **8**, 522–530 (2006).
235. Fournier, D., Pascual, S., Montembault, V. & Fontaine, L. Elaboration of well-defined Rasta resins and their use as supported catalytic systems for atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **44**, 5316–5328 (2006).

ANNEXE I – INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ARTICLE PRÉSENTÉ AU CHAPITRE III

Tout ce qui suit dans cette annexe est écrit en anglais, puisqu'il s'agit du document d'information soumis avec l'article « Supramolecular crosslinking of hydrocarbon polymers for the formation of high performance and recyclable materials » dans le journal « Macromolecules », un journal de « American Chemical Society », présenté au chapitre III.

SUPPORTING INFORMATION

Supramolecular crosslinking of hydrocarbon polymers for the formation of high performance and recyclable materials.

*Solenne Ritaine ^{a,b}, Kedafi Belkhir ^a, Patrice Woisel ^a, Jerome P. Claverie ^{*b} and
Jonathan Potier ^{*a}*

^a Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 – UMET – Unité de Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France. E-mail: jonathan.potier@univ-lille.fr

^b Chaire de Recherche du Canada en Chimie des Matériaux Organiques Avancés
Université de Sherbrooke 2500 Bd. de l'Université, Sherbrooke, QC, J1K2R1, Canada E-mail: Jerome.Claverie@USherbrooke.ca

Full experimental details, characterization, NMR spectra, DSC and DMTA analysis for all small molecule and polymeric products. (37 pages)

Table of contents

INSTRUMENTATION.....	152
MATERIALS	152
SYNTHESIS OF DIMETHOXY PILLAR[5]ARENE (DM-P[5]A).....	152
SYNTHESIS OF 5-HEXYL-2-NORBORNENE (NBE-HXL).....	153
POLYMERIZATION OF 5-HEXYL-2-NORBORNENE (NBE-HXL).....	153
FORMATION OF PNBE-HXL MATERIALS CROSSLINKED BY DM-P[5]A	154
FORMATION OF PD MATERIALS CROSSLINKED BY DM-P[5]A	154
SEPARATION OF DM-P[5]A WITHIN THE PNBE-HXL MATERIAL (PNBE-HXL RECOVERY STEP)	156
NMR SPECTRA.....	157
DSC TRACES.....	160
COMPLEXATION STUDIES - EXPERIMENTAL METHODS (NMR, STOICHIOMETRY, ASSOCIATION CONSTANT STUDIES)	162
<i>NMR studies (¹H, NOESY, ROESY)</i>	162
<i>Stoichiometry studies (Job's Plots)</i>	162
<i>Association constant studies (Titration)</i>	163
<i>Determination of free, mono-complexed and di-complexed DM-P[5]A percentage based on association constant values:</i>	163
<i>Determination of wt.% of DM-P[5]A added according to calculated mol.% of DM- P[5]A relative to the alkyl chains in the polymer:</i>	164
NMR COMPLEXATION STUDIES	165
STOICHIOMETRY STUDIES.....	173
ASSOCIATION CONSTANT STUDIES	178
MECHANICAL TESTS.....	179
RECYCLABILITY TESTS.....	184
REFERENCES.....	186

Instrumentation

NMR spectra were recorded on a Bruker Advance III HD 300MHz spectrometer. All NMR were performed at room temperature in CDCl_3 solvent. Spectra were referenced based on the solvent chemical shift.

DSC analyses were performed on a TA Q100 instruments. Pans/lids used were standard aluminum hermetic pans/lids. All DSC samples were heated to a temperature of 30°C to 200°C using a heating and cooling ramp of $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Two heating ramps were performed, and the second heating ramp is reported here in order to erase the thermal history of the sample.

DMTA shear analyses were performed on a DMA 1+ Mettler Toledo using a shear clamp over a temperature range of 25 to 300°C with a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ heating ramp. Samples of $L = 5\text{ mm} \times W = 5\text{ mm} \times T = 0.2\text{ mm}$ were analyzed (the shear clamp requires two similar samples per analysis).

Rheology analyses were made on a HR10 Rheometer from TA Instruments. Oscillation amplitude (frequency: 1Hz) and oscillation frequency (stress: 0.2 Pa) tests were done for all samples at 25°C using a parallel plate setup.

Materials

Dodecylmethacrylate was purchased from TCI America. Trityl Tetrakis(pentafluorophenyl)borate (TPFB) was purchased from Fisher Scientific. All other chemicals were purchased from Sigma Aldrich and used without further purification.

Synthesis of Dimethoxy Pillar[5]arene (DM-P[5]A)

Based on the procedure described by Ogoshi,¹ in a round bottom flask, 1,4-dimethoxybenzene (5.52 g, 40 mmol, 1 eq) was dissolved in 80 mL of dichloroethane. After dissolution, paraformaldehyde (3.72 g, 120 mmol, 3 eq) was then introduced. Then $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (5.6 g, 40.5 mmol, 1.01 eq) was added dropwise. The solution was stirred for 30 min at room temperature. The solution was precipitated in methanol (80 mL), filtered,

washed by methanol, and dried. The crude product was then separated by flash chromatography (CH₂Cl₂/petroleum ether/EtOAc: 30/68/2 (v/v), to recover DM-P[5]A (R_f = 0.81) A white powder (6 g) was obtained.

Yield: 70%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 6.84-6.75 (s, 10 H, Ar H), 3.87-3.78 (s, 10 H, CH₂), 3.75-3.64 (s, 30 H, CH₃).

Synthesis of 5-hexyl-2-norbornene (NBE-Hxl)

This product was prepared according to a previously described procedure.²

Polymerization of 5-hexyl-2-norbornene (NBE-Hxl)

In a round bottom flask, Pd(acac)₂ (5.7 g, 18.8 μmol, 1 eq) catalyst was dissolved in NBE-Hxl (10 g, 56.5 mmol, 3000 eq) monomer, then TPFB (21 mg, 22.6 μmol, 1.2 eq) co-catalyst was added under vigorous stirring under nitrogen. It was then heated at 70 °C for 30 min while the solution turned viscous/solid, due to the vitrification. It was then dissolved in toluene (30 mL) and precipitated in ethyl acetate (150 mL) before filtering. The recovered product was washed once with ethyl acetate and once with dichloromethane, and then dried in a vacuum oven overnight at 80 °C. A white powder (8.7 g) was obtained.

Yield: 87%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 3.00-1.50 (b.m., 9H, NBE cycle), 1.50-1.20 (s, 10H, CH₂ (hexyl chain)), 1.00-0.80 (s, 3H, CH₃ (hexyl end chain)).

(M_n = 70 500 g/mol ; PD = 2.7 ; T_d = 370°C)

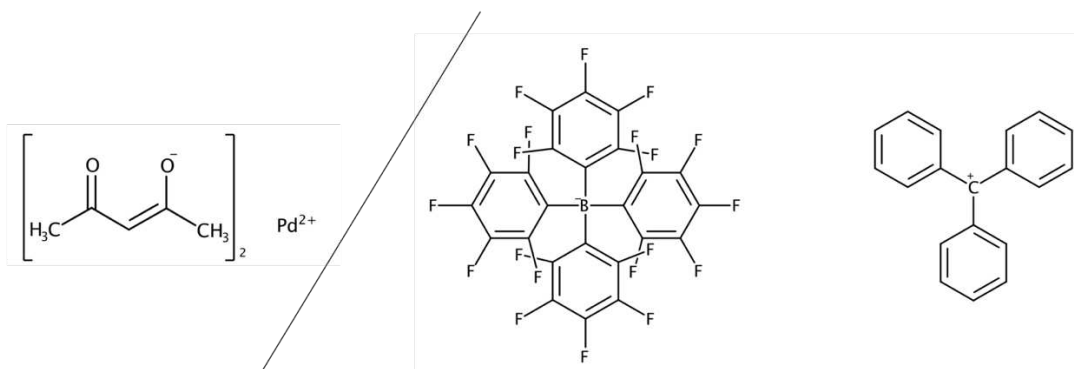


Figure S1. Palladium-based catalyst/cocatalyst ($\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{TPFB}$).

Formation of PNBE-Hxl materials crosslinked by DM-P[5]A

PNBE-Hxl (10 g, 56 mmol, 100 eq) was solubilized in a minimum of chloroform. DM-P[5]A (see **Table S1**) was then added and the solution was stirred during 1 h. This solution was then placed in an aluminum dish topped with a glass plate to prevent the solvent from evaporating too quickly. The resulting material was then placed under vacuum oven to evaporate the remaining solvent. The solution is then left at room temperature until the complete evaporation of the solvent. A transparent material was obtained (**Figure S21**).

($T_d = 370^\circ\text{C}$)

Formation of PD materials crosslinked by DM-P[5]A

PD (10 g, 71 mmol, 100 eq) (viscous liquid product) was placed in a vial. DM-P[5]A (see **Table S1**), was solubilized in a minimum of chloroform. Then, DM-P[5]A dissolved in chloroform was added to PD which was stirred during 1 h. The solution is then left at room temperature until the complete evaporation of the solvent. This solution was then placed under vacuum oven to evaporate the remaining solvent. A pinkish viscous liquid was obtained (**Figure S22**).

Table S1. Amount of DM-P[5]A added relative to the alkyl chains in the polymer to form the materials, and amount of DMB added relative to the alkyl chains in the polymer for rheology testing.

DM-P[5]A	mol.%	Masse (mg)	Number of moles (μmol)	Number of equivalents (eq)
For PNBE-Hxl materials	0.5	211	281	0.5
(10 g, 56 mmol, 100 eq)	0.7	295	393	0.7
	1	421	561	1
For PD materials	0.5	268	357	0.5
(10 g, 71 mmol, 100 eq)	0.7	375	500	0.7
	1	536	714	1
DMB	mol.%	Masse (mg)	Number of moles (mmol)	Number of equivalents (eq)
For PD materials tests	5	493	3.57	5
(10 g, 71 mmol, 100 eq)				

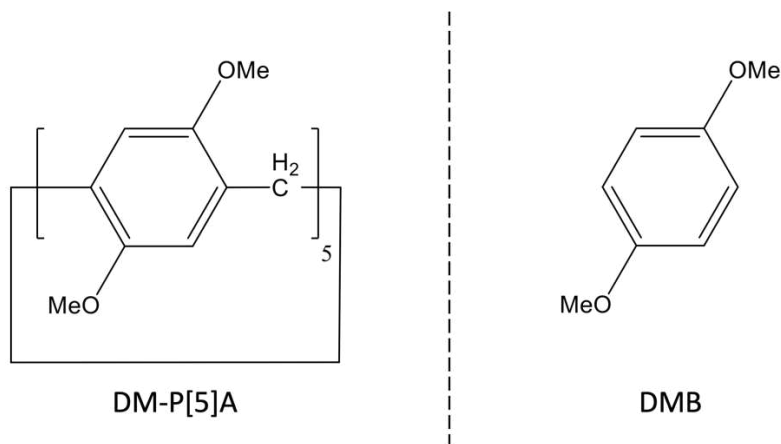


Figure S2. Representation of DM-P[5]A and DMB showing that 5 mol.% of DMB provides the same amount of dimethoxybenzene cycles as 1 mol.% of DM-P[5]A (see **Table S1**).

Separation of DM-P[5]A within the PNBE-Hxl material (PNBE-Hxl recovery step)

The PNBE-Hxl polymer containing 1 mol.% DM-P[5]A (Total : 1g \approx 960 mg PNBE-Hxl + 40 mg DM-P[5]A) was solubilized in toluene. After solubilization, the insoluble DM-P[5]A was filtrated. Then, the remaining PNBE-Hxl was precipitated in ethyl acetate and dried overnight under vacuum. A white powder (890 mg) was obtained corresponding to the pristine PNBE-Hxl, reusable for other experiments (**Figure S29**).

NMR Spectra

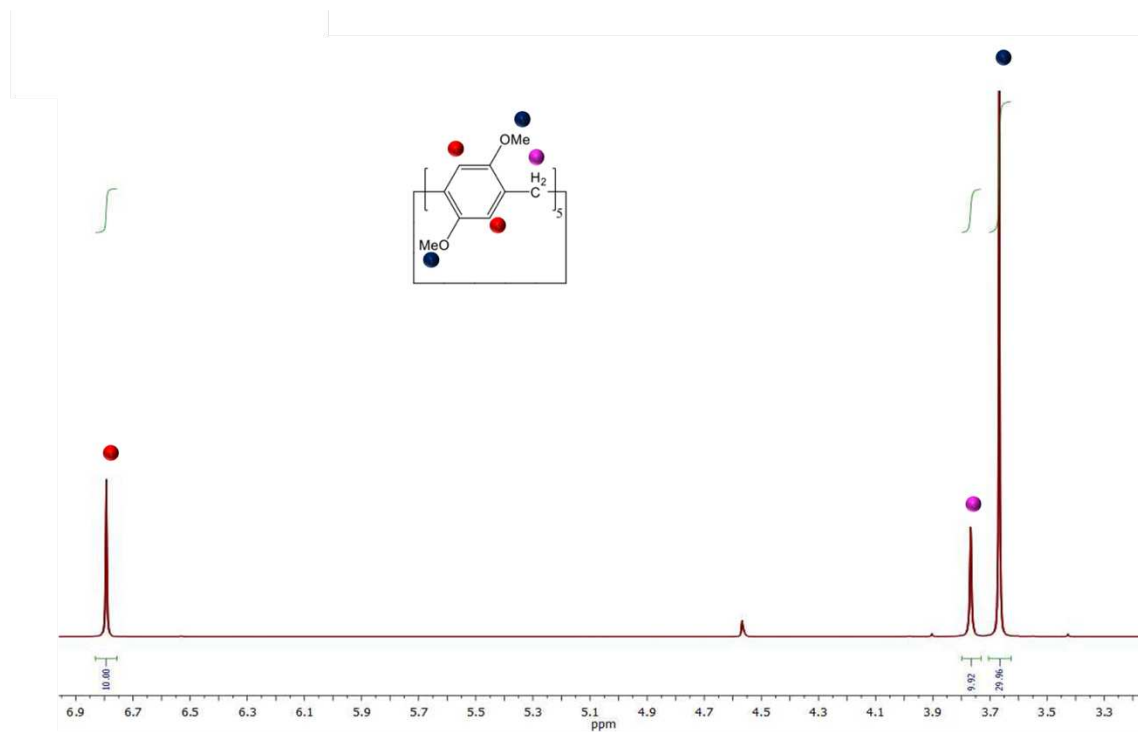


Figure S3. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) of DM-P[5]A at room temperature.

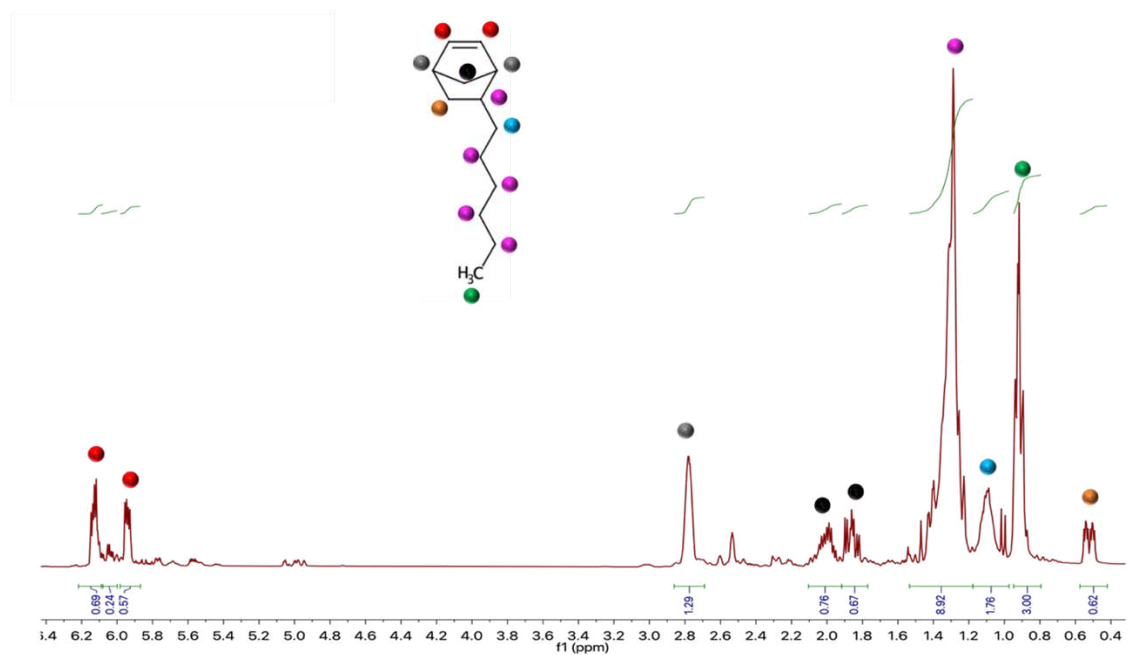


Figure S4. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) of 5-hexyl-2-norbornene (NBE-Hx1) at room temperature.

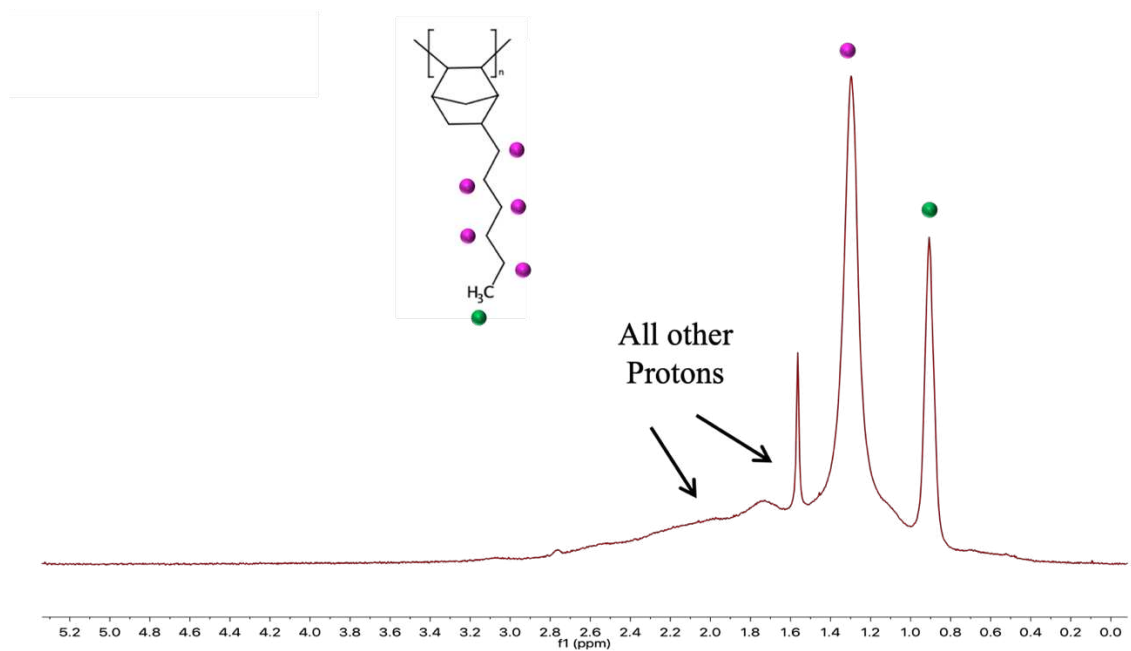


Figure S5. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) of Poly 5-hexyl-2-norbornene (PNBE-Hx1) at room temperature.

DSC Traces

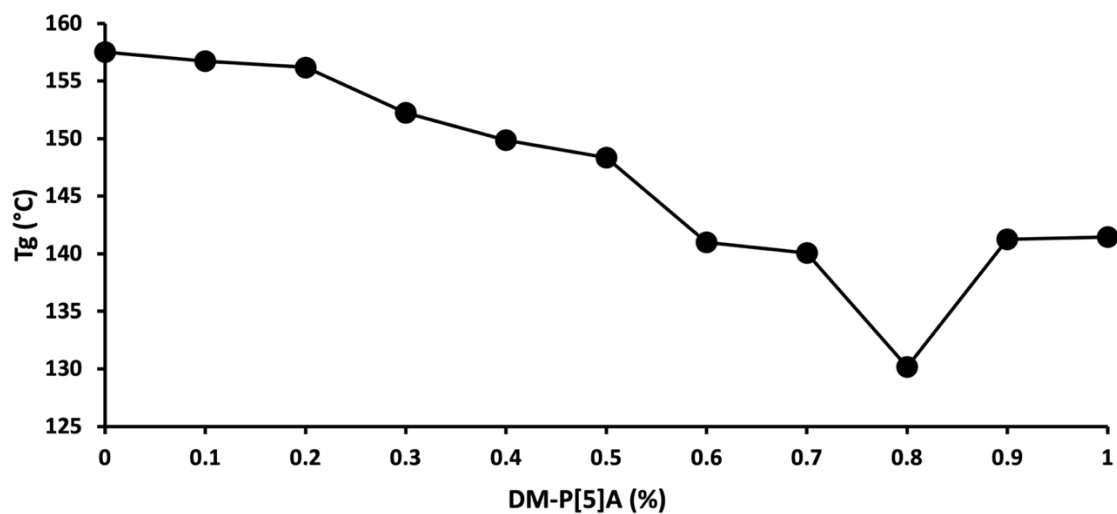


Figure S6. T_g of PNBE-Hxl materials with addition of 0 to 1 mol.% (with an increment of 0.1 mol.%) of DM-P[5]A, obtained by DSC thermogram heated at a rate of 20°C / min (second heating ramp 30 – 200°C).

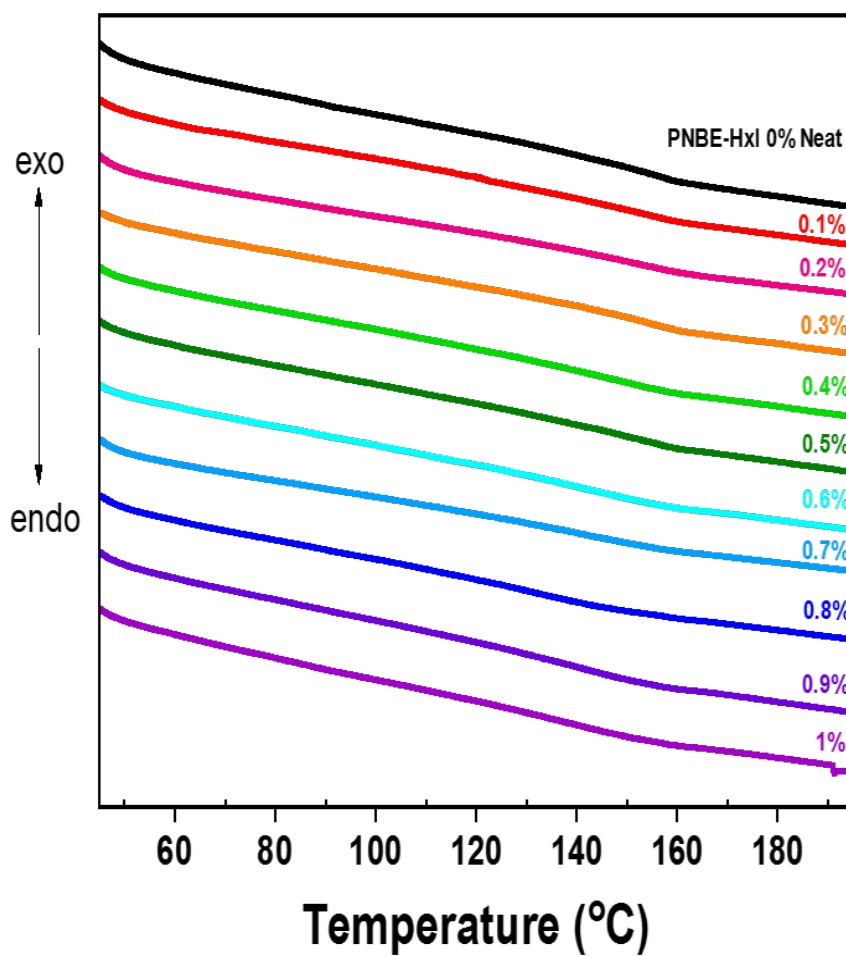


Figure S7. DSC thermograms of polymers heated at a rate of 20 °C / min (second heating ramp 30 – 200 °C) showing different T_g of PNBE-Hxl materials with addition of 0 to 1 mol.% (with an increment of 0.1 mol.%).

