



Université  
de Lille



RÉPUBLIQUE  
FRANÇAISE  
*Liberté  
Égalité  
Fraternité*

anr<sup>®</sup>  
agence nationale  
de la recherche



Ecole Doctorale - 104

Sciences de la Matière, du Rayonnement  
et de l'Environnement

UMET  
Unité Matériaux Et Transformations

UNIVERSITE DE LILLE

Faculté des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR CNRS 8181

THESE DE DOCTORAT

Présenté pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE  
Mention « Chimie des Matériaux »

Par

**Xavier MOSCA**

**Complexes amino(bis)phénolates d'aluminium pour la copolymérisation par navette  
d'esters cycliques : relation structure / nature des catalyseurs / propriétés thermiques  
des copolymères**

*Soutenue le 5 novembre 2024 à Villeneuve d'Ascq*

*Thèse Dirigée par*

M. P. Zinck, Professeur des Universités, Université de Lille, directeur de thèse.

Mme F. Bonnet, Directrice de Recherche CNRS, Université de Lille, co-directrice de thèse.

Rapporteurs :

M. S. Dagorne, Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg

M. C. Boisson, Directeur de Recherche CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1

Examineurs :

M. C. Fliedel, Chargé de Recherche CNRS, Université de Toulouse

Mme L. Pelinski, Professeure des Universités, Université de Lille (Présidente du Jury)



## **Remerciements**

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, Prof. Philippe Zinck et Dr. Fanny Bonnet, pour leur encadrement tout au long de ce projet. Leur expertise et leurs conseils ont joué un rôle central dans l'élaboration de ce travail. Bien que le chemin ait parfois été difficile, leur rigueur scientifique et leur exigence ont contribué à élever le niveau de mes recherches et à structurer cette thèse. Je leur suis reconnaissant d'avoir partagé leur savoir et d'avoir consacré du temps à ce projet. Cette thèse est le résultat d'une collaboration exigeante qui m'a permis de développer des compétences importantes pour ma carrière future.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes rapporteurs, Dr. Samuel Dagonne et Dr. Christophe Boisson, pour avoir accepté de lire et d'évaluer ce manuscrit. Je suis conscient du temps et de l'énergie nécessaires pour évaluer un travail de cette ampleur, et je leur suis sincèrement reconnaissant de consacrer leur expertise à cette tâche.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury, en particulier les examinateurs Dr. Christophe Fliedel et Prof. Lydie Pelinski, pour leur participation à l'évaluation de ce travail, ainsi que pour leur présence à ma soutenance. Je suis très reconnaissant de l'attention qu'ils porteront à mon travail et du temps qu'ils y consacreront.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour le soutien financier accordé à ce projet. Sans ce financement, il n'aurait pas été possible de mener à bien les recherches qui ont conduit à cette thèse. Le soutien de l'ANR a permis de réaliser ce projet dans des conditions optimales, en fournissant les ressources nécessaires pour explorer des pistes de recherche innovantes et pour atteindre les objectifs fixés.

Je souhaite également adresser mes remerciements les plus sincères à l'ensemble des membres des laboratoires UCCS et UMET, dont le soutien a été crucial tout au long de ce projet. J'aimerais tout particulièrement remercier Prof. Lydie Pelinski pour l'aide qu'elle m'a apporté lors de la synthèse des ligands. Travailler dans un environnement aussi dynamique et stimulant a été une véritable chance. Les échanges quotidiens, les discussions scientifiques, et l'esprit d'entraide qui règne au sein de ces laboratoires ont grandement contribué à la progression de mes recherches. Je remercie chacun d'entre vous pour votre soutien, votre disponibilité, et pour

les moments de convivialité qui ont rythmé ces années. Votre présence a rendu cette expérience de thèse à la fois enrichissante et humaine.

Je tiens également à remercier tout particulièrement les stagiaires Lucas, Alice, Marianna, Nissrin, Hanne et Bruneïka, qui ont joué un rôle important dans l'avancement de ce projet. Leur engagement et leur travail ont apporté une aide précieuse, et leur contribution a été essentielle à la réalisation de certaines parties de cette thèse. Je leur souhaite beaucoup de succès dans la poursuite de leur parcours, et je les remercie encore une fois pour leur précieuse collaboration.

À mes collègues et amis, je souhaite adresser des remerciements tout particuliers. Michael, Catarina, Nathan, Maxime, Sami, Florine, Pauline, Chloé, Elise, Orféas, Johan, Pierre, Marie-Odile, Roxanne, Pauline, Liam, et tant d'autres, vous avez été des compagnons de route exceptionnels tout au long de cette aventure. Nos échanges, vos encouragements et les moments que nous avons partagés ont été des sources de soutien indispensables. Vous avez su rendre ces années de travail bien plus agréables par votre présence, votre écoute, et vos conseils. Que ce soit dans les moments de doute ou lors des réussites, vous avez toujours été là pour partager un mot d'encouragement ou un sourire, et cela a fait toute la différence. Je vous remercie pour votre amitié, votre solidarité, et pour avoir contribué à créer un environnement de travail où il fait bon évoluer.

Enfin, je tiens à adresser mes remerciements les plus profonds à ma mère. Son soutien a été une source de force et de motivation tout au long de cette thèse. Elle a toujours cru en moi, même dans les moments les plus difficiles, et m'a encouragé à persévérer. Sa présence et ses conseils m'ont aidé à surmonter les défis et à poursuivre ce chemin avec détermination. Cette thèse est autant le fruit de son soutien que de mon travail, et je lui en suis infiniment reconnaissant.

## Résumé

La copolymérisation par navette (Chain Shuttling coPolymerisation en anglais (CSP)) est une méthodologie innovante permettant la synthèse de copolymères multiblocs en une seule étape. Initialement développée pour la polymérisation coordinative d'oléfines et de diènes conjugués, cette stratégie a récemment été appliquée à la copolymérisation par ouverture de cycle (coPOC) d'esters cycliques.

L'objectif de ce travail de thèse est le développement de nouveaux catalyseurs de (co-) polymérisation à base d'aluminium permettant de modifier finement la microstructure des copolymères multiblocs lactide-lactone obtenus, et donc leurs propriétés thermiques et mécaniques. Dans ce cadre, des ligands amino(*bis*)phénols ont été synthétisés *via* une réaction de Mannich puis complexés sur des précurseurs aluminiques. La formation des alcoolates correspondants a ensuite été réalisée avec des rendements satisfaisants. Ces complexes, possédant différentes chaînes latérales, ont permis d'ajuster leur réactivité et leur sélectivité pour la (co-)polymérisation statistique du *L*-lactide (L-LA) et de l' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL).

Les complexes ont d'abord été testés en homopolymérisation, puis en copolymérisation statistique des deux co-monomères. Les ligands portant des groupements pendants de type cyclohexyle ont conduit à des copolymères statistiques avec une légère prédominance d'unités L-LA, tandis que la présence d'un groupement donneur encombré sur la chaîne latérale a conduit à une affinité plus importante pour l' $\epsilon$ -CL. Le complexe doté d'une chaîne latérale portant une pyridine, a présenté une forte sélectivité vis-à-vis du L-LA, tout comme les complexes commerciaux  $[\text{OY}_5(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_{13}]$  et triisopropylate d'aluminium.

Neuf nouveaux systèmes catalytiques, capables de réaliser la CSP du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL, ont ainsi été développés à partir de complexes sélectifs vis-à-vis du L-LA combinés à ceux plus sélectifs pour l' $\epsilon$ -CL. Cela a permis de moduler de manière importante les propriétés thermiques des copolymères multiblocs obtenus en fonction des combinaisons de catalyseurs et des conditions de réaction. De plus, une CSP par transalcoxylation entre deux métaux, l'yttrium et l'aluminium, a été réalisée pour la première fois, élargissant ainsi les champs d'application de cette méthodologie.

## Abstract

Chain Shuttling coPolymerization (CSP) is an innovative methodology that enables the one-pot one-step synthesis of multiblock copolymers. Initially developed for the coordinative polymerization of olefins and conjugated dienes, this strategy has recently been applied to the ring-opening copolymerization (ROCoP) of cyclic esters.

The objective of this thesis is the development of new aluminium-based (co-)polymerization catalysts that finely tune the microstructure of the resulting lactide-lactone multiblock copolymers, thereby modifying their thermal and mechanical properties. In this context, amino(*bis*)phenol ligands were synthesized *via* a Mannich reaction and then complexed with aluminium precursors. The formation of the corresponding alkoxides was achieved with satisfactory yields. These complexes, possessing different side chains, allowed the adjustment of their reactivity and selectivity for the statistical (co-)polymerization of *L*-lactide (L-LA) and  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL).

The complexes were first tested in homopolymerization, followed by statistical copolymerization of the two co-monomers. Ligands bearing cyclohexyl-type pendant groups led to statistical copolymers with a slight predominance of L-LA units, while the presence of a bulky donor group on the side chain resulted in a higher affinity for  $\epsilon$ -CL. The complex with a side chain bearing a pyridine group exhibited strong selectivity towards L-LA, similar to the commercial complexes  $[\text{OY}_5(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_{13}]$  and aluminium isopropoxide.

Nine new catalytic systems capable of performing CSP of L-LA and  $\epsilon$ -CL were developed by combining L-LA-selective complexes with those more selective for  $\epsilon$ -CL. This allowed significant modulation of the thermal properties of the resulting multiblock copolymers, depending on the catalyst combinations and reaction conditions. Furthermore, a CSP through transalkoxylation between two metals, yttrium and aluminium, was successfully carried out for the first time, thereby expanding the potential applications of this methodology.

## Glossaire des abréviations

### A

|  |                                  |
|--|----------------------------------|
| <b>Al</b>                              | Aluminium                        |
| <b>Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub></b> | Triisopropylate d'aluminium      |
| <b>ANR</b>                             | Agence Nationale de la Recherche |
| <b>AT</b>                              | Agent de transfert               |

### B

|                         |  |
|-------------------------|--|
| <b>BEM</b>              | Butyléthylmagnésium                    |
| <b>BHT</b>              | Butylhydroxytoluène                    |
| <b>Boc<sub>2</sub>O</b> | Dicarbonate de di- <i>tert</i> -butyle |
| <b>Bn</b>               | Benzyle                                |
| <b>BnOH</b>             | Alcool benzylique                      |

### C

|              |   |
|--------------|---|
| <b>CALB</b>  | Lipase B <i>Candida antartica</i>                             |
| <b>CCM</b>   | Chromatographie sur couche mince                              |
| <b>CCTP</b>  | Polymérisation coordinative par transfert de chaîne           |
| <b>CES</b>   | Chromatographie d'Exclusion Stérique                          |
| <b>ε-CL</b>  | ε-caprolactone  |
| <b>conv</b>  | Conversion  |
| <b>coPOC</b> | Copolymérisation par ouverture de cycle                       |
| <b>CSP</b>   | Copolymérisation par navette (Chain Shuttling Polymerization) |

**[CL]** Concentration de l' $\epsilon$ -caprolactone

**CH<sub>3</sub>CN** Acétonitrile

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** Dichlorométhane

**CHCl<sub>3</sub>** Chloroforme

## **D**

***D*** Dispersité

**$\delta$**  Déplacements chimiques

**d** Doublet

**D** Deutééré

**dd** Doublet de doublet

**ddd** Doublet de doublet de doublet

**D-LA** *D*-lactide

**DOSY** Spectroscopie RMN ordonnée de diffusion

**dq** doublet de quadruplet

**DRX** Diffraction des rayons X

**DSC** Calorimétrie différentielle à balayage

## **E**

**eq** Equivalent

**Et** Ethyle

**Et<sub>2</sub>O** Diéthyle éther

**EtOH** Ethanol

## H

**HCl** Acide chlorhydrique

**Hz** Hertz

## I

**IP** Isoprène

**<sup>i</sup>Pr** Isopropyle

**<sup>i</sup>PrOH** 2-propanol

## J

***J*** Constantes de couplage

## L

**[LA]** Concentration du lactide

***L<sub>C</sub>*** Longueur de séquence moyenne en nombre des caprolactoyles

***L<sub>LA</sub>*** Longueur de séquence moyenne en nombre des lactydyles

***L-LA*** *L*-lactide

## M

***m*** Multiplet

***M*** Molaire (concentration)

**MALDI-ToF** (*en anglais*) Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight

**Me** Méthyle

**MeOH** Méthanol

|                         |   |
|-------------------------|---|
| <b>MgSO<sub>4</sub></b> | Sulfate de magnésium                          |
| <b>Mn</b>               | Masse molaire moyenne en nombre               |
| <b>Mn calc.</b>         | Masse molaire moyenne en nombre calculée      |
| <b>Mn exp.</b>          | Masse molaire moyenne en nombre expérimentale |

## N

|                         |                     |
|-------------------------|---------------------|
| <b>NH<sub>4</sub>Cl</b> | Chlorure d'ammonium |
|-------------------------|---------------------|

## O

|             |   |
|-------------|---|
| <b>OCDE</b> | Organisation de Coopération et de Développement Economiques |
|-------------|---|

## P

|                            |                                       |
|----------------------------|---------------------------------------|
| <b>P-1,4-<i>cis</i>-IP</b> | Poly(1,4- <i>cis</i> -isoprène)       |
| <b>PB</b>                  | Polybutadyène                         |
| <b>PBS</b>                 | Polybutylène succinate                |
| <b>PCL</b>                 | Polycaprolactone                      |
| <b>PDLA</b>                | Poly( <i>D</i> -lactide)              |
| <b>PE</b>                  | Polyéthylène                          |
| <b>PEG</b>                 | Poly(éthylène glycol)                 |
| <b>PET</b>                 | Polytéréphtalate d'éthylène           |
| <b>Ph</b>                  | Phényle                               |
| <b>PLA</b>                 | Poly lactide                          |
| <b>PLLA</b>                | Poly(L-lactide)                       |
| <b>POC</b>                 | Polymérisation par Ouverture de Cycle |

**PP** Polypropylène

**ppm** Parties par million

**Pr** Propyle

**PS** Polystyrène

## **Q**

**q** Quadruplet

## **R**

**R** Alkyle

**R** Coefficient d'alternance

**rac** Mélange racémique

**rac-LA** *rac*-lactide

**RMN** Résonance magnétique Nucléaire

**RX** Rayons X

## **S**

**s** Singulet

## **T**

**t** Temps

**t** Triplet

**T** Température

**'Bu** *tert*-butyle

|                      |                                    |
|----------------------|------------------------------------|
| <b>td</b>            | Triplet de doublet                 |
| <b>T<sub>g</sub></b> | Température de transition vitreuse |
| <b>THF</b>           | Tétrahydrofurane                   |
| <b>TIBA</b>          | Triisobutyl aluminium              |
| <b>T<sub>m</sub></b> | Température de fusion              |
| <b>TMS</b>           | Tétraméthylsilane                  |
| <b>TPE</b>           | Elastomères thermoplastiques       |
| <b>tt</b>            | Triplet de triplet                 |
| <br>                 |                                    |
| <b><u>U</u></b>      |                                    |
| <b>UV</b>            | Ultra-violet                       |
| <br>                 |                                    |
| <b><u>W</u></b>      |                                    |
| <b>wt%</b>           | Pourcentage en masse               |
| <br>                 |                                    |
| <b><u>Y</u></b>      |                                    |
| <b>Y</b>             | Yttrium                            |

# **Table des matières**

|   |            |
|---|------------|
| <b>Remerciements .....</b>  | <b>i</b>   |
| <b>Résumé .....</b>   | <b>iii</b> |
| <b>Abstract .....</b>   | <b>iv</b>  |
| <b>Glossaire des abréviations .....</b>   | <b>v</b>   |
| <b>Introduction Générale.....</b>   | <b>1</b>   |
| Références : .....  | 7          |
| <b>Chapitre I :.....</b>  | <b>9</b>   |
| <b>Bibliographie.....</b>   | <b>9</b>   |
| I. Contexte général .....   | 11         |
| 1. Production mondiale de polymères .....   | 11         |
| 2. Les bioplastiques comme alternative aux polymères pétrosourcés.....  | 12         |
| II. Le PLA : un bioplastique prometteur .....   | 13         |
| 1. Voies de modifications du PLA .....  | 16         |
| 2. Propriétés du PLA .....  | 16         |
| 3. Applications dans les emballages, les textiles et l'impression 3D.....   | 19         |
| 4. Limites et défis liés au PLA .....   | 19         |
| III. Combinaisons PLA-PCL : Stratégies et Intérêts .....  | 20         |
| 1. Optimisation des propriétés thermomécaniques et hydrophobicité .....   | 21         |
| 2. Méthodes de combinaison PLA-PCL.....   | 22         |
| IV. La Polymérisation par Ouverture de Cycle (POC) .....  | 22         |
| 1. Microstructures formées en copolymérisation statistique .....  | 22         |
| 2. Catalyseurs pour la polymérisation du LA et de l' $\epsilon$ -CL .....   | 24         |
| VI. Catalyseurs à base d'Aluminium pour la coPolymérisation par ouverture de cycle (coPOC) LA - $\epsilon$ -CL..... | 27         |
| 1. Généralités.....   | 27         |
| 2. Complexes salen et amino( <i>bis</i> )phénolates d'aluminium.....  | 29         |

|   |           |
|---|-----------|
| 3. Etude théorique des réactions entre complexes d'aluminium et co-monomères .....  | 34        |
| 4. Applications et limitations des catalyseurs à base d'aluminium .....   | 37        |
| V. Copolymérisation par navette.....  | 38        |
| VII. Avancées récentes et perspectives futures .....  | 47        |
| VIII. Conclusion.....   | 48        |
| IX. Bibliographie.....  | 49        |
| <b>Chapitre II : .....</b>  | <b>63</b> |
| <b>Synthèse des ligands amino(<i>bis</i>)phénols.....</b>   | <b>63</b> |
| I. Etat de l'art.....   | 65        |
| 1. Objectif du projet : augmenter l'encombrement stérique des ligands afin de favoriser l'insertion de la $\epsilon$ -CL..... | 67        |
| 2. Réaction de condensation de type Mannich avec modification des groupements $R_1$ , $R_2$ , $R_3$ .....                     | 68        |
| 3. Plan du chapitre .....   | 73        |
| II. Synthèse des réactifs de départ .....   | 73        |
| 1. Synthèse de l'amine di-benzylée (3) .....  | 74        |
| 2. Synthèse de dérivés phénoliques silylés.....   | 76        |
| III. Synthèse des ligands amino( <i>bis</i> )phénolates .....   | 77        |
| 1. Synthèse en deux étapes, et formation de l'intermédiaire benzoxazine.....  | 78        |
| 2. Amélioration des conditions de synthèse .....  | 81        |
| IV. Synthèse des ligands diamino( <i>bis</i> )phénol en une étape .....   | 84        |
| V. Procédés de purification .....   | 88        |
| VI. Conclusion et perspectives.....   | 89        |
| VII. Bibliographie : .....  | 91        |
| VIII. Partie expérimentale :.....   | 97        |
| 1. Produits.....  | 98        |
| 2. Caractérisation.....   | 98        |

|  |            |
|--|------------|
| 3. Protocoles expérimentaux .....  | 99         |
| <b>Chapitre III :.....</b>   | <b>107</b> |
| <b>Synthèse de complexes amino(<i>bis</i>)phénolate d'aluminium .....</b>  | <b>107</b> |
| I. Les complexes amino( <i>bis</i> )phénolate d'aluminium pour la POC des esters cycliques....   | 109        |
| 1. Synthèse des complexes alcoolates amino( <i>bis</i> )phénolate d'aluminium .....  | 110        |
| 2. Homopolymérisation d'esters cycliques avec des complexes (N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )AlOR.....                                      | 112        |
| 3. Copolymérisation des esters cycliques avec les complexes (N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )AlOR.....                                      | 114        |
| II. Synthèse des complexes alkyles amino( <i>bis</i> )phénolate d'aluminium .....  | 118        |
| 1. Etude des différences de réactivité entre AlMe <sub>3</sub> et AlEt <sub>3</sub> avec les ligands L <sub>4-6</sub> H <sub>2</sub> ..... | 120        |
| 2. Synthèse <i>in-situ</i> des complexes alcoolates comme amorceurs de POC.....  | 123        |
| III. Synthèse des complexes L <sub>x</sub> AlOBn isolés.....   | 125        |
| 1. Synthèse des complexes alcoolates d'aluminium isolés .....  | 126        |
| 2. Préparation des complexes alcoolates isolés à partir du précurseurs AlEt <sub>3</sub> .....   | 127        |
| 3. Influence de la concentration sur la formation des complexes .....  | 129        |
| 4. Différence entre alcool primaire et alcool secondaire pour former les complexes alcoolates.....   | 130        |
| 5. Formation des alcoolates d'aluminium à partir d'AlMe <sub>3</sub> .....   | 131        |
| 8. Discussion autour des huit complexes alcoolates isolés. ....  | 138        |
| IV. Conclusion .....   | 144        |
| V. Bibliographie : .....   | 145        |
| VI. Partie expérimentale :.....  | 149        |
| 1. Produits chimiques .....  | 150        |
| 2. Caractérisation.....  | 150        |
| 3. Procédure générale de préparation des complexes amino( <i>bis</i> )phénolate d'aluminium alkyle .....                                   | 151        |
| 4. Procédure générale de préparation des complexes amino( <i>bis</i> )phénolate d'aluminium alcoolate isolés :.....                        | 153        |
| <b>Chapitre IV :.....</b>  | <b>163</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Etudes de la Polymérisation .....</b>   | <b>163</b> |
| I. Introduction.....   | 165        |
| 1. Réactions de transestérification.....   | 166        |
| II. Homopolymérisation du L-LA .....   | 169        |
| III. Homopolymérisation de l'ε-CL .....  | 173        |
| IV. Copolymérisation statistique L-LA-co-ε-CL .....  | 177        |
| Etude approfondis du comportement de L <sub>4</sub> AlOBn en copolymérisation.....   | 182        |
| Etude de la séquence de la microstructure avec la RMN <sup>1</sup> H sur les polymères bruts avant précipitation.....                      | 184        |
| Etude de la séquence de la microstructure avec la RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C sur les polymères isolés après précipitation ..... | 187        |
| V. L-LA / ε-CL copolymérisation par navette .....  | 198        |
| VI. Conclusion : .....   | 214        |
| VII. Bibliographie : .....   | 215        |
| VIII. Partie expérimentale .....   | 218        |
| 1. Produits chimiques .....  | 219        |
| 2. Caractérisation :.....  | 219        |
| 3. Polymérisation.....   | 221        |
| <b>Conclusion générale et perspectives .....</b>   | <b>223</b> |
| <b>Annexes : .....</b>   | <b>I</b>   |
| Chapitre II : Synthèse des ligands .....   | III        |
| Chapitre III : synthèse des complexes.....   | VIII       |
| Chapitre IV ; Etude de la polymérisation.....  | XVII       |
| 1. Analyse du polylactide en MALDI ToF .....   | XVII       |
| 2. Analyse de l'ε-CL en MALDI-ToF.....   | XXII       |
| 3. Analyse RMN <sup>1</sup> H des copolymères aléatoires entre 4 et 5,5 ppm. ....  | XXV        |
| 4. Analyses RMN <sup>13</sup> C des copolymères statistiques dans la zone des carbonyles.....  | XXXI       |

|  |        |
|--|--------|
| 5. Analyse RMN DOSY des copolymers multiblocs obtenus par copolymérisation par navette .....                                       | XXXVII |
| 6. Analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) des copolymères multiblocs produit par copolymérisation par navette..... | XLI    |
| 7. Analyses des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....                                       | XLVI   |



## **Introduction Générale**



L'épuisement des ressources pétrolières mondiales et l'augmentation de la pollution plastique deviennent des préoccupations majeures et poussent les chercheurs et les entreprises à trouver des alternatives durables. Ces dernières années, dans le but de limiter l'impact environnemental, le développement de bioplastiques biosourcés, biocompatibles et/ou biodégradables s'est considérablement accéléré. Dans ce contexte le polylactide (ou acide polylactique, PLA) présente des propriétés intéressantes puisqu'il est biosourcé, biocompatible et compostable.<sup>1</sup> Néanmoins, son usage reste limité à certaines applications (emballage alimentaire, impression 3D, matériel à usage médicaux) du fait de sa faible résistance aux chocs.<sup>2</sup> Afin d'améliorer ses propriétés mécaniques et d'élargir son champ d'applications, différentes méthodes peuvent être utilisées. L'une de ces voies repose sur la synthèse de copolymères statistiques ou à blocs à base de *L*-lactide (L-LA) et d' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL), la poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) ayant un allongement à la rupture jusqu'à 300 fois supérieur au poly(L-lactide) (PLLA) tout en étant également biodégradable et biocompatible. La voie privilégiée pour la synthèse de ces copolymères est la polymérisation par ouverture de cycle (POC ou Ring Opening Polymerization, ROP en anglais). En effet, cette méthode permet d'obtenir des copolymères de masses molaires élevées avec des dispersités faibles.<sup>3</sup>

Arriola *et al.*<sup>4</sup> ont développé une stratégie alternative appelée polymérisation par navette (Chain Shuttling coPolymerization, CSP) impliquant deux catalyseurs travaillant en tandem dans un même milieu réactionnel contenant deux types de monomères, et produisant chacun des copolymères statistiques de compositions différentes. Les deux catalyseurs doivent présenter des cinétiques relativement similaires, mais des rapports de réactivité et/ou des sélectivités différents pour chacun des co-monomères. L'utilisation d'un agent de transfert (AT) efficace vis-à-vis des deux catalyseurs va permettre le transfert de la chaîne en croissance de l'un à l'autre. Les chaînes « dormantes » (qui ne sont pas coordonnées à l'un des centres métalliques) effectuent une « navette » entre les catalyseurs via des réactions de transalkylation. Ainsi une chaîne linéaire de copolymère multiblocs peut être synthétisée, composée de blocs de copolymères statistiques de différentes compositions de façon alternée.

Les matériaux multiblocs ainsi obtenus, constitués de blocs mous et de blocs durs, possèdent des propriétés thermiques et mécaniques particulièrement intéressantes. En effet, il a été démontré que leur structure particulière pourraient permettre d'accroître considérablement la résistance du matériau.<sup>5</sup> Au cours des deux dernières décennies, les travaux sur la

polymérisation par navette ont été développés par différentes équipes.<sup>6-8</sup> Néanmoins, ces travaux se sont concentrés principalement sur des monomères apolaires.

Ce projet nommé PLANAVETTE (ANR-21-CE06-0024), financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) s'inscrit donc dans la continuité de la recherche sur la polymérisation par navette avec l'application de cette méthodologie à des monomères polaires, et en particulier à des copolymères à base de *L*-lactide et d' $\epsilon$ -caprolactone.

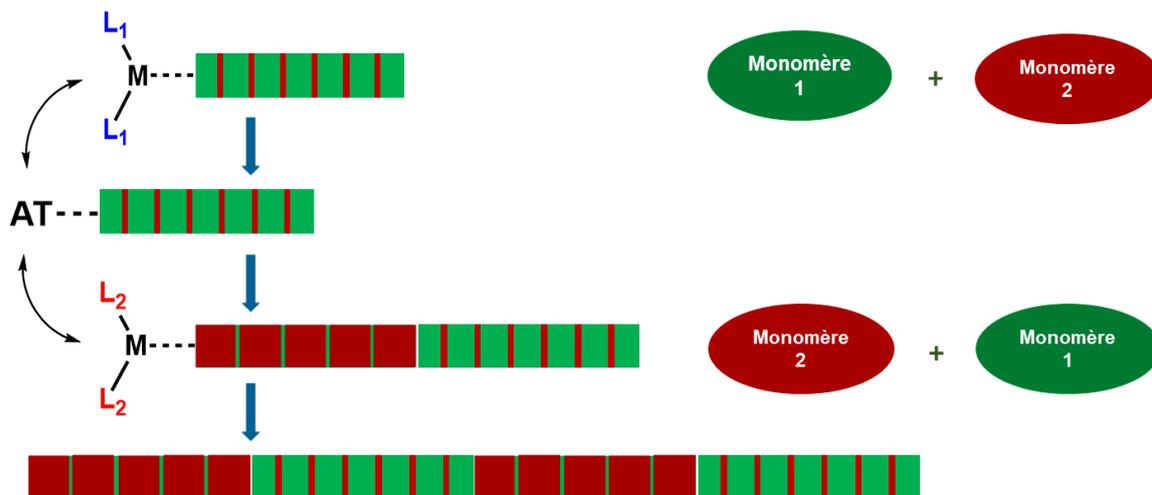


Figure 1 : Principe de la copolymérisation par navette

Une étude préliminaire développée par notre équipe de recherche<sup>9</sup> a permis d'apporter la preuve de concept via la synthèse d'un copolymère multibloc poly[poly(lactide-*block*-(*L*-lactide-*co*- $\epsilon$ -caprolactone))] avec un très bon contrôle des masses molaires et des dispersités (Figure 1). Néanmoins, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du bloc mou (autour de 0 °C) ne permet pas d'utiliser ces copolymères pour des applications de la vie courante en tant qu'élastomères thermoplastiques. L'objectif est donc dans un premier temps de faire baisser la  $T_g$  des blocs mous, tout en permettant la modulation de ces mêmes propriétés en fonction des catalyseurs utilisés ainsi que des ratios des réactifs de départ.

En pratique, le milieu réactionnel doit contenir en solution deux catalyseurs, un agent de transfert et un ou différents types de co-monomères. Dans un premier temps, le *L*-LA et l' $\epsilon$ -CL ont été sélectionnés comme co-monomères. Comme l'agent de transfert doit être compatible avec les deux catalyseurs, l'alcool benzylique a été validé durant l'étude de la preuve de concept et a également été retenu pour ce projet de thèse.

De même, le catalyseur des blocs « durs » (blocs avec une prédominance de rouge sur la Figure 1) sera basé sur l'aluminium ou l'yttrium (catalyseur 2), car il doit être très sélectif vis-à-vis du L-LA par rapport à l' $\epsilon$ -CL (>95/5). Ainsi, le PLLA fournit aux matériaux des blocs semi-cristallins « durs » et les monomères d' $\epsilon$ -CL conduisent à des blocs amorphes élastomères de poly(L-lactide-*co*- $\epsilon$ -caprolactone) (blocs avec une prédominance de vert sur la Figure 1). Il s'agit alors de disposer d'un second catalyseur (catalyseur 1) pouvant insérer davantage de lactone, ce qui permettrait de diminuer la  $T_g$  des phases molles amorphes. Dans la littérature, des catalyseurs à base d'aluminium porteurs de ligands amino(*bis*)phénolates, présentant un encombrement stérique et une densité électronique importante ont montré une bonne sélectivité pour les lactones par rapport aux lactides (Figure 2). La stratégie expérimentale est ainsi de synthétiser différents catalyseurs ayant une sélectivité élevée vis-à-vis de l' $\epsilon$ -CL tout en conservant une cinétique de polymérisation proche de celle du catalyseur du bloc « dur » choisi. Il sera alors possible de faire varier le ratio d'insertion de la lactone dans les blocs « mous ». Les résultats obtenus dans cette partie de l'étude ont été publiés dans le journal Polymer Chemistry.<sup>10</sup>

Dans un second temps, différents types de catalyseurs produisant le bloc dur seront évalués, et les ratios entre les co-monomères, les catalyseurs et l'agent de transfert seront modifiés afin d'établir les relations entre les conditions expérimentales et les propriétés thermiques des copolymères obtenus.

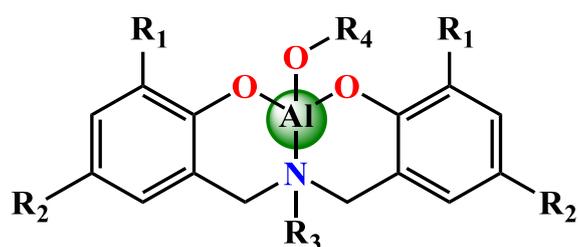


Figure 2 : Complexe amino(*bis*)phénolate d'aluminium

Ainsi, la synthèse d'une bibliothèque de complexes alcoolates d'aluminium de type  $N_2O_2$   $AlO(Bn)$  ( $N_2O_2$  étant le ligand amino(*bis*)phénolate dianionique, bidente ou tridente) sera synthétisée dans cette étude. Ces complexes seront testés en copolymérisation statistique et par

navette du L-LA avec l' $\epsilon$ -CL. Ces travaux permettront de mettre en exergue une compréhension plus fine de la réactivité de ces complexes vis-à-vis de chacun des co-monomères en fonction de la structure du ligand, et notamment l'encombrement stérique et électronique relatif, en copolymérisation statistique et par navette.

Ainsi, les objectifs de ce projet de thèse sont de synthétiser différents catalyseurs avec des encombrements stériques et des densités électroniques variés afin de mieux comprendre l'incidence de ces deux paramètres sur le taux d'insertion de l' $\epsilon$ -caprolactone vis-à-vis du *L*-lactide en copolymérisation. En effet, d'une manière générale, le *L*-lactide est inséré de manière préférentielle par rapport à l' $\epsilon$ -caprolactone avec ce type de complexes à base de métaux oxophiles. Dans le même temps ces catalyseurs seront testés dans les mêmes conditions expérimentales afin d'obtenir différents copolymères statistiques, avec pour objectif d'identifier ceux qui présentent le rapport de réactivité le plus élevé vis-à-vis de la lactone. Ensuite ces catalyseurs seront engagés dans la polymérisation par navette en association avec  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{OY}_5[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_{13}$  ou un complexe amino(*bis*)phenolate fonctionnalisé par une pyridine, catalyseur de la littérature connus pour insérer quasi-exclusivement du L-LA, afin de former les copolymères multiblocs possédant des blocs riches en lactide et des blocs riches en lactone. Une RMN DOSY sera réalisée afin de confirmer la formation d'un copolymère multibloc et non d'un mélange d'homopolymères. La structure et les propriétés thermiques de ces matériaux seront également étudiées par CES, RMN et DSC.

Le *Chapitre I* présente des éléments de la littérature portant sur le polylactide, ses applications et sa modification. Les catalyseurs à base d'aluminium les plus notables de la littérature en polymérisation et en copolymérisation du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL seront présentés. Enfin une description de la méthodologie de copolymérisation par navette, ainsi que ses avantages pour la formation de copolymères multiblocs produits sera décrite.

Le *Chapitre II* explore la synthèse de divers ligands amino(*bis*)phénols ainsi que diamino(*bis*)phénols ciblés dans le cadre de ce travail. Ces derniers se distinguent par la présence de chaînes pendantes donneuses, cette particularité permettant une modulation des propriétés électroniques et stériques du centre métallique.

Le *Chapitre III* se consacre à la préparation et l'étude de complexes d'aluminium alkyl et alcoolates porteurs des ligands amino(*bis*)phénols et diamino(*bis*)phénols synthétisés

précédemment. Les différentes méthodes utilisées pour préparer ces complexes sont détaillées, en examinant l'influence des conditions expérimentales sur la complexation. Par la suite, l'analyse des complexes obtenus est réalisée, ouvrant la voie à leur utilisation comme catalyseurs de polymérisation.

Enfin le *Chapitre IV* se concentre sur l'étude de la polymérisation du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL en présence des catalyseurs d'aluminium préparés précédemment. Dans un premier temps, l'homopolymérisation de chacun de ces monomères est étudiée, permettant de définir les conditions optimales de réaction, puis leur copolymérisation statistique est réalisée. Cette étude approfondie inclut une analyse de la microstructure des copolymères, mettant en évidence les enchaînements et distributions des unités monomères. Enfin, la copolymérisation par navette a été étudiée avec ces systèmes catalytiques, où les différences de réactivité des catalyseurs sont exploitées pour obtenir des copolymères multiblocs aux propriétés thermiques variées.

#### Références :

- (1) Taib, N.-A. A. B.; Rahman, M. R.; Huda, D.; Kuok, K. K.; Hamdan, S.; Bakri, M. K. B.; Julaihi, M. R. M. B.; Khan, A. A Review on Poly Lactic Acid (PLA) as a Biodegradable Polymer. *Polym. Bull.* **2023**, *80* (2), 1179–1213. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04160-y>.
- (2) Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E. Poly(Lactic Acid) Modifications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (3), 338–356. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>.
- (3) Cohn, D.; Hotovely Salomon, A. Designing Biodegradable Multiblock PCL/PLA Thermoplastic Elastomers. *Biomaterials* **2005**, *26* (15), 2297–2305. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.07.052>.
- (4) 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>.
- (5) Lee, I.; Panthani, T. R.; Bates, F. S. Sustainable Poly(Lactide-b-Butadiene) Multiblock Copolymers with Enhanced Mechanical Properties. *Macromolecules* **2013**, *46* (18), 7387–7398. <https://doi.org/10.1021/ma401508b>.

- (6) Valente, A.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Zinck, P. Coordinative Chain Transfer Polymerization. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (5), 3836–3857. <https://doi.org/10.1021/cr300289z>.
- (7) Zinck, P. Unexpected Reactivities in Chain Shuttling Copolymerizations. *Polym. Int.* **2016**, *65* (1), 11–15. <https://doi.org/10.1002/pi.5026>.
- (8) Mundil, R.; Bravo, C.; Merle, N.; Zinck, P. Coordinative Chain Transfer and Chain Shuttling Polymerization. *Chem. Rev.* **2024**, *124* (1), 210–244. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00440>.
- (9) Meimoun, J.; Sutapin, C.; Stoclet, G.; Favrelle, A.; Roussel, P.; Bria, M.; Chirachanchai, S.; Bonnet, F.; Zinck, P. Lactide Lactone Chain Shuttling Copolymerization Mediated by an Aminobisphenolate Supported Aluminum Complex and  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ : Access to New Polylactide Based Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (50), 21206–21210. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c09744>.
- (10) Mosca, X.; Perchery, L.; Bria, M.; De Winter, J.; Stoclet, G.; Bousquet, T.; Pelinski, L.; Bonnet, F.; Zinck, P. Tuning the Thermal Properties of L-Lactide /  $\epsilon$ -Caprolactone Chain Shuttled Copolymers via Catalyst Selection. *Polym. Chem.* **2024**, (*in press*), 1–26. <https://doi.org/10.1039/D4PY00671B>.

**Chapitre I :**

**Bibliographie**

## Table des matières

|  |          |
|--|----------|
| <b>Chapitre I : Bibliographie</b> .....  | <b>9</b> |
| I. Contexte général .....  | 11       |
| 1. Production mondiale de polymères.....   | 11       |
| 2. Les bioplastiques comme alternative aux polymères pétrosourcés .....  | 12       |
| II. Le PLA : un bioplastique prometteur .....  | 13       |
| 1. Voies de modifications du PLA.....  | 16       |
| 2. Propriétés du PLA.....  | 16       |
| 3. Applications dans les emballages, les textiles et l'impression 3D.....  | 19       |
| 4. Limites et défis liés au PLA.....   | 19       |
| III. Combinaisons PLA-PCL : Stratégies et Intérêts.....  | 20       |
| 1. Optimisation des propriétés thermomécaniques et hydrophobicité .....  | 21       |
| 2. Méthodes de combinaison PLA-PCL .....   | 22       |
| IV. La Polymérisation par Ouverture de Cycle (POC) .....   | 22       |
| 1. Microstructures formées en copolymérisation statistique.....  | 22       |
| 2. Catalyseurs pour la polymérisation du LA et de l' $\epsilon$ -CL .....  | 24       |
| VI. Catalyseurs à base d'Aluminium pour la coPolymérisation par ouverture de cycle (coPOC) LA - $\epsilon$ -CL ..... | 27       |
| 1. Généralités .....   | 27       |
| 2. Complexes salen et amino( <i>bis</i> )phénolates d'aluminium .....  | 29       |
| 3. Etude théorique des réactions entre complexes d'aluminium et co-monomères .....                                   | 34       |
| 4. Applications et limitations des catalyseurs à base d'aluminium .....  | 37       |
| V. Copolymérisation par navette .....  | 38       |
| VII. Avancées récentes et perspectives futures.....  | 47       |
| VIII. Conclusion .....   | 48       |
| IX. Bibliographie .....  | 49       |

## I. Contexte général

### 1. Production mondiale de polymères

Après une courte stagnation en 2020 en raison de la pandémie, la production mondiale de polymères n'a cessé d'augmenter, dépassant les 400 millions de tonnes métriques en 2022 (Figure 1.1), marquant une augmentation de 1,6 % par rapport à l'année précédente.<sup>1</sup> En 2019, environ 85 % des polymères produits étaient dérivés de matières premières pétrolières. La production de polyéthylène (PE), de polypropylène (PP) et d'autres résines similaires reste très élevée, avec des projections de croissance continue en raison de l'augmentation de la demande et des applications diverses de ces matériaux en remplacement des matériaux traditionnels comme le verre et les métaux.<sup>1-3</sup>

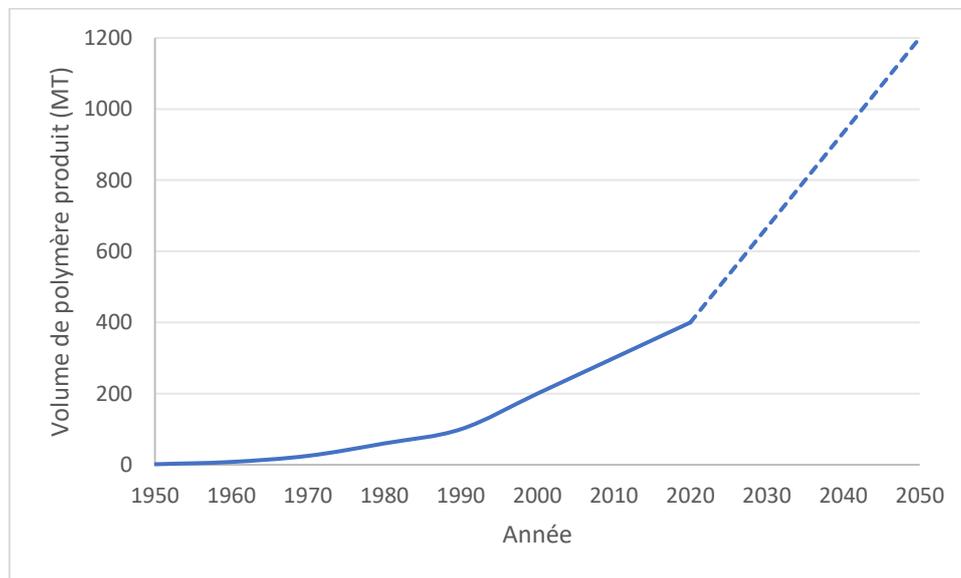


Figure 1.1 : Production mondiale de polymères de 1950 à nos jours, et estimation de la production jusqu'en 2050.<sup>1,4</sup>

Une part importante de cette production est destinée à des usages de courte durée, principalement dans l'industrie de l'emballage (40 % en Europe),<sup>5</sup> avec 150 millions de tonnes en 2015. Les applications à longue durée de vie incluent l'électronique, les transports, le bâtiment et la construction. L'augmentation constante de la demande et la production de plastiques induisent *de facto* une hausse des déchets plastiques qui atteignaient 353 millions de tonnes métriques en 2019, selon l'OCDE.<sup>6</sup> Cependant les données précises de la production de plastique et des déchets correspondant demeure encore aujourd'hui difficile à quantifier. Les projections indiquent que la masse de déchets plastiques est attendue d'égaliser la quantité de poissons dans les océans d'ici 2035.<sup>7</sup> De plus, la majorité des plastiques est fabriquée à partir

de ressources pétrolières dont les réserves sont limitées. En réponse à cette situation, de nombreuses recherches académiques et industrielles se concentrent sur le développement de biopolymères, en particulier biosourcés. La recherche de matériaux, issus de ressources renouvelables, ayant des propriétés comparables à celles des polymères dérivés du pétrole, devient une nécessité. La dépendance importante aux polymères a conduit à des efforts significatifs en science et en ingénierie pour développer ces nouveaux matériaux.

Les polymères biodégradables sont également un centre d'intérêt croissant, en raison notamment de la pollution plastique importante.<sup>8</sup> L'appellation « bioplastique » regroupe tous les matériaux et produits biosourcés (issus de ressources renouvelables à court et moyen terme) et/ou biodégradables ou compostables. Ainsi, l'évolution des bioplastiques est en constante accélération au 21<sup>ème</sup> siècle. Ils ont attiré une attention considérable en raison des préoccupations environnementales et des enjeux de développement durable liés aux polymères issus du pétrole.<sup>8</sup> En effet, il devient urgent de disposer de matériaux égalant ou surpassant les propriétés thermo-mécaniques des matériaux existants, mais possédant également une meilleure capacité à être recyclés et/ou biodégradés/compostés. De plus les ressources pétrolières étant limitées, disposer de ressources alternatives pour la production de plastique semble être un besoin grandissant. Parmi ces bioplastiques, le polylactide (PLA) aussi appelé acide polylactique, a été largement étudié au cours des dernières décennies.<sup>1,2</sup> En effet, ce polymère biosourcé, biodégradable *in vivo* et compostable, possède des propriétés mécaniques proches de celles du polytéréphtalate d'éthylène (PET) et du polystyrène (PS).

## **2. Les bioplastiques comme alternative aux polymères pétrosourcés**

Bien qu'ils ne représentent qu'une part mineure de la production mondiale de plastique, environ 1 % en 2023 les bioplastiques sont en phase de croissance avec une augmentation de leur production proche de 30 % par an.<sup>9</sup> La capacité globale de production des bioplastiques a atteint environ 2,18 million de tonnes en 2023.<sup>10</sup> Leur production est encore limitée en raison de considérations économiques relatives à leur fabrication et leurs performances mécaniques inférieures à celles des plastiques d'origine fossile.<sup>9</sup> Toutefois, certains polyesters biosourcés, notamment le PLA et le polybutylène succinate (PBS), ont le potentiel de remplacer certains polymères d'origine fossile tout en répondant aux exigences de l'économie circulaire, et des enjeux de développement durable, avec de bonnes propriétés mécaniques et la faculté de pouvoir être transformés.<sup>9</sup> Le grand public souhaite aujourd'hui privilégier des matériaux aux propriétés similaires ou supérieures à celles des pétrosourcés, mais plus respectueux de

l'environnement. C'est pourquoi, la production de plastique issue de ressources renouvelables à l'échelle d'une année, et étant recyclables et/ou biodégradables devient une priorité pour les industries.

Ces dernières assistent donc à une évolution majeure sur le marché, passant de la "compostabilité" à la "renouvelabilité". Toutefois, la compostabilité et le caractère renouvelable ne sont ni dépendants, ni en conflit l'un avec l'autre, chacun ayant ses propres avantages. La préférence pour le "carbone renouvelable" plutôt que pour le "carbone fossile" découle de la prise de conscience de la nécessité de réduire la consommation de ressources non renouvelables et les émissions de gaz à effet de serre. Le protocole de Kyoto a été le premier pas décisif vers un avenir véritablement durable ; il impose des réductions d'émissions aux pays industrialisés. Ratifié par 145 pays, il est entré en vigueur en février 2005.<sup>11</sup> Dix ans après, la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques a annoncé que les pays qui se sont engagés à respecter les objectifs du protocole ont collectivement réduit leurs émissions de plus de 20 %, alors que l'objectif visé était de 5 %.<sup>12</sup> Un nouvel accord sur le changement climatique, approuvé lors de la conférence COP21 de Paris en décembre 2015, a fixé l'objectif de maintenir l'augmentation de la température mondiale en dessous de 1,5 °C.<sup>13</sup> Une directive du gouvernement japonais stipule que d'ici 2020, 20 % en poids de tous les plastiques utilisés au Japon devront provenir de ressources renouvelables.<sup>14</sup> Les certifications LEED (Leadership in Energy and Environmental Design), la taxe carbone et d'autres réglementations locales stimulent également la demande de bioplastiques durables.

## **II. Le PLA : un bioplastique prometteur**

Les recherches mondiales actuelles sur la modification et l'application du PLA se concentrent sur la production de matériaux renouvelables de haute performance qui peuvent rivaliser avec les plastiques conventionnels. Le développement du PLA a commencé avec les travaux de Bischoff et Walden de 1893 sur la transformation du glycolide lors de son chauffage ou en présence de trace de zinc, qui a donné un polymère solide ayant un point de fusion proche de 220 °C. En 1932, Carothers et ses collaborateurs ont produit du PLA de faible masse molaire. En 1954, E.I. DuPont de Nemours et Ethicon, Inc. ont commencé à commercialiser le PLA pour des applications médicales pour des sutures, des implants et des systèmes d'administration de médicaments. Par la suite, Shimadzu Corporation et Kanebo Gohsen Ltd, ont produit des fibres de PLA par filage à chaud en laboratoire en 1992 et Kanebo Gohsen Ltd, a lancé la production commerciale de fibres de PLA sous le nom commercial de Lactron en 1994. Fiberweb France

S.A., a ensuite lancé la production commerciale de fibres PLA sous le nom commercial Deposa en 1997. Cargill Dow LLC a finalement produit du PLA à partir d'amidon sous le nom de NatureWorks avec une capacité de 140 000 tonnes/an en 2002. En 2003, Cargill Dow LLC a lancé la fibre PLA Ingeo™ filée à partir du polymère NatureWorks™. En 2005, Dow a vendu ses parts à Cargill, qui a rebaptisé son activité PLA NatureWorks LLC.<sup>15</sup> Enfin, la production globale de PLA s'établissait à 31 % du total de la production mondiale de bioplastique en 2023, avec 0,68 million de tonnes produit.<sup>10</sup>

Le PLA est un thermoplastique biosourcé, biocompatible, biodégradable *in-vivo* et compostable. C'est un polymère de faible densité synthétisé à partir de ressources naturelles telles que l'amidon de maïs (source principale), la canne à sucre ou les racines de manioc.<sup>16</sup>

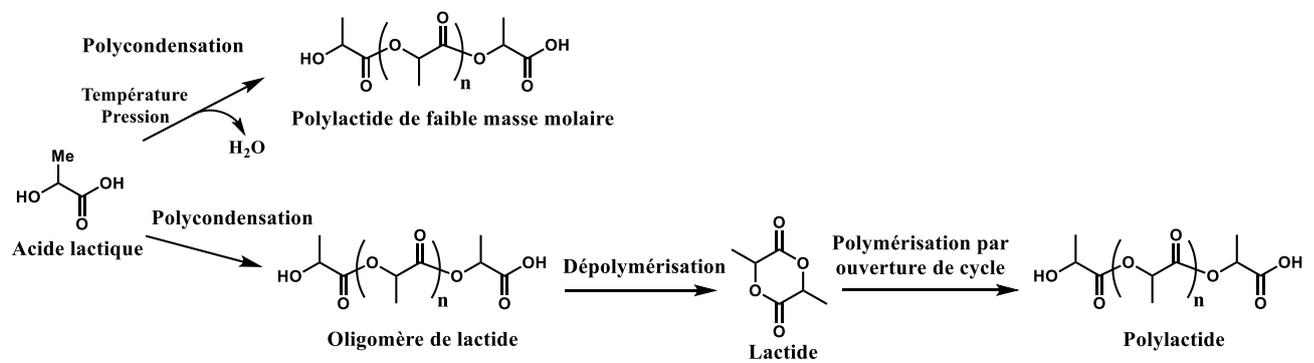


Schéma 1.1: Synthèse du poly(lactide) par polycondensation ou polymérisation par ouverture de cycle en présence d'un catalyseur

Le PLA est synthétisé soit par polycondensation directe de l'acide lactique, soit par polymérisation par ouverture de cycle (POC) du lactide (LA), un ester cyclique obtenu par cyclisation de l'acide lactique (Schéma 1.1).<sup>17</sup> Ainsi, le monomère lactide possède deux centres chiraux donnant lieu au *L*-lactide (*L*-LA), composé de deux unités de *S*-acide lactique, au *D*-lactide, composé de deux unités de *R*-acide lactique, au *méso*-lactide, composé d'une unité de *S*-acide lactique et d'une unité de *R*-acide lactique ou au *rac*-lactide (mélange racémique d'isomères *L* et *D*) (*rac*-LA) (Figure 1.2). Le *L*-LA est le monomère le plus utilisé car le poly(*L*-lactide) (PLLA) présente les meilleures propriétés thermomécaniques parmi les poly(lactides) en raison de son caractère semi-cristallin.<sup>16</sup> En ce qui concerne le processus de polycondensation, il nécessite une élimination continue d'eau sous vide, à des températures et pressions élevées et avec un temps de réaction assez long, ce qui conduit à un PLA avec des masses molaires relativement moyennes.<sup>18</sup> En revanche, le processus de POC peut être réalisé dans des conditions expérimentales plus douces, en solution ou en batch, conduisant à des

polymères de masses molaires élevées sans sous-produit, ce qui le rend plus rapide, plus sûr et moins coûteux. Ainsi, la POC est le procédé le plus couramment utilisé dans l'industrie pour la production de PLA.<sup>19</sup>

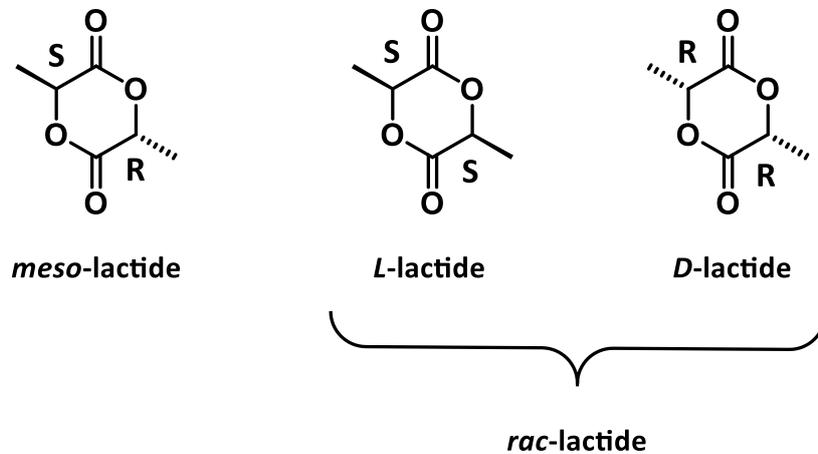


Figure 1.2 : Stéréoisomères du lactide

Selon le lactide utilisé pour la POC, le PLA obtenu aura donc des propriétés différentes. Par exemple le PLLA est un polymère isotactique formé uniquement à partir du monomère *L*-lactide, ce qui signifie que tous les groupes méthyles sont orientés de la même manière le long de la chaîne polymère. Cela confère au PLLA une haute régularité stéréochimique. Pour cette raison, le PLLA est semi-cristallin (jusqu'à 40 %), et possède une température de fusion d'environ 170-180 °C. Il est rigide et dispose d'une résistance à la traction élevée mais demeure cassant à des températures inférieures à sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) autour de 60-65 °C.<sup>17</sup>

Le poly(*D*-lactide) (PDLA) partage la plupart des propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques du PLLA. Cependant, il est souvent utilisé en mélange avec le PLLA pour former des stéréocomplexes PLLA/PDLA, possédant une structure en hélice, et ainsi obtenir un matériau beaucoup plus stable thermiquement avec une température de fusion pouvant atteindre 220-230 °C.<sup>17</sup>

Le poly(*rac*-lactide) quant à lui est atactique, amorphe et possède une  $T_g$  inférieure au PLLA (55-60 °C). Cela le rend plus souple et moins cassant, mais moins résistant thermiquement. Du fait de son caractère amorphe, il est souvent utilisé pour des applications nécessitant une bonne transparence, ainsi qu'une bonne souplesse à un coût de production réduit.<sup>17</sup>

Pour conclure, le PLLA et le PDLA se distinguent de leur homologue poly(*rac*-lactide) par leur plus haute résistance et cristallinité, mais le poly(*rac*-lactide) est plus souple et plus adapté à des applications à usage unique comme des emballages alimentaires.

### 1. Voies de modifications du PLA

Le PLA est utilisé actuellement dans deux grands domaines d'applications : (i) pour des produits de grande distribution comme le packaging, l'horticulture, les biens de consommation à usage unique, (ii) pour le biomédical.<sup>2</sup> Compte tenu des préoccupations croissantes en matière d'environnement et de développement durable associées aux polymères conventionnels issus de la pétrochimie, les applications du PLA vont continuer à se développer. A ce jour la limitation de ses applications est due à sa faible  $T_g$  et à son faible allongement à la rupture (2 à 6 %).<sup>1</sup> La modification des propriétés du PLA fait l'objet de nombreuses recherches pour accroître son applicabilité. La plupart des stratégies de modification de sa chaîne macromoléculaire a comme objectif de le rendre plus résistant. Cependant, l'amélioration de la résistance aux chocs du PLA est souvent associée à une perte de résistance à la traction et/ou une chute du module d'Young.<sup>2</sup> Le défi majeur pour les futures stratégies d'amélioration des propriétés du PLA serait de parvenir à associer la résistance aux chocs et un plus grand allongement à la rupture, sans compromettre le module d'Young ni sa dégradabilité.

De nombreuses voies ont été développées afin d'améliorer les propriétés thermomécaniques du PLA. L'une des stratégies les plus courantes consiste à mélanger le PLA commercial avec d'autres polymères. L'un des polymères le plus utilisé en mélange avec le PLA est la poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) qui présente un allongement à la rupture supérieur à 300 %, en fonction de sa masse molaire et de sa mise en forme.<sup>20</sup> Le développement de composites à base de PLA est également une voie bien étudiée.<sup>21</sup> La plupart des études portant sur ces stratégies explorent l'utilisation de polymères à base de pétrole ou d'additifs non durables.<sup>22</sup> Cependant, l'un des défis de la modification chimique du PLA est d'améliorer ses propriétés mécaniques tout en conservant sa compostabilité et/ou sa biodégradabilité *in-vivo*.

### 2. Propriétés du PLA

Le PLA se distingue dans plusieurs domaines. Tout d'abord il s'agit d'un biopolymère, c'est-à-dire qu'il est biosourcé (issu de ressources renouvelables à courte et moyenne durée) et biodégradable dans certaines conditions.

En plus d'être issu de ressources renouvelables, le PLA est recyclable et compostable en conditions industrielles (à 60°C, au-dessus de sa  $T_g$ ). Sa production consomme également du dioxyde de carbone.<sup>23</sup> Ces caractéristiques de durabilité et de respect de l'environnement font du PLA un bioplastique intéressant. Par conséquent, parmi les propriétés les plus avantageuses du PLA, nous retrouvons sa capacité à être transformé et donc recyclé (Figure 1.3) en tant que polymère thermoplastique et son faible impact environnemental (cycle de vie vertueux si composté), qui lui confèrent un réel potentiel.

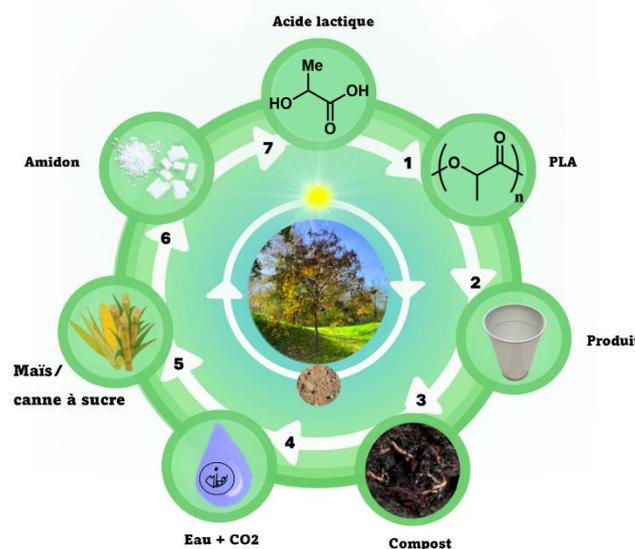


Figure 1.3 : Cycle de vie du PLA<sup>24</sup>

De plus, la production de PLA nécessite 25 à 55 % d'énergie en moins que celle des polymères à base de pétrole et les estimations montrent que ce chiffre peut encore être réduit à moins de 10 % à l'avenir.<sup>25</sup> Ceci pourrait rendre la production de PLA potentiellement avantageuse en terme de coût, celui-ci émanant principalement du prix du monomère lactide (environ 450 euros/Kg chez CORBION).

Le PLA présente également une meilleure capacité à être mise en forme que d'autres polymères utilisés dans le biomédical tels que le poly(éthylène glycol) (PEG) et la poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL). Il peut être mis en forme par différents types de procédés comme le moulage, l'extrusion, et le filage.<sup>26</sup> Sa  $T_g$  relativement basse lui permet aussi d'être utilisé en impression 3D.<sup>27</sup>

Ensuite, parmi les caractéristiques avantageuses des produits en fibres PLA, on peut citer son toucher doux et naturel, sa facilité de traitement et sa résistance unique aux taches et aux salissures. Le PLA bien que très inflammable, brûle avec un faible dégagement de fumée,

présente une bonne résistance aux ultraviolets, peut être facilement teinté et apporte une bonne capacité d'absorption de l'humidité.<sup>25</sup>

En outre, l'aspect le plus attrayant du PLA, en ce qui concerne les applications biomédicales, est sa biodégradabilité *in vivo* et sa biocompatibilité. Un matériau biocompatible ne doit pas produire d'effets toxiques ou cancérigènes dans les tissus locaux. De même, les produits de dégradation ne doivent pas interférer avec la cicatrisation des tissus.<sup>28</sup> Le PLA s'hydrolyse en son constituant, l'acide lactique, lorsqu'il est implanté dans des organismes vivants, y compris le corps humain. En outre, les produits de dégradation du PLA ne sont pas toxiques (à une faible concentration), ce qui en fait un matériau de choix pour les applications biomédicales. Dans le milieu des biomatériaux il s'est montré polyvalent pour des usages médicaux. En effet, la possibilité d'ajuster ses propriétés mécaniques, micro-structurelles, chimiques et de dégradation à des applications spécifiques a permis d'utiliser ce matériau de manière innovante pour de nombreuses applications. Il joue un rôle de plus en plus important dans les applications biomédicales en raison de sa capacité à se résorber complètement dans des délais prédéfinis allant de quelques mois à quelques années.<sup>29</sup> On peut également le trouver pour des stents, des sutures chirurgicales, des implants pour les os et tissus mous, pour la délivrance de principes actifs et pour des implants en chirurgie plastique.<sup>29</sup> Toutes ces applications demandent que les matériaux répondent à des exigences physiques, chimiques, biologiques, mécaniques et de dégradation spécifiques. La Food and Drug Administration (FDA) a également approuvé le PLA pour le contact direct avec les fluides biologiques.<sup>2</sup>

Toutefois, bien qu'étant biodégradable *in-vivo*, le PLA n'est pas dégradé dans des conditions environnementales dites « naturelles » ou en milieu aquatique.<sup>30</sup> Il doit par exemple être chauffé en compostage industriel au-dessus de 60 °C. De plus, en milieu naturel, le PLA pourrait se dégrader en microplastiques plus rapidement que certains polymères issus du pétrole, ce qui présente un risque majeur pour la faune et la flore.<sup>31</sup> Sa biodégradabilité dépend essentiellement de son taux de cristallinité, rendant ainsi le PLLA et le PDLA plus difficilement dégradables que le poly(*rac*-LA) qui est complètement amorphe. De plus, la biodégradation du PLA se produit en deux étapes : une étape de fragmentation par hydrolyse des chaînes polymères, puis la minéralisation par des microorganismes résultant en la production de CO<sub>2</sub>, eau et méthane dépendant des conditions.<sup>32</sup> Pour la première étape, il est nécessaire que le PLA soit en présence de microorganismes, d'enzymes ou subisse un stress mécanique et thermique. Une exposition aux ultra-violets peut également provoquer la scission des chaînes, mais cela entraîne une

assimilation plus difficile par les microorganismes. Le pH peut cependant aider à sa dégradation, de même qu'une température supérieure à 55 °C.<sup>32</sup>

### **3. Applications dans les emballages, les textiles et l'impression 3D.**

Le PLA est également utilisé pour de nombreuses autres applications puisqu'il répond aux demandes de réduction de l'impact des plastiques sur l'environnement. En effet, le PLA a d'excellentes propriétés de transparence, principalement le poly(*rac*-lactide), et des propriétés barrière contre certains gaz. Il est ainsi utilisé comme film pour différentes applications.<sup>33</sup> Il est employé également dans le domaine des emballages alimentaires compostables, de revêtements de papier, pour des systèmes de libération prolongée et contrôlée de pesticides et d'engrais dans le domaine agricole ainsi que pour des sacs pour divers usages, en horticulture.<sup>1</sup> De plus, ses capacités à être aisément mis en œuvre lui permettent d'être couramment utilisé sous forme de fibres dans le domaine textile et pour des produits d'hygiène.<sup>34</sup> Il est également de plus en plus employé dans le domaine automobile.<sup>35</sup>

Enfin, de par sa faible  $T_g$  comparée à des polymères issus de ressources non-renouvelables, il est largement utilisé pour l'impression 3D de pièces spécifiques pour un grand nombre d'applications, tant dans le domaine médical que pour des usages de la vie courante. En effet, l'impression 3D d'un matériau nécessite d'imprimer au-delà de la  $T_g$  du polymère. Ainsi, dans le cas du PLA, sa  $T_g$  proche de 60 °C permet la réduction du chauffage du fil comparé à d'autres polymères, ainsi que de la pièce imprimée, ce qui réduit d'autant le risque de défauts de la pièce formée. De plus, il a une faible tendance au gauchissement, c'est-à-dire que sa surface se déformera moins sous l'action d'une contrainte (souvent thermique), et une bonne adhérence au plateau d'impression. Celle-ci simplifie son usage en impression 3D, notamment pour l'impression de pièces difficilement réalisables avec d'autres polymères ou résines.<sup>25</sup>

### **4. Limites et défis liés au PLA**

Malgré des avantages évidents, le PLA possède néanmoins des caractéristiques qui limitent ses applications. En effet, celui-ci est fragile, avec un allongement à la rupture inférieur à 10 %.<sup>36</sup> Bien que sa résistance à la traction et son module de Young (élasticité) soient comparables à ceux du poly(éthylène téréphtalate) (PET) (2,7-3,5 GPa), sa faible résistance aux chocs limite son utilisation dans les applications qui nécessitent une déformation plastique à des niveaux de contraintes plus élevés.<sup>37</sup> De plus il est extrêmement inflammable.<sup>38</sup>

Bien que sa  $T_g$  autour de 60 °C soit un avantage dans certaines applications, il s'agit d'un verrou important pour son application dans des biens de consommation, ainsi que pour des applications dans les transports, du fait qu'il va perdre sa force initiale sous l'effet de la chaleur.

Ensuite, sa vitesse de dégradation dépend de son taux de cristallinité, de sa masse molaire, de sa dispersité, de sa microstructure, de la vitesse de diffusion de l'eau dans le polymère et de sa tacticité.<sup>39</sup> La vitesse de dégradation est souvent considérée comme un critère de sélection important pour les applications biomédicales. La lenteur de la dégradation se traduit par une longue durée de vie *in-vivo*, qui peut aller jusqu'à plusieurs années dans certains cas.<sup>40</sup> La lenteur de la dégradation pose également un grave problème en ce qui concerne l'élimination des biens de consommation. Dans ce contexte il est souvent utilisé sous forme de copolymères statistiques avec le glycolide afin de pouvoir moduler la vitesse de dégradation.

De plus, le PLA est relativement hydrophobe, avec un angle de contact statique avec l'eau d'environ 80°. Bien que cela soit un avantage certain dans certaines utilisations, cela limite grandement son spectre d'applications dans le domaine des biomatériaux pour l'usage médical.