Complexation Studies - Experimental methods (NMR, Stoichiometry, Association constant Studies)

NMR studies (¹H, NOESY, ROESY)

For each experiment, a 37.5 mM solution was performed with 1/1 ratio (Host/Guest) in deuterated chloroform, except in the case mentioned (1/10 ratio).

For ¹H NMR NOESY and ROESY analyses, a 1/10 ratio was used, 37.5 mM for the host and 375 mM for the guest.

Stoichiometry studies (Job's Plots)

For each assay, a 37.5 mM stock-solution was made for both host and guest in CDCl₃ to have 1:1 stoichiometry. 17 tubes were prepared by changing the concentration of the host compared to that of the guest. The tubes were prepared by mixing respectively 0 to 0.5 mL (0.5 ; 0.45 ; 0.4 ; 0.35 ; 0.34 ; 0.33 ; 0.3 ; 0.275 ; 0.25 ; 0.225 ; 0.2 ; 0.17 ; 0.16 ; 0.15 ; 0.1 ; 0.05 ; 0) of the stock solution of host to 0.5 to 0 mL of the stock solution of guest so that the total volume remains constant to 1 mL.

To determine the stoichiometry, graphs of $\Delta\delta \times [Host] = f\left(\frac{[Host]}{[Host]+[Guest]}\right)$ and/or $\Delta\delta \times [Guest] = f\left(\frac{[Guest]}{[Guest]+[host]}\right)$ were plotted, with $\Delta\delta = \delta_{ref} - \delta_{complex}$. Where δ_{ref} corresponds to the chemical shift of the reference spectrum and $\delta_{complex}$ corresponds to the chemical shift of the complex spectrum, for a targeted proton.

Association constant studies (Titration)

For each titration, a) 75 mM host stock solution prepared in CDCl₃, as well as two guest solutions: b) a first one at 150 mM and c) a second one at 300 mM. Sixteen tubes were prepared for the experiment. In each tube the concentration of host remained constant. For this purpose, 0.25 mL of the host stock solution a) was placed in each tube. Then a sample of solution b) was taken from 0 to 0.25 mL with an increment of 0.025 mL (T1 → T11). For the last tubes, an aliquot of stock solution c) was added (T12 → T16: 0.137 mL; 0.15 mL; 0.162 mL; 0.187 mL; 0.25 mL). As a last step, deuterated chloroform was added to complete the solution to 0.5 mL in each tube.

Determination of free, mono-complexed and di-complexed DM-P[5]A percentage based on association constant values:

According to the law of mass action, we can define the association constant of a complex of 1:1 (1) or 1:2 (2) stoichiometry:

$$K_{a11} = \frac{[HG]}{[H]_0 \cdot [G]_0} \quad (1) \quad \text{and} \quad K_{a12} = \frac{[HG_2]}{[HG] \cdot [G]_0} \quad (2)$$

Where:

$[G]_0 = [\text{alkyl chains in Polymer}] = x \text{ mol/L}$ (polymer dependent)

$[H]_0 = [G]_0 \times 1\%$ (for an addition of 1 mol.% of host molecules, relative to the alkyl chains in the polymer, within the complex.)

$$[H]_{free} + [HG] + [HG_2] = [G]_0 \times 1\% = [H]_0 \quad (3)$$

Results of H_{free}%, HG% and HG₂% are easily obtained by the combination of equations (1) and (2) with equation (3) and by scenario analysis calculations via excel.

Determination of wt.% of DM-P[5]A added according to calculated mol.% of DM-P[5]A relative to the alkyl chains in the polymer:

$$\frac{m_{\text{polymer}}}{M_{\text{polymer}}} \times X \text{ mol. \%} \times M_{\text{DM-P[5]A}} = m_{\text{DM-P[5]A}} \text{ (1) and } \frac{m_{\text{DM-P[5]A}}}{m_{\text{polymer}}} \times 100$$

$$= X \text{ wt. \% (2)}$$

Table S2. Comparison between mol.% and wt.% added of DM-P[5]A relative to the alkyl chains in the polymer.

<i>DM-P[5]A</i>	<i>PNBE-Hxl</i>			<i>PD</i>		
<i>mol. %</i>	0.5	0.7	1	0.5	0.7	1
<i>wt. %</i>	2.11	2.95	4.21	2.68	3.75	5.36

NMR Complexation Studies

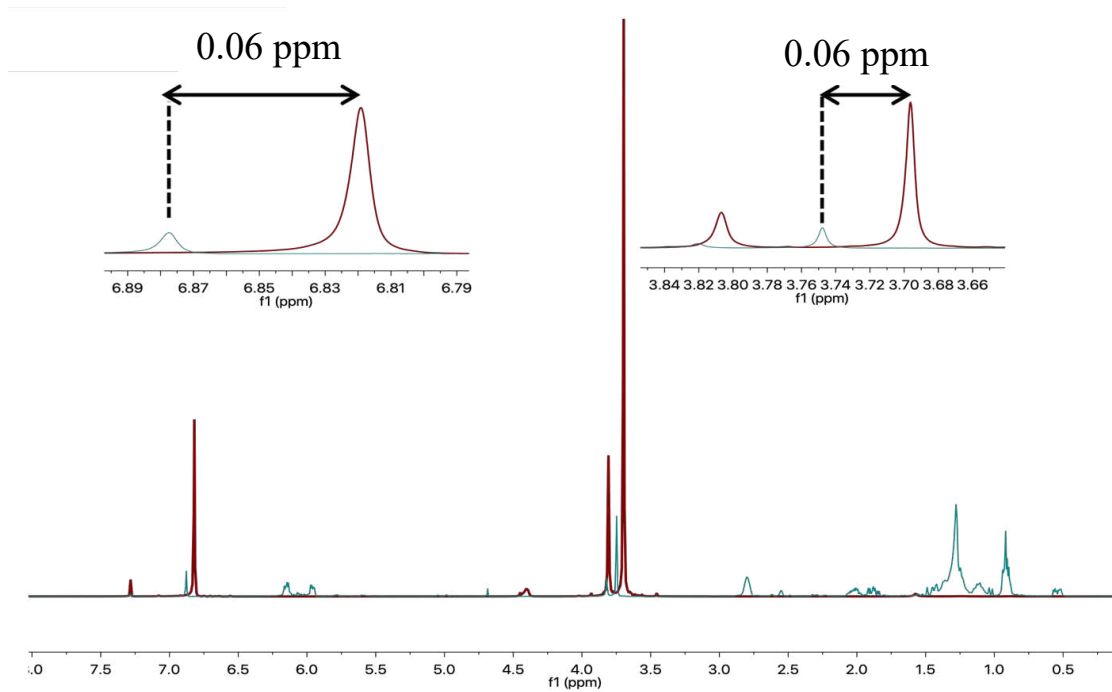


Figure S8. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) comparison of DM-P[5]A / NBE-Hxl complex and DM-P[5]A alone at room temperature.

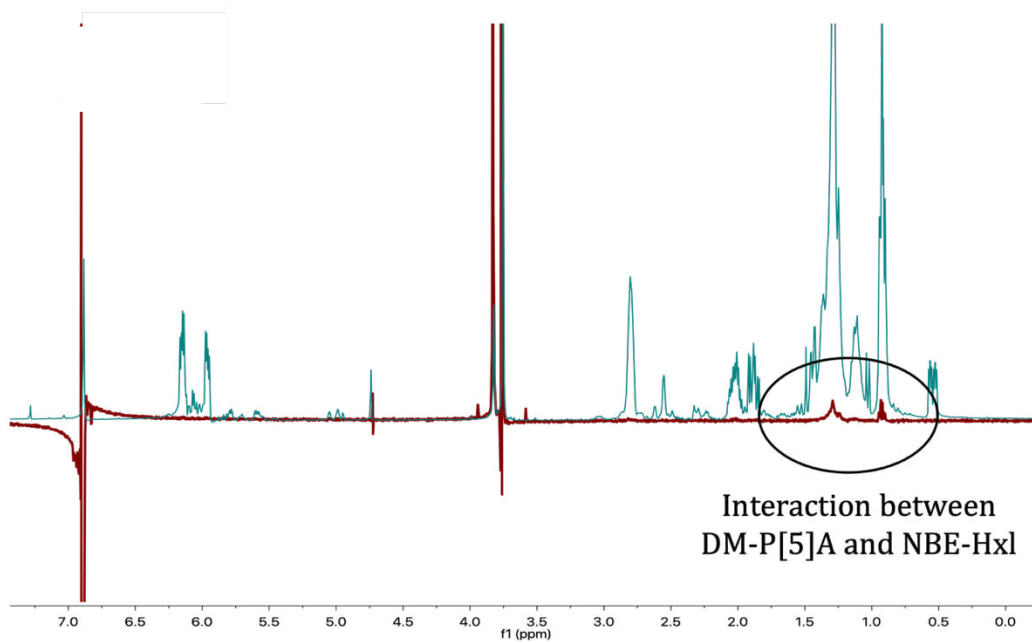
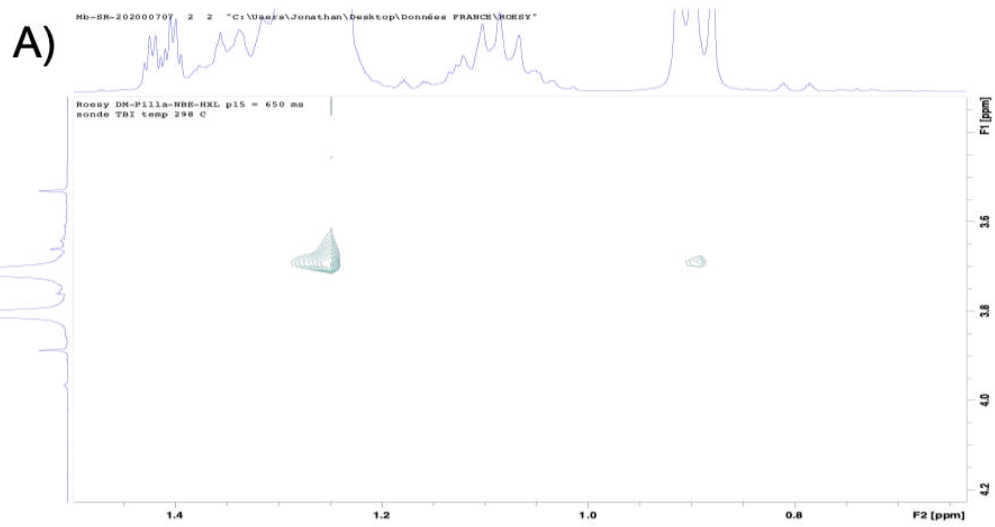
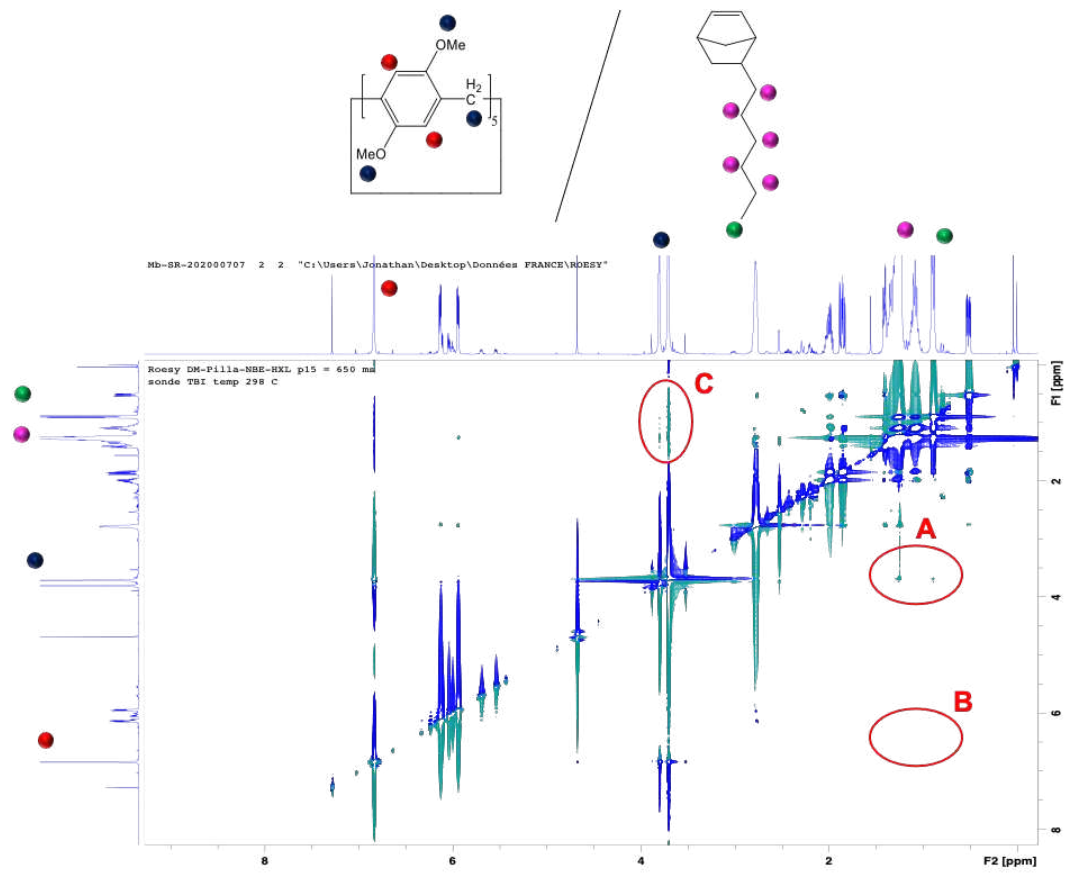


Figure S9. ^1H NMR NOESY (300 MHz, CDCl_3 , δ) of DM-P[5]A / NBE-Hxl complex at room temperature.



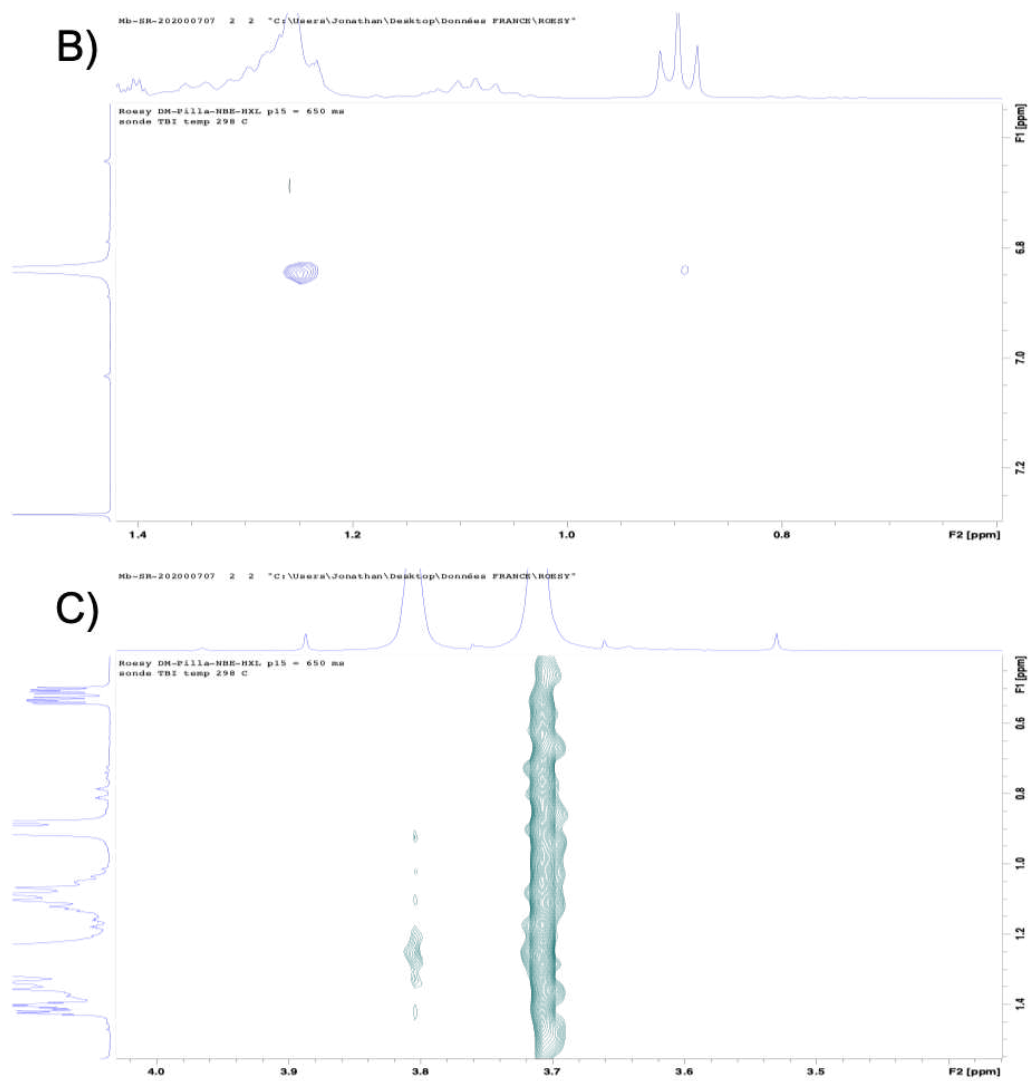


Figure S10. ^1H NMR ROESY (300 MHz, CDCl_3 , δ) of DM-P[5]A / NBE-Hxl complex at room temperature.

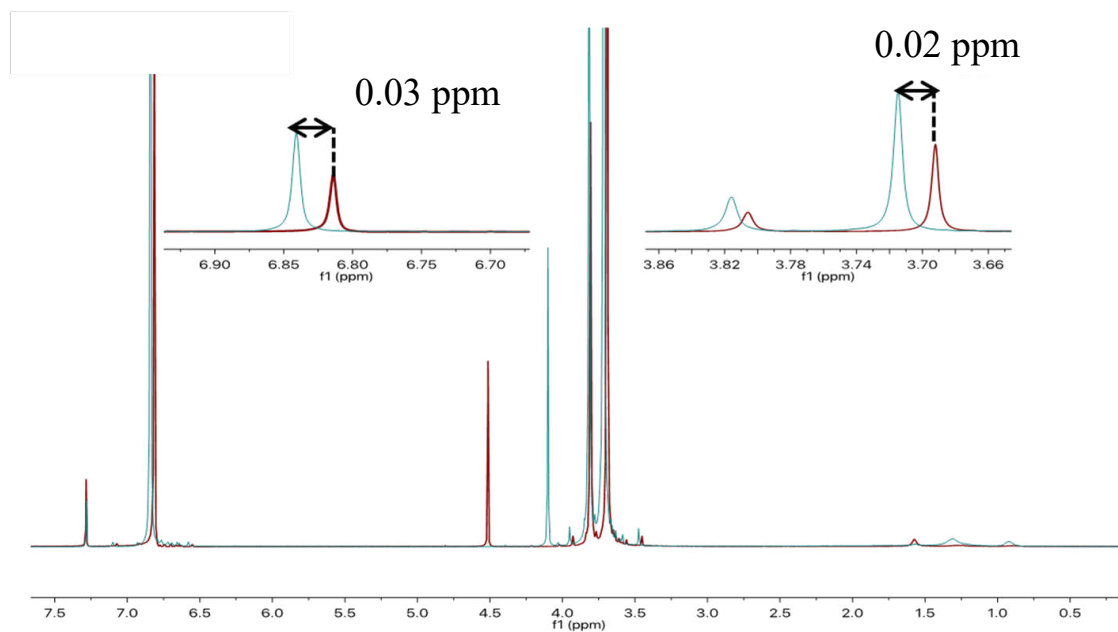


Figure S11. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) comparison of DM-P[5]A / PNBE-Hxl complex and DM-P[5]A alone at room temperature.

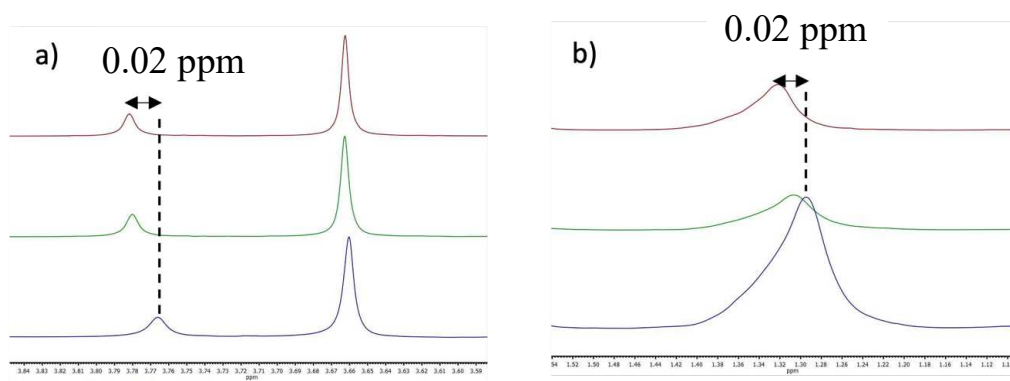
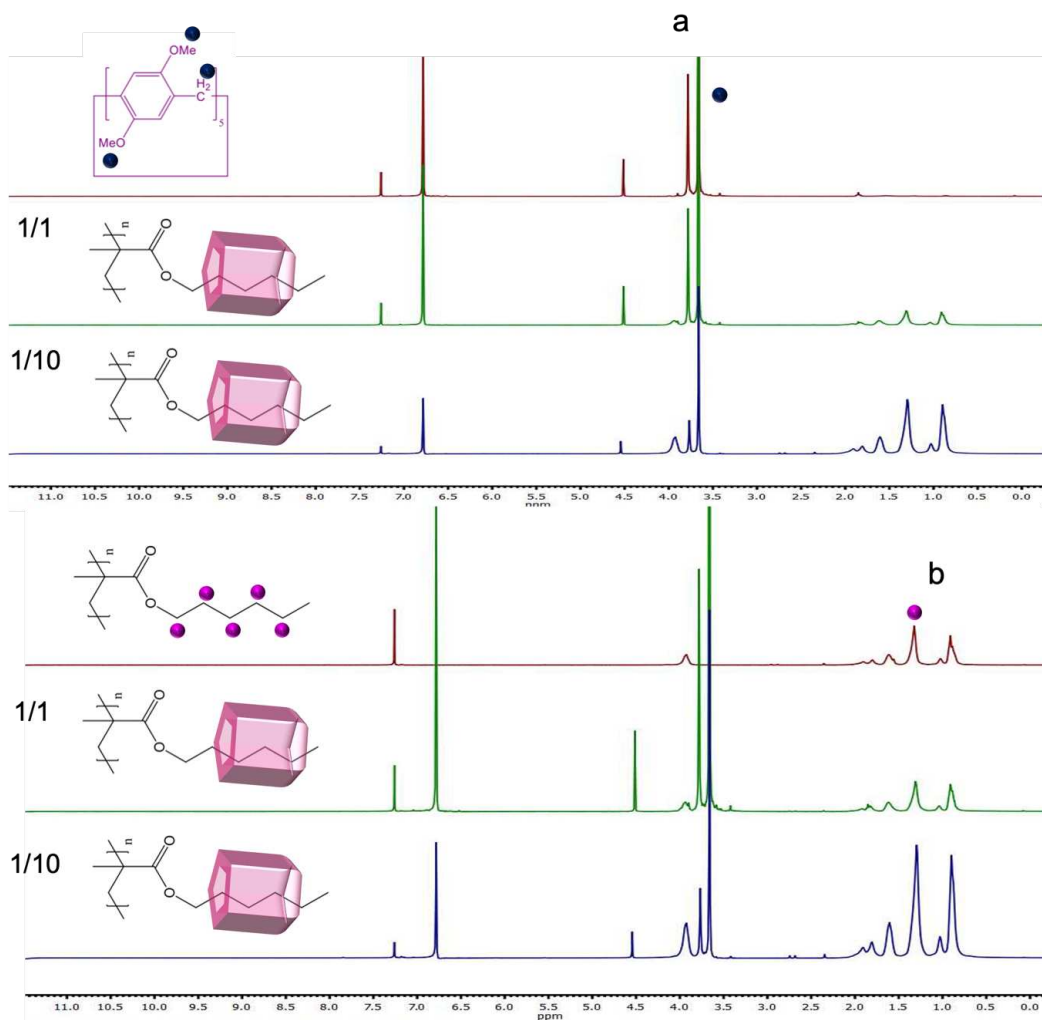


Figure S12. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) of DM-P[5]A / PHx1MA complex at room temperature.

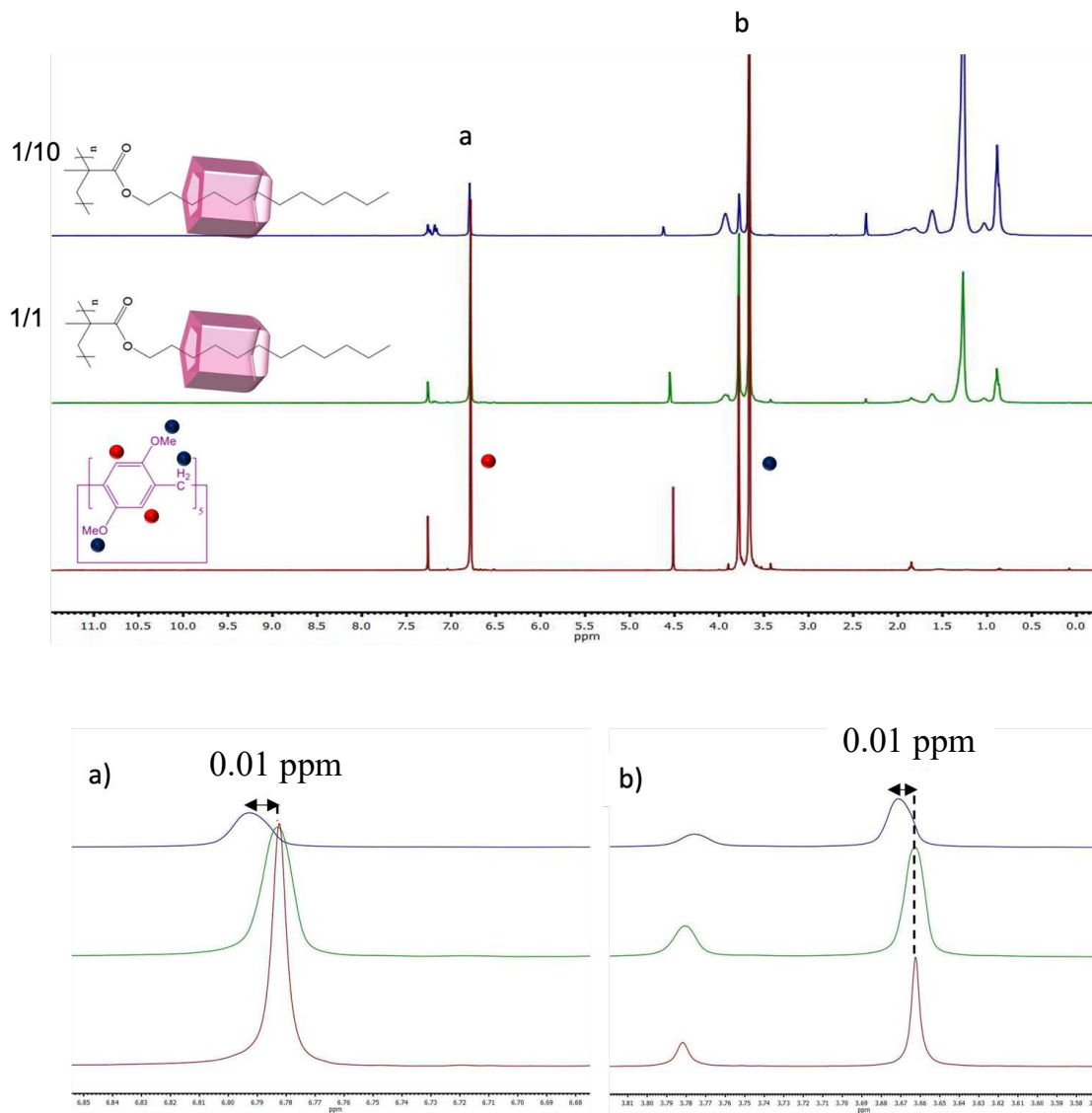


Figure S13. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) of DM-P[5]A / PDdMA complex at room temperature.

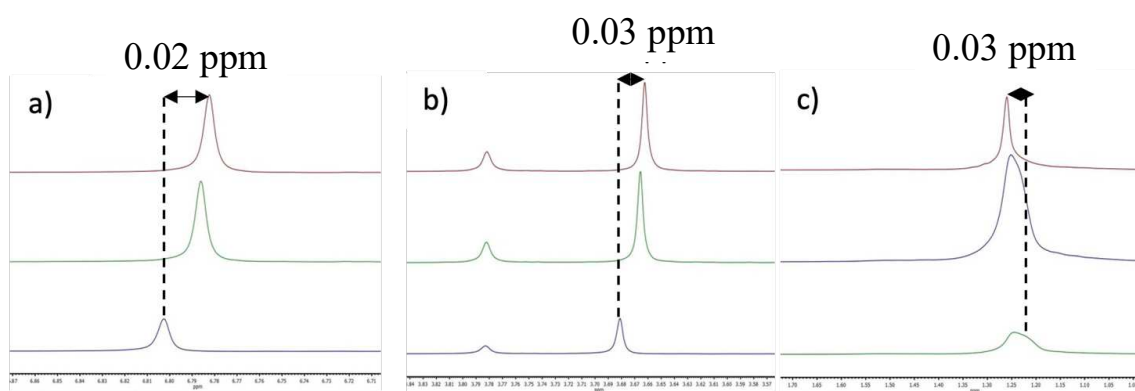
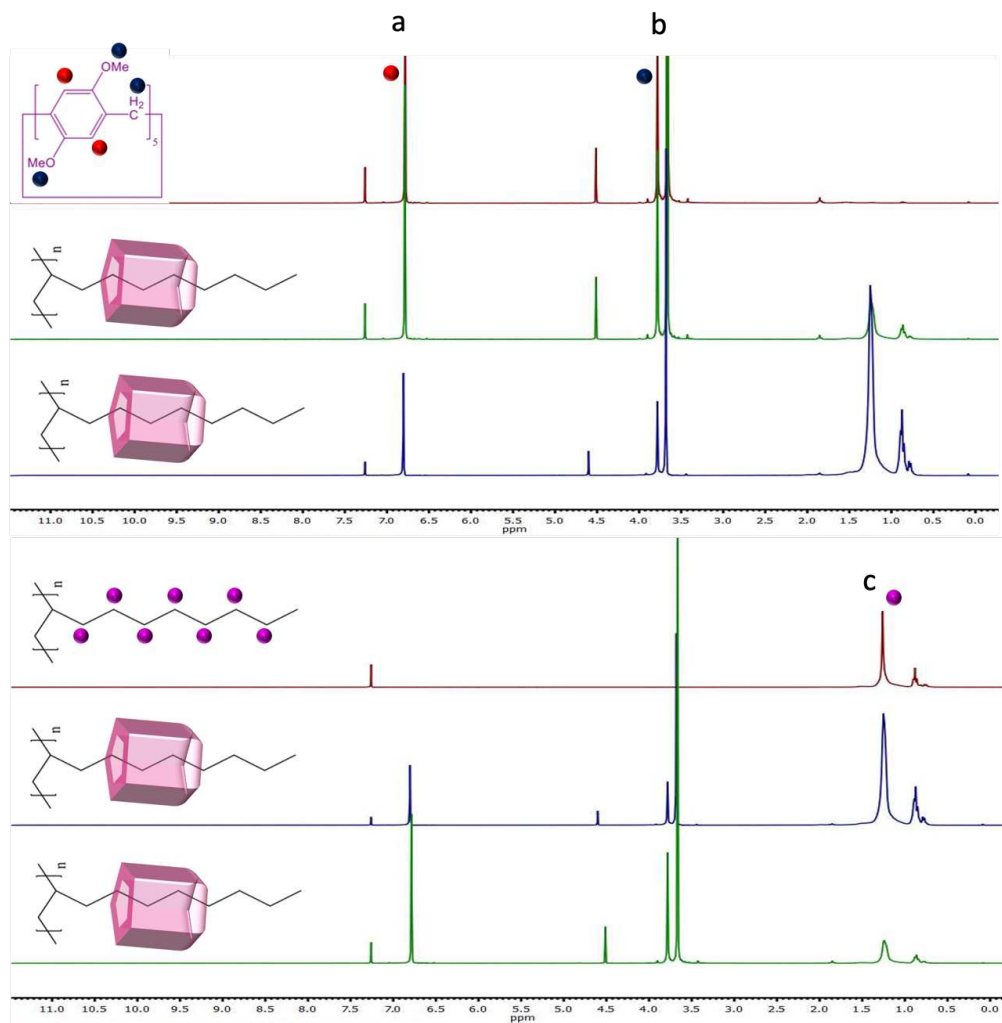


Figure S14. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) of DM-P[5]A / PD complex at room temperature.

Stoichiometry Studies

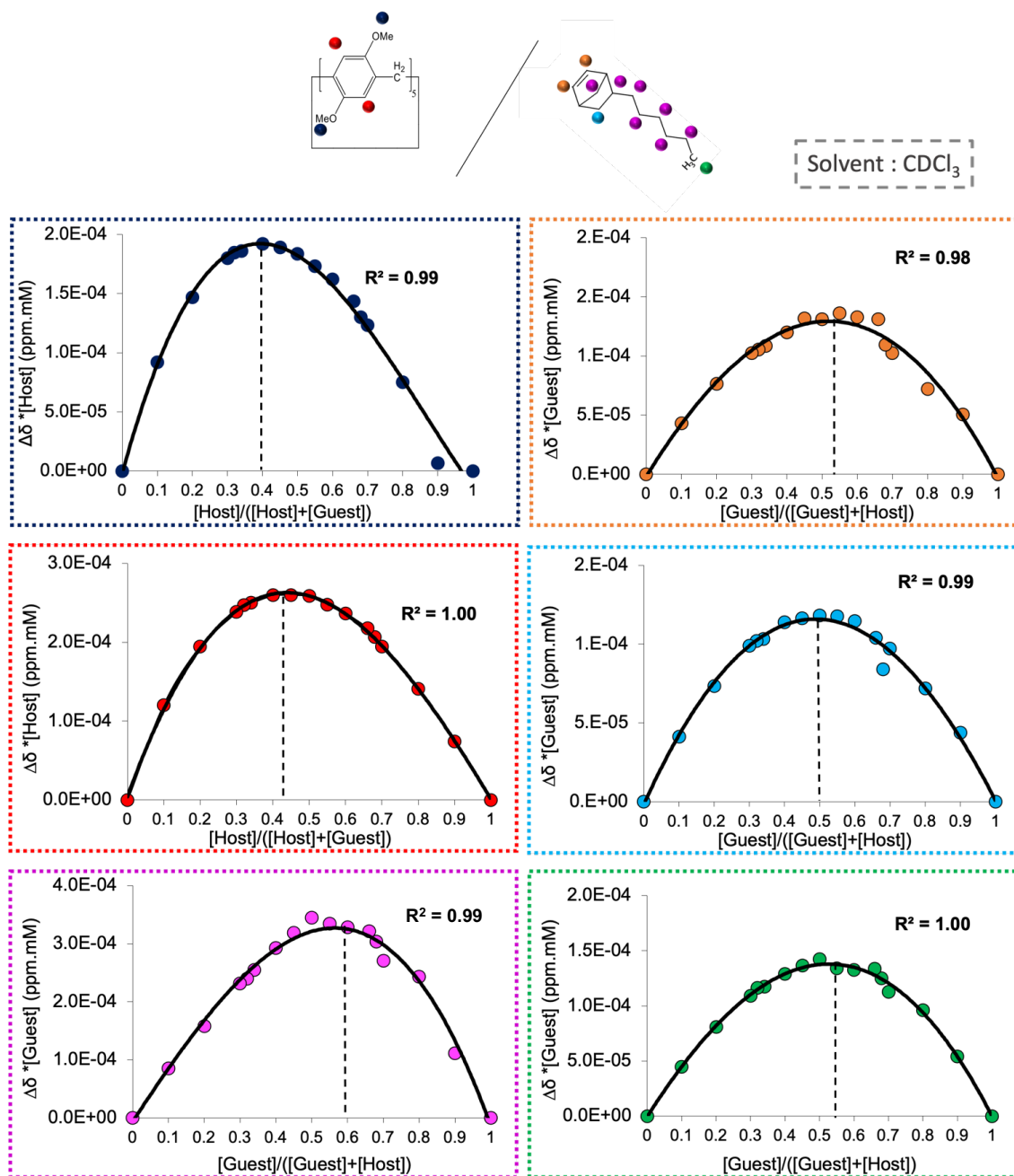


Figure S15. The continuous variation plots (Job's Plot) of DM-P[5]A / NBE-Hxl inclusion complex showing a mixture of 1:1 and 1:2 stoichiometries.

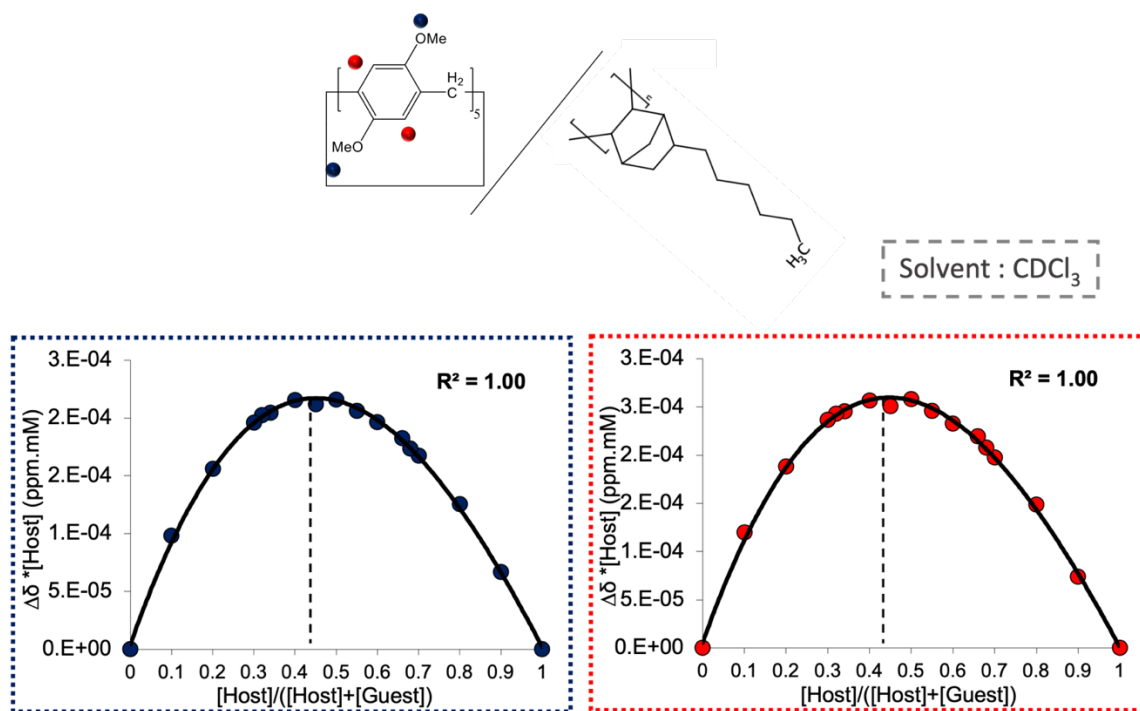


Figure S16. The continuous variation plots (Job's Plot) of DM-P[5]A / PNBE-Hxl inclusion complex showing a mixture of 1:1 and 1:2 stoichiometries.

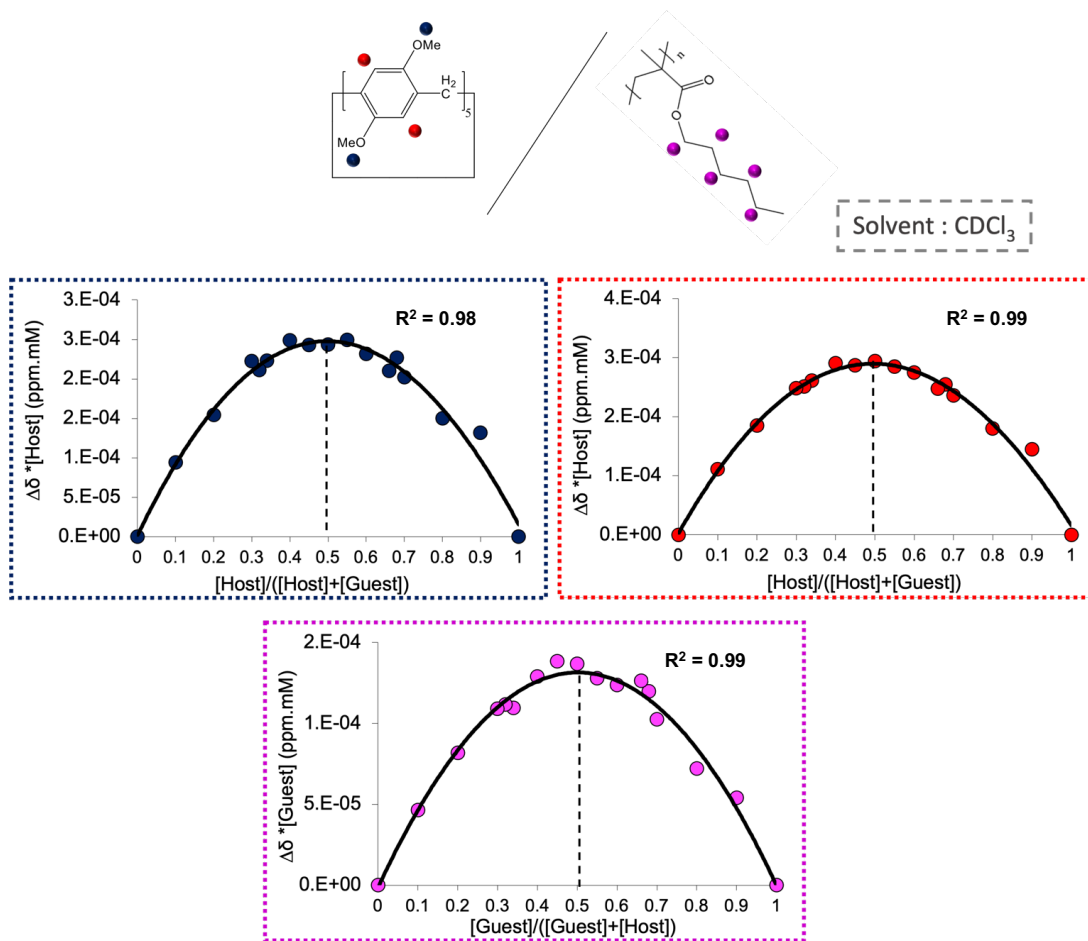


Figure S17. The continuous variation plots (Job's Plot) of DM-P[5]A / PHxIMA inclusion complex showing 1:1 stoichiometry.

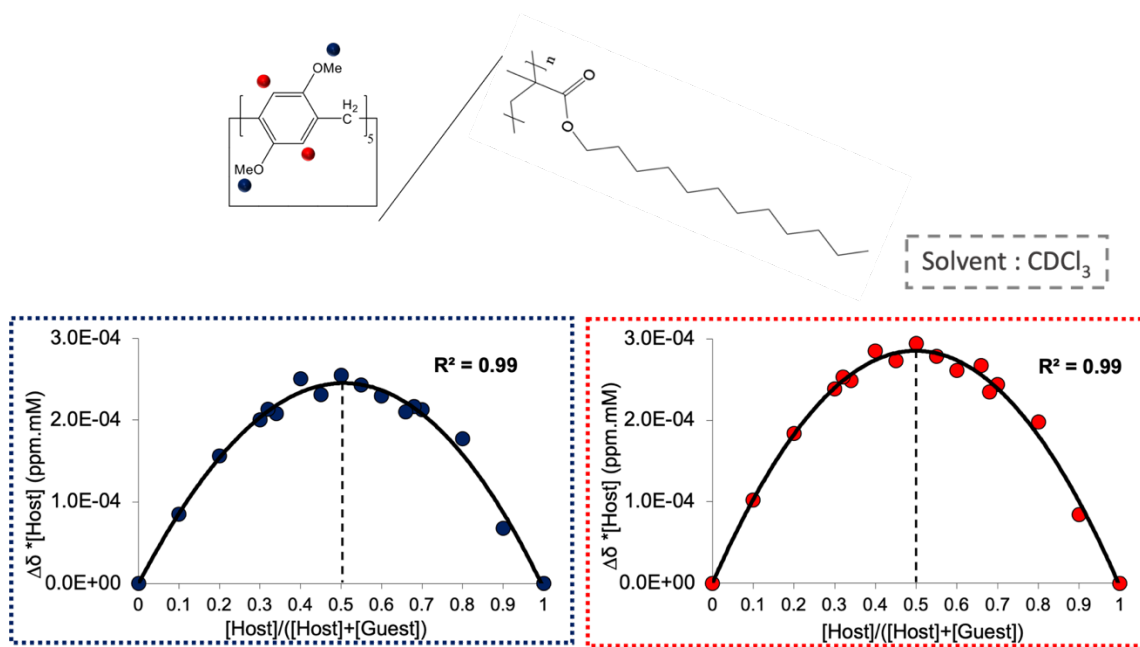


Figure S18. The continuous variation plots (Job's Plot) of DM-P[5]A / PDdMA inclusion complex showing 1:1 stoichiometry.

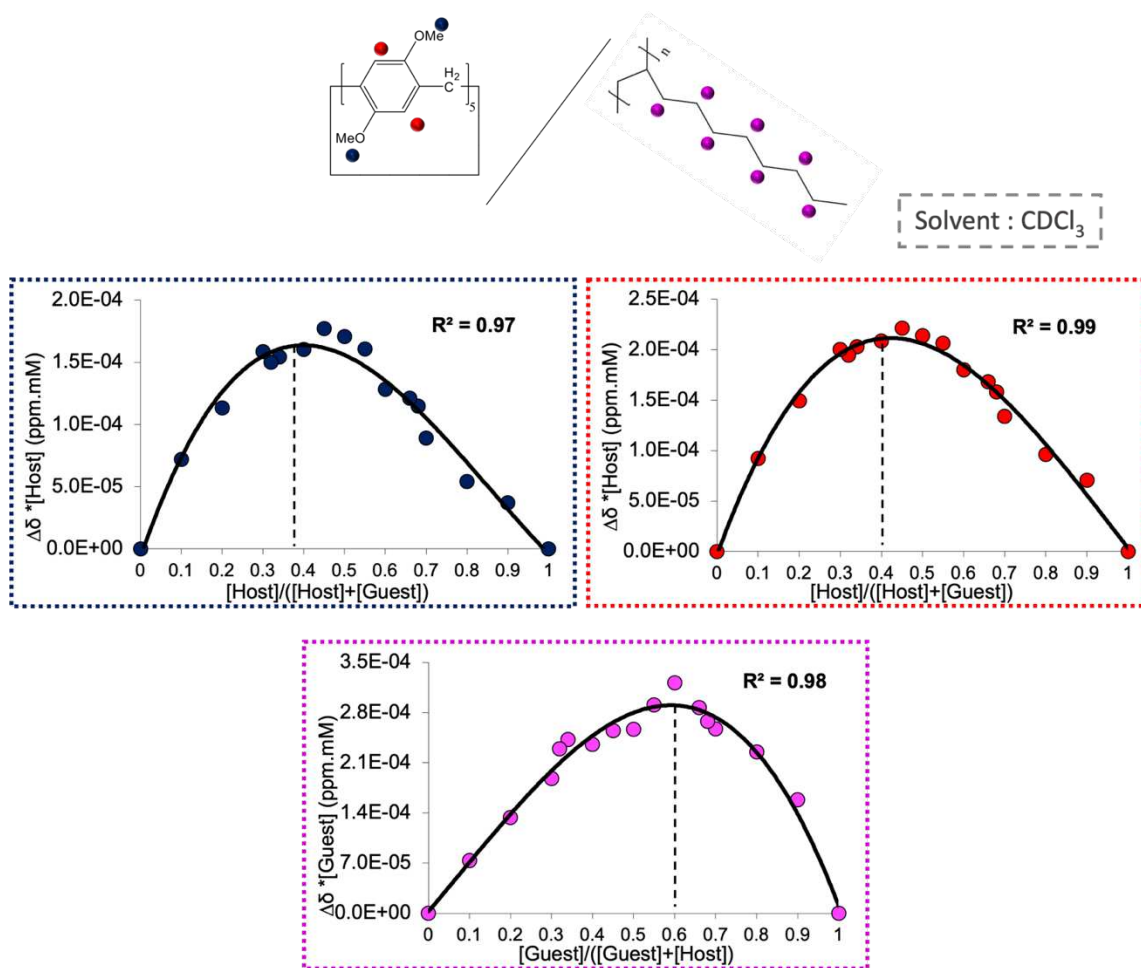


Figure S19. The continuous variation plots (Job's Plot) of DM-P[5]A / PD inclusion complex showing a mixture of 1:1 and 1:2 stoichiometries.