Le PLA est chimiquement inerte et ne possède pas de groupes réactifs de la chaîne latérale, ce qui rend les modifications de sa surface et de sa masse difficile à réaliser. Les modifications post-polymérisation de sa chaîne macromoléculaire sont ainsi très difficiles à réaliser, bien qu'il soit possible d'insérer des groupes fonctionnels en bout de chaîne.<sup>25</sup>

Enfin, à l'instar d'autres plastiques synthétiques, le PLA présente des faiblesses inhérentes qui l'empêchent d'être largement adopté pour des applications longue durée, en particulier sa faible ténacité et sa résistance à la chaleur. Le PLA a une vitesse de cristallisation très lente, alors qu'un niveau élevé de cristallinité est souhaitable dans les produits finis car il dicte la plupart des propriétés mécaniques et thermiques. La ténacité et la souplesse du PLA ont été améliorées grâce à de multiples stratégies, notamment la plastification, la copolymérisation et le mélange avec différents polymères, caoutchoucs et élastomères thermoplastiques.<sup>41</sup>

### III. Combinaisons PLA-PCL : Stratégies et Intérêts

Afin de surmonter les limitations liées au PLLA, une solution viable consiste à le combiner avec la PCL, un élastomère semi-cristallin dont l'allongement à la rupture est jusqu'à 300 fois supérieur à celui du PLLA. En outre, la PCL est plus hydrophobe, présente un excellent comportement de libération de médicament, une remarquable perméabilité aux médicaments et maintient une biocompatibilité à long terme avec une demi-vie *in-vivo* d'un an. De plus, les

micro-organismes sont capables de la dégrader complètement dans la nature.<sup>42</sup> Deux stratégies ont été explorées pour combiner les propriétés du PLA et de la PCL, le mélange des deux polymères et/ou la copolymérisation de leurs monomères respectifs.<sup>43</sup> Pour cette dernière, il a été démontré que les différentes microstructures de ces copolymères affectent les propriétés thermiques, la biodégradation et la perméabilité aux médicaments.<sup>44-46</sup>

La PCL est un polymère très attractif et a été étudiée dès le début des années 1930 par le groupe de Carothers.<sup>47</sup> Elle est produite par la POC de l' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) (Figure 1.4), un ester cyclique pétrosourcé, produit par la réaction d'oxydation de Baeyer-Villiger de la cyclohexanone en présence de lipase pancréatique.

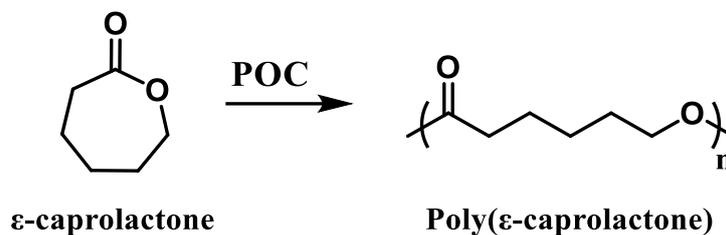


Figure 1.4 : Polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone

La PCL possède une  $T_g$  de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , et un point de fusion compris entre  $59$  et  $64\text{ }^\circ\text{C}$ . De plus ce polymère est soluble dans un grand nombre de solvants. Cependant, la PCL est d'origine fossile.

Par conséquent, les propriétés complémentaires de la PCL à celles du PLA en font un excellent candidat pour l'amélioration des propriétés de ce dernier. De plus, la combinaison du PLA et de la PCL permet de conserver le caractère biocompatible et biodégradable/compostable.

### 1. Optimisation des propriétés thermomécaniques et hydrophobicité

De ce fait, la combinaison du PLA et de la PCL permet d'optimiser les propriétés mécaniques et thermiques des copolymères résultants. Le PLA, connu pour sa rigidité et sa résistance thermique, est souvent amélioré via l'incorporation de la PCL, qui apporte une flexibilité accrue et une meilleure résistance aux chocs. De plus, la PCL améliore l'hydrophobicité du PLA, augmentant ainsi sa résistance à l'humidité et prolongeant sa durée de vie dans des environnements biologiques.<sup>43</sup> Cette synergie est particulièrement bénéfique dans le domaine médical, où les copolymères PLA-PCL sont utilisés pour fabriquer des dispositifs biodégradables tels que des sutures, des implants et des systèmes de libération contrôlée de médicaments. La copolymérisation du LA avec l' $\epsilon$ -CL rend possible le contrôle de la biodégradabilité et la stabilité des matériaux. La PCL, étant plus hydrophobe, ralentit la

dégradation hydrolytique du PLA, permettant un contrôle plus précis du taux de dégradation dans des applications spécifiques. Les applications de ces copolymères vont au-delà du médical, incluant des films agricoles biodégradables, des emballages alimentaires et l'impression 3D.<sup>48,49</sup>

## **2. Méthodes de combinaison PLA-PCL**

Les mélanges de PLA et de PCL sont souvent réalisés par extrusion. Cette méthode est avantageuse en raison de sa simplicité et de son coût réduit, permettant de combiner le PLA qui est rigide à la flexibilité de la PCL.<sup>50</sup> Cependant, cette méthode présente plusieurs inconvénients liés à leur différence d'hydrophobicité qui conduit à une faible compatibilité et à une mauvaise adhésion entre les phases, résultant en une séparation de phases et des propriétés mécaniques faibles. Cette incompatibilité peut également entraîner une dégradation inégale entre le PLA et la PCL, cette dernière étant plus hydrophobe, se dégrade plus lentement que le PLA, affectant ainsi la stabilité et la performance du matériau composite. De plus, les mélanges physiques peuvent montrer des propriétés thermiques non optimisées en raison de la cristallisation distincte des deux polymères.<sup>2</sup>

Afin d'améliorer la compatibilité entre le PLA et la PCL, des agents compatibilisants sont souvent ajoutés. Ces additifs, tels que des copolymères à blocs ou des surfactants, aident à stabiliser les mélanges en augmentant l'adhésion entre les phases distinctes de PLA et de PCL.<sup>51</sup>

En revanche, l'autre stratégie qui consiste à copolymériser les monomères respectifs du PLA ou de la PCL permet de créer des copolymères statistiques ou blocs sans problèmes de compatibilité. Cette technique permet un contrôle précis des propriétés finales du matériau, telles que la température de transition vitreuse, la résistance à la traction et la dégradation. Elle est souvent réalisée par POC en présence d'un catalyseur.

## **IV. La Polymérisation par Ouverture de Cycle (POC)**

### **1. Microstructures formées en copolymérisation statistique**

La copolymérisation est un outil précieux pour ajuster les propriétés d'un matériau polymère pour une large gamme d'applications. Toutefois, les propriétés d'un copolymère dépendent essentiellement de la structure chimique des deux unités monomères qui le composent, de leurs ratios et de leur distribution séquentielle dans la chaîne du copolymère, qui peut être incorporée de manière statistique, alternée ou par blocs (Figure 1.5).

La copolymérisation par ouverture de cycle (coPOC) du LA et de l' $\epsilon$ -CL permet de produire des copolymères sans produit secondaire avec un contrôle précis de la masse molaire et de la dispersité, et donc des propriétés mécaniques et thermiques. Elle offre une grande flexibilité dans la conception de polymères sur mesure. Cette méthode facilite la production de matériaux de grande pureté, répondant aux exigences strictes des applications biomédicales et industrielles. En outre, la coPOC peut être réalisée à des températures relativement basses, réduisant ainsi la consommation d'énergie.

L'un des principaux avantages de la coPOC est le contrôle précis qu'elle offre sur les propriétés finales du polymère. Cette méthode permet d'atteindre de grandes masses molaires et d'ajuster la longueur de chaîne, la dispersité et la stéréochimie du polymère, ce qui est crucial pour obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques et thermiques spécifiques. Par exemple, la coPOC favorise la production de polymères avec stéréosélectivité bien définie, et donc une cristallinité, induisant une dégradation contrôlée, ce qui est particulièrement important pour les applications biomédicales et les emballages biodégradables.<sup>25</sup>

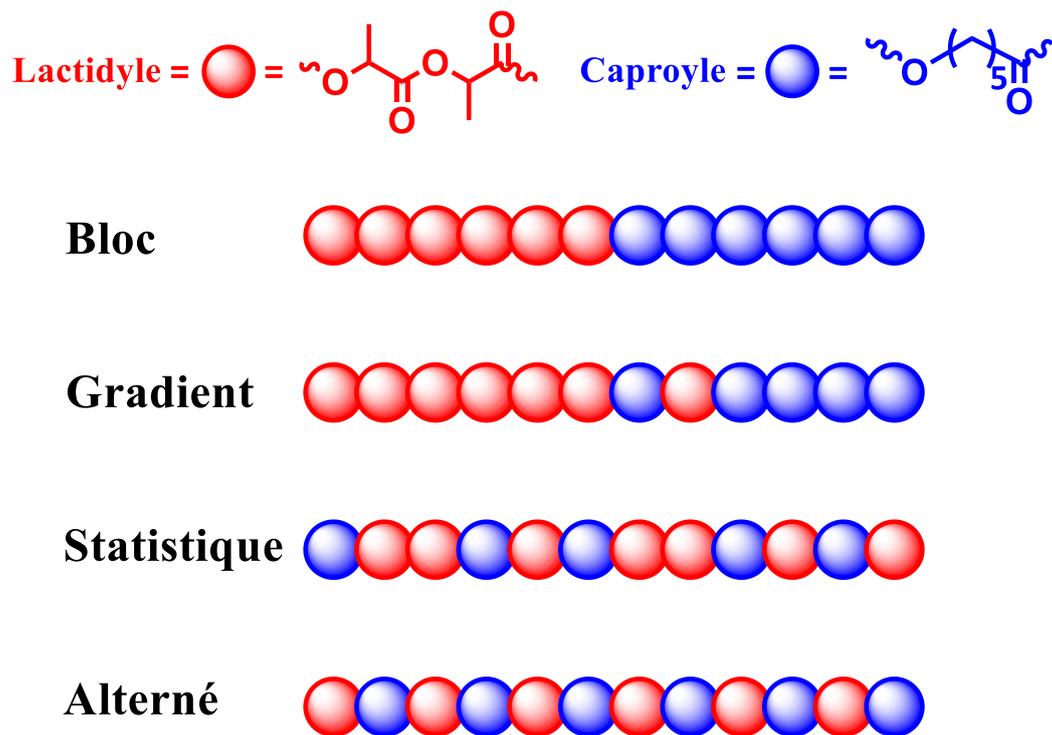


Figure 1.5 : Microstructure des différents copolymères de lactide et de  $\epsilon$ -caprolactone

Pour un copolymère à base de co-monomères A et B, il existe trois types possibles de séquences dyades (deux unités), AA, BB et AB équivalent à BA. En outre, il existe six triades possibles : AAA, AAB (équivalent à BAA), BAB, ABA, ABB (équivalent à BBA) et BBB. La capacité

de la spectroscopie RMN à analyser ces dyades ou triades permet d'obtenir des informations sur la microstructure du copolymère. En outre, les copolymères à blocs de LA et d' $\epsilon$ -CL peuvent être obtenus par l'ajout séquentiel des monomères, l'ordre d'ajout pouvant être critique. Cependant, la littérature décrit que la copolymérisation du LA et de l' $\epsilon$ -CL est possible en utilisant des complexes d'aluminium porteurs de ligands salen<sup>52</sup> et amino(*bis*)phénolate<sup>43</sup> volumineux, conduisant à de véritables copolymères aléatoires, diblocs et triblocs.

La coPOC statistique du LA et de l' $\epsilon$ -CL permet d'obtenir une large variété de microstructures de copolymères différentes. Selon le rapport de réactivité de chaque co-monomère avec le catalyseur, l'agencement dans la chaîne et sa microstructure seront différents. Ainsi, il est possible d'obtenir selon les conditions et les catalyseurs utilisés différentes structures tel que : bloc, gradient, statistique et alterné. Une microstructure à blocs implique que le second monomère présent dans le milieu réactionnel ne puisse pas être inséré dans la chaîne en croissance avant que le premier monomère soit intégralement consommé. Cette microstructure peut également être obtenue par copolymérisation séquentielle. A contrario, la microstructure alternée implique que chaque co-monomère ait un rapport de réactivité nul, ce qui a pour conséquence que chaque type de monomère sera introduit à la suite du second type. Entre les deux, les microstructures gradient et statistique présentent toutes les possibilités avec des ratios de réactivité différents.

Par exemple, la copolymérisation du LA et de l' $\epsilon$ -CL donne préférentiellement une structure à tendance blocs, les catalyseurs insérant préférentiellement le LA, mais plus récemment des équipes de recherche ont obtenu des structures statistiques, notamment par l'utilisation de catalyseurs spécifiques. Enfin, l'utilisation de catalyseurs non toxiques dans la POC minimise également la production de sous-produits nocifs, favorisant des pratiques de fabrication plus durables.<sup>42</sup>

## 2. Catalyseurs pour la polymérisation du LA et de l' $\epsilon$ -CL

La méthode la plus pratique et la plus efficace pour obtenir des polyesters aliphatiques linéaires avec un rendement élevé et des masses molaires élevées est la coPOC statistique d'esters cycliques de L-LA et d' $\epsilon$ -CL à l'aide de catalyseurs à base de métaux<sup>53</sup>, d'organocatalyseurs<sup>54</sup> ou d'enzymes<sup>55</sup>, où la force motrice thermodynamique est le relâchement de la tension du cycle des monomères. Contrairement à la polycondensation,<sup>18</sup> la coPOC peut être réalisée dans des conditions douces, ce qui évite la formation de sous-produits qui diminuent le rendement, et

permet d'obtenir une masse molaire beaucoup plus élevée et un meilleur contrôle de la dispersité.

En pratique, la coPOC nécessite la présence d'un catalyseur approprié. En fonction de celui-ci, la polymérisation se déroule selon quatre grands mécanismes réactionnels : anionique, cationique, "monomère activé" ou "coordination-insertion". Le mécanisme de coordination-insertion, utilisant un catalyseur à base de métal, a suscité beaucoup d'attention ces dernières décennies et est désormais considéré comme la méthode la plus efficace pour la production de polyesters.<sup>56</sup> Cependant il faut prendre en compte l'intérêt croissant de l'organocatalyse ces dernières années, cette méthode étant particulièrement intéressante pour éviter la présence de traces de métaux dans le polymère final, ce qui est crucial dans le domaine médical.

En ce qui concerne la coPOC avec des enzymes, les plus utilisés sont les lipases et plus particulièrement la forme libre ou immobilisée de la lipase B *Candida antarctica* (CALB), qui a démontré sa grande sélectivité pour le lactide ainsi que sa capacité à polymériser à la fois le LA et l' $\epsilon$ -CL dans des conditions relativement douces.<sup>55</sup> Les températures inférieures à 100 °C avec différents solvants organiques ou ioniques ont été testées pour la POC des différents isomères du LA. Bien que les rendements de ces réactions ainsi que les masses molaires relativement faibles soient inférieurs aux résultats obtenus en présence de catalyseurs métalliques, les copolymères issus de la méthode enzymatique présentent une biocompatibilité plus grande, ce qui représente un grand avantage dans le domaine des biomatériaux.<sup>55</sup>

La copolymérisation organocatalysée du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL a également été réalisée à partir de différents acides de Lewis, bases azotées et autres bases organiques.<sup>54</sup> Leur utilisation est prometteuse, puisque les conditions de polymérisation (température, solvant, temps de réaction et pression atmosphérique), et les résultats obtenus (masse molaire, dispersité, stéréo et régio-sélectivité) sont relativement similaires à ceux obtenus pour la POC avec des complexes métalliques. Cependant ils présentent le grand avantage d'éviter les traces de métaux dans le matériau final, rendant leur utilisation dans le domaine médical plus sûr.<sup>57</sup>

Enfin les catalyseurs à base de métaux présentent le grand avantage de pouvoir être finement adaptés par la modification de leurs ligands, pour modifier à façon la structure du polymère formé et donc ses propriétés. De plus, la combinaison de ces complexes avec différents agents de transfert permet d'obtenir différentes microstructures. Le mécanisme de POC par coordination-insertion se déroule souvent de manière contrôlée. Comme le montre le Schéma

1.2, dans ce type de POC "vivante classique", il y a exactement autant de polymères en croissance que le nombre total de sites actifs disponibles sur le catalyseur, c'est-à-dire une chaîne de polymère pour un site actif sur le métal. Mais cette méthode présente certaines limites à savoir le besoin d'un site catalytique métallique par chaîne en croissance, pouvant conduire à une contamination importante du polymère par des résidus de catalyseur.<sup>58</sup> Afin de surmonter ce problème, l'utilisation d'un agent de transfert de chaîne (AT) au cours de la réaction peut être envisagée. Notamment motivées par des considérations économiques et la nécessité de contrôler plus efficacement la masse molaire du polymère, des stratégies permettant la croissance de plusieurs chaînes macromoléculaires par molécule de catalyseur, telles que la polymérisation coordinative par transfert de chaîne (CCTP), ont été développées.<sup>59-</sup>

63

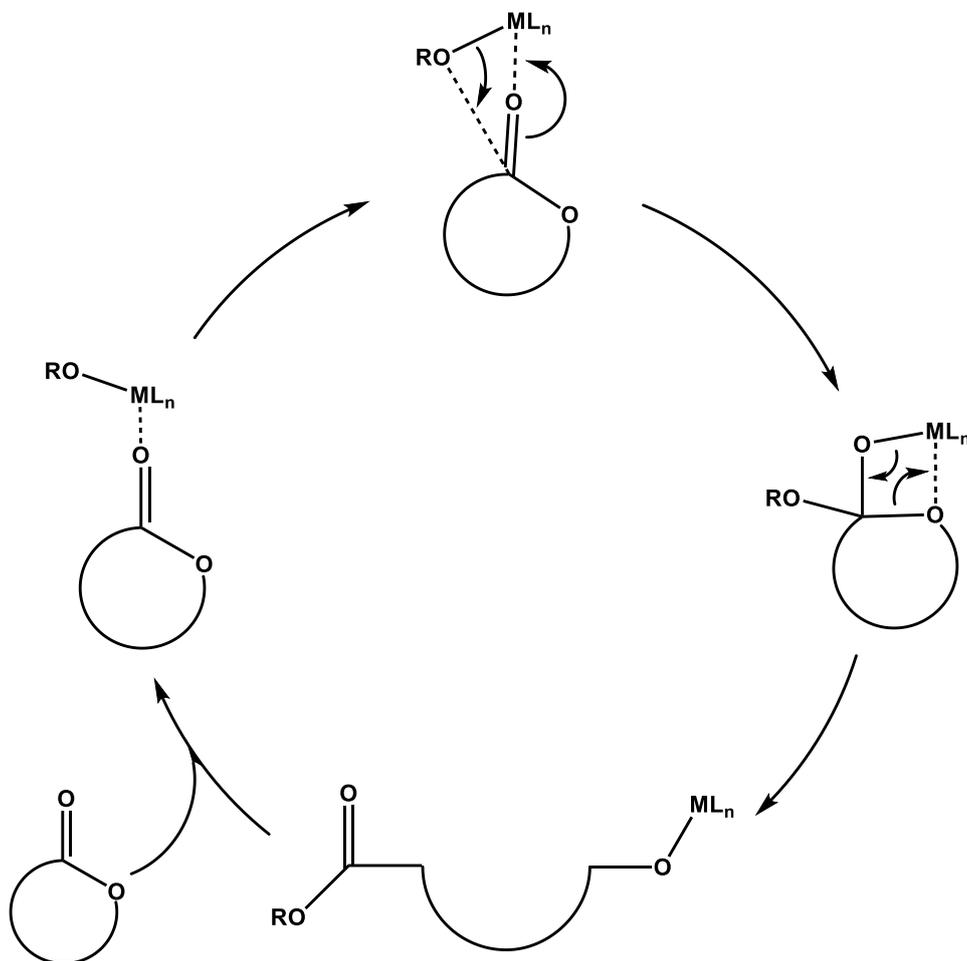


Schéma 1.2 : Mécanisme proposé de la polymérisation par ouverture de cycle d'un ester cyclique par coordination-insertion

Une large variété de catalyseurs métalliques permet de réaliser la POC des esters cycliques, tels que le LA et l' $\epsilon$ -CL, en contrôlant précisément les propriétés des polymères résultants. Parmi les métaux couramment employés figurent le zinc,<sup>64</sup> l'aluminium,<sup>53</sup> l'étain,<sup>65</sup> le titane,<sup>66</sup> et les lanthanides,<sup>67</sup> ainsi que le magnésium,<sup>68</sup> le fer,<sup>69</sup> le calcium<sup>70</sup> et l'yttrium<sup>71</sup> pour ne citer qu'eux. Ces catalyseurs peuvent conduire à une régiosélectivité et une stéréochimie contrôlées, opérant souvent sous des conditions de réaction douces à modérées, *i.e* sous atmosphère inerte et à des températures comprises entre 25 °C et 180 °C. Leur efficacité et leur diversité font des catalyseurs métalliques des outils essentiels pour la synthèse de PLA et copolymères associés. Le plus grand avantage des complexes métalliques réside dans la grande diversité des ligands employables, qui combinés à l'acidité plus ou moins importante de chaque métal, en font des candidats potentiels pour façonner selon les besoins, les propriétés des polymères obtenus.

La chimie des métaux du groupe 13 s'est fortement développée au cours des deux dernières décennies en raison de leur potentiel élevé en catalyse homogène et en polymérisation. L'aluminium en particulier, est le troisième élément le plus abondant de la croûte terrestre, représentant environ 8 % de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète.<sup>72</sup> Il est donc abondant, peu stratégique, peu toxique, et peu coûteux. De plus, il est couramment utilisé dans le domaine médical à faible concentration. Il a de nombreux avantages en catalyse, notamment grâce à sa faible masse atomique (son nombre atomique étant de 13), et son faible rayon ionique (0.535 Å). Son degré d'oxydation est en général +III. De plus, ses plus grandes qualités en catalyse sont dues à son caractère acide de Lewis, lui permettant la coordination et l'activation de substrats organiques.

Ce métal est donc un candidat potentiel pour de nombreuses applications en polymérisation comme catalyseur ou agent de transfert, et plus particulièrement pour des réactions avec des esters.

## **VI. Catalyseurs à base d'Aluminium pour la coPolymérisation par ouverture de cycle (coPOC) LA - $\epsilon$ -CL**

### **1. Généralités**

La méthode préférentielle pour la production de copolymères de LA et d' $\epsilon$ -CL demeure à ce jour la POC. Ainsi, le choix du ligand et du centre métallique est stratégique pour le contrôle de la copolymérisation statistique des esters cycliques tels que le LA et l' $\epsilon$ -CL. Cependant, l'insertion-propagation du LA demeurant plus rapide que celles de l' $\epsilon$ -CL, l'obtention de

copolymères à blocs ou à forte tendance gradient est plus souvent observée.<sup>53</sup> Ainsi, à ce jour l'obtention d'un copolymère parfaitement statistique voire alterné demeure difficile. La conception de ligands spécifiques pour atteindre cet objectif est donc particulièrement étudiée. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec des ligands encombrés de type salen<sup>53</sup> et leurs dérivés, tels que les phénoximines,<sup>69</sup> et les amino(*bis*)phénols.<sup>43</sup> Les complexes d'aluminium ont été particulièrement étudiés puisqu'ils présentent des propriétés uniques. Bien que les complexes basés sur l'aluminium soient moins actifs que leurs homologues basés sur d'autres métaux, à des températures plus basses, ces systèmes catalytiques permettent l'analyse précise et détaillée du mécanisme réactionnel ainsi que l'étude de la cinétique des étapes d'initiation et de propagation.<sup>42</sup>

Les complexes d'aluminium portant des ligands avec une coordination de deux atomes d'azote et d'oxygène (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sont des catalyseurs très efficaces pour la polymérisation du LA et de l' $\epsilon$ -CL. Ils sont capables de contrôler la stéréochimie lors de la POC du L-lactide et du D-lactide, ce qui est crucial pour obtenir des polyesters avec des propriétés physiques et mécaniques spécifiques.<sup>73</sup> La régularité stéréochimique du polymère, telle que la tacticité, peut être ajustée en fonction de la nature du ligand.<sup>74</sup> Le contrôle de la stéréochimie permet la production de PLA avec des architectures spécifiques, comme des polymères isotactiques ou syndiotactiques, qui influencent les propriétés thermiques et la cristallinité du matériau final.

Ces complexes présentent également une activité catalytique relativement élevée, avec des taux de conversion élevés dans des conditions douces, et à pression atmosphérique. Ces éléments sont particulièrement avantageux pour la polymérisation des monomères comme le LA et l' $\epsilon$ -CL, afin d'obtenir des polymères linéaires avec des masses molaires contrôlées et des distributions étroites. Cela est crucial pour ajuster les propriétés mécaniques et thermiques des polyesters formés. De plus, la structure N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> du ligand coordonné au centre métallique stabilise la coordination du métal durant l'insertion des monomères, assurant une initiation homogène de la polymérisation, ce qui se traduit par une croissance régulière des chaînes polymères. Ces complexes étant généralement stables thermiquement, le complexe d'aluminium sera moins sensible à la dégradation thermique, évitant ainsi la formation indésirable d'oligomères.

Finalement, la structure des ligands peut être facilement modifiée pour ajuster les propriétés stériques et électroniques du catalyseur, permettant de personnaliser l'activité catalytique et la sélectivité en fonction des monomères et des conditions de polymérisation.<sup>75</sup>

## 2. Complexes salen et amino(bis)phénolates d'aluminium

La préparation de copolymères à base de LA et d' $\epsilon$ -CL parfaitement statistique sans réaction de transestérification est toujours délicate. La stratégie la plus généralement employée passe par la modification de la structure du ligand, et plus particulièrement son encombrement. Cette stratégie vise à rééquilibrer les rapports de réactivité entre les deux monomères. La synthèse contrôlée du premier copolymère de *rac*-LA et d' $\epsilon$ -CL aléatoire a été reportée par Nomura *et al.* en utilisant un complexe de type salen d'aluminium (Figure 1.6 et Figure 1.7, complexe 1), portant des groupements particulièrement encombrés  $\text{Si}^i\text{Pr}_3$  sur les position *ortho* des groupements phénolates.<sup>53</sup> Cela a permis de réduire l'insertion du LA et donc d'augmenter les probabilités d'insertion de l' $\epsilon$ -CL. Les rapports de réactivité des deux monomères pour le catalyseur étaient donc très similaires. Néanmoins cette stratégie vient avec un coût important puisque le temps de réaction était relativement long aux températures expérimentales utilisées, comparé à d'autres complexes basés sur d'autres métaux.

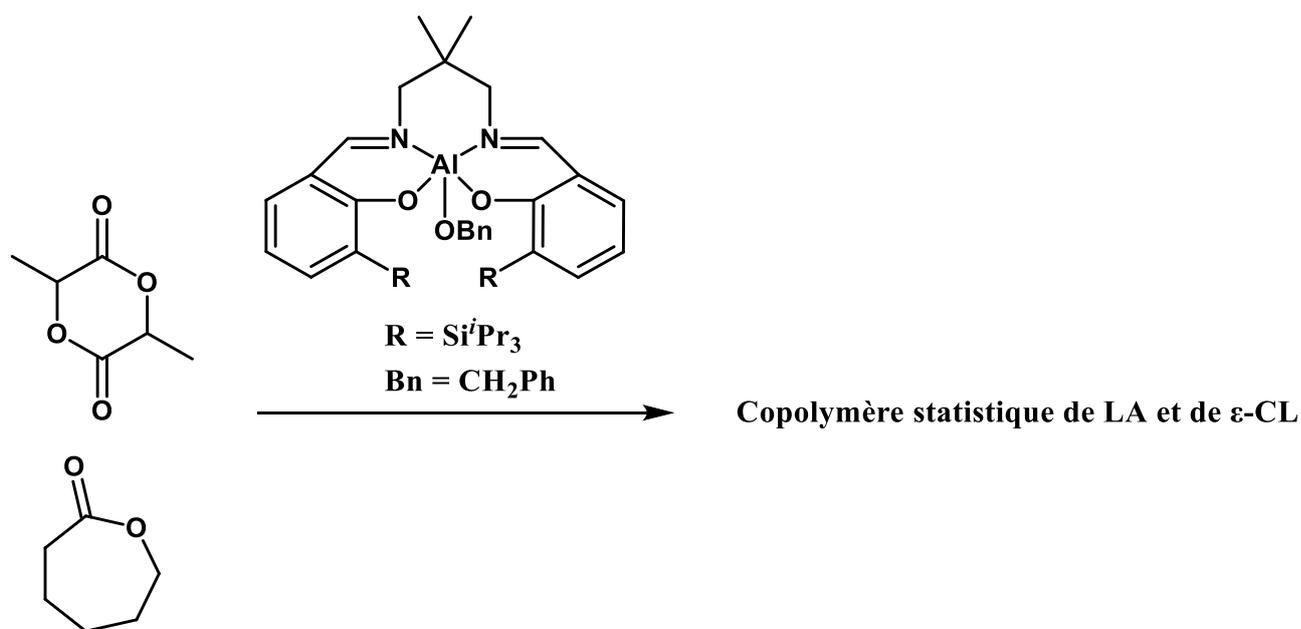


Figure 1.6 : exemple de copolymérisation statistique de *rac*-LA et d' $\epsilon$ -CL avec des complexes salen d'aluminium.<sup>53</sup>

Ma *et al.* sont parvenus à obtenir un copolymère proche d'une structure aléatoire en utilisant une fois encore un complexe d'aluminium portant un ligand de type salen (Figure 1.7, complexe 2).<sup>76</sup> Ce ligand était particulièrement intéressant du fait de sa structure rigide qui créait un environnement fortement encombré autour du centre actif, réduisant ainsi l'insertion du LA. Ils sont parvenus avec différents complexes mono et bi-métalliques à réduire le temps de réaction en dessous de 45 h, avec une consommation des deux monomères pratiquement équivalente

durant cette période, et cela en conservant une masse molaire contrôlée et une dispersité étroite, même à haute température.

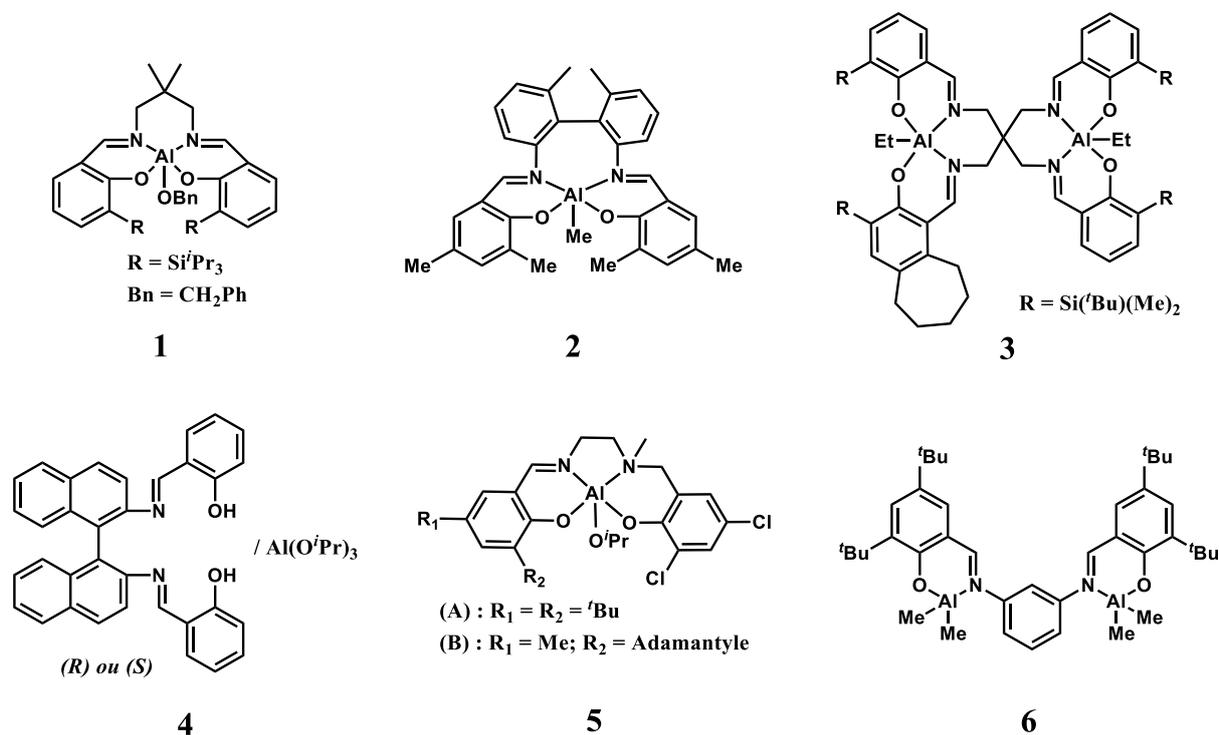


Figure 1.7 : Exemples de complexes d'aluminium pour la copolymérisation du LA et de l' $\epsilon$ -CL décrit dans la littérature.<sup>69</sup>

Ensuite, Pang *et al.* ont démontré qu'en ajustant le milieu réactionnel et notamment le ratio entre les deux co-monomères, il était possible d'obtenir un copolymère aléatoire avec un complexe portant une fois encore un ligand de type salen (Figure 1.7, complexe 3).<sup>77</sup>

Duda *et al.* ont ensuite reporté que la composition et la stéréochimie du copolymère pouvaient être influencées par le choix du ligand. Ils ont fait varier la microstructure du copolymère d'une structure gradient jusqu'à une séquence plus proche de celle d'un copolymère statistique, en ajustant le choix du ligand possédant une chiralité axiale de type atropoisomérisation (Figure 1.7, complexe 4).<sup>78</sup>

Des complexes d'aluminium asymétriques achiraux (Figure 1.7, complexe 5) ont ensuite été étudiés par Lamberti *et al.* qui ont montré que leurs complexes pouvaient produire un copolymère statistique avec, pour la première fois, une préférence pour l' $\epsilon$ -CL, lorsque le milieu réactionnel initial était équimolaire entre les deux co-monomères.<sup>79</sup>

Enfin, Li *et al.* sont parvenus, avec des complexes phénoxyimines di-métalliques (Figure 1.7, complexe 6) à une copolymérisation immortelle en présence d'un large excès d'agent de transfert.<sup>80</sup> Cela permet la croissance de plusieurs chaînes de copolymères par catalyseur tout en conservant un bon contrôle des masses et de bonnes dispersités.

Ainsi, les initiateurs à base d'aluminium ont été largement étudiés dans la littérature avec des ligands de type salen pour parvenir à des copolymères statistiques. De plus, l'absence de réaction de transestérification demeure importante pour assurer un bon contrôle des structures, propriétés, masses molaires et dispersités des copolymères. Dans la plupart des cas, l'insertion importante d' $\epsilon$ -CL a été réalisée par l'augmentation de l'encombrement stérique autour du centre métallique.

D'un autre part, les recherches de différentes équipes au cours de ces dernières décennies ont permis d'élargir le spectre de ligands disponibles avec les ligands amino(*bis*)phénols, pour la copolymérisation du LA et de l' $\epsilon$ -CL (Figure 1.8). La différence d'agencement des parties  $N_xO_2$  autour de l'aluminium peut en effet apporter des propriétés intéressantes durant la copolymérisation. Par exemple, Hillmyer *et al.*,<sup>81</sup> ont décrit qu'en variant les substituants sur les positions *para* des phénates avec des groupes plus ou moins électro-attracteurs, il était possible d'affaiblir l'activité de la polymérisation. De même, Gibson *et al.*<sup>82</sup> ont conclu que les substituants plus encombrants sur les positions *ortho* permettaient de diminuer la réactivité des initiateurs. Chen *et al.*<sup>83</sup> ont également étudié l'influence de la chaîne latérale de ces complexes pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL, et ont conclu que les polymérisations demeuraient vivantes et bien contrôlées. Ensuite, Shaver *et al.*<sup>75</sup> ont démontré l'influence de la chaîne latérale sur l'activité et le contrôle de la masse molaire en homopolymérisation du *rac*-LA et de l' $\epsilon$ -CL.

Enfin, Phomphrai, Chumsaeng *et al.* ont étudié trois complexes différents se distinguant uniquement par leur chaîne latérale pour l'homopolymérisation<sup>42</sup> puis la copolymérisation du *rac*-LA et de l' $\epsilon$ -CL (Figure 1.8).<sup>43</sup> Les trois complexes possèdent des fonctions *tert*-butyles et méthyles sur les positions *ortho* et *para* respectivement des phénolates. Ils se distinguent néanmoins par leur chaîne latérale, celle du premier complexe possédant une pyridine (Figure 1.8, complexe 7), une fonction diméthylamine (Figure 1.8, complexe 8) et diéthylamine (Figure 1.8, complexe 9) respectivement. Ces chaînes latérales ont pour objectif de faire varier les propriétés stériques et électroniques, la pyridine étant moins encombrante que les fonctions diméthylamine et diéthylamine, et le pKa dans l'eau de la pyridinium étant de 5,17 contre 9,80 et 10,72 pour la diméthylamine et la diéthylamine respectivement.<sup>42</sup> Ensuite, ces chaînes

latérales fournissent au complexe une géométrie unique dite en « coupe » ou en « demi-boule » grâce à la conformation qu'adopte la chaîne latérale, lors de la coordination de l'azote à l'aluminium. Les résultats obtenus par l'équipe de Phomphrai *et al.* ont montré que l'homopolymérisation du *rac*-LA était plus rapide avec le complexe portant la pyridine, et l'homopolymérisation de l' $\epsilon$ -CL était plus rapide avec le complexe ayant la chaîne latérale diéthylamine.<sup>42</sup> De plus, en copolymérisation statistique, ces complexes ont montré des propriétés uniques et radicalement différentes l'un de l'autre. Alors que le complexe portant la pyridine réagit préférentiellement avec le *rac*-LA pour donner un copolymère à blocs à tendance gradient, les deux autres catalyseurs ont donné un copolymère statistique avec un faible excès d' $\epsilon$ -CL, dans les mêmes conditions expérimentales (Tableau 1.1). Les auteurs ont démontré que, à la fois, les contributions stériques et électroniques apportées par les chaînes latérales diméthylamine et diéthylamine ont permis de fournir au centre métallique un environnement encombré donnant à terme des séquences aléatoires sans observer de réactions de transestérification.

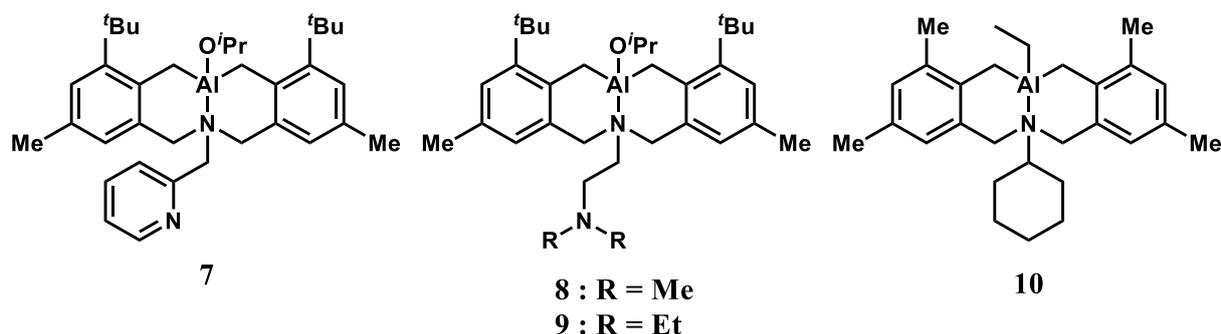


Figure 1.8 : Complexes Amino(bis)phénolates d'aluminium utilisés en coPOC LA / CL.<sup>43</sup>

Cependant, ces trois amorces **7-9** sont moins actifs à basses températures, ce que les auteurs ont attribué à la chélation du métal-cycle stable à cinq chaînons formés par le LA ouvert coordonné à l'aluminium. Une température proche de 100 °C semble cependant accélérer la réaction, permettant ainsi l'insertion de co-monomères additionnels sur la chaîne en croissance. L'amorceur **10**, d'un autre côté, s'est montré actif à 70 °C pour la coPOC du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL. La structure de son ligand diffère de celles des complexes **7** à **9**, puisque le complexe **10** possède une chaîne latérale pendante cyclohexylamine qui ne se coordonne pas au centre métallique. De même, l'encombrement sur les positions *ortho* de son phénate est plus faible que les autres catalyseurs de cette série.

Tableau 1.1 : coPOC du LA et de l' $\epsilon$ -CL à différents temps en utilisant les catalyseurs 7 à 10.<sup>43,84</sup>

| <sup>a</sup> Entrée | Catalyseur | Ratio<br>LA/ $\epsilon$ -<br>CL/Al | t<br>(h) | <sup>c</sup> Conv<br>(%)<br>LA/ $\epsilon$ -CL | <sup>c</sup> Composition<br>isolée LA/ $\epsilon$ -<br>CL | <sup>d</sup> Mn<br>exp<br>(g/mol) | <sup>e</sup> Mn<br>calc<br>(g/mol) | <sup>d</sup> D |
|---------------------|------------|------------------------------------|----------|--|---|-----------------------------------|------------------------------------|----------------|
| 1                   | 7          | 50/50/1                            | 4        | 82 / 7   | 93 / 7  | 7000                              | 6300                               | 1,07           |
| 2                   |            |                                    | 20       | 98 / 54  | 71 / 29   | 10400                             | 10100                              | 1,15           |
| 3                   | 8          |                                    | 20       | 56 / 88  | 39 / 61   | 9000                              | 9100                               | 1,10           |
| 4                   |            |                                    | 40       | 75 / 96  | 43 / 57   | 9800                              | 10900                              | 1,13           |
| 5                   | 9          |                                    | 20       | 53 / 62  | 46 / 54   | 10600                             | 7400                               | 1,11           |
| 6                   |            |                                    | 40       | 72 / 84  | 46 / 54   | 16600                             | 10000                              | 1,09           |
| <sup>b</sup> 7      | 10         | 250/250/1                          | 24       | 83 / 61  | 54 / 46   | 41400                             | 47300                              | 1,22           |

<sup>a</sup>Toluène, 1M, 100 °C, <sup>b</sup>70 °C <sup>c</sup>Déterminé par RMN <sup>1</sup>H, <sup>d</sup>Déterminé par CES détecteur RI, Mn corrigé par un facteur de (0,58 \* LA wt% + 0,56 \*  $\epsilon$ -CL wt%), <sup>e</sup>Mn calc = Mn brut \* (144 \* conv LA \* ratio LA) + (114 \* conv  $\epsilon$ -CL \* ratio  $\epsilon$ -CL)

Alors que le catalyseur **7** a montré une grande sélectivité pour le LA, avec moins de 10 % d' $\epsilon$ -CL inséré après 4 h de réaction et 80 % de LA convertie (microstructure gradient), les trois autres catalyseurs ont présenté un comportement radicalement différent (microstructure statistique). Le catalyseur **8** a montré le taux d'insertion de l' $\epsilon$ -CL le plus important entre les complexes **8** à **10**, avec une insertion de l' $\epsilon$ -CL supérieure à 85 % pour 56 % de LA inséré en 20 h. Dans les mêmes conditions, le catalyseur **9** n'a inséré que 62 % d' $\epsilon$ -CL et 53 % de LA. Ainsi, le complexe **8** est plus actif que le complexe **9** et insère davantage d' $\epsilon$ -CL dans la chaîne du copolymère statistique, bien que la masse molaire du copolymère obtenu à partir du complexe **9** soit plus élevée que celle à partir du complexe **8** (10600 contre 9000 g/mol respectivement). De plus, et bien que les conditions de coPOC soient différentes (ratio comonomère/amorceur multiplié par un coefficient 5), le catalyseur **10** a montré une insertion d' $\epsilon$ -CL très similaire à celle du L-LA (46 % et 54 % respectivement) en 24 h. De même ce catalyseur a permis d'obtenir un copolymère de masse molaire bien supérieure (41400 g/mol), démontrant que bien qu'il soit moins sélectif pour l' $\epsilon$ -CL, il est plus actif en coPOC.

Pour conclure, les complexes amino(*bis*)phénolates d'aluminium possèdent des propriétés uniques apportées par leur chaîne latérale. Leur géométrie en forme de « coupe » et leur chaîne latérale facilement ajustable en fonction des besoins ont permis d'obtenir, à partir d'un milieu équimolaire en co-monomères, différentes microstructures de copolymères. Ces dernières ont également été modifiées en ajustant les contributions électroniques et stériques. Alors que la plupart des systèmes catalytiques à base d'aluminium sont supportés par des ligands imino-phénolate, l'équipe de Chumseang *et al.* a été la première à obtenir un copolymère statistique de *rac*-LA et d' $\epsilon$ -CL avec un complexe amino(*bis*)phénolate. Peu de temps après, l'équipe de Zinck *et al.* ont reporté un second catalyseur en coPOC de L-LA et de l' $\epsilon$ -CL. A ce jour, à notre connaissance ce sont les seuls systèmes amino(*bis*)phénolates d'aluminium pour la coPOC du LA et de l' $\epsilon$ -CL.

### 3. Etude théorique des réactions entre complexes d'aluminium et co-monomères

Puisque la structure du catalyseur utilisé pour la coPOC du LA et de l' $\epsilon$ -CL est l'un des principaux facteurs d'influence des propriétés du copolymère formé, en influençant sa microstructure par exemple, il est important de disposer d'une compréhension fine et rigoureuse du mécanisme de polymérisation avec ces complexes d'aluminium. C'est pourquoi, Nanok *et al.* ont étudié en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT en anglais) cet effet en utilisant un complexe d'aluminium portant un ligand salen en copolymérisation du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL.<sup>85</sup> Ils ont conclu que l'affinité plus grande du L-LA pour le centre actif entraîne une énergie de liaison plus forte entre l'aluminium et le L-LA (de 5-10 kcal/mol environ selon les amorceurs), empêchant l'insertion de l' $\epsilon$ -CL. Ainsi, un encombrement plus important autour du centre actif pour réduire l'affinité de liaison du L-LA avec le centre actif favorise l'insertion des monomères d' $\epsilon$ -CL après une unité de L-LA, permettant d'obtenir un copolymère avec une structure aléatoire.

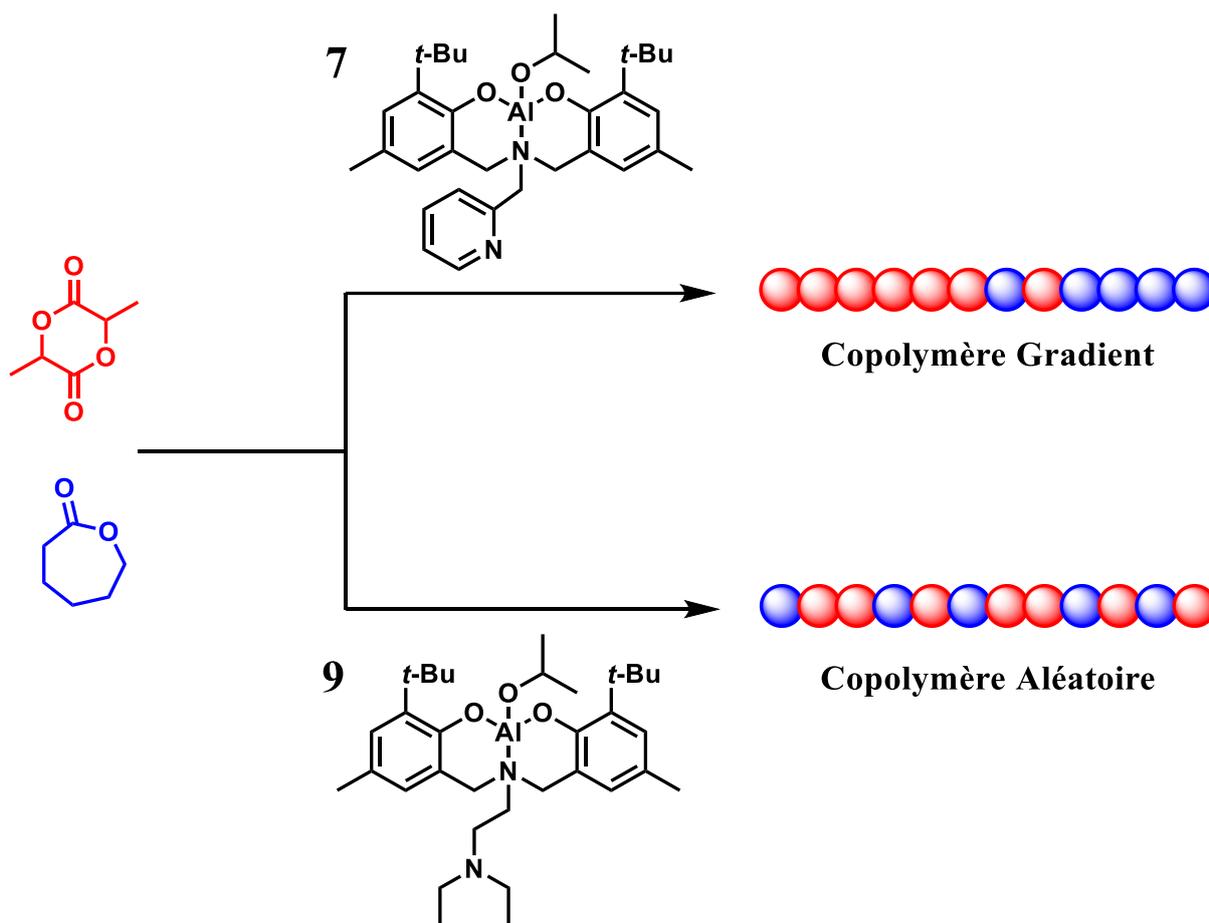


Schéma 1.3 : coPOC du LA et de l' $\epsilon$ -CL, amorcée par les complexes 7 et 9

En 2023, Jungsuttiwong *et al.*<sup>86</sup> ont rapporté une étude par DFT sur le mécanisme de coPOC du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL en présence des deux complexes d'aluminium portant des ligands amino(*bis*)phénolate représentés sur le Schéma 1.3. Cette équipe avait déjà présenté en 2011 et 2019 deux études expérimentales avec ces mêmes complexes en homopolymérisation et copolymérisation, de sorte que cette étude DFT complète efficacement leur analyse.<sup>42,43</sup> Le ligand du premier complexe (Schéma 1.3, complexe 7) porte un groupement pyridine sur sa chaîne latérale, et le second (Schéma 1.3, complexe 9) un groupement diéthylamine sur la chaîne latérale de son ligand. Alors que le complexe portant la pyridine donne un copolymère à tendance gradient avec une forte affinité pour le L-LA, le second complexe donne un copolymère aléatoire avec une légère préférence pour l' $\epsilon$ -CL (Schéma 1.3). Les auteurs expliquent cette sélectivité par la différence d'encombrement stérique entre les deux chaînes latérales des ligands ainsi que par des interactions de Van der Waals. La vitesse de polymérisation est en générale plus rapide pour l' $\epsilon$ -CL en homopolymérisation, néanmoins cette tendance s'inverse en copolymérisation. Les premiers résultats confirment que la chaîne

latérale portant une pyridine étant moins encombrée, cela favorise une structure gradient avec une forte affinité pour le L-LA, alors que la chaîne latérale du ligand du second complexe plus encombrante favorise une structure plus aléatoire.

Cette étude s'est appuyée sur la proposition de mécanisme communément accepté d'une réaction de POC par coordination-insertion. Il peut être important de noter qu'étant donné la complexité de l'étude de ce mécanisme et des différences notées lors des changements de température, ils ont choisi d'étudier la coPOC du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL uniquement à 25°C, bien que la POC du L-LA ne soit pas expérimentalement favorisée à cette température.

Leurs résultats démontrent que la réaction exothermique de l'insertion du L-LA sur le complexe **7** (pyridine) est favorisée par rapport à celle de l' $\epsilon$ -CL. En effet, cette insertion est thermodynamiquement plus favorable, avec une différence d'énergie entre les états intermédiaires représentant l'insertion des monomères dans la liaison Al-O de 18,0 kcal/mol. Les auteurs ont attribué cette différence à l'instabilité du métallocycle à neuf membres formé par l' $\epsilon$ -CL lors de son insertion sur l'aluminium, résultant en une plus haute énergie. Toutefois, les deux monomères peuvent thermodynamiquement s'insérer dans la liaison Al-O du complexe **7** (pyridine) dans ces conditions. Ils ont cependant noté une nette différence lors de la réaction exothermique de la seconde insertion du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL avec la structure Al-LA (LA représente une unité lactidyle). Les auteurs montrent une énergie de réaction de -20,1 kcal/mol pour la seconde insertion d'une unité L-LA sur cette structure, et -8,0 kcal/mol pour l'insertion d'une unité d' $\epsilon$ -CL après une unité de L-LA. Ainsi, l'insertion d'un second L-LA avec la structure Al-LA thermodynamiquement plus favorisée que celle de l' $\epsilon$ -CL avec le complexe **7** portant un ligand ayant une chaîne latérale pyridine. De plus l'insertion d'une unité L-LA sur la structure Al-CL (CL représente ici une unité caproylactoyle) est thermodynamiquement favorisée par rapport à celle de l' $\epsilon$ -CL avec ce complexe, donnant préférentiellement une microstructure de la chaîne polymère gradient proche d'un copolymère à blocs.

Les résultats calculés avec le second catalyseur **9** (diéthylamine) démontrent que l'étape d'initiation de monomères sur le centre actif favorise thermodynamiquement l'insertion du LA par rapport à l' $\epsilon$ -CL. Pour la première étape de propagation, les résultats obtenus indiquent qu'une unité  $\epsilon$ -CL s'inséra préférentiellement après un lactidyle et un L-LA s'insérera favorablement après une caproylactoyle sur le complexe **9**. Ces résultats expliquent donc une microstructure statistique.

Pour conclure sur cette étude DFT, la première insertion du L-LA est toujours favorisée comparée à celle de l' $\epsilon$ -CL dans tous les cas, et avec les deux catalyseurs, donnant un produit thermodynamiquement stable. Cependant, après la première insertion de L-LA, l'insertion d'une seconde unité L-LA est favorisée avec le complexe **7** (pyridine), alors que l'insertion de l' $\epsilon$ -CL est favorisée avec le complexe **9** (diéthylamine). Donc, le catalyseur **7** forme préférentiellement un polymère à tendance gradient et le complexe **9** un polymère aléatoire.

Cette étude DFT, ainsi que les résultats expérimentaux précédemment publiés, fournissent des informations cruciales sur les modifications de structure des ligands permettant de modifier finement la microstructure des copolymères résultants. L'encombrement stérique semble être un paramètre clef de l'influence de la microstructure ainsi que les interactions de Van der Waals entre les ligands des catalyseurs et les monomères coordonnés à l'atome d'aluminium.

#### **4. Applications et limitations des catalyseurs à base d'aluminium**

##### ***a. Utilisation dans la synthèse industrielle de polymères biodégradables***

Comme il a été décrit précédemment dans ce chapitre, les catalyseurs à base d'aluminium sont particulièrement intéressants pour la synthèse du PLA. Ces catalyseurs, tels que le triisopropylate d'aluminium entre autres, sont privilégiés pour leur capacité à initier efficacement la polymérisation du LA à l'échelle industrielle à des températures modérées, offrant ainsi un contrôle précis sur la structure et les propriétés du PLA produit.<sup>87</sup> Leur utilisation permet de produire du PLA avec une haute pureté et des propriétés mécaniques spécifiques, répondant aux exigences de diverses applications industrielles. Il est cependant important de mentionner qu'à ce jour, l'octanoate d'étain est le catalyseur le plus utilisé industriellement, due à son faible coût, sa grande activité en catalyse et sa très bonne stabilité à l'air.

##### ***b. Défis liés à la réactivité et à la stabilité des catalyseurs***

Cependant, les catalyseurs à base d'aluminium présentent des défis liés à leur réactivité et à leur stabilité. La sensibilité de ces catalyseurs à l'humidité et à l'oxygène peut entraîner une désactivation prématurée, réduisant leur efficacité et leur durée de vie. De plus, le contrôle strict des conditions de réaction est nécessaire pour éviter la formation de produits secondaires indésirables. Ces limitations nécessitent une manipulation rigoureuse et des conditions de réaction optimisées pour maximiser l'efficacité catalytique et garantir la qualité du PLA produit. La recherche continue vise à améliorer la stabilité et la robustesse de ces catalyseurs pour une

utilisation plus fiable dans les procédés industriels, où le contrôle précis de l'atmosphère est très coûteux.<sup>88</sup>

## V. Copolymérisation par navette

La polymérisation coordinative par transfert de chaîne (Coordinative Chain Transfer Polymerization ou CCTP en anglais, Schéma 1.4) implique l'utilisation d'un seul catalyseur à base de métal de transition et d'un agent de transfert de chaîne. La chaîne macromoléculaire en croissance passe du catalyseur (espèce active) à l'agent de transfert de chaîne (espèce dormante) au cours de la polymérisation par transalkylation. Un procédé similaire a été mis en évidence pour la polymérisation des éthers et esters cycliques par Inoue *et al.*<sup>89,90</sup> Le transfert de la chaîne se fait par transalcoxylation. Si le transfert est rapide par rapport à la propagation, s'il est réversible et s'il constitue la seule réaction de terminaison, on obtient des masses molaires présentant une faible dispersité. La réaction d'échange rapide et réversible entre l'agent de transfert de chaîne et l'espèce active métallique vivante permet la formation de plusieurs chaînes de polymères à partir d'un centre métallique, par rapport à la polymérisation vivante conventionnelle où, en général, une seule chaîne se développe par espèce active.<sup>91</sup> En outre, si l'efficacité du transfert de chaîne est élevée, les polymérisations effectuées dans des conditions de transfert conduisent à la formation des polymères porteur de l'agent de transfert à leur extrémité, ces derniers pouvant contenir des groupements fonctionnels. En ce qui concerne la polymérisation des esters cycliques, les agents de transfert généralement utilisés avec des catalyseurs à base de métaux sont des alcools et des amines, les premiers étant particulièrement efficaces.<sup>92-94</sup>

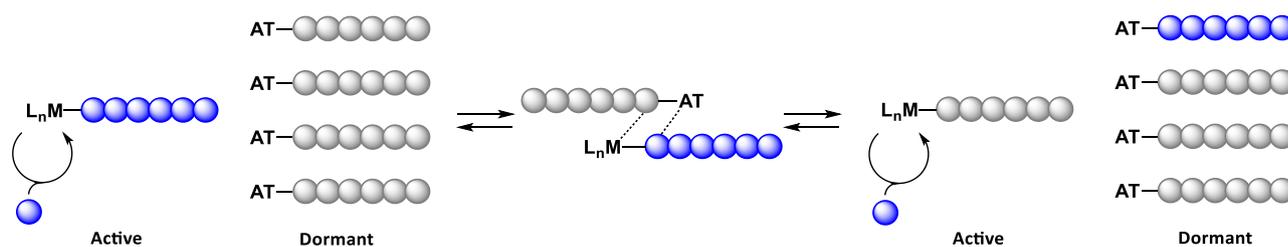


Schéma 1.4 : Polymérisation coordinative par transfert de chaînes.  $M$  représente le centre métallique du catalyseur,  $L$  le ligand, et  $AT$  l'agent de transfert de chaîne.

La méthode de CCTP présente également un caractère éco-responsable en permettant une économie de catalyseur lors de la synthèse de ces polymères, en plus de permettre la fonctionnalisation des bouts de chaînes des polymères et le contrôle de la composition des copolymères statistiques.

Issue de la technique de la CCTP dans laquelle une chaîne en croissance est transférée entre un agent de transfert (AT) et d'un seul centre métallique d'un catalyseur, la technique de copolymérisation par navette (Chain Shuttling Polymerization ou CSP en anglais), a été développée. Cette technique consiste en l'utilisation de deux catalyseurs travaillant en tandem en présence d'un agent de transfert et d'un ou plusieurs monomères. Si le transfert est plus rapide que la propagation, alors plusieurs chaînes par catalyseur peuvent être produites de manière contrôlée. Comme pour la CCTP, la CSP conduit à une synthèse contrôlée. Cependant, alors que la CCTP permet la synthèse de copolymères à blocs ainsi que des copolymères statistiques, la CSP forme des copolymères multiblocs.

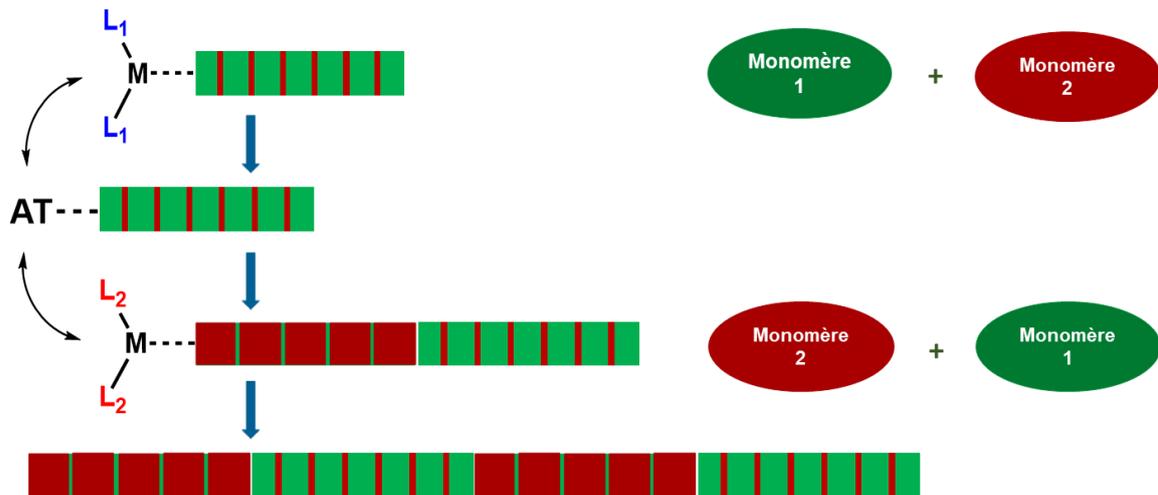


Figure 1.9: Copolymérisation par navette, avec M le métal, L les ligands, et AT l'agent de transfert

C'est en 2006 que pour la première fois la technique de copolymérisation par navette a été décrite par l'équipe de Arriola *et al.*<sup>95</sup> Ils ont reporté un nouveau système catalytique pouvant produire un matériau multiblocs composé d'une alternance statistique de blocs semi-cristallins et de blocs amorphes. Ce système est basé sur l'utilisation d'un agent de transfert (AT) capable de transférer la chaîne en croissance d'un site catalytique à un autre en cours de polymérisation (Figure 1.9). Pour cela il est également nécessaire d'utiliser deux catalyseurs distincts possédant des sélectivités différentes pour chaque monomère dans un milieu contenant les deux types de monomères ainsi que les deux catalyseurs. Le copolymère multiblocs obtenu a démontré avoir à la fois une température de fusion élevée et une température de transition vitreuse basse, et donc de posséder d'excellentes propriétés élastomériques. Il est indispensable d'avoir un système catalytique mixte capable de produire des copolymères de compositions différentes (durs et souples/mous) dans un environnement réactionnel commun. Une autre exigence

importante est que la chaîne en croissance puisse effectuer un transfert de chaîne avec un AT commun. Ainsi, l'une des clés de la formation de copolymères multiblocs d'intérêt par le biais de la CSP consiste à trouver une combinaison de co-monomères qui, sur la base de leur disposition dans la chaîne polymère, peuvent donner des matériaux à la fois durs et souples.

La navette de chaîne est donc définie comme le passage d'une chaîne de polymère en croissance entre deux sites catalytiques de nature différente, de sorte que des portions d'une seule macromolécule de polymères soient synthétisées par au moins deux catalyseurs différents. Cette approche peut donc être utilisée pour préparer des copolymères à blocs en *one-pot* à partir d'un monomère ou de deux co-monomères en utilisant un mélange de deux catalyseurs de sélectivités différentes, à savoir la stéréosélectivité ou la sélectivité des co-monomères. Dans de bonnes conditions, un transfert de chaîne efficace produit un copolymère multiblocs linéaire qui présente une alternance de blocs durs et mous.

Afin de comprendre ce phénomène de transfert de chaîne, il peut être intéressant de suivre la croissance d'une chaîne de copolymère représentative. La chaîne peut commencer à se développer sur le premier catalyseur en tant que polymère dur (semi-cristallin). La chaîne est ensuite transférée sur un AT, où elle est maintenue pendant un certain temps sans croître. La chaîne polymère dormante peut alors retourner sur une autre molécule du même catalyseur et allonger le segment dur ou elle peut faire la navette vers le second catalyseur produisant les segments souples (amorphes). La croissance de la chaîne aboutit à la formation d'une chaîne polymère avec une alternance de blocs souples et de blocs durs. Ce processus peut être répété un nombre illimité de fois pendant la durée de vie de la chaîne avant que celle-ci ne se termine par un mécanisme habituel tel que l'hydrogénéolyse. Cette microstructure statistique, difficilement accessible par d'autres moyens, est nettement différente des matériaux obtenus avec des techniques de polymérisation conventionnelles. En outre, cette approche permet un contrôle précis de la microstructure du polymère. Malgré les différences de sélectivité des co-monomères entre les deux catalyseurs, les taux rapides de transfert des chaînes et la sélection judicieuse des variables du processus produisent des copolymères avec des distributions étroites de masse moléculaire et de composition.

En outre, le rapport entre le bloc dur et le bloc mou, est facilement contrôlé par la quantité relative des catalyseurs utilisés. La teneur en co-monomères des différents blocs durs et mous est adaptée en modifiant l'alimentation du réacteur ou le catalyseur. Enfin, la longueur moyenne des blocs, peut être contrôlée simplement en ajustant le rapport des concentrations d'AT et de

monomères. Toutefois, la CSP exige que le transfert de chaîne de polymères soit réversible, et donc dépend en grande partie de l'agent de transfert. En effet, le transfert de chaîne ne doit pas entraîner la terminaison de la chaîne quel que soit le nombre de transferts effectués par la chaîne en croissance, ainsi que sa composition.

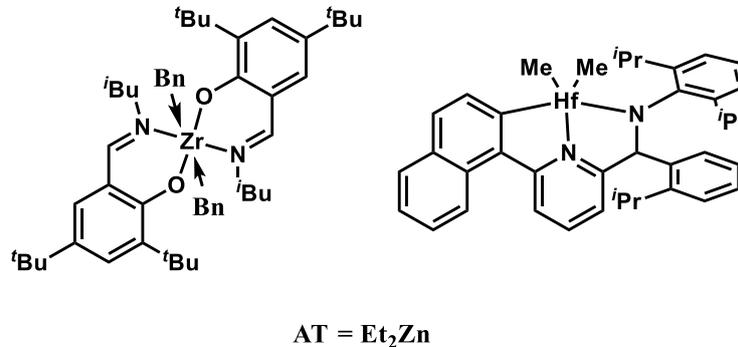


Figure 1.10 : Système catalytique développé par Dow, reporté par Arriola et al.<sup>95</sup>

Le système développé par Arriola et son équipe en 2006 (Figure 1.10) se concentrait sur des applications élastomériques. En se focalisant sur des polymères à base d'éthylène qui incorporent des fractions variables d' $\alpha$ -oléfinés, ils ont pu atteindre cet objectif. En effet, les polyéthylènes (PE) à faible teneur en co-monomères sont des matériaux semi-cristallins (durs) avec des températures de fusion ( $T_m$ ) proches de 135 °C, tandis que les PE à forte teneur en co-monomères sont des matériaux amorphes (mous) avec des températures de transition vitreuse très basses ( $T_g$  -40 °C). Ils se sont donc concentrés sur les copolymères à blocs à base d'éthylène comportant à la fois des segments durs et des segments souples, avec l'hypothèse que les avantages d'une  $T_m$  élevée et d'une  $T_g$  basse seraient conservés.

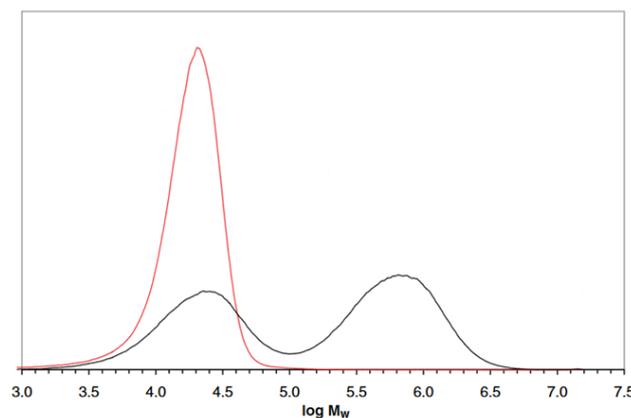


Figure 1.11: Chromatogrammes des copolymères obtenus dans l'étude d'Arriola et al.; copolymère multiblocs (rouge), mélange de copolymères sans AT (noir)<sup>95</sup>

Ce processus a nécessité un premier catalyseur avec une sélectivité élevée pour l'éthylène pour former des chaînes de polymères durs. Pendant ce temps, un second catalyseur avec une sélectivité plus élevée pour le co-monomère alcène a produit des chaînes amorphes molles dans le même réacteur. En l'absence d'AT, un mélange de polymères a été produit. A contrario, en présence d'un AT efficace, les chaînes de polymères effectuent la navette entre les catalyseurs donnant ainsi un matériau avec une dispersité étroite (Figure 1.11).

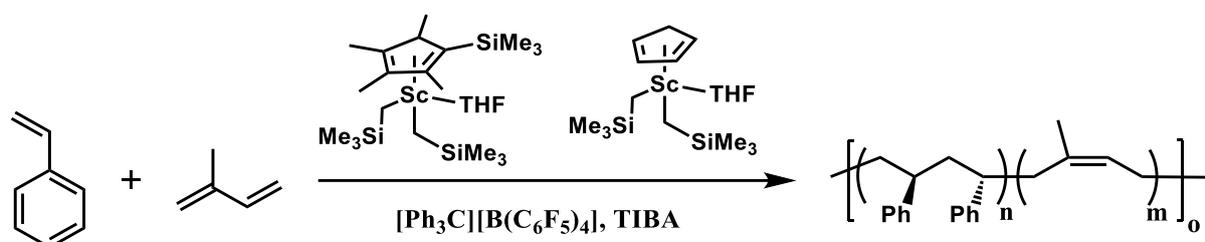


Schéma 1.5 : Copolymérisation du styrène et de l'isoprène avec deux catalyseurs de scandium décrit par l'équipe de Hou *et al.*<sup>96</sup>

En 2011, l'équipe de Hou *et al.*<sup>96</sup> ont étendu pour la première fois cette approche à la copolymérisation par navette du styrène et de l'isoprène en utilisant deux catalyseurs basés sur le scandium (Schéma 1.5). Le polystyrène obtenu est syndiotactique, donc semi-cristallin, et le polyisoprène, un élastomère. Leur combinaison statistique au sein d'une seule chaîne de copolymère a permis de produire un copolymère élastomère thermoplastique.

Par l'utilisation de deux catalyseurs de scandium montrant chacun des sélectivités pour les monomères et des stéréosélectivités différentes, en présence de triisobutyl aluminium (TIBA) comme AT, ils ont ainsi pu obtenir des matériaux multiblocs composés d'une alternance de blocs de polystyrène syndiotactique (sPS) et de poly(1,4-*cis*-isoprène) (P-1,4-*cis*-IP). Cela a été possible parce que le premier complexe de scandium fortement encombré a montré une activité élevée et une syndiosélectivité élevée ( $r_{rrr} > 99\%$ ) pour la polymérisation du styrène, mais une faible activité et une mauvaise régio- et stéréosélectivité pour la polymérisation de l'isoprène. Le second catalyseur plus petit, en revanche, a présenté une activité beaucoup plus faible et aucune stéréosélectivité pour la polymérisation du styrène, mais a montré une activité élevée et une forte stéréosélectivité 1,4-*cis* (97 %) pour la polymérisation de l'isoprène. En l'absence d'AT, la copolymérisation du styrène et de l'isoprène a donné un mélange d'homopolymère P-1,4-*cis*-IP et de copolymère styrène-isoprène contenant principalement des blocs sPS avec des unités mixtes poly(1,4-isoprène) et poly(3,4-isoprène). En revanche, lorsque cinq équivalents (par centre métallique de scandium) de TIBA ont été ajoutés au système, la copolymérisation

du styrène et de l'isoprène a lieu sélectivement et rapidement pour donner le copolymère à blocs contenant des blocs sPS parfaits ( $r_{rrr} > 99\%$ ) et des blocs *cis*-1,4-PIP hautement régulés (sélectivité de 97%) avec une masse moléculaire élevée ( $M_n = 109,4$  kg/mol) et une distribution étroite de la masse moléculaire ( $D = 1,43$ ). Lorsque la quantité de TIBA a été augmentée de 5 à 10 et 20 équivalents, les masses molaires des copolymères obtenus ont été diminuées de manière significative, mais la dispersité est restée assez étroite et la syndiosélectivité pour le styrène ( $> 99\%$ ) et la stéréosélectivité 1,4-*cis* pour l'isoprène (98%) sont restées constamment élevées.

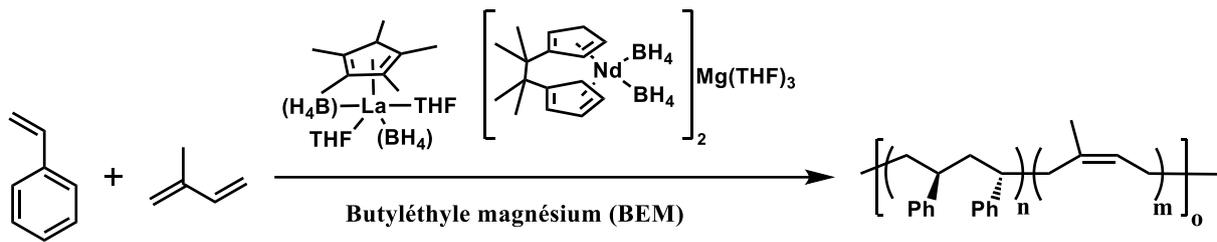


Schéma 1.6 : Copolymérisation par navette du styrène et de l'isoprène avec des complexes de La et de Nd.<sup>97</sup>

Une autre transposition à ce couple de monomères a été réalisée par l'équipe de Zinck *et al.* en 2014<sup>97</sup> qui ont utilisé des pré-catalyseurs à base de lanthane et de néodyme, et du *n*-butyléthylmagnésium comme agent de transfert (Schéma 1.6). Cela leur a permis d'obtenir, pour la première fois un copolymère multiblocs à base de styrène et d'isoprène parfaitement amorphe composé d'une alternance de blocs de poly(isoprène-*co*-styrène) riches en styrène pour les blocs durs et riches en isoprène pour les blocs mous.

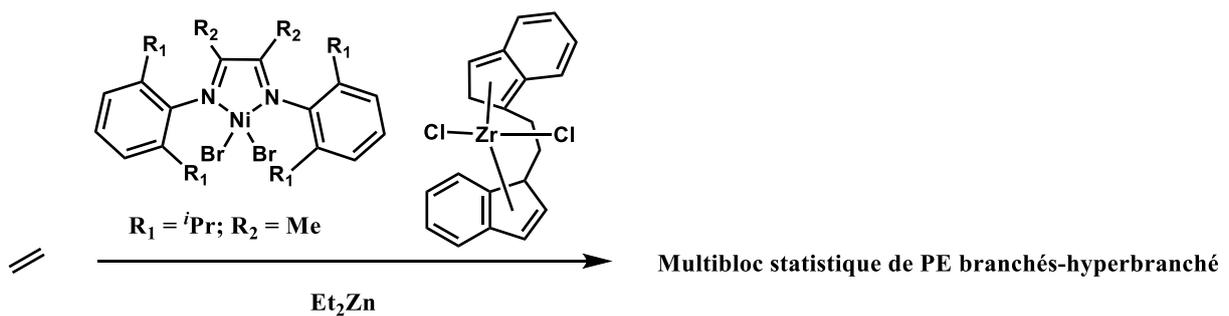


Schéma 1.7 : Copolymérisation par navette d'éthylène formant un copolymère de PE branché-hyperbranchés.<sup>98</sup>

La copolymérisation par navette a été développée par différentes équipes de recherche afin d'obtenir une large variété de microstructures à partir de monomères similaires. En 2009, Xiao *et al.*<sup>98</sup> ont combiné la polymérisation dite « chain walking » avec la CSP avec un système

composé d'un complexe de nickel et d'un complexe de zirconium, et le diéthylzinc comme agent de transfert en présence d'éthylène (Schéma 1. 1.7). Ils ont ainsi obtenu une alternance de blocs branchés et hyperbranchés de polyéthylène.

Enfin, différents monomères ont été associés à l'éthylène pour améliorer les propriétés du polyéthylène, tels que le 1-hexène (tandem de complexes de zirconium et de fer),<sup>99</sup> le 1-octène (tandem de complexes de zirconium et de titane)<sup>100</sup> et le norbornène (tandem de complexes de zirconium).<sup>101</sup> Dans ce cas, les multiblocs produits possédaient une transparence améliorée et conservaient leur résistance mécanique et thermique.

La polymérisation par navette a également permis la synthèse de polymères de type stéréomultiblocs. L'équipe de Busico<sup>102</sup> et d'autres plus tard ont travaillé pour obtenir une alternance de blocs isotactiques (blocs durs) et syndiotactiques (blocs mous) de polypropylène avec différents complexes, de zirconocène<sup>103</sup> ou de zirconium activé avec du méthylaluminiumoxane et un complexe de d'aluminium comme AT.<sup>104</sup> Cette approche a également été étendue au polyisoprène avec une alternance de blocs 1,4-*trans* et 1,4-*cis* avec un tandem composé de complexes à base de lanthanides.<sup>105</sup>

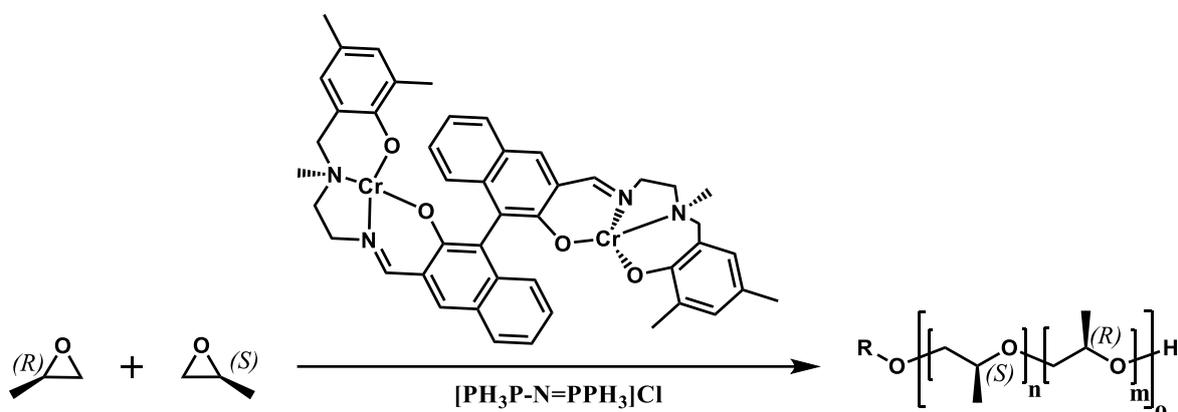


Schéma 1.8 : Copolymérisation par navette d'oxyde de propylène.<sup>106</sup>

En 2017, l'équipe de Coates *et al.*<sup>106</sup> ont reporté un système basé sur des complexes salalen racémique de chrome bimétallique (Schéma 1.8) en présence d'un mélange racémique d'oxyde de propylène en vue d'une alternance de blocs, prenant avantage de la chiralité des monomères, pour obtenir un polymère isotactique. Dans ce cas, le transfert était effectué au travers d'une réaction de transalcoxylation en utilisant différents alcools comme agents de transfert.

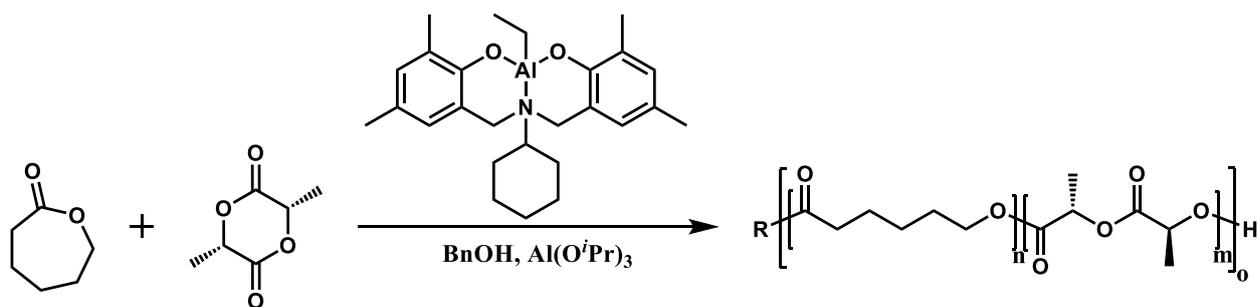


Schéma 1.9 : Copolymérisation par navette du L-LA et de l'ε-CL.<sup>84</sup>

Enfin, en 2021 l'équipe de Zinck *et al.*<sup>84</sup> a rapporté pour la première fois la synthèse d'un matériau multiblocs composé de L-lactide et d'ε-caprolactone par copolymérisation par navette par ouverture de cycle (Schéma 1.9). Ils ont utilisé un système composé de deux amorceurs à base d'aluminium et d'alcool benzylique pour former l'espèce active. Dans ce cas, les blocs durs étaient composés principalement de L-LA et les blocs mous étaient riches en ε-CL. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de thèse, puisque la modification des catalyseurs et des conditions de polymérisation permet de modifier la microstructure obtenue, et donc les propriétés thermiques et mécaniques.

Les copolymères multiblocs sont particulièrement intéressants en raison de leurs microstructures distinctes des autres types de polymère. Il est attendu qu'ils aient des propriétés mécaniques améliorées comparées à leurs analogues à blocs ou statistiques. En effet, l'équipe de Bates *et al.*<sup>107</sup> ont reporté une étude comparant des tri-blocs polylactide-bloc-polybutadiène-bloc-polylactide à leurs analogues multiblocs produits en deux étapes via des réactions de polymérisation POC suivis d'un couplage des tri-blocs par polycondensation. Dans ce cas les blocs durs et semi-cristallins de PLA offrent une grande résistance et un module d'Young élevé et les blocs mous de PB apportent souplesse et résistance. Ils ont ensuite étudié les relations entre la composition, morphologie, propriétés thermiques et mécaniques des multiblocs synthétisés. Tous les tri-blocs et multiblocs ont montré deux  $T_g$  indiquant une séparation de phases entre les domaines durs et mous de PLA et PB. Tous les échantillons multiblocs examinés par Bates *et al.* ont montré des propriétés mécaniques supérieures aux triblocs. Ils ont montré que les courbes contrainte-déformation obtenues à partir de ces copolymères multiblocs présentent un comportement plus ductile que fragile, ce qui diffère significativement du PLA pure. La contrainte ainsi que la déformation sont considérablement influencées par la formation des multiblocs, ce qui se traduit par une résistance beaucoup plus élevée par rapport aux

copolymères triblocs de départ ; les aires calculées sous les courbes contrainte-déformation indiquent des augmentations de résistance jusqu'à 1150 fois pour les copolymères multiblocs.

Le comportement mécanique supérieur des multiblocs peut être attribué à leur structure alternée composée d'un grand nombre de blocs de PLA semi-cristallin et d'un grand nombre de blocs de PB mous. Les copolymères multiblocs se séparent en microphases en deux domaines, les blocs durs agissant comme des réticulations physiques et fournissant une résistance à la contrainte accrue, et les blocs mous conférant au polymère son élasticité. Cependant les copolymères multiblocs se distinguent des copolymères di- et tri-blocs par leur grand nombre de phases molles et dures liées entre elles de manière covalente, selon un agencement en lamelles ordonnées, ce qui n'est pas le cas des copolymères à blocs.<sup>95</sup> Enfin, des recherches antérieures ont indiqué que l'augmentation du nombre de blocs permettait d'améliorer les propriétés mécaniques en comparant les copolymères AB diblocs, ABA triblocs et ABABA pentablocs de poly(cyclohexyléthylène) pour les blocs mous et de poly(éthylène) pour les blocs durs, fournis par Dow Chemical Co..<sup>108</sup> Koo *et al.* ont démontré la même tendance dans le système de copolymères multiblocs (AB)<sub>n</sub> contenant des blocs semi-cristallins de poly(éthylène) et caoutchouteux de poly(éthylène-*alt*-propylène), avec n = 2, 4, 6, 8, 10 et 12.<sup>81</sup> Leurs recherches ont démontré qu'une nette différence était observée à partir de n > 10, ce que les auteurs attribuent généralement par spéculation à une transition de cristaux (phases semi-cristallines) découplée à couplée, ce qui implique un changement de morphologie.

Cependant les copolymères multiblocs statistiques préparés par CSP sont très difficilement évaluables. En effet, la plupart des techniques d'analyse conventionnelles étudient l'ensemble de l'échantillon, pour obtenir une composition, une taille, une masse ou des propriétés thermiques et mécaniques globales. L'alternance de blocs durs et mous dans la chaîne permet de modifier les propriétés mécaniques et thermiques, mais les propriétés, longueurs de segments et densité de chaque bloc ou la composition de chaque type de bloc reste difficile à analyser. La DSC conduit à une analyse thermique qui évalue les propriétés thermiques des échantillons et donc propose une analyse de la structure. La cristallinité a aussi été beaucoup utilisée par les différents groupes de recherche, dans le cas de multiblocs composés d'une alternance de blocs semi-cristallins et amorphes. De même, la technique de la RMN DOSY permet de confirmer que les différents blocs composant la chaîne polymère sont bien liés de manière covalente dans la même macromolécule et qu'un mélange d'homopolymère et/ou de copolymères a été formé. Cependant la mesure de la longueur des blocs ainsi que leur composition individuelle restent

un défi majeur. L'utilisation de modèles et de simulation présente l'avantage de pouvoir calculer la composition théorique des chaînes produites.

## **VII. Avancées récentes et perspectives futures**

Des recherches sont en cours sur l'amélioration des propriétés et des applications du PLA. Dû au large spectre potentiel d'applications pour les polymères à base de PLA, et à l'expansion croissante et continue du marché des bioplastiques, de nombreux groupes de recherche et des entreprises se concentrent récemment sur l'amélioration des propriétés de ce polymère afin d'élargir son spectre d'applications. Le développement de copolymères multiblocs s'inscrit ainsi parfaitement dans le développement constant de polymères basés sur le PLA.

Les élastomères thermoplastiques (TPE en anglais) sont des matériaux qui présentent un comportement élastique similaire à celui du caoutchouc vulcanisé.<sup>109</sup> Contrairement aux élastomères thermodurcissables, ils possèdent des réticulations thermoréversibles et peuvent être mis en œuvre. Les TPE sont largement utilisés pour améliorer les propriétés des thermoplastiques rigides, notamment la résistance aux chocs. Les TPE sous forme de copolymères à blocs peuvent en outre s'auto-assembler à l'état solide ou en solution, ce qui permet d'obtenir des nanostructures aux propriétés et aux fonctions potentielles variées.<sup>110</sup>

De plus, le développement de "nanocomposites PLA" est un autre domaine émergent qui repose sur des nanoparticules de tailles, de formes et de matériaux différents utilisés pour ajuster les propriétés du PLA. Les nanoparticules peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés globales du PLA (par exemple, le module et les propriétés de barrière) et la transformation (extrudabilité et propriétés de mélange). Compte tenu du succès des nanoparticules dans les plastiques conventionnels à base de produits pétrochimiques, il ne serait pas surprenant de voir à l'avenir des travaux approfondis sur les nanocomposites de PLA. Les propriétés de mémoire de forme du PLA (la capacité d'un matériau à changer de forme en fonction du stimulus appliqué) constituent un autre domaine intéressant qui nécessite davantage de travail. Le PLA étant un biomatériau implantable, un meilleur contrôle des propriétés de mémoire de forme du PLA est important pour le développement de chirurgies peu invasives.<sup>2</sup> Enfin le développement de nanomatériaux multiblocs permettrait d'atteindre des propriétés encore inégalés pour des matériaux à base de PLA.

## VIII. Conclusion

Lors d'une étude antérieure, notre groupe a synthétisé un copolymère multiblocs à partir d'un système composé de deux amorceurs à base d'aluminium, pour la copolymérisation par navette du *L*-lactide et de l' $\epsilon$ -caprolactone. Toutefois, les résultats préliminaires ont révélé un problème majeur : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des blocs mous était trop élevée, ce qui compromettrait leur utilisation dans des applications courantes.

Pour surmonter cette limitation, l'objectif principal de ce projet de thèse est de développer des amorceurs capables d'augmenter l'insertion de l' $\epsilon$ -CL dans les blocs mous afin d'abaisser la  $T_g$  des blocs mous. De plus, préserver la synergie entre les amorceurs des blocs durs et des blocs mous demeure un prérequis majeur pour la préparation de ces copolymères. En optimisant cette insertion, nous espérons également conférer au polymère des propriétés mécaniques et thermiques adaptées à une plus large gamme d'applications, tout en maintenant les qualités environnementales du PLA, telles que sa compostabilité, sa biocompatibilité et sa dégradabilité *in-vivo*.

Ainsi l'enjeu central de cette étude est la capacité à pouvoir moduler à façon et avec précision les propriétés des copolymères multiblocs en fonction des conditions de polymérisation et des amorceurs utilisés. Cette flexibilité permettra de produire des matériaux sur mesure, dont les propriétés thermiques et mécaniques peuvent être ajustées pour répondre à des besoins spécifiques, améliorant ainsi les performances des copolymères multiblocs par rapport aux polymères à blocs conventionnels.

L'ensemble des résultats obtenus, qui montre les avantages significatifs de ces nouveaux copolymères multiblocs, a été publié dans la revue *Polymer Chemistry*. Ce travail ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de nouveaux matériaux performants et plus respectueux de l'environnement.

## IX. Bibliographie

- (1) Taib, N.-A. A. B.; Rahman, M. R.; Huda, D.; Kuok, K. K.; Hamdan, S.; Bakri, M. K. B.; Julaihi, M. R. M. B.; Khan, A. A Review on Poly Lactic Acid (PLA) as a Biodegradable Polymer. *Polym. Bull.* **2023**, *80* (2), 1179–1213. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04160-y>.
- (2) Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E. Poly(Lactic Acid) Modifications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (3), 338–356. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>.
- (3) Jem, K. J.; Tan, B. The Development and Challenges of Poly (Lactic Acid) and Poly (Glycolic Acid). *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2020**, *3* (2), 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>.
- (4) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- (5) *Infographics Archives • Plastics Europe*. Plastics Europe. <https://plasticseurope.org/resources/infographics/> (accessed 2024-08-22).
- (6) OCDE. *Perspectives mondiales des plastiques: Déterminants économiques, répercussions environnementales et possibilités d'action*; OECD, 2023. <https://doi.org/10.1787/5c7bba57-fr>.
- (7) Nayanathara Thathsarani Pilapitiya, P. G. C.; Ratnayake, A. S. The World of Plastic Waste: A Review. *Clean. Mater.* **2024**, *11*, 100220. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100220>.
- (8) Moshood, T. D.; Nawanir, G.; Mahmud, F.; Mohamad, F.; Ahmad, M. H.; AbdulGhani, A. Sustainability of Biodegradable Plastics: New Problem or Solution to Solve the Global Plastic Pollution? *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **2022**, *5*, 100273. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100273>.
- (9) Schmack, G.; Tändler, B.; Vogel, R.; Beyreuther, R.; Jacobsen, S.; Fritz, H.-G. Biodegradable Fibers of Poly(L-Lactide) Produced by High-Speed Melt Spinning and Spin Drawing. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73* (14), 2785–2797. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990929\)73:14<2785::AID-APP1>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990929)73:14<2785::AID-APP1>3.0.CO;2-L).
- (10) EUBIO\_Admin. *Market*. European Bioplastics e.V. <https://www.european-bioplastics.org/market/> (accessed 2024-09-12).

- (11) *What is the Kyoto Protocol? | UNFCCC*. [https://unfccc.int/kyoto\\_protocol](https://unfccc.int/kyoto_protocol) (accessed 2024-08-22).
- (12) Martin. *As Kyoto Protocol turns 10, UN says “first critical step” must trigger new 2015 emissions-curbing deal*. United Nations Sustainable Development. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/blog/2015/02/kyoto-protocol-turns-10-un-says-first-critical-step-must-trigger-new-2015-emissions-curbing-deal/> (accessed 2024-08-22).
- (13) *The Paris Agreement | UNFCCC*. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement> (accessed 2024-08-22).
- (14) Kuzuhara, Y. Biomass Nippon Strategy—Why “Biomass Nippon” Now? *Biomass Bioenergy* **2005**, 29 (5), 331–335. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.06.014>.
- (15) Gupta, B.; Revagade, N.; Hilborn, J. Poly(Lactic Acid) Fiber: An Overview. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32 (4), 455–482. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005>.
- (16) Yu, J.; Xu, S.; Liu, B.; Wang, H.; Qiao, F.; Ren, X.; Wei, Q. PLA Bioplastic Production: From Monomer to the Polymer. *Eur. Polym. J.* **2023**, 193, 112076. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112076>.
- (17) Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, 4 (9), 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>.
- (18) Hu, Y.; Daoud, W.; Cheuk, K.; Lin, C. Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid). *Materials* **2016**, 9 (3), 133. <https://doi.org/10.3390/ma9030133>.
- (19) Raquez, J.-M.; Ramy-Ratiarison, R.; Murariu, M.; Dubois, P. Reactive Extrusion of PLA-Based Materials: From Synthesis to Reactive Melt-Blending. In *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*; RSC Polymer Chemistry Series; 2015.
- (20) Koenig, M. F.; Huang, S. J. Biodegradable Blends and Composites of Polycaprolactone and Starch Derivatives. *Polymer* **1995**, 36 (9), 1877–1882. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90934-T](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90934-T).
- (21) Murariu, M.; Dubois, P. PLA Composites: From Production to Properties. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, 107, 17–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>.

- (22) Augé, M.-O.; Roncucci, D.; Bourbigot, S.; Bonnet, F.; Gaan, S.; Fontaine, G. Recent Advances on Reactive Extrusion of Poly(Lactic Acid). *Eur. Polym. J.* **2023**, *184*, 111727. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111727>.
- (23) Dorgan, J. R.; Lehermeier, H. J.; Palade, L.-I.; Cicero, J. Polylactides: Properties and Prospects of an Environmentally Benign Plastic from Renewable Resources. *Macromol. Symp.* **2001**, *175* (1), 55–66. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200110\)175:1<55::AID-MASY55>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200110)175:1<55::AID-MASY55>3.0.CO;2-K).
- (24) Chowdhury, S. N.; Nag, S.; Tripathi, K. M. Recent Advances in Bio-Polymers for Innovative Food Packaging. In *Biopolymers: structure, Performance, Application*; 2017; pp 6590173–6590194.
- (25) Farah, S.; Anderson, D. G.; Langer, R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications — A Comprehensive Review. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 367–392. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
- (26) Vink, E. T. H.; Rábago, K. R.; Glassner, D. A.; Gruber, P. R. Applications of Life Cycle Assessment to NatureWorks™ Polylactide (PLA) Production. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (3), 403–419. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00372-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00372-5).
- (27) Tümer, E. H.; Erbil, H. Y. Extrusion-Based 3D Printing Applications of PLA Composites: A Review. *Coatings* **2021**, *11* (4), 390. <https://doi.org/10.3390/coatings11040390>.
- (28) Athanasiou, K. Sterilization, Toxicity, Biocompatibility and Clinical Applications of Poly(lactic Acid)/ Poly(glycolic Acid) Copolymers. *Biomaterials* **1996**, *17* (2), 93–102. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)85754-1](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)85754-1).
- (29) Singhvi, M. S.; Zinjarde, S. S.; Gokhale, D. V. Polylactic Acid: Synthesis and Biomedical Applications. *J. Appl. Microbiol.* **2019**, *127* (6), 1612–1626. <https://doi.org/10.1111/jam.14290>.
- (30) Narancic, T.; Verstichel, S.; Reddy Chaganti, S.; Morales-Gamez, L.; Kenny, S. T.; De Wilde, B.; Babu Padamati, R.; O'Connor, K. E. Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (18), 10441–10452. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02963>.

- (31) Naser, A. Z.; Deiab, I.; Darras, B. M. Poly(Lactic Acid) (PLA) and Polyhydroxyalkanoates (PHAs), Green Alternatives to Petroleum-Based Plastics: A Review. *RSC Adv.* **2021**, *11* (28), 17151–17196. <https://doi.org/10.1039/D1RA02390J>.
- (32) Ali, W.; Ali, H.; Gillani, S.; Zinck, P.; Souissi, S. Polylactic Acid Synthesis, Biodegradability, Conversion to Microplastics and Toxicity: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2023**, *21* (3), 1761–1786. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01564-8>.
- (33) Malek, N. S. A.; Faizuwan, M.; Khusaimi, Z.; Bonnia, N. N.; Rusop, M.; Asli, N. A. Preparation and Characterization of Biodegradable Polylactic Acid (PLA) Film for Food Packaging Application: A Review. *J. Phys. Conf. Ser.* **2021**, *1892* (1), 012037. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1892/1/012037>.
- (34) Yang, Y.; Zhang, M.; Ju, Z.; Tam, P. Y.; Hua, T.; Younas, M. W.; Kamrul, H.; Hu, H. Poly(Lactic Acid) Fibers, Yarns and Fabrics: Manufacturing, Properties and Applications. *Text. Res. J.* **2021**, *91* (13–14), 1641–1669. <https://doi.org/10.1177/0040517520984101>.
- (35) Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(Lactic Acid)—Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 333–366. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>.
- (36) Atnurkar, V.; Schuster, J.; Shaik, Y. P. Increased Elongation at Breaking Point with Improved Mechanical Characteristics in PLA. *Open J. Compos. Mater.*
- (37) Bax, B.; Müssig, J. Impact and Tensile Properties of PLA/Cordenka and PLA/Flax Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68* (7–8), 1601–1607. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.01.004>.
- (38) Fontaine, G.; Bourbigot, S. Intumescent Polylactide: A Nonflammable Material. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113* (6), 3860–3865. <https://doi.org/10.1002/app.30379>.
- (39) Elsayy, M. A.; Kim, K.-H.; Park, J.-W.; Deep, A. Hydrolytic Degradation of Polylactic Acid (PLA) and Its Composites. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *79*, 1346–1352. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>.
- (40) Bergsma, J. E.; de Bruijn, W. C.; Rozema, F. R.; Bos, R. R. M.; Boering, G. Late Degradation Tissue Response to Poly(L-Lactide) Bone Plates and Screws. **1995**, *16* (1), 25–31.

- (41) Nagarajan, V.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) Based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (6), 2899–2916. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00321>.
- (42) Phomphrai, K.; Chumsaeng, P.; Sangtrirutnugul, P.; Kongsaree, P.; Pohmakotr, M. Reverse Orders of Reactivities in the Polymerization of Cyclic Esters Using  $N_2O_2$  Aluminium Alkoxide Complexes. *Dalton Trans* **2010**, *39* (7), 1865–1871. <https://doi.org/10.1039/B919340E>.
- (43) Chumsaeng, P.; Haesuwannakij, S.; Virachotikul, A.; Phomphrai, K. Random Copolymerization of L -lactide and E-caprolactone by Aluminum Alkoxide Complexes Supported by  $N_2O_2$  Bis(Phenolate)-amine Ligands. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2019**, *57* (15), 1635–1644. <https://doi.org/10.1002/pola.29425>.
- (44) Hao, J.; Keller, T.; Cai, K.; Klemm, E.; Bossert, J.; Jandt, K. D. The Effect of D,L-Lactidyl/e-Caproyl Weight Ratio and Chemical Microstructure on Surface Properties of Biodegradable Poly (D,L-Lactide)-Co-Poly (e-Caprolactone) Random Copolymers. *A. Advanced Engineering Materials*. 2008, pp B23–B32.
- (45) Fernández, J.; Etxeberria, A.; Ugartemendia, J. M.; Petisco, S.; Sarasua, J.-R. Effects of Chain Microstructures on Mechanical Behavior and Aging of a Poly(L-Lactide-Co-  $\epsilon$  -Caprolactone) Biomedical Thermoplastic-Elastomer. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2012**, *12*, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.03.008>.
- (46) Cohn, D.; Hotovely Salomon, A. Designing Biodegradable Multiblock PCL/PLA Thermoplastic Elastomers. *Biomaterials* **2005**, *26* (15), 2297–2305. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.07.052>.
- (47) Van Natta, F.; Hill, J.; Carothers, W. Studies of Polymerization and Ring Formation. XXIII.1 e-Caprolactone and Its Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56* (2), 455–457.
- (48) Fernández, J.; Larrañaga, A.; Etxeberria, A.; Wang, W.; Sarasua, J.-R. A New Generation of Poly(Lactide/e-Caprolactone) Polymeric Biomaterials for Application in the Medical Field. **2014**, *102* (10), 3573–3584. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35036>.
- (49) Sangroniz, A.; Sangroniz, L.; Hamzehlou, S.; Río, J. D.; Santamaria, A.; Sarasua, J. R.; Iriarte, M.; Leiza, J. R.; Etxeberria, A. Lactide-Caprolactone Copolymers with Tuneable Barrier

Properties for Packaging Applications. *Polymer* **2020**, 202, 122681. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122681>.

(50) Simões, C. L.; Viana, J. C.; Cunha, A. M. Mechanical Properties of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) and Poly(Lactic Acid) Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 345–352.

(51) Deokar, M. D.; Idage, S. B.; Idage, B. B.; Sivaram, S. Synthesis and Characterization of Well-defined Random and Block Copolymers of  $\epsilon$ -caprolactone with L -lactide as an Additive for Toughening Polylactide: Influence of the Molecular Architecture. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133 (14), app.43267. <https://doi.org/10.1002/app.43267>.

(52) MacDonald, J. P.; Shaver, M. P. Aluminum Salen and Salan Polymerization Catalysts: From Monomer Scope to Macrostructure Control. In *ACS Symposium Series*; Cheng, H. N., Gross, R. A., Smith, P. B., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2015; Vol. 1192, pp 147–167. <https://doi.org/10.1021/bk-2015-1192.ch010>.

(53) Nomura, N.; Akita, A.; Ishii, R.; Mizuno, M. Random Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone with Lactide Using a Homosalen–Al Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (6), 1750–1751. <https://doi.org/10.1021/ja9089395>.

(54) Mezzasalma, L.; De Winter, J.; Taton, D.; Coulembier, O. Benzoic Acid-Organocatalyzed Ring-Opening (Co)Polymerization (ORO(c)P) of L -Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone under Solvent-Free Conditions: From Simplicity to Recyclability. *Green Chem.* **2018**, 20 (23), 5385–5396. <https://doi.org/10.1039/C8GC03096K>.

(55) Düşkünkörür, H. Ö.; Bégué, A.; Pollet, E.; Phalip, V.; Güvenilir, Y.; Avérous, L. Enzymatic Ring-Opening (Co)Polymerization of Lactide Stereoisomers Catalyzed by Lipases. Toward the in Situ Synthesis of Organic/Inorganic Nanohybrids. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2015**, 115, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2015.01.011>.

(56) Williams, C. K. Synthesis of Functionalized Biodegradable Polyesters. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36 (10), 1573. <https://doi.org/10.1039/b614342n>.

(57) Mezzasalma, L.; De Winter, J.; Taton, D.; Coulembier, O. Extending the Scope of Benign and Thermally Stable Organocatalysts: Application of Dibenzoylmethane for the Bulk Copolymerization of L -Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2018**, 56 (5), 475–479. <https://doi.org/10.1002/pola.28921>.

- (58) Ajellal, N.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, C.; Guillaume, S. M.; Helou, M.; Poirier, V.; Sarazin, Y.; Trifonov, A. Metal-Catalyzed Immortal Ring-Opening Polymerization of Lactones, Lactides and Cyclic Carbonates. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (36), 8354. <https://doi.org/10.1039/c0dt90044c>.
- (59) Pelletier, J.; Mortreux, A.; Olonde, X.; Bujadoux, K. Synthesis of New Dialkylmagnesium Compounds by Living Transfer Ethylene Oligo- and Polymerization with Lanthanocene Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35 (16), 1854–1856. <https://doi.org/10.1002/anie.199618541>.
- (60) Britovsek, G. J. P.; Cohen, S. A.; Gibson, V. C.; Van Meurs, M. Iron Catalyzed Polyethylene Chain Growth on Zinc: A Study of the Factors Delineating Chain Transfer *versus* Catalyzed Chain Growth in Zinc and Related Metal Alkyl Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (34), 10701–10712. <https://doi.org/10.1021/ja0485560>.
- (61) Kretschmer, W. P.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Schmalz, T.; Qayyum, S.; Kempe, R. Reversible Chain Transfer between Organoyttrium Cations and Aluminum: Synthesis of Aluminum-Terminated Polyethylene with Extremely Narrow Molecular-Weight Distribution. *Chem. – Eur. J.* **2006**, 12 (35), 8969–8978. <https://doi.org/10.1002/chem.200600660>.
- (62) Mundil, R.; Bravo, C.; Merle, N.; Zinck, P. Coordinative Chain Transfer and Chain Shuttling Polymerization. *Chem. Rev.* **2024**, 124 (1), 210–244. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00440>.
- (63) Valente, A.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Zinck, P. Coordinative Chain Transfer Polymerization. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (5), 3836–3857. <https://doi.org/10.1021/cr300289z>.
- (64) Darensbourg, D. J.; Karroonnirun, O. Ring-Opening Polymerization of L-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone Utilizing Biocompatible Zinc Catalysts. Random Copolymerization of L-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone. *Macromolecules* **2010**, 43 (21), 8880–8886.
- (65) Kricheldorf, H. R.; Weidner, S. M. ROP of L-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone Catalyzed by Tin(II) and Tin(IV) Acetates—Switching from COOH Terminated Linear Chains to Cycles. *J. Polym. Sci.* **2021**, 59 (5), 439–450.
- (66) Dakshinamoorthy, D.; Peruch, F. Block and Random Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, L-, and Rac-Lactide Using Titanium Complex Derived from Aminodiol Ligand.

*J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50* (11), 2161–2171. <https://doi.org/10.1002/pola.25983>.

(67) Bonnet, F.; Cowley, A. R.; Mountford, P. Lanthanide Borohydride Complexes Supported by Diaminobis(Phenoxide) Ligands for the Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and L- and *rAc*-Lactide. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (24), 9046–9055. <https://doi.org/10.1021/ic051316g>.

(68) Slattery, R. M.; Stahl, A. E.; Brereton, K. R.; Rheingold, A. L.; Green, D. B.; Fritsch, J. M. Ring Opening Polymerization and Copolymerization of L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone by Bis-ligated Magnesium Complexes. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2019**, *57* (1), 48–59. <https://doi.org/10.1002/pola.29280>.

(69) Stirling, E.; Champouret, Y.; Visseaux, M. Catalytic Metal-Based Systems for Controlled Statistical Copolymerisation of Lactide with a Lactone. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (19), 2517–2531. <https://doi.org/10.1039/C8PY00310F>.

(70) Piao, L.; Sun, J.; Zhong, Z.; Liang, Q.; Chen, X.; Kim, J.-H.; Jing, X. Synthesis and Characterization of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)– Poly(L-Lactide) Diblock Copolymers with an Organic Amino Calcium Catalyst. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (3), 2654–2660.

(71) Miola-Delaite, C.; Hamaide, T.; Spitz, R. Anionic Coordinated Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone with Aluminium, Zirconium and Some Rare Earths Alkoxides as Initiators in the Presence of Alcohols. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200* (7), 1771–1778. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990701\)200:7<1771::AID-MACP1771>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990701)200:7<1771::AID-MACP1771>3.0.CO;2-V).

(72) Ashkenazi, D. How Aluminum Changed the World: A Metallurgical Revolution through Technological and Cultural Perspectives. *Technol. Forecast. Soc. Change* **2019**, *143*, 101–113. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2019.03.011>.

(73) Spassky, N.; Wisniewski, M.; Pluta, C.; Le Borgne, A. Highly Stereoelective Polymerization of *Rac*-(D, L)-lactide with a Chiral Schiff's Base/Aluminium Alkoxide Initiator. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197* (9), 2627–2637. <https://doi.org/10.1002/macp.1996.021970902>.

(74) Gesslbauer, S.; Hutchinson, G.; White, A. J. P.; Burés, J.; Romain, C. Chirality-Induced Catalyst Aggregation: Insights into Catalyst Speciation and Activity Using Chiral Aluminum

Catalysts in Cyclic Ester Ring-Opening Polymerization. *ACS Catal.* **2021**, *11* (7), 4084–4093. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05245>.

(75) Cross, E. D.; Tennekone, G. K.; Decken, A.; Shaver, M. P. Aluminum Amine-(*Bis*)Phenolate Complexes for Ring-Opening Polymerization of *Rac* -Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone. *Green Mater.* **2013**, *1* (2), 79–86. <https://doi.org/10.1680/gmat.12.00006>.

(76) Kan, C.; Ma, H. Copolymerization of L -Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone Catalyzed by Mono- and Dinuclear Salen Aluminum Complexes Bearing Bulky 6,6'-Dimethylbiphenyl-Bridge: Random and Tapered Copolymer. *RSC Adv.* **2016**, *6* (53), 47402–47409. <https://doi.org/10.1039/C6RA07374C>.

(77) Pang, X.; Zhuang, X.; Tang, Z.; Chen, X. Polylactic Acid (PLA): Research, Development and Industrialization. *Biotechnol. J.* **2010**, *5* (11), 1125–1136. <https://doi.org/10.1002/biot.201000135>.

(78) Florczak, M.; Duda, A. Effect of the Configuration of the Active Center on Comonomer Reactivities: The Case of  $\epsilon$ -Caprolactone/L,L -Lactide Copolymerization. *Angew. Chem.* **2008**, *120* (47), 9228–9231. <https://doi.org/10.1002/ange.200803540>.

(79) Pilone, A.; De Maio, N.; Press, K.; Venditto, V.; Pappalardo, D.; Mazzeo, M.; Pellecchia, C.; Kol, M.; Lamberti, M. Ring-Opening Homo- and Co-Polymerization of Lactides and  $\epsilon$ -Caprolactone by Salalen Aluminum Complexes. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (5), 2157–2165. <https://doi.org/10.1039/C4DT02616K>.

(80) Li, L.; Liu, B.; Liu, D.; Wu, C.; Li, S.; Liu, B.; Cui, D. Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and L-Lactide Catalyzed by Multinuclear Aluminum Complexes: An Immortal Approach. *Organometallics* **2014**, *33*, 6474.

(81) Koo, C. M.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. Structure and Properties of Semicrystalline–Rubbery Multiblock Copolymers. *Macromolecules* **2006**, *39* (2), 667–677. <https://doi.org/10.1021/ma051098a>.

(82) Tang, Z.; Gibson, V. C. *Rac*-Lactide Polymerization Using Aluminum Complexes Bearing Tetradentate Phenoxy-Amine Ligands. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43* (1), 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.09.023>.

- (83) Chen, H.-Y.; Lee, Y.-H.; Chiang, M. Y.; Lu, W.-Y.; Tseng, H.-C.; Tsai, H.-Y.; Chen, Y.-H.; Lai, Y.-C.; Chen, H.-Y. Coordinating Effect in Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Using Aluminum Complexes Bearing Bisphenolate as Catalysts. *RSC Adv.* **2015**, 5 (100), 82018–82026. <https://doi.org/10.1039/C5RA10753A>.
- (84) Meimoun, J.; Sutapin, C.; Stoclet, G.; Favrelle, A.; Roussel, P.; Bria, M.; Chirachanchai, S.; Bonnet, F.; Zinck, P. Lactide Lactone Chain Shuttling Copolymerization Mediated by an Aminobisphenolate Supported Aluminum Complex and  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ : Access to New Poly lactide Based Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143 (50), 21206–21210. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c09744>.
- (85) Chandanabodhi, D.; Nanok, T. A DFT Study of the Ring-Opening Polymerization Mechanism of L-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone Using Aluminium Salen-Type Initiators: Towards an Understanding of Their Reactivities in Homo- and Copolymerization. *Mol. Catal.* **2017**, 436, 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.04.005>.
- (86) Wongnongwa, Y.; Haesuwannakij, S.; Udomsasporn, K.; Chumsaeng, P.; Watcharapasorn, A.; Phomphrai, K.; Jungstittiwong, S. A Mechanistic Study on Homo- and Copolymerization of L-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone Catalyzed by an Aluminum Complex Bearing a Bis(Phenoxy)Amine Ligand: A DFT Study. *Polymer* **2023**, 281, 126065. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126065>.
- (87) Dubois, Ph.; Jérôme, R.; Teyssie, Ph. Aluminium Alkoxides : A Family of Versatile Initiators for the Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides. *Macromol. Symp Macromol. Chem* **1991**, No. 42/43, 103/116.
- (88) Reinhardt, H.-J.; Himmen, H.-R.; Kaltenecker, J. Inerting in the Chemical Industry., 2015.
- (89) Asano, S.; Aida, T.; Inoue, S. ‘Immortal’ Polymerization. Polymerization of Epoxide Catalysed by an Aluminium Porphyrin–Alcohol System. *J Chem Soc Chem Commun* **1985**, No. 17, 1148–1149. <https://doi.org/10.1039/C39850001148>.
- (90) Endo, M.; Aida, T.; Inoue, S. Immortal Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Initiated by Aluminum Porphyrin in the Presence of Alcohol. *Macromolecules* **1987**, 20 (12), 2982–2988. <https://doi.org/10.1021/ma00178a005>.

- (91) Zinck, P. Tuning Polyolefins and Polydienes Microstructure and Architecture via Coordinative Chain Transfer Polymerization. *Polym. Int.* **2012**, *61* (1), 2–5. <https://doi.org/10.1002/pi.3175>.
- (92) Akatsuka, M.; Aida, T.; Inoue, S. Alcohol/Methylaluminum Diphenolate Systems as Novel, Versatile Initiators for Synthesis of Narrow Molecular Weight Distribution Polyester and Polycarbonate. *Macromolecules* **1995**, *28* (4), 1320–1322. <https://doi.org/10.1021/ma00108a075>.
- (93) Inoue, S. Immortal Polymerization: The Outset, Development, and Application. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38* (16), 2861–2871. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000815\)38:16<2861::AID-POLA20>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000815)38:16<2861::AID-POLA20>3.0.CO;2-1).
- (94) Cross, E. D.; Allan, L. E. N.; Decken, A.; Shaver, M. P. Aluminum Salen and Salan Complexes in the Ring-opening Polymerization of Cyclic Esters: Controlled Immortal and Copolymerization of *Rac*- $\beta$ -butyrolactone and *Rac*-lactide. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51* (5), 1137–1146. <https://doi.org/10.1002/pola.26476>.
- (95) 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>.
- (96) Pan, L.; Zhang, K.; Nishiura, M.; Hou, Z. Chain-Shuttling Polymerization at Two Different Scandium Sites: Regio- and Stereospecific “One-Pot” Block Copolymerization of Styrene, Isoprene, and Butadiene\*\*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (123), 12218–12221. <https://doi.org/10.1002/anie.201104011>.
- (97) Valente, A.; Stoclet, G.; Bonnet, F.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Zinck, P. Isoprene–Styrene Chain Shuttling Copolymerization Mediated by a Lanthanide Half-Sandwich Complex and a Lanthanidocene: Straightforward Access to a New Type of Thermoplastic Elastomers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (18), 4638–4641. <https://doi.org/10.1002/anie.201311057>.
- (98) Xiao, A.; Wang, L.; Liu, Q.; Yu, H.; Wang, J.; Huo, J.; Tan, Q.; Ding, J.; Ding, W.; Amin, A. M. A Novel Linear–Hyperbranched Multiblock Polyethylene Produced from Ethylene Monomer Alone via Chain Walking and Chain Shuttling Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 1834–1837. <https://doi.org/10.1021/ma802352t>.

- (99) Ahmadi, M.; Rashedi, R.; Ahmadjo, S.; Karimi, M.; Zahmaty, M.; Mortazavi, S. M. M. New Olefin Block Copolymers of Ethylene/1-Hexene Synthesized by Iron and Zirconocene Catalysts in the Presence of ZnEt<sub>2</sub>: Insights from Thermal Properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *131* (3), 2523–2533. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6824-0>.
- (100) Xu, Q.; Gao, R.; Liu, D. Studies on Chain Shuttling Polymerization Reaction of Nonbridged Half-Titanocene and Bis(Phenoxy-Imine) Zr Binary Catalyst System. *R. Soc. Open Sci.* **2019**, *6* (4), 182007. <https://doi.org/10.1098/rsos.182007>.
- (101) Tritto, I.; Boggioni, L.; Scalcione, G.; Sidari, D.; Galotto, N. G. Novel Norbornene Copolymers with Transition Metal Catalysts. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *798*, 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.05.021>.
- (102) Alfano, F.; Boone, H. W.; Busico, V.; Cipullo, R.; Stevens, J. C. Polypropylene “Chain Shuttling” at Enantiomorphous and Enantiopure Catalytic Species: Direct and Quantitative Evidence from Polymer Microstructure. *Macromolecules* **2007**, *40* (22), 7736–7738. <https://doi.org/10.1021/ma7020024>.
- (103) Descour, C.; Macko, T.; Cavallo, D.; Parkinson, M.; Hubner, G.; Spoelstra, A.; Villani, M.; Duchateau, R. Synthesis and Characterization of iPP-sPP Stereoblock Produced by a Binary Metallocene System. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2014**, *52* (10), 1422–1434. <https://doi.org/10.1002/pola.27127>.
- (104) Yin, X.; Gao, H.; Yang, F.; Pan, L.; Wang, B.; Ma, Z.; Li, Y.-S. Stereoblock Polypropylenes Prepared by Efficient Chain Shuttling Polymerization of Propylene with Binary Zirconium Catalysts and iBu<sub>3</sub>Al. *Chin. J. Polym. Sci.* **2020**, *38* (11), 1192–1201. <https://doi.org/10.1007/s10118-020-2446-2>.
- (105) Liu, B.; Cui, D. Regioselective Chain Shuttling Polymerization of Isoprene: An Approach To Access New Materials from Single Monomer. *Macromolecules* **2016**, *49* (17), 6226–6231. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00904>.
- (106) Childers, M. I.; Vitek, A. K.; Morris, L. S.; Widger, P. C. B.; Ahmed, S. M.; Zimmerman, P. M.; Coates, G. W. Isospecific, Chain Shuttling Polymerization of Propylene Oxide Using a Bimetallic Chromium Catalyst: A New Route to Semicrystalline Polyols. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (32), 11048–11054. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00194>.

- (107) Lee, I.; Panthani, T. R.; Bates, F. S. Sustainable Poly(Lactide-*b*-Butadiene) Multiblock Copolymers with Enhanced Mechanical Properties. *Macromolecules* **2013**, *46* (18), 7387–7398. <https://doi.org/10.1021/ma401508b>.
- (108) Hermel, T. J.; Hahn, S. F.; Chaffin, K. A.; Gerberich, W. W.; Bates, F. S. Role of Molecular Architecture in Mechanical Failure of Glassy/Semicrystalline Block Copolymers: CEC vs CECEC Lamellae. *Macromolecules* **2003**, *36* (7), 2190–2193. <https://doi.org/10.1021/ma021754w>.
- (109) Drobny, J. G. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*; Elsevier, 2014.
- (110) Schacher, F. H.; Rupa, P. A.; Manners, I. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (32), 7898–7921. <https://doi.org/10.1002/anie.201200310>.



## **Chapitre II :**

### **Synthèse des ligands amino(*bis*)phénols**

## Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Chapitre II : Synthèse des ligands amino(bis)phénols.....</b>   | <b>63</b> |
| I. Etat de l'art .....   | 65        |
| 1. Objectif du projet : augmenter l'encombrement stérique des ligands afin de favoriser l'insertion de la $\varepsilon$ -CL .....    | 67        |
| 2. Réaction de condensation de type Mannich avec modification des groupements R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> ..... | 68        |
| 3. Plan du chapitre.....   | 73        |
| II. Synthèse des réactifs de départ .....  | 73        |
| 1. Synthèse de l'amine di-benzylée (3).....  | 74        |
| 2. Synthèse de dérivés phénoliques silylés .....   | 76        |
| III. Synthèse des ligands amino( <i>bis</i> )phénolates.....   | 77        |
| 1. Synthèse en deux étapes, et formation de l'intermédiaire benzoxazine .....  | 78        |
| 2. Amélioration des conditions de synthèse.....  | 81        |
| IV. Synthèse des ligands diamino( <i>bis</i> )phénol en une étape.....   | 84        |
| V. Procédés de purification.....   | 88        |
| VI. Conclusion et perspectives .....   | 89        |
| VII. Bibliographie :.....  | 91        |
| VIII. Partie expérimentale :.....  | 97        |
| 1. Produits. ....  | 98        |
| 2. Caractérisation. ....   | 98        |
| 3. Protocoles expérimentaux .....  | 99        |

## I. Etat de l'art

Dans la chimie de coordination, une large variété de ligands est utilisée pour contrôler l'environnement du métal. En particulier, les propriétés électroniques et stériques des ligands sont modifiées afin de moduler la réactivité des espèces métalliques. Par exemple, certains ligands multidentés tels que les salens, les salans et les amino(bis)phénols, sont utilisés en vue d'obtenir des complexes robustes et stables (Figure 2.1).<sup>1</sup> Des modifications de ces ligands sont développés dans la littérature en remplaçant les atomes d'azote par des atomes de soufre<sup>2</sup> ou de phosphore<sup>3</sup> selon leurs applications. Dans le cas de ce projet, notre choix s'est particulièrement porté sur les ligands amino(bis)phénolates (Figure 2.1).

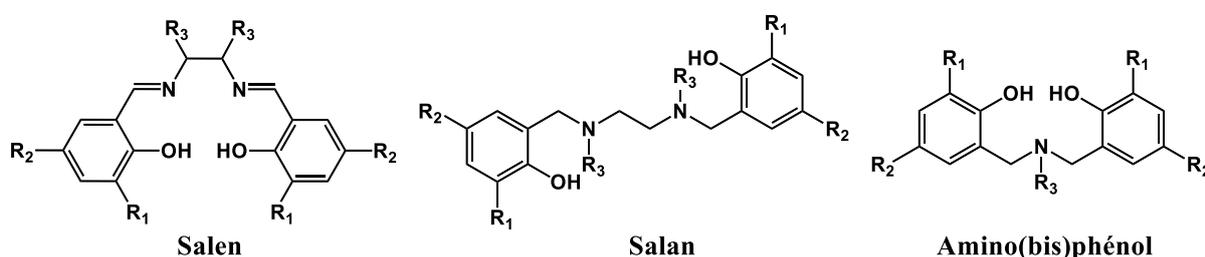


Figure 2.1 : Structures générales des différents ligands utilisés en complexation.

Ces trois catégories de ligands possèdent une structure caractéristique comprenant des noyaux aromatiques de type phénol reliés par des ponts azotés, formant ainsi des cavités multi-dimensionnelles autour du centre métallique. Ils présentent un grand intérêt puisque leurs propriétés électroniques et stériques peuvent être finement ajustées en modifiant les substituants sur la partie aromatique des phénols  $R_1$  et  $R_2$  et en variant la nature et la position des groupements  $R_3$  sur les fonctions amines (Figure 2.1). Une grande diversification de ce type de ligands a été effectuée en vue d'une complexation avec différents métaux de transition comme le magnésium,<sup>4</sup> le calcium,<sup>5</sup> les terres-rares,<sup>6</sup> le zinc,<sup>7</sup> l'aluminium,<sup>8</sup> le cuivre,<sup>9</sup> le fer<sup>10</sup> et le titane.<sup>11</sup> Ces complexes se sont montrés d'excellents catalyseurs pour la polymérisation par ouverture de cycle (POC) des esters cycliques comme le *L*-lactide (*L*-LA) et la  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL).<sup>12</sup> Par ailleurs, ils sont particulièrement utilisés en chimie de coordination<sup>13,14</sup>, en catalyse<sup>15</sup>, pour l'étude de l'activité de certaines enzymes<sup>16</sup> ainsi qu'en chimie supramoléculaire.<sup>17</sup>

La plupart des exemples concernant les ligands amino(bis)phénolates sont liés à la catalyse centrée sur le métal. Quatre atomes donneurs (2N et 2O) des ligands du complexe de type

atrane entourent le centre métallique formant ainsi une structure en coupe et laissant 1 à 3 sites de coordination pour les substrats selon le métal utilisé.

En effet, les substituants sur le phénol ainsi que la chaîne latérale sont facilement modifiables (Figure 2.2), rendant possible l'ajustement des propriétés électroniques et stériques du ligand. Ainsi, le ligand peut influencer sur les propriétés de l'initiateur en polymérisation. Par exemple, les substituants  $R_1$  en *ortho* du groupement hydroxyle, situés à proximité du métal, jouent un rôle important dans le contrôle de la nucléarité des espèces insaturées coordonnées. De même, les substituants en *para* affectent les propriétés électroniques et la solubilité des complexes.<sup>1</sup> De plus, les groupements présents sur l'amine permettent d'ajuster à la fois la densité électronique, mais également l'encombrement stérique autour du métal afin de permettre une stabilisation du métal lors des réactions sur le centre actif lors de la polymérisation.<sup>18</sup>

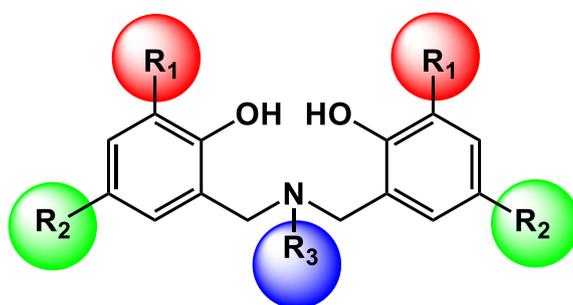


Figure 2.2 : Représentation générale de la structure des ligands

La nature du groupement  $R_3$  présent sur l'amine influe également sur la géométrie du complexe. En effet, lorsque le groupement  $R_3$  se termine par une amine tertiaire, la chaîne latérale est dite « donneuse », le complexe a une géométrie tridimensionnelle bipyramidale trigonale de type atrane avec l'aluminium, avec une conformation « en coupe ». Il peut aussi adopter une géométrie plane dans le cas d'une chaîne pendante alkyle, ce qui influencera la POC principalement par la gêne stérique, en restreignant les voies d'accès des différents monomères lors de leur insertion sur l'aluminium (Figure 2.3). Cette partie sera particulièrement développée dans le Chapitre III : Synthèse de complexes amino(bis)phénolates d'aluminium.

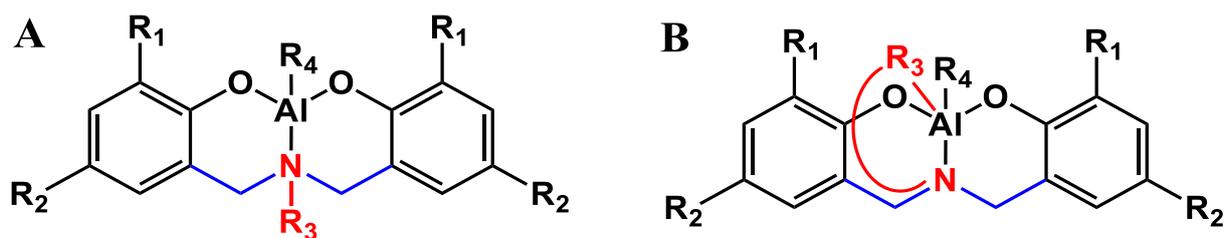


Figure 2.3 : Géométrie des complexes : géométrie plane (A), géométrie en « coupe » (B)

### 1. Objectif du projet : augmenter l'encombrement stérique des ligands afin de favoriser l'insertion de la $\epsilon$ -CL

Les ligands amino(*bis*)phénolates ont été sélectionnés pour la formation des complexes étudiés. Ces ligands sont largement documentés dans la littérature. Les études préliminaires et les preuves de concept ont démontré que ces ligands sont appropriés pour la préparation de catalyseurs favorisant l'insertion de l' $\epsilon$ -CL par rapport au lactide car ils permettent de modifier finement les propriétés du catalyseur.<sup>12,19,20</sup> Leur structure offre une plateforme idéale pour la formation de divers complexes métalliques, possédant ainsi différentes propriétés.

Ainsi, la synthèse de ces ligands vise à atteindre plusieurs objectifs principaux. L'intégration d'une chaîne latérale avec une structure donneuse dans la structure du ligand permet d'augmenter la gêne stérique autour de l'atome d'aluminium. Cela réduit l'insertion du L-LA et favorise statistiquement l'insertion de l' $\epsilon$ -CL, influençant ainsi la structure du copolymère obtenu. En modifiant les amines associées aux ligands, il est possible de créer une variété de ligands ayant des niveaux d'encombrement stérique et de stabilisation électronique différents. Cela permet d'explorer les effets de ces variations sur la polymérisation et de comparer les résultats. Le choix des amines et leur capacité à coordonner l'aluminium dirige la réaction de polymérisation, favorisant l'insertion de l' $\epsilon$ -CL par rapport au lactide. L'introduction de divers substituants, tels que des groupes éthyles, benzyles ou une pyridine, aide à la modulation de la géométrie et la densité électronique du complexe (Figure 2.4), influençant ainsi les mécanismes d'insertion et de propagation des monomères. Donc, cette synthèse a pour but de concevoir des ligands stériquement encombrants et électroniquement modifiables, afin de mieux contrôler la polymérisation du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL lorsqu'ils sont coordonnés à un atome d'aluminium.

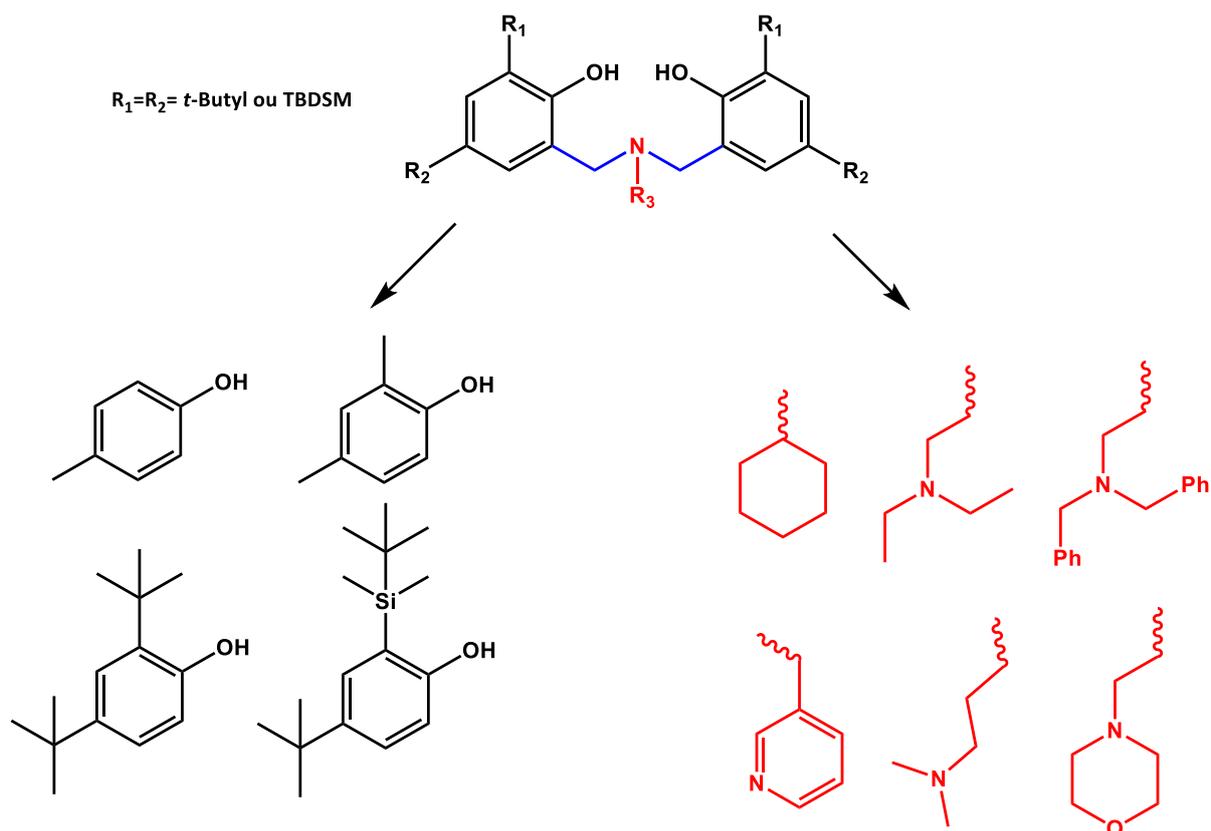
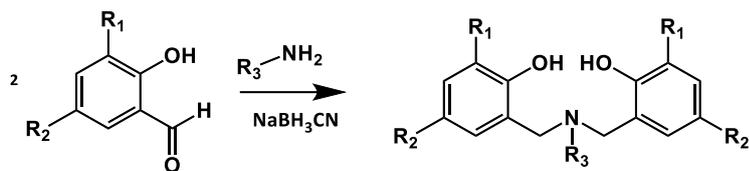


Figure 2.4 : Structures des ligands envisagés

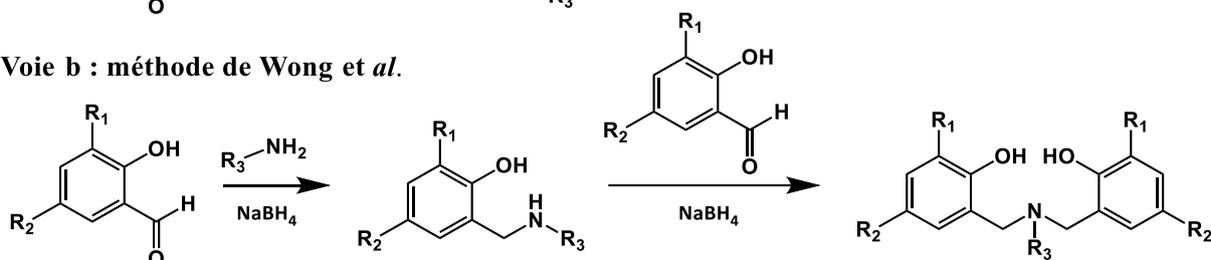
## 2. Réaction de condensation de type Mannich avec modification des groupements $R_1$ , $R_2$ , $R_3$

Les premiers amino(*bis*)phénols tripodaux tétradentés utilisés dans les études de complexation (Schéma 2.1, voie a) ont été développés par Hinshaw et al. en 1989.<sup>21</sup> Ces ligands ont été synthétisés par amination réductrice du salicylaldéhyde en utilisant du cyanoborohydrure de sodium comme agent réducteur. Cette méthode a été améliorée ultérieurement par Wong et al.<sup>22</sup> lorsqu'ils ont remplacé le réducteur par un borohydrure de sodium (Schéma 2.1, voie b). La troisième méthode a été publiée par Zurita et al. en 1997,<sup>23</sup> qui ont synthétisé en plusieurs étapes plusieurs ligands possédant une chaîne latérale pyridyle (Schéma 2.1, voie c). Dans cette approche, l'introduction d'un brome sur un *o*-méthylphénol acétylé est suivie d'une substitution nucléophile par une amine primaire. La déprotection a donné le produit final d' amino(*bis*)phénol.