Association constant Studies

Access to raw input data, fit calculation and information on stoichiometry and association constants are available through the database www.supramolecular.org and via the URL below:

i) **DM-P[5]A / NBE-Hxl :**

<http://app.supramolecular.org/bindfit/view/44442e65-0902-4f7f-a47a-700b29608ac2>

ii) **DM-P[5]A / PHxIMA :**

<http://app.supramolecular.org/bindfit/view/09187bb6-d1b2-47a1-af46-dd91b5d6cd4f>

iii) **DM-P[5]A / PDdMA :**

<http://app.supramolecular.org/bindfit/view/3f2da080-ae3e-43c0-876b-5a6f0c4ea9c5>

iv) **DM-P[5]A / PD :**

<http://app.supramolecular.org/bindfit/view/90a0628c-87cd-463a-9db9-5d474b3e1202>

Mechanical Tests

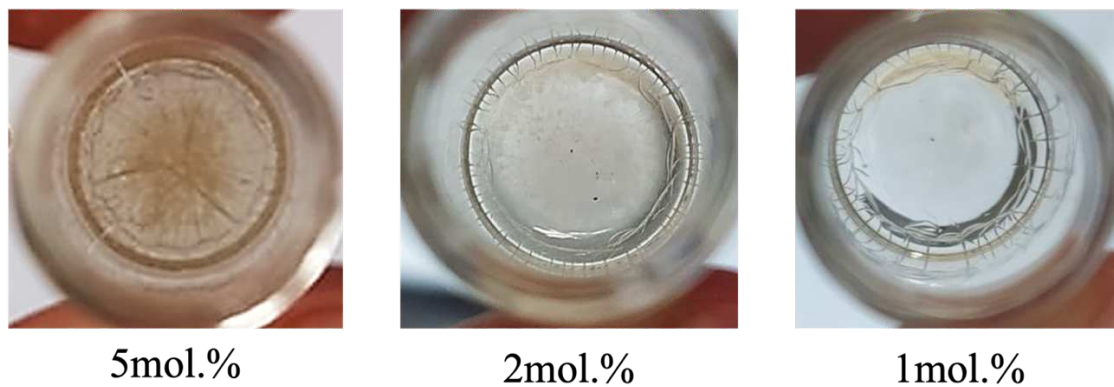


Figure S20. Material tests showing inhomogeneity of DM-P[5]A with PNBE-Hxl when there is more than 1 mol.% of DM-P[5]A in the material.

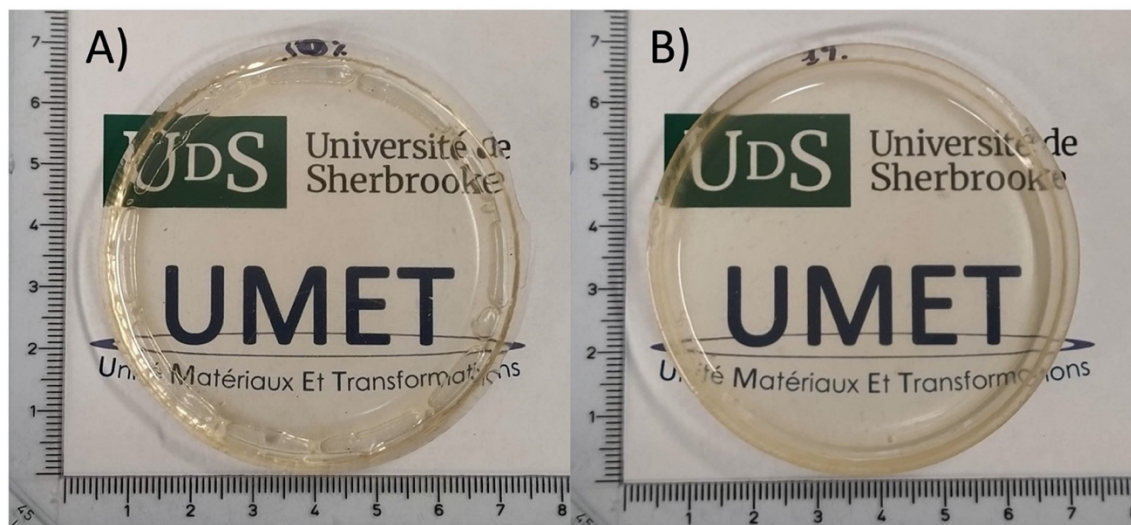


Figure S21. Picture of A) pristine PNBE-Hxl and B) PNBE-Hxl with an addition of 1 mol.% DM-P[5]A.



Figure S22. Picture of (1) neat PD and (2) PD with an addition of 1 mol.% DM-P[5]A.

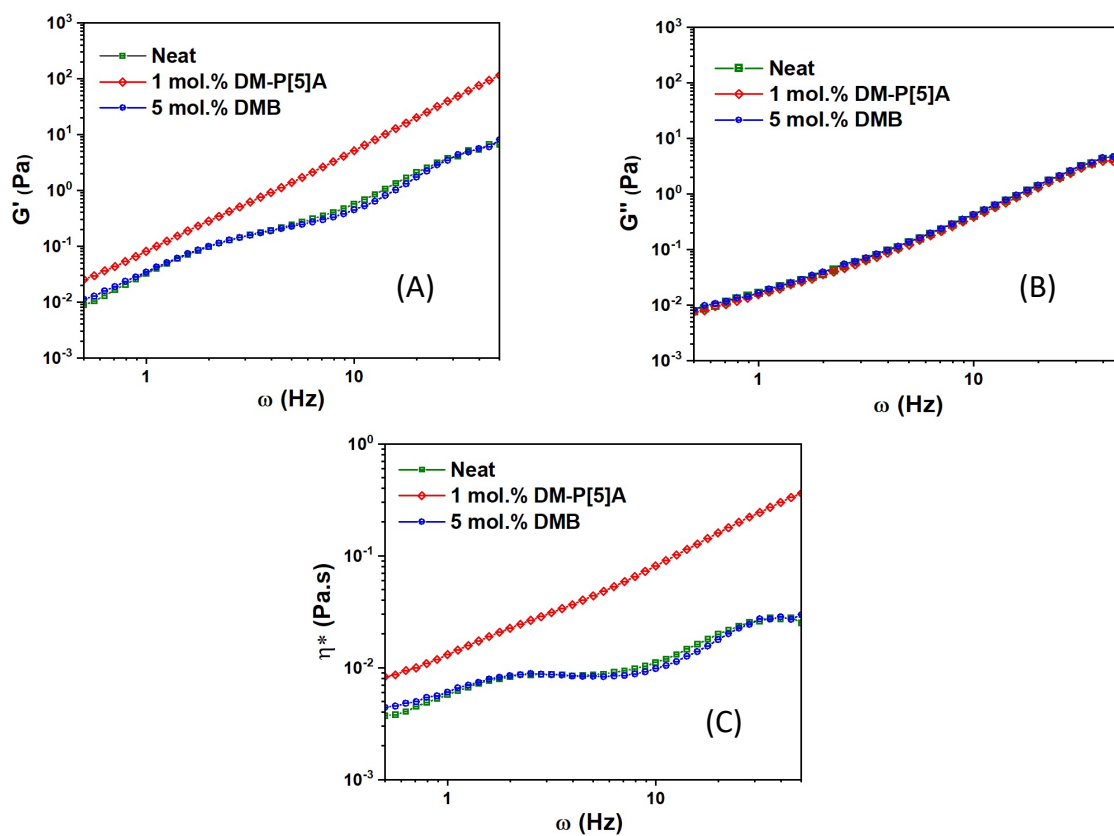


Figure S23. Storage modulus G' (A), Loss modulus G'' (B) and complex viscosity η^* (C) versus angular frequency ω for neat PD (\square), PD containing 1 mol.% DM-P[5]A (\diamond) and PD containing 5 mol.% of DMB (\ominus) at 25°C (strain: 5%).

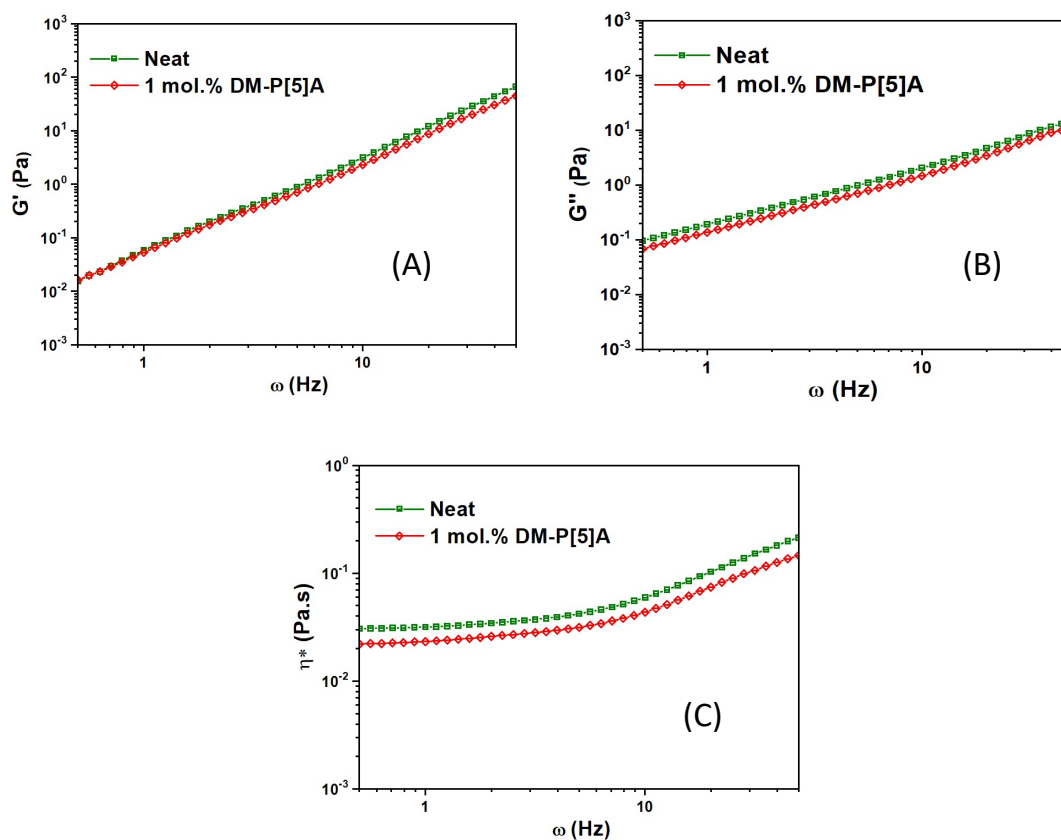


Figure S24. (A): storage modulus G' , (B): loss modulus G'' and (C): complex viscosity η^* versus angular frequency ω for neat PHxI MA (\square) and PHxI MA containing 1 mol.% DM-P[5]A (\diamond) at 25°C (strain: 5%).

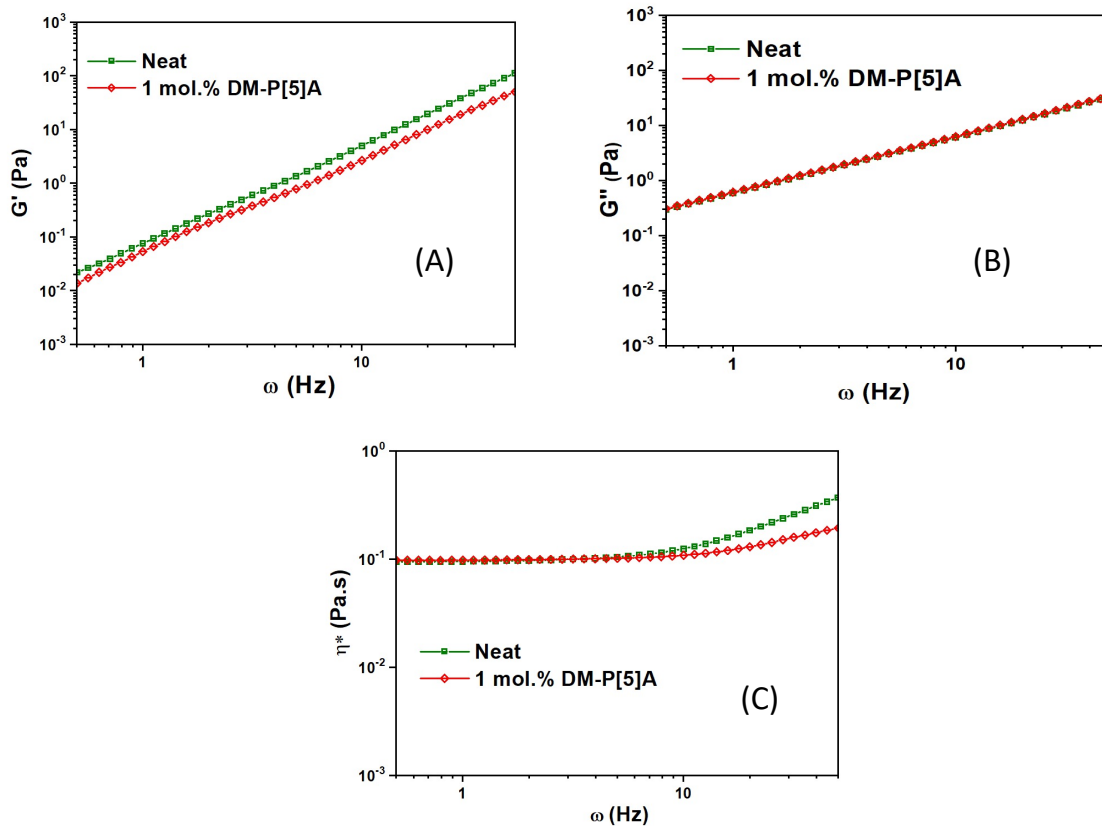


Figure S25. (A): storage modulus G' , (B): loss modulus G'' and (C): complex viscosity η^* versus angular frequency ω for neat PDdMA (\square) and PDdMA containing 1 mol.% DM-P[5]A (\diamond) at 25°C (strain: 5%).

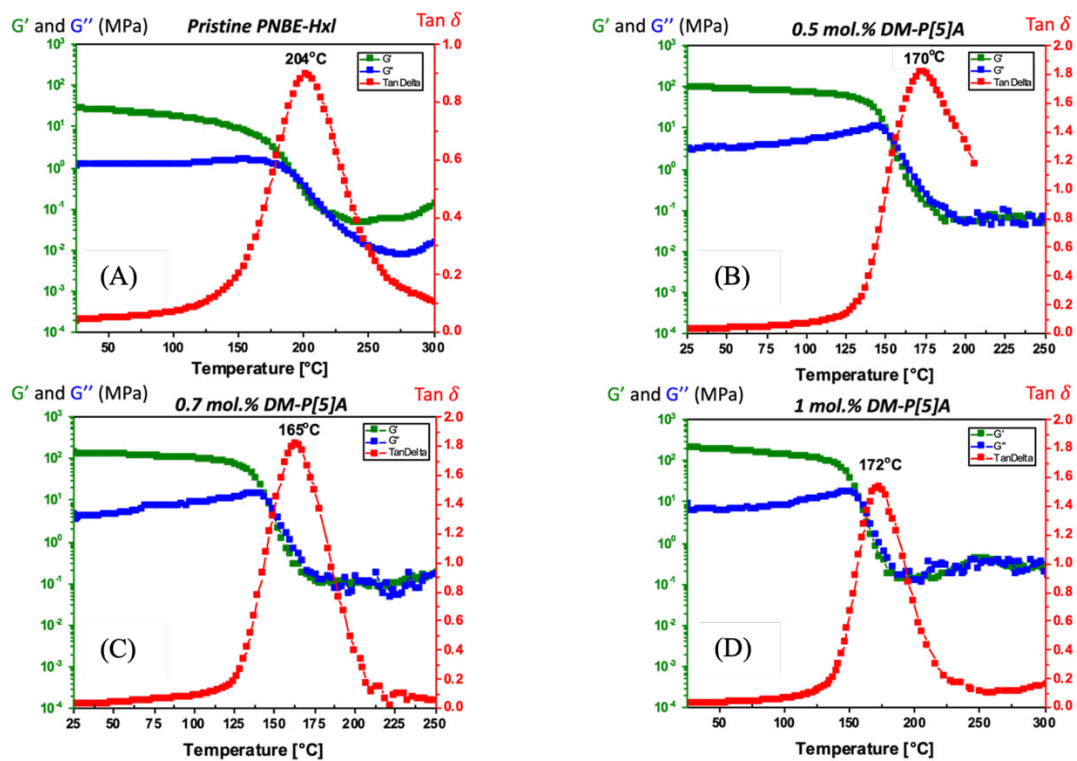


Figure S26. Storage modulus G' , loss modulus G'' and $\text{Tan}(\delta)$ versus temperature for pristine PNBE-Hxl (A), PNBE-Hxl containing 0.5 mol.% DM-P[5]A (B), PNBE-Hxl containing 0.7 mol.% DM-P[5]A (C) and PNBE-Hxl containing 1 mol.% DM-P[5]A (D), obtained by shear DTMA (Frequency: 1Hz, strain: 0.7%).

Recyclability Tests

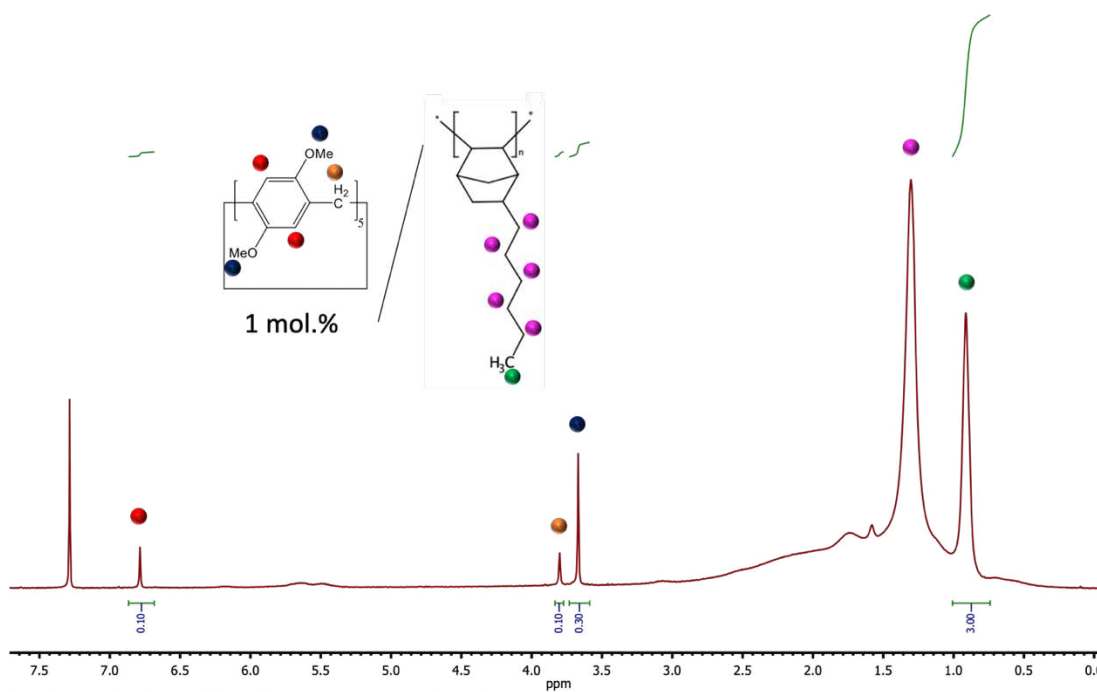


Figure S27. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) of PNBE-Hxl material with 1 mol.% DM-P[5]A at room temperature.

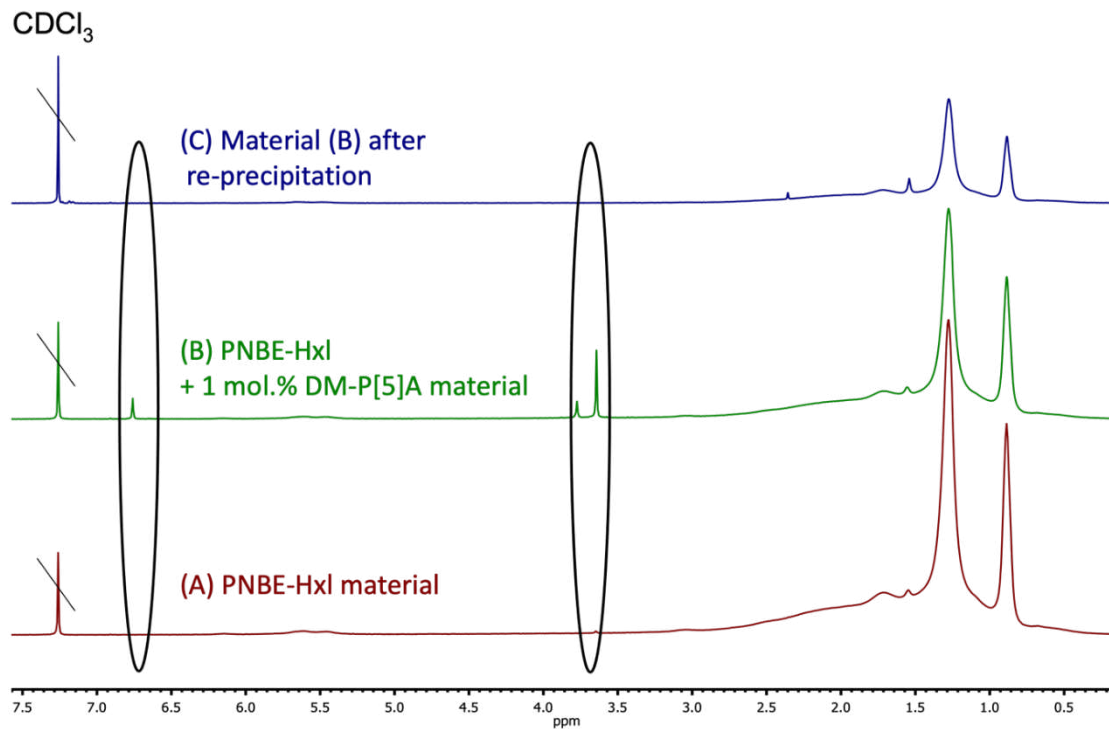


Figure S28. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) at room temperature of (A) pristine PNBE-Hxl, (B) with an addition of 1 mol.% DM-P[5]A and (C) after recycling the material (B), showing the disappearance of DM-P[5]A by simple re-precipitation.

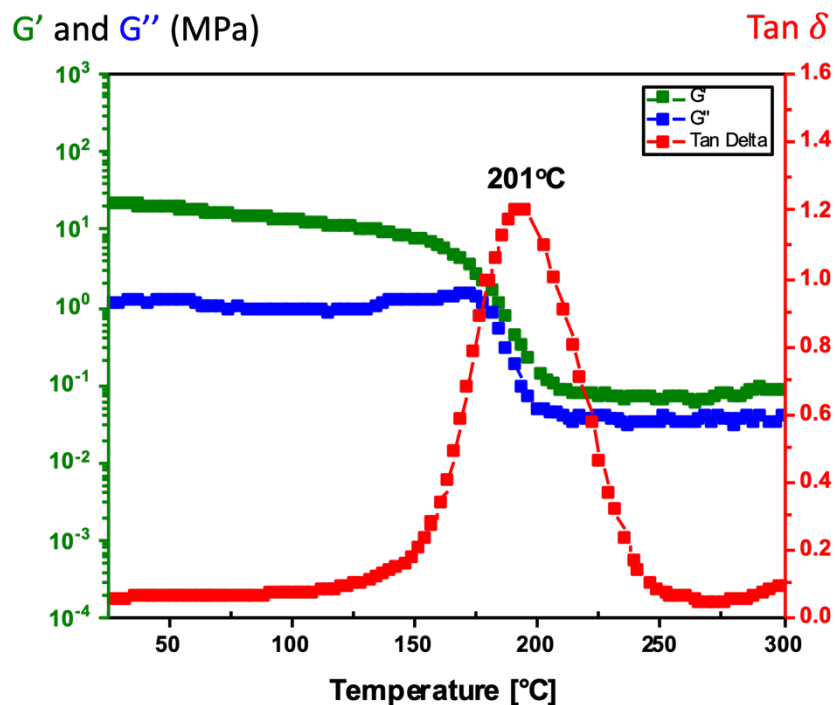


Figure S29. Storage modulus G' , loss modulus G'' and $\text{Tan}(\delta)$ versus temperature for PNBE-Hx1 + 1 mol.% DM[5]A material after recycling the material, obtained by shear DTMA (Frequency: 1Hz, strain: 0.7%).