**Voie a : méthode de Hinshaw et al.**



**Voie b : méthode de Wong et al.**



**Voie c : méthode de Zurita et al.**

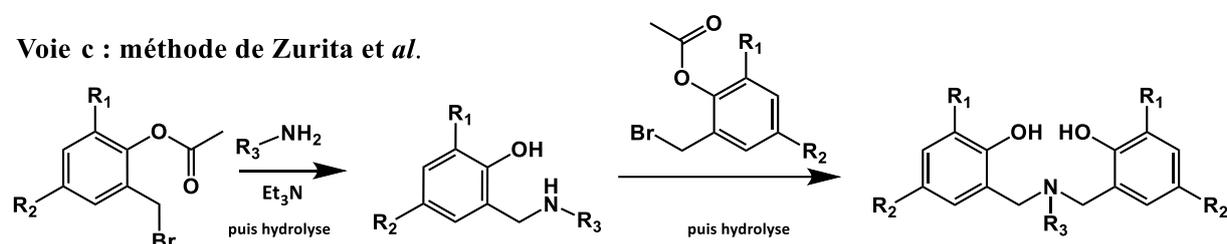


Schéma 2.1 : Synthèse de ligands amino(bis)phénols, voie a : méthode de Hinshaw et al.<sup>21</sup>, voie b : méthode de Wong et al.<sup>22</sup>, voie c : méthode de Zurita et al.<sup>23</sup>

Les voies de synthèse b et c (Schéma 2.1) présentent l'avantage d'avoir accès à des ligands dissymétriques. Cependant, il est plus difficile de faire varier les groupements  $R_1$  et  $R_2$ .

La méthode la plus classique afin d'accéder aux amino(bis)phénols consiste en une réaction de Mannich entre un dérivé phénolique, une amine et un aldéhyde (Schéma 2.2).<sup>24</sup> L'emploi d'une amine primaire permet d'effectuer la réaction de Mannich deux fois sur la même amine, ce qui conduit à l'obtention de la structure visée.

Le reflux dans des solvants polaires tels que l'eau ou le méthanol favorise la formation du produit.<sup>25</sup> Des méthodes de synthèse améliorées ont été développées afin d'optimiser cette réaction. Celles-ci comprennent une température élevée dans des ampoules fermées,<sup>26</sup> l'irradiation par micro-ondes<sup>27</sup> ou encore le chauffage des réactifs sans solvant à 120 °C.<sup>28</sup> Ces techniques offrent des alternatives plus efficaces et potentiellement plus écoresponsables à la méthode traditionnelle en réduisant le temps de réaction.

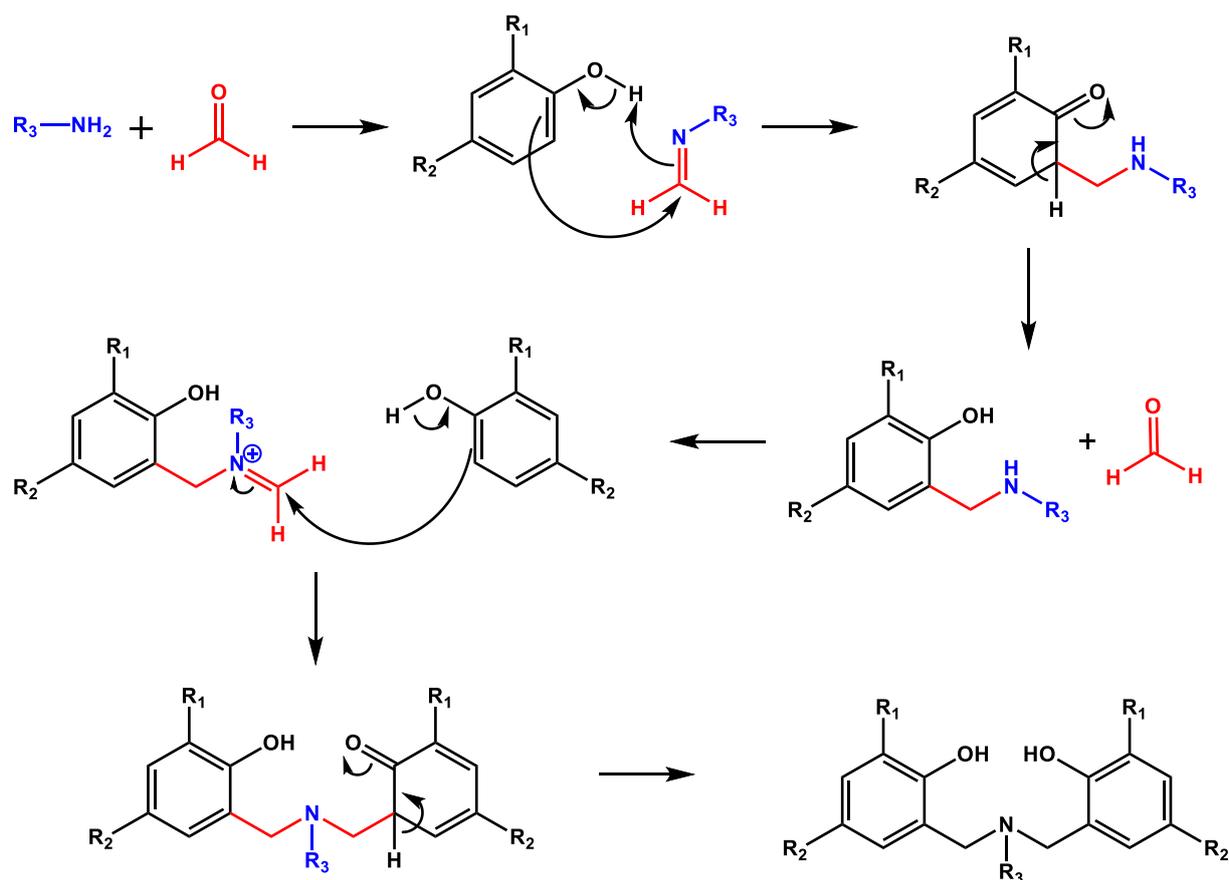


Schéma 2.2 : Mécanisme proposé de la réaction de Mannich pour la synthèse des ligands amino(bis)phénols

Cette méthode s'avère intéressante dans le cas de la synthèse d' amino(bis)phénols symétriques. De même, une grande variété de phénols sont commerciaux, permettant ainsi l'accès à des ligands diversement substitués. Cependant, la condensation de Mannich se révèle difficile si deux entités phénoliques différentes sont utilisées ou si les positions *para* des phénols ne sont pas substituées. Dans la plupart des cas, cela conduit à un mélange d' amino(bis)phénols symétriques et dissymétriques, difficilement séparables par chromatographie.<sup>29</sup>

La condensation de Mannich peut néanmoins être appliquée en deux étapes afin de contourner le problème de la formation d'un mélange.<sup>30</sup> En effet, en passant par une étape intermédiaire de formation d'un produit benzoxazine comme décrit sur le Schéma 2.3, il est ensuite possible de former un amino(bis)phénol avec un second phénol, qui peut être différent de celui utilisé pour la formation du produit benzoxazine.<sup>31</sup>

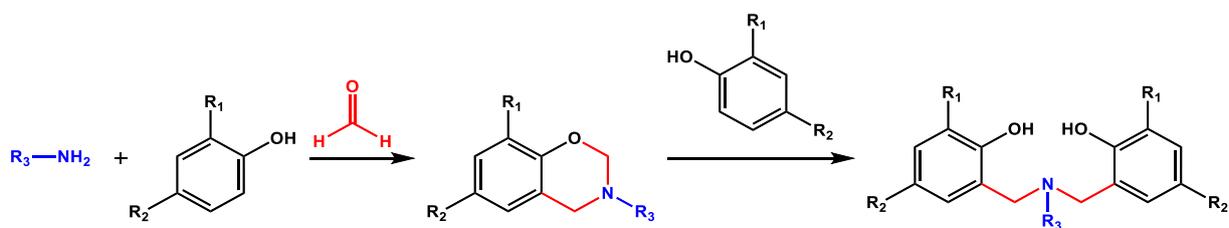


Schéma 2.3 : Synthèse des amino(bis)phénol passant par le produit intermédiaire benzoxazine

La réaction de synthèse des ligands amino(*bis*)phénolates en deux étapes s'effectue selon le mécanisme proposé par Laobuthee *et al.* en 2001 (Schéma 2.4).<sup>32</sup> La première étape de cette synthèse, visant à obtenir le composé benzoxazine, nécessite la formation d'un iminium. Afin de former cet iminium, le doublet non liant de l'azote doit être disponible. La disponibilité de ce doublet dépend du groupe R<sub>3</sub> et de ses effets électroniques sur l'azote. En effet, si le groupement R<sub>3</sub> est inductif donneur, il favorisera la formation de l'iminium en déplaçant l'équilibre de la réaction vers l'ion iminium, ce qui facilitera la production du composé benzoxazine. À l'inverse, si R<sub>3</sub> est inductif attracteur, l'effet inverse sera observé, rendant la synthèse de ce composé plus difficile (Schéma 2.4). Cette observation souligne l'importance cruciale du choix des substituants sur l'azote dans la conception des ligands amino(*bis*)phénolates. Ces résultats permettent de mieux comprendre le mécanisme réactionnel et d'ajuster finement les conditions de synthèse pour obtenir les composés désirés de manière plus efficace.

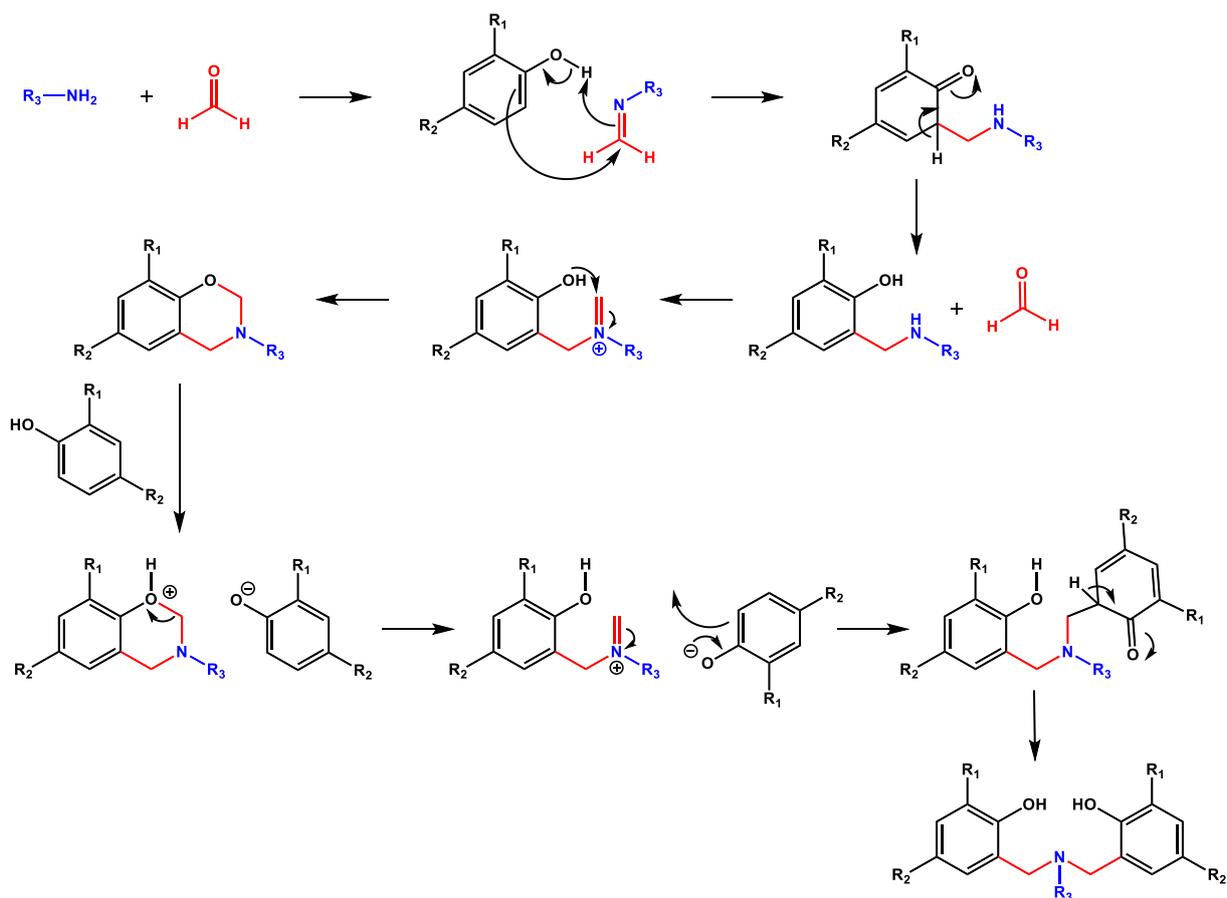


Schéma 2.4 : Mécanisme proposé pour la synthèse des ligands amino(bis)phénols en présence d'un intermédiaire benzoxazine.

Dans un premier temps, il était crucial de synthétiser un ligand déjà décrit dans la littérature afin de disposer d'un amorceur de référence et ainsi de pouvoir comparer les résultats obtenus avec les nouveaux ligands. Cela nous permettra d'affiner la compréhension du mécanisme réactionnel et d'optimiser la synthèse des ligands d'intérêt.<sup>19</sup> En outre, cette approche rendra possible de comparer directement les complexes formés et d'évaluer leur impact sur l'insertion de l' $\epsilon$ -CL.

### 3. Plan du chapitre

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter la préparation des réactifs de départ, une étape cruciale pour ajuster et contrôler la gêne stérique des ligands. Ce contrôle est essentiel pour influencer les propriétés des complexes métalliques à base d'aluminium que nous souhaitons étudier. Ensuite, nous décrirons en détail la synthèse des ligands amino(*bis*)phénols, en explorant les différentes méthodes de synthèse et les conditions expérimentales optimisées. Cette section sera suivie par la présentation de la synthèse des ligands diamino(*bis*)phénols, qui nécessitent une approche distincte en raison de leur structure et de leurs propriétés stériques particulières. Enfin, une conclusion récapitulera les résultats obtenus, mettant en évidence les contributions de cette étude à la compréhension et au développement de nouveaux ligands pour la copolymérisation du L-LA et de la  $\epsilon$ -CL.

#### II. Synthèse des réactifs de départs

La synthèse des ligands amino(*bis*)phénols nécessite des réactifs qui ne sont pas tous commerciaux. Par conséquent, il a été nécessaire de les préparer en amont. Une amine encombrée dibenzylée ainsi qu'un dérivé phénolique possédant un groupement  $\text{SiMe}_2\text{tBu}$  en position *ortho* de la fonction OH ont ainsi été préparés. Ci-dessous (Figure 2.5) sont présentés les deux réactifs envisagés.

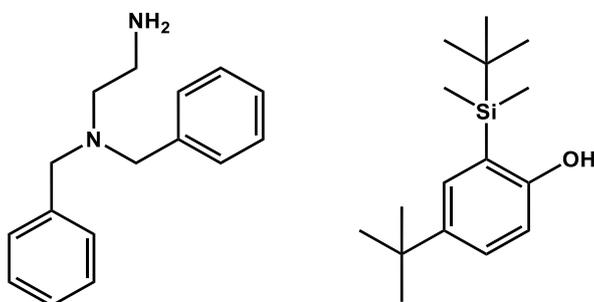


Figure 2.5 : structure des réactifs synthétisés

Ces deux produits permettront d'obtenir des données expérimentales sur l'influence d'un encombrement stérique important apporté par la chaîne pendante, dans le cas de l'amine, et par les groupements entourant le centre aluminium, dans le cas du phénol silylé. Ces informations sont importantes afin de connaître l'influence de chaque partie du ligand lors de la POC avec l'aluminium.

## 1. Synthèse de l'amine di-benzylée (3)

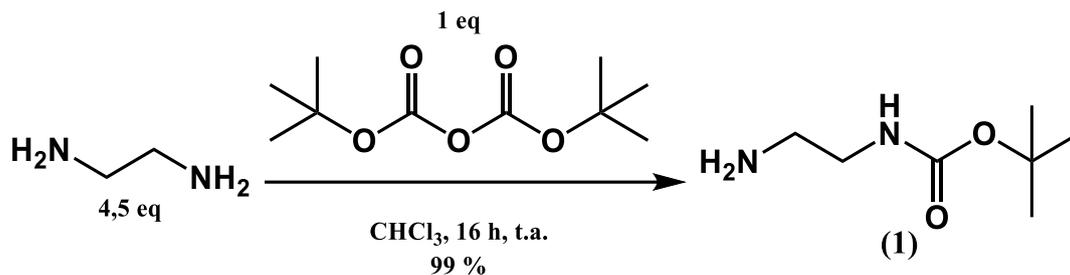


Schéma 2.5 : Réaction de mono-protection de l'éthylènediamine

La synthèse de la *N,N*-dibenzyléthane-1,2-diamine (3) s'effectue en trois étapes. La première étape consiste en la protection sélective d'une des deux fonctions amines de l'éthylène diamine à l'aide du  $\text{Boc}_2\text{O}$  (Schéma 2.5).<sup>33</sup> Ce groupement protecteur offre plusieurs avantages bien connus dans la littérature : rendements élevés, sélectif pour les groupements amines, résistant lors des étapes d'addition des groupements benzyles, facilement identifiable en RMN  $^1\text{H}$ , déprotection douce et sélective. Il est crucial que cette protection soit réalisée de manière sélective sur une seule des deux amines. Une optimisation des conditions de réaction a été nécessaire pour atteindre cette sélectivité. La mono-protection a été obtenue en utilisant un excès significatif d'amine par rapport au  $\text{Boc}_2\text{O}$ , précisément 4,5 équivalents d'amine pour 1 équivalent de  $\text{Boc}_2\text{O}$ . Des quantités moindres d'amine ont conduit à la di-protection des amines, rendant impossible la poursuite de la synthèse. La réaction a été menée dans un grand volume de  $\text{CHCl}_3$ , sous agitation, pendant 16 heures, afin de permettre une diffusion plus lente et de réduire ainsi la disponibilité des deux amines au groupement protecteur. L'ajout de  $\text{Boc}_2\text{O}$  a été effectué goutte à goutte à  $0\text{ }^\circ\text{C}$  puis le mélange a été laissé à température ambiante pendant 16 heures. Après filtration et extraction, le produit (1) a été récupéré sous forme d'huile jaune clair avec un rendement quantitatif de 99 %. L'analyse RMN du proton confirme que l'éthylène diamine a bien été mono-protégée, permettant son utilisation pour la seconde étape de la synthèse sans purification supplémentaire.

Après la monoprotection de l'éthylène diamine, des groupements benzyles ont été ajoutés sur l'amine primaire restante par une réaction de substitution nucléophile.<sup>34</sup> Le choix d'introduire deux groupements benzyles vise à augmenter l'encombrement stérique du ligand final, influençant ainsi les propriétés de l'initiateur formé en POC. Cette réaction est réalisée dans l'acétonitrile, à reflux, sous agitation pendant 16 heures. Celle-ci est initiée par une transhalogénéation entre le brome du bromure de benzyle et l'iode de l'iodure de potassium.

L'iode, étant un meilleur groupement partant que le brome, permet d'optimiser le rendement de la réaction. Les conditions expérimentales choisies, notamment l'utilisation de l'acétonitrile à reflux et la transhalogénéation préalable, se sont avérées cruciales pour maximiser le rendement et l'efficacité de la réaction de substitution nucléophile (Schéma 2.6).

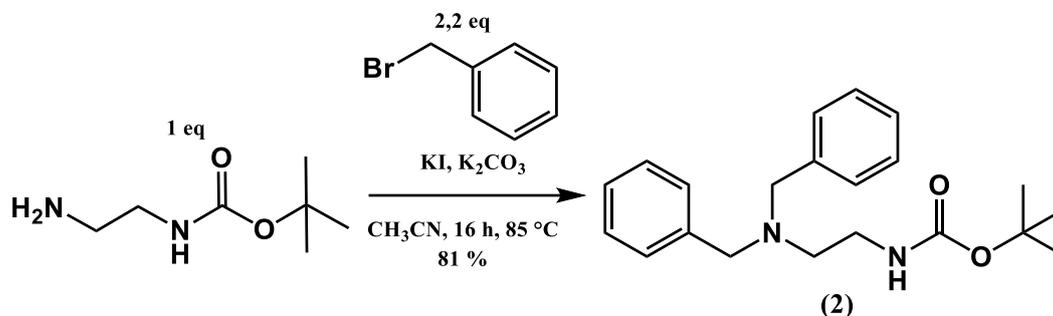


Schéma 2.6 : Réaction de substitution nucléophile

Après extraction, l'analyse RMN du proton montre la présence d'impuretés. Ainsi, l'huile obtenue a été purifiée par colonne chromatographique sur gel de silice. Le produit (2) a été isolé sous forme d'huile jaune avec un rendement de 81 %.

Une fois les deux groupements benzyles introduits sur la molécule, la déprotection peut alors être réalisée.<sup>33</sup> Cette réaction s'effectue dans du CHCl<sub>3</sub>, dans lequel est ajouté de l'acide chlorhydrique dilué dans de l'isopropanol, sous agitation pendant 16 heures à température ambiante. La déprotection en milieu acide de la fonction carbamate conduit à l'amine sous forme ammonium R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Après neutralisation et extraction, une huile orange est obtenue avec un rendement de 94 % (Schéma 2.7). Finalement, cette synthèse en 3 étapes a permis d'accéder à l'amine (3) avec un rendement global de 75 %. Il est cependant important de noter qu'il a été observé que ce produit se dégrade rapidement à température ambiante, et qu'il est ensuite très difficilement purifiable.

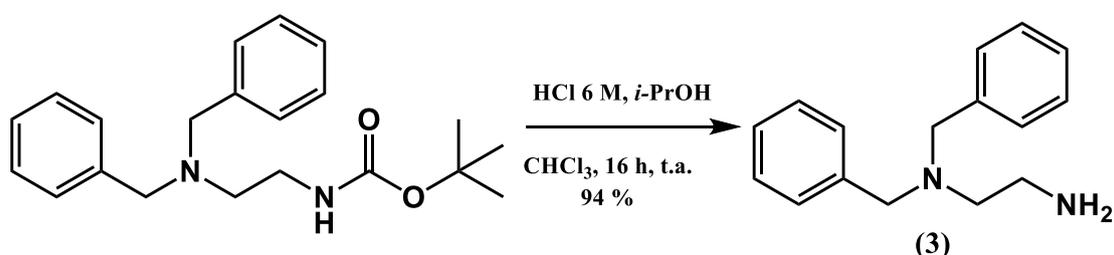


Schéma 2.7 : Réaction de déprotection de la fonction amine

## 2. Synthèse de dérivés phénoliques silylés

La première étape consiste à introduire le groupement silylé sur la fonction phénol.

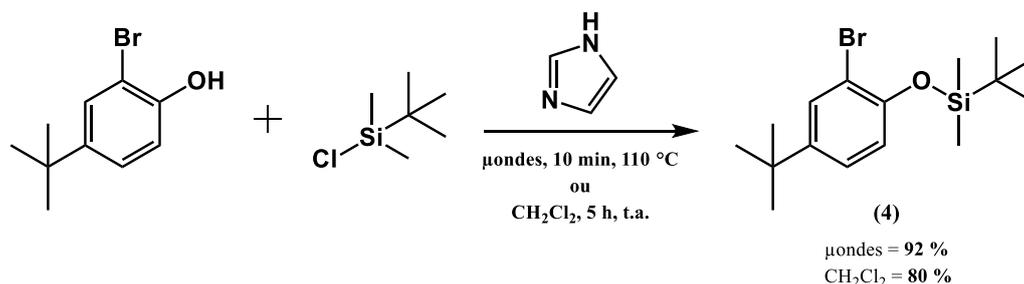


Schéma 2.8 : Réaction de protection de la fonction phénol avec le TBDMS

Nos premiers essais ont été effectués par irradiation aux micro-ondes.<sup>35</sup> Cette technique est simple et rapide, car il suffit d'irradier le mélange de produits dans le réaction de synthèses micro-ondes pendant 10 minutes à 110 °C. Elle est adéquate au niveau chimie verte puisque, dans notre cas, elle est réalisée en l'absence de solvant et est peu énergivore. Cependant, elle ne peut être réalisée que sur de petites quantités avec l'appareil à notre disposition, de l'ordre du dixième de grammes. Le composé silylé final (4) a été obtenu avec un rendement de 92 % après purification sur colonne sur gel de silice.

Une autre voie de synthèse de cette première étape a été trouvée dans la littérature.<sup>36</sup> Ce protocole repose sur le même principe que le précédent, mais s'effectue dans un solvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), sous agitation et à température ambiante pendant 5 heures. Cette réaction présente l'avantage d'utiliser de plus grosses quantités de réactifs. Une fois les extractions et évaporations réalisées, le produit brut présente beaucoup plus d'impuretés que par voie micro-ondes. Une colonne sur gel de silice permet d'isoler un produit pur (Schéma 2.8) avec un rendement 80 % pour le composé (4).

La seconde étape de cette synthèse consiste en un réarrangement de Brook<sup>37</sup> (Schéma 2.9). Le produit obtenu précédemment est solubilisé dans du THF sec sous atmosphère d'azote. Le ballon, sous agitation, est ensuite refroidi à -78 °C dans un bain d'azote liquide-acétone. Une solution de *n*-BuLi, également placée sous flux d'azote, peut alors y être ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est ensuite placé à 0 °C dans un bain de glace et est maintenu sous agitation pendant 1h30. Après hydrolyse et extraction, le produit est récupéré sous forme d'huile orange qui, après analyse RMN, présente trop d'impuretés. La purification est réalisée par colonne chromatographique sur gel de silice pour conduire au produit pur sous forme de cristaux incolores avec un rendement de 86 % pour le produit (5). Ce produit a été utilisé sans

étape de purification supplémentaire.<sup>38</sup> Le rendement global pour ces deux étapes est donc de 69 % suivant la méthode dite à reflux dans le dichlorométhane à la première étape.

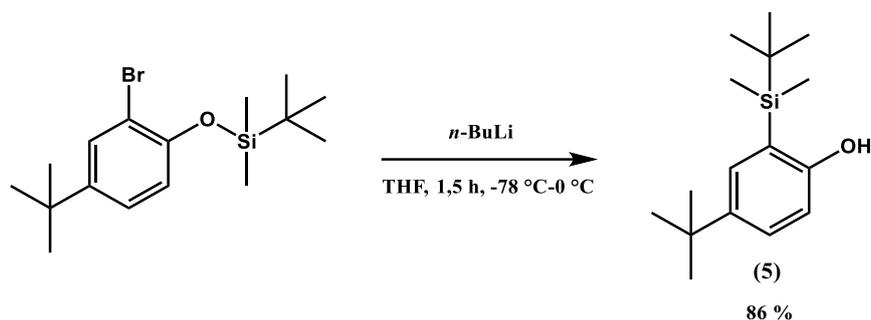


Schéma 2.9 : Réarrangement de Brook sur le groupement phénol

Nous avons profité du réarrangement de Brook pour déplacer le groupement silylé de l'oxygène vers l'atome de carbone adjacent (Schéma 2.10). Cette migration s'opère sous l'effet d'une base forte (ici le *n*-Butyllithium) qui génère un carbanion sur le carbone adjacent à l'atome d'oxygène, ce qui favorise la migration du groupe silyle.

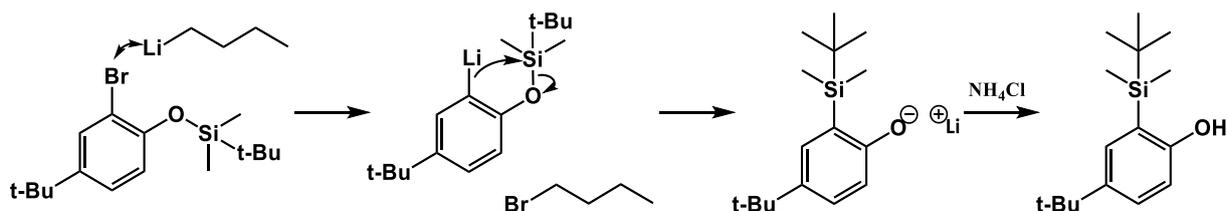


Schéma 2.10 : Mécanisme proposé de réarrangement de Brook<sup>39</sup>

### III. Synthèse des ligands amino(bis)phénolates

La synthèse d'un grand nombre de ligands permet d'élargir la bibliothèque de ligands disponibles. La stratégie adoptée pour ces modifications s'est inspirée des méthodes décrites dans la littérature,<sup>12</sup> incluant une étape de formation du précurseur benzoxazine, une approche en une étape en modifiant le nombre d'équivalents, ou l'utilisation de la méthode par activation aux micro-ondes pour la synthèse de ces produits.

En considérant les principes de la chimie verte, il a été possible d'améliorer de manière significative la synthèse des molécules amino(bis)phénols. Celle-ci peut être réalisée en optimisant plusieurs paramètres tels que le temps de réaction, la température, la quantité et la nature du solvant, ainsi qu'en adoptant la synthèse assistée par micro-ondes. L'économie d'atome est réalisée grâce à la condensation de Mannich qui ne produit que deux équivalents d'eau par molécule d'amino(bis)phénol. De même, réduire le volume de solvant ou remplacer

les solvants toxiques ou nocifs pour l'environnement par de l'eau peut être une bonne alternative aux solvants organiques volatils traditionnels. Les conditions de manipulation et de sécurité sont également améliorées.

Ces méthodologies ont été mises en œuvre pour garantir la robustesse et la reproductibilité des synthèses, tout en permettant des ajustements fins des propriétés stériques et électroniques des ligands.

### 1. Synthèse en deux étapes, et formation de l'intermédiaire benzoxazine

Cette première méthode consiste à réaliser la synthèse des amino(bis)phénols en deux étapes en passant par l'intermédiaire benzoxazine (Schéma 2.11). Il convient de noter que, dans nos conditions de réaction, une formation de polybenzoxazines est possible. Cependant, les substituants présents sur les phénols préviennent cette polymérisation. En effet, en théorie les cycles de benzoxazine agissent comme des monomères pour la POC de polybenzoxazines, produisant un matériau thermiquement et mécaniquement robuste. De plus, ces matériaux sont également connus en tant que molécule plateforme pour former des matériaux hybrides et/ou supramoléculaires. Cependant, seulement des dimères sont obtenus lors de l'ouverture de cycles de benzoxazines *para*-substitués car, dans le cas d'un phénol *para*-substitué, celui-ci agit comme un réactif et non plus comme un initiateur.<sup>30</sup> Ainsi, dès que le dimère est formé, la réaction se termine pour donner un produit amino(bis)phénol. Cette propriété particulière de ces molécules sera la clef afin d'obtenir les produits d'intérêt, dans le cas de cette étude.

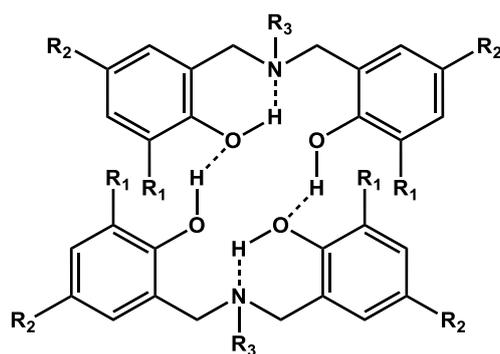


Figure 2.6 : Représentation des liaisons H-H intra et inter-moléculaires des molécules amino(bis)phénols

La Figure 2.6 représente les différentes liaisons hydrogène possibles dans un système composé de plusieurs composés amino(bis)phénols. Ces produits sont connus pour être robustes dû à la

densité de ces liaisons existantes. Ce sont ces mêmes interactions qui peuvent affecter leur solubilité dans certains solvants comme l'eau ou le méthanol.<sup>40</sup>

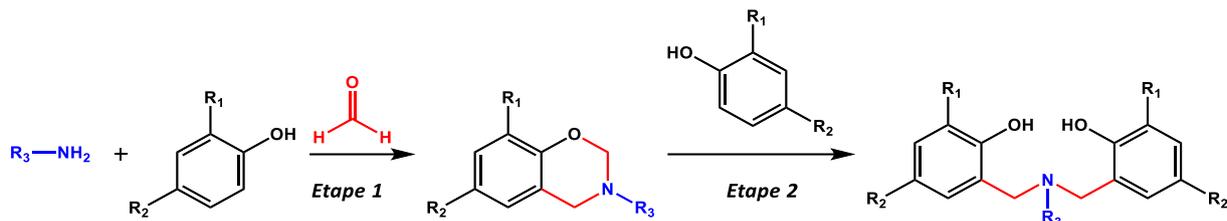


Schéma 2.11 : Schéma général de la synthèse des ligands amino(bis)phénols en deux étapes

Pour la première étape de la synthèse, la condensation de Mannich s'effectue comme suit : un équivalent de phénol, un équivalent de l'amine sélectionnée et deux équivalents de paraformaldéhyde dissous dans du 1,4-dioxane ont été chauffés pendant 16 h. Puis le solvant de la réaction a été extrait avec de l'eau et évaporé sous vide. Le produit benzoxazine a ensuite été séché sous pression réduite, et analysé par RMN <sup>1</sup>H pour confirmer l'évaporation complète du solvant de réaction. Lors de la seconde étape, un équivalent de phénol a été ajouté, et le mélange a été chauffé sans solvant pendant 3-6 h, jusqu'à ce qu'il devienne fortement visqueux. Le produit a ensuite été lavé à froid avec du méthanol, et du dichlorométhane. Une analyse RMN <sup>1</sup>H a été faite pour confirmer l'obtention du produit désiré.

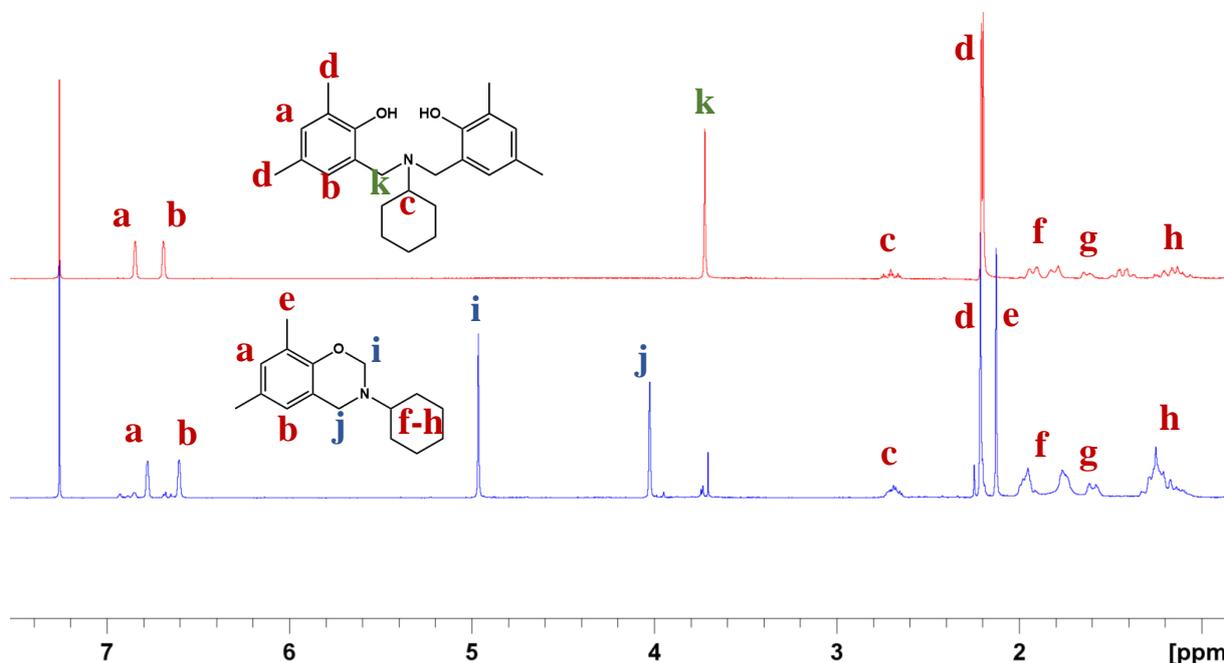


Figure 2.7 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de la synthèse du produit (7) (appelé « ligand L<sub>3</sub>H<sub>2</sub> ») ; en haut, spectre de l'amino(bis)phénol, en bas spectre de la benzoxazine correspondante. (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

La Figure 2.7 présente l'analyse par RMN du proton de la synthèse en deux étapes du produit amino(bis)phénol. Il est possible de voir les deux pics (i et j en bleu sur le spectre de la benzoxazine) correspondant aux protons sur les carbones autour de l'azote. Ces pics sont révélateurs de l'intermédiaire. À la seconde étape de la synthèse, la disparition complète de ces pics entre 4 et 5 ppm et l'apparition d'un singulet unique près de 4 ppm montre que l'amino(bis)phénol a été complètement formé, sans trace de réactif résiduel. Ces signaux distincts dans le cas de la benzoxazine sont attribués aux protons sur les carbones adjacents à l'azote, qui possèdent un environnement chimique différent. En revanche, pour l'amino(bis)phénol, ces protons se trouvent dans un environnement similaire, ce qui explique la présence d'un singulet unique, indépendamment des groupes R.

De plus, selon la littérature, seul le produit amino(bis)phénol sera obtenu.<sup>40</sup> Cette observation confirme que les conditions de réaction favorisent la formation de l'amino(bis)phénol, excluant ainsi la polymérisation de l'intermédiaire benzoxazine. Ces résultats permettent de valider l'efficacité de la synthèse et de confirmer la structure du composé final.

La Figure 2.8 présente les six différents ligands amino(bis)phénols envisagés lors de cette étude. Il est important de noter que les groupements en *ortho* du phénol pour les composés **8-11** sont modifiés dans le but d'augmenter la gêne stérique comparée aux produits **6** et **7**, déjà connus de l'étude préliminaire à ce projet. Le produit **8** possédant des atomes de chlore est synthétisé afin de modifier la densité électronique autour du site actif lors de la POC. Les produits **10** et **11** possèdent tous deux une amine plus encombrée afin d'augmenter la gêne stérique autour du site actif.

Il convient de signaler que les positions *méta* et *para* du phénol sont déterminantes pour la solubilité du produit. Par conséquent, le remplacement des groupes *tert*-butyles à ces positions par des groupes différents, comme des méthyles, pourrait potentiellement faciliter l'obtention des composés désirés.

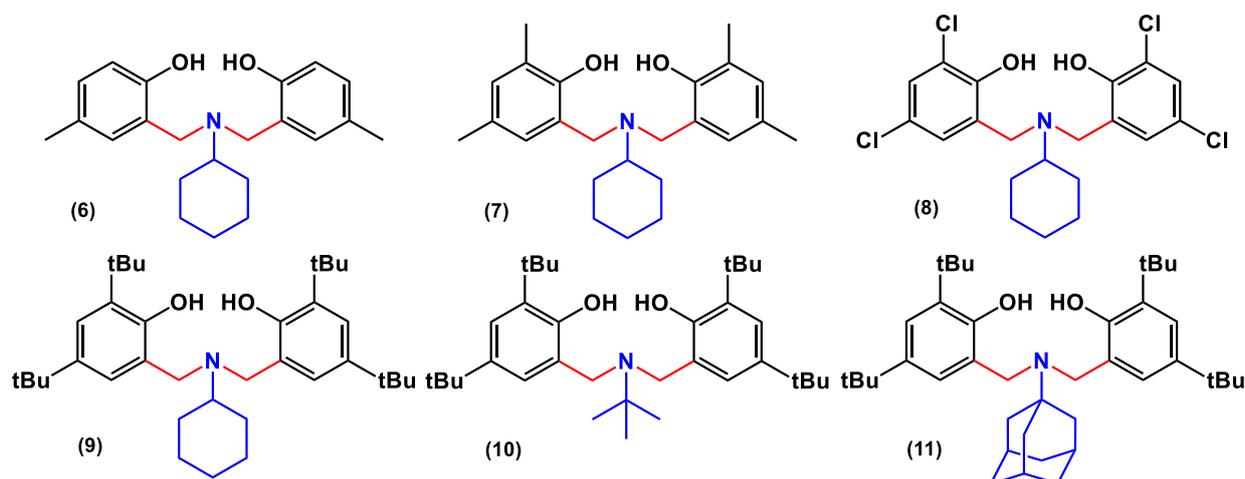


Figure 2.8 : Structure des ligands amino(bis)phénols

Lors des premiers tests de synthèse de ces produits, les rendements obtenus étaient très faibles, voire nuls, lorsque nous avons tenté de les obtenir en une seule étape, ou par la technique au micro-ondes.

## 2. Amélioration des conditions de synthèse

Le remplacement du formaldéhyde par le paraformaldéhyde a entraîné une augmentation du rendement. Il a donc été choisi de les préparer en deux étapes, et en présence de solvant et de paraformaldéhyde. Différents solvants sont utilisés dans la littérature, tels que le toluène,<sup>40</sup> le 1,4-dioxane,<sup>32</sup> et un mélange d'eau et de méthanol.<sup>41,42</sup> Nous avons choisi de tester le 1,4-dioxane et de comparer les résultats obtenus au méthanol, testé lors de synthèses précédentes.

Tableau 2.1 : Résultats en fonction du solvant

| Entrée | Produit   | Solvant     | Rdt étape 1     | Rdt étape 2          |
|--------|-----------|-------------|-----------------|----------------------|
|        |           |             | Benzoxazine (%) | Amino(bis)phénol (%) |
| 1      | <b>6</b>  | MeOH        | <5              | n.d.                 |
| 2      | <b>7</b>  | MeOH        | <5              | n.d.                 |
| 3      | <b>8</b>  | MeOH        | <5              | n.d.                 |
| 4      | <b>9</b>  | MeOH        | 41              | 0                    |
| 5      | <b>10</b> | MeOH        | <5              | n.d.                 |
| 6      | <b>11</b> | MeOH        | 70              | 0                    |
| 7      | <b>6</b>  | 1,4-dioxane | 96              | 83                   |
| 8      | <b>7</b>  | 1,4-dioxane | 93              | 64                   |
| 9      | <b>8</b>  | 1,4-dioxane | <5              | n.d.                 |
| 10     | <b>9</b>  | 1,4-dioxane | 64              | 0                    |
| 11     | <b>10</b> | 1,4-dioxane | <5              | n.d.                 |
| 12     | <b>11</b> | 1,4-dioxane | 72              | 0                    |

Réactions conduites dans 10 mL de solvant, à reflux pendant 16 h, avec un ratio amine/phénol/formaldéhyde : 1/1/2,2 pour former le produit benzoxazine. Réactions conduites sans solvant pendant 3 h avec un ratio benzoxazine/phénol correspondant : 1/1.

Le Tableau 2.1 présente les résultats des tests de synthèse des amino(bis)phénols avec différentes amines et phénols. Il apparaît qu'aucune réaction réalisée dans le méthanol n'a conduit au produit désiré. Le 1,4-dioxane, bien que difficilement traitable lors de l'étape de purification en raison de son point d'ébullition élevé et à sa grande capacité à former des liaisons intermoléculaires avec les composés polaires, s'est révélé efficace pour la synthèse des intermédiaires benzoxazines. Néanmoins, seuls les amino(bis)phénols **6** et **7** ont pu être synthétisés dans ces conditions (entrées 7 et 8). Les autres benzoxazines se sont révélés être trop stables pour réagir dans les conditions expérimentales testées (entrées 10 et 12). Seules deux benzoxazines ont pu être synthétisées (entrées 9 et 11). L'obtention du produit

intermédiaire **11** est importante, car elle montre qu'un groupement plus encombré sur l'azote, tel que l'adamantyle est possible contrairement à la *t*-butylamine. De plus, la présence d'un groupement électro-attracteur tel que le chlore sur le phénol inhibe la formation de la benzoxazine.

Le produit formé au cours de la réaction se présente sous la forme d'un gel difficilement soluble, ce qui ralentit la diffusion des réactifs pendant la réaction, influençant ainsi négativement le rendement. L'étape de purification est cruciale pour l'obtention du produit, car ce gel, étant faiblement soluble, nécessite des conditions qui ne permettent pas la séparation des réactifs et du produit final par cristallisation, ce qui entraîne une diminution du rendement. L'utilisation d'une colonne chromatographique et un premier lavage avec du dichlorométhane ont permis d'obtenir un produit suffisamment soluble dans l'isopropanol et après une cristallisation à chaud, de mener aux produits **6** et **7**.

Le 1,4-dioxane, étant plus volumineux, est moins susceptible de former des liaisons dipolaires intermoléculaires que le méthanol et favorise donc la formation de la benzoxazine. De même, une augmentation de l'encombrement stérique sur l'azote ainsi qu'en position *ortho* du phénol semble également prévenir la réaction. Un changement de phénol dans la deuxième partie de la réaction, avec un encombrement moindre, semble nécessaire.

Pour conclure, seuls les produits **6** et **7** ont été obtenus par la réaction de condensation de Mannich en utilisant isolant le produit intermédiaire benzoxazine. Cependant le bon rendement obtenu avec la benzoxazine issu du produit **11** présente un intérêt particulier en raison de son fort potentiel. Le produit amino(*bis*)phénol correspondant n'a pas été obtenu durant ce projet de thèse mais la reproductibilité de la réaction permettant d'obtenir la benzoxazine suggère que les conditions de réactions peuvent être optimisés afin d'obtenir le produit désiré. De plus, l'échec des réactions devant conduire aux produits **8**, **9** et **10** suggèrent que la nature des substituants sur les positions *ortho* et *para* du phénol influence grandement la réaction, comme attendu. Enfin, ces résultats indiquent que la méthode en deux étapes avec du paraformaldéhyde reste la plus efficace pour la synthèse des ligands amino(*bis*)phénols, en termes de rendement et de reproductibilité. De même, le retrait de l'eau (produit secondaire de réaction) avec un appareil de Dean Stark en changeant le solvant de réaction pour le toluène,<sup>40</sup> et l'augmentation de la température de réaction pourraient améliorer le rendement de la réaction.

#### IV. Synthèse des ligands diamino(bis)phénol en une étape

La synthèse de ces différents ligands se fait toujours selon la même réaction décrite ci-dessous : il s'agit d'une réaction de condensation de type Mannich. Elle peut être réalisée selon deux méthodes : une méthode à reflux<sup>18,43</sup> et une méthode par irradiation aux micro-ondes<sup>27</sup> (Schéma 2.12). La méthode à reflux consiste à introduire les trois réactifs avec un ratio optimisé dans un solvant et à chauffer le mélange à reflux pendant 16 à 24 heures. La méthode par irradiations aux micro-ondes demande uniquement d'introduire les trois réactifs avec un ratio optimisé dans un réacteur micro-ondes et de l'irradier pendant 20 minutes à 110 °C. Il se forme alors un précipité qui devient une poudre blanche lorsqu'on l'écrase à froid et qui est alors lavée avec du méthanol froid afin d'enlever toutes les impuretés et les réactifs en excès. Le ligand est alors obtenu sous forme de poudre blanche. Un second lavage au méthanol est souvent nécessaire pour éliminer les traces de dérivés phénoliques. La pureté du produit est vérifiée par RMN du proton.

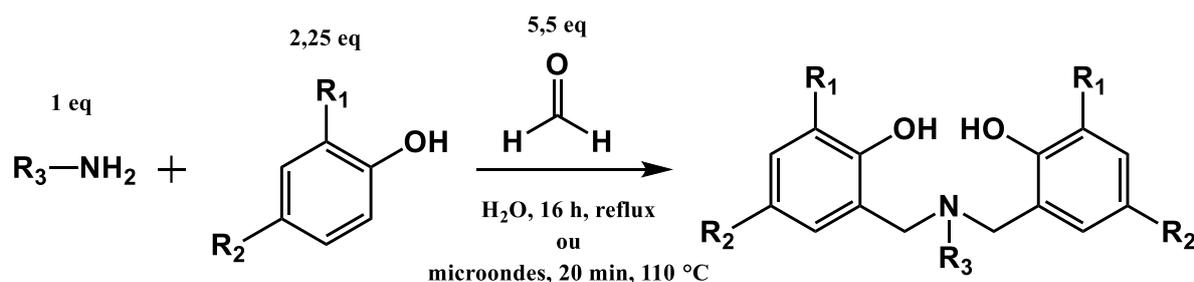


Schéma 2.12 : Synthèse des ligands diamino(bis)phénol

Les essais initiaux de cette réaction ont été réalisés en utilisant le méthanol comme solvant à partir du 2,4-di-*ter*butylphénol réagissant avec la *N,N*-diéthyléthylènediamine (Tableau 2.2). Cependant, cette méthode présentait des limitations significatives, le rendement de la réaction ne dépassant pas 60 %, indépendamment du ratio des réactifs.

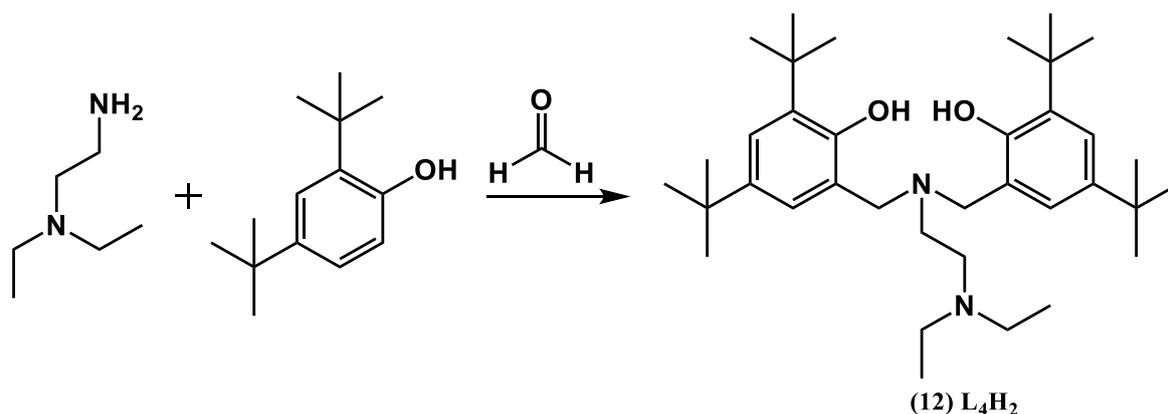


Tableau 2.2 : Optimisation de synthèse de la réaction de Mannich pour la synthèse du ligand L<sub>4</sub>H<sub>2</sub>

| Condition de synthèse |                                 |               |
|-----------------------|---------------------------------|---------------|
| Entrée                | Ratio amine/phénol/formaldéhyde | Rendement (%) |
| 1                     | 1 / 2 / 7                       | 0             |
| 2                     | 1 / 2,2 / 17                    | 23            |
| 3                     | 1 / 2,2 / 8                     | 7             |
| 5                     | 1 / 2,2 / 4                     | 11            |
| 6                     | 1 / 2,2 / 5,6                   | 60            |
| 7                     | 1 / 2,2 / 6                     | 58            |

Réaction conduite dans le méthanol (10 mL), à reflux pendant 24 h.

Le Tableau 2.2 présente les résultats de l'optimisation du ratio de la synthèse dans le méthanol du produit **12**, qui sera nommé ligand L<sub>4</sub>H<sub>2</sub> dans la suite de ce manuscrit. Bien que l'amine soit le réactif limitant de la synthèse, ces résultats montrent que le nombre d'équivalents de formaldéhyde est également déterminant pour la réussite de cette synthèse. En effet, un nombre d'équivalent inférieur à 5 pour le formaldéhyde aqueux pour 1 équivalent d'amine impacte négativement le rendement de la réaction. Le meilleur ratio pour cette synthèse est donc : amine/phénol/formaldéhyde : 1 / 2,2 / 5,6.

De plus, la précipitation du produit n'était pas observée après 24 heures de chauffage à reflux, nécessitant un refroidissement à -20 °C pendant 72 heures pour obtenir la précipitation souhaitée.

Tableau 2.3 : Résultats d'optimisation de la synthèse du ligand L<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (12)

| Entrée | Méthode                                       | Rendement (%) |
|--------|---|---------------|
| 1      | Reflux dans MeOH                              | 60            |
| 2      | Reflux dans H <sub>2</sub> O                  | 81            |
| 3      | μ-ondes sans solvant, 20 min, 110 °C          | 58            |
| 4      | μ-ondes avec H <sub>2</sub> O, 20 min, 110 °C | 54            |
| 5      | μ-ondes sans solvant, 20 min, 130 °C          | 26            |
| 6      | μ-ondes sans solvant, 45 min, 110 °C          | 39            |

Réactions conduites dans 10 mL de solvant pour les réactions à reflux pendant 24 h.

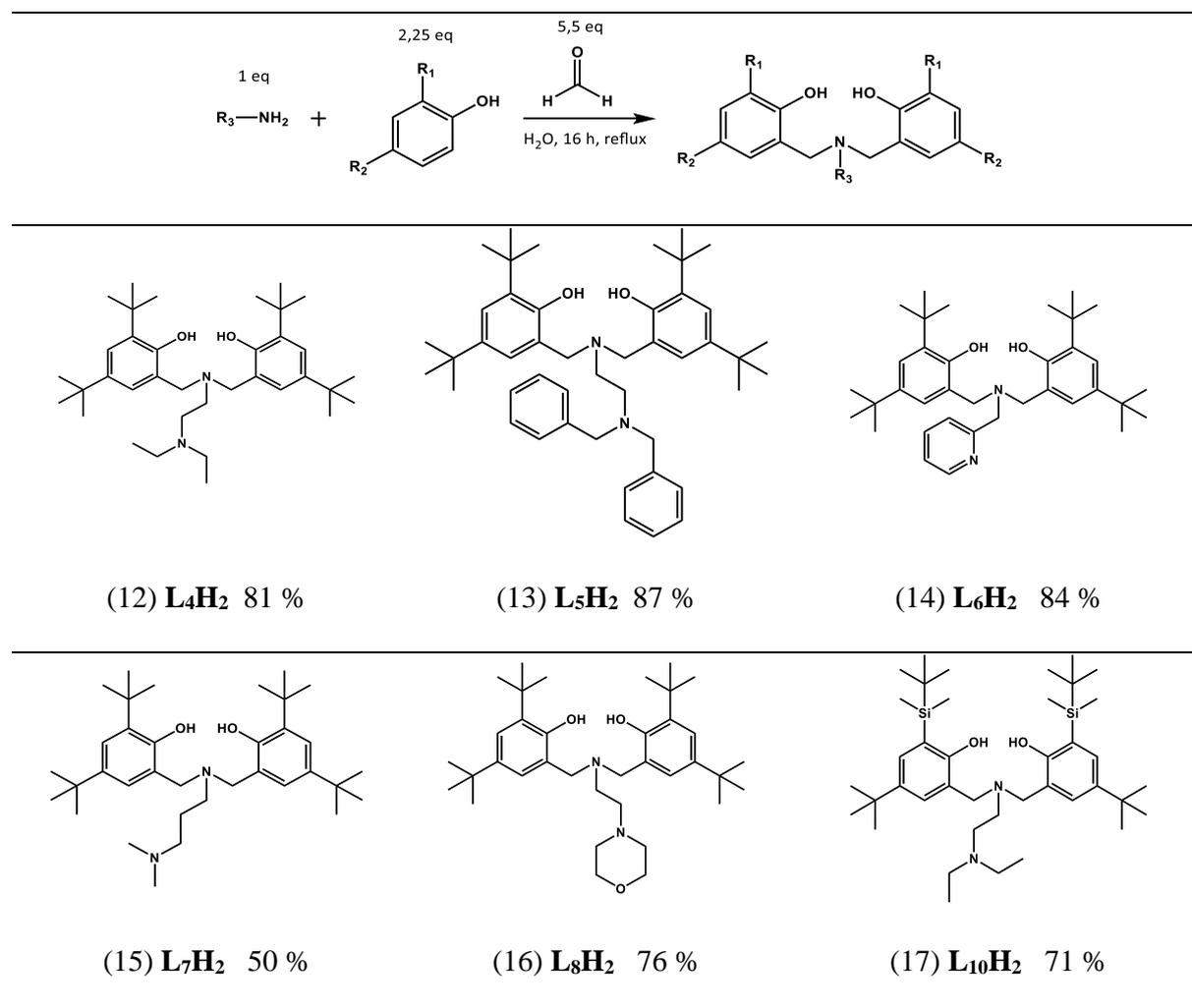
Des essais de remplacement du solvant ont été entrepris s'appuyant sur des résultats de la littérature indiquant que l'eau pouvait améliorer le rendement de la réaction.<sup>25,27,44</sup> En adoptant l'eau comme solvant, une amélioration significative de la réaction a été constatée (Tableau 2.3). Le produit a précipité dans le ballon après seulement quelques heures de réaction, réduisant ainsi la durée totale de 24 heures à 16 heures. De plus, cette méthode ne nécessitait pas de refroidissement supplémentaire ou de cristallisation, le produit précipitant directement dans le milieu réactionnel, permettant ainsi sa filtration et lavage avec du MeOH froid. Les résultats démontrent que la méthode de reflux dans l'eau est nettement plus efficace que celle utilisant le méthanol (Tableau 2.3, entrées 1 vs 2). En outre, l'eau est un solvant plus sûr et moins toxique pour l'environnement comparé au méthanol. Ce changement de solvant améliore non seulement le rendement mais aussi la pureté du produit et facilite la filtration. De plus, la précipitation directe du produit final évite la formation de l'intermédiaire benzoxazine stable, un problème rencontré avec la cyclohexylamine.

Les méthodes par irradiations micro-ondes sont, quant à elles, limitées à un rendement autour des 50 %, avec ou sans solvant (Tableau 2.3, entrées 3 et 4) ; de plus cette synthèse ne permet de récupérer que très peu de produit comme exposé précédemment. Une augmentation de la température ou du temps de réaction ne permet pas d'améliorer le rendement (entrées 5 et 6).

La méthode de reflux dans l'eau a ensuite été appliquée à diverses amines et dérivés phénoliques afin d'obtenir les ligands d'intérêt pour cette étude, dans les conditions optimisées. Bien que le formaldéhyde puisse être remplacé par d'autres aldéhydes ou cétones, l'encombrement stérique

accru du ligand pourrait entraver la complexation et la polymérisation ; cette substitution n'a donc pas été retenue. Les rendements des différents composés purifiés sont reportés dans le Tableau 2.4, avec des valeurs variant de 50 % à 87 %.

Tableau 2.4 : Ligands synthétisés avec leur rendement respectif suivant la méthode à reflux dans l'eau.



Tous les ligands synthétisés ont été analysés par RMN du proton et du carbone pour vérifier leur pureté. En présence de traces de solvant ou de réactifs, les produits ont été soumis à des lavages supplémentaires jusqu'à obtention d'une pureté satisfaisante. Aucun ligand synthétisé dans l'eau n'a eu besoin de subir une étape supplémentaire de purification par cristallisation ou colonne chromatographique comme cela a été le cas pour les produits comportant une seule amine. Le séchage à 60 °C pendant 48 h a été suffisant afin d'éliminer toutes traces de solvant résiduel.

Enfin, un essai de montée en échelle a été effectué pour vérifier si les rendements obtenus à petite échelle étaient reproductibles à plus grande échelle, avec une augmentation par un facteur de 5 pour le ligand **14** (L<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). La réaction à grande échelle a conduit à un rendement final très satisfaisant de 78 %, avec un niveau de pureté comparable à celui obtenu à petite échelle (84 %). Il a été observé une précipitation rapide du produit en cours de réaction dans l'eau, ce qui a facilité la filtration, et donc les étapes de purification.

### **V. Procédés de purification**

L'étape suivante consistera à réaliser des réactions de complexation qui nécessitent une grande pureté et qualité des ligands. Différentes méthodes de purification et de séchage ont ainsi été mises en place. Tout d'abord, les produits ont été soumis à un lavage sur fritté avec du méthanol froid (MeOH). Cette étape permet d'éliminer les impuretés solubles dans le MeOH, assurant ainsi une meilleure pureté du produit. Ensuite, les ligands ont été soigneusement séchés à l'étuve à 60 °C pendant 48 h. Le séchage est une étape cruciale qui permet d'éliminer toutes traces de solvant résiduel, garantissant ainsi la stabilité et la pureté des ligands sans compromettre l'analyse RMN.

Si nécessaire, une purification supplémentaire a été réalisée : une recristallisation du produit final dans l'isopropanol. Celle-ci permet d'obtenir des produits dont la pureté a été améliorée en exploitant les différences de solubilité des composants dans un solvant donné à des températures variables ainsi que de faciliter leur récupération avant l'étape de purification par chromatographie sur colonne de gel de silice, notamment pour les ligands ne possédant pas une seconde amine sur leur chaîne pendante (L<sub>3</sub>H<sub>2</sub> et L<sub>1</sub>H<sub>2</sub>). Cette dernière étape s'est révélée nécessaire pour atteindre l'objectif visé de réduire considérablement toutes traces d'impuretés ou de solvant résiduel.

En effet, l'un des défis majeurs de ces synthèses résidait dans la récupération des produits finaux. La solubilité de ces produits dans les solvants protiques polaires comme le méthanol s'est avéré complexe. En effet, ces produits tendent à former un gel jaune possédant une viscosité élevée. Cela peut être facilement expliqué par la grande facilité qu'ont ces molécules de former des interactions inter et intra moléculaires grâce au grand nombre d'interactions protiques. Il était donc important de s'appuyer sur l'analyse RMN du proton pour s'assurer de l'absence de réactifs, solvant, ou produits intermédiaires (comme le produit benzoxazine),

Un aspect essentiel de la préparation des ligands a été l'élimination des traces d'eau. Étant donné que le précurseur d'aluminium utilisé est extrêmement sensible à l'eau, la présence même de traces de cette dernière peut compromettre la réaction et la qualité du complexe final, le rendant impropre pour des réactions de POC. Une distillation azéotropique toluène-eau a donc été réalisée pour chaque ligand. Cette technique d'élimination d'eau repose sur la formation d'un mélange azéotropique, qui permet de distiller l'eau en présence de toluène. Le toluène, avec son point d'ébullition élevé et sa capacité à solubiliser les ligands, facilite la co-distillation de l'eau, assurant ainsi l'élimination complète de toutes traces d'humidité. Cela permet également, puisque cette technique a été réalisée sur rampe à vide, de placer les ligands sous atmosphère d'argon avant leur entrée en boîte à gants.

Ainsi, la combinaison de lavages successifs, de techniques de purification additionnelles, de séchages contrôlés, et de distillations azéotropiques a permis de surmonter les défis liés à la solubilité des produits dans la majorité des solvants organiques. Ces procédures rigoureuses assurent l'obtention de ligands de haute pureté, essentiels pour la réussite des réactions chimiques de complexation avec le précurseur d'aluminium pour l'obtention de complexes inorganique utilisable en catalyse.

## VI. Conclusion et perspectives

L'objectif de cette étude était de synthétiser divers ligands amino(bis)phénols présentant un encombrement stérique variable et différents groupements chimiques sur la partie aromatique. En particulier, les substituants sur les positions *ortho* et *para* du phénol ainsi que sur le substituant de l'amine ont été diversifiés. Ces modifications visaient à ajuster l'encombrement stérique et la densité électronique autour du site actif, afin de développer de nouveaux catalyseurs de polymérisation. Dans un premier temps, les réactifs non commerciaux, tels qu'une amine spécifique et un dérivé phénolique, ont été synthétisés avec des rendements respectifs de 75 % et de 78 %.

Les premiers essais de synthèse des ligands ont été réalisés en utilisant le méthanol comme solvant, mais les rendements obtenus n'excédaient pas 60 %. Afin d'améliorer ces rendements, un changement de solvant a été envisagé. En utilisant de l'eau à la place du méthanol, les rendements de réaction ont été significativement améliorés, atteignant environ 80 % avec une pureté très élevée des ligands. Cette nouvelle approche a été appliquée avec succès à l'ensemble des ligands ciblés, aboutissant à des rendements allant jusqu'à 87 %, permettant ainsi la synthèse

de huit ligands différents. L'essai de montée en échelle s'est avéré concluant, indiquant la possibilité de produire ces ligands à grande échelle si le projet venait à prendre de l'ampleur à l'avenir. Cette perspective est particulièrement intéressante pour le développement industriel de ces catalyseurs. Il a été observé que les ligands diamino(*bis*)phénols sont plus faciles à obtenir que les amino(*bis*)phénols. Cela est probablement dû à la stabilité relative de l'intermédiaire benzoxazine et à la précipitation plus facile du produit final, orientant ainsi la réaction vers une meilleure formation du produit final. Cependant, l'utilisation de l'intermédiaire benzoxazine permettrait de concevoir des molécules dissymétriques avec deux phénols différents. Cette approche pourrait offrir une compréhension plus fine de l'influence de l'encombrement stérique et de la densité électronique autour du site actif en polymérisation par ouverture de cycle. La synthèse assistée par micro-ondes s'est révélée plus rapide, bien que les rendements obtenus soient inférieurs, probablement en raison de la faible quantité de matière utilisable en une seule fois, rendant la récupération du produit plus complexe. De plus, la rapidité de la réaction limite la diffusion efficace des réactifs, et la viscosité élevée du produit final peut entraver la diffusion correcte des réactifs dans le milieu réactionnel. Ce travail nécessite encore des améliorations. L'utilisation de solvants non verts ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , etc.) dans certaines synthèses pourrait être révisée pour respecter les principes de durabilité et d'éthique du projet. En outre, des réactions sans solvant pourraient être envisagées pour de futurs essais, contribuant ainsi à une approche plus respectueuse de l'environnement.

En conclusion, cette étude a permis de développer une méthode efficace pour la synthèse de ligands amino(*bis*)phénols. Les perspectives de production à grande échelle et les futures orientations vers la chimie verte offrent un potentiel significatif pour l'avancement de ce projet dans le domaine de la catalyse de polymérisation.

**VII. Bibliographie :**

- (1) Wichmann, O.; Sillanpää, R.; Lehtonen, A. Structural Properties and Applications of Multidentate [O,N,O,X'] Aminobisphenolate Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256 (3–4), 371–392. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.09.007>.
- (2) Snell, A.; Kehr, G.; Wibbeling, B.; Frönlich, R.; Erker, G. Structural Features of a Sulfur-Containing Group 4 Metalla[11]-Crown-4 Derivative. *Z. Für Naturforschung B* **2003**, 58 (9), 838–842. <https://doi.org/10.1515/znb-2003-0905>.
- (3) Suttill, J. A.; Wasserscheid, P.; McGuinness, D. S.; Gardiner, M. G.; Evans, S. J. A Survey of Pendant Donor-Functionalised (N,O) Phosphine Ligands for Cr-Catalysed Ethylene Tri- and Tetramerisation. *Catal Sci Technol* **2014**, 4 (8), 2574–2588. <https://doi.org/10.1039/C4CY00457D>.
- (4) Kober, E.; Janas, Z.; Nerkowski, T.; Jerzykiewicz, L. B. Magnesium, Zinc and Aluminium Complexes Supported by Tripodal Diaminebis(Aryloxy) Ligands: Synthesis, Solid State and Solution Structure. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (30), 10847. <https://doi.org/10.1039/c3dt50938a>.
- (5) Bouyhayi, M.; Sarazin, Y.; Casagrande, O. L.; Carpentier, J. -F. Aluminum, Calcium and Zinc Complexes Supported by Potentially Tridentate Iminophenolate Ligands: Synthesis and Use in the Ring-opening Polymerization of Lactide. *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, 26 (12), 681–688. <https://doi.org/10.1002/aoc.2909>.
- (6) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. Ring-Opening Polymerization of Lactide with Group 3 Metal Complexes Supported by Dianionic Alkoxy-Amino-Bisphenolate Ligands: Combining High Activity, Productivity, and Selectivity. *Chem. – Eur. J.* **2006**, 12 (1), 169–179. <https://doi.org/10.1002/chem.200500856>.
- (7) Kong, W.-L.; Chai, Z.-Y.; Wang, Z.-X. Synthesis of N,N,O-Chelate Zinc and Aluminum Complexes and Their Catalysis in the Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and Rac-Lactide. *Dalton Trans* **2014**, 43 (38), 14470–14480. <https://doi.org/10.1039/C4DT01364F>.
- (8) Chen, C.-T.; Huang, C.-A.; Huang, B.-H. Aluminium Metal Complexes Supported by Amine Bis-Phenolate Ligands as Catalysts for Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone. *Dalton Trans* **2003**, 19, 3799–3803. <https://doi.org/10.1039/B307365C>.

- (9) Routaray, A.; Nath, N.; Maharana, T.; Sutar, A. K. Synthesis and Immortal ROP of *L*-Lactide Using Copper Complex. *J. Macromol. Sci. Part A* **2015**, *52* (6), 444–453. <https://doi.org/10.1080/10601325.2015.1029370>.
- (10) Alhashmialameer, D.; Collins, J.; Hattenhauer, K.; Kerton, F. M. Iron Amino-Bis(Phenolate) Complexes for the Formation of Organic Carbonates from CO<sub>2</sub> and Oxiranes. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (14), 5364–5373. <https://doi.org/10.1039/C6CY00477F>.
- (11) Nielson, A. J.; Waters, J. M. Synthesis and Structure of Diamine Bis(Phenolate) Complexes Containing the Ti(OEt)–O–Ti(OEt) Function. *Polyhedron* **2010**, *29* (7), 1715–1726. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.02.006>.
- (12) Stirling, E.; Champouret, Y.; Visseaux, M. Catalytic Metal-Based Systems for Controlled Statistical Copolymerisation of Lactide with a Lactone. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (19), 2517–2531. <https://doi.org/10.1039/C8PY00310F>.
- (13) Freire, C.; Nunes, M.; Pereira, C.; Fernandes, D. M.; Peixoto, A. F.; Rocha, M. Metallo(Salen) Complexes as Versatile Building Blocks for the Fabrication of Molecular Materials and Devices with Tuned Properties. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *394*, 104–134. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.014>.
- (14) Pessoa, J. C.; Correia, I. Salen vs. Salen Metal Complexes in Catalysis and Medicinal Applications: Virtues and Pitfalls. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *388*, 227–247. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.035>.
- (15) Chumsaeng, P.; Haesuwannakij, S.; Virachotikul, A.; Phomphrai, K. Random Copolymerization of *L*-lactide and *E*-caprolactone by Aluminum Alkoxide Complexes Supported by N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Bis(Phenolate)-amine Ligands. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2019**, *57* (15), 1635–1644. <https://doi.org/10.1002/pola.29425>.
- (16) Philibert, A.; Thomas, F.; Philouze, C.; Hamman, S.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. Galactose Oxidase Models: Tuning the Properties of Cu<sup>II</sup>–Phenoxy Radicals. *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9* (16), 3803–3812. <https://doi.org/10.1002/chem.200304880>.
- (17) Sriharshitha, S.; Krishnadevi, K.; Devaraju, S.; Srinivasadesikan, V.; Lee, S.-L. Eco-Friendly Sustainable Poly(Benzoxazine-*Co*-Urethane) with Room-Temperature-Assisted Self-Healing Based on Supramolecular Interactions. *ACS Omega* **2020**, *5* (51), 33178–33185. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04840>.

- (18) Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. Zirconium Complexes of Amine–Bis(Phenolate) Ligands as Catalysts for 1-Hexene Polymerization: Peripheral Structural Parameters Strongly Affect Reactivity. *Organometallics* **2001**, *20* (14), 3017–3028. <https://doi.org/10.1021/om0101285>.
- (19) Meimoun, J.; Sutapin, C.; Stoclet, G.; Favrelle, A.; Roussel, P.; Bria, M.; Chirachanchai, S.; Bonnet, F.; Zinck, P. Lactide Lactone Chain Shuttling Copolymerization Mediated by an Aminobisphenolate Supported Aluminum Complex and  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ : Access to New Poly lactide Based Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (50), 21206–21210. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c09744>.
- (20) Phomphrai, K.; Chumsaeng, P.; Sangtrirutnugul, P.; Kongsaree, P.; Pohmakotr, M. Reverse Orders of Reactivities in the Polymerization of Cyclic Esters Using  $\text{N}_2\text{O}_2$  Aluminium Alkoxide Complexes. *Dalton Trans* **2010**, *39* (7), 1865–1871. <https://doi.org/10.1039/B919340E>.
- (21) Hinshaw, C. J.; Peng, G.; Singh, R.; Spence, J. T.; Enemark, J. H.; Bruck, M.; Kristofzski, J.; Merbs, S. L.; Ortega, R. B.; Wexler, P. A. Molybdenum(VI)-Dioxo Complexes with Linear and Tripodal Tetradentate Ligands: Models for the Molybdenum(VI/V) Centers of the Molybdenum Hydroxylases and Related Enzymes. 1. Syntheses and Structures. *Inorg. Chem.* **1989**, *28* (25), 4483–4491. <https://doi.org/10.1021/ic00324a012>.
- (22) Wong, Y.-L.; Yan, Y.; Chan, E. S. H.; Yang, Q.; Mak, T. C. W.; Ng, D. K. P. Cis-Dioxo-Tungsten(VI) and -Molybdenum(VI) Complexes with  $\text{N}_2\text{O}_2$  Tetradentate Ligands: Synthesis, Structure, Electrochemistry and Oxo-Transfer Properties. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, No. 18, 3057–3064. <https://doi.org/10.1039/a804425b>.
- (23) Zurita, D.; Gautier-Luneau, I.; Ménage, S.; Pierre, J.-L.; Saint-Aman, E. A First Model for the Oxidized Active Form of the Active Site in Galactose Oxidase: A Free-Radical Copper Complex. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2* (1), 46–55. <https://doi.org/10.1007/s007750050105>.
- (24) Tshuva, E. Y.; Versano, M.; Goldberg, I.; Kol, M.; Weitman, H.; Goldschmidt, Z. Titanium Complexes of Chelating Dianionic Amine Bis(Phenolate) Ligands: An Extra Donor Makes a Big Difference. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2* (8), 371–373. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(99\)00096-9](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(99)00096-9).

- (25) Collins, K. L.; Corbett, L. J.; Butt, S. M.; Madhurambal, G.; Kerton, F. M. Synthesis of Amine-Phenol Ligands in Water – a Simple Demonstration of a Hydrophobic Effect. *Green Chem. Lett. Rev.* **2007**, *1* (1), 31–35. <https://doi.org/10.1080/17518250701809030>.
- (26) Toupance, T.; Dubberley, S. R.; Rees, N. H.; Tyrrell, B. R.; Mountford, P. Zirconium Complexes of Diamine–Bis(Phenolate) Ligands: Synthesis, Structures, and Solution Dynamics. *Organometallics* **2002**, *21* (7), 1367–1382. <https://doi.org/10.1021/om010982w>.
- (27) Kerton, F. M.; Holloway, S.; Power, A.; Soper, R. G.; Sheridan, K.; Lynam, J. M.; Whitwood, A. C.; Willans, C. E. Accelerated Syntheses of Amine-Bis(Phenol) Ligands in Polyethylene Glycol or “on Water” under Microwave Irradiation. *Can. J. Chem.* **2008**, *86* (5), 435–443. <https://doi.org/10.1139/v08-043>.
- (28) Riisio, A.; Wichmann, O.; Sillanpaa, R. One-Pot Three-Component Solvent-Free Syntheses of n-Alkyl-Bridged N,N,N,N-Tetra(2-Hydroxybenzyl)Diamines and N,N-Bis(2-Hydroxybenzyl) Amines. *Lett. Org. Chem.* **2010**, *7* (4), 298–305. <https://doi.org/10.2174/157017810791130531>.
- (29) Groyzman, S.; Goldberg, I.; Kol, M.; Genizi, E.; Goldschmidt, Z. Tribenzyl Tantalum(V) Complexes of Amine Bis(Phenolate) Ligands: Investigation of  $\alpha$ -Abstraction vs Ligand Backbone  $\beta$ -Abstraction Paths. *Organometallics* **2004**, *23* (8), 1880–1890. <https://doi.org/10.1021/om0499761>.
- (30) Chirachanchai, S.; Laobuthee, A.; Phongtamrug, S. Self Termination of Ring Opening Reaction of *p*-substituted Phenol-based Benzoxazines: An Obstructive Effect via Intramolecular Hydrogen Bond. *J. Heterocycl. Chem.* **2009**, *46* (4), 714–721. <https://doi.org/10.1002/jhet.130>.
- (31) Phongtamrug, S.; Pulpoka, B.; Chirachanchai, S. Inclusion Compounds Formed from *N*, *N*-Bis(2-Hydroxybenzyl)Alkylamine Derivatives and Transition Metal Ions via Molecular Assembly. *Supramol. Chem.* **2004**, *16* (4), 269–278. <https://doi.org/10.1080/1061027042000204029>.
- (32) Laobuthee, A.; Chirachanchai, S.; Ishida, H.; Tashiro, K. Asymmetric Mono-Oxazine: An Inevitable Product from Mannich Reaction of Benzoxazine Dimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (41), 9947–9955. <https://doi.org/10.1021/ja004048o>.

- (33) Morrell, A.; Placzek, M. S.; Steffen, J. D.; Antony, S.; Agama, K.; Pommier, Y.; Cushman, M. Investigation of the Lactam Side Chain Length Necessary for Optimal Indenoisoquinoline Topoisomerase I Inhibition and Cytotoxicity in Human Cancer Cell Cultures. *J. Med. Chem.* **2007**, *50* (9), 2040–2048. <https://doi.org/10.1021/jm0613119>.
- (34) Paranawithana, N. N.; Martins, A. F.; Clavijo Jordan, V.; Zhao, P.; Chirayil, S.; Meloni, G.; Sherry, A. D. A Responsive Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent for Detection of Excess Copper(II) in the Liver *In Vivo*. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (28), 11009–11018. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13493>.
- (35) Khalafi-Nezhad, A.; Fareghi Alamdari, R.; Zekri, N. Efficient and Selective Protection of Alcohols and Phenols with Triisopropylsilyl Chloride/Imidazole Using Microwave Irradiation. *Tetrahedron* **2000**, *56* (38), 7503–7506. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00638-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00638-4).
- (36) Liang, D.-D.; Streefkerk, D.; Jordaan, D.; Wagemakers, J.; Baggerman, J.; Zuilhof, H. Silicon-Free SuFEx Reactions of Sulfonylimidoyl Fluorides: Scope, Enantioselectivity, and Mechanism. *Angew. Chem.* **2020**, No. 132, 7564–7570. <https://doi.org/10.1002/ange.201915519>.
- (37) Biancalana, L.; Zacchini, S.; Ferri, N.; Lupo, M. G.; Pampaloni, G.; Marchetti, F. Tuning the Cytotoxicity of Ruthenium( II ) *Para* -Cymene Complexes by Mono-Substitution at a Triphenylphosphine/Phenoxydiphenylphosphine Ligand. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (47), 16589–16604. <https://doi.org/10.1039/C7DT03385K>.
- (38) Uyanik, M.; Sasakura, N.; Mizuno, M.; Ishihara, K. Enantioselective Synthesis of Masked Benzoquinones Using Designer Chiral Hypervalent Organoiodine(III) Catalysis. *ACS Catal.* **2017**, *7* (1), 872–876. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03380>.
- (39) Biancalana, L.; Zacchini, S.; Ferri, N.; Lupo, M. G.; Pampaloni, G.; Marchetti, F. Tuning the Cytotoxicity of Ruthenium(II) *Para*-Cymene Complexes by Mono-Substitution at a Triphenylphosphine/Phenoxydiphenylphosphine Ligand. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (47), 16589–16604. <https://doi.org/10.1039/C7DT03385K>.
- (40) Kirschbaum, S.; Landfester, K.; Taden, A. Synthesis and Thermal Curing of Benzoxazine Functionalized Polyurethanes. *Macromolecules* **2015**, *48* (12), 3811–3816. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00954>.

- (41) Kuchuk, E. A.; Zaitsev, K. V.; Mamedova, F. A.; Churakov, A. V.; Zaitseva, G. S.; Lemenovsky, D. A.; Karlov, S. S. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of New Aluminum and Titanium Complexes Based on Aminobisphenolate Ligands Containing Bulky Substituents. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65* (7), 1743–1749. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1505-x>.
- (42) Li, Y.; Yu, D.; Dai, Z.; Zhang, J.; Shao, Y.; Tang, N.; Wu, J. Bulky Metallocavitands with a Chiral Cavity Constructed by Aluminum and Magnesium Atrane-Likes: Enantioselective Recognition and Separation of Racemic Alcohols. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (12), 5692–5702. <https://doi.org/10.1039/C4DT03848G>.
- (43) Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. Coordination Chemistry of Amine Bis(Phenolate) Titanium Complexes: Tuning Complex Type and Structure by Ligand Modification. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (17), 4263–4270. <https://doi.org/10.1021/ic010210s>.
- (44) Dean, R. K.; Granville, S. L.; Dawe, L. N.; Decken, A.; Hattenhauer, K. M.; Kozak, C. M. Structure and Magnetic Behaviour of Mono- and Bimetallic Chromium(II) Complexes of Amine-Bis(Phenolate) Ligands. *Dalton Trans* **2010**, *39* (2), 548–559. <https://doi.org/10.1039/B910254J>.
- (45) Andrews, S.; Burgess, S. J.; Skaalrud, D.; Kelly, J. X.; Peyton, D. H. Reversal Agent and Linker Variants of Reversed Chloroquines: Activities against *Plasmodium Falciparum*. *J. Med. Chem.* **2010**, *53* (2), 916–919. <https://doi.org/10.1021/jm900972u>.
- (46) Hasegawa, T.; Kishida, H.; Nomura, N. A Practical Ortho-Rearrangement of Silyl Group of Ortho-Bromophenyl Silyl Ethers Using Magnesium(0). *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58* (5), 455–457. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.12.052>.

**VIII. Partie expérimentale :**

## 1. Produits.

Tous les produits et solvants ont été achetés auprès de fournisseurs commerciaux et utilisés sans purification supplémentaire. Le *n*-butyllithium (2M dans le cyclohexane), *p*-formaldéhyde, *p*-crésol, le formaldéhyde aqueux (37 wt% dans l'eau) ont été achetés chez Sigma Aldrich. Le dicarbonate de di-*tert*-butyle, le 2-bromo-4-*tert*-butylphénol, le *tert*-butyldimethylsilylchloride, le 2,4-*tert*-butylphénol, le *N,N*-diéthyléthylène-1,2-diamine et la 4-(2-aminoéthyl)morpholine ont été achetés chez Fluorochem. L'éthylènediamine, l'iodure de potassium, la cyclohexylamine, la *N,N*-dimethylpropane-1,3-diamine et le bromure de benzyle ont été achetés chez Acros organic chemicals. Le carbonate de potassium a été acheté chez Merk. L'hydroxyde de sodium a été acheté chez Verbièse. L'imidazole a été acheté chez Alfa Aesar. Le 2,4-dimethylphénol, la 2-picolylamine et le dioxane (stabilisé avec du butylhydroxytoluène (BHT)) ont été achetés chez TCI. Le sulfate de magnésium (MgSO<sub>4</sub>), l'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN), l'acide chlorhydrique (HCl), le 2-propanol, le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), le cyclohexane, l'éther de pétrole, le chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl) et l'acétate d'éthyle ont été achetés chez VWR. Le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) et le méthanol (MeOH) ont été achetés chez Fisher Scientific. Le toluène et le pentane ont été achetés chez Sigma Aldrich. La chromatographie sur couche mince analytique (TLC) a été réalisée sur des plaques ALUGRAM® Xtra SIL G/UV254 (couche : 0,20 mm de gel de silice 60 avec indicateur fluorescent UV254), visualisée par irradiation avec une lumière UV (254 nm). La chromatographie sur colonne a été réalisée en utilisant du gel de silice 60 M de Macherey-Nagel (0,04 – 0,063 mm).

## 2. Caractérisation.

La spectrométrie de masse a été réalisée par la plateforme SALSA du laboratoire ICOA d'Orléans en France. Les spectres de masse haute résolution en mode ESI (HRMS) ont été obtenus sur un Bruker maXis Q-TOF en mode ionisation positive. Les analytes ont été dissous dans un solvant approprié à une concentration de 1 mg/mL et dilués 500 fois dans du méthanol ( $\approx 2 \mu\text{g/mL}$ ). Les solutions diluées (0,2  $\mu\text{L}$ ) ont été injectées dans la source ESI à l'aide d'une chaîne Dionex Ultimate 3000 RSLC en mode FIA (Flow Injection Analysis) à un débit de 200  $\mu\text{L}/\text{min}$  avec un mélange de CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O + 0,1 % d'HCO<sub>2</sub>H (65/35). Les conditions ESI étaient les suivantes : la tension du capillaire était fixée à 4,5 kV ; de l'azote sec a été utilisé comme gaz nébuliseur à 0,6 bar et comme gaz de séchage à 200 °C et 7,0 L/min. Les spectres ESI-MS ont été enregistrés à 1 Hz dans une plage de 50-3000 m/z. L'étalonnage a été effectué avec le mélange de réglage ESI-TOF d'Agilent et corrigé en utilisant des masses de référence à m/z 299,294457 (stéarate de méthyle) et 1221,990638 (HP-1221). Les données ont été traitées à

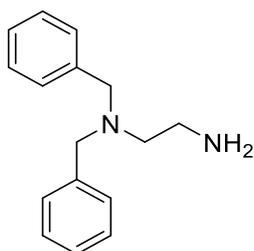
l'aide du logiciel Bruker DataAnalysis 4.4. Les points de fusion ont été mesurés avec un appareil Barnstead Electrothermal IA9300 Digital Melting Point Apparatus.

Les données RMN ont été enregistrées sur un spectromètre Bruker Avance III (300 MHz pour  $^1\text{H}$  et 75 MHz pour  $^{13}\text{C}$ ) en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme étalon interne et le  $\text{CDCl}_3$  ou le  $\text{C}_6\text{D}_6$  comme solvant. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en parties par million (ppm), les constantes de couplage ( $J$ ) sont exprimées en hertz (Hz) et les multiplicités ont été abrégées comme suit : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet), ddd (doublet de doublet de doublet), td (triplet de doublet), tt (triplet de triplet).

Les points de fusion ont été mesurés avec un appareil Barnstead Electrothermal IA9300 Digital Melting Point.

### 3. Protocoles expérimentaux

#### *N,N*-Dibenzylethane-1,2-diamine (**3**)



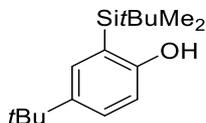
L'éthylènediamine protégée par le boc **1**<sup>33</sup> (1 g, 6,25 mmol) a été ajoutée au bromure de benzyle (1,64 ml, 13,74 mmol), au carbonate de potassium (4 g, 29 mmol) et à l'iodure de potassium (0,5 g, 3 mmol) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (250 ml). Après agitation à reflux pendant 16 h, la solution a été filtrée. Le filtrat a été concentré sous pression réduite et directement utilisé sans autre purification. A la solution d'amine protégée dibenzylée **2** dissoute dans  $\text{CHCl}_3$  (50 mL), une solution de HCl (6M dans l'isopropanol, 50 mL) a été ajoutée doucement. Après agitation à 20 °C pendant 16 heures, la solution a été concentrée sous pression réduite, neutralisée avec une solution de NaOH (1M) et extraite avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x50 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporées sous pression réduite. Le résidu a été purifié sur une colonne de gel de silice avec un éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (98.5/1.5) pour donner le composé **3** sous forme d'huile orange (1,14 g, 76%).<sup>45</sup>

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7,38 – 7,17 (m, 10H, Ar); 3,59 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ); 2,75 (t, 2H,  $J = 5,9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ ); 2,51 (t, 2H,  $J = 5,9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 1,27 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) est donné dans la littérature.<sup>45</sup>

**HRMS** (CD)  $m/z$  calculé  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  241,1699, trouvé 241,1697.

#### 4-(*tert*-Butyl)-2-(*tert*-Butyldiméthylsilyl)phénol (**5**)



Au 2-Bromo-4-*tert*-butylphénol (2,91 g, 12,73 mmol) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) ont été ajoutés de l'imidazole (3,46 g, 50,88 mmol) et du chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (3,83 g, 25,46 mmol). Après agitation pendant 5 heures, le mélange a été extrait avec NaOH (1M) (3x50mL). La phase aqueuse a été neutralisée avec HCl (1M) et extraite avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x50 mL). Les phases organiques ont été lavées avec de l'eau (50 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrées sous pression réduite. Le (2-bromo-4-(*tert*-butyl)phenoxy)(*tert*-butyl) diméthylsilane **4** (1,72 g, 5 mmol) a été solubilisé dans du THF (25 mL) sous atmosphère d'azote à température ambiante. La solution a été refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ . Le *n*-butyllithium (2M dans le cyclohexane) (18,7 mL) a été ajouté goutte à goutte à la solution. Le mélange réactionnel a été ramené à  $0^\circ\text{C}$ . Après 1,5 heure, une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a été ajoutée lentement à la solution à  $0^\circ\text{C}$ . La phase aqueuse a été extraite avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x50 mL). Les phases organiques combinées ont été séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrées sous pression réduite. Le produit brut de la réaction a été purifié sur une colonne à gel de silice (éther de pétrole/EtOAc : 10/1) pour donner le composé **5** sous forme de cristaux blancs. (1,14 g, 34 %) <sup>46</sup>.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,37 (d, 1H,  $J = 2,5$  Hz, Ar); 7,24 (dd, 1H,  $J = 8,4, 2,5$  Hz, Ar); 6,63 (d, 1H,  $J = 8,4$  Hz, Ar); 4,62 (s, 1H, OH); 1,29 (s, 9H, *t*Bu); 0,91 (s, 9H, *t*Bu); 0,34 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ -Si) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 150,25 ( $\text{C}(\text{Ar})$ -OH), 145,61 ( $\text{C}(\text{Ar})$ -Si), 130,44 (Ar-CH), 125,27 (Ar-CH), 119,65 (Ar-CH), 114,95 ( $\text{C}(\text{Ar})$ -C), 34,31 ( $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-C-Si}$ ), 31,54 ( $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-C}$ ), 25,90 ( $\text{H}_3\text{C-Si}$ ), 18,48 ( $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-C-Ar}$ ) ppm.

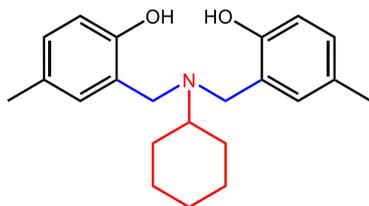
**HRMS** (CD)  $m/z$  calculé  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{OSi}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  265,1982, trouvé 265,1980.

**Mp**: 35-38  $^\circ\text{C}$

**Procédure Générale pour les ligands amino(bis)phénols via l'intermédiaire benzoxazine :**

Les ligands  $L_1H_2$  et  $L_3H_2$  ont été synthétisés selon la même procédure reportée dans la littérature<sup>30</sup>. A une solution de cyclohexylamine (1 eq) dissoute dans du 1,4-dioxane, ont été ajoutés du *p*-formaldéhyde (2,2 eq) et un dérivé de phénol (1 eq). La solution a été chauffée à reflux dans un bain d'huile pendant 6 heures. Le solvant a ensuite été évaporé sous pression réduite pour obtenir les benzoxazines correspondantes. Les produits ont été laissés à réagir avec les dérivés phénoliques correspondants sans purification supplémentaire et sans solvant dans un rapport de 1:1 à 60 °C, sous agitation pendant 6 heures ou jusqu'à ce que le mélange devient visqueux. Les produits ont ensuite été lavés avec du méthanol froid et purifiés par cristallisation dans l'isopropanol.

**2,2'-((Cyclohexylazanediyl)bis(méthylène))bis(4-méthylphénol) ( $L_1H_2$ )**



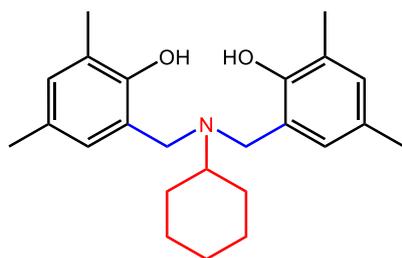
A partir du *p*-crésol (2,16 g, 20 mmol), cyclohexylamine (0,99 mg, 10 mmol), *p*-formaldéhyde (60,1 mg, 20 mmol), le composé  $L_1H_2$  a été obtenue sous forme de poudre jaune pâle (2,82 g, 83 %).

**RMN  $^1H$**  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  6,91 – 6,88 (dd, 2H,  $J = 8,1, 1,6$  Hz, Ar), 6,84 (d, 2H,  $J = 1,95$  Hz, Ar), 6,66 (d, 2H,  $J = 8,1$  Hz, Ar), 3,74 (s, 4H,  $CH_2-N$ ), 2,69 (tt, 1H,  $J = 11,7, 8,5, 3,3$  Hz,  $CyH-N$ ), 2,22 (s, 6H,  $CH_3-Ar$ ), 1,89 (dd, 4H,  $J = 48,0, 11,4$  Hz,  $CyH_2$ ), 1,62 (d, 1H,  $J = 9,5$  Hz,  $CyH_2$ ), 1,46 (q, 2H,  $J = 22,9, 11,1$  Hz,  $CyH_2$ ), 1,30 – 1,00 (m, 3H,  $CyH_2$ ) ppm.

**$^{13}C$  NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ) est décrit dans la littérature.<sup>30</sup>

**Mp:** 196-198 °C

**6,6'-((Cyclohexylazanediy)bis(méthylène))bis(2,4-diméthylphénol) (L<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)**



A partir du 2,4-diméthylphénol (2,44 g, 20 mmol), cyclohexylamine (0,99 mg, 10 mmol), *p*-formaldéhyde (60,1 mg, 20 mmol), le composé **L<sub>3</sub>H<sub>2</sub>** a été obtenu sous forme de poudre blanche (2,34 g, 64 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 6,84 (d, 2H, *J* = 0,9 Hz, Ar), 6,69 (d, 2H, *J* = 1,4 Hz, Ar), 3,72 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 2,70 (tt, 1H, *J* = 11,7, 3,2 Hz, CyH-N), 2,20 (d, 12H, *J* = 3,1 Hz, CH<sub>3</sub>-Ar), 1,86 (dd, 4H, *J* = 35,0, 12,4 Hz, CyH<sub>2</sub>), 1,63 (d, 1H, *J* = 9,5 Hz, CyH<sub>2</sub>), 1,43 (dd, 2 H, *J* = 24,0, 12,0, CyH<sub>2</sub>), 1,29 – 1,01 (m, 3H, CyH<sub>2</sub>) ppm.

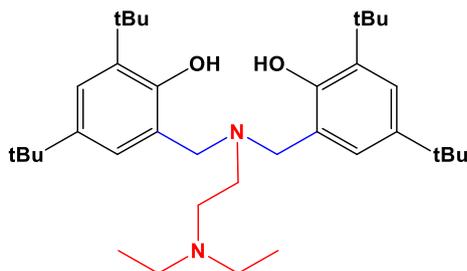
**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) est décrit dans la littérature.<sup>19,30</sup>

**Mp:** 150-152 °C

**Procédure générale de la synthèse des ligands diamino(bis)phénols :**

Les ligands L<sub>4-10</sub>H<sub>2</sub> ont été synthétisés suivant la même procédure que reportée dans la littérature.<sup>32</sup> A une solution d'amine (1 eq) dissoute dans l'eau, ont été ajoutés du formaldéhyde aqueux (5,5 eq) et un dérivé de phénol (2,2 eq). La solution a été chauffée à reflux dans un bain d'huile pendant 16 heures. La solution a été filtrée sur fritté et le résidu obtenu a été lavé avec du MeOH froid (0°C). Le solide blanc obtenu a été séché à l'étuve pendant 48 heures pour obtenir une poudre blanche.

**6,6'-(((2-(Diéthylamino)éthyl)azanédiyl)bis(méthylène))bis(2,4-di-*tert*-butylphénol) (L<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)**



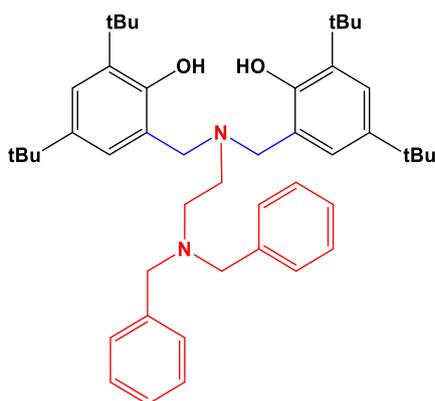
A partir du 2,4-di-*tert*-butylphénol (1,65 g, 8,01 mmol), *N,N*-diéthyléthyl-1,2-diamine (413 mg, 3,56 mmol), formaldéhyde aqueux (0,75 mL, 19,9 mmol), le composé **L<sub>4</sub>H<sub>2</sub>** a été obtenu sous forme de poudre blanche (1,59 g, 81 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 9,62 (s, 2H, *OH*); 7,18 (d, 2H, *J* = 2,4 Hz, Ar); 6,86 (d, 2H, *J* = 2,4 Hz, Ar); 3,58 (s, 4H, *CH*<sub>2</sub>-Ar); 2,71 – 2,57 (m, 8H, *CH*<sub>2</sub>-N); 1,38 (s, 18H, *t*Bu); 1,26 (s, 18H, *t*Bu); 1,10 (t, 6H, *J* = 7,1 Hz, *CH*<sub>3</sub>-*CH*<sub>2</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 153,2; 140,0; 135,9; 124,7; 123,3; 121,3 (Ar); 57,0 (ArCH<sub>2</sub>N); 50,0; 45,4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 48,8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 34,9; 34,0 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31,7; 29,9 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 9,7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**Mp**: 146-148 °C

**6,6'-(((2-(Dibenzylamino)éthyl)azanediy)bis(méthylène))bis(2,4-di-*tert*-butylphénol)**  
(**L<sub>5</sub>H<sub>2</sub>**)



A partir du 2,4-di-*tert*-butylphénol (1,65 g, 8,01 mmol), *N,N*-dibenzyléthyl-1,2-diamine (**3**) (0,84 g, 3,51 mmol), formaldéhyde aqueux (0,75 mL, 19,9 mmol), le composé **L<sub>5</sub>H<sub>2</sub>** a été obtenu sous forme de poudre blanche (2,09 g, 87 %)

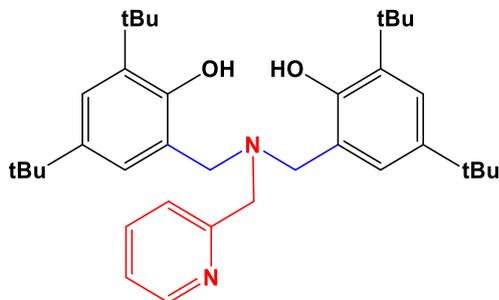
**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 8,78 (s, 2H, *OH*); 7,38 (d, 2H, *J* = 2,0 Hz, Ar); 7,35 (d, 2H, *J* = 1,5 Hz, Ar); 7,29 – 7,21 (m, 6H, Ar); 7,20 (d, 2H, *J* = 2,4 Hz, Ar); 6,83 (d, 2H, *J* = 2,4 Hz, Ar); 3,63 (s, 4H, *CH*<sub>2</sub>-Ar); 3,41 (s, 4H, *CH*<sub>2</sub>-Ar); 2,64 (dd, 4H, *J* = 13,0, 5,2 Hz, *CH*<sub>2</sub>-N); 1,36 (s, 18H, *t*Bu); 1,27 (s, 18H, *t*Bu) ppm,

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 152,4; 140,7; 136,7; 136,1; 130,4; 128,2; 127,3; 124,9; 123,4; 121,4 (Ar); 58,5; 56,5; 49,5 (ArCH<sub>2</sub>N); 49,2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 34,9; 34,1 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31,7; 29,6 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**HRMS** (CD)  $m/z$  calculé  $C_{46}H_{65}N_2O_2$   $[M + H]^+$  677,5041, trouvé 677,5032.

**Mp**: 186-188 °C

**6,6'-(((Pyridin-2-ylméthyl)azanediyl)bis(méthylène))bis(2,4-di-*tert*-butylphénol) (L<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)**



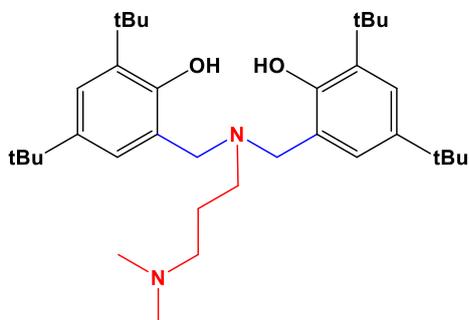
A partir du 2,4-di-*tert*-butylphénol (2,29 g, 11,14 mmol), 2-picolylamine (535 mg, 4,95 mmol), formaldéhyde aqueux (1,03 mL, 27,22 mmol), le composé **L<sub>6</sub>H<sub>2</sub>** a été obtenu sous forme de poudre blanche (2,26 g, 84 %)

**RMN** <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 10,52 (s, 2H, OH); 8,72 – 8,67 (m, 1H, Ar); 7,69 (td, 1H,  $J = 7,7, 1,8$  Hz, Ar); 7,31 – 7,24 (m, 1H, Ar); 7,22 (d, 2H,  $J = 2,5$  Hz, Ar); 7,12 (d, 1H,  $J = 7,8$  Hz, Ar); 6,93 (d, 2H,  $J = 2,5$  Hz, Ar); 3,82 (d, 6H,  $J = 12,2$  Hz, CH<sub>2</sub>-N); 1,40 (s, 18H, *t*Bu); 1,29 (s, 18H, *t*Bu) ppm.

**RMN** <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 156,3; 153,8; 148,2; 140,4; 137,2; 136,3; 125,1; 123,7; 123,4; 122,4; 121,3 (Ar); 56,9; 55,4 (ArCH<sub>2</sub>N); 35,1; 34,1 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31,7; 29,6 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm,

**Mp**: 204-206 °C

**6,6'-(((3-(Diméthylamino)propyl)azanediyl)bis(méthylène))bis(2,4-di-*tert*-butylphénol) (L<sub>7</sub>H<sub>2</sub>)**



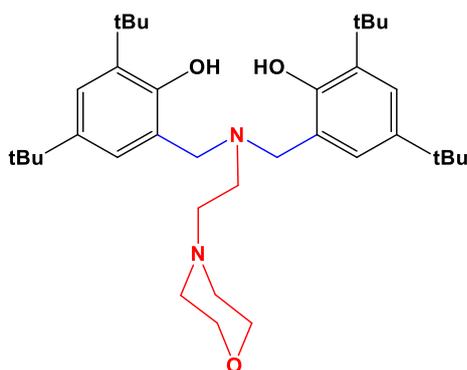
A partir du 2,4-di-*tert*-butylphénol (1,65 g, 8,01 mmol), *N,N*-diméthylpropane-1,3-diamine (363 mg, 3,56 mmol), formaldéhyde aqueux (0,738 mL, 19,58 mmol), le composé **L7H2** a été obtenu sous forme de poudre blanche (0,96 g, 50 %)

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 10,08 (s, 2H, OH); 7,19 (d, 2H, *J* = 2,4 Hz, Ar); 6,86 (d, 2H, *J* = 2,4 Hz, Ar); 3,55 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Ar); 2,59 (t, 2H, *J* = 6,0 Hz, CH<sub>2</sub>-N); 2,45 (t, 2H, *J* = 6,0 Hz, CH<sub>2</sub>-N); 2,35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-N); 1,77 (q, 2H, *J* = 6,0 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1,40 (s, 18H, *t*Bu); 1,27 (s, 18H, *t*Bu) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 153,4; 140,1; 135,9; 125,1; 123,3; 121,1 (Ar); 58,6; 57,5; 55,2 (CH<sub>2</sub>N); 45,8 (CH<sub>3</sub>N); 35,0; 34,1 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31,7; 29,6 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 22,9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**Mp:** 144-146 °C

**6,6'-(((2-Morpholinoéthyl)azanediyl)bis(méthylène))bis(2,4-di-*tert*-butylphénol) (L8H2)**



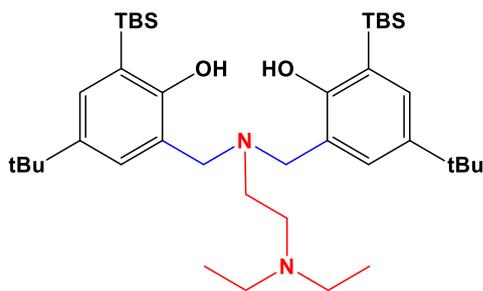
A partir du 2,4-di-*tert*-butylphénol (1,67 g, 8,13 mmol), 2-morpholinoéthane-1-amine (469 mg, 3,6 mmol), formaldéhyde aqueux (0,748 mL, 19,86 mmol), le composé **L8H2** a été obtenu sous forme de poudre blanche (1,53 g, 76 %)

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 9,24 (s, 2H, OH); 7,20 (d, 2H, *J* = 2,4 Hz, Ar); 6,88 (d, 2H, *J* = 2,4 Hz, Ar); 3,96 – 3,83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-O); 3,59 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Ar); 2,65 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-N); 2,53 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-N); 1,38 (s, 18H, *t*Bu); 1,26 (s, 18H, *t*Bu) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 152,7; 140,6; 136,0; 124,9; 123,5; 121,2 (Ar); 67,0 (CH<sub>2</sub>O); 56,2; 55,0; 53,6; 48,0 (CH<sub>2</sub>N); 35,0; 34,1 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31,7; 29,6 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**Mp:** 182-184 °C

**6,6'-(((2-(Diéthylamino)éthyl)azanediyl)bis(méthylène))bis(4-(tert-butyl)-2-(tert-butyl)diméthylsilyl)phénol) (L<sub>10</sub>H<sub>2</sub>)**



A partir du composé **5** (952 mg, 3,61 mmol), *N,N*-diéthyléthylène-1,2-diamine (186 mg, 1,6 mmol), formaldéhyde aqueux (0,33 mL, 8,81 mmol), le composé **L<sub>10</sub>H<sub>2</sub>** a été obtenu sous forme de poudre blanche (759 mg, 71 %)

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 9,46 (s, 2H, *OH*); 7,28 (d, 2H, *J* = 2,5 Hz, Ar); 7,00 (d, 2H, *J* = 2,5 Hz, Ar); 3,58 (s, 4H, *CH*<sub>2</sub>-Ar); 2,62 (q, 8H, *J* = 7,2 Hz, *CH*<sub>2</sub>-N); 1,27 (s, 18H, *tBu*); 1,07 (t, 6H, *J* = 7,1 Hz, *CH*<sub>3</sub>-*CH*<sub>2</sub>); 0,90 (s, 18H, *tBu*); 0,27 (s, 12H, *CH*<sub>3</sub>-Si) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 159,8; 140,1; 133,0; 128,3; 122,9; 120,1 (Ar); 57,3; 50,6; 49,1; 45,3 (*CH*<sub>2</sub>N); 33,8 (ArC(*CH*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31,6 (ArC(*CH*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 27,2 (SiC(*CH*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 17,6 (SiC(*CH*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 9,5 (*CH*<sub>3</sub>*CH*<sub>2</sub>); -4,5 (*CH*<sub>3</sub>Si) ppm.

**HRMS** (CD) *m/z* calculé C<sub>40</sub>H<sub>73</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [*M* + *H*]<sup>+</sup> 669,5205, trouvé 669,5198.

**Mp** : 164-166 °C

## **Chapitre III :**

### **Synthèse de complexes amino(*bis*)phénolate d'aluminium**

## Table des matières

|  |            |
|--|------------|
| <b>Chapitre III : Synthèse de complexes amino(bis)phénolate d'aluminium.....</b>   | <b>107</b> |
| I. Les complexes amino( <i>bis</i> )phénolate d'aluminium pour la POC des esters cycliques. ....   | 109        |
| 1. Synthèse des complexes alcoolates amino( <i>bis</i> )phénolate d'aluminium.....   | 110        |
| 2. Homopolymérisation d'esters cycliques avec des complexes (N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )AlOR .....                                     | 112        |
| 3. Copolymérisation des esters cycliques avec les complexes (N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )AlOR.....                                      | 114        |
| II. Synthèse des complexes alkyles amino( <i>bis</i> )phénolate d'aluminium .....  | 118        |
| 1. Etude des différences de réactivité entre AlMe <sub>3</sub> et AlEt <sub>3</sub> avec les ligands L <sub>4-6</sub> H <sub>2</sub> ..... | 120        |
| 2. Synthèse <i>in-situ</i> des complexes alcoolates comme amorceurs de POC .....   | 123        |
| III. Synthèse des complexes L <sub>x</sub> AlOBn isolés .....  | 125        |
| 1. Synthèse des complexes alcoolates d'aluminium isolés.....   | 126        |
| 2. Préparation des complexes alcoolates isolés à partir du précurseurs AlEt <sub>3</sub> .....   | 127        |
| 3. Influence de la concentration sur la formation des complexes.....   | 129        |
| 4. Différence entre alcool primaire et alcool secondaire pour former les complexes alcoolates  | 130        |
| 5. Formation des alcoolates d'aluminium à partir d'AlMe <sub>3</sub> .....   | 131        |
| 6. Etude de la formation des complexes par RMN <sup>1</sup> H.....   | 132        |
| 7. Analyse RMN <sup>1</sup> H de la formation des complexes alcoolates isolés L <sub>1-8</sub> AlOBn.....                                  | 137        |
| 8. Discussion autour des huit complexes alcoolates isolés.....   | 138        |
| IV. Conclusion .....   | 144        |
| V. Bibliographie : .....   | 145        |
| VI. Partie expérimentale : .....   | 149        |
| 1. Produits chimiques .....  | 150        |
| 2. Caractérisation.....  | 150        |
| 3. Procédure générale de préparation des complexes amino(bis)phénolate d'aluminium alkyle  | 151        |
| 4. Procédure générale de préparation des complexes amino( <i>bis</i> )phénolate d'aluminium alcoolate isolés : .....                       | 153        |

### I. Les complexes amino(bis)phénolate d'aluminium pour la POC des esters cycliques.

L'aluminium est un élément abondant<sup>1</sup> et faiblement toxique<sup>2</sup> qui est utilisé comme centre métallique dans de nombreux catalyseurs pour des réactions dans des domaines incluant la transformation du CO<sub>2</sub><sup>3</sup> ou la polymérisation par ouverture de cycle (POC ou Ring Opening Polymerization, ROP, en anglais) d'ester cyclique.<sup>4</sup> Ces complexes peuvent être porteurs d'une large diversité de ligands, incluant de manière non-exhaustive, des ligands à base de porphirine,<sup>5</sup> phtalocyanide,<sup>6</sup> triphénolate,<sup>7</sup> salen et salan,<sup>8</sup> et amino(bis)phénolate.<sup>9</sup> Ces derniers sont connus pour conduire à des systèmes catalytiques particulièrement intéressants en POC d'ester cycliques du fait de : (i) leur synthèse aisée et à faible coût, (ii) l'obtention de systèmes présentant une bonne activité en POC avec un bon contrôle des masses molaires et des dispersités des polyesters obtenus.<sup>10</sup> De plus, les ligands amino(bis)phénolates (notés N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans ce manuscrit) se démarquent également par leur versatilité du fait de leur nombreux substituants modifiables à façon.<sup>11</sup> Une fois coordonné à l'aluminium ils adoptent préférentiellement une géométrie dite « en coupe/demi-boule »<sup>12</sup> (Figure 3.1). Cette configuration permet une modification fine de l'encombrement stérique sans changer drastiquement la densité électronique autour du centre actif, principalement en changeant la nature de la chaîne pendante/latérale. L'activité modérée de ces initiateurs permet non seulement d'étudier précisément leur cinétique, mécanisme de polymérisation, vitesse d'initiation et de propagation, mais également permet un meilleur contrôle de la microstructure des chaînes polymères,<sup>13</sup> un aspect crucial dans le contexte de la copolymérisation par navette, objet de ce travail de thèse.

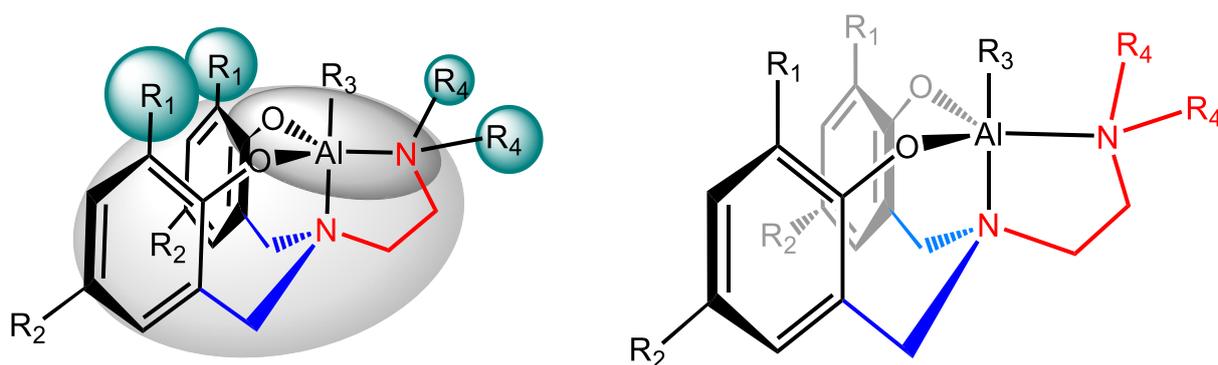


Figure 3.1 : Structure en coupe des complexes amino(bis)phénolate d'aluminium.

### 1. Synthèse des complexes alcoolates amino(bis)phénolate d'aluminium

Parmi les complexes amino(bis)phénolate d'aluminium, les alcoolates du type  $N_2O_2AlOR$  sont des catalyseurs particulièrement efficaces pour la POC des esters cycliques.<sup>14</sup> Plusieurs méthodes de synthèse des complexes alcoolates amino(bis)phénolate d'aluminium ont été décrites dans la littérature (i) via un précurseur trialkyl d'aluminium suivi d'une réaction avec un alcool (Schéma 3.1) (ii) directement à partir de triisopropylate d'aluminium (Schéma 3.2).<sup>13</sup> Cependant un consensus semble émerger pour la synthèse par la voie de métathèse à partir de l'alkyl d'aluminium. En fonction des propriétés stériques des substituants phénolate et de la chaîne latérale de l'amine, les complexes d'aluminium résultants présentent différentes géométries de coordination à l'état solide de type bipyramide trigonale (déformée) ou plan carré.

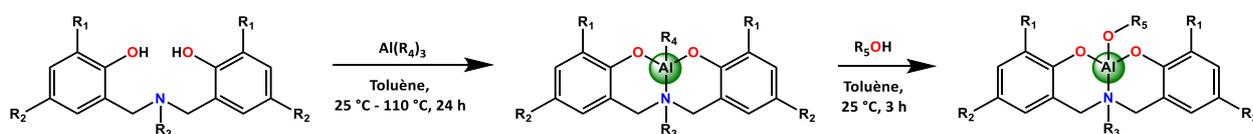


Schéma 3.1 : Synthèse générale des complexes alcoolates amino(bis)phénolate d'aluminium à partir d' $AlR_3$  ( $R = Me, Et$ ) et de  $ROH$  ( $R = Bn, iPr$ ) dans le toluène.

La Schéma 3.1 présente la voie de préparation des complexes alcoolates amino(bis)phénolate d'aluminium utilisés dans la majorité des études. Le ligand réagit avec un équivalent d' $AlR_3$  ( $R = Me^{10}$  ou  $Et^{15}$ ) dans le toluène à température ambiante<sup>3</sup> ou à reflux<sup>16</sup> pendant 24h.<sup>10,15</sup> La réaction de complexation produit alors deux équivalents de méthane ou d'éthane respectivement. On fait réagir ensuite le complexe alkyl obtenu avec un équivalent d'alcool (généralement pendant 3 h) pour former l'alcoolate soit *in-situ* lors de la synthèse du complexe, soit à postériori à partir du complexe isolé. Les différents groupes de recherche qui ont employé cette méthode de préparation rapportent des rendements élevés pour ces synthèses avec une excellente pureté des complexes obtenus.<sup>3,10,15,16</sup>

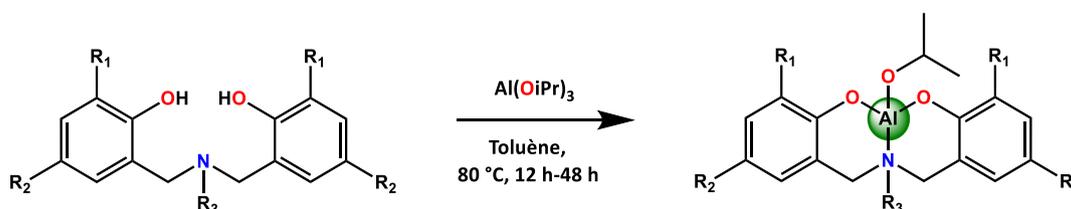


Schéma 3.2 : Synthèse des complexes alcoolates  $N_2O_2AlO^iPr$  à partir d' $Al(O^iPr)_3$ <sup>13</sup>

Le Schéma 3.2 présente la synthèse des complexes alcoolates amino(bis)phénolate d'aluminium à partir du précurseur  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  dans le toluène à 80 °C, seul précurseur utilisé dans cette étude avec les ligands amino(bis)phénolate similaire à cette étude. Cette méthode de préparation permet l'obtention directe des complexes  $\text{N}_2\text{O}_2\text{AlO}^i\text{Pr}$ . Cette méthode nécessite un chauffage et une récupération par cristallisation du complexe, les rendements décrits dans la littérature<sup>13</sup> sont par conséquent inférieurs à la voie de synthèse impliquant les précurseurs d'alkyle d'aluminium.

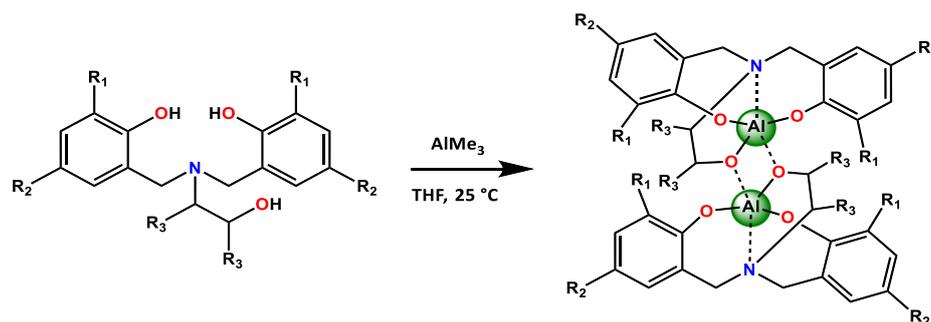


Schéma 3.3 : Synthèse des complexes alcoolate amino(bis)phénolate d'aluminium portant une chaîne pendante alcool.<sup>3</sup>

Afin d'illustrer la synthèse de ces complexes, voici plusieurs exemples de familles de complexes amino(bis)phénolate d'aluminium produits par cette méthode. Le Schéma 3.3 présente la synthèse de complexes portant une chaîne latérale ayant une fonction terminale alcool, préparé dans le THF à température ambiante en présence d' $\text{AlMe}_3$ . L'équipe de Gao *et al.*<sup>3</sup> ont décrit en 2016 une série de complexes amino(bis)phénolate d'aluminium pour la cycloaddition catalytique d'époxy et de  $\text{CO}_2$  à 1 bar. Ces complexes adoptent dans tous les cas une géométrie particulière, puisque l'alcool de la chaîne latérale se coordonne à l'aluminium, pour former préférentiellement un complexe dimère. Ces complexes sont particulièrement intéressants pour notre étude, puisqu'ils forment des complexes bimétalliques dans des conditions particulières, et en particulier des analogues à des complexes avec un excès d'alcool lors de leur préparation.

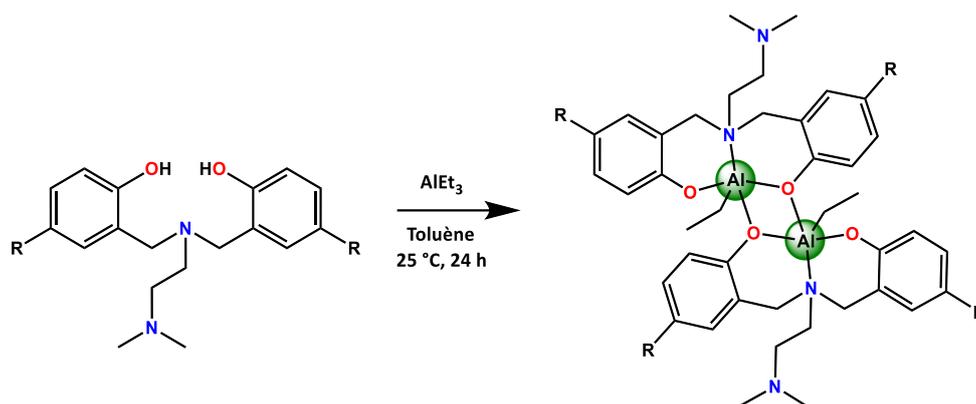


Schéma 3.4 : Synthèse de complexes  $N_2O_2AlO^iPr$  avec un ligand peu encombré en position *ortho*.<sup>15</sup>

Le Schéma 3.4 présente la préparation d'un complexe d'aluminium à partir d'un ligand faiblement encombré en position *ortho* du phénol en présence du précurseur  $AlEt_3$  dans le toluène à température ambiante pendant 24 h. L'équipe de Kober *et al.* en 2013,<sup>15</sup> a montré qu'en présence d'un ligand faiblement encombré sur la position *ortho* du phénol, un complexe dimère pouvait être obtenu. De plus, la chaîne pendante ne pouvait pas se coordonner à l'aluminium comme dans le cas des complexes monomériques. Ce complexe n'a pas été testé en catalyse par les auteurs. Cependant il est particulièrement intéressant, puisqu'il montre qu'un faible encombrement sur les positions *ortho* des phénates permet un arrangement particulier des complexes bimétallique, et sans coordination de la chaîne latérale.

## 2. Homopolymérisation d'esters cycliques avec des complexes $(N_2O_2)AlOR$

Pour la polymérisation d'esters cycliques avec des complexes  $(N_2O_2)AlOR$  la nature des substituants sur les parties phénolates est aussi importante que celle de la chaîne latérale. Les articles suivants ont étudié l'influence de ces substituants et leur impact sur la densité électronique autour de l'aluminium ainsi que leur influence sur la POC des esters cycliques.

Les travaux d'Alcazar-Romain *et al.* en 2003,<sup>17</sup> qui ont étudié la POC de l' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) à 80 °C dans le toluène initiée par différents complexes alcoolates amino(bis)phénolate d'aluminium présentant un encombrement stérique similaire mais une densité électronique autour de l'aluminium différente, ont montré que les propriétés électroniques influencent grandement la POC de l' $\epsilon$ -CL. En effet, ils ont fait varier les groupements en position *para* du phénol (Figure 3.2), influençant ainsi essentiellement la densité électronique du métal, sans modifier les propriétés stériques. Ils ont constaté que la vitesse de polymérisation était six fois

supérieure pour un ligand comportant un groupement *tert*-butyl ou méthoxy sur cette position, comparé à un ligand portant un brome.

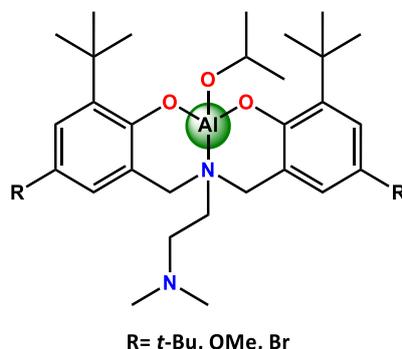


Figure 3.2 : Complexes d'aluminium étudié pour mesurer l'influence de la densité électronique du ligand sur la POC de l' $\epsilon$ -CL.<sup>17</sup>

Ainsi, à la fois l'augmentation et la diminution de la densité électronique autour du site actif par rapport à un substituant *tert*-butyle ont fait baisser dans tous les cas la constante de vitesse de propagation de la POC de l' $\epsilon$ -CL, avec un effet le plus significatif avec le brome comme substituant. L'influence de la densité électronique de ces complexes sur l'activité en polymérisation des esters cycliques n'est donc pas triviale. En effet, diminuer la densité électronique autour du site actif pourrait ne pas nécessairement augmenter l'efficacité de la POC.

De même, les travaux de Tang *et al.* en 2007<sup>16</sup> ont étudié la POC du *rac*-lactide (*rac*-LA) à 80 °C dans le toluène ou à température ambiante dans le dichlorométhane. Ils ont étudié la polymérisation du *rac*-LA à partir de catalyseurs portant une chaîne « donneuse » identique mais avec différents groupements sur les positions *ortho* et *para* sur les fonctions aromatiques (Figure 3.3). Ils ont montré que ces complexes pouvaient polymériser de manière contrôlé le *rac*-LA. De plus, ils ont démontré que la vitesse de polymérisation du *rac*-LA était hautement dépendante des propriétés stériques et électroniques relatives à la nature des substituants du phénol. A titre d'exemple, une fonction *tert*-butyle va ralentir fortement l'insertion et la propagation du *rac*-LA comparé à un méthyl. De plus, le complexe portant les *tert*-butyles donnera lieu préférentiellement à un polylactide (PLA) hétérotactique.

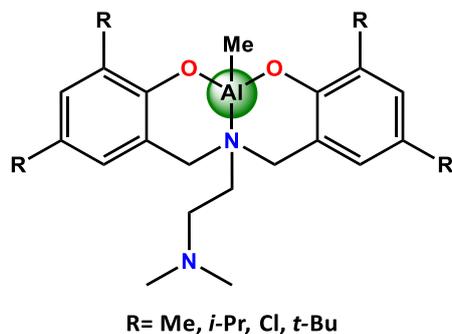


Figure 3.3 : Complexes  $N_2O_2AlO^iPr$  utilisés dans l'étude de Tang et al.<sup>16</sup>

Ces études ont montré qu'un substituant encombrant en position *ortho* sur le phénol diminue la réactivité alors qu'un groupement attracteur n'augmente pas la vitesse de polymérisation. Ainsi les différences structurales des monomères sont à l'origine de vitesses de polymérisation différentes. Dans ces systèmes à base de ligands amino(*bis*)phénolate, les contributions électroniques ont un effet prononcé sur les vitesses de polymérisation de l' $\epsilon$ -CL, alors que pour le *rac*-LA plus volumineux, l'encombrement stérique des ligands influence principalement les conversions de *rac*-LA.

### 3. Copolymérisation des esters cycliques avec les complexes $(N_2O_2)AlOR$

Il est essentiel de tenir compte du fait que la nature des co-monomères influence considérablement l'activité catalytique.<sup>18</sup> Les monomères L-LA et  $\epsilon$ -CL présentent des rapports de réactivité très différents, ce qui rend difficile l'obtention d'une microstructure aléatoire du copolymère.<sup>14</sup> On constate généralement que l'homopolymérisation de l' $\epsilon$ -CL est plus aisée que celle du L-LA en raison de l'encombrement stérique accru de ce dernier, même si l' $\epsilon$ -CL est un cycle à sept membres alors que le L-LA est un cycle à six membres. Cette gêne stérique est attribuée aux deux groupements méthyles dans le cycle de L-LA. Ainsi la différence de taille entre les deux cycles n'est pas significative pour leur différence de réactivité.<sup>18</sup> Cependant, cette tendance s'inverse lors de la copolymérisation de ces deux co-monomères, où le L-LA tend à être plus réactif, conduisant souvent à la formation de copolymères à blocs ou gradients. En effet, il possède deux fonctions esters dans son cycle contre un seul pour l' $\epsilon$ -CL, ce qui favorise sa coordination au centre métallique très oxophile. Ainsi, une microstructure aléatoire reste plus difficile à obtenir.<sup>19</sup> Par conséquent, les stratégies courantes consistent à faire varier l'encombrement stérique ou la densité électronique du ligand autour du centre actif du complexe afin de permettre à l' $\epsilon$ -CL de s'insérer.

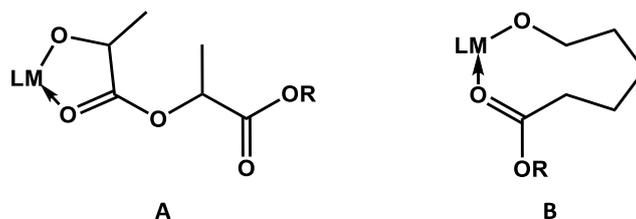


Figure 3.4 : Cycles organométallique à cinq et neuf membres résultant de la POC des monomères LA (A) et  $\epsilon$ -CL (B).

Des études tendent à montrer qu'un encombrement stérique plus important autour du site actif du catalyseur réduit la vitesse de polymérisation du LA, ce qui permet statistiquement une insertion plus importante des unités  $\epsilon$ -CL.<sup>14</sup> En outre, ces deux co-monomères sont relativement différents dans leur forme ouverte (Figure 3.4). L' $\epsilon$ -CL peut former un cycle à neuf membres avec le centre métallique du catalyseur, de haute énergie, moins stable (Figure 3.4B). D'autre part, le LA possède un groupe ester plus proche du centre métallique et est connu pour se coordonner au métal afin de former un cycle organométallique à cinq membres (Figure 3.4A). Ainsi, une énergie plus importante est requise pour l'étape de propagation, ayant pour conséquence une vitesse de polymérisation plus lente comparée à celle de l' $\epsilon$ -CL.<sup>20</sup>

Chumsaeng *et al* en 2019<sup>19</sup> qui furent les premiers à étudier la copolymérisation de l' $\epsilon$ -CL et du L-lactide (L-LA) avec des complexes amino(bis)phénolate d'aluminium, suggèrent qu'il est possible d'ajuster la microstructure des copolymères obtenus en modifiant les groupements présents sur la chaîne latérale du ligand, ce qui permet soit l'obtention d'une structure bloc ou gradient, soit à une structure alternée (statistique) des unités L-LA et  $\epsilon$ -CL.

Différents groupes de recherche ont cherché à modifier la microstructure des polymères obtenus en faisant varier la nature de chaîne latérale principalement à partir de diphenol portant des *tert*-butyles sur les positions *ortho* du phénol. Dans ce contexte, différents complexes d'aluminium ont été préparés à partir de ligands variés :

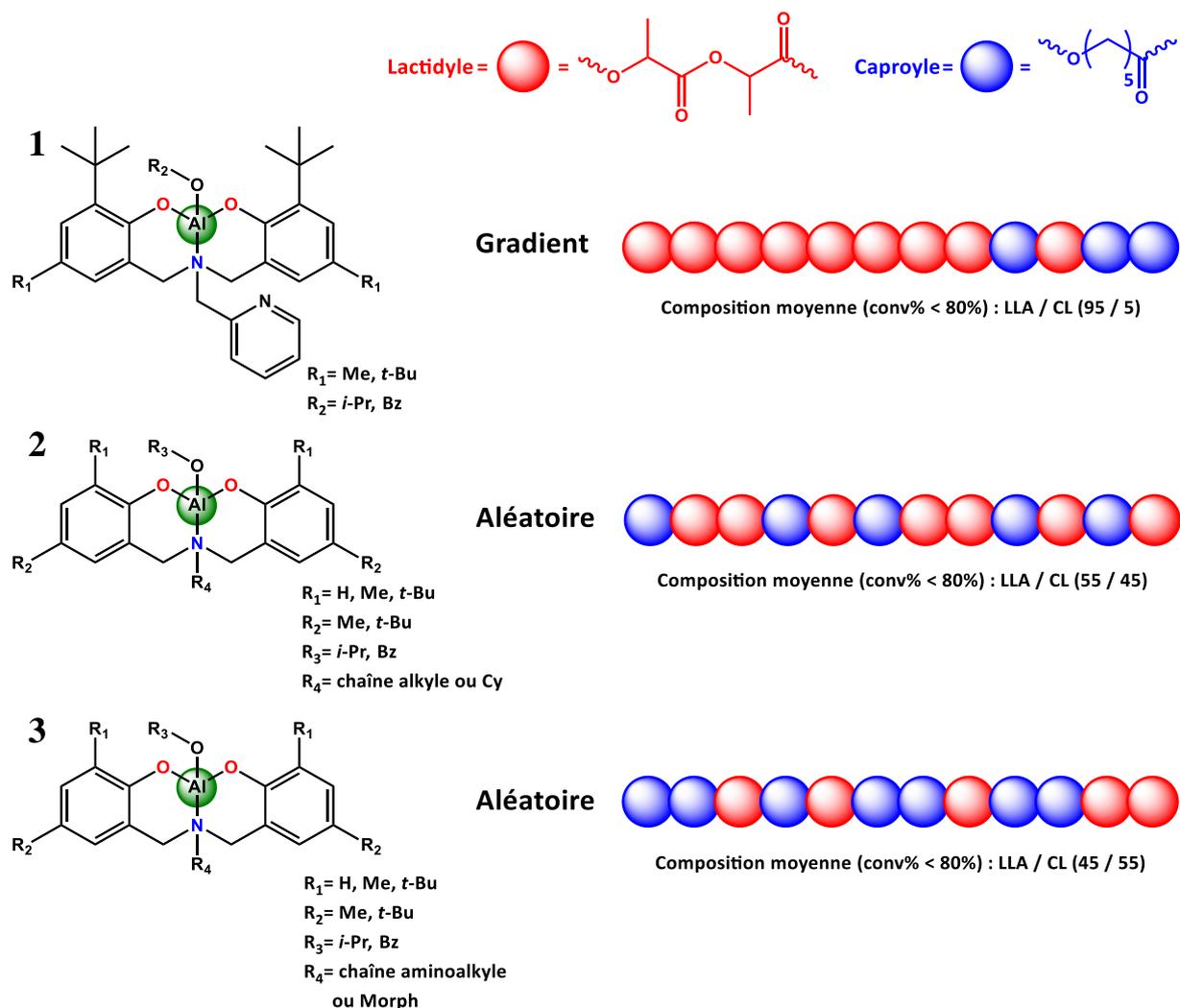


Figure 3.5 : Microstructures des copolymères L-LA/ $\epsilon$ -CL obtenues en fonction des différents ligands étudiés à partir de mélanges équimolaires en co-monomères et conversion inférieure à 80 % (unités L-LA et  $\epsilon$ -CL représentées en rouges et bleues respectivement).<sup>10,19,21</sup>

La Figure 3.5 représente les différentes microstructures obtenues en copolymérisation du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL en proportion équimolaire en présence de divers amorceurs amino(bis)phénolate d'aluminium. La famille de complexes possédant la structure **1** s'est montrée particulièrement sélective *vis-à-vis* du L-LA dans les conditions étudiées. Le groupe de Chumsaeng *et al.* en 2019<sup>22</sup> a attribué cette sélectivité à son faible encombrement stérique et à sa capacité à stabiliser le centre aluminium, qui autrement a tendance à être saturé par la chélation du L-LA ouvert.