References

- (1) Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Para*-Bridged Symmetrical Pillar[5]Arenes: Their Lewis Acid Catalyzed Synthesis and Host–Guest Property. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (15), 5022–5023. <https://doi.org/10.1021/ja711260m>.
- (2) Pierre, F.; Commarieu, B.; Tavares, A. C.; Claverie, J. High Tg Sulfonated Insertion Polynorbornene Ionomers Prepared by Catalytic Insertion Polymerization. *Polymer* **2016**, *86*, 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.047>.

ANNEXE II – INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ARTICLE PRÉSENTÉ AU CHAPITRE IV

Tout ce qui suit dans cette annexe est écrit en anglais, puisqu'il s'agit du document d'information publié avec l'article « Pillar[5]arenes-based high-Tg thermosets for the capture of volatile organic compounds » dans le journal « New Journal of Chemistry », un journal de « Royal Society of Chemistry » (DOI : 10.1039/D3NJ02422A), présenté au chapitre IV.

SUPPORTING INFORMATION

Pillar[5]arenes-based high-Tg thermosets for the capture of volatile organic compounds

Solenne Ritaine, Valentin Ternel, Patrice Woisel, Jérôme P. Claverie and Jonathan Potier**

Full experimental details, characterization and NMR spectra for all small molecule and polymeric products. (33 pages)

S. Ritaine, Prof. J. P. Claverie
Chaire de Recherche du Canada en Chimie des Matériaux Organiques Avancés
Université de Sherbrooke
2500 Bd. de l'Université, Sherbrooke, QC, J1K2R1, Canada
E-mail: Jerome.Claverie@USherbrooke.ca

S. Ritaine, V. Ternel, Prof. P. Woisel and Dr. J. Potier
Laboratoire UMET (Unité Matériaux Et Transformations)
Université de Lille et CNRS (UMR 8207)
Av. Paul Langevin, 59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX (France)
E-mail : jonathan.potier@univ-lille.fr

Table of contents

INSTRUMENTATION	190
MATERIALS	190
SYNTHESIS OF 1-(2-BROMOETHOXY)-4-METHOXYBENZENE	190
SYNTHESIS OF BROMIDE COPILLAR[5]ARENE.....	191
SYNTHESIS OF AZIDE COPILLAR[5]ARENE	191
SYNTHESIS OF AMINO COPILLAR[5]ARENE.....	192
SYNTHESIS OF N-ACRYLOYL-2-METHYLALANINE.....	192
SYNTHESIS OF VDMA (2-VINYL-4, 4-DIMETHYL AZLACTONE).....	193
CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION OF VDMA (DPN = 200).....	193
SYNTHESIS OF PVDMA GRAFTED TO FUNCTIONALIZED AMINO-COPILLAR[5]ARENE ...	193
NEUTRALIZATION OF POLYAZLACTONE OF PVDMA GRAFTED TO FUNCTIONALIZED AMINO-COPILLAR[5]ARENE BY BUTYLAMINE	194
FORMATION OF PVDMA-BASED MATERIALS CROSSLINKED BY XYLYLENEDIAMINE	194
NMR SPECTRA.....	195
SEC RESULTS.....	207
DSC RESULTS	208
FUNCTIONALIZATION STUDIES	210
COMPLEXATION TESTS	212
COV TESTS	213
DMA RESULTS.....	219
REFERENCES.....	220

Instrumentation

NMR spectra were recorded on a Bruker Advance III HD, 300 MHz and 400 MHz, spectrometer. All NMR were made at room temperature in deuterated solvents: CDCl_3 and $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$. Spectra were referenced based on the NMR solvent chemical shift(s).

DSC analyses were made on a TA Q100. Pans/lids used were standard aluminum hermetic pans/lids. All DSC samples were heated to a temperature of 25°C to 250°C taking the results every $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Two heating ramps were realized.

DMTA shear analysis were done on a DMA 1+ Mettler Toledo using shear clamp over a temperature range of 25 to 300°C with a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ heating ramp. Samples of $5\text{ mm L} \times 5\text{ mm W} \times 0.2\text{ mm T}$ were analyzed (needs two similar pieces of sample per analysis).

Materials

All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

Synthesis of 1-(2-bromoethoxy)-4-methoxybenzene

4-methoxyphenol (10.1 g, 81.45 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (35 g, 250 mmol, 3.07 eq) were dissolved in dry acetone (200 mL) and degassed under nitrogen. Then, 1,2-dibromoethane (35 mL, 420 mmol, 5.16 eq) diluted in dry acetone (65 mL) was introduced dropwise in the solution. The reaction was refluxed at 80°C for 7 days under stirring and nitrogen. The solution was then filtered to remove potassium carbonate. The solvent was evaporated, and the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (400 mL) and placed in a separatory funnel. The organic phase was washed successively with 150 mL of a 0.5 M sodium hydroxide and 1 M hydrochloric acid solutions and a saturated solution of 1 M sodium chloride then dried over MgSO_4 . After filtration, the solvent was evaporated and the residue was purified on flash chromatography ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{petroleum ether}$: 30/70 (v/v), $R_f = 1$). White powder (6.89 g) was obtained.

Yield: 37 %. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 6.88 (m, 4 H, Ar H), 4.28-4.17 (t, $J = 6.3\text{ Hz}$, 2 H, CH_2), 3.77 (s, 3 H, CH_3), 3.65-3.50 (t, $J = 6.2\text{ Hz}$, 2 H, CH_2).

Synthesis of bromide copillar[5]arene

1-(2-bromoethoxy)-4-methoxybenzene (840 mg, 3.6 mmol, 1 eq) and 1,4-dimethoxybenzene (8.53 g, 61.9 mmol, 17 eq) were dissolved in CH₂Cl₂ (350 mL). The mixture was bubbled under nitrogen at 0 °C. Paraformaldehyde (5.54 g, 184.6 mmol, 50 eq) was then introduced after 20 min and the iron (III) chloride (1.29 g, 7.9 mmol, 2.5 eq) was introduced after 30 min. Nitrogen bubbling was then stopped. The solution was left under stirring for 1 h at 0 °C and 3 h at room temperature under nitrogen. The mixture went from transparent to dark green. Then, water was added (100 mL). The mixture took on the color red. The solution was placed in a separatory funnel and washed twice with water and then with a saturated solution of sodium chloride and a final time with water. The organic phase was dried over MgSO₄, filtered, and evaporated. Red powder (5 g) was obtained. Crude product was then separated by flash chromatography (CH₂Cl₂/petroleum ether/EtOAc : 30/70/ppm (v/v), R_f = 0.86 (Bromide copillar[5]arene), R_f = 0.81 (DM-pillar[5]arene)) to recover 975 mg of bromide copillar[5]arene (white powder) and 525 mg of DM-pillar[5]arene (white powder).

Yield (Bromide copillar[5]arene) : 32 %. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 6.84-6.75 (m, 9 H, Ar H), 6.70 (s, 1 H, Ar H), 4.11-4.00 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H, CH₂), 3.87-3.78 (m, 10 H, CH₂), 3.75-3.64 (m, 27 H, CH₃), 3.53-3.44 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H, CH₂).

Yield (DM-pillar[5]arene): 19 %. ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ): 6,85-6,73 (s, 10 H, Ar H), 3,83-3,73 (s, 10 H, CH₂), 3,73-3,61 (s, 30 H, CH₃).

Synthesis of azide copillar[5]arene

Bromide copillar[5]arene (3 g, 3.6 mmol, 1eq) and sodium azide (600 mg, 9.2 mmol, 2.6 eq) were dissolved in dry DMF (340 mL) and added into a round-bottom flask. The solution was bubbled with nitrogen for 20 min and was left under stirring and nitrogen for 2 days at room temperature. CH₂Cl₂ (100 mL) was then added to the flask. The organic phase was placed in a separatory funnel and washed with water (3 x 20 mL) and with saturated 1M sodium chloride solution (2 x 20 mL) before drying over MgSO₄. After filtration, the solvent was evaporated to lead to a white solid (2.7 g).

Yield: 94 %. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 6.82-6.70 (m, 9 H, Ar H), 6.65 (s, 1 H, Ar H), 3.90-3.70 (m, 12 H, CH_2), 3.70-3.60 (m, 27 H, CH_3), 3.45-3.35 (t, $J = 5.0$ Hz, 2 H, CH_2).

Synthesis of amino copillar[5]arene

Azide copillar[5]arene (2.96 g, 3.7 mmol, 1 eq) and LiAlH_4 (419 mg, 11 mmol, 3 eq) were dissolved in dry THF (60 mL). The solution was bubbled with nitrogen for 30 min and left under stirring and nitrogen for 2 days at room temperature. Water (300 mL) was then added to neutralize the LiAlH_4 . Then an extraction with CH_2Cl_2 was carried out. The solution was dried with MgSO_4 before being evaporated. The pale-yellow powder obtained is purified on a silica gel column (CH_2Cl_2 /methanol: 95/5 (v/v), $R_f = 0.25$). A white powder (2.36 g) was obtained.

Yield: 83%. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 6.83-6.70 (m, 9 H, Ar H), 6.70-6.61 (s, 1 H, Ar H), 3.83-3.72 (m, 12 H, CH_2), 3.69-3.55 (m, 27 H, CH_3), 2.95-2.86 (t, $J = 4.9$ Hz, 2 H, CH_2).

Synthesis of N-acryloyl-2-methylalanine

2-aminoisobutyric acid (47.44 g, 0.46 mmol, 1 eq) and hydroquinone (0.5 g) were added in a solution of NaOH (36.8 g, 0.92 mmol, 2 eq) in water (200 mL). The solution was left at 0 °C under nitrogen for 1 h until the dropwise addition of acryloyl chloride (41.63 g, 0.46 mmol, 1 eq) was complete. It was then left to stir for 2 h under nitrogen at room temperature. HCl (50 mL) was added to precipitate the product. It was washed with water and THF before filtering and pump-drying. A pink powder (51.8 g) was recovered.

Yield: 72 %. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 12.29-12.07 (s, 1 H, COOH), 8.33-8.10 (s, 1 H, NH), 6.36-6.17 (dd, $J^2 = 17.1$, $J^3 = 10.1$ Hz, 1 H, CH), 6.15-5.97 (dd, $J^2 = 17.1$, $J^3 = 2.4$ Hz, 1 H, CH_2), 5.70-5.45 (dd, $J^2 = 10.0$, $J^3 = 2.4$ Hz, 1 H, CH_2), 1.46-1.18 (s, 6 H, CH_3).

Synthesis of VDMA (2-Vinyl-4, 4-DiMethyl Azlactone)

N-acryloyl-2methylalanine (11.38 g, 72.4 mmol, 1 eq) was dissolved in dry acetone (76 mL) and dry triethylamine (10.6 g, 104.7 mmol, 1.5 eq). The solution was left at 0 °C under nitrogen for 1 h until the dropwise addition of ethyl chloroformate (8.64 g, 79.6 mmol, 1.1 eq) was complete. Stirred under nitrogen at room temperature for 20 h. The solution was washed with acetone before filtering. The filtrate was collected, a hydroquinone spatula was added to it before evaporating. A distillation was carried out (T = 30 °C, P = 0.2 mbar) to recover a slightly viscous transparent liquid (7.87 g).

Yield: 79 %. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 6.47-6.30 (dd, $J^2 = 17.5$, $J^3 = 10.9$ Hz, 1 H, CH), 6.23-6.10 (dd, $J^2 = 17.6$, $J^3 = 1.1$ Hz, 1 H, CH₂), 6.08-5.95 (dd, $J^2 = 10.9$, $J^3 = 1.1$ Hz, 1 H, CH₂), 1.45-1.28 (s, 6 H, CH₃).

Controlled radical polymerization of VDMA (Dpn = 200)

VDMA (4 g, 28.7 mmol, 400 eq), AIBN (1.20 mg, 7 μmol, 0.1 eq) and RAFT agent (18.1 mg, 0.72 mmol, 1 eq) were placed in a Schlenk and dissolved in dry toluene (8 g). Three freeze-pump-thaw cycles were made. Then the mixture was stirred at 80 °C under nitrogen for 32 h. The solution was left cool before it is solubilized in THF (10 mL). The precipitation has been made in petroleum ether (240 mL) before filtering and pump-drying. A pale-yellow powder (3.19 g) was obtained.

Yield: 73 %. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 3.75-2.98 (br s, 1 H, CH), 2.25-1.76 (br s, 2 H, CH₂), 1.46-1.16 (s, 6 H, CH₃).

Synthesis of PVDMA grafted to functionalized amino-copillar[5]arene

PVDMA (500 mg, 3.6 mmol, 1 eq) and functionalized amino-copillar[5]arène (841 mg, 1.1 mmol, 0.3 eq) were dissolved in THF (150 mL). Then the solution was stirred at 60 °C under nitrogen for 24 h. The proportions were taken to have 30 % of Pillar[5]arene grafted

to PVDMA chains. Subsequently, the mixture was precipitated in petroleum ether before filtering. A white powder (1.27 g) was recovered.

Yield: 95 %. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): 7.12-6.54 (m, 3 H, Ar H), 4.20-3.50 (m, 12.1 H, CH_2 and CH_3), 2.35-1.83 (br s, 1 H, CH), 1.82-1.70 (q, $J = 3.5$ Hz, 2 H, CH_2), 1.03-1.75 (br s, 6 H, CH_3).

Neutralization of polyazlactone of PVDMA grafted to functionalized amino-copillar[5]arene by butylamine

PVDMA-30%Pilla (400 mg, 1.1 mmol, 1 eq) and butylamine (47 mg, 0.6 mmol, 0.6 eq) were dissolved in THF (100 mL). The proportions were taken to have 60 % of butylamine grafted to PVDMA chains. This mechanism was placed under nitrogen at 60 °C for 24 h. The solution was then precipitated in petroleum ether before filtering and pump-drying. A white powder (310 mg) was recovered.

Yield: 72 %. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): 7.12-6.55 (m, 3 H, Ar H), 3.00-4.20 (m, 13.3 H, CH, CH_2 and CH_3), 1.75-1.03 (br s, 5.4 H, CH and CH_3), 1.03-0.52 (br s, 8H, CH_2 and CH_3).

Formation of PVDMA-based materials crosslinked by xylylenediamine

PVDMA-30%Pilla (4 g, 9.4 mmol, 1 eq) was dissolved in a minimum of DMSO to be able to solubilize the product. Xylylenediamine (1.27 g, 9.4 mmol, 1 eq) was added to the solution which was stirred. This solution was then placed in an aluminium cup which was placed in the oven at 90 °C overnight and then at 150 °C overnight. An orange material was obtained (5 mm L \times 5 mm W \times 0.2 mm T).

NMR Spectra

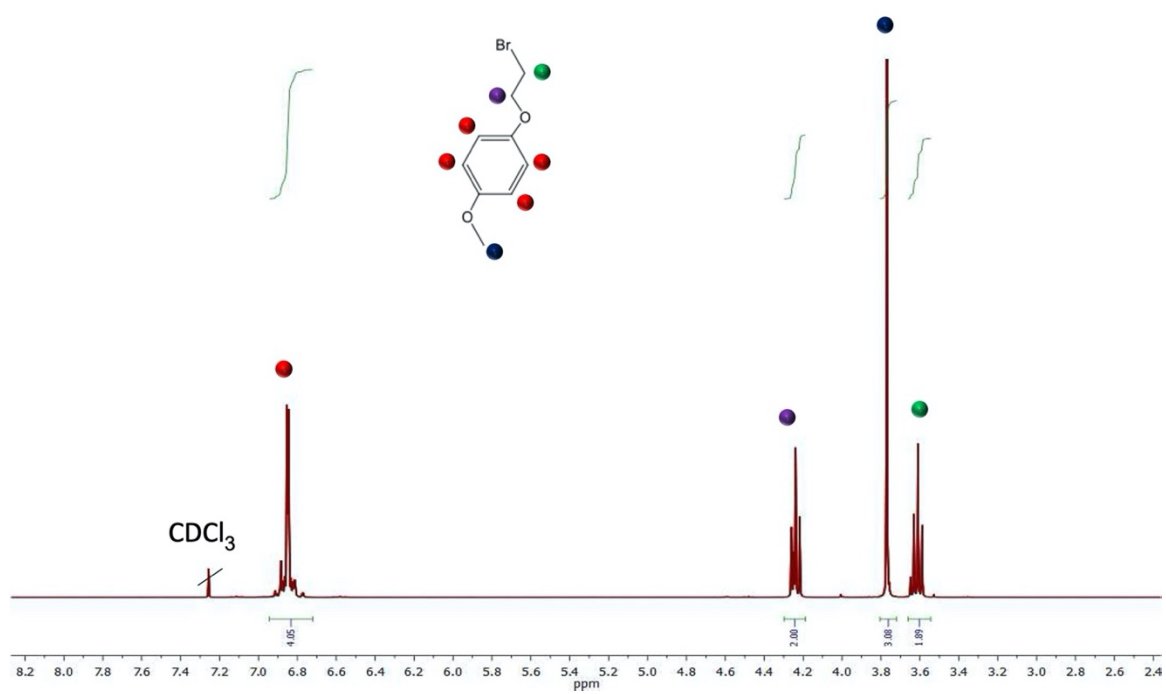


Figure S1. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) of 1-(2-bromoethoxy)-4-methoxybenzene at room temperature.

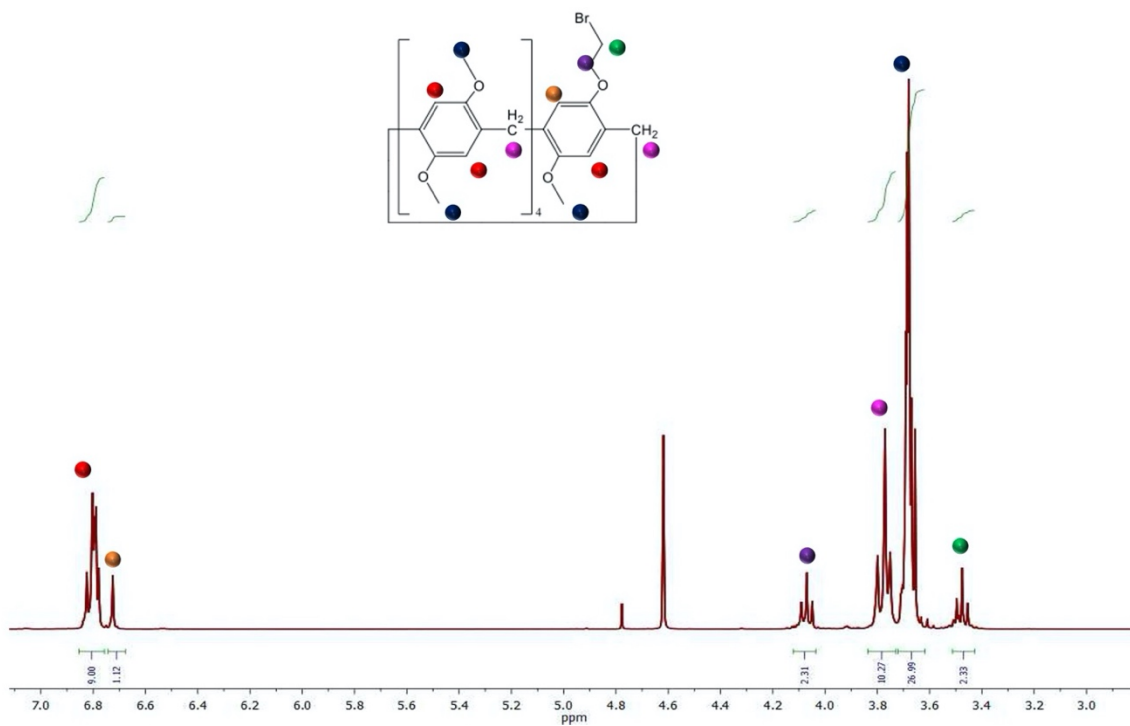


Figure S2. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) of bromide copillar[5]arene at room temperature.

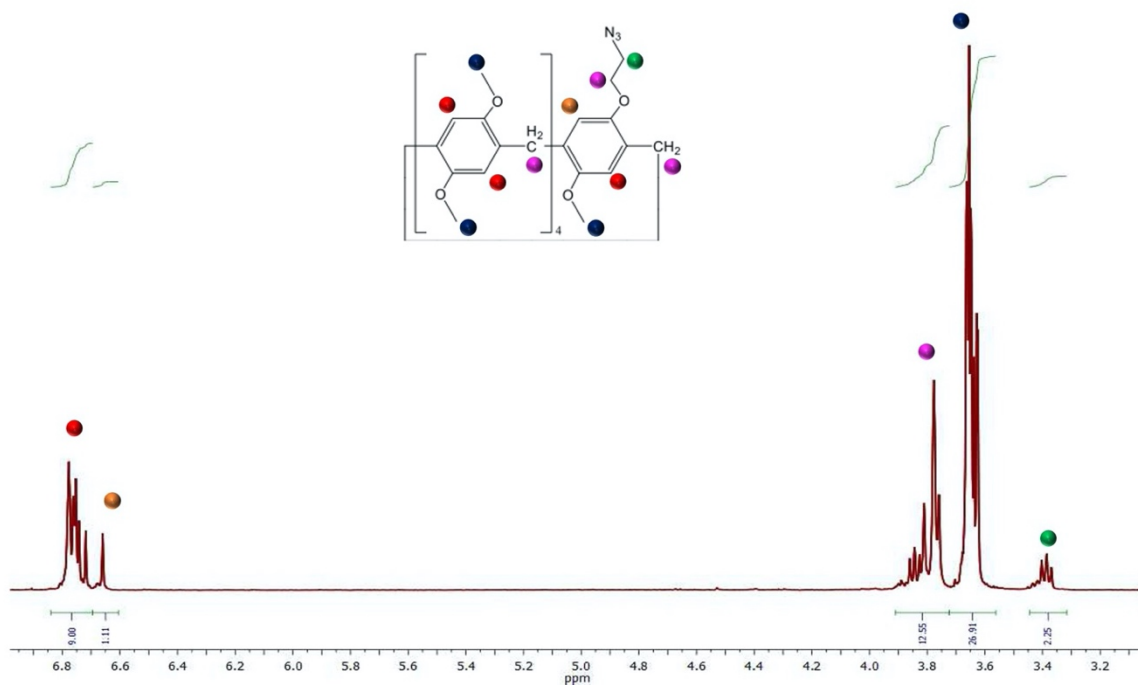


Figure S3. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) of azide copillar[5]arene at room temperature.

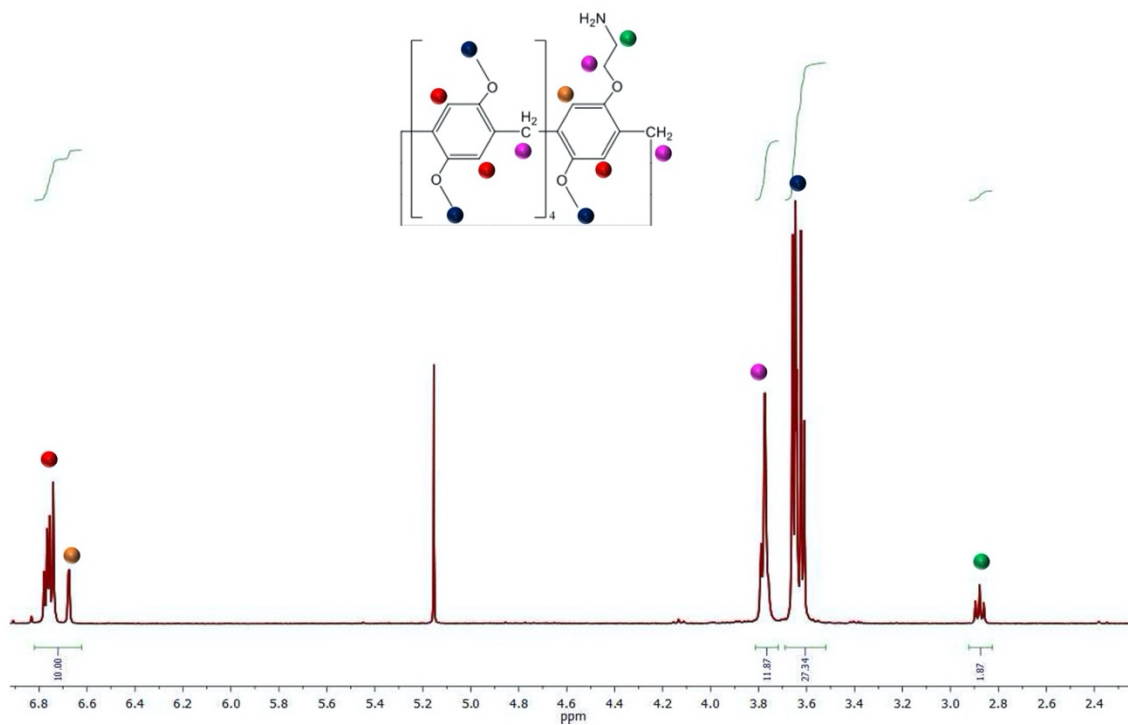


Figure S4. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) of amino copillar[5]arene at room temperature.