La famille de complexes de structure générale **2** a la particularité d'avoir une chaîne latérale qui ne peut pas se coordonner à l'aluminium, donnant ainsi des complexes à géométrie plane. En effet, l'ajustement des propriétés de ces amorceurs se fait principalement par modification de l'encombrement stérique,<sup>21</sup> et par l'acidité de Lewis de l'aluminium qui peut être modulée

par différents substituants sur l'azote ou sur le phénol aromatique. Le groupe de Chi-Tien Chen *et al.*<sup>12</sup> ont postulé que l'absence de groupes pendants datifs permet une meilleure variation de l'acidité de Lewis et de l'encombrement stérique du centre métallique, ce qui donne une meilleure insertion du monomère sur le centre métallique et de nucléophilie de l'alcoolate dans ce système, conduisant ainsi à une plus grande activité. Ces catalyseurs ont montré leur capacité à produire des copolymères à tendance statistique avec une majorité d'unité L-LA.<sup>21</sup>

Enfin, la famille de complexes de structure générale **3** possèdent une chaîne pendante pouvant se coordonner à l'aluminium, formant ainsi la structure en « demi-boule » ou « coupe » caractéristique des complexes amino(bis)phénolate d'aluminium. Ces complexes ont montré leur habilité à produire des copolymères statistiques avec un excès d'unités  $\epsilon$ -CL, avec une dispersité faible et un bon contrôle de la masse molaire des copolymères obtenus. De plus, l'équipe de Plommer *et al.* en 2019,<sup>23</sup> qui se sont appuyés sur les travaux de Cross *et al.* en 2012,<sup>10</sup> ont montré que le groupement pendant donneur morpholinyle permet d'obtenir un haut degré de contrôle de la masse molaire et de la dispersité des copolymères obtenus.

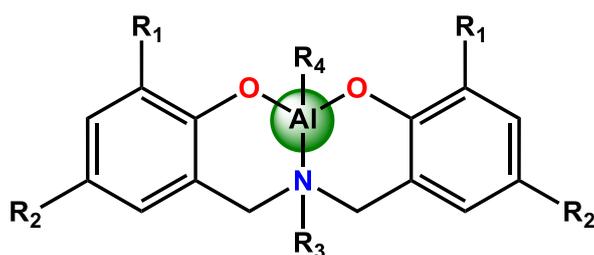


Figure 3.6 : Structure générale des complexes alcoolates amino(bis)phénolate d'aluminium qui seront étudiés lors de ce travail de thèse.

Dans le cadre de ce travail de thèse, la préparation des complexes alkyle amino(bis)phénolate d'aluminium sera réalisée à partir des précurseurs  $AlR_3$  (R Me ou Et) suivie de la formation des complexes alcoolates *in-situ* (sans isolation du complexe alkyle). Les différents substituants des ligands étudiés sont présentés sur le Figure 3.6. Les substituants  $R_1$  ont été décrits dans la littérature pour exercer une influence sur la géométrie des complexes, ainsi que sur l'encombrement stérique autour du centre actif, clef de la sélectivité des amorceurs entre les monomères L-LA et  $\epsilon$ -CL. Les substituants  $R_2$  peuvent modifier la densité électronique de l'aluminium et ainsi influencer la vitesse de polymérisation. Les substituants  $R_3$  donnent la géométrie aux complexes ainsi que la modification fine des propriétés catalytiques telles que la sélectivité vis-à-vis des co-monomères. Le substituant  $R_4$  sera un méthyle ou un éthyle dans le cas des complexes alkyles ou OBn dans le cas des complexes alcoolates.

## II. Synthèse des complexes alkyles amino(bis)phénolate d'aluminium

Après avoir synthétisé les ligands d'intérêt (*cf* Chapitre II), ceux-ci ont été séchés une première fois à l'étuve, puis par distillation azéotropique avec du toluène puis sous vide pendant 24 h. Les ligands ont ensuite été complexés sur l'aluminium. Le protocole employé a été inspiré de celui décrit dans la littérature et d'un travail du laboratoire antérieur à ce projet.<sup>21</sup>

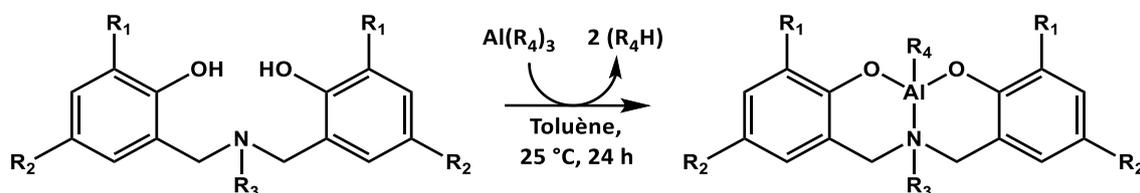


Schéma 3.4 : Synthèse des complexes alkyles amino(bis)phénolate d'aluminium dans cette étude

Le Schéma 3.4 présente la synthèse des complexes alkyl d'aluminium utilisés dans cette étude. A une solution contenant le proligand dissout dans le toluène a été ajoutée goutte à goutte une solution de précurseur d'aluminium AlR<sub>3</sub> (R=Et, 1,3 M dans l'heptane ou R=Me 2 M dans le toluène). Quel que soit le précurseur aluminique employé, la solution réagit pendant 24 h à température ambiante sous agitation. Le solvant a ensuite été évaporé sous pression réduite, et le produit séché pendant 24 h sous vide pour donner le complexe sous forme solide sans étape de purification supplémentaire.

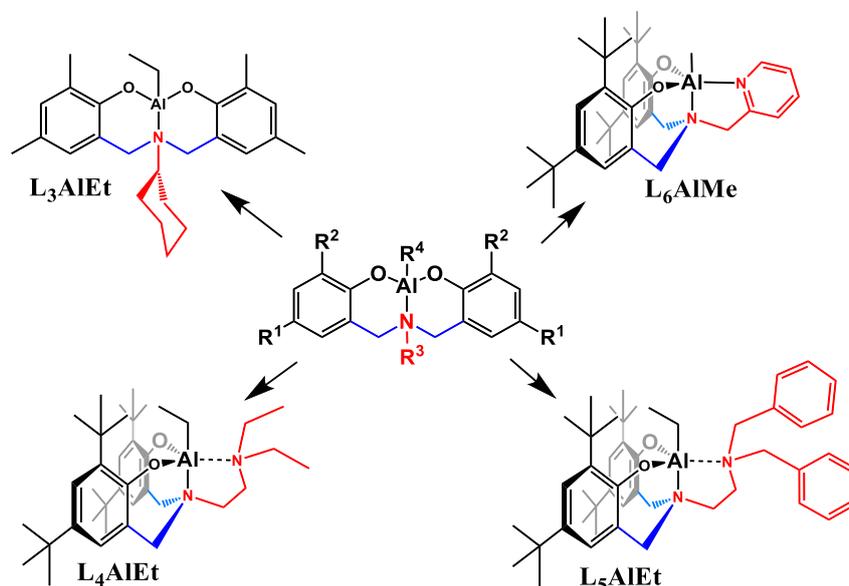
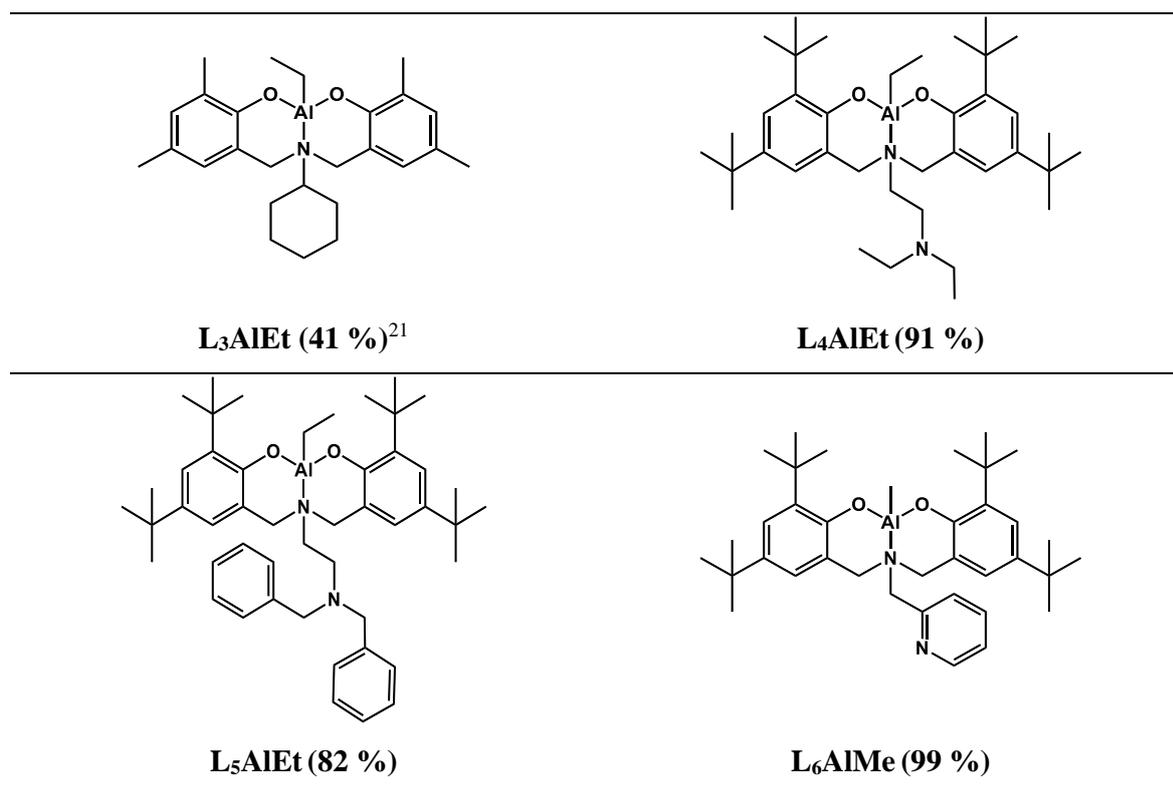


Figure 3.7 : Complexes alkyle amino(bis)phénolate d'aluminium préparés durant cette étude

Tableau 3.1: Complexes alkyle amino(bis)phénolate d'aluminium synthétisés dans cette étude (rendements des produits isolés)



Pour l'étude de la préparation des complexes alkyls amino(bis)phénolate d'aluminium, trois ligands représentatifs de la bibliothèque de complexes envisagés ont été étudiés et sont nommés L<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, L<sub>5</sub>H<sub>2</sub> et L<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (Tableau 3.1 et Figure 3.7). Chacun porte une chaîne latérale aminée capable de se coordonner à l'aluminium, ainsi que deux groupements *tert*-butyle en position *ortho* et *para* sur les fonctions phénols. Ils seront comparés au complexe L<sub>3</sub>AlEt préparé lors de l'étude précédant cette étude. Ce dernier possède une chaîne pendante cyclohexylamine qui ne peut pas se coordonner à l'aluminium, ainsi qu'un encombrement moindre sur les positions *ortho* et *para* avec des fonctions méthyle remplaçant les *tert*-butyle. Les complexes porteurs des ligands L<sub>4</sub>H<sub>2</sub> et L<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, sont connus de la littérature<sup>10,13</sup> et les rendements obtenus correspondent à ceux qui ont été décrits. Les rendements des synthèses faites à petite échelle en tube Young et déterminés par RMN <sup>1</sup>H ont toujours été quantitatifs, et les rendements isolés plus faibles proviennent de l'étape d'isolation du produit. En effet, une partie du produit a été perdue lors de la récupération du solide après séchage. Il peut être noté que bien que les précurseurs aluminiques soient différents, AlMe<sub>3</sub> étant moins encombré et plus acide (acidité de Lewis) que son analogue AlEt<sub>3</sub>, aucune différence notable n'a été observée sur le rendement lors de ces expérimentations.

1. Etude des différences de réactivité entre  $\text{AlMe}_3$  et  $\text{AlEt}_3$  avec les ligands  $\text{L}_{4-6}\text{H}_2$

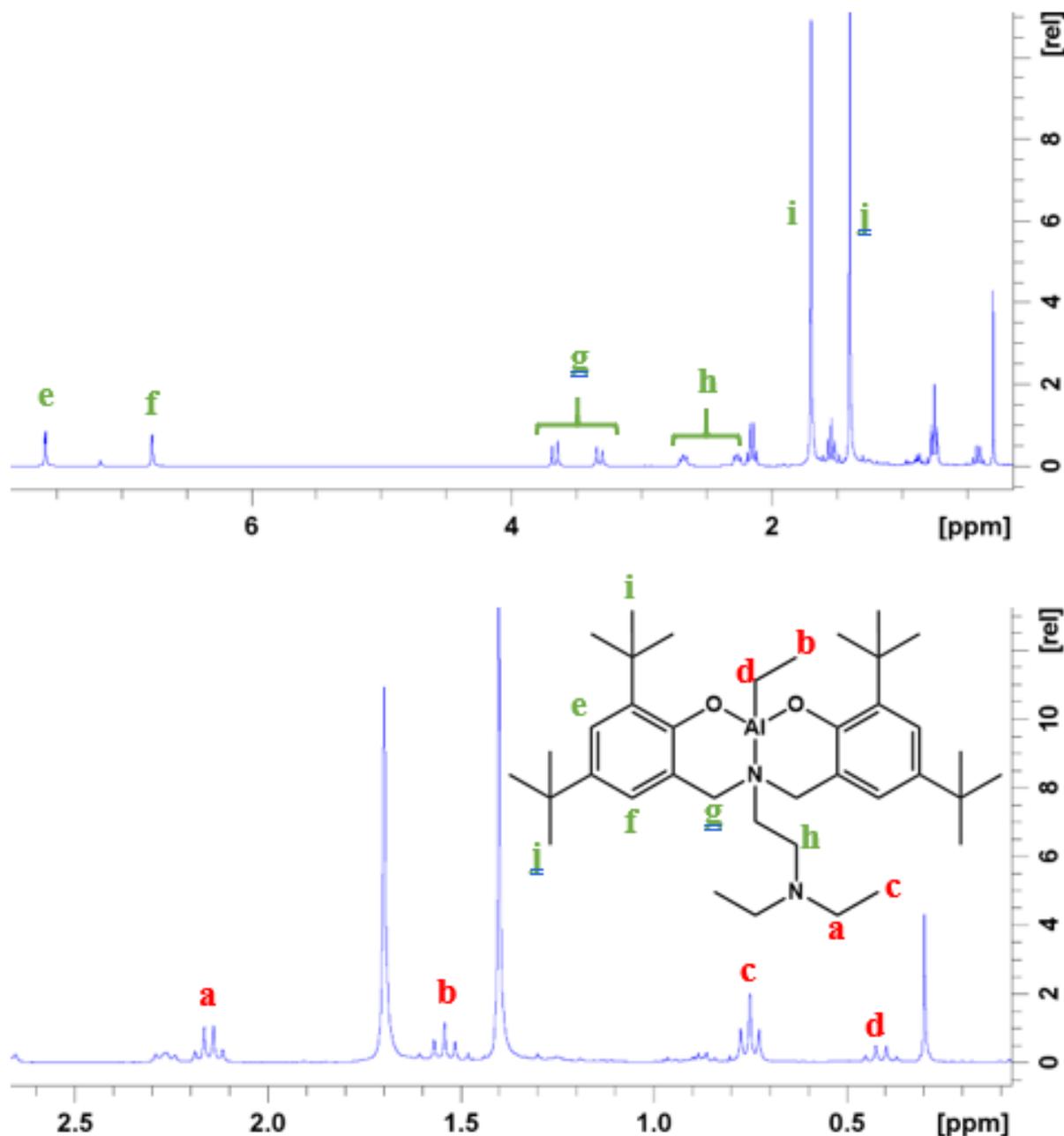


Figure 3.8: Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{L}_4\text{AlEt}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz).

Les complexes  $\text{L}_3\text{AlEt}$ ,  $\text{L}_4\text{AlEt}$  et  $\text{L}_5\text{AlEt}$  ont été préparés selon la méthode décrite précédemment.<sup>21</sup> Le ligand a été dissout dans le toluène puis le précurseur  $\text{AlEt}_3$  a été ajouté goutte à goutte sur le ligand. La solution a été laissée à température ambiante sous agitation pendant 24 h. À la fin de la réaction, la solution jaune pâle a été évaporée sous pression réduite pendant 24 h et le complexe a été récupéré sans purification supplémentaire. La Figure 3.8 représente l'analyse RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{L}_4\text{AlEt}$  isolé dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec un zoom dans la zone comprise entre 0 ppm et 2,5 ppm. Puisque la chaîne pendante du complexe comporte également deux groupements éthyles, l'analyse doit se faire rigoureusement pour déterminer la complexation

effective de l'aluminium sur le ligand. En effet, l'environnement des groupements éthyles sur la chaîne pendante et celui sur l'aluminium étant similaires, leur déplacement est proche (2,13 ppm et 0,74 ppm pour les fonctions éthyle de la chaîne latérale, et 1,53 ppm et 0,42 ppm pour l'éthyle sur l'aluminium). En plus du déplacement du groupement éthyle de l'aluminium, la présence d'une seule série de pics correspondant au ligand est nécessaire pour prouver que le complexe a bien été formé avec un rendement significatif. L'analyse RMN du proton confirme la formation des complexes  $L_3AlEt$ ,  $L_4AlEt$  et  $L_5AlEt$  visés, obtenus avec des rendements de 41 %, 91 % et 82 % respectivement. L'utilisation du précurseur  $AlEt_3$  s'est révélée être fiable pour l'obtention des complexes alkyle quel que soit le ligand protique utilisé. En effet, la différence principale entre  $L_3AlEt$ ,<sup>21</sup>  $L_4AlEt$ <sup>13</sup> et  $L_5AlEt$ , est une augmentation significative de l'encombrement stérique sur la chaîne pendante. De plus lors de la synthèse du ligand  $L_5H_2$ , nous avons choisi d'augmenter significativement l'encombrement stérique autour de l'atome d'azote sur la chaîne latérale, augmentant ainsi vraisemblablement l'encombrement stérique autour de l'aluminium. Ceci nous permettra de comparer les différences de réactivités des complexes en POC d'esters cycliques en fonction de l'encombrement des complexes sur chaînes latérales des ligands.

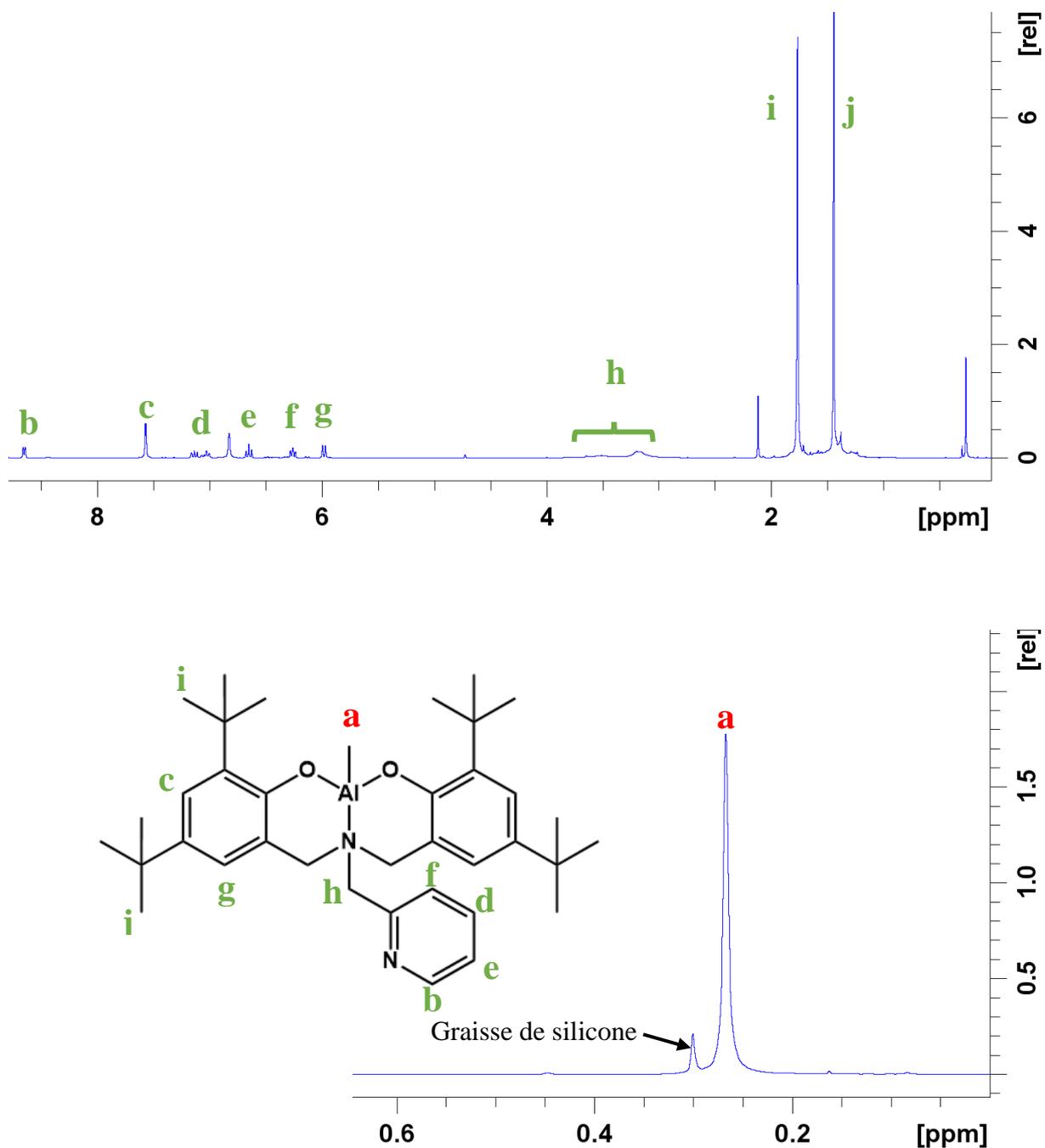


Figure 3.9 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{L}_6\text{AlMe}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz) :

Le complexe  $\text{L}_6\text{AlMe}$  a été préparé selon la méthode décrite précédemment en remplaçant le précurseur  $\text{AlEt}_3$  (1,3 M dans le toluène) par  $\text{AlMe}_3$  (2 M dans le toluène). En effet,  $\text{AlMe}_3$  étant plus réactif que  $\text{AlEt}_3$  en raison de son encombrement stérique moindre et à son caractère légèrement plus électrophile, nous nous attendons à observer une différence lors de sa coordination avec les ligands de cette étude. La Figure 3.9 présente l'analyse RMN  $^1\text{H}$  du

complexe  $L_6AlMe$  dans le  $C_6D_6$  après 24 h de réaction à température ambiante avec un zoom dans la zone comprise entre 0 ppm et 0,6 ppm. Il est possible de déterminer à partir de cette analyse que le complexe a bien été formé. En effet le singulet caractéristique du groupement méthyle à -0,23 ppm sur l'aluminium a été déplacé à 0,27 ppm, et son intensité correspond bien à trois protons d'un groupement méthyle. Pour cette manipulation, seul le rendement du produit brut non isolé (rendement quantitatif) a été déterminé par RMN  $^1H$ , les quantités de réactifs mises en jeu pour cette réaction étant trop faibles pour isoler le produit (55  $\mu$ mol de complexe obtenu avec le ligand  $L_6H_2$  contre 0,9 mmol de complexe avec les ligands  $L_4H_2$  et  $L_5H_2$ ), rendant impossible la comparaison de leurs rendements isolés respectifs.

Pour conclure, les deux précurseurs  $AlEt_3$  (1,3 M dans le toluène) et  $AlMe_3$  (2 M dans le toluène) sont tous les deux efficaces pour la synthèse des complexes alkyles dans ces conditions. Les ligands protiques sont facilement complexés à l'aluminium et les complexes alkyle se sont révélés relativement robustes et conservables en boîte à gants (sous atmosphère d'argon) dans le temps sans dégradation. Aucune différence notable n'a été observée entre les deux précurseurs d' $AlR_3$  ( $R = Me$  ou  $Et$ ) que ce soit pour le rendement brut ou pour leur réactivité vis-à-vis des ligands  $N_2O_2H_2$ . Leur différence d'encombrement stérique et leur densité électronique ne semble pas influencer sur la réactivité avec ces ligands protiques.

## 2. Synthèse *in-situ* des complexes alcoolates comme amorceurs de POC

Les amorceurs de polymérisation alcoolates d'aluminium sont connus pour être particulièrement efficaces pour la polymérisation des esters cycliques.<sup>24</sup> Il est possible, à partir des complexes alkyle préparés précédemment de former les complexes alcoolates correspondants par réaction avec un alcool.

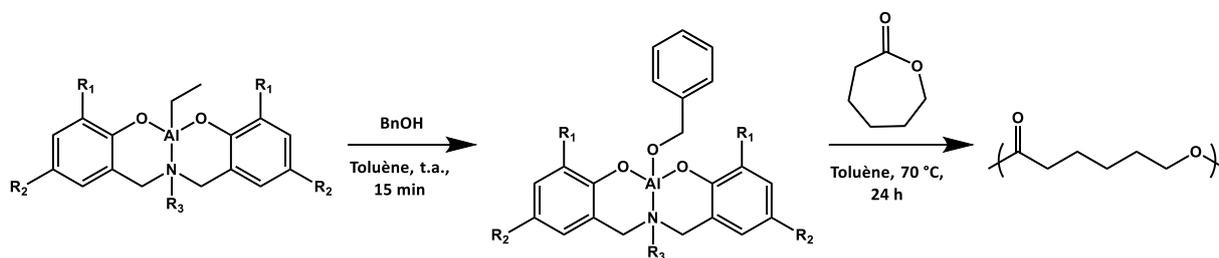


Schéma 3.5 : Synthèse du complexe alcoolate *in-situ* pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL.

Le Schéma 3.5 présente la voie de synthèse générale pour la préparation de ces complexes et leur utilisation directement pour la POC de l' $\epsilon$ -CL. La première étape de la synthèse s'effectue *in-situ* avant la POC dans le milieu réactionnel. En raison de la réactivité notable du complexe alkyl-aluminium, une durée de 15 minutes s'est avérée suffisante après l'ajout de l'alcool benzylique en solution dans le toluène à température ambiante pour former *in-situ* le complexe

alcoolate d'aluminium. Des tests préalables de formation des complexes alcoolates en tube RMN à vanne Young dans le  $C_6D_6$  ont été conduits pour déterminer la cinétique de la formation de ces complexes. Par la suite, le monomère a été ajouté directement à la solution, suivie d'un chauffage à 70 °C pendant 24 h.

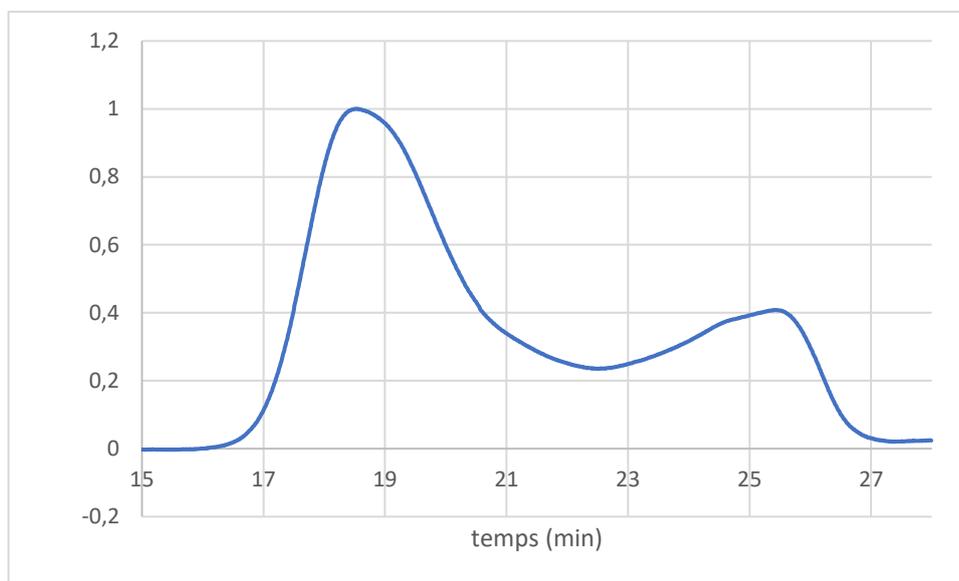


Figure 3.10 : Chromatogramme CES de la PCL (THF, 40°C, RI)

La Figure 3.10 présente le chromatogramme obtenu par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF à 40 °C d'un échantillon de poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) produit avec le catalyseur  $L_4AlOBn$  synthétisé *in-situ*. Nous avons observé une distribution bimodale pour tous les échantillons produits par cette méthode avec les amorceurs  $L_4AlEt$  et  $L_5AlEt$  lorsque la formation de l'alcoolate est réalisée *in-situ*. De même, la reproductibilité des résultats n'a pas été satisfaisante avec cette méthode. La distribution bimodale observée en CES démontre la présence de plusieurs espèces actives présentes simultanément dans le milieu réactionnel. Une formation incomplète des initiateurs alcoolate conduisant à la présence de complexes alcoolates et alkyles simultanément pourrait l'expliquer. De même, la faible quantité de catalyseur utilisée pour la réaction implique une quantité d'alcool à ajouter très faible, rendant difficile l'ajout d'une quantité stœchiométrique parfaite.

Au vu de la faible reproductibilité, du temps de préparation et du peu de contrôle de la préparation *in situ* des complexes alcoolates, il a été décidé d'isoler les complexes alcoolates puis de les utiliser en POC.

### III. Synthèse des complexes $L_x\text{AlOBn}$ isolés

La synthèse des complexes alcoolates isolés est une bonne alternative à la synthèse *in situ* de ses derniers qui ne s'est pas montrée fructueuse lors des tests de POC. De plus, lors des préparations des expérimentations de POC et de CSP, la méthode de préparation *in situ* des catalyseurs nécessite un temps d'attente additionnel nécessaire à la formation de l'alcoolate (15-20 min). Puisque la procédure de préparation des expérimentations en conditions CSP nécessite deux catalyseurs dans le milieu réactionnel en plus des co-monomères et de l'agent de transfert, chaque temps additionnel de préparation complexifie une procédure déjà compliquée et sensible aux conditions expérimentales. Ainsi, réduire le temps de préparation conduit à un meilleur contrôle du matériau multiblocs obtenu. De plus, l' $\epsilon$ -CL étant plus réactive que le L-LA à température ambiante, il est nécessaire de réduire le plus possible le temps de préparation pour conserver ce contrôle de la microstructure. c'est pourquoi l'utilisation de catalyseurs portant déjà l'agent de transfert devrait permettre un meilleur contrôle des masses molaires et des dispersités des copolymères résultants.

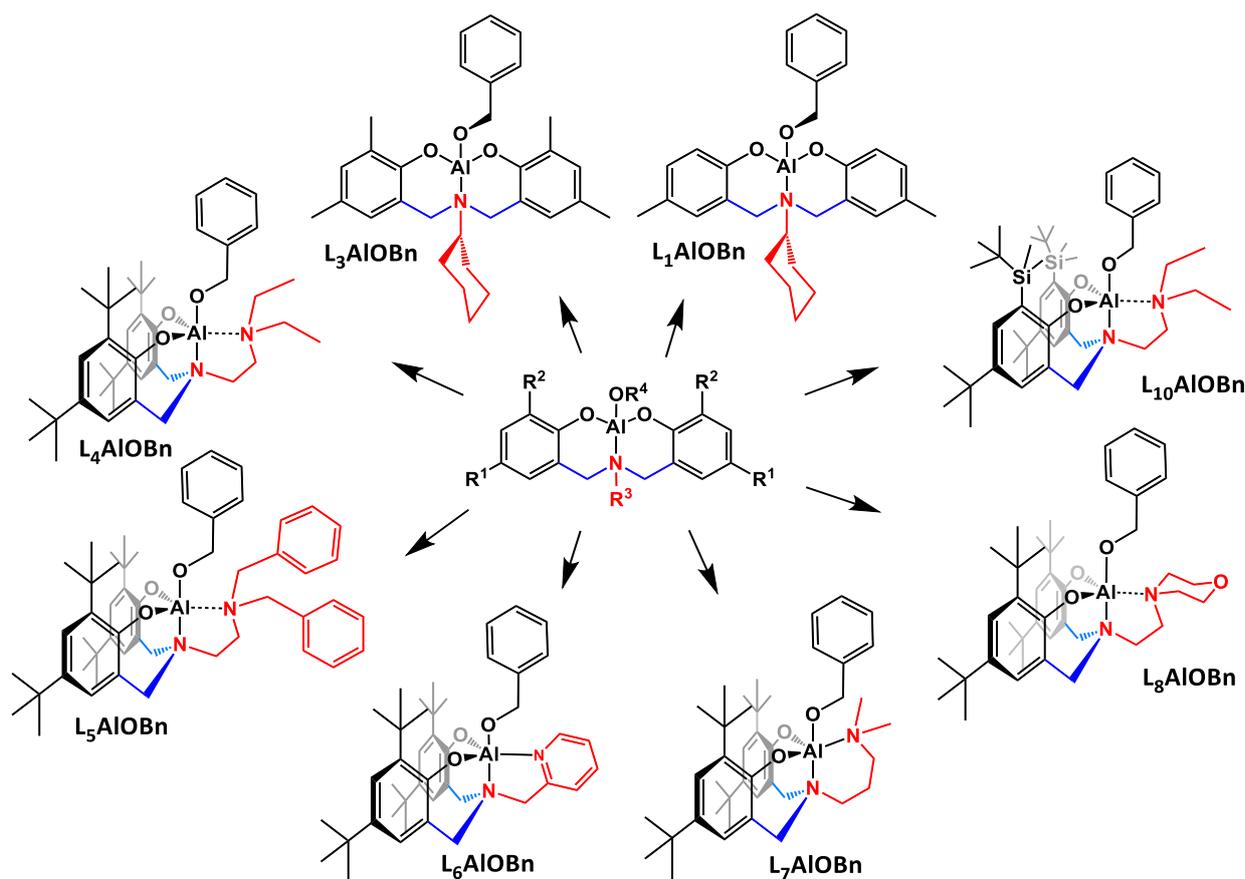


Figure 3.11 : Structure des complexes  $L_x\text{AlOBn}$  préparés lors de cette étude.

Parmi les ligands étudiés pour cette partie (Figure 3.11), on retrouve ceux utilisés lors de l'étude des complexes alkyls ( $L_{4-6}H_2$ ), ainsi que le ligand utilisé précédemment par notre groupe dans une publication antérieure ( $L_3H_2$ ).<sup>21</sup> Enfin, la chaîne pendante a été modifiée pour induire différentes réactivités aux amorceurs pour la POC des esters cycliques (voir introduction de ce chapitre).

### 1. Synthèse des complexes alcoolates d'aluminium isolés

Les complexes  $L_{1-10}AlOBn$  ont été synthétisés selon le protocole décrit dans la littérature par Cross *et al.* en 2012.<sup>10</sup> Deux précurseurs d'aluminium,  $AlEt_3$  et  $AlMe_3$  ont été testés pour déterminer les conditions les plus favorables pour la préparation de ces complexes (Schéma 3.6). Les synthèses des complexes alkyle ont été conduites dans le toluène à température ambiante pendant 24 h, puis l'alcoolate correspondant a directement été formé par ajout de  $BnOH$  distillé sans isoler le complexe alkoxy, afin de favoriser rendement global de la réaction. L'ajout de l'alcool se fait dans le toluène à température ambiante pendant 3h sous agitation, faisant passer la solution jaune du complexe alkyl à jaune très pâle lors de la formation de l'alcoolate. Des synthèses à petite échelle réalisées en tube RMN à vanne Young<sup>®</sup> ont permis de définir les conditions de synthèse optimales. Ainsi, un léger excès du précurseur aluminique (1,05 eq) a été nécessaire par rapport au ligand pour permettre la réaction complète du ligand avec le centre métallique. De même, l'alcool a dû également être ajouté en excès (1,2 eq) pour permettre la formation complète du complexe alcoolate correspondant.

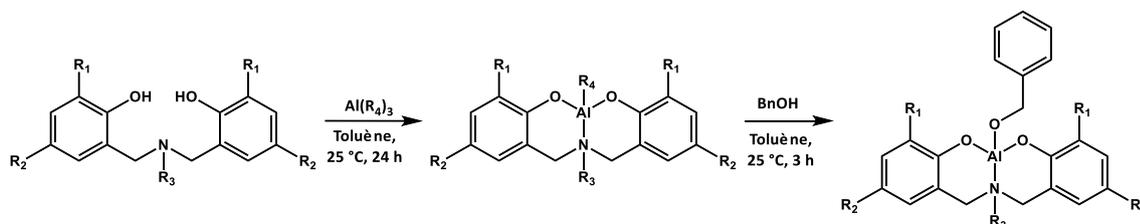


Schéma 3.6 : Voie de synthèse des complexes alcoolates d'aluminium.

L'addition lente du précurseur d'aluminium et de l'alcool, ainsi que la dilution du milieu réactionnel se sont avérés déterminants pour la formation complète des complexes alkyle puis alcoolates. Un lavage au pentane par décantation des complexes  $L_{4-6}AlOBn$  et  $L_{8-10}AlOBn$  a été nécessaire pour les purifier avant leur séchage sous pression réduite sur rampe à vide. Malgré plusieurs essais de cristallisation, aucun complexe n'a cristallisé sous forme de monocristaux dans les conditions employées, ne permettant pas de caractérisations par diffraction des rayons X.

## 2. Préparation des complexes alcoolates isolés à partir du précurseurs AlEt<sub>3</sub>

Les premiers tests de complexation ont été conduits à partir du précurseur AlEt<sub>3</sub>. Différents ratios d'alcool benzylique ont été testés, de 1 à 1,2 équivalents d'alcool par rapport au complexe alkyle. Dans ces conditions, nous constatons la formation des complexes alkyles L<sub>4-6</sub>AlEt visés. Cependant l'ajout de BnOH dans la solution a toujours conduit à la formation de 10 % de proligand N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mélangé au complexe alcoolate, sans que nous parvenions à séparer les deux produits. Plusieurs tests ont été menés, confirmant que le mécanisme de formation du proligand n'émanait pas d'un manque de purification des réactifs et donc de la présence d'eau résiduelle. La Figure 3.12 présente l'analyse RMN <sup>1</sup>H du complexe isolé L<sub>4</sub>AlOBn synthétisé à partir d'AlEt<sub>3</sub>.

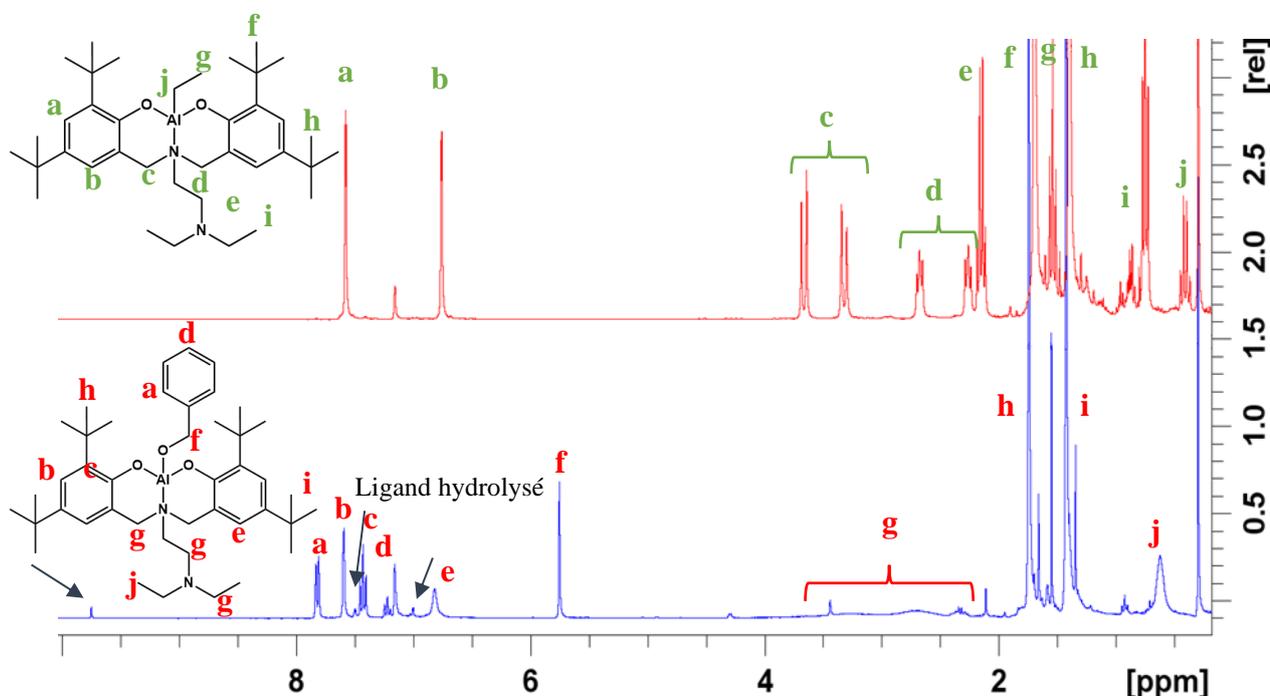


Figure 3.12 : Spectres RMN <sup>1</sup>H des complexes L<sub>4</sub>AlEt (haut) et L<sub>4</sub>AlOBn (bas) comportant 10 % de pro-ligand L<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/heptane, 300 MHz).

Alors que le complexe alkyle (spectre du haut, Figure 3.12) ne présente aucune trace de ligand hydrolysé, le complexe alcoolate correspondant (spectre inférieur, Figure 3.12) présente 0,1 équivalent de ligand protique. Ceci est visible principalement dans la région entre 6,5 ppm et 10 ppm, avec des pics correspondant au pro-ligand qui n'apparaissent pas sur le spectre du complexe alkyle. Malgré plusieurs essais pour améliorer la synthèse, le complexe alcoolate n'a pas pu être obtenu pur à partir du précurseur AlEt<sub>3</sub>.

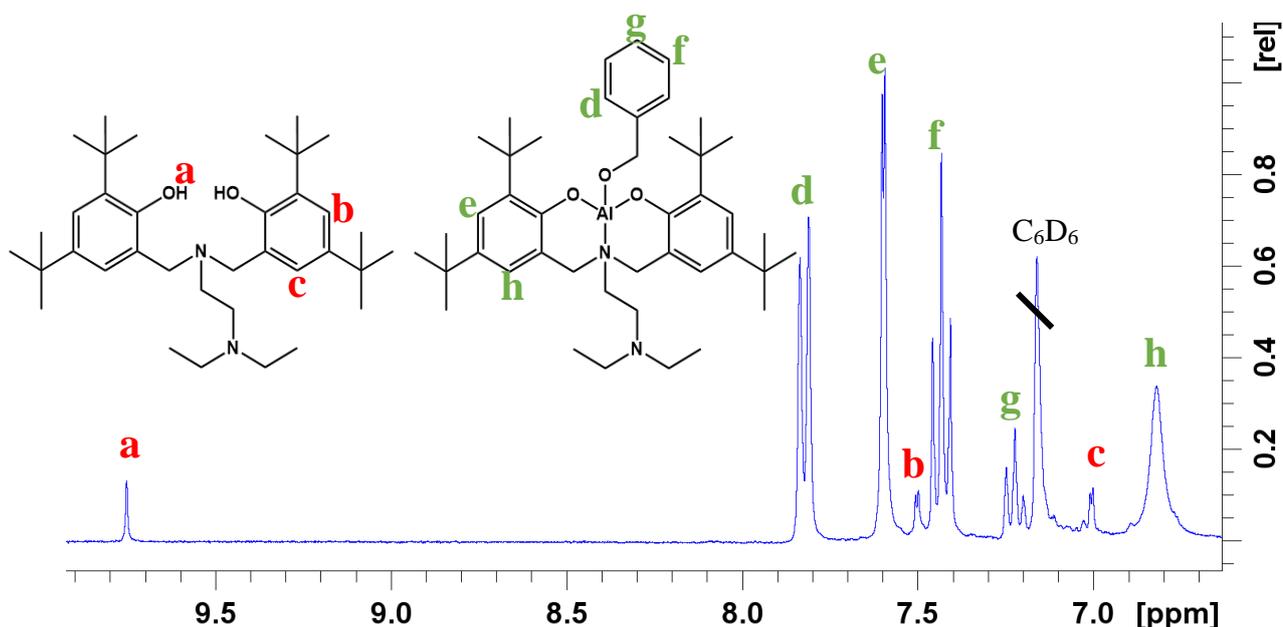


Figure 3.13 : Zoom sur la zone 6,5 ppm à 10 ppm qui montre la présence de 10 % de pro-ligand suite à la formation de l'alcoolate  $L_4AlOBn$ .

La Figure 3.13 présente un agrandissement du spectre RMN  $^1H$  de la zone d'intérêt pour l'analyse de la présence de 10 % de ligand hydrolysé. En plus du complexe, il est possible de noter la présence des pics caractéristiques du pro-ligand à 9,75 ppm (groupement phénol), 7,5 ppm, et 7,09 ppm (proton aromatiques). L'intégration des signaux du spectre indique que le pro-ligand représente 10 % du total du produit obtenu après la synthèse, purification et séchage.

Malgré plusieurs tentatives, nous ne sommes pas parvenus à obtenir le complexe alcoolate sans présence de proligand. Ce produit n'est donc pas utilisable pour la suite du projet puisque la POC des esters cycliques ne sera pas contrôlée si plusieurs espèces actives (complexe inorganique et ligand organique) sont présentes simultanément dans le milieu réactionnel. En effet, il a été démontré dans la littérature que les fonctions amine et alcool sont capables d'amorcer la POC des esters cycliques<sup>25,26</sup> par des réactions d'organocatalyse. Ces dernières sont probablement à l'origine des chromatogrammes bimodaux obtenus durant les expérimentations de formation *in-situ* des initiateurs alcoolates pour la POC, décrites plus haut.

### 3. Influence de la concentration sur la formation des complexes

Durant l'étude de l'optimisation de la préparation de ces complexes, l'hypothèse de l'influence de la cinétique de réaction de l'alcool avec le complexe alkyl sur le centre aluminium du complexe alkyl a été émise, pour expliquer la formation de pro-ligand. Afin de vérifier cette assertion, la préparation du complexe alcoolate  $L_6AlOiPr$  a été réalisée à partir du précurseur  $L_6AlMe$ , dans deux milieux réactionnels de concentrations différentes. En effet une dilution du milieu réactionnel devrait permettre de ralentir la réaction de formation du complexe alcoolate. De plus, l'utilisation d'un alcool secondaire pourrait également participer à la diminution de la cinétique tout en stabilisant les espèces en formation.

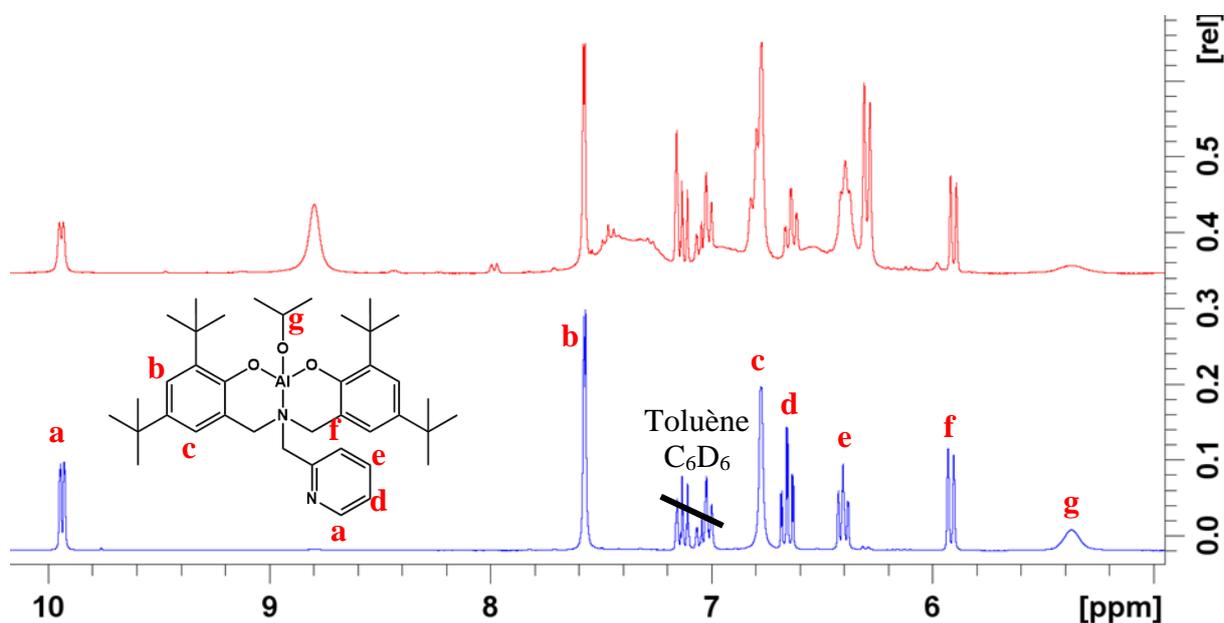


Figure 3.14 : Spectre RMN  $^1H$  des complexes  $L_6AlOiPr$  isolés formés dans le toluène à deux concentrations différentes : milieu concentré (0,14 M, haut), milieu dilué (0,06 M, bas) après 24h de réaction ( $C_6D_6$ , 300 MHz).

À partir d'une solution du complexe  $L_6AlMe$  dissout dans le toluène (0,14 M ou 0,06 M) sous agitation à température ambiante,  $iPrOH$  (1,2 eq) a été ajouté goutte à goutte. La solution a ensuite été laissée sous agitation pendant 4 h. Le solvant a été évaporé, puis le produit lavé avec du pentane par décantation et séché sous pression réduite pendant 24 h. La Figure 3.14 montre les spectres RMN  $^1H$  des complexes  $L_6AlOiPr$  synthétisés dans le toluène avec différentes concentrations. Les spectres montrent que dans un milieu plus concentré le ligand est fortement hydrolysé, puisque deux pics distincts, correspondant au proton aromatique du groupement pyridyle à 9,94 ppm pour le complexe alcoolate et 8,82 ppm pour le ligand protique, sont visibles (Figure 3.14, spectre du haut). À l'inverse le complexe préparé dans une solution diluée ne contient que le complexe alcoolate visé, sans trace de ligand protique et un seul doublet est visible à 9,95 ppm (Figure 3.14, spectre du bas).

À partir de ces résultats, il a été possible de conclure que la concentration du milieu réactionnel pour la préparation de l'alcoolate est déterminante et permet de synthétiser les complexes attendus sans formation de pro-ligand. Un milieu dilué permet de ralentir la cinétique de la formation de l'alcoolate, mais également de stabiliser le complexe, évitant ainsi la formation de proligand en même temps, augmentant ainsi le rendement de la réaction.

#### 4. Différence entre alcool primaire et alcool secondaire pour former les complexes alcoolates

Dans la littérature des complexes alcoolates d'aluminium ont été décrits à la fois avec un groupement benzylique<sup>10</sup> et isopropylique<sup>13</sup> sur l'aluminium. Ainsi, il a été jugé intéressant de tester s'il était possible d'obtenir des complexes avec des groupements alcoolates différents avec la méthode optimisée dans cette étude.

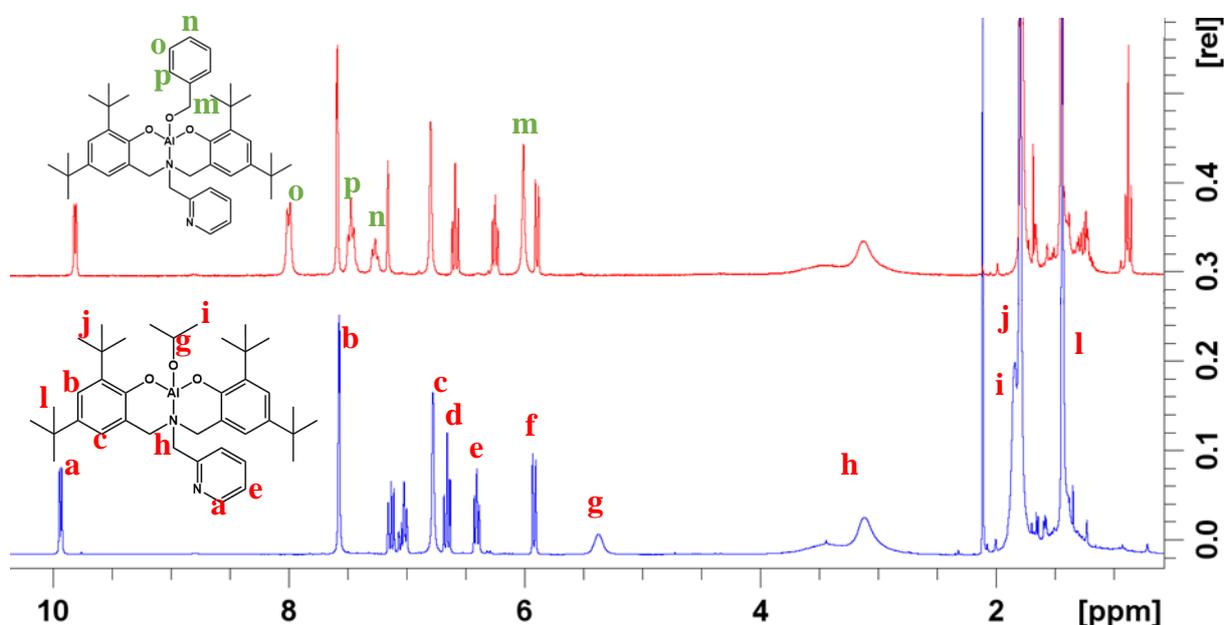


Figure 3.15 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de L<sub>6</sub>AlOBn (haut) et L<sub>6</sub>AlOiPr (bas) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz).

Deux complexes L<sub>6</sub>AlOBn et L<sub>6</sub>AlOiPr ont été préparés selon la méthode optimisée en milieu dilué dans le toluène. La Figure 3.15 montre les analyses RMN du proton de la synthèse isolée des alcoolates à partir du ligand L<sub>6</sub>H<sub>2</sub> et de deux différents alcools, primaire et secondaire. Les spectres de ces complexes montrent que dans ces conditions, il est possible de synthétiser des complexes alcoolates à partir d'alcool primaire et secondaire sans trace de pro-ligand pour les deux complexes, ce qui est très encourageant pour ce projet en raison des perspectives possibles en POC pour modifier la vitesse d'insertion des monomères.

5. Formation des alcoolates d'aluminium à partir d'AlMe<sub>3</sub>

Afin de tester la réactivité d'un précurseur différent d'AlEt<sub>3</sub>, le précurseur AlMe<sub>3</sub> (2 M dans le toluène) a été testé dans les mêmes conditions que celles employées pour la synthèse des complexes alcoolates à partir d'AlEt<sub>3</sub>.

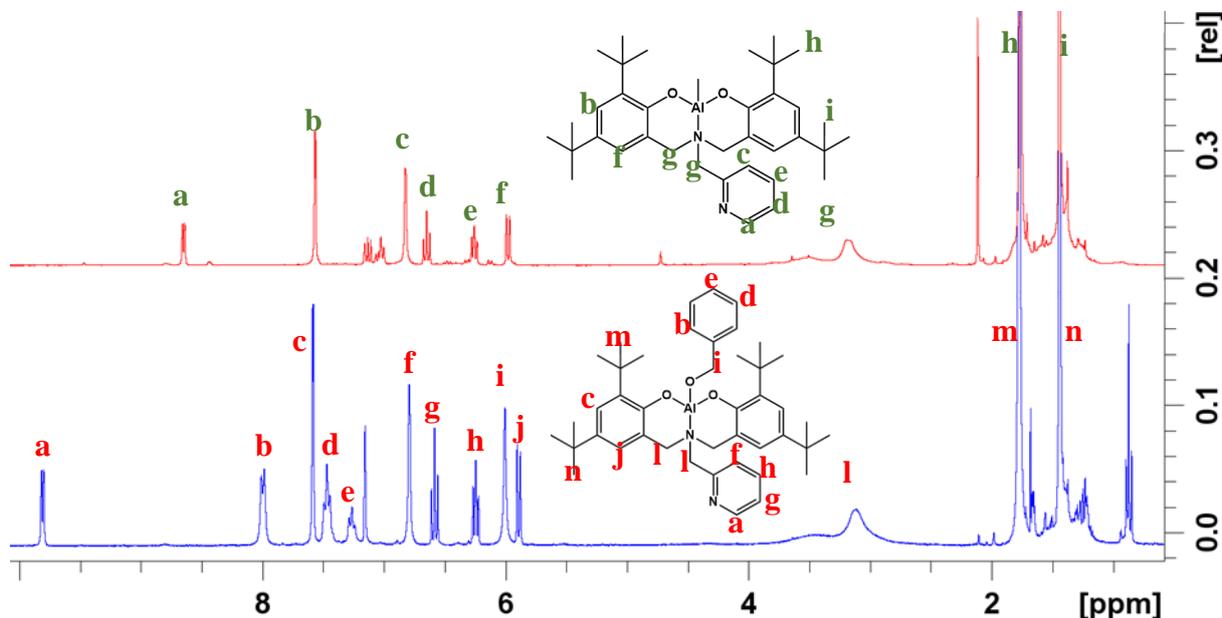


Figure 3.16 : Spectres RMN <sup>1</sup>H des complexes L<sub>6</sub>AlMe (haut) et L<sub>6</sub>AlOBn (bas) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz).

La Figure 3.16 présente les spectres RMN <sup>1</sup>H des complexes L<sub>6</sub>AlMe et L<sub>6</sub>AlOBn dans le benzène deutéré. On peut constater qu'aucun des deux complexes ne présente de trace de proligand. De plus, le pic caractéristique correspondant au CH<sub>2</sub> de l'alcoolate benzylique est présent à 6,01 ppm. Encore, aucune trace du précurseur ou de BnOH résiduel n'est présent. Ainsi, cette expérimentation démontre que les conditions utilisées pour la synthèse de ce complexe sont favorables pour disposer d'une large quantité de complexe comportant directement le groupement qui pourra servir d'agent de transfert lors de la POC sur le complexe. Enfin tous les complexes ont été lavés avec du pentane, à l'exception de L<sub>7</sub>AlOBn, par décantation et séchés sous pression réduite pendant 24 h. Ces conditions ont ensuite été employées pour la synthèse des autres complexes alcoolates de ce projet.

## 6. Etude de la formation des complexes par RMN $^1\text{H}$

En l'absence de structure cristallographique pour les complexes formés, l'étude suivante repose sur des hypothèses étayées par les données obtenues par analyse RMN  $^1\text{H}$ , qui fournissent de précieuses informations sur leur structure. Notamment, un fort déblindage du signal labellisé **(a)** (Figure 3.16), met en évidence une diminution significative de la densité électronique autour du proton de la pyridine. Cette observation suggère une coordination de la pyridine sur l'aluminium. Ainsi, une analyse approfondie par RMN  $^1\text{H}$  est nécessaire pour mieux comprendre la formation des complexes, notamment avec la préparation du complexe  $\text{L}_4\text{AlOBn}$ .

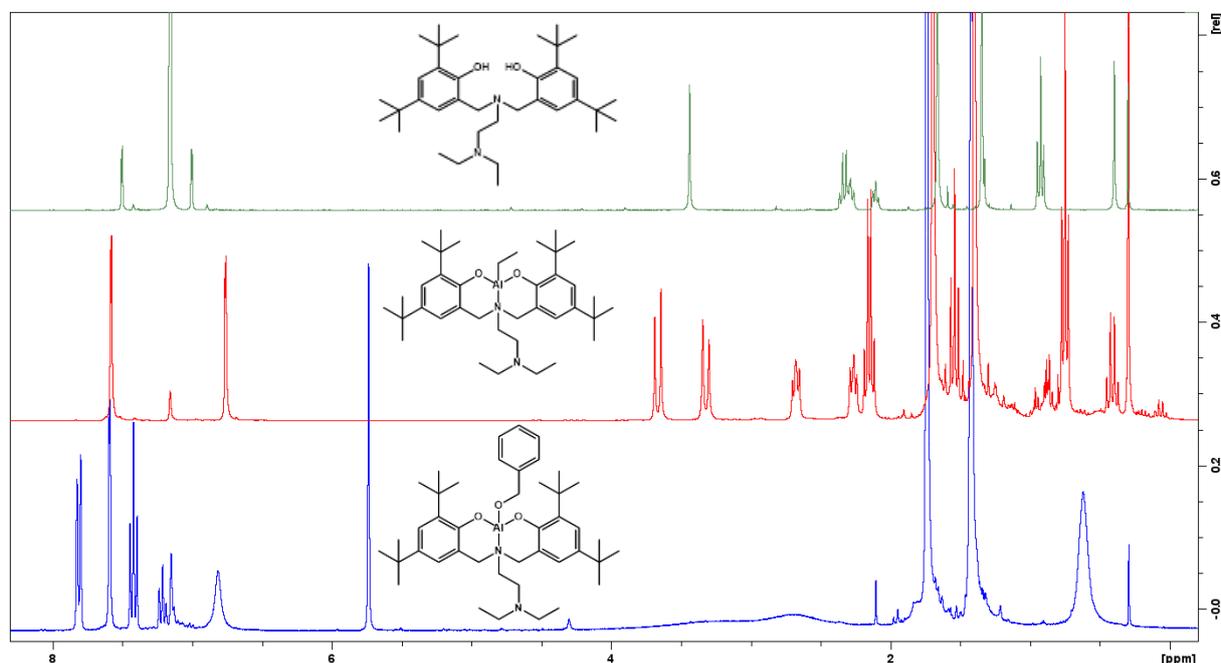


Figure 3.17 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}_4\text{H}_2$  (haut), et des complexes  $\text{L}_4\text{AlEt}$  (milieu) et  $\text{L}_4\text{AlOBn}$  (bas) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz).

La Figure 3.17 présente les spectres RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}_4\text{H}_2$  et des complexes  $\text{L}_4\text{AlEt}$  et  $\text{L}_4\text{AlOBn}$  synthétisés en tube RMN à vanne Young dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Comme attendu, un déplacement des signaux correspondant aux protons de la structure du ligand est observé lors de la réaction avec le précurseur aluminique, puis de l'alcool. De plus, on peut constater qu'aucun des deux complexes ne présente de traces de pro-ligand résiduel. Ainsi, cette expérience démontre que les conditions utilisées pour la synthèse *in situ* de ce complexe sont favorables pour l'étude de la formation des complexes par RMN  $^1\text{H}$ . Un agrandissement de trois zones d'intérêt est présenté ci-après : la zone correspondant aux protons aromatiques entre 6,5 et 8 ppm (Figure 3.18) ; la zone entre 2 et 4 ppm attribuée aux protons portés par les carbones entourant les fonctions amines (notamment sur la chaîne latérale) (Figure 3.19) ; et la zone entre 0,5 et 2 ppm

correspondant aux signaux des protons portés par les carbones primaires du ligand (Figure 3.20).

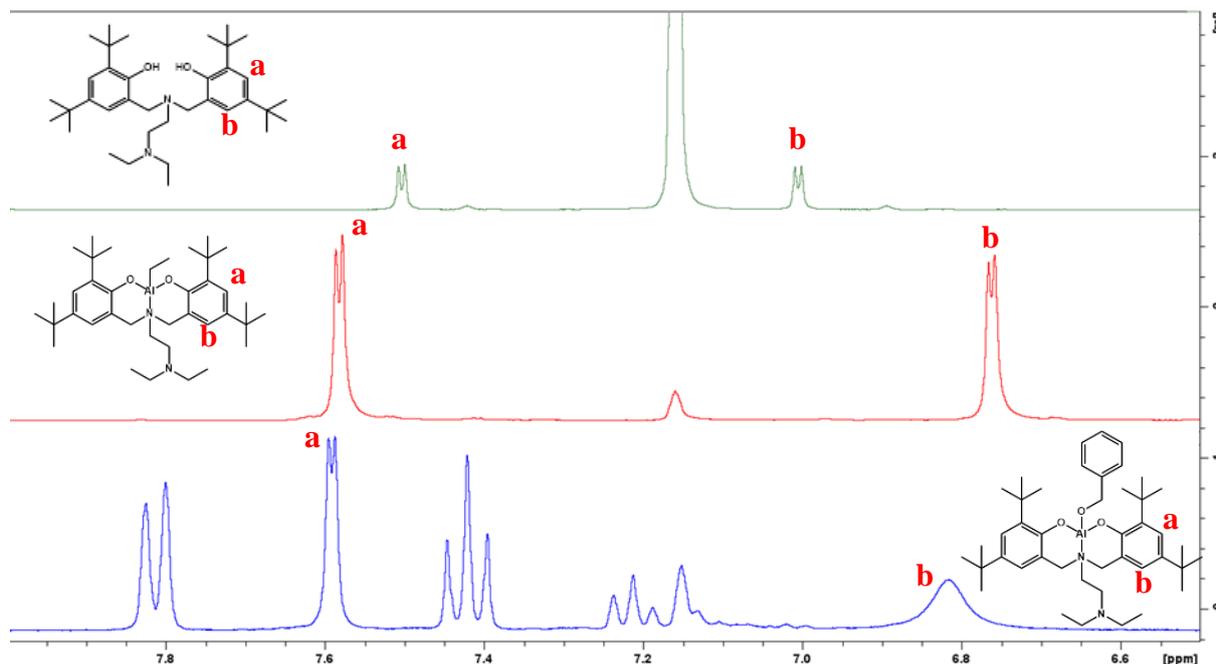


Figure 3.18 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}_4\text{H}_2$  (haut), et des complexes  $\text{L}_4\text{AlEt}$  (milieu) et  $\text{L}_4\text{AlOBn}$  (bas) entre 6,5 et 8 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz).

La Figure 3.18 présente les spectres RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}_4\text{H}_2$  et des complexes  $\text{L}_4\text{AlEt}$  et  $\text{L}_4\text{AlOBn}$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  entre 6,5 et 8 ppm. Cette zone d'attribution est particulièrement intéressante puisqu'elle apporte des informations sur l'environnement des protons aromatiques, qui sont les plus proches du centre de coordination avec l'aluminium. Nous pouvons notamment observer le déplacement des deux protons aromatiques du ligand, de 7,5 ppm à 7,6 ppm pour les plus déblindés (**a**), et de 7 ppm à 6,75 ppm environ pour le proton aromatique le plus blindé (**b**). Ce changement de déplacement chimique des signaux pour ces deux protons indique une redistribution électronique au sein du cycle aromatique. Puisque l'aluminium est électroattracteur (acide de Lewis), il est attendu que la formation du complexe induise une modification de la distribution électronique du ligand. Nos observations concordent donc avec la formation du complexe, et sa stabilité lors de l'ajout de l'alcool pour la formation du complexe alcoolate.

La coordination du ligand sur l'aluminium induit une diminution de la densité électronique proche de la zone de coordination accompagné par une polarisation électronique au sein du ligand. Ainsi, un proton aromatique en position *ortho* de la fonction alcoolate peut ressentir un effet électroattracteur plus fort, ce qui induit une diminution de la densité électronique et donc un déblindage du proton dont le signal sera déplacé vers des valeurs plus élevées. De même, un proton en position *para* de la zone de coordination avec l'aluminium dans le cycle aromatique

sera également soumis à une modification de la densité électronique, puisqu'il se retrouve dans une zone où la densité électronique peut augmenter. Cela est observé ici avec le déplacement du signal **(b)** vers une valeur de son déplacement chimique plus faible (blindage du proton). De plus, nous pouvons également formuler l'hypothèse que des effets anisotropes, induits par une modification de la géométrie du complexe, affectant différemment les protons selon leur position relative dans la structure, peuvent également influencer le déplacement chimique des différents protons. Cependant, ne disposant pas de structure RX il nous est impossible de conclure sur leur influence.

Pour conclure, sur l'analyse de la zone aromatique, nous observons, comme attendu, le déplacement chimique des deux protons aromatiques en position *ortho* et *para* de la fonction alcoolate selon leur position dans le cycle aromatique. Il peut également être mentionné que le signal **(b)** s'élargit et est légèrement plus déblindé sur le spectre du complexe  $L_4AlOBn$  comparé à celui de  $L_4AlEt$ . Cela peut être expliqué par un changement d'environnement entre les protons aromatiques en position *para*, induit par une asymétrie du complexe après l'ajout de l'alcool benzylique.

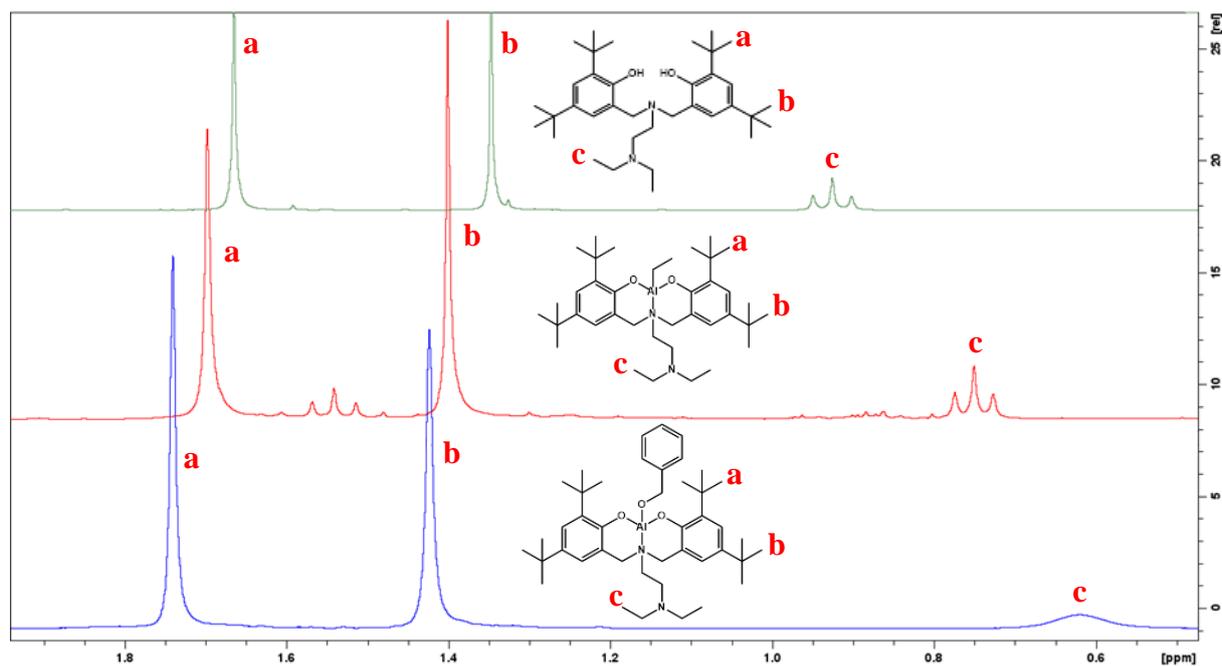


Figure 3.19 : Spectres RMN  $^1H$  du ligand  $L_4H_2$  (haut), et des complexes  $L_4AlEt$  (milieu) et  $L_4AlOBn$  (bas) entre 0,5 et 2 ppm ( $C_6D_6$ , 300 MHz).

La Figure 3.19 présente les spectres RMN  $^1H$  du ligand  $L_4H_2$  et des complexes  $L_4AlEt$  et  $L_4AlOBn$  dans le benzène deutéré entre 0,5 et 2 ppm. Nous observons un déplacement successif des signaux **(a)** et **(b)** attribués aux protons des  $CH_3$  des *t*-Bu vers des valeurs de déplacement chimique plus élevées après chaque étape de la synthèse des complexes. De même, nous observons un déplacement vers des valeurs plus faibles après chaque étape de synthèse pour le

signal (c) attribué aux protons des deux CH<sub>3</sub> de la chaîne latérale. De plus, le signal (c) sur le spectre de L<sub>4</sub>AlOBn n'est plus un triplet bien défini mais un large singulet, ce qui indique un environnement électronique différent entre les extrémités de la chaîne, ainsi qu'une interaction possible avec l'aluminium. Pour les signaux (a) et (b) des protons des *t*-Bu, nous observons un effet de déblindage des protons, pouvant être attribué à la fois à leur proximité avec l'aluminium (interaction électrostatique) et la diminution de la densité électronique après la coordination avec l'aluminium. Le signal (c) étant plus blindé après la formation de L<sub>4</sub>AlOBn, nous pouvons formuler l'hypothèse que les bouts de chaînes de la chaîne latérale sont plus éloignés du centre métallique. Cet éloignement peut être attribué à l'encombrement stérique du groupement OBn coordonné à l'aluminium. De même, des effets anisotropes ou des interactions dipolaires avec le groupement alcoolate pourraient également expliquer cette diminution des valeurs de déplacement chimique ainsi que la perte de multiplicité de ce signal.

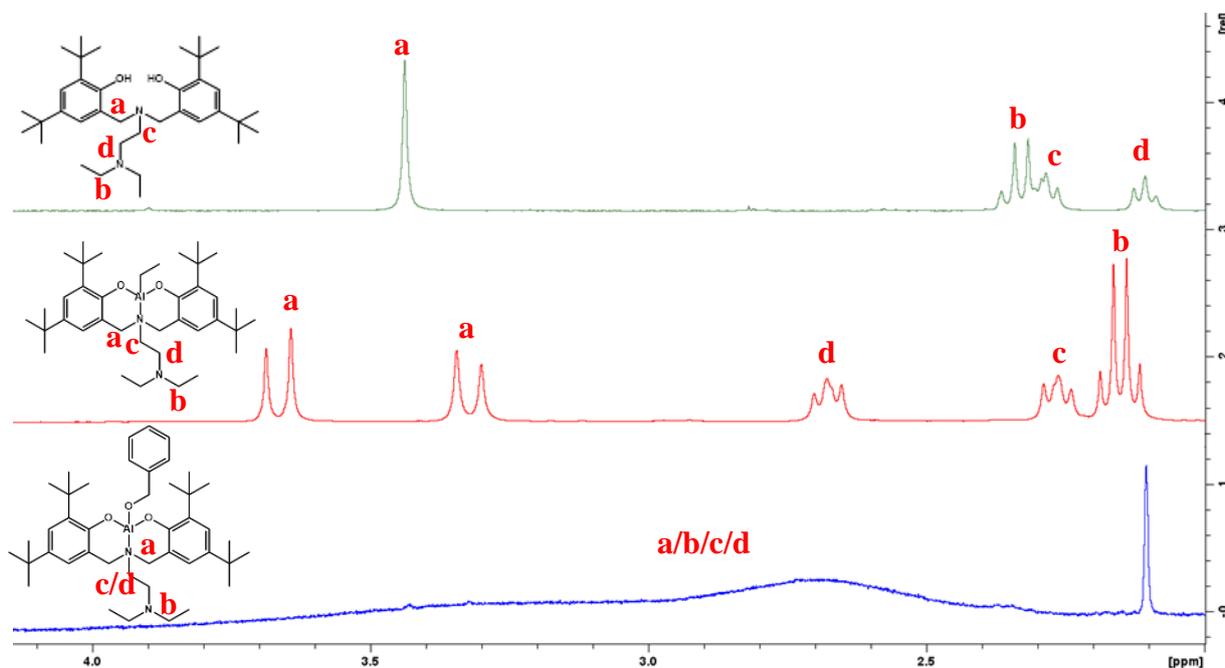


Figure 3.20 : Spectres RMN <sup>1</sup>H du ligand L<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (haut), et des complexes L<sub>4</sub>AlEt (milieu) et L<sub>4</sub>AlOBn (bas) entre 2 et 4 ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz).

La Figure 3.20 présente les spectres RMN <sup>1</sup>H du ligand L<sub>4</sub>H<sub>2</sub> et des complexes L<sub>4</sub>AlEt et L<sub>4</sub>AlOBn C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> entre 2 et 4 ppm. Cette zone d'attribution est particulièrement importante puisqu'elle fournit des informations précieuses sur les protons des CH<sub>2</sub> entourant les fonctions amine tertiaire du ligand. Sur le spectre de L<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (haut) nous observons trois signaux : un singulet à 3,5 ppm pour 4 protons, un quadruplet à 2,4 ppm, et deux triplets autour de 2,2 ppm symétrique entre eux. Sur le spectre de L<sub>4</sub>AlEt (milieu) nous observons deux doublets autour de 3,5 ppm symétriques entre eux valant chacun 2 protons, deux triplets à 2,7 et 2,3 ppm pour

2 protons chacun et un quadruplet à 2,1 ppm intégré pour 4 protons. Enfin, sur le spectre de L<sub>4</sub>AlOBn (bas) nous observons un seul signal large entre 4 et 2,2 ppm pour 12 protons.

Sur le spectre de L<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, le signal **(a)** correspond aux protons de deux Ar-CH<sub>2</sub> équivalents. Sur le spectre de L<sub>4</sub>AlEt, nous observons qu'après coordination avec l'aluminium, les protons de ces CH<sub>2</sub> ne sont plus équivalents entre eux, ce qui entraîne la formation de deux doublets, où chaque proton CH<sub>2</sub> couple avec son voisin. Cela est probablement dû à la perte de symétrie du ligand, induit par un changement de géométrie du complexe. Cela permet d'appuyer l'hypothèse de la coordination de la chaîne latérale avec le centre métallique. Les signaux **(c)** et **(d)** apparaissent comme des triplets, ce qui indique un couplage avec les CH<sub>2</sub> de la chaîne latérale, équivalents entre eux. Après la coordination avec l'aluminium, ces deux CH<sub>2</sub> ne sont plus équivalents entre eux. En effet, le CH<sub>2</sub> le plus proche de l'amine tertiaire terminale est fortement déblindé, ce qui indique que les protons de ce CH<sub>2</sub> subissent l'effet électroattracteur de l'aluminium dû à la coordination de l'amine voisine sur le centre métallique. Enfin, le quadruplet attribué aux CH<sub>2</sub> voisins des CH<sub>3</sub> des bouts de chaîne de la chaîne latérale étant plus blindé, nous pouvons formuler l'hypothèse que la densité électronique autour de ces protons augmente lors de la coordination de la chaîne latérale. De plus, l'effet anisotrope est plus favorable dû à la nouvelle géométrie de la molécule.

Enfin, la formation du complexe L<sub>4</sub>AlOBn induit la perte de la multiplicité et l'élargissement des signaux. Plusieurs explications peuvent expliquer ce phénomène : i. la perte de la multiplicité des signaux des protons de la chaîne latérale peut survenir dans le cas d'un phénomène de coordination/décoordination rapide avec l'aluminium (dû à l'augmentation de l'encombrement stérique autour du centre actif) leurs couplages deviennent alors indiscernables ; ii. l'élargissement des signaux peut survenir avec une dynamique intramoléculaire plus lente dû à des interactions dipolaires supplémentaires avec le groupement benzylique.

L'analyse RMN <sup>1</sup>H de la chaîne latérale nous permet donc d'identifier que celle-ci est probablement coordonnée à l'aluminium après l'ajout du précurseur aluminique. Cependant, après l'ajout de BnOH, le complexe L<sub>4</sub>AlOBn présente des interactions complexes qu'une analyse structurale par DRX permettrait de mieux appréhender.

Pour conclure, l'analyse RMN <sup>1</sup>H nous permet de formuler l'hypothèse que la géométrie du complexe, induit par la coordination de la chaîne latérale au centre métallique, forme une structure en coupe avec le ligand. Une analyse par DRX permettrait de confirmer cette hypothèse.

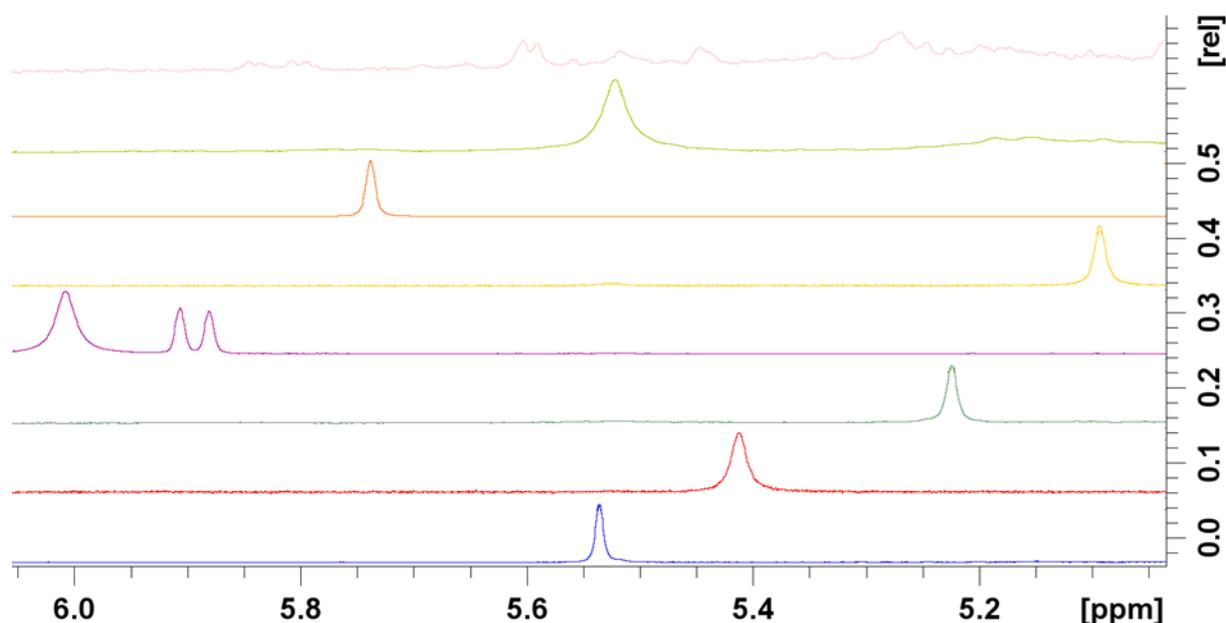
7. Analyse RMN  $^1\text{H}$  de la formation des complexes alcoolates isolés  $\text{L}_{1-8}\text{AlOBn}$ .

Figure 3.21 : Superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $\text{L}_1\text{AlOBn}$ ,  $\text{L}_3\text{AlOBn}$ ,  $\text{L}_4\text{AlOBn}$ ,  $\text{L}_5\text{AlOBn}$ ,  $\text{L}_6\text{AlOBn}$ ,  $\text{L}_7\text{AlOBn}$ ,  $\text{L}_8\text{AlOBn}$ ,  $\text{L}_{10}\text{AlOBn}$  (de haut en bas) dans la zone 5-6 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz).

Tableau 3.2 : Déplacement chimique du  $\text{CH}_2$  du groupement  $\text{BnO}$  pour chaque complexe

| Complexe                    | Déplacement du pic $\text{CH}_2$ ( $\text{BnO-Al}$ ) (ppm) |
|-----------------------------|--|
| BnOH (pour référence)       | 4,31   |
| $\text{L}_1\text{AlOBn}$    | 4,8-5,6  |
| $\text{L}_3\text{AlOBn}$    | 5,52   |
| $\text{L}_4\text{AlOBn}$    | 5,73   |
| $\text{L}_5\text{AlOBn}$    | 5,09   |
| $\text{L}_6\text{AlOBn}$    | 6,01   |
| $\text{L}_7\text{AlOBn}$    | 5,22   |
| $\text{L}_8\text{AlOBn}$    | 5,41   |
| $\text{L}_{10}\text{AlOBn}$ | 5,53   |

La Figure 3.21 présente la superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  dans la zone entre 5 ppm et 6,5 ppm des complexes synthétisés, tandis que les valeurs du déplacement chimique du  $\text{CH}_2$  du groupement  $\text{OBn}$  sont reportées dans le Tableau 3.2. Cette zone est particulièrement intéressante car elle prouve la formation du complexe alcoolate. Le singulet du  $\text{CH}_2$  du groupement benzylique initialement à 4,31 ppm pour l'alcool benzylique est déplacé à une valeur propre à chaque complexe en fonction de l'environnement de l'aluminium entre 6,01 ppm et 4,8 ppm. Ainsi, ce singulet est le pic d'intérêt pour l'analyse du succès de la

synthèse du complexe alcoolate. Un singulet unique autour de 6 ppm sans trace d'un second singulet autour de 4,3 ppm indique un complexe sans trace du réactif résiduel. Dans le cas du complexe  $L_7AlOBn$  il a été observé un pic correspondant à l'alcool benzylique, pour 0,78 équivalent, mélangé au complexe formé après purification et séchage prolongé, sans qu'une explication n'ait pu être apportée.

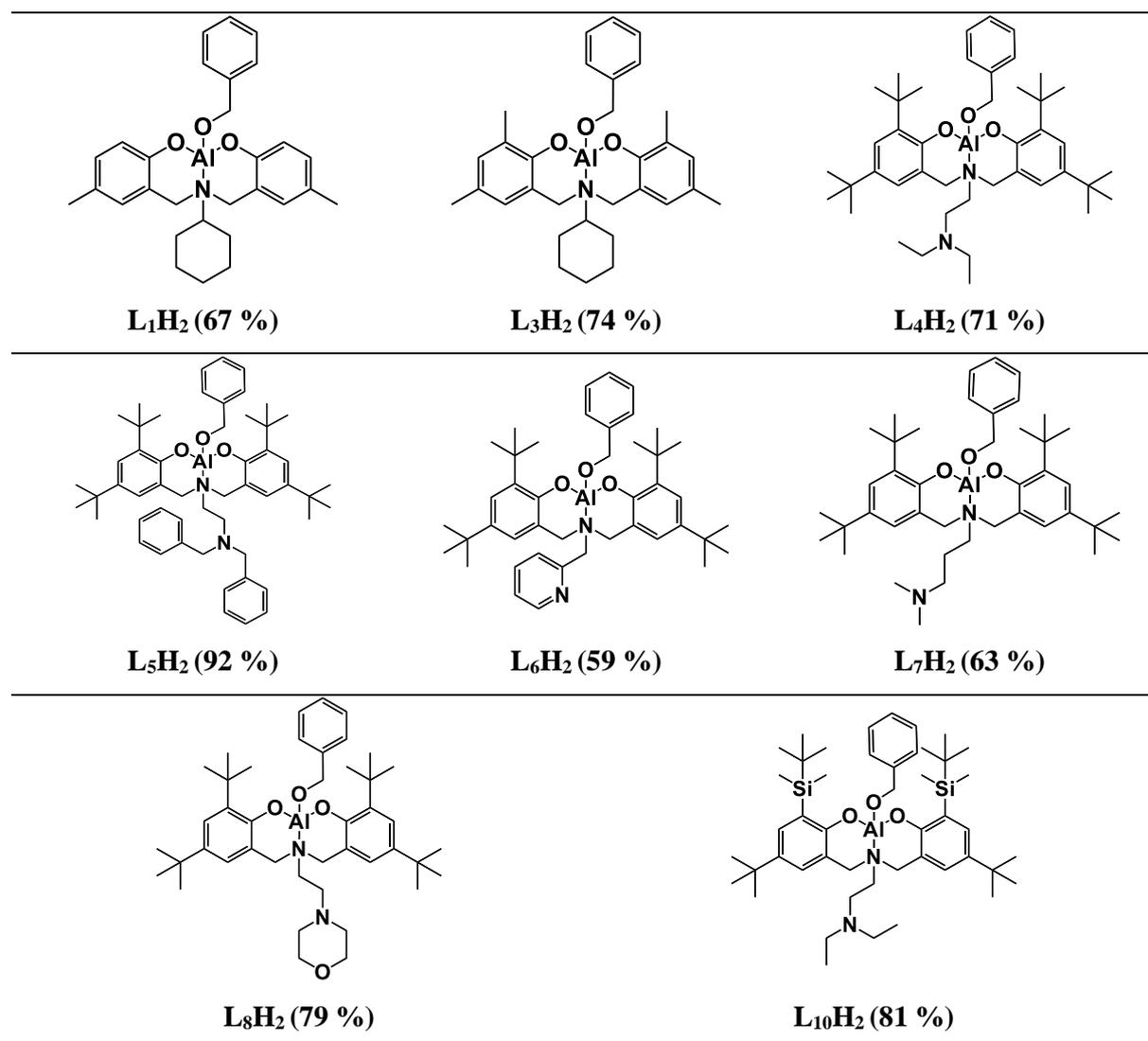
Concernant le complexe  $L_1AlOBn$ , il a été observé un spectre caractéristique de la formation d'un cluster puisque le singulet attendu pour le  $CH_2$  du benzyle apparaît sous forme d'un multiplet caractéristique d'un cluster. Il était également intéressant de constater que ce pic pour le complexe  $L_6AlOBn$  était bien plus déblindé que pour les autres complexes, suggérant un environnement électronique riche en électrons de l'aluminium, et pauvre en électrons pour le  $CH_2$  du groupement benzylique très différent des autres complexes, confirmant ainsi que le groupement pyridine est coordonné à l'aluminium

Pour conclure sur la formation des complexes alcoolates avec le précurseur  $AlMe_3$ , il a été possible de préparer les complexes attendus avec une bonne pureté (sans résidus de  $BnOH$  ou de pro-ligand). La dilution du milieu réactionnel ainsi que le changement de précurseur aluminique ont permis d'obtenir les complexes alcoolates visés. Il est ainsi possible de conclure sur la différence de réactivité entre  $AlEt_3$  et  $AlMe_3$  avec ces ligands  $N_2O_2H_2$ . En effet, l'éthyle sur l'aluminium est probablement moins réactif que le méthyle au vu de ces résultats, L'acidité de Lewis plus élevée de  $AlMe_3$  permet donc une plus grande stabilité du complexe formé. De plus, un ajout très lent de l'alcool benzylique permet l'obtention du produit final avec un bon rendement et une bonne pureté.

### 8. Discussion autour des huit complexes alcoolates isolés.

Après avoir déterminé les conditions expérimentales optimales de préparation des complexes alcoolates d'aluminium, une série de huit complexes a été préparée, afin de disposer d'initiateurs pour la POC des esters cycliques, ainsi que pour les tests de CSP. Afin de pouvoir affiner les microstructures des copolymères produits via les différents catalyseurs, différentes structures des complexes amino(bis)phénolate d'aluminium ont été envisagés. Le Tableau 3.3 représente les huit complexes préparés durant cette étude, composant la bibliothèque d'initiateurs visés pour la POC et la coPOC du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL.

Tableau 3.3 : Complexes alcoolate amino(bis)phénols  $L_xAlOBn$  synthétisés dans cette étude (rendement isolé %)



Les rendements des complexes obtenus sont compris entre 56 % et 81 %. La structure du ligand semble donc influencer de manière significative le rendement de la réaction. Le faible rendement obtenu pour la préparation du complexe portant le ligand  $L_6H_2$  (59 %) peut s'expliquer par le nombre plus important de lavages qu'il a été nécessaire de réaliser lors de sa préparation. Au contraire, le complexe  $L_5AlOBn$  était lui très peu soluble dans le pentane et son lavage était par conséquent plus aisé, permettant une meilleure récupération après séchage, et l'obtention d'un rendement de 92%. Concernant le complexe  $L_7AlOBn$ , ce dernier s'est révélé soluble dans le pentane ce qui n'a pas permis de le laver comme les autres composés. Après évaporation du pentane, on constate d'après l'analyse RMN  $^1H$  la présence de  $BnOH$  résiduel (réactif de la réaction) déjà présent avant les essais de lavage au pentane, mélangé au complexe. L'étape de séchage prolongé n'a pas permis de retirer cet excédent d'alcool du solide formé.

Ainsi, l'analyse élémentaire confirme l'analyse RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , et la présence en grande quantité d'alcool, 0,78 équivalent par rapport au complexe. Ainsi, cet équivalent doit être pris en compte lors des calculs des réactifs mis en jeu lors des réactions de polymérisation. Le rendement de la masse isolée indiqué dans le Tableau 3.3 (63 %) prend donc en compte 0,78 équivalent d'alcool benzylique résiduel.

Le complexe  $\text{L}_3\text{AlOBn}$  est porteur du même ligand que celui utilisé pour la preuve de concept de la CSP lactide-lactone qui a été publiée<sup>21</sup> mais sous forme d'un complexe alcoolate. Le complexe  $\text{L}_1\text{AlOBn}$  est similaire au complexe  $\text{L}_3\text{AlOBn}$ , toutefois, la position *ortho* sur le phénol comporte un hydrogène qui remplace le méthyle du complexe  $\text{L}_3\text{AlOBn}$ . Cette différence d'encombrement stérique permettra d'investiguer l'influence de ce paramètre sur la POC en CSP, durant laquelle l'efficacité du transfert de chaîne est cruciale. Le complexe  $\text{L}_4\text{AlOBn}$  a été conçu en remplaçant les méthyles par des *tert*-butyles sur les positions *para* par rapport à l'étude de Phomphrai *et al.* en 2010,<sup>13</sup> permettant ainsi une comparaison directe avec les autres complexes de cette étude. De plus, la position *para* du phénate est connue pour jouer un rôle important dans la solubilité des complexes, paramètre clef dans la purification des complexes lors du lavage par décantation dans le pentane. De même, la présence de deux éthyles sur l'amine pendante apporte un encombrement stérique supplémentaire par rapport aux complexes portant uniquement une fonction cyclohexylamine pendante, permettant ainsi d'insérer davantage d' $\epsilon$ -CL que de L-LA dans la chaîne du copolymère formé à partir d'un milieu équimolaire, comme décrit dans leur étude publiée en 2019.<sup>19</sup> L'accroissement de l'encombrement stérique autour du site actif est bien documenté dans la littérature<sup>14</sup> et il est rapporté qu'elle tend à augmenter la sélectivité envers l' $\epsilon$ -CL pour les catalyseurs amino(bis)phénolate d'aluminium. Ainsi, le complexe  $\text{L}_5\text{AlOBn}$  comporte deux groupements benzyle remplaçant les groupements éthyles de  $\text{L}_4\text{AlOBn}$  sur la chaîne pendante donneuse. De plus, les cycles aromatiques pourraient apporter des interactions de Van der Waals supplémentaires avec les monomères s'insérant pendant la POC. Le complexe  $\text{L}_6\text{AlOBn}$ , décrit par Cross *et al.* en 2013,<sup>10</sup> polymérise efficacement à la fois le L-LA et l' $\epsilon$ -CL, avec une forte affinité pour le lactide en copolymérisation en milieu équimolaire. Cette sélectivité est attribuée à son faible encombrement et à la capacité du groupement pyridyle à stabiliser électroniquement le complexe lors de l'insertion des monomères. Il s'agit du premier complexe alcoolate isolé dans cette étude et qui a permis d'optimiser les conditions de préparations des autres complexes. Son activité est supposée être différente des autres composés de cette série. En effet,  $\text{L}_7\text{AlOBn}$  possède une chaîne pendante plus longue, induisant une tension sur la chaîne, modifiant les propriétés stériques. Le complexe  $\text{L}_8\text{AlOBn}$ , portant un groupement morpholine sur la chaîne

pendante permet, selon la littérature, un meilleur contrôle de la masse molaire et de la dispersité, des paramètres cruciaux lors de la CSP. De plus, selon l'étude DFT de Plommer *et al.* en 2019,<sup>23</sup> l'oxygène de la morpholine devrait être capable de concurrencer l'insertion des monomères. Étant légèrement moins encombrante que deux éthyles libres, cette fonction devrait également conférer une sélectivité différente de  $L_4AlOBn$  vis-à-vis du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL. Enfin, le complexe  $L_{10}AlOBn$  est similaire à  $L_4AlOBn$  mais avec un encombrement stérique significativement accru autour de l'aluminium grâce au remplacement des *tert*-butyles par des groupements TBDMS sur les positions *ortho*. Cette modification devrait théoriquement augmenter la sélectivité pour l' $\epsilon$ -CL en présence de L-LA en gênant l'insertion du L-LA plus encombré.

Le complexe  $L_1AlOBn$  a été préparé en suivant l'optimisation des conditions expérimentales décrites précédemment. Cependant, les analyses RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  ont montré des spectres représentatifs de la formation d'une structure cluster pour ce complexe, vraisemblablement sous forme d'un bimétallique comme cela avait mis en exergue avec le complexe  $L_3AlEt$  décrit dans nos précédents travaux.<sup>21</sup> D'après la littérature<sup>15</sup> il est possible d'envisager que l'encombrement plus faible autour de l'aluminium sur les positions *ortho* du groupement phénol a permis un agencement particulier des ligands autour des aluminiums.

Le complexe  $L_3AlOBn$ , analogue de  $L_1AlOBn$ , amorceur utilisé dans l'étude préliminaire, a montré également qu'il pouvait adopter plusieurs conformations, monomère et dimère, du fait de son faible encombrement stérique sur les positions *ortho* des phénolates. En effet, alors que  $L_1AlOBn$  possède un hydrogène aromatique et un méthyle sur les positions *ortho* et *para* des phénolates respectivement,  $L_3AlOBn$  possède deux méthyles sur les positions *ortho* et *para* en plus de la cyclohexylamine de leurs chaînes pendantes. Bien que ce complexe ait été utilisé précédemment, il avait été préparé *in-situ* dans le même milieu réactionnel que la réaction de POC. Cependant, comme pour  $L_1AlOBn$  le lavage au pentane ne s'est pas révélé suffisamment efficace pour séparer les différentes conformations (monomère et dimère) de ce complexe.

La forme cluster du complexe  $L_1AlOBn$  rends difficile l'analyse fine de la RMN du proton. Une analyse plus fine de cette dernière permettrait d'expliquer la différence entre l'analyse élémentaire attendue et celle trouvée, en identifiant d'éventuelles traces de réactifs ou de produits secondaires. Il est possible d'avancer l'hypothèse que le faible encombrement stérique en *ortho* de la fonction phénolate permet une coordination particulière pour ce complexe comparé aux autres complexes de cette série, comme décrit dans l'introduction de ce chapitre et dans la littérature par Kober *et al.*<sup>15</sup> De même, la forme alkyl du complexe  $L_3AlR$  peut former

un monométallique et bimétallique. Ainsi il est possible d'avancer l'hypothèse que puisque la forme alkyle du complexe n'a pas été isolée pour la synthèse de sa forme alcoolate, mais a été directement utilisé en solution sans purification supplémentaire, que la forme dimère étaient déjà formé avant la synthèse de la forme alcoolate. Deux formes alkyles du complexe ont pu impliquer la formation de plusieurs formes du complexe alcoolate, rendant ainsi l'analyse RMN difficile.

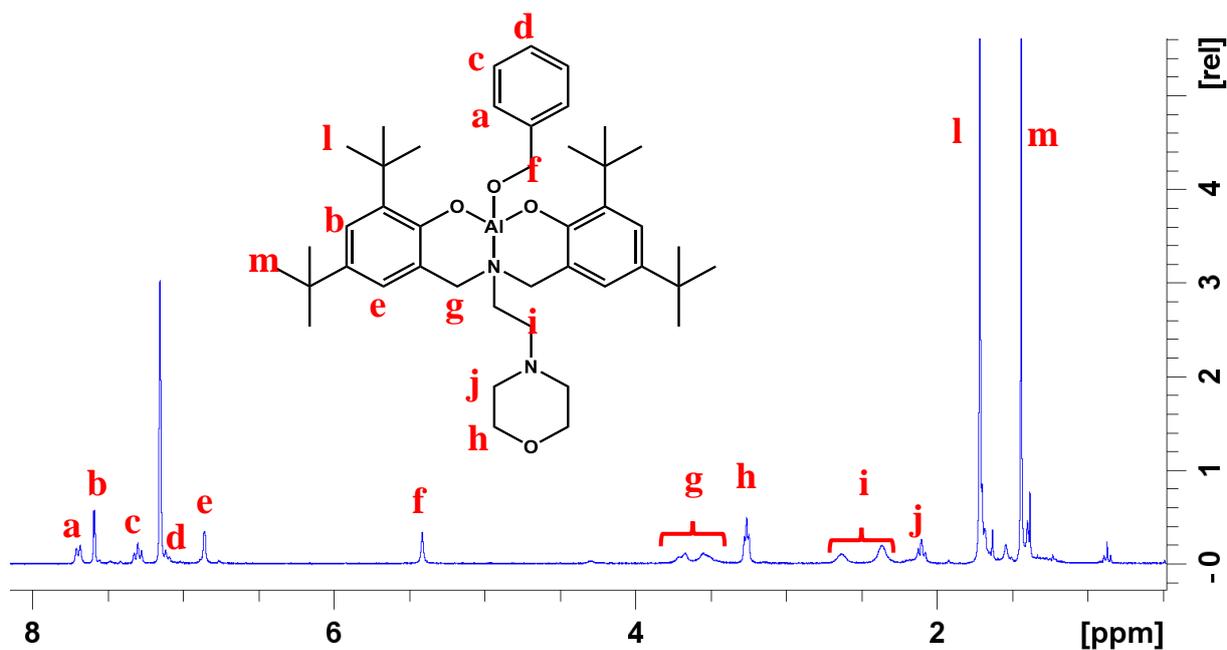


Figure 3.18 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{L}_8\text{AlOBn}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

La préparation de  $\text{L}_4\text{AlOBn}$ ,  $\text{L}_5\text{AlOBn}$  et  $\text{L}_8\text{AlOBn}$  dans les mêmes conditions a permis d'obtenir ces trois complexes isolés avec des rendements de 71 %, 92 % et 79 % respectivement et une pureté confirmée par RMN du proton (Figure 3.18) et du carbone, validé par analyse élémentaire. Cependant, comme décrit précédemment, le complexe  $\text{L}_7\text{AlOBn}$  a montré un excès de BnOH (0,78 eq.) résiduel qu'il sera important de prendre en compte lors de l'étude de polymérisation.

$\text{L}_{10}\text{AlOBn}$  a été obtenu avec un rendement de 81 % après lavage au pentane et séchage, cependant l'analyse RMN  $^1\text{H}$  a révélé, entre 0 ppm et 2 ppm des traces des réactifs ou de solvant utilisé lors de la synthèse et la purification du ligand, ce qui a probablement induit l'échec de l'analyse élémentaire pour ce complexe. Ces traces ont par la suite été attribuées à des impuretés présentes, mais non déterminées présentes dans les solvants utilisés durant les étapes de purification par colonne chromatographique. Aucune des tentatives réalisées pour extraire ces impuretés n'a été fructueuse. Malgré l'augmentation significative de l'encombrement stérique

atour de l'aluminium, ce complexe a été obtenu avec un ajustement des conditions de synthèse, puisque le milieu a été davantage dilué (milieu dilué par un facteur  $10^{-2}$  M contre un facteur  $10^{-1}$  M pour les autres complexes) que pour la préparation des autres complexes.

Dans certains cas, les analyses élémentaires des complexes ne sont pas concluantes. En effet, il est probable que des traces de réactifs soient toujours présentes dans le milieu réactionnel, mais en quantité trop faible pour être détectables en RMN du proton. La méthode d'analyse élémentaire étant suffisamment précise pour mesurer ces traces, les valeurs trouvées ne correspondent pas aux valeurs attendues. Une analyse sur un appareil RMN plus sensible pourrait permettre de valider cette hypothèse. La cristallisation des complexes serait également un atout considérable pour les purifier et déterminer leur structure par diffraction des rayons X. Dans le cas du ligand  $L_5H_2$ , celui-ci a nécessité des étapes de purification mieux contrôlées (*cf.* Chapitre II : Synthèse des ligands), et donc le produit final obtenu comportait moins de traces pouvant perturber l'analyse élémentaire.

Ces résultats d'analyse élémentaire démontrent la bonne formation des complexes  $L_4AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$  et  $L_8AlOBn$ , ainsi que  $L_7AlOBn$  en tenant compte de la présence de 0,78 eq d'alcool benzylique (qui servira d'agent de transfert durant la POC du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL dans la poudre cristalline formant le complexe. Les complexes  $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$  n'ont pas montré de résultats concluant en analyse élémentaire ce qui appuie les analyses RMN tendant à démontrer la complexité de l'analyse de ces complexes.

Pour conclure, les huit complexes ciblés ont été préparés en quantité suffisante et avec des rendements suffisants pour la suite de cette étude.

#### IV. Conclusion

Dans cette étude, une série de complexes alkyle et alcoolate amino(bis)phénolate d'aluminium a été synthétisée et caractérisée par spectroscopie RMN et analyse élémentaire. Deux précurseurs aluminiques différents ont été étudiés pour la formation de complexes alkyles,  $\text{AlEt}_3$  et  $\text{AlMe}_3$ , suivie par la synthèse des complexes alcoolates. Deux voies de synthèses ont ensuite été explorées pour synthétiser ces derniers (i) formation de l'alcoolate *in situ* dans le milieu réactionnel POC (ii) en synthétisant et isolant les alcoolates avant de les utiliser ultérieurement en POC.

Dans le premier cas, un mauvais contrôle de la formation des espèces alcoolates *in situ* a conduit à la formation de polymères polydispersés et n'a donc pas été poursuivie, puisque peu adaptée à leur utilisation ultérieure en POC.

Concernant la synthèse des alcoolates isolés, des différences significatives ont été observées entre les complexes formés à partir des précurseurs alkyles  $\text{AlEt}_3$  et  $\text{AlMe}_3$ . L'utilisation du précurseur  $\text{AlMe}_3$  ainsi que la dilution du milieu réactionnel ont permis de préparer les complexes visés en évitant la formation non désirée de pro-ligand mélangé aux complexes. La formation de 10 % de pro-ligand a été observée majoritairement avec le précurseur  $\text{AlEt}_3$ , tandis que cette formation indésirable a été évitée en employant  $\text{AlMe}_3$ , semblant indiquer une plus grande réactivité du précurseur méthylé.

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ainsi que les analyses élémentaires ont confirmé la formation des complexes alkyles et alcoolates attendus. Concernant le complexe  $\text{L}_7\text{AlOBn}$  ( $\text{L}_7 = \text{N}_2^{\text{Me}}\text{O}_2$ ), la présence d'un excès de  $\text{BnOH}$  résiduel non coordonné au métal a été détectée même après purification et séchage de longue durée et reste inexplicée.

En conclusion, la synthèse des complexes alcoolates d'aluminium, ciblés en tant que catalyseurs de polymérisation par ouverture de cycle du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL, a été réalisée avec succès. Ces travaux offrent des perspectives prometteuses pour le développement de nouveaux catalyseurs de polymérisation et enrichissent notre compréhension des mécanismes de formation et de réactivité des complexes amino(bis)phénolate d'aluminium.

**V. Bibliographie :**

- (1) Exley, C. A Biogeochemical Cycle for Aluminium? *J. Inorg. Biochem.* **2003**, 97 (1), 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(03\)00274-5](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00274-5).
- (2) Platel, R.; Hodgson, L.; Williams, C. Biocompatible Initiators for Lactide Polymerization. *Polym. Rev.* **2008**, 48 (1), 11–63. <https://doi.org/10.1080/15583720701834166>.
- (3) Gao, P.; Zhao, Z.; Chen, L.; Yuan, D.; Yao, Y. Dinuclear Aluminum Poly(Phenolate) Complexes as Efficient Catalysts for Cyclic Carbonate Synthesis. *Organometallics* **2016**, 35 (11), 1707–1712. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00153>.
- (4) Jianming, R.; Anguo, X.; Hongwei, W.; Hailin, Y. Review – Recent Development of Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters Using Aluminum Complexes. *Des. Monomers Polym.* **2014**, 17 (4), 345–355. <https://doi.org/10.1080/15685551.2013.840509>.
- (5) Asano, S.; Aida, T.; Inoue, S. Polymerization of Epoxide and .Beta.-Lactone Catalyzed by Aluminum Porphyrin. Exchange of Alkoxide or Carboxylate Group as Growing Species on Aluminum Porphyrin. *Macromolecules* **1985**, 18 (10), 2057–2061. <https://doi.org/10.1021/ma00152a044>.
- (6) Lu, X.-B.; Wang, H.; He, R. Aluminum Phthalocyanine Complex Covalently Bonded to MCM-41 Silica as Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates. *J. Mol. Catal. Chem.* **2002**, 186 (1–2), 33–42. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00181-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00181-4).
- (7) Rintjema, J.; Guo, W.; Martin, E.; Escudero-Adán, E. C.; Kleij, A. W. Highly Chemoselective Catalytic Coupling of Substituted Oxetanes and Carbon Dioxide. *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21 (30), 10754–10762. <https://doi.org/10.1002/chem.201501576>.
- (8) MacDonald, J. P.; Sidera, M.; Fletcher, S. P.; Shaver, M. P. Living and Immortal Polymerization of Seven and Six Membered Lactones to High Molecular Weights with Aluminum Salen and Salan Catalysts. *Eur. Polym. J.* **2016**, 74, 287–295. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.032>.
- (9) Johnson, A. L.; Davidson, M. G.; Pérez, Y.; Jones, M. D.; Merle, N.; Raithby, P. R.; Richards, S. P. Synthesis and Structure of Aluminium Amine-Phenolate Complexes. *Dalton Trans.* **2009**, No. 28, 5551. <https://doi.org/10.1039/b904534a>.

- (10) Cross, E. D.; Tennekone, G. K.; Decken, A.; Shaver, M. P. Aluminum Amine-( Bis )Phenolate Complexes for Ring-Opening Polymerization of *Rac* -Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone. *Green Mater.* **2013**, *1* (2), 79–86. <https://doi.org/10.1680/gmat.12.00006>.
- (11) Wichmann, O.; Sillanpää, R.; Lehtonen, A. Structural Properties and Applications of Multidentate [O,N,O,X'] Aminobisphenolate Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (3–4), 371–392. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.09.007>.
- (12) Chen, C.-T.; Huang, C.-A.; Huang, B.-H. Aluminum Complexes Supported by Tridentate Aminophenoxide Ligand as Efficient Catalysts for Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone. *Macromolecules* **2004**, *37* (21), 7968–7973. <https://doi.org/10.1021/ma0492014>.
- (13) Phomphrai, K.; Chumsaeng, P.; Sangtrirutnugul, P.; Kongsaree, P.; Pohmakotr, M. Reverse Orders of Reactivities in the Polymerization of Cyclic Esters Using N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Aluminium Alkoxide Complexes. *Dalton Trans* **2010**, *39* (7), 1865–1871. <https://doi.org/10.1039/B919340E>.
- (14) Stirling, E.; Champouret, Y.; Visseaux, M. Catalytic Metal-Based Systems for Controlled Statistical Copolymerisation of Lactide with a Lactone. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (19), 2517–2531. <https://doi.org/10.1039/C8PY00310F>.
- (15) Kober, E.; Janas, Z.; Nerkowski, T.; Jerzykiewicz, L. B. Magnesium, Zinc and Aluminium Complexes Supported by Tripodal Diaminebis(Aryloxy) Ligands: Synthesis, Solid State and Solution Structure. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (30), 10847. <https://doi.org/10.1039/c3dt50938a>.
- (16) Tang, Z.; Gibson, V. C. *Rac*-Lactide Polymerization Using Aluminum Complexes Bearing Tetradentate Phenoxy-Amine Ligands. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43* (1), 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.09.023>.
- (17) Alcazar-Roman, L. M.; O'Keefe, B. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. Electronic Influence of Ligand Substituents on the Rate of Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone by Single-Site Aluminium Alkoxide Catalysts. *Dalton Trans* **2003**, No. 15, 3082–3087. <https://doi.org/10.1039/b303760f>.
- (18) Nomura, N.; Akita, A.; Ishii, R.; Mizuno, M. Random Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone with Lactide Using a Homosalen–Al Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (6), 1750–1751. <https://doi.org/10.1021/ja9089395>.

- (19) Chumsaeng, P.; Haesuwannakij, S.; Virachotikul, A.; Phomphrai, K. Random Copolymerization of L -lactide and E-caprolactone by Aluminum Alkoxide Complexes Supported by N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Bis(Phenolate)-amine Ligands. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2019**, *57* (15), 1635–1644. <https://doi.org/10.1002/pola.29425>.
- (20) Zabalov, M. V.; Mankaev, B. N.; Egorov, M. P.; Karlov, S. S. Copolymerization of L-Lactide and ε-Caprolactone Using Aluminum Aminobisphenolate as an Initiator: A Quantum Chemical Study. *Russ. Chem. Bull.* **2023**, *72* (3), 602–616. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3824-6>.
- (21) Meimoun, J.; Sutapin, C.; Stoclet, G.; Favrelle, A.; Roussel, P.; Bria, M.; Chirachanchai, S.; Bonnet, F.; Zinck, P. Lactide Lactone Chain Shuttling Copolymerization Mediated by an Aminobisphenolate Supported Aluminum Complex and Al(O*i*Pr)<sub>3</sub>: Access to New Polylactide Based Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (50), 21206–21210. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c09744>.
- (22) Wongnongwa, Y.; Haesuwannakij, S.; Udomsasporn, K.; Chumsaeng, P.; Watcharapasorn, A.; Phomphrai, K.; Jungsuttiwong, S. A Mechanistic Study on Homo- and Copolymerization of L-Lactide and ε-Caprolactone Catalyzed by an Aluminum Complex Bearing a Bis(Phenoxy)Amine Ligand: A DFT Study. *Polymer* **2023**, *281*, 126065. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126065>.
- (23) Plommer, H.; Murphy, J. N.; Dawe, L. N.; Kerton, F. M. Morpholine-Stabilized Cationic Aluminum Complexes and Their Reactivity in Ring-Opening Polymerization of ε-Caprolactone. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (8), 5253–5264. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00347>.
- (24) Cross, E. D.; Allan, L. E. N.; Decken, A.; Shaver, M. P. Aluminum Salen and Salan Complexes in the Ring-opening Polymerization of Cyclic Esters: Controlled Immortal and Copolymerization of *Rac*-β-butyrolactone and *Rac*-lactide. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51* (5), 1137–1146. <https://doi.org/10.1002/pola.26476>.
- (25) Mezzasalma, L.; De Winter, J.; Taton, D.; Coulembier, O. Benzoic Acid-Organocatalyzed Ring-Opening (Co)Polymerization (ORO(c)P) of L -Lactide and ε-Caprolactone under Solvent-Free Conditions: From Simplicity to Recyclability. *Green Chem.* **2018**, *20* (23), 5385–5396. <https://doi.org/10.1039/C8GC03096K>.

- (26) Oledzka, E.; Sokolowski, K.; Sobczak, M.; Kolodziejski, W.  $\alpha$ -Amino Acids as Initiators of E-caprolactone and L, L -lactide Polymerization. *Polym. Int.* **2011**, *60* (5), 787–793. <https://doi.org/10.1002/pi.3016>.
- (27) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. Polymerization of 1,1-Lactide Initiated by Aluminum Isopropoxide Trimer or Tetramer. *Macromolecules* **1998**, *31* (7), 2114–2122. <https://doi.org/10.1021/ma971737k>.
- (28) *Ionic Polymerizations and Related Processes*; Puskas, J. E., Michel, A., Barghi, S., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4627-2>.

**VI. Partie expérimentale :**

## 1. Produits chimiques

Tous les produits chimiques et solvants proviennent de fournisseurs commerciaux et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le triméthylaluminium ( $\text{AlMe}_3$ ) (2M dans le toluène), le triéthylaluminium ( $\text{AlEt}_3$ ) (1,3 M dans l'hexane) et l'alcool benzylique ont été achetés chez Sigma Aldrich. Le 2-propanol provient de chez VWR et le méthanol de chez Fisher Scientific. Le toluène, le tétrahydrofurane (THF) sans stabilisant et le pentane achetés chez Sigma Aldrich, ont tous été purifiés à travers une colonne d'alumine (Mbraun SPS) et stockés sur tamis moléculaires de  $3\text{\AA}$ . Toutes les opérations ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon en utilisant une boîte à gants de marque Jacomex ( $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O} < 2$  ppm) ou par les techniques de rampe à vide. L' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) a été achetée chez Sigma Aldrich, séchée sur hydrure de calcium, distillée sous atmosphère d'argon et stockée sur tamis moléculaires de  $3\text{\AA}$  sous argon. Le L-lactide (L-LA) a été acheté chez Corbion et utilisé tel quel après ouverture dans la boîte à gants.

## 2. Caractérisation

Les données RMN ont été enregistrées sur un spectromètre Bruker Advance (300 MHz pour  $^1\text{H}$  et 75 MHz pour  $^{13}\text{C}$ ) en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme étalon interne et le  $\text{CDCl}_3$  ou le  $\text{C}_6\text{D}_6$  comme solvant. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en parties par million (ppm), les constantes de couplage (J) sont exprimées en hertz (Hz) et les multiplicités ont été abrégées comme suit : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet), ddd (doublet de doublet de doublet), td (triplet de doublet), tt (triplet de triplet).

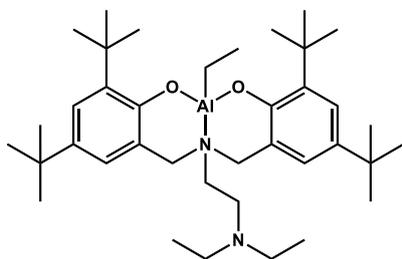
La chromatographie d'exclusion stérique (CES) a été réalisée dans du THF comme éluant à  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (1 mL/min) en utilisant une pompe HPLC Waters SIS, un réfractomètre Waters 410 et une colonne Waters Styragel (HR2, HR3, HR4, HR5E) étalonnée avec des étalons de polystyrène. La masse molaire moyenne en nombre est corrigé par les facteurs de correction de Mark-Houwink de 0,58 pour le poly(L-lactide)<sup>27</sup> et de 0,56 pour le poly( $\epsilon$ -caprolactone).<sup>28</sup>

Les analyses élémentaires (C, H, N) ont été réalisées sur un Flash 2000, Analyseur élémentaire organique, Thermo Scientific, par le service d'analyses élémentaires de la London Metropolitan University en Angleterre. Il est généralement admis qu'un écart inférieur à 0,5 % entre la valeur trouvée et la valeur attendue prouve la pureté du produit.

### 3. Procédure générale de préparation des complexes amino(bis)phénolate d'aluminium alkyle

Les complexes  $L_{4-5}AlEt$  et  $L_6AlMe$  ont été préparés selon la même procédure. Le proligand a été dissout dans le toluène puis le précurseur  $AlEt_3$  (1,3 M dans le toluène) ou  $AlMe_3$  (2 M dans le toluène) a été ajouté goutte à goutte sur le ligand. La solution a été laissée à température ambiante sous agitation pendant 24 h. A la fin de la réaction, la solution jaune pâle a été évaporée puis séchée sous pression réduite 24 h et le complexe a été récupéré sans purification supplémentaire. Les spectres RMN  $^1H$  des produits correspondaient aux produits attendus.

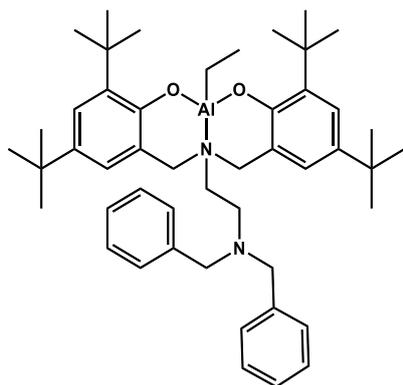
#### *L<sub>4</sub>AlEt* :



Selon la procédure générale, le ligand  $L_4H_2$  (0,5 g, 0,9 mmol, 0,05 M dans le toluène) et le précurseur  $AlEt_3$  (1,3 M dans le toluène) (0,507 g, 0,9 mmol) ont été dissous dans le toluène (10 mL, 0,05 M) et laissé sous agitation pendant 24 h à température ambiante, afin d'obtenir le complexe  $L_4AlEt$  (0,49 g, 91 %).

**RMN  $^1H$**  (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  7,59 (d,  $J = 2,5$  Hz, 2H), 6,76 (d,  $J = 2,5$  Hz, 2H), 3,66 (d,  $J = 13,3$  Hz, 2H), 3,32 (d,  $J = 13,3$  Hz, 2H), 2,68 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 2,26 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 2,15 (q,  $J = 7,2$  Hz, 4H), 1,70 (s, 18H), 1,54 (t,  $J = 8,1$  Hz, 3H), 1,40 (s, 18H), 0,75 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H), 0,41 (q,  $J = 8,1$  Hz, 2H) ppm.

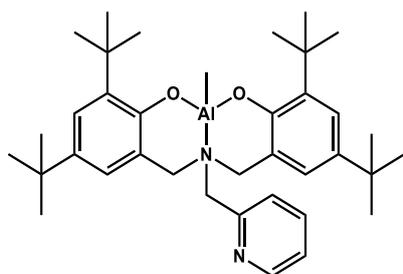
***L<sub>5</sub>AlEt*** :



Selon la procédure générale, le ligand L<sub>5</sub>H<sub>2</sub> (0,500 g, 0,73 mmol, 0,07 M dans le toluène) et le précurseur AlEt<sub>3</sub> (1,3 M dans le toluène) (0,415 g, 0,73 mmol) ont été dissous dans le toluène (10 mL) et laissé sous agitation pendant 24 h à température ambiante, afin d'obtenir le complexe L<sub>5</sub>AlEt (0,44 g, 82 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 7,49 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 7,18-6,94 (m, 10H), 6,56 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 3,76 (d, *J* = 13,2 Hz, 2H), 3,09 (d, *J* = 13,2 Hz, 2H), 3,13 (s, 2H), 2,57 (t, *J* = 6,2 Hz, 2H), 2,28 (t, *J* = 6,2 Hz, 2H), 1,63 (s, 18H), 1,42 (t, *J* = 8,1 Hz, 3H), 1,34 (s, 18H), 0,93 (m, 2H) ppm.

***L<sub>6</sub>AlMe*** :



Selon la procédure générale, le ligand L<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (1,5 g, 2,75 mmol, 0,28 M dans le toluène) et le précurseur AlMe<sub>3</sub> (2 M dans le toluène) (1,17 g, 2,89 mmol) ont été dissous dans le toluène (5 mL, 0,58 M) et laissé sous agitation pendant 24 h à température ambiante, afin d'obtenir le complexe L<sub>6</sub>AlMe (1,6 g, 99 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 8,64 (d, *J* = 5,2 Hz, 1H), 7,56 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 6,82 (d, *J* = 1,9 Hz, 2H), 6,64 (td, *J* = 7,7, 1,6 Hz, 1H), 6,25 (t, *J* = 6,1 Hz, 1H), 5,97 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 3,71-2,86 (m, 6H), 1,76 (s, 18H), 1,44 (s, 18H), 0,26 (s, 3H).

***Synthèse in-situ des complexes alcoolate en milieu de polymérisation :***

Le complexe alkyl d'aluminium ( $L_{4-6}AlR$ ) a été dissout dans le toluène (2 mL) à température ambiante sous agitation et mis à réagir avec un équivalent d'alcool benzylique pendant 15 min. La solution est devenue jaune pâle avec un bullage important au moment de l'ajout de l'alcool. Puis une quantité déterminée de monomère (500 eq. par rapport à l'aluminium) dissout dans du toluène (5 mL) a été ajoutée à la réaction. La solution a ensuite été chauffée à 70 °C pendant 24 h pour permettre la polymérisation du monomère.

**4. Procédure générale de préparation des complexes amino(bis)phénolate d'aluminium alcoolate isolés :**

La synthèse générale des complexes s'est inspirée de protocoles rapportés dans la littérature.<sup>24</sup> Tous les proligands ont été séchés par distillation azeotropique dans du toluène ( $3 \times 20$  mL), puis stockés sous argon dans une boîte à gants avant la réaction. Sous atmosphère d'argon, le protio-ligand sec souhaité (1 équivalent) a été dissout dans du toluène à faible concentration (entre 0,04 M et 0,29 M), puis une solution d' $AlMe_3$  dans le toluène (2 M, 1,05 équivalent) a été lentement ajoutée goutte à goutte à température ambiante, puis la réaction a été laissée sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Pendant ce temps le Schlenk a été dégazé toutes les 30 minutes pour éliminer le  $CH_4$  formé au cours de la réaction. Après 24 heures, de l'alcool benzylique sec (1,2 équivalent) dilué dans du toluène (inférieur à 0,58 M) a été ajouté goutte à goutte à température ambiante. Après 16 heures sous agitation, avec un dégazage régulier toutes les 30 min, la solution a été séchée sous pression réduite. Le produit brut a été lavé avec du pentane et séché sous pression réduite pour obtenir le produit désiré sans purification supplémentaire. Il a ensuite été analysé par RMN  $^1H$  dans  $CDCl_3$ .

***Différence alcool primaire vs. secondaire :***

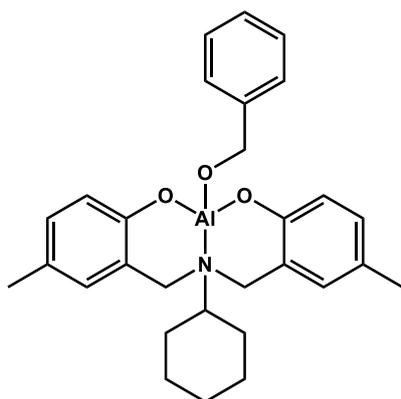
A partir de la procédure générale de préparation des complexes alcoolates isolés décrite précédemment, nous avons testé la différence entre alcool primaire et secondaire pour la préparation des complexes alcoolate d'aluminium. Sur le complexe  $L_6AlMe$  (30 mg, 55  $\mu$ mol),

préparé selon la méthode décrite ci-dessus, dissous dans du toluène (1mL, 0,06 M) nous avons ajouté BnOH (1,91  $\mu$ L, 1,2 eq) ou Pr<sup>i</sup>OH (1,4  $\mu$ L, 1,2 eq) respectivement. Les solutions ont été laissées 4 h sous agitation à température ambiante, puis les complexes ont été lavés avec du pentane par décantation et séchés sous pression réduite 24 h. Les solides blancs ont été récupérés et analysés par RMN <sup>1</sup>H.

***Préparation des complexes alcoolates isolés à partir du précurseurs AlEt<sub>3</sub>:***

Suivant la procédure générale de préparation des complexes alcoolates, la différence de précurseur aluminique a été testée. Le protio-ligand a été solubilisé dans le toluène à température ambiante sous agitation, puis le précurseur AlEt<sub>3</sub> (1,3 M dans l'hexane) (1,05 eq) a été ajouté goutte à goutte à la solution. La réaction a été laissée sous agitation à température ambiante pendant 24 h, avec un dégazage régulier toutes les 30 min. Ensuite, l'alcool benzylique (1,2 eq) a été ajouté à la solution puis laissé sous agitation pendant 3 h à température ambiante.

**L<sub>1</sub>AlOBn :**



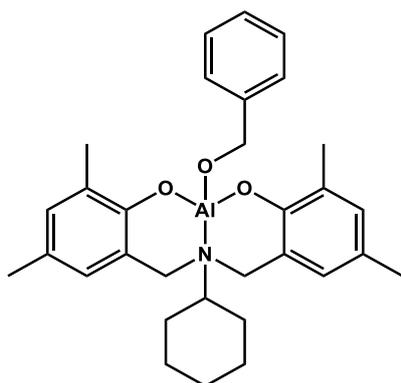
Le complexe L<sub>1</sub>AlOBn a été préparé suivant la procédure générale : L<sub>1</sub>H<sub>2</sub> (300 mg, 0.89 mmol, 0.13M dans le toluène), AlMe<sub>3</sub> (2 M dans le toluène) (381 mg, 0.94 mmol) dissous dans le toluène (8 mL) après réaction avec l'alcool benzylique (116 mg, 1.07 mmol, 0.36 M in toluène) conduit à l'obtention du produit attendu sous forme de solide blanc (281 mg, 67 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : Spectre non interprétable, caractéristique d'une espèce associée, sans doute un dimère comme décrit dans l'étude précédente.<sup>21</sup>

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159,17 ; 158,14, 157,53, 146,48, 146,40, 146,20, 132,70, 132,11, 131,96, 131,83, 131,22, 129,96, 128,67, 127,72, 127,10, 126,60, 126,44, 126,40, 125,87, 125,49, 125,42, 122,49, 120,84, 119,85, 119,79, 118,39, 117,09, 65,45, 64,65, 59,86, 59,33, 53,96, 53,45, 52,56, 26,65, 25,53, 25,00, 24,65, 20,53, 1,16 ppm.

**Analyse élémentaire** : attendu C, 72,43 ; H, 7,21 ; N, 2,42. C<sub>45</sub>H<sub>63</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trouvé : C, 73,86 ; H, 7,27 ; N, 2,97 %.

**L<sub>3</sub>AlOBn :**



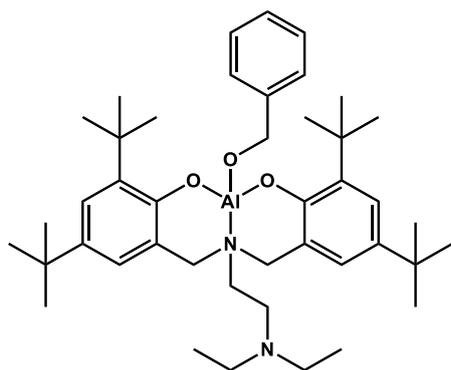
Le complexe L<sub>3</sub>AlOBn a été préparé suivant la procédure générale : L<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (500 mg, 1,36 mmol, 0,14 M dans le toluène), AlMe<sub>3</sub> (2 M dans le toluène) (578 mg, 1,43 mmol) dissous dans le toluène (10 mL) et l'alcool benzylique (177 mg, 1,63 mmol, 0,33 M dans le toluène) ont conduit à l'obtention du produit désiré sous forme d'un solide blanc (502 mg, 74 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7,65 (d, J= Hz, 2H), 7,4 – 6,2 (m, 5H), 6,85 (d, 2H), 4,92-4,7 (d, 2H), 3,99-3,75 (m, 4H), 3,02-2,61 (m, 1H), 2,36-2,15 (m, 12H), 1,78-0,86 (m, 10H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 152,20, 130,95, 129,18, 128,63, 128,53, 127,68, 127,08, 124,90, 121,92, 65,36, 57,42, 51,56, 27,57, 26,29, 25,91, 20,57, 16,01 ppm.

**Analyse élémentaire** : trouvé : C, 69,96 ; H, 6,81 ; N, 2,36. C<sub>45</sub>H<sub>63</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> attendu C, 74,52 ; H, 7,67 ; N, 2,80 %.

**L<sub>4</sub>AlOBn :**



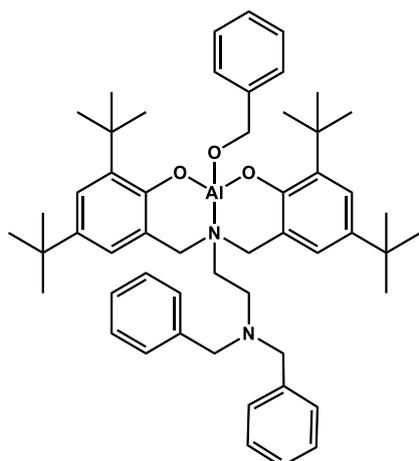
Le complexe L<sub>4</sub>AlOBn a été préparé suivant la procédure générale : L<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (4 g, 7,23 mmol, 0,29 M dans le toluène), AlMe<sub>3</sub> (2 M dans le toluène) (3,08 g, 7,6 mmol) dissous dans le toluène (30 mL) et l'alcool benzylique (939 mg, 8,68 mmol, 0,58 M dans le toluène) ont conduit à l'obtention du produit désiré sous forme d'un solide blanc (3,51 g, 71 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ 7,82 (d, J = 7,4 Hz, 2H), 7,60 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 7,43 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 7,22 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 6,82 (s, 2H), 5,75 (s, 2H), 2,72 (b, 12H), 1,75 (s, 18H), 1,43 (s, 18H), 0,63 (b, 6H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ 156,0, 138,5, 138,3, 126,5, 125,5, 124,0, 123,5, 121,1, 66,4, 64,7, 59,0, 48,8, 41,1, 35,3, 34,0, 31,9, 29,7 ppm.

**Analyse élémentaire** : trouvé : C, 75,12 ; H, 9,86 ; N, 4,01. C<sub>45</sub>H<sub>63</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculé : C, 75,40 ; H, 9,57 ; N, 4,09%.

**L<sub>5</sub>AlOBn :**



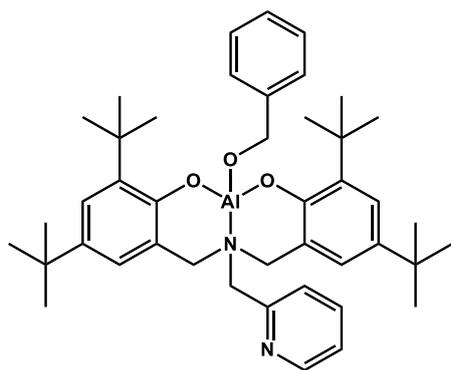
Le complexe L<sub>5</sub>AlOBn a été préparé suivant la procédure générale : L<sub>5</sub>H<sub>2</sub> (0,5 g, 0,739 mmol, 0,07 M dans le toluène), AlMe<sub>3</sub> (2 M dans le toluène) (0,314 g, 0,775 mmol) dissous dans le toluène (10 mL) et l'alcool benzylique (96 mg, 0,887 mmol, 0,07 M dans le toluène) ont conduit à l'obtention du produit désiré sous forme de solide blanc (0,550 g, 92 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7,46 (d, J = 7,4 Hz, 2H), 7,40 – 7,21 (m, 15H), 6,62 (d, J = 2,5 Hz, 2H), 5,07 (s, 2H), 4,71 (d, J = 5,7 Hz, 4H), 3,68 (s, 4H), 2,77 (dt, J = 12,0, 5,6 Hz, 4H), 1,40 (s, 18H), 1,26 (s, 18H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 155,36, 139,60, 138,09, 130,20, 128,65, 127,88, 124,35, 124,15, 120,70, 65,69, 58,92, 56,65, 48,90, 35,18, 34,23, 31,88, 29,71 ppm.