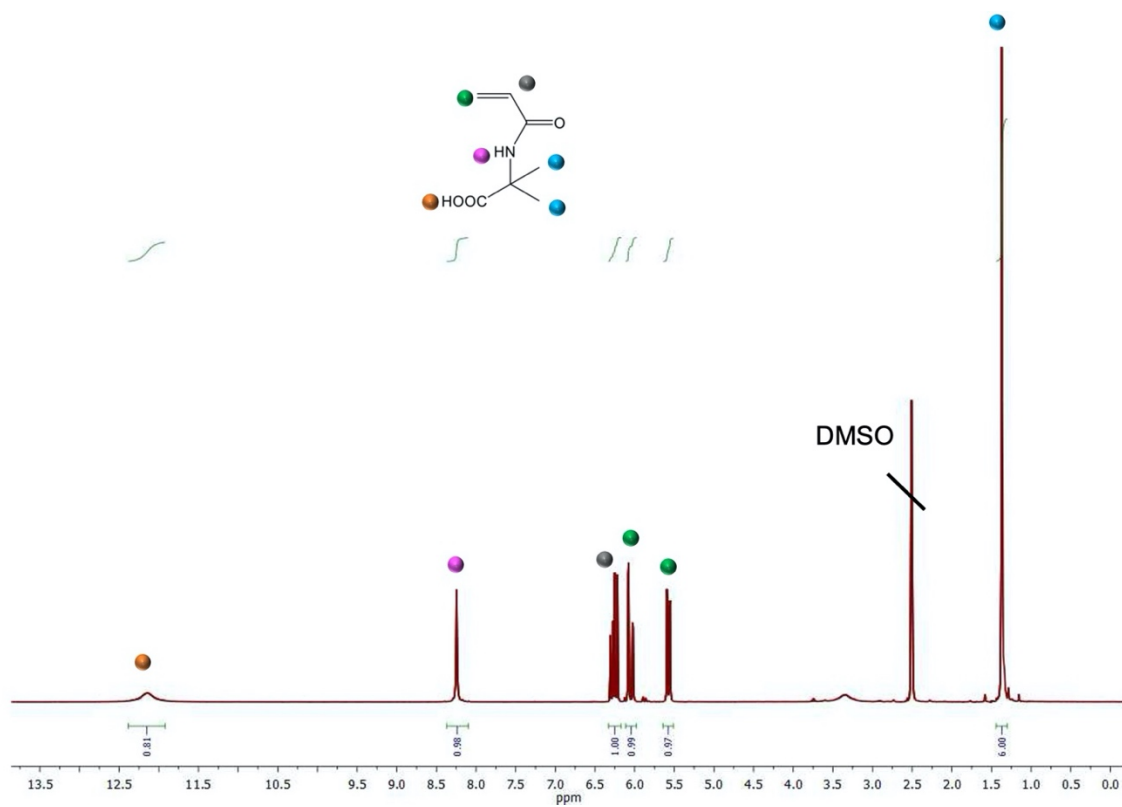


Figure S5. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ) of N-acryloyl-2-methylalanine at room temperature.

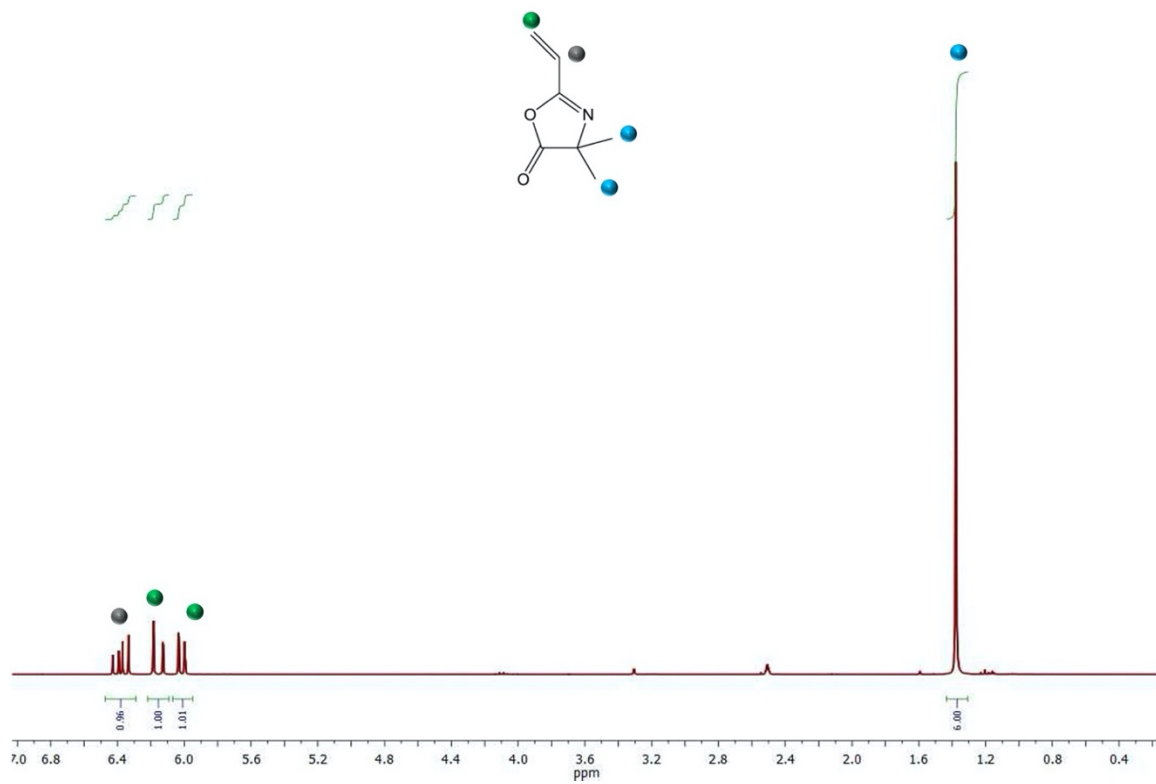


Figure S6. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ) of VDMA (2-Vinyl-4, 4-DiMethyl Azlactone) at room temperature.

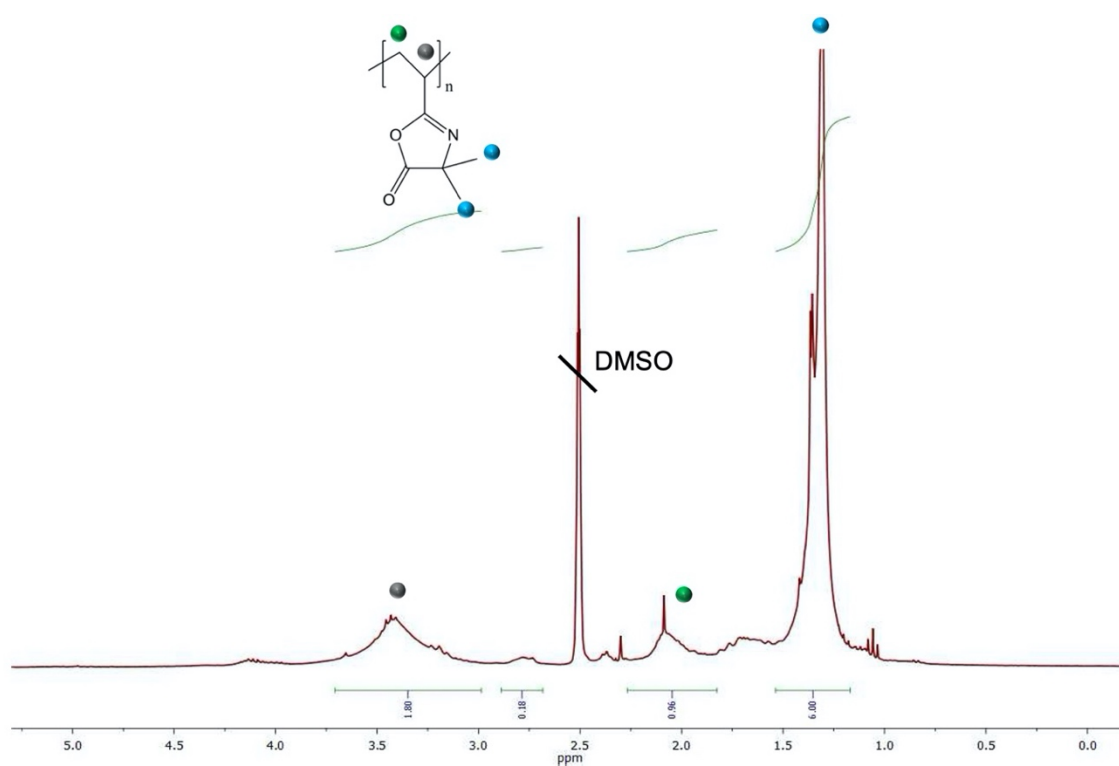


Figure S7. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ) of PVDMA (Poly-2-Vinyl-4,4-Dimethyl Azlactone) at room temperature.

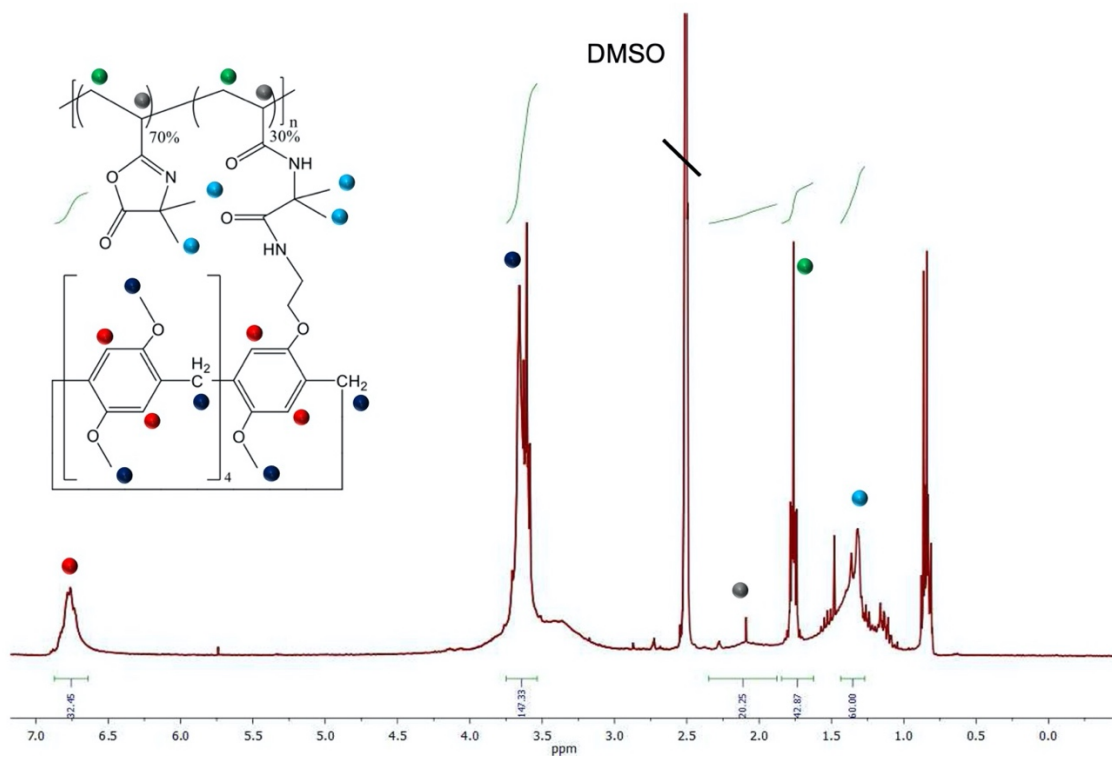


Figure S8. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ) of PVDMA grafted to 30% functionalized amino-copillar[5]arene at room temperature.

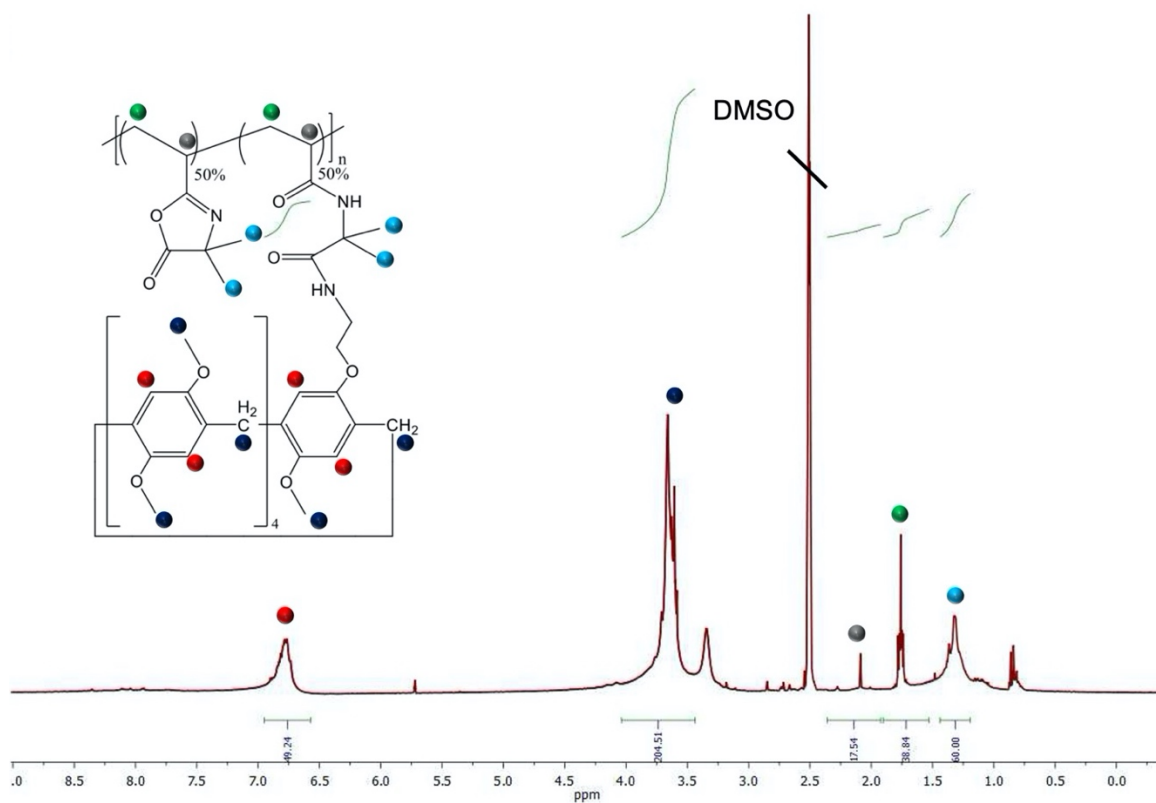


Figure S9. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ) of PVDMA grafted to 50% functionalized amino-copillar[5]arene at room temperature.

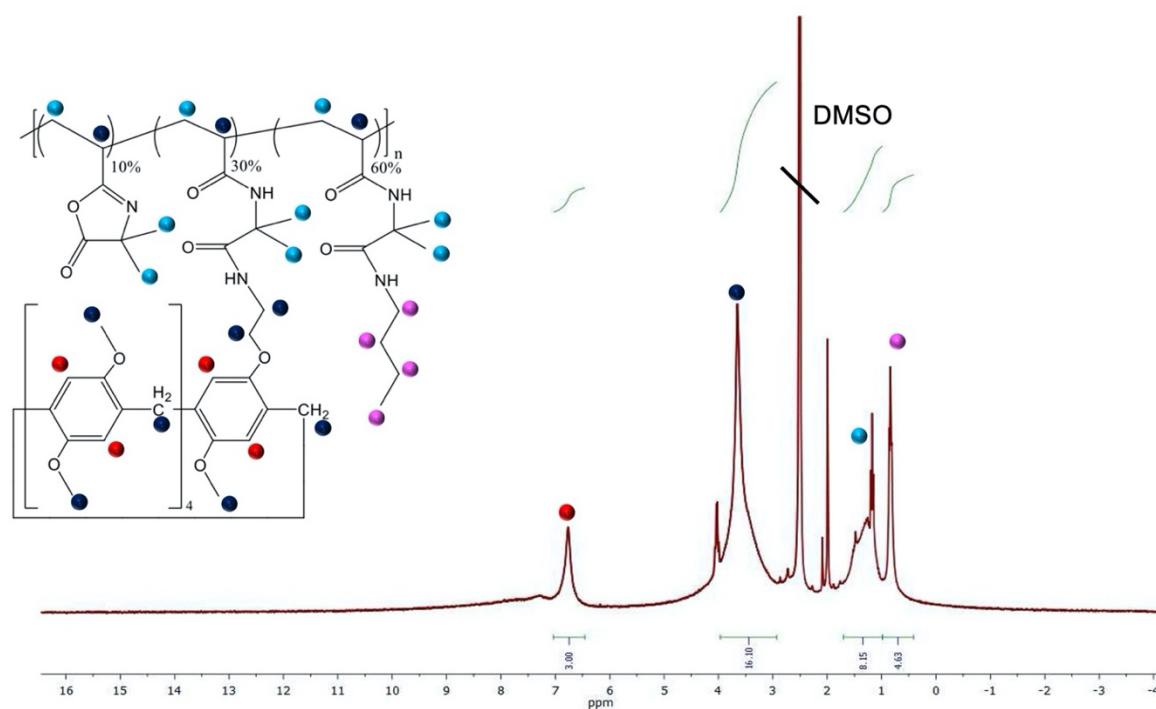


Figure S10. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ) of PVDMA grafted to 30% functionalized amino-copillar[5]arene and 60% butylamine at room temperature.

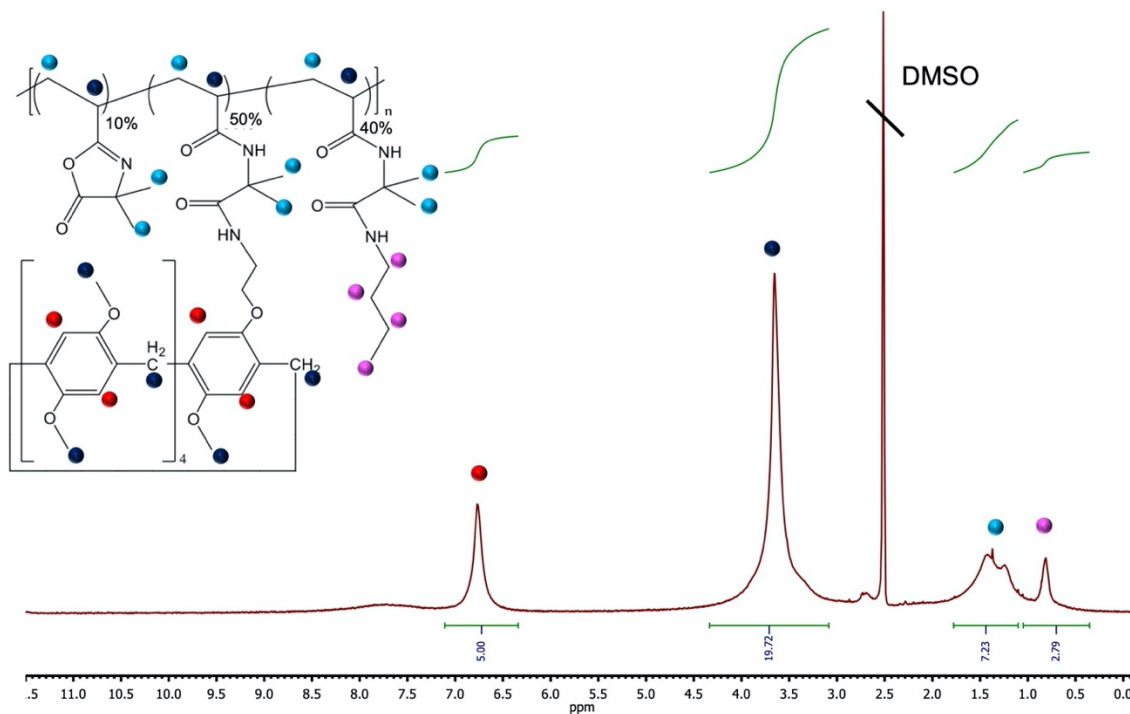


Figure S11. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ) of PVDMA grafted to 50% functionalized amino-copillar[5]arene and 40% butylamine at room temperature.

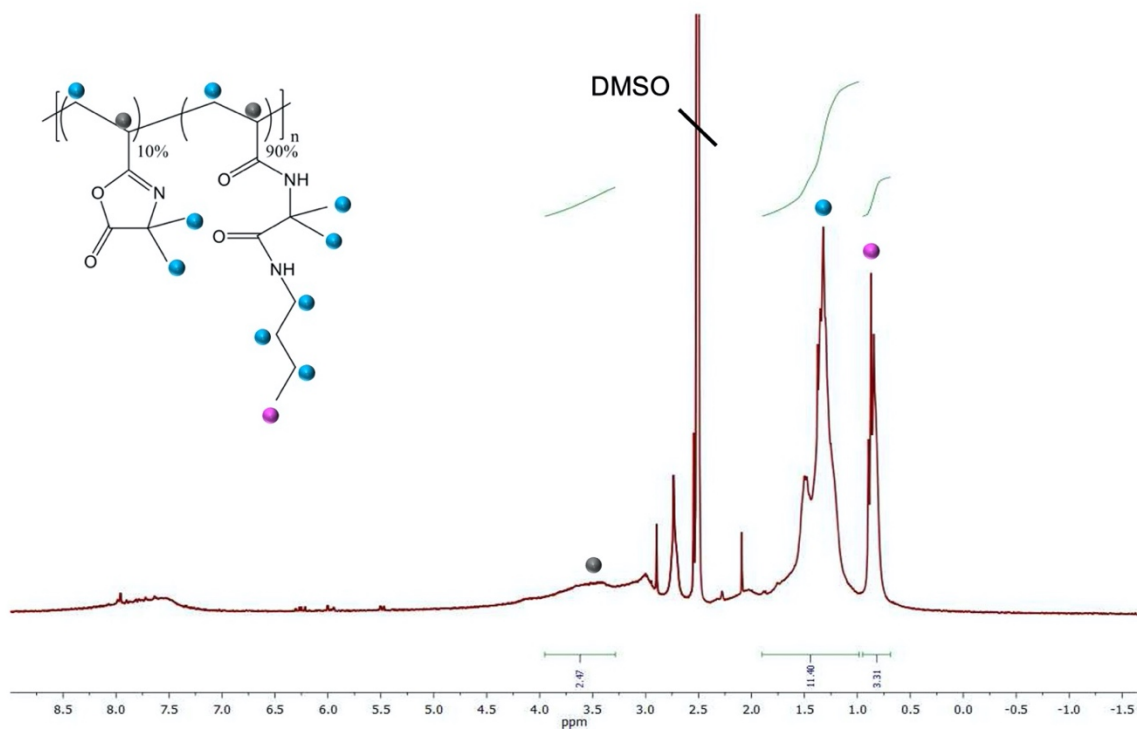


Figure S12. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , δ) of PVDMA grafted to 90% butylamine at room temperature.

SEC Results

DP _n	% P[5]A	% Butylamine	M _n	M _w	M _v	M _z	Đ	
89	0	0	1.245×10 ⁴ ±(3.004%)	1.456×10 ⁴ ±(3.004%)	/	1.620×10 ⁴ ±(6.717%)	1.1 ±(18.057%)	
261	0	0	3.625×10 ⁴ ±(6.331%)	4.613×10 ⁴ ±(2.865%)	5.390×10 ⁴ ±(0.905%)	5.421×10 ⁴ ±(5.696%)	1,3 ±(6.949%)	
89	0	90	1.628×10 ⁴	1.820×10 ⁴	/	2.022×10 ⁴	1.1	
89	30	0	1.861×10 ⁴	1.971×10 ⁴	1.894×10 ⁴	2.094×10 ⁴	1.1	
89	50	0	7.235×10 ⁴	7.542×10 ⁴	7.755×10 ⁴	7.872×10 ⁴	1.0	
89	30	60	Non soluble					
89	50	40	Non soluble					
261	30	0	Non soluble					
261	50	0	Non soluble					

Figure S13. GPC results for each PVMA functionalized with P[5]A and/or butylamine in THF at 658nm.

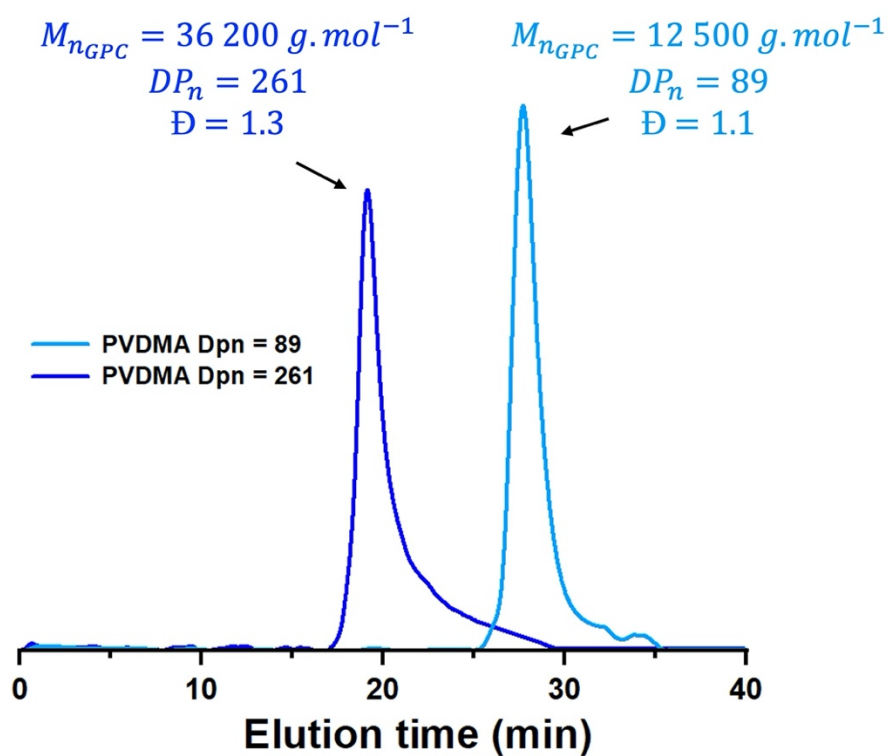
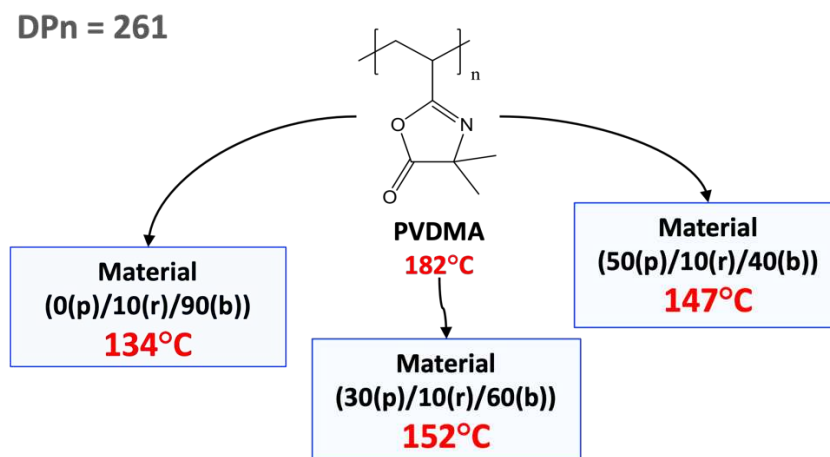


Figure S14. SEC obtained for PVDMA Dpn = 89 and Dpn = 261

DSC Results



Dpn = 89		Dpn = 261				Dpn = 89		Dpn = 261	
Name	Name	% P[5]A	% Reticulation	% Butylamine	State	Tg (°C)	Tg (°C)	Tg (°C)	Tg (°C)
1	2	0	0	0	Powder	124	182		
0(p) / 0(r) / 90(b)	0(p) / 0(r) / 90(b)	0	0	90	Powder	103	108		
0(p) / 10(r) / 90(b)	0(p) / 10(r) / 90(b)	0	10	90	Material	132	134		
30(p) / 0(r) / 0(b)	30(p) / 0(r) / 0(b)	30	0	0	Powder	123	115		
50(p) / 0(r) / 0(b)	50(p) / 0(r) / 0(b)	50	0	0	Powder	116	110		
30(p) / 0(r) / 60(b)	30(p) / 0(r) / 60(b)	30	0	60	Powder	107	113		
50(p) / 0(r) / 40(b)	50(p) / 0(r) / 40(b)	50	0	40	Powder	119	111		
1-30	2-30	30	10	60	Material	144	152		
1-50	2-50	50	10	40	Material	135	147		

Figure S15. Tg of PVDMA materials at different percentages of P[5]A, reticulation and butylamine, obtained by DSC thermogram heated at a rate of 10°C / min (second heating ramp 25 – 250°C).

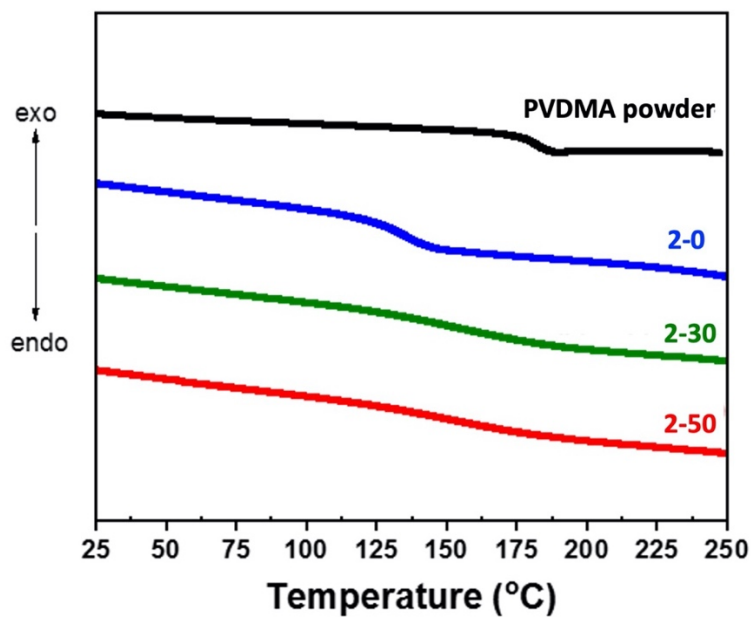


Figure S16. DSC thermograms of polymers heated at a rate of 10 °C / min (second heating ramp 25 – 250 °C) showing Tg.

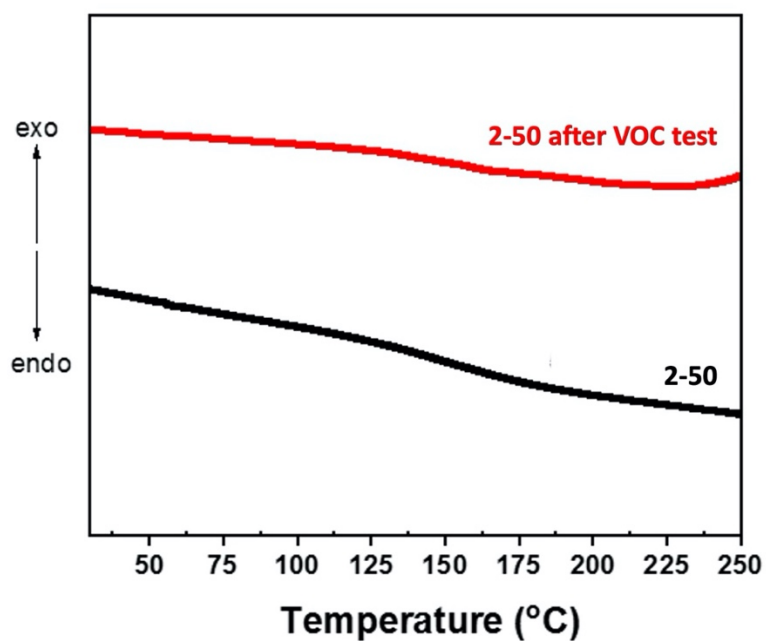


Figure S17. DSC thermograms of polymers heated at a rate of 10 °C / min (second heating ramp 25 – 250 °C) showing no modification of Tg before and after VOC test (VOC: Dibromoethane) on **2** material. 147 et 144 °C

Functionalization Studies

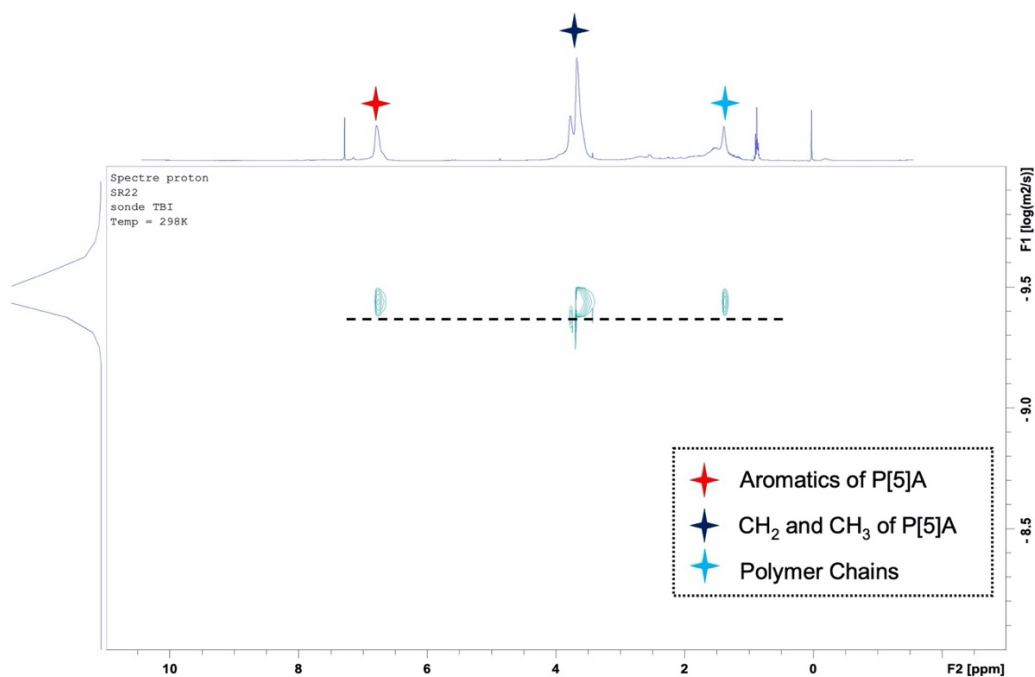


Figure S18. ¹H NMR DOSY (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ) of PVDMA grafted to 50% functionalized amino-copillar[5]arene at room temperature.

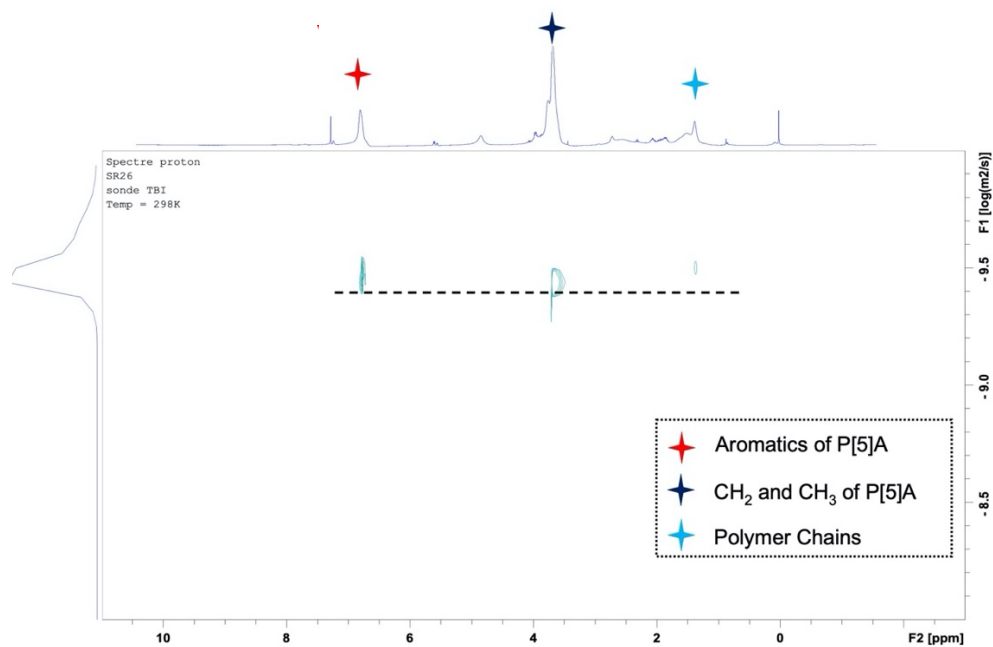


Figure S19. ¹H NMR DOSY (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ) of PVDMA grafted to 60% functionalized amino-copillar[5]arene at room temperature.

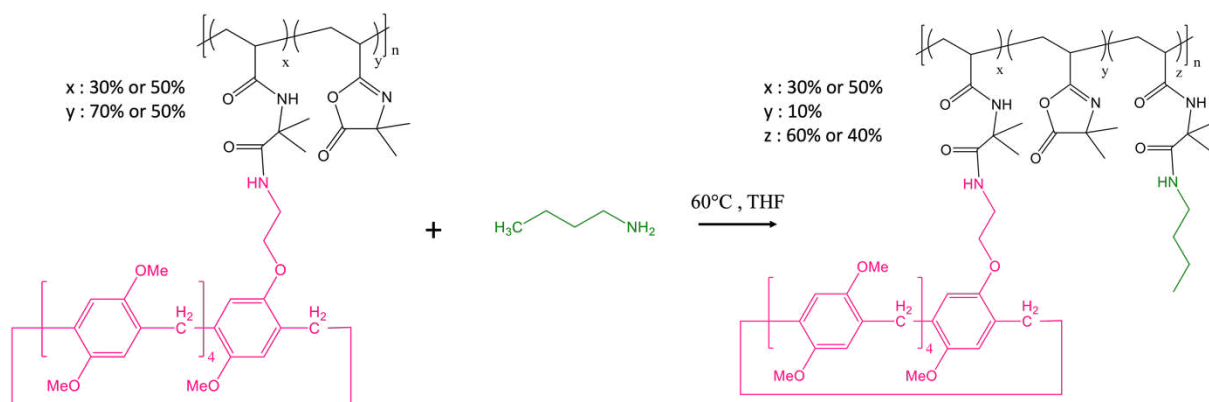


Figure S20. Functionalization reaction of 60 or 40 mol.% butylamine on PVDMA chains.

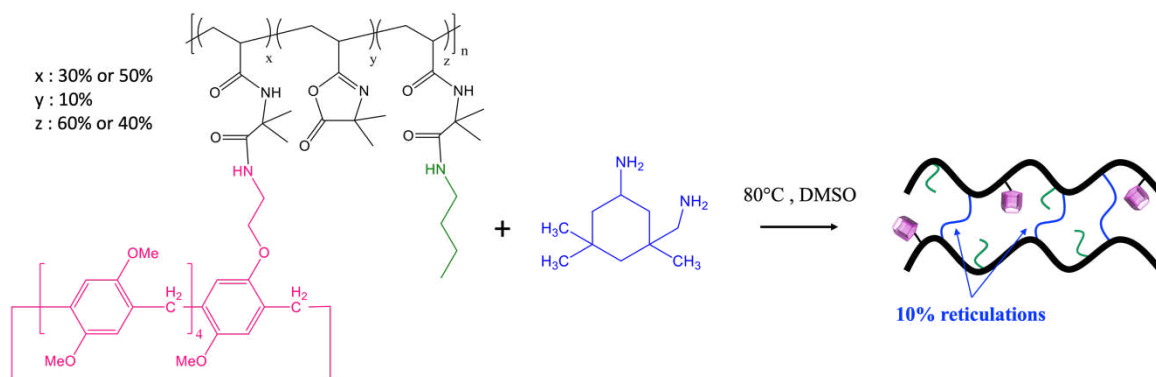


Figure S21. Formation of reticulation in the material by adding 10 mol.% isophorone diamine.

Complexation Tests

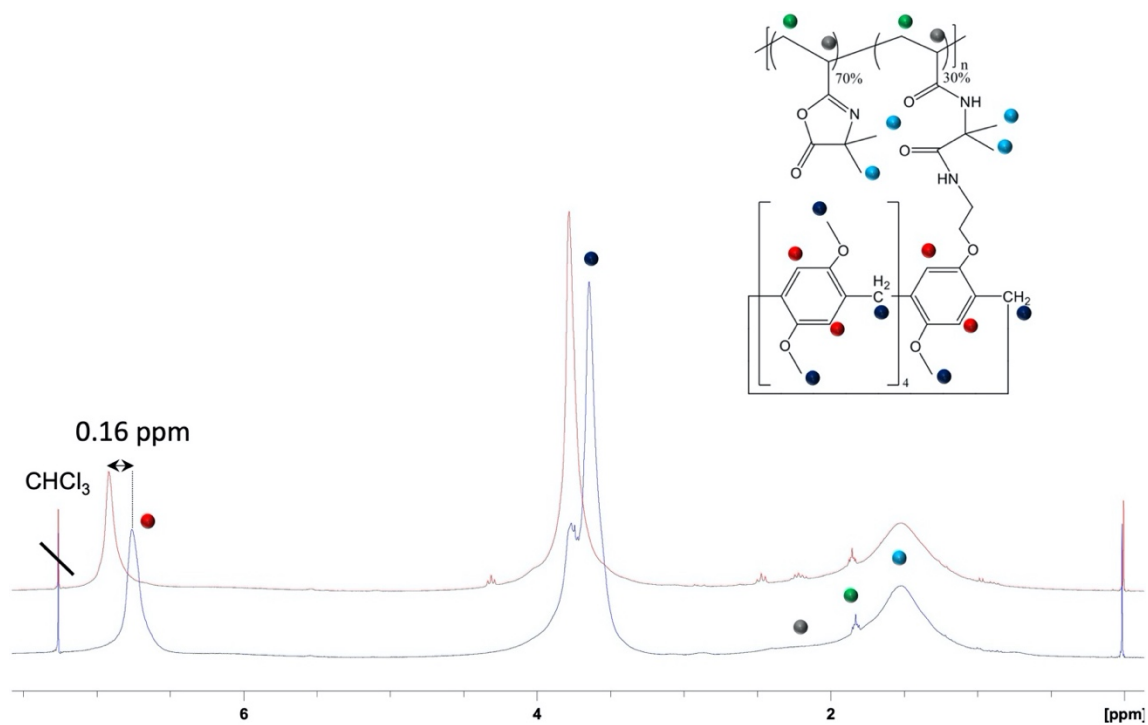


Figure S22. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) of PVDMA-30%P[5]A (blue) and PVDMA-30%P[5]A/Dibromoethane complex (1/4 eq) (red) at room temperature.

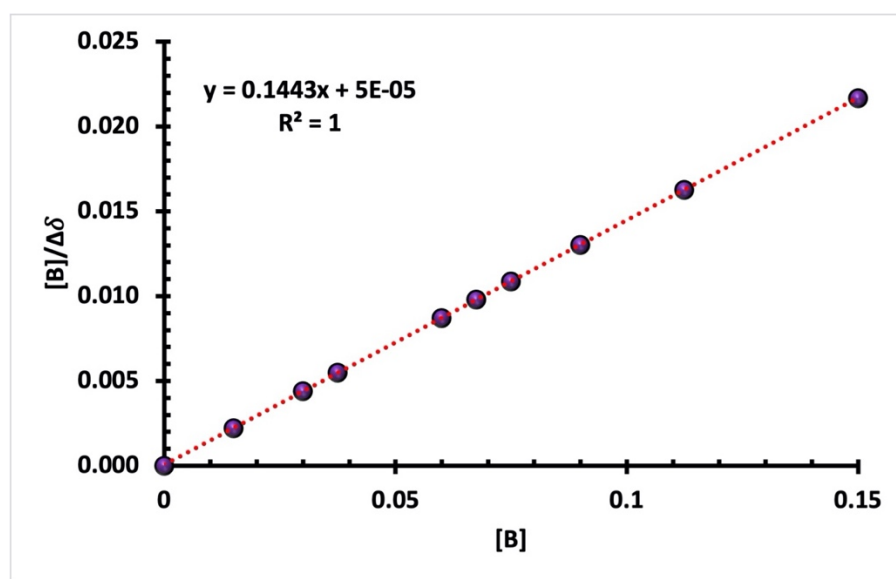


Figure S23. Scott's NMR titration method for determining the $K_{a\ 1:1} = 2\ 900\ M^{-1}$ of PVDMA-30% P[5]A/B (1,2-dibromoethane) complex.

COV Tests

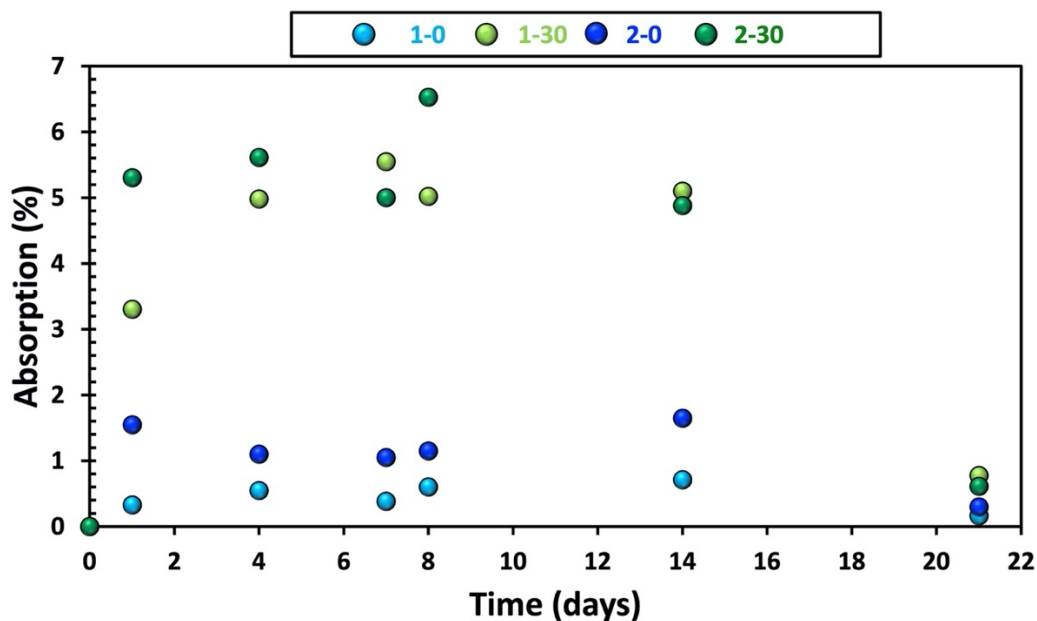


Figure S24. wt.% gain of materials 1-0, 2-0, 1-30 and 2-30 during 14 days in Dichloromethane vapors for $DP_n = 89$ and $Dpn = 261$.

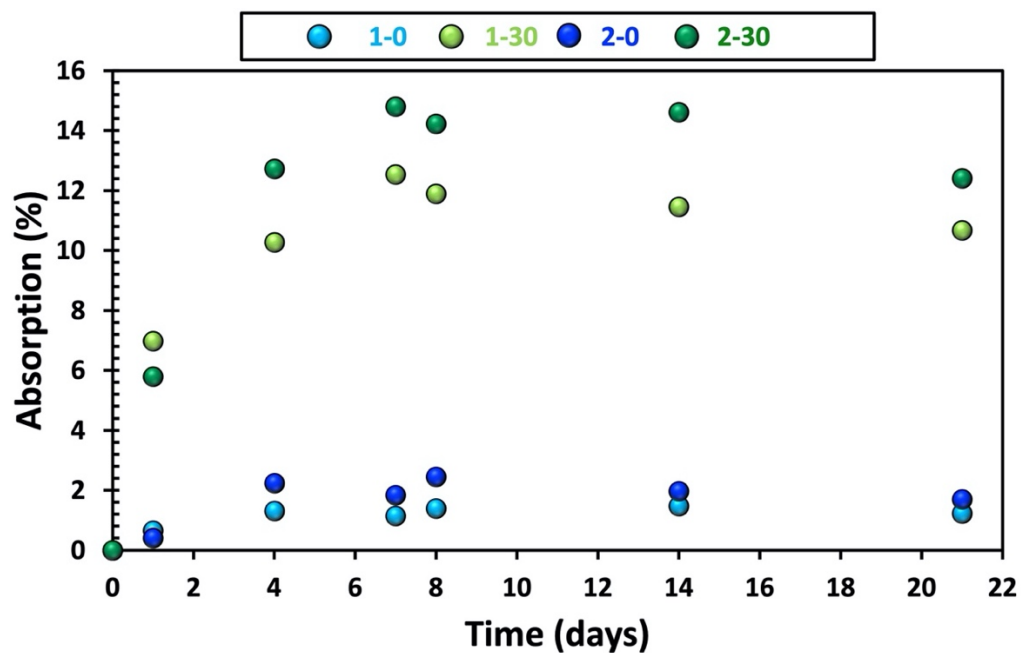


Figure S25. wt.% gain of materials 1-0, 2-0, 1-30 and 2-30 during 14 days in Tetrachloroethane vapors for $DP_n = 89$ and $Dpn = 261$.

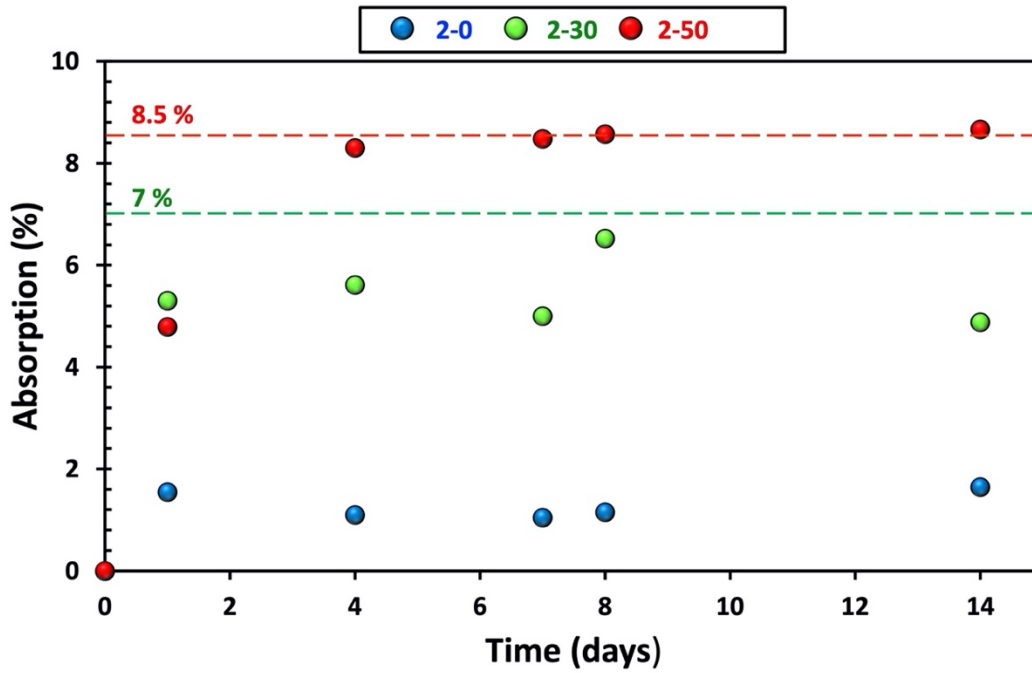


Figure 26. wt.% gain of materials 2-0, 2-30 and 2-50 during 14 days in Dichloromethane vapors.

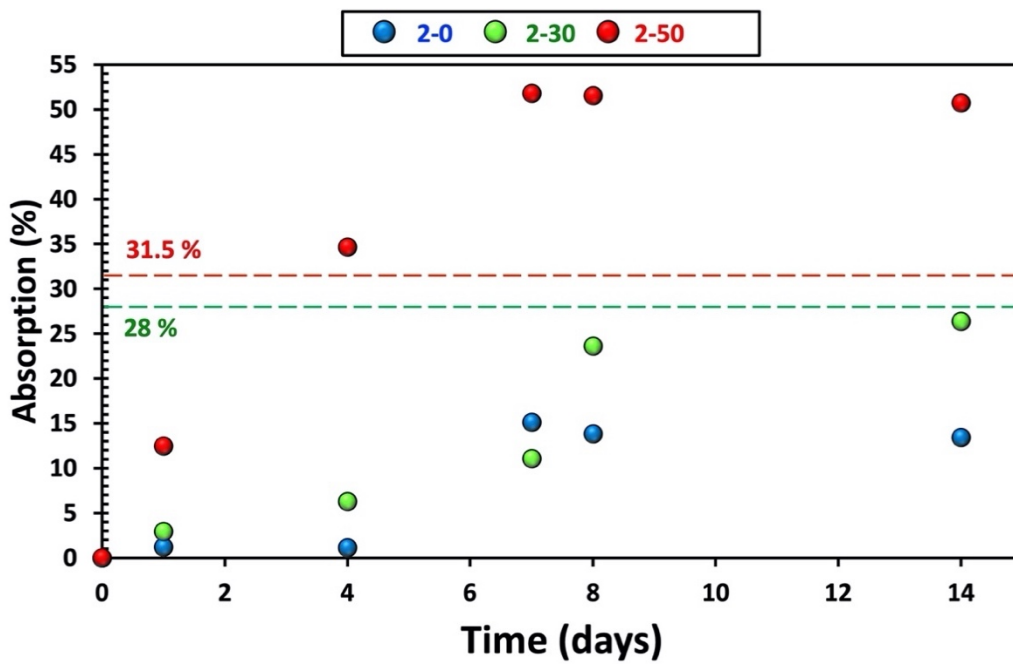


Figure 27. wt.% gain of materials 2-0, 2-30 and 2-50 during 14 days in Dibromoethane vapors.

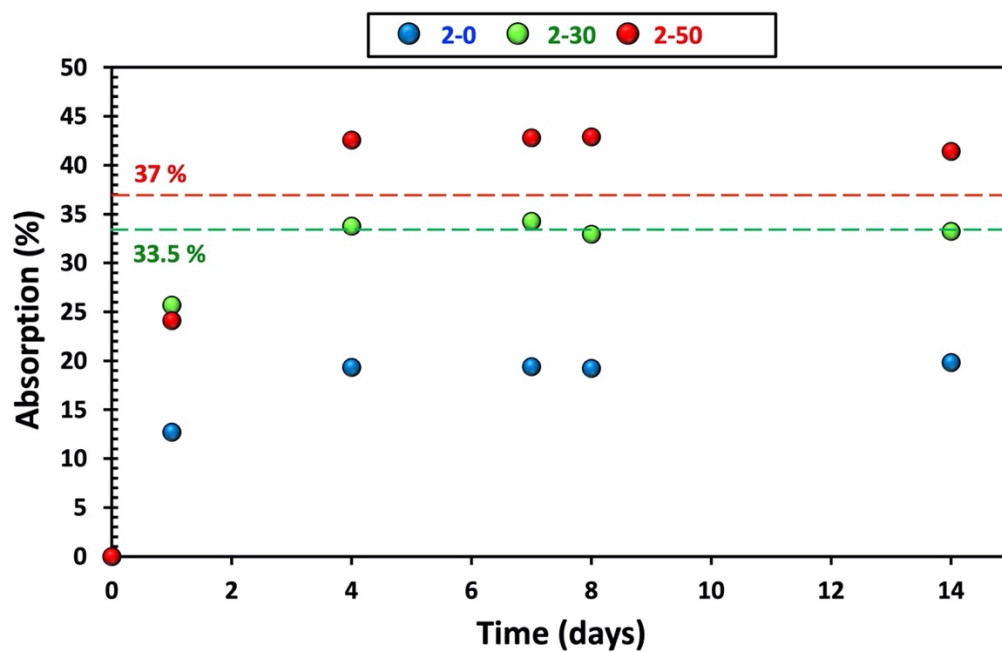


Figure 28. wt.% gain of materials 2-0, 2-30 and 2-50 during 14 days in Dibromochloromethane vapors.

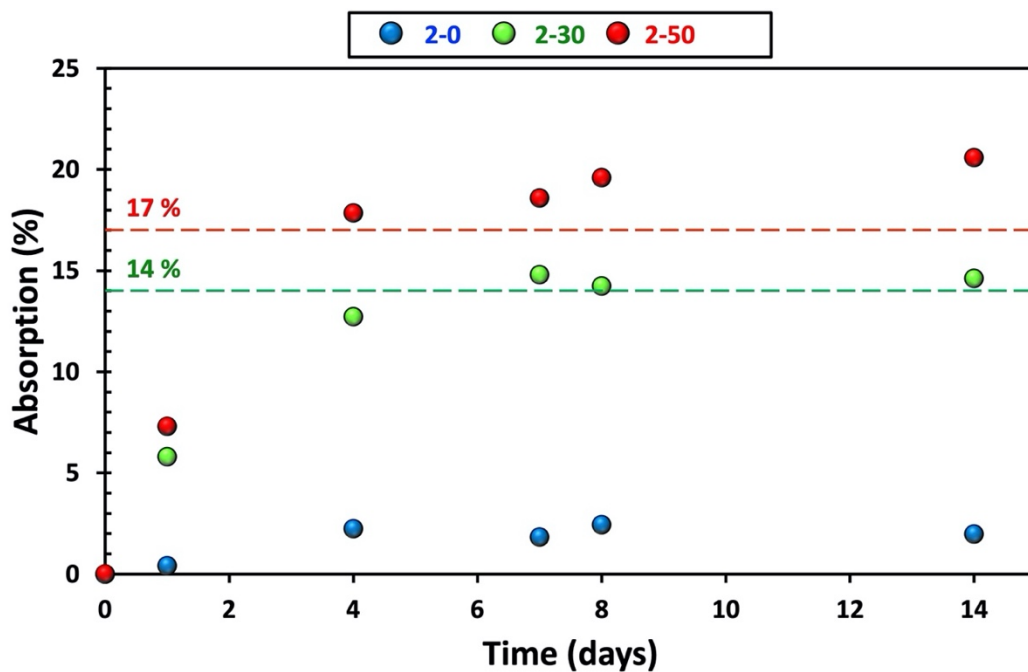


Figure 29. wt.% gain of materials 2-0, 2-30 and 2-50 during 14 days in Tetrachloroethane vapors.

Tableau S1. Adsorption percentages of VOC **A**, **B**, **C** and **D** by **2-0**, **2-30** and **2-50**. The adsorption percentages are the average of triplicate tests. 20 mg of materials and 1 mL of VOC were used for tests.

Solvent :		Adsorption (%)				
	<i>Days</i>	<i>1</i>	<i>4</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>14</i>
A (Dichloromethane)	2-0	1.54	1.09	1.04	1.14	1.64
	2-30	5.30	5.61	5.00	6.52	4.88
	2-50	4.79	8.30	8.48	8.57	8.66
Solvent :		Adsorption (%)				
	<i>Days</i>	<i>1</i>	<i>4</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>14</i>
B (Dibromoethane)	2-0	1.19	1.11	15.09	13.82	13.42
	2-30	2.91	6.26	11.07	23.60	26.37
	2-50	12.45	34.63	51.78	51.53	50.73
Solvent :		Adsorption (%)				
	<i>Days</i>	<i>1</i>	<i>4</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>14</i>
C (Dibromochloromethane)	2-0	12.71	19.32	19.39	19.24	19.83
	2-30	25.69	33.75	34.26	32.93	33.25
	2-50	24.10	42.58	42.81	42.90	41.40
Solvent :		Adsorption (%)				
	<i>Days</i>	<i>1</i>	<i>4</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>14</i>
D (Tetrachloroethane)	2-0	0.41	2.24	1.83	2.44	1.97
	2-30	5.79	12.72	14.80	14.78	14.61
	2-50	7.30	17.84	18.58	19.58	20.59

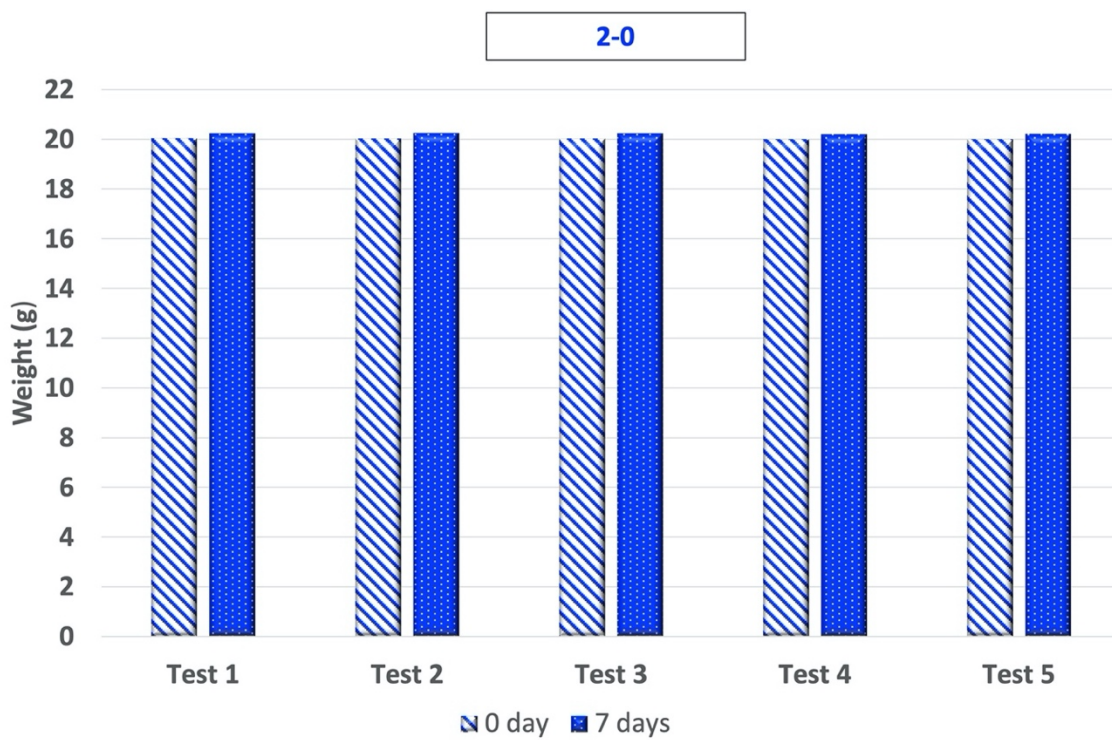


Figure S30. Repeatability of weight taken by material **2-0** in Dichloromethane.

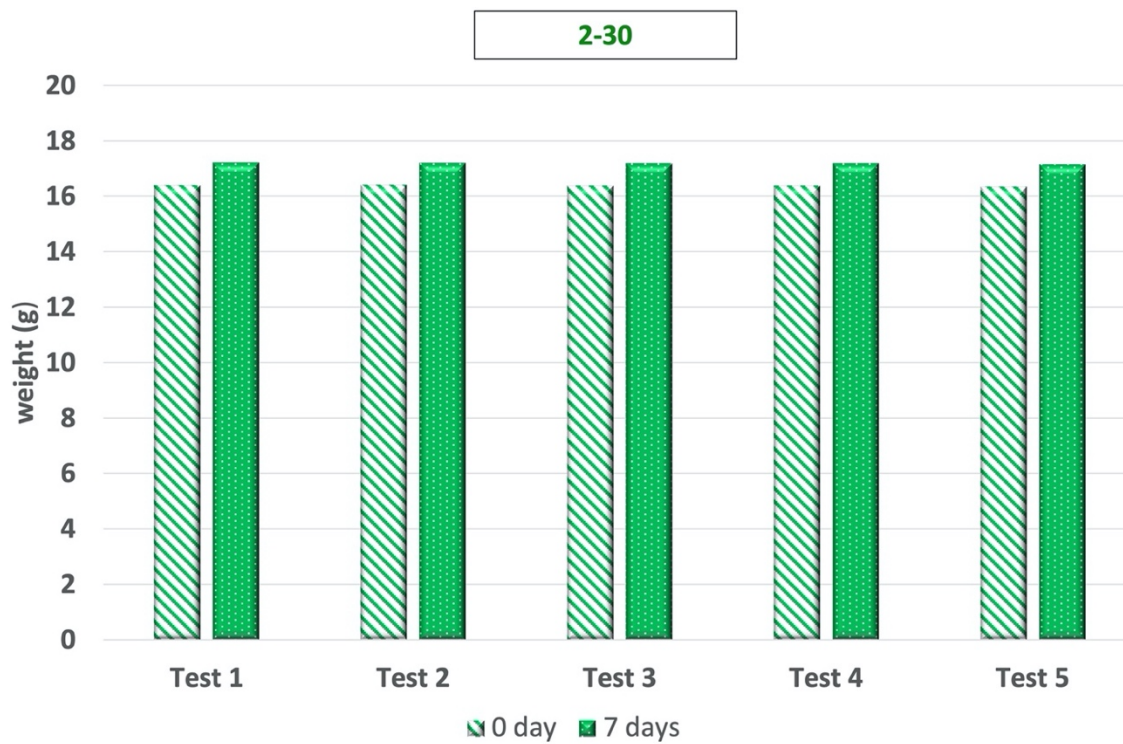


Figure S31. Repeatability of weight taken by material **2-30** in Dichloromethane.

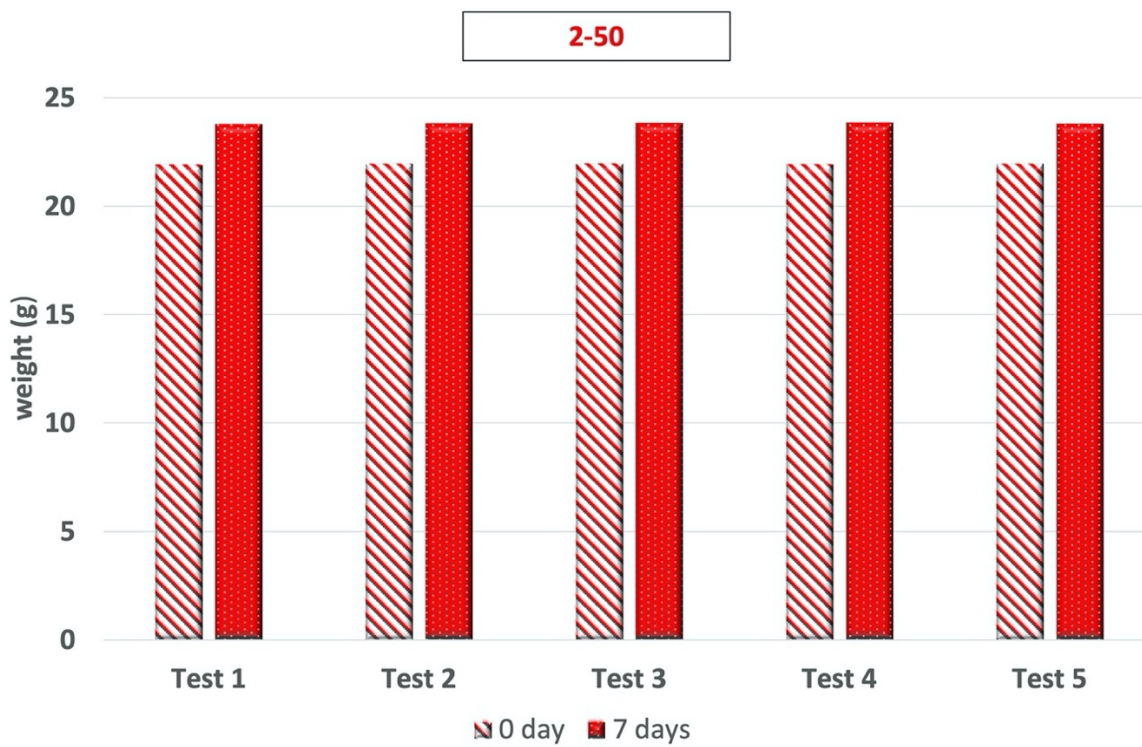


Figure S32. Repeatability of weight taken by material **2-50** in Dichloromethane.

DMA Results

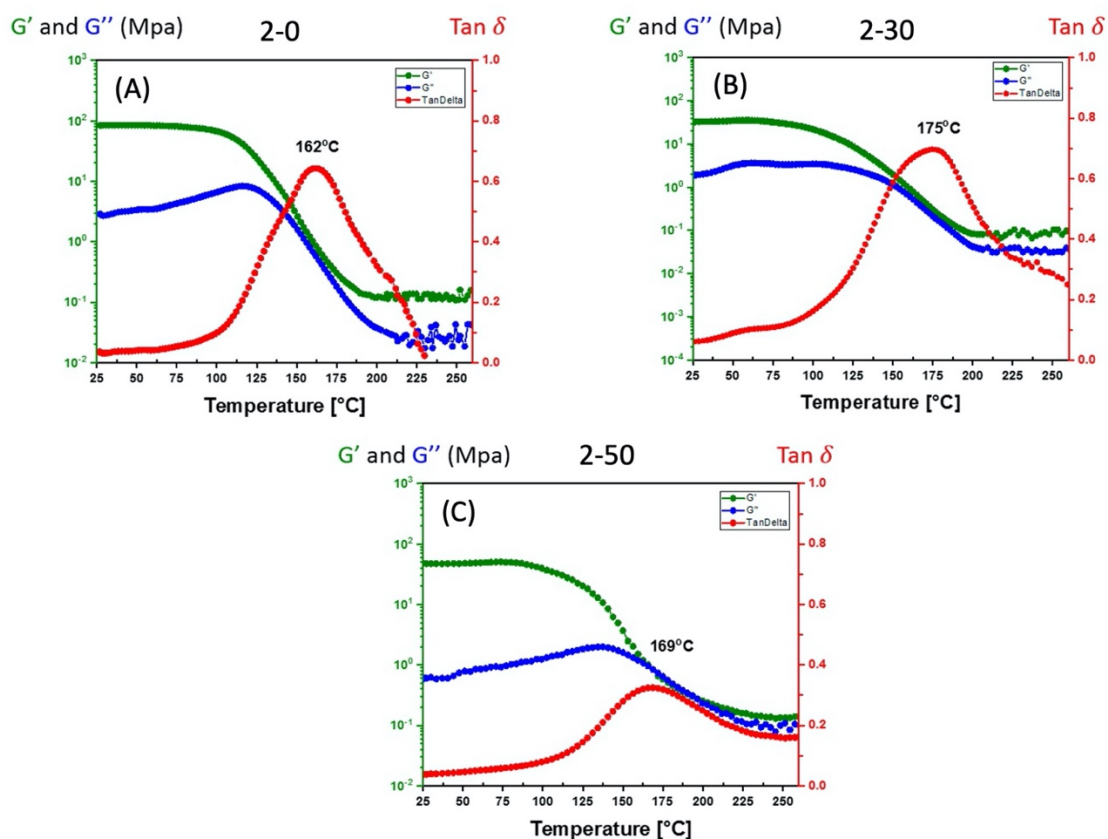


Figure S33. Storage modulus G' , loss modulus G'' and $\text{Tan}(\delta)$ versus temperature for **2-0** (A), **2-30** (B) and **2-50** (C) materials, obtained by shear DTMA.

VOCs selectivity factors	2-30	2-50
B/A	4.33	6.24
C/A	5.50	5.06
D/A	2.33	2.24
B/C	0.79	1.23
B/D	1.86	2.79
C/D	2.36	2.26

Figure S34. Selectivity factors of Pillar[5]arene-based thermosets to different VOCs

References

- 1 M. Ni, X.-Y. Hu, J. Jiang and L. Wang, *Chem Commun*, 2014, **50**, 1317–1319.
- 2 M. M. Wancura, Q. Anex-Ries, A. L. Carroll, A. Paola Garcia, P. Hindocha and M. E. Buck, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2017, **55**, 3185–3194.