**Analyse élémentaire** : trouvé : C, 78,68; H, 8,38; N, 3,59. C<sub>53</sub>H<sub>69</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Calculé : C, 78,68; H, 8,60; N, 3,46%.

**L<sub>6</sub>AlOBn :**

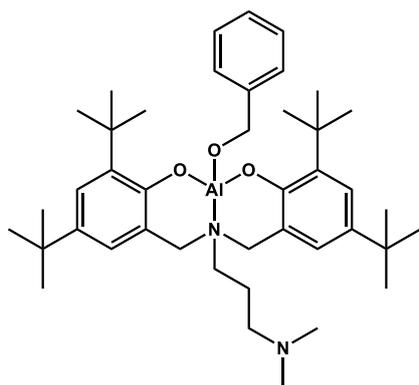


Le complexe L<sub>6</sub>AlOBn a été préparé suivant la procédure générale : L<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (1,5 g, 2,75 mmol, 0,18 M dans le toluène), AlMe<sub>3</sub> (2 M dans le toluène) (1,17 g, 2,89 mmol) dissous dans le toluène (20 mL) et l'alcool benzylique (357 mg, 3,3 mmol, 0,33 M dans le toluène) ont conduit à l'obtention du produit désiré sous forme d'un solide blanc (1,1 g, 59 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ 9,8 (d, J = 5,4 Hz, 1H), 8,0 (d, J = 7,2 Hz, 2H), 7,6 (d, J = 2,5 Hz, 2H), 7,5 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 7,3 (t, J = 6,3 Hz, 1H), 6,8 (s, 2H), 6,6 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 6,3 (t, J = 6,6 Hz, 1H), 6,0 (s, 2H), 5,9 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 3,3 (b, 6H), 1,8 (s, 18H), 1,4 (s, 18H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ 156,30, 153,05, 141,92, 138,64, 138,31, 127,82, 126,73, 124,39, 124,06, 123,72, 123,21, 120,73, 65,74, 56,90, 35,20, 34,17, 31,91, 29,62, 22,49, 14,22 ppm.

**L<sub>7</sub>AlOBn :**



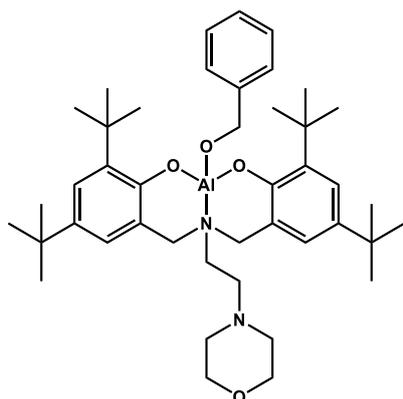
Le complexe L<sub>7</sub>AlOBn a été préparé suivant la procédure générale : L<sub>7</sub>H<sub>2</sub> (700 mg, 1,3 mmol, 0,18 M dans le toluène), AlMe<sub>3</sub> (2 M dans le toluène) (551 mg, 1,36 mmol) dissous dans le toluène (10 mL) et l'alcool benzylique (169 mg, 1,56 mmol, 0,52 M dans le toluène) ont conduit à l'obtention du produit désiré sous forme d'un solide jaune pâle cristallin (549 mg, 63 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ 7,60 (t, *J* = 6,4, 5,1 Hz, 2H), 7,58 (t, *J* = 2,5 Hz, 2H), 7,49 (m, 1H), 7,27 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 6,83 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H), 5,23 (s, 2H), 4,32 – 2,48 (m, 10H), 1,86 (s, 6H), 1,72 (s, 18H), 1,44 (s, 18H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 155,33, 140,38, 138,62, 128,42, 124,97, 124,31, 120,68, 57,58, 57,34, 45,48, 35,29, 31,89, 29,77 ppm.

**Analyse élémentaire** : trouvé : C, 75,02; H, 8,40; N, 3,59. C<sub>42</sub>H<sub>63</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0,78 eq (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O) calculé C, 75,61; H, 9,05; N, 3,76%.

**L<sub>8</sub>AlOBn :**



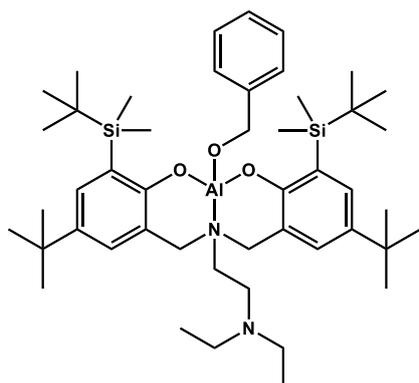
Le complexe L<sub>8</sub>AlOBn a été préparé suivant la procédure générale : L<sub>8</sub>H<sub>2</sub> (1 g, 1,76 mmol, 0,12 M dans le toluène), AlMe<sub>3</sub> (2 M dans le toluène) (750 mg, 1,85 mmol) dissous dans le toluène (20 mL) et l'alcool benzylique (229 mg, 2,12 mmol, 0,42 M dans le toluène) ont conduit à l'obtention du produit désiré sous forme de solide blanc (972 mg, 79 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ 7,70 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H), 7,60 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 7,31 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 7,11 (t, *J* = 5,7 Hz, 1H), 6,86 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H), 5,42 (s, 2H), 3,68 (d, *J* = 11,9 Hz, 2H), 3,56 (d, *J* = 11,9 Hz, 2H), 3,27 (t, *J* = 4,5 Hz, 4H), 2,65 (b, 3H), 2,37 (b, 3H), 2,11 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,72 (s, 18H), 1,45 (s, 18H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 155,4, 139,9, 138,5, 128,3, 126,7, 124,8, 124,1, 120,5, 65,9, 65,0, 58,3, 53,6, 50,0, 35,3, 34,3, 31,9, 29,8 ppm.

**Analyse élémentaire** : trouvé : C, 73,86; H, 8,86; N, 3,87. C<sub>43</sub>H<sub>63</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculé C, 73,89; H, 9,09; N, 4,01%.

**L<sub>10</sub>AlOBn :**



Le complexe L<sub>10</sub>AlOBn a été préparé suivant la procédure générale : L<sub>10</sub>H<sub>2</sub> (250 mg, 0,37 mmol, 0,04 M dans le toluène), AlMe<sub>3</sub> (2 M dans le toluène) (159 mg, 0,39 mmol) dissous dans le toluène (10 mL) et l'alcool benzylique (485 mg, 0,45 mmol, 0,1M dans le toluène) ont conduit à l'obtention du produit attendu sous forme de solide blanc (240 mg, 81 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ 7,76 (d, *J* = 2,7 Hz, 2H), 7,73 (d, *J* = 0,7 Hz, 2H), 7,38 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 7,19 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 6,91 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 5,54 (s, 2H), 3,35 (b, 4H), 2,54 (b, 4H), 1,79 (dt, *J* = 8,3, 4,4 Hz, 4H), 1,42 (s, 18H), 1,23 (s, 18H), 0,68 (s, 6H), 0,63 (s, 6H), 0,62 (t, *J* = 7,2 Hz, 6H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 159,92, 140,22, 138,77, 133,42, 133,18, 128,71, 128,42, 127,13, 124,77, 123,01, 120,28, 118,99, 57,46, 50,75, 49,35, 49,19, 47,46, 45,42, 43,71, 33,92, 31,83, 27,34, 17,78, 12,06, 9,62, 1,18, -4,32 ppm.

**Analyse élémentaire** : trouvé : C, 67,25 ; H, 9,30 ; N, 3,31. C<sub>45</sub>H<sub>63</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculé C, 70,45 ; H, 9,69 ; N, 3,50 %.

## **Chapitre IV :**

### **Etudes de la Polymérisation**

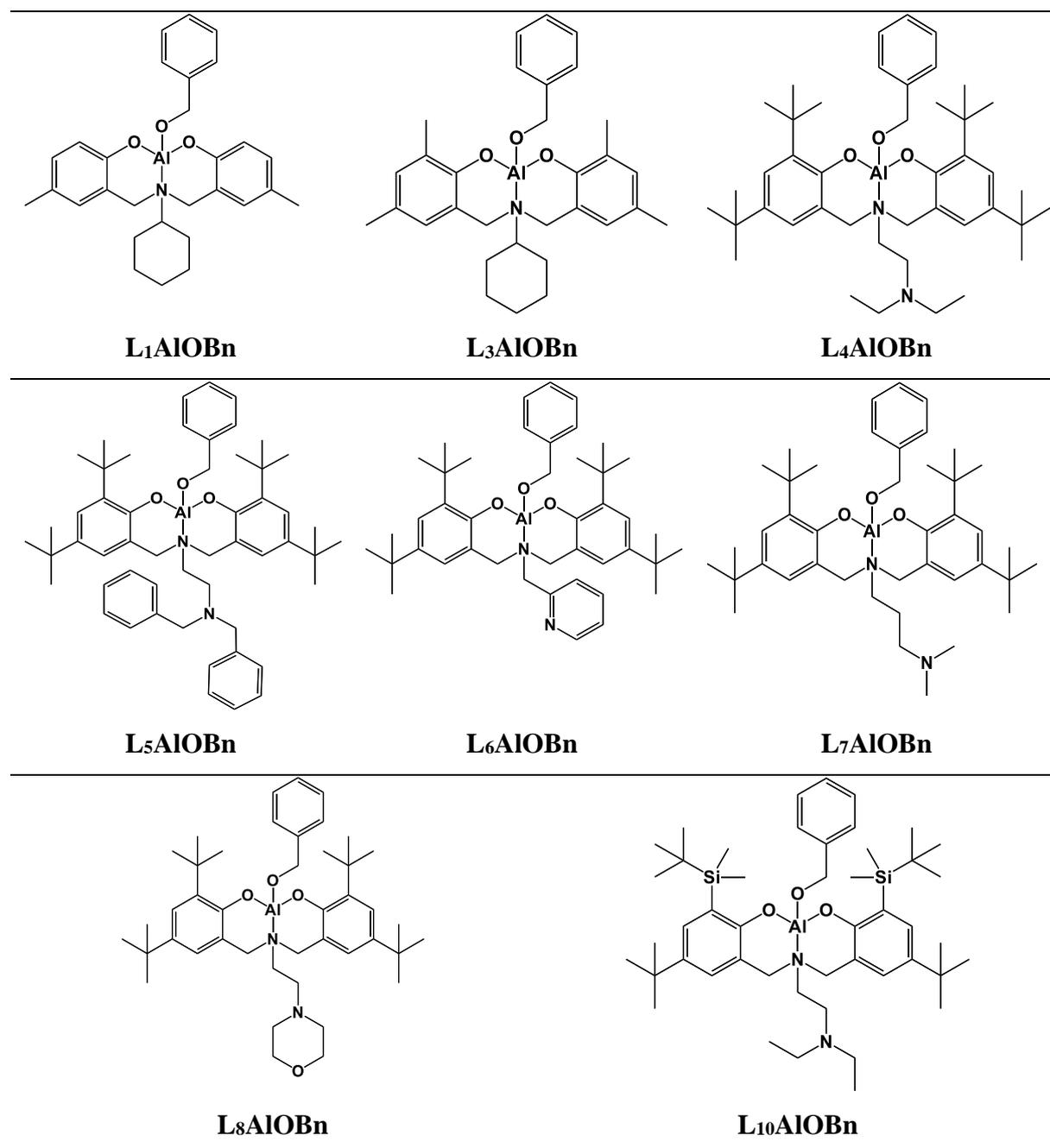
## Table des matières

|   |            |
|---|------------|
| <b>Chapitre IV : Etudes de la Polymérisation.....</b>   | <b>163</b> |
| I. Introduction .....   | 165        |
| 1. Réactions de transestérification .....   | 166        |
| II. Homopolymérisation du L-LA.....   | 169        |
| III. Homopolymérisation de l'ε-CL .....   | 173        |
| IV. Copolymérisation statistique L-LA-co-ε-CL.....  | 177        |
| Etude approfondis du comportement de L <sub>4</sub> AlIOBn en copolymérisation .....  | 182        |
| Etude de la séquence de la microstructure avec la RMN <sup>1</sup> H sur les polymères bruts avant précipitation .....                    | 184        |
| Etude de la séquence de la microstructure avec la RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C sur les polymères isolés après précipitation..... | 187        |
| V. L-LA / ε-CL copolymérisation par navette.....  | 198        |
| VI. Conclusion : .....  | 214        |
| VII. Bibliographie : .....  | 215        |
| VIII. Partie expérimentale.....   | 218        |
| 1. Produits chimiques.....  | 219        |
| 2. Caractérisation : .....  | 219        |
| 3. Polymerisation. ....   | 221        |

## I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons synthétisé une variété de complexes d'aluminium supportés par des ligands amino(*bis*)phénolates pour la copolymérisation statistique et par navette de L-LA et d' $\epsilon$ -CL. Nous avons sélectionné des structures de ligands (présentées Tableau 4.1 et Figure 3.11 du chapitre III de ce manuscrit) portant des substituants encombrés, ainsi que des complexes portant une chaîne latérale pouvant se coordonner à l'aluminium afin d'augmenter l'insertion d' $\epsilon$ -CL lors de la copolymérisation à partir d'un mélange équimolaire en co-monomères.

Tableau 4.1 : Structure des complexes étudiés dans ce projet de thèse



Il est cependant nécessaire de considérer certains résultats obtenus avec prudence, dans la mesure où certains complexes ne sont pas parfaitement caractérisés (voir Chapitre III : Synthèse des complexes amino(*bis*)phénolates d'aluminium). Toutefois, les catalyseurs  $L_4AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$ ,  $L_6AlOBn$  et  $L_8AlOBn$  ont été complètement caractérisés, et leurs résultats sont par conséquent totalement fiables. Il en est de même pour le complexe  $L_7AlOBn$  en prenant en compte l'excédent de  $BnOH$  (0,78 eq additionnel). En premier lieu nous allons introduire les réactions de transestérification que l'on peut rencontrer dans ces systèmes. Puis les catalyseurs seront testés pour la polymérisation de chaque monomère. Ensuite l'étude de la copolymérisation de ces derniers sera menée afin de pouvoir déterminer les conditions les plus favorables pour la copolymérisation par navette. Enfin, une étude approfondie de la copolymérisation par navette sera conduite avec ces systèmes.

### 1. Réactions de transestérification

Par définition la réaction de transestérification qui consiste en l'échange entre le groupe R d'un ester et le groupe R' d'un alcool, est bien connue en chimie organique (Schéma 4.1).<sup>1</sup>

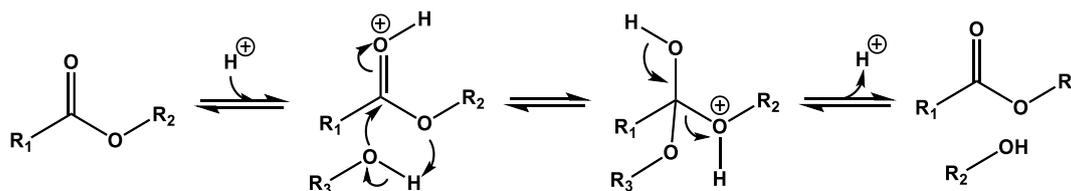


Schéma 4.1 : Réaction de transestérification

La transestérification est connue comme réaction secondaire qui se produit fréquemment lors de la POC des esters cycliques. Elle a pour conséquence première une augmentation de la dispersité. Il existe deux types de réaction de transestérification : (i) la transestérification intermoléculaire dans laquelle deux macromolécules vont réagir entre elles affectant la séquence des monomères, et qui conduit à l'augmentation de la dispersité, (ii) la transestérification intramoléculaire ou « back-biting » où une macromolécule va réagir sur elle-même ce qui induit à la formation de polyesters cycliques.<sup>2</sup> Ainsi, prévenir le phénomène de transestérification permet de maintenir une masse molaire élevée, puisque la formation de cycles provoque une diminution de la masse molaire, et une dispersité étroite du polymère en croissance. De plus, cela permet un bon contrôle de la microstructure dans le cas d'une copolymérisation.

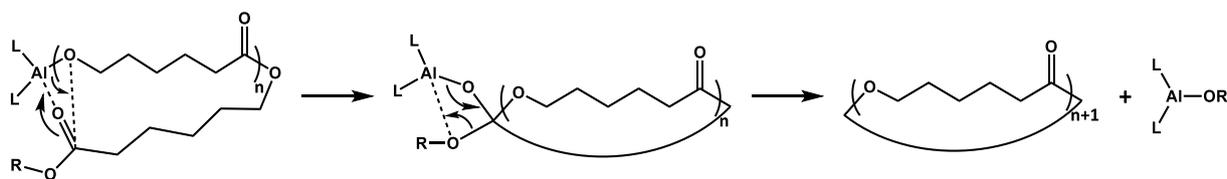


Schéma 4.2 : Mécanisme proposé pour la transestérification intramoléculaire (« backbiting ») d'une chaîne PCL en croissance sur un centre aluminium avec L=ligand et R=bout de chaîne.<sup>3</sup>

En effet, dans le cas de copolymères, la transestérification peut générer une redistribution des séquences dans la chaîne polyester (Schéma 4.2), changeant ainsi sa microstructure.<sup>4</sup> En 1987, Kricheldorf et Kreiser<sup>5</sup> ont décrit une méthode tirant avantage de la transestérification pour la préparation de copolymères aléatoires de lactone et de lactide. Cette approche peut être intéressante pour obtenir des structures particulières, difficilement réalisable par d'autres méthodes. Cependant, la transestérification peut également être un inconvénient pour obtenir un bon contrôle de la masse molaire et de la dispersité de la chaîne obtenue par coPOC.

Les réactions de transestérification concurrencent la réaction de POC, et se produisent durant ou après la polymérisation. Elles peuvent dépendre de la température, de la nature du catalyseur, de la nature du groupe composant le bout de chaîne du polymère en croissance, du type de solvant, du temps de réaction, de la concentration et de la réactivité des monomères.<sup>6</sup>

D'autre part, les réactions de transestérification qui se produisent généralement avec des complexes métalliques comme catalyseurs de la POC d'esters cycliques peuvent être réduites en utilisant un ligand encombré autour du site actif. L'encombrement stérique agit ainsi comme une barrière pour la coordination de la chaîne en croissance, mais permet l'insertion des monomères.<sup>3,7,8</sup> De plus, il a été décrit dans la littérature que les ligands portant des fonctions diphenols se sont montrés utiles pour diminuer la transestérification.<sup>3</sup> De même, il a été démontré que ce phénomène se produit moins avec des complexes basés sur l'aluminium qu'avec des complexes à base de zinc.<sup>4</sup> Enfin une réduction de la température sous 100 °C en solution faiblement concentrée et une conversion inférieure à 70 % ont également permis de réduire la transestérification.<sup>9</sup>

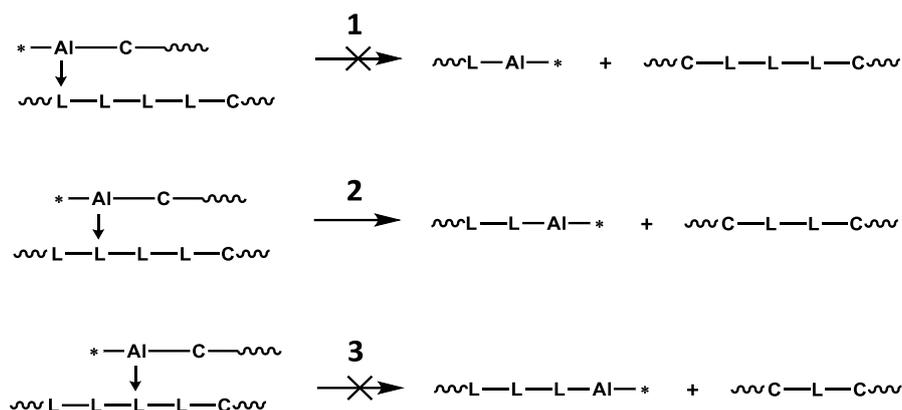


Schéma 4.3 : Réaction de transestérification intermoléculaire avec L représentant les unités lactyle, C représentant les unités caprolactoyle et Al l'amorceur d'aluminium.<sup>10</sup>

Dans le cas des copolymères statistiques que nous étudions, l'observation par RMN <sup>13</sup>C de la formation de séquences CLC (170,8 ppm) ou CLLC (170,3 ppm), où C représente les unités caprolactoyles et L les unités lactyles, et LL les unités lactidyles. (voir Schéma 4.3) ne pouvant pas être obtenues par l'ouverture des cycles lactide durant la coPOC est décrite comme une « anomalie » prouvant l'occurrence de la transestérification et est appelé « second mode de transestérification » par Bero *et al.*<sup>4</sup> (Schéma 4.3 voie 1 et 3). Ceci n'a pas été observé avec le catalyseur basé sur l'aluminium (Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>), même à une température proche de 150 °C.<sup>4</sup> Néanmoins, l'analyse des copolymères décrit la possibilité d'un phénomène de transestérification sans la formation de ces « anomalies », conservant ainsi les unités lactidyle (LL) et est nommée « premier mode de transestérification » (Schéma 4.3 voie 2). Même si le « second mode de transestérification » n'a pas été observé, le premier mode a, lui été observé par Bero *et al.* avec le complexe Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> qu'ils ont étudié, suggérant ainsi une stabilité plus importante des unités lactidyles par rapport à un enchainement lactyl / caprolactoyle.<sup>4</sup>

## II. Homopolymérisation du L-LA

Avant la copolymérisation statistique et la copolymérisation par navette, les complexes  $L_{1-10}AlOBn$  ont été testés pour la polymérisation des monomères. Les expériences représentatives de la POC du L-lactide (L-LA) dans le toluène à 100 °C en présence des différents catalyseurs sont présentées dans le Tableau 4.2, et un spectre RMN  $^1H$  typique du PLLA obtenu est présenté Figure 4.1, avec son attribution.

Tableau 4.2 : Polymérisation du L-LA avec les catalyseurs  $L_{1-10}AlOBn$

| Entrée <sup>a</sup> | Complexe      | L-LA equiv. Ratio | Temps (h) | Conv. <sup>b</sup> (%) | Rendement (%) | $M_n$ calc. <sup>c</sup> (g/mol) | $M_n$ exp <sup>d</sup> (g/mol) | $\bar{D}^d$ |
|---------------------|---------------|-------------------|-----------|------------------------|---------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------|
| 1 <sup>e</sup>      | $L_1AlOBn$    | 50                | 1         | 79                     | 26            | 5700                             | 5500                           | 1,20        |
| 2                   |               | 100               | 2         | 100                    | 55            | 14400                            | 9900                           | 1,52        |
| 3 <sup>e</sup>      | $L_3AlOBn$    | 50                | 1         | 82                     | 61            | 5900                             | 5000                           | 1,13        |
| 4                   |               | 100               | 24        | 99                     | 61            | 14300                            | 10800                          | 2,27        |
| 5                   | $L_4AlOBn$    | 50                | 24        | 66                     | 21            | 4700                             | 4800                           | 1,07        |
| 6                   |               | 100               | 24        | 62                     | 17            | 8900                             | 8800                           | 1,09        |
| 7                   | $L_5AlOBn$    | 50                | 24        | 53                     | 63            | 3800                             | 2400                           | 1,12        |
| 8                   |               | 100               | 24        | 50                     | 64            | 7200                             | 5000                           | 1,09        |
| 9 <sup>e</sup>      | $L_6AlOBn$    | 50                | 1         | 100                    | 23            | 7200                             | 7100                           | 1,06        |
| 10                  |               | 100               | 2         | 98                     | 56            | 14100                            | 14900                          | 1,13        |
| 11                  | $L_7AlOBn$    | 56                | 24        | 78                     | 24            | 3700                             | 4400                           | 1,12        |
| 12                  |               | 112               | 24        | 71                     | 31            | 6800                             | 7600                           | 1,12        |
| 13                  | $L_8AlOBn$    | 50                | 24        | 62                     | 66            | 4500                             | 4200                           | 1,08        |
| 14                  |               | 100               | 24        | 58                     | 65            | 8400                             | 7200                           | 1,13        |
| 15                  | $L_{10}AlOBn$ | 50                | 24        | 5                      | -             | 360                              | -                              | -           |
| 16                  |               | 100               | 24        | 9                      | -             | 1300                             | -                              | -           |

<sup>a</sup>Conditions expérimentales : 100 °C, 24 h, toluène 1M,  $[L-LA]/[Al] = 50$ . <sup>b</sup>Déterminé par RMN  $^1H$ . <sup>c</sup> $M_n$  calc =  $50 \times 144,13 \times \text{conversion} / 100$ . <sup>d</sup> Masse molaire moyenne en nombre déterminée par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF avec un coefficient correcteur de 0,58 et dispersité<sup>11</sup>  $\times 2M$

Les bouts de chaîne ne sont pas attribuables dans ces conditions, car la masse molaire de l'échantillon était trop importante pour pouvoir les distinguer. Tous les catalyseurs se sont révélés actifs avec des conversions significatives, à l'exception de  $L_{10}AlOBn$  qui s'est montré inefficace à polymériser le L-LA dans les conditions étudiées. Le complexe  $L_6AlOBn$  a conduit à une conversion totale en moins d'une heure (entrée 9), tandis que des conversions de 50 à 78 % ont été obtenues pour les complexes  $L_4AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$ ,  $L_7AlOBn$  et  $L_8AlOBn$  en 24 heures. De même, les complexes  $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$  ont montré leur habilité à polymériser avec une conversion complète les monomères de L-LA en moins de 2 h. Les

rendements massiques après précipitation étaient compris entre 17 et 66 %. Les meilleurs rendements ont été obtenus à partir des catalyseurs  $L_3AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$  et  $L_8AlOBn$ .

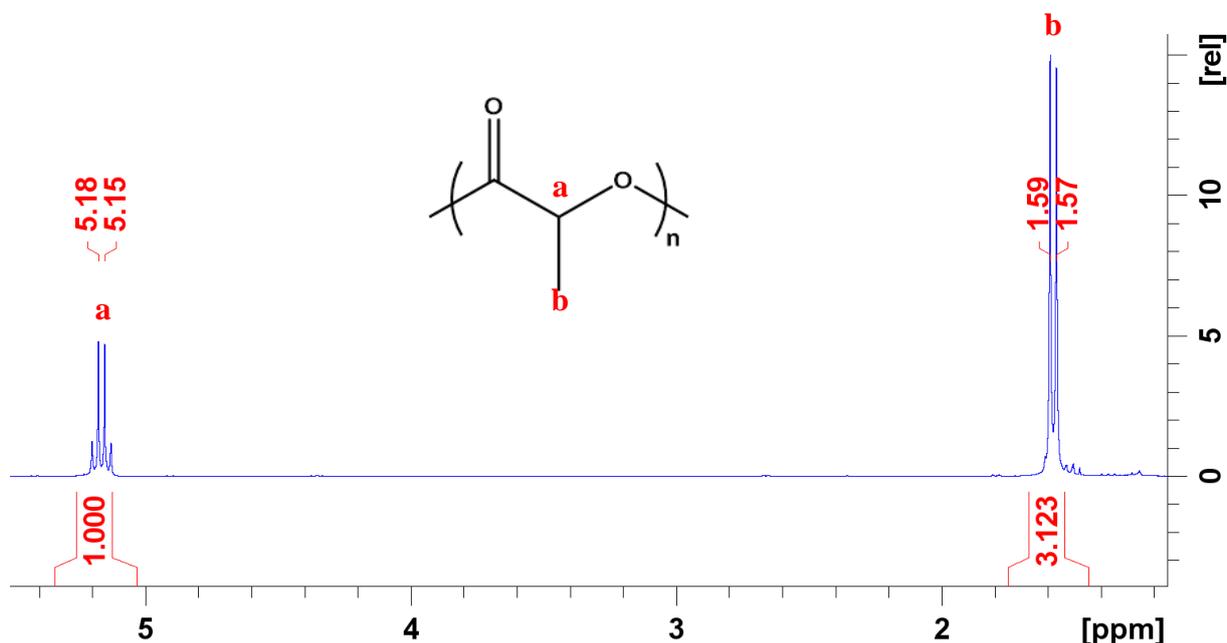


Figure 4.1 : Spectre RMN  $^1H$  de l'entrée 10 ( $L_6AlOBn$ ) entre 0 ppm et 6 ppm ( $CDCl_3$ , 300MHz).

En présence de 50 equiv. de lactide, le complexe  $L_5AlOBn$  présente la conversion la plus faible avec 50 % en 1 h, tandis que les complexes  $L_4AlOBn$  et  $L_8AlOBn$  ont montré des conversions relativement similaires, autour de 60 %. Enfin, le complexe  $L_7AlOBn$  a montré la conversion la plus élevée des quatre, avec une conversion supérieure à 70 %. Cependant il peut être noté que le ratio L-LA/catalyseurs est plus élevé pour ce complexe ( $L_7AlOBn$ ) que pour les autres. En effet, comme décrit dans le chapitre III de ce manuscrit, le complexe  $L_7AlOBn$  contient un excès de 0,78 équivalent de BnOH. Cet excès aurait dû être pris en compte dans la masse du catalyseur utilisé lors des réactions. Ainsi, le ratio final est différent des autres catalyseurs étudiés dans cette thèse. Le classement de l'activité a été établi comme suit :  $L_6AlOBn$  (Py) >  $L_3AlOBn$  (CHex)  $\approx$   $L_1AlOBn$  (CHex) >  $L_7AlOBn$  (NMe<sub>2</sub>) >  $L_4AlOBn$  (NEt<sub>2</sub>)  $\approx$   $L_8AlOBn$  (Mor) >  $L_5AlOBn$  (NBn<sub>2</sub>). L'activité plus élevée du complexe  $L_6AlOBn$  avec un bras donneur portant un groupement pyridine est en accord avec les études précédentes de la littérature, et a été attribuée à l'encombrement stérique plus faible sur le bras latéral de la pyridine.<sup>12</sup> L'activité plus faible de  $L_5AlOBn$  observée dans cette étude tend à confirmer cette tendance. Il a été rapporté que  $L_8AlOBn$  était moins actif que  $L_6AlOBn$  en réaction sans solvant à 120°C,<sup>13</sup> mais dans une moindre mesure. En outre, l'isopropylate d'amino(*bis*)phénolate Al portant une alkylamine comme bras pendant avec un phénate substitué par un méthyle et un *tert*-butyle en positions *para* et *ortho* respectivement s'est avéré inactif à 100 °C par rapport à l'analogue actif

substitué par la pyridine.<sup>14</sup> Les complexes portant un groupement cyclohexylamine se sont révélés plus actifs que leurs analogues portant une chaîne latérale avec une alkylamine donneuse.

D'après les données CES, des  $M_n$  allant de 2400 à 14900 g/mol ont été obtenues. Les  $M_n$  expérimentales se sont avérées proches des  $M_n$  calculées pour 50 equiv. de lactide, à l'exception de celles obtenues avec le catalyseur  $L_5AlOBn$  lors de la polymérisation du L-LA. Une hypothèse peut être avancée au regard de l'encombrement très important apporté par le ligand, à la fois par la chaîne pendante ainsi que par les groupements présents sur les phénates entourant le site actif. Ainsi, l'insertion-propagation pourrait être fortement ralentie, permettant la formation d'un grand nombre de chaînes courtes, puisque le ratio entre la cinétique du transfert de chaîne et celle de sa propagation est plus faible. De plus, il peut être constaté une différence plus importante pour certains ligands lorsque le ratio monomère / catalyseur a été augmenté. Les polymérisations se sont avérées bien contrôlées avec des dispersités comprises entre 1,06 et 1,13, à l'exception des résultats obtenus avec les catalyseurs  $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$  qui ont montré un moins bon contrôle avec des dispersités comprises entre 1,20 et 2,27. Sur la base des spectres de masse MALDI présentés Figure 4.2 et en annexe Figure A.23 à Figure A.28, un bon contrôle des paramètres de masse et la fidélité des groupes terminaux peuvent être confirmés. Les spectres de masse MALDI révèlent cependant un contrôle plus faible de la masse molaire pour le catalyseur  $L_1AlOBn$  (3600 g/mol vs. 5700 g/mol en  $M_n$  MALDI vs.  $M_n$  calculée respectivement). Les autres masses molaires détectées en MALDI correspondent aux masses molaires mesurées par CES (Tableau 4.3).

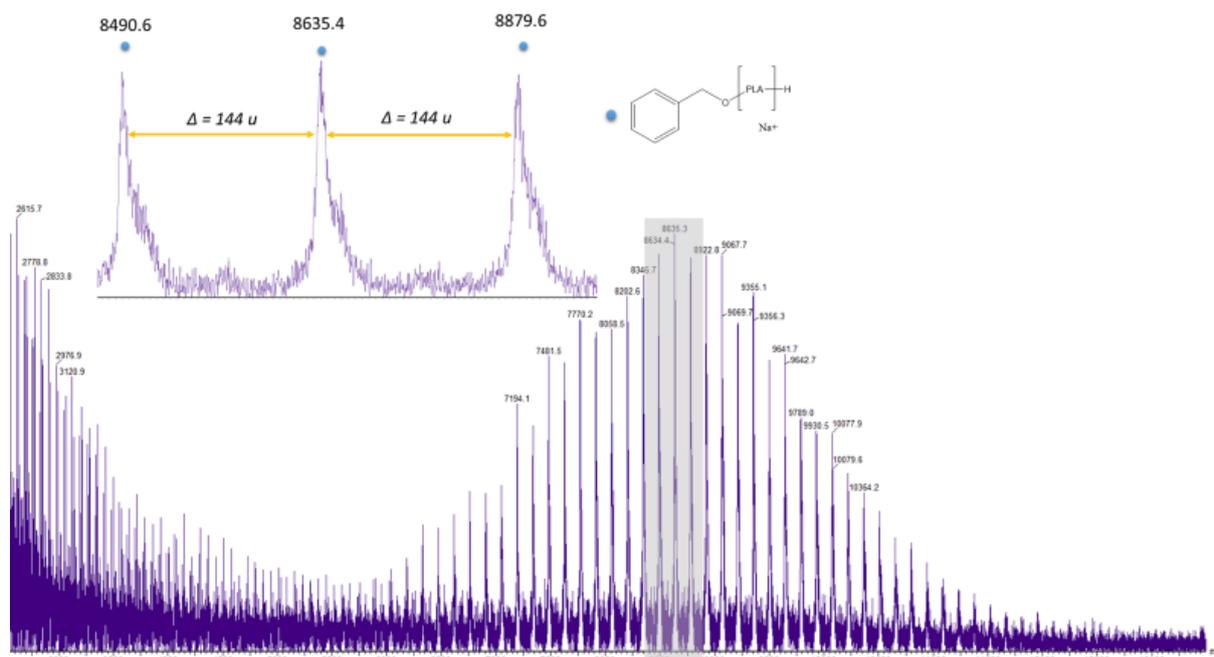


Figure 4.2 : Analyse MALDI ToF du PLLA initié par le catalyseur  $L_4AlOBn$  (entrée 6)

En effet, la distribution principale est caractérisée par le polylactide initié par l'alcool benzylique. De plus, la plupart des spectres de masse montrent une différence de masse de 144 u entre les signaux de la distribution principale, confirmant une faible quantité de réaction de transestérification (voir figures A.23 à A.28 en annexe). Il convient de noter que les spectres de masse semblent présenter une grande quantité d'ions de faible masse, mais que ces distributions sont considérablement surestimées par rapport à la distribution principale.

Tableau 4.3 : Analyse MALDI-ToF de la POC du L-LA

| Entré | Catalyseur | L-LA equiv. Ratio | t (h) | Concentration | Conv (%) <sup>a</sup> | Mn CES (g/mol) <sup>b</sup> | Mn MALDI (g/mol) <sup>c</sup> | Mn calc (g/mol) <sup>d</sup> | $\bar{D}^b$ |
|-------|------------|-------------------|-------|---------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------|
| 1     | $L_1AlOBn$ | 50                | 1     | 1 M           | 79                    | 5500                        | 3600                          | 5700                         | 1,23        |
| 6     | $L_4AlOBn$ | 100               | 24    | 2 M           | 62                    | 8800                        | 8600                          | 8900                         | 1,10        |
| 8     | $L_5AlOBn$ | 100               | 24    | 2 M           | 50                    | 5000                        | 4600                          | 7200                         | 1,09        |
| 10    | $L_6AlOBn$ | 100               | 2     | 2 M           | 98                    | 14900                       | 13100                         | 14100                        | 1,13        |
| 12    | $L_7AlOBn$ | 112               | 24    | 2 M           | 71                    | 7600                        | 7600                          | 10200                        | 1,12        |
| 13    | $L_8AlOBn$ | 50                | 24    | 1 M           | 62                    | 4200                        | 3800                          | 4500                         | 1,08        |

Conditions expérimentales : 100 °C, Toluène. Déterminé par RMN  $^1H$ . <sup>b</sup>Déterminés par Chromatographie d'Exclusion Stérique. <sup>c</sup>Déterminé par MALDI-ToF. <sup>d</sup> $Mn_{calc} = (ratio \times 144 \times conversion) / 100$ .

III. Homopolymérisation de l' $\epsilon$ -CLTableau 4.4 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL avec les catalyseurs  $L_{1-10}AlOBn$ 

| Entrée          | Complexe      | $\epsilon$ -CL equiv. ratio | T (°C) | t (min) | Conv. <sup>c</sup> (%) | Rendement (%) | $M_n$ calc <sup>c</sup> (g/mol) | $M_n$ exp <sup>d</sup> (g/mol) | $\bar{D}^d$ |
|-----------------|---------------|-----------------------------|--------|---------|------------------------|---------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------|
| 17              | $L_1AlOBn$    | 500                         | 50     | 10      | 49                     | 11            | 27900                           | 13000                          | 1,30        |
| 18              | $L_3AlOBn$    | 500                         | 50     | 10      | 100                    | 99            | 57100                           | 49500                          | 1,98        |
| 19              |               | 1000                        | 30     | 5       | 88                     | 87            | 100400                          | 63100                          | 1,52        |
| 20              | $L_4AlOBn$    | 500                         | 50     | 10      | 91                     | 89            | 51900                           | 48700                          | 1,11        |
| 21              | $L_5AlOBn$    | 500                         | 50     | 10      | 100                    | 99            | 57000                           | 44000                          | 1,37        |
| 22              |               | 1000                        | 30     | 5       | 66                     | 61            | 75300                           | 50600                          | 1,12        |
| 23              | $L_6AlOBn$    | 500                         | 50     | 10      | 1                      | 0             | 570                             | n.d.                           | n.d.        |
| 24 <sup>a</sup> |               | 100                         | 100    | 1440    | 100                    | 67            | 11400                           | 9600                           | 1,99        |
| 25              | $L_7AlOBn$    | 558                         | 50     | 10      | 99                     | 88            | 37000                           | 39300                          | 1,80        |
| 26              |               | 1117                        | 30     | 5       | 35                     | 27            | 26200                           | 33800                          | 1,32        |
| 27              | $L_8AlOBn$    | 500                         | 50     | 10      | 100                    | 99            | 56500                           | 52100                          | 1,83        |
| 28              |               | 1000                        | 30     | 5       | 85                     | 85            | 97000                           | 63200                          | 1,29        |
| 29              | $L_{10}AlOBn$ | 500                         | 50     | 10      | 0                      | -             | -                               | -                              | -           |
| 30 <sup>a</sup> |               | 100                         | 100    | 1440    | 83                     | 13            | 9500                            | 4700                           | 1,60        |

Conditions expérimentales : Toluène, 0,5 M,  $[\epsilon\text{-CL}]/[Al] = 500$ ; <sup>b</sup> Conversion déterminée par RMN <sup>1</sup>H dans  $CDCl_3$ . <sup>c</sup>  $M_n$  calc =  $(500 \times 114 \times \text{conversion})/100$ . <sup>d</sup> Masse molaire moyenne en nombre déterminée par Chromatographie d'exclusion stérique dans le THF avec 0,56 comme coefficient correcteur<sup>15</sup> et dispersité. <sup>a</sup> 1M (concentration)

La polymérisation de l' $\epsilon$ -CL réalisée avec  $L_{1-10}AlOBn$  comme catalyseurs a ensuite été étudiée dans le toluène à 30, 50 ou 100 °C (Tableau 4.4), et un spectre RMN <sup>1</sup>H typique de la PCL obtenu est présenté Figure 4.3. Les bouts de chaînes ne sont pas attribuables dans ces conditions, car la masse molaire de l'échantillon était trop importante pour pouvoir les distinguer. Tous les catalyseurs se sont révélés actifs. Les entrées 17, 18, 20, 21, 23, 27, et 29 ont été réalisées à 50 °C en 10 min pour un rapport monomère/ catalyseur de 500 alors que les entrées 19, 22, et 28 ont été réalisées à 30 °C en 5 min pour un rapport monomère/ catalyseur de 1000 en raison de la différence de réactivité des complexes pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL.

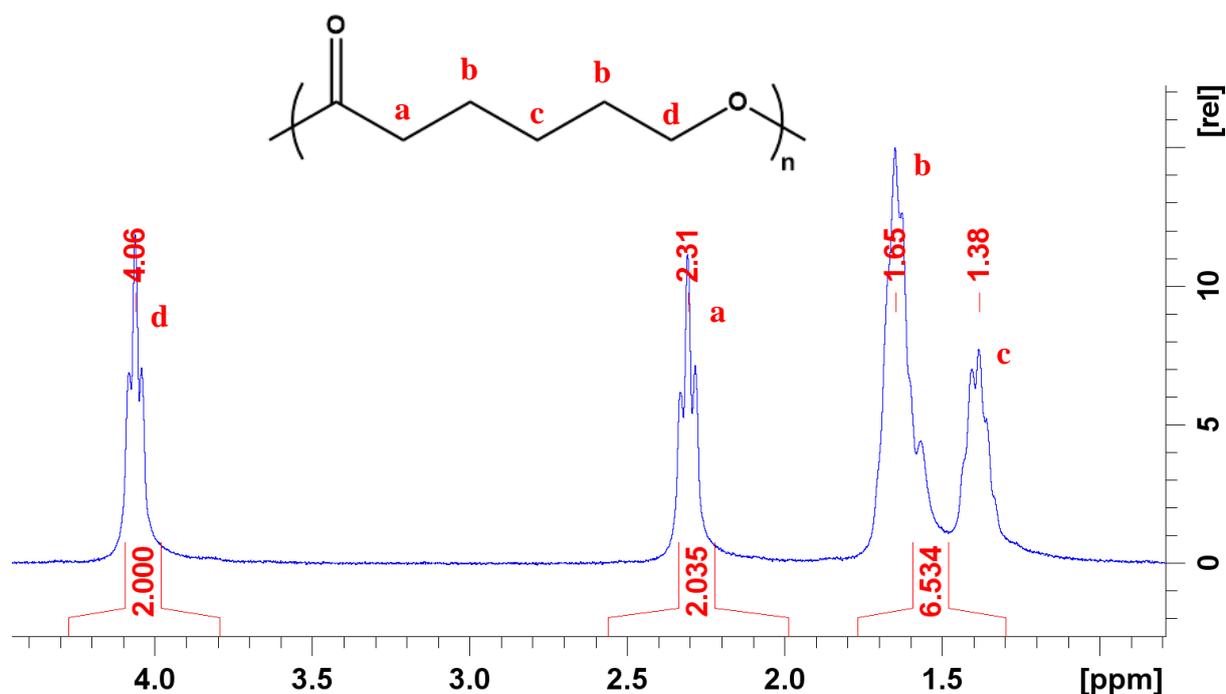


Figure 4.3 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la PCL entre 1 ppm et 4,5 ppm-entrée 20 ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz).

De même, les entrées 24 et 30 ont été réalisées à 100 °C en 24 h avec un rapport monomère/catalyseur de 100 en raison de la très faible réactivité de  $\text{L}_6\text{AlOBn}$  et  $\text{L}_{10}\text{AlOBn}$  avec ce monomère. De plus il convient de noter que le ratio monomère / catalyseur avec le complexe  $\text{L}_7\text{AlOBn}$  est différent des autres. En effet, ce complexe contient un excédent de 0,78 équivalent de  $\text{BnOH}$  piégé dans la masse du catalyseur, faussant ainsi le ratio initial. Néanmoins, les résultats obtenus demeurent analysables. Des distributions étroites à peu étroites de masse molaires avec des dispersités autour de 1,1 à 1,9 ont été obtenues. L'activité des catalyseurs peut être évaluée comme suit :  $\text{L}_3\text{AlOBn}$  ( $\text{CHex}$ )  $\approx$   $\text{L}_8\text{AlOBn}$  ( $\text{Mor}$ )  $>$   $\text{L}_5\text{AlOBn}$  ( $\text{NBn}_2$ )  $>$   $\text{L}_7\text{AlOBn}$  ( $\text{NMe}_2$ )  $>$   $\text{L}_4\text{AlOBn}$  ( $\text{NEt}_2$ )  $>$   $\text{L}_1\text{AlOBn}$  ( $\text{CHex}$ )  $\gg$   $\text{L}_6\text{AlOBn}$  ( $\text{Py}$ )  $>$   $\text{L}_{10}\text{AlOBn}$  ( $\text{TBDSM}$ ). La très faible activité du complexe  $\text{L}_6\text{AlOBn}$  correspond aux études précédentes de la littérature, tandis que le complexe  $\text{L}_8\text{AlOBn}$  a été signalé comme significativement actif dans le toluène à 25°C pour l' $\epsilon$ -CL.<sup>13</sup> De même, l'isopropylate d'amino(bis)phénolate Al portant une alkylamine comme bras latéral avec un phénate substitué par un méthyle et un *tert*-butyle en positions *para* et *ortho* respectivement s'est avéré beaucoup plus actif que l'analogie substitué par une pyridine à 100 °C dans le toluène.<sup>14</sup> Les complexes  $\text{L}_1\text{AlOBn}$  et  $\text{L}_3\text{AlOBn}$  ont montré une forte différence d'activité entre eux pour la POC de l' $\epsilon$ -CL,  $\text{L}_3\text{AlOBn}$  étant significativement plus actif que son analogue moins encombré. Nous pouvons cependant marquer l'hypothèse que ces complexes peuvent adopter différentes configurations tel que bimétallique ou cluster, cela peut influencer leur sélectivité et/ou activité

durant la POC. Enfin, le complexe  $L_{10}AlOBn$  a montré une faible activité vis-à-vis de ce monomère.

D'après les données CES, des  $M_n$  allant de 4700 à 63200 g/mol ont été obtenues. Les  $M_n$  expérimentales se sont avérées proches des  $M_n$  calculées pour 500 equiv. et 1000 équivalents d' $\epsilon$ -CL pour les complexes  $L_4AlOBn$  et  $L_5AlOBn$  respectivement. Les  $M_n$  calc sont entre 1,5 à 2 fois supérieurs aux  $M_n$  expérimentales pour les complexes  $L_8AlOBn$ ,  $L_1AlOBn$ , et  $L_3AlOBn$ . Enfin, les  $M_n$  expérimentales sont relativement similaires aux  $M_n$  calculés pour le complexe  $L_7AlOBn$ . Les polymérisations se sont avérées faiblement contrôlées avec des dispersités comprises entre 1,11 et 1,99. Sur la base des spectres de masse MALDI présentés Figure 4.4 et en annexe Figure A.29 et A.30 un bon contrôle des paramètres de masse (Tableau 4.5), en accord avec la CES, et la fidélité des groupes terminaux peuvent être confirmés pour les catalyseurs  $L_4AlOBn$  et  $L_6AlOBn$ . Un faible contrôle des masses a été noté pour le catalyseur  $L_1AlOBn$  avec une masse molaire mesurée en MALDI deux fois plus faible que la  $M_n$  calculée (11400 vs. 28000 g/mol respectivement). Il peut également être noté que du fait de la difficulté d'obtenir des polymères de faible masse molaire, représentatif de la POC de l' $\epsilon$ -CL avec ces catalyseurs, seuls les échantillons de PCL obtenus avec les trois catalyseurs discutés précédemment ont été analysés par MALDI-ToF.

Tableau 4.5 : Analyse MALDI-ToF de la POC de l' $\epsilon$ -CL

| Entré | Catalyseur | $\epsilon$ -CL equiv. ratio | t (h)  | Concentration | Conv (%) <sup>a</sup> | Mn CES (g/mol) <sup>b</sup> | Mn MALDI (g/mol) <sup>c</sup> | Mn calc (g/mol) <sup>d</sup> | $\bar{D}^b$ |
|-------|------------|-----------------------------|--------|---------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------|
| 17    | $L_1AlOBn$ | 500                         | 10 min | 0.5 M         | 49                    | 13000                       | 11400                         | 28000                        | 1,25        |
| 31    | $L_4AlOBn$ | 100                         | 1      | 1 M           | 100                   | 11800                       | 11500                         | 11400                        | 2,57        |
| 32    | $L_6AlOBn$ | 100                         | 24     | 1 M           | 100                   | 9600                        | 11400                         | 11400                        | 1,99        |

Conditions expérimentales : 100 °C, Toluène. Déterminé par RMN  $^1H$ . <sup>b</sup>Déterminés par Chromatographie d'Exclusion Stérique. <sup>c</sup>Déterminé par MALDI-ToF. <sup>d</sup> $M_n$  calc = (ratio\*114\*conversion)/100.

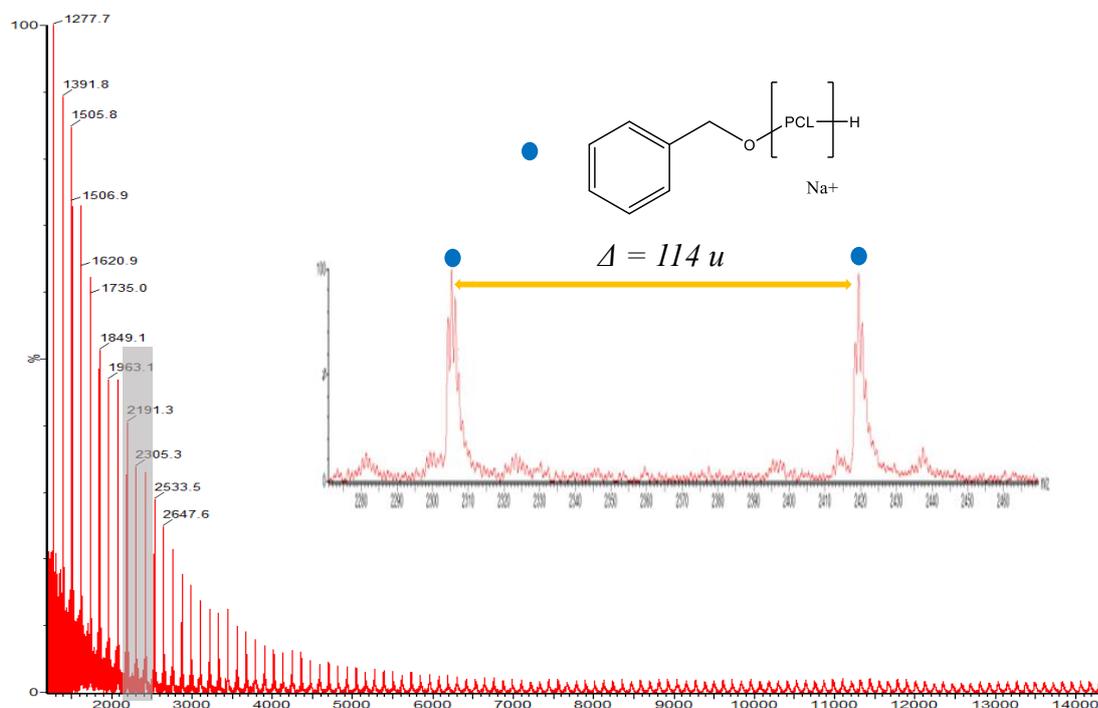


Figure 4.4 : Analyse MALDI ToF de la PCL initié par le catalyseur  $L_4AlOBn$  (entrée 31)

En effet, la distribution principale est caractérisée par l' $\epsilon$ -CL amorcée par l'alcool benzylique. Cependant, l'analyse MALDI ToF de l' $\epsilon$ -CL montre une proportion plus importante de PCL cyclique avec tous les catalyseurs, pouvant expliquer les écarts entre  $M_n$  expérimentales et calculées. De plus, la plupart des spectres de masse montrent une différence de masse de 114 u entre les signaux de la distribution principale (voir figures A.29 et A.30 en annexe). Il convient de noter que les spectres de masse semblent présenter une grande quantité d'ions de faible masse, mais que ces distributions sont considérablement surestimées par rapport à la distribution principale. Plus généralement, les résultats suggèrent que la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL est plus influencée par la nature du bras donneur pendant du catalyseur que pour le L-LA.

IV. Copolymérisation statistique L-LA-co- $\epsilon$ -CL

Les entrées représentatives de la copolymérisation statistique par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -CL et du L-LA dans le toluène à 100°C, catalysée par les différents complexes, sont données dans le Tableau 4.6. Lors de cette étude, tous les copolymères n'ont pas pu être précipités, dû à la faible masse molaire de plusieurs d'entre eux. Ainsi, cette étude se focalisera dans un premier temps sur les conversions pour l'analyse des différents catalyseurs, et un spectre RMN  $^1\text{H}$  représentatif est présenté Figure 4.5.

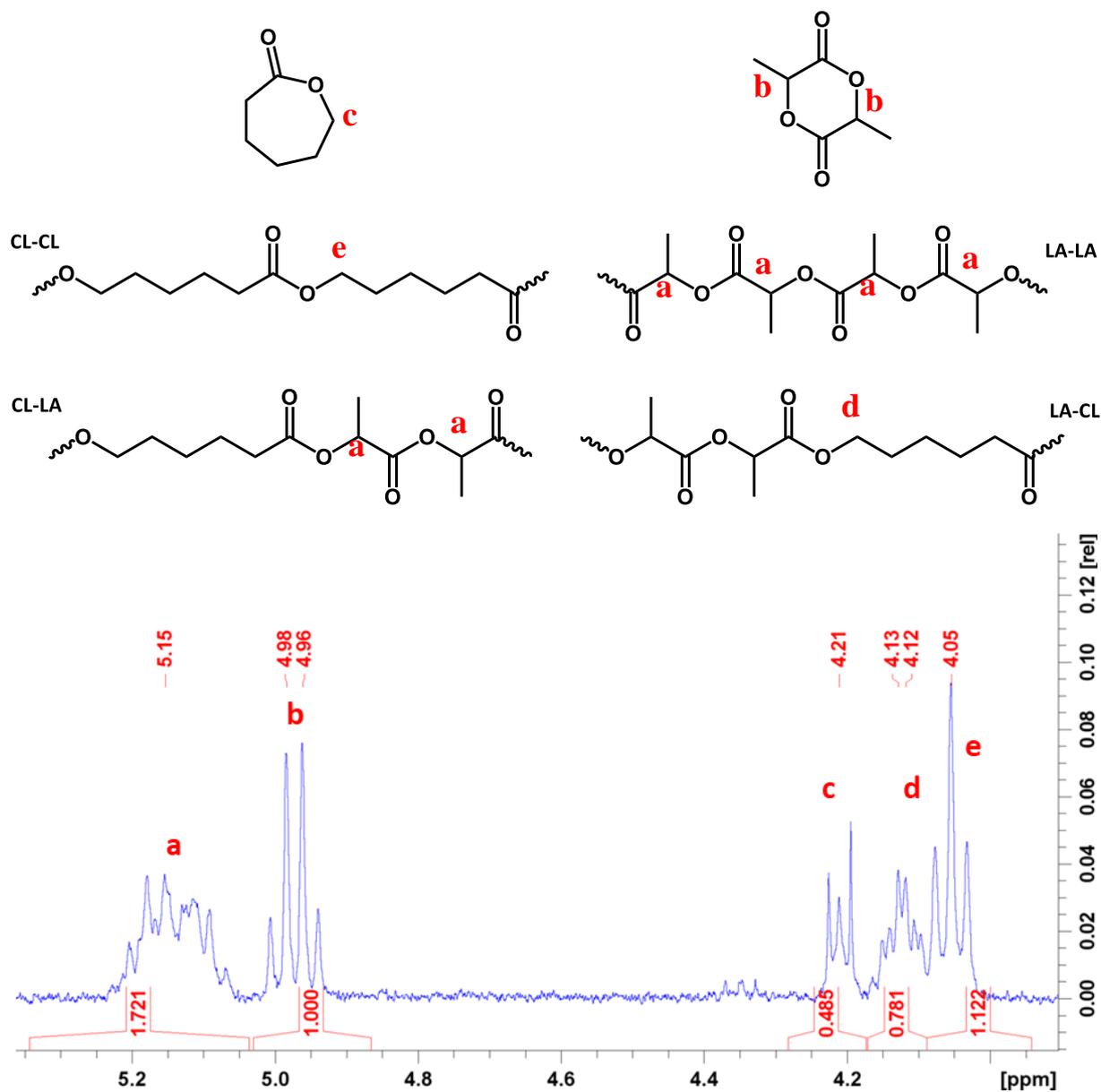


Figure 4.5 : Attribution sur le brut de la réaction, pour le calcul de la conversion-entrée 36 ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

Tous les complexes se sont révélés actifs, à l'exception de  $\text{L}_{10}\text{AlOBn}$ . Une très grande sélectivité pour le L-LA a été observée pour  $\text{L}_6\text{AlOBn}$ , tandis que les complexes  $\text{L}_4\text{AlOBn}$ ,  $\text{L}_5\text{AlOBn}$ ,  $\text{L}_7\text{AlOBn}$  et  $\text{L}_8\text{AlOBn}$  ont insérés plus d' $\epsilon$ -CL que de L-LA à partir d'un mélange

équimolaire de co-monomères, avec des conversions similaires. Ce résultat est remarquable en ce qui concerne les matériaux ciblés pour la CSP. En effet, les complexes amino(*bis*)phénolate d'aluminium portant un groupement cyclohexylamine (L<sub>1</sub>AlOBn et L<sub>3</sub>AlOBn utilisé dans notre étude précédente) ont inséré moins d'ε-CL que de L-LA, avec des conversions 87/27 et 88/70 pour le L-LA et l'ε-CL respectivement à 100 °C dans le toluène.

Tableau 4.6 : copolymérisation statistique du L-LA et de l'ε-CL avec L<sub>1-10</sub>AlOBn

| Entrée | Complexe <sup>a</sup> | t (h) | (L-LA+ε-CL)/catalyseur equiv. ratio | Concentration (M) | Conv L-LA/ε-CL <sup>a</sup> (%) | M <sub>n</sub> calc <sup>b</sup> (g/mol) | M <sub>n</sub> <sup>c</sup> (g/mol) | Đ <sup>c</sup> |
|--------|-----------------------|-------|-------------------------------------|-------------------|---------------------------------|--|-------------------------------------|----------------|
| 33     | L <sub>1</sub> AlOBn  | 1     | 100                                 | 1                 | 87 / 27                         | 7800                                     | 4300                                | 1,12           |
| 34     | L <sub>3</sub> AlOBn  | 1     | 100                                 | 1                 | 88 / 70                         | 10300                                    | 8500                                | 1,13           |
| 35     | L <sub>4</sub> AlOBn  | 16    | 200                                 | 2                 | 50 / 57                         | 13700                                    | 12200                               | 1,28           |
| 36     |                       | 24    | 100                                 | 1                 | 64 / 80                         | 9200                                     | 7500                                | 1,10           |
| 37     | L <sub>5</sub> AlOBn  | 16    | 200                                 | 2                 | 46 / 60                         | 13500                                    | 9600                                | 1,10           |
| 38     |                       | 24    | 100                                 | 1                 | 58 / 78                         | 8800                                     | 8800                                | 1,15           |
| 39     | L <sub>6</sub> AlOBn  | 1     | 100                                 | 1                 | 84 / 5                          | 6000                                     | 2600                                | 1,07           |
| 40     |                       | 4     | 100                                 | 1                 | 99 / 3                          | 7400                                     | 7600                                | 1,05           |
| 41     |                       | 16    | 200                                 | 2                 | 99 / 7                          | 15000                                    | 13000                               | 1,06           |
| 42     | L <sub>7</sub> AlOBn  | 16    | 224                                 | 2                 | 45 / 52                         | 8200                                     | 4700                                | 1,26           |
| 43     |                       | 24    | 112                                 | 1                 | 60 / 78                         | 5800                                     | 4600                                | 1,21           |
| 44     | L <sub>8</sub> AlOBn  | 16    | 200                                 | 2                 | 27 / 33                         | 7700                                     | 11900                               | 1,10           |
| 45     |                       | 24    | 100                                 | 1                 | 63 / 81                         | 9200                                     | 7700                                | 1,17           |
| 46     | L <sub>10</sub> AlOBn | 16    | 200                                 | 2                 | 4 / 1                           | 690                                      | n.d.                                | n.d.           |
| 47     |                       | 24    | 100                                 | 1                 | 0 / 8                           | 456                                      | n.d.                                | n.d.           |

Conditions : Toluène, 100 °C, <sup>a</sup>Déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans le CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup>M<sub>n</sub> calc = (ratio L-LAε-CL × 114 × conversion ε-CL) + (ratio L-LA × 144 × conversion L-LA) / 100 avec ratio L-LA = (L-LA + CL / catalyseur) / 2 et ratio ε-CL = (L-LA + CL / catalyseur) / 2. <sup>c</sup> Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF avec Mn corrigée = Mn brute × 0.56 × wt%PCL + Mn brute × 0.58 × wt%PLA.<sup>16</sup>

Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus dans un travail préliminaire à ce travail de thèse qui a donné des résultats similaires dans le toluène à 70 °C.<sup>17</sup> La sélectivité plus élevée pour le L-LA obtenue en utilisant L<sub>6</sub>AlOBn par rapport à L<sub>4</sub>AlOBn est conforme à la littérature, étant donné qu'un amino(*bis*)phénolate Al isopropoxyde portant un bras pendant d'amine dialkyle avec les phénates substitués par des groupements méthyle et *tert*-butyle en position *para* et *ortho* respectivement s'est avéré convertir plus d'ε-CL que l'analogue substitué par la pyridine à 100°C dans le toluène.<sup>14</sup> Des masses molaires allant de 2600 à 13000 g/mol ont été obtenues, ainsi que des distributions de masses molaires étroites (dispersités Đ de l'ordre de 1,05 à 1,28). Le catalyseur ayant montré le moins bon contrôle des masses molaire est

$L_7AlOBn$ , avec des  $M_n$  expérimentales inférieures à celles calculées, et un écart encore plus important lorsque le rapport monomère/catalyseur augmente ( $M_n \text{ exp}=4700 \text{ g/mol}$  et  $M_n \text{ calc.}=8200 \text{ g/mol}$ ). De plus, les dispersités obtenus avec ce complexe sont les plus hautes de cette série ( $D$  supérieures à 1,2). Cependant, les conversions pour les deux co-monomères sont très similaires à celles obtenus avec le catalyseur  $L_4AlOBn$ . De plus, les conversions des co-monomères semblent être influencés par les bras donneurs des complexes. Comme décrit par Jungsuttiwong *et al.*<sup>18</sup> dans leur étude DFT, et rappelé en Chapitre I : Bibliographie de ce manuscrit, les structures des ligands influencent grandement les énergies d'activations nécessaire à l'ouverture des esters cycliques. Ainsi, différentes sélectivités pour chaque co-monomère ont été obtenues en fonction des catalyseurs. C'est d'autant plus remarquable entre les complexes  $L_4AlOBn$  et  $L_6AlOBn$ , qui sont les plus semblables à ceux utilisés dans l'étude DFT.  $L_6AlOBn$  s'est montré particulièrement sélectif pour le L-LA et  $L_4AlOBn$  davantage sélectif pour l' $\epsilon$ -CL. De plus, un bras donneur plus encombré ( $L_5AlOBn$  portant deux groupements benzyle sur sa chaîne pendante) a inséré le plus d' $\epsilon$ -CL dans le copolymère, ce qui confirme cette étude, basé sur les différences d'énergie d'activation induite par les différents ligands des complexes. Ainsi, l'augmentation de l'encombrement stérique semble conduire à une insertion plus importante d' $\epsilon$ -CL. Enfin une chaîne pendante apportant plus d'encombrement stérique qu'un groupement cyclohexylamine, la sélectivité des complexes  $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$  a été orienté vers une copolymérisation statistique, avec un léger avantage pour l'insertion du L-LA, qui demeure plus réactif.

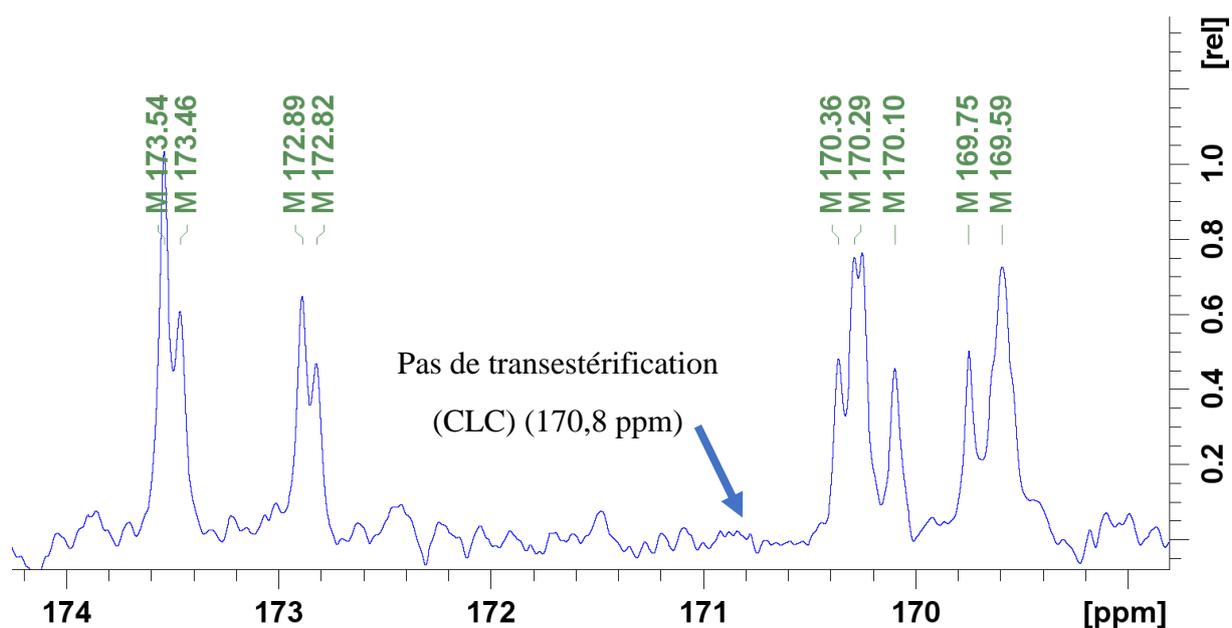


Figure 4.6 : Spectre RMN  $^{13}C\{^1H\}$  du copolymère-entrée 43 (75 MHz,  $CDCl_3$ ).

En outre, les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  n'ont révélé aucune preuve de second mode de transestérification des chaînes copolymères (Figure 4.6). En effet, un pic caractéristique correspondant au carbone du lactyle dans la séquence caprolactoyle-lactyle-caprolactoyle (CLC) avec un déplacement chimique à 170,8 ppm devrait être visible dans le cas d'une transestérification, comme décrit plus en détails dans l'introduction de ce chapitre. Brièvement, l'insertion en milieu de chaîne d'une unité caprolactoyle, par un mécanisme de transestérification, pouvant s'insérer au milieu d'une unité lactyde donnerait une alternance d'une unité caprolactoyle suivis d'une unité lactyle (Schéma 4.3 et Figure 4.7), preuve de la transestérification. Ce qui n'a pas été observé pour tous nos échantillons.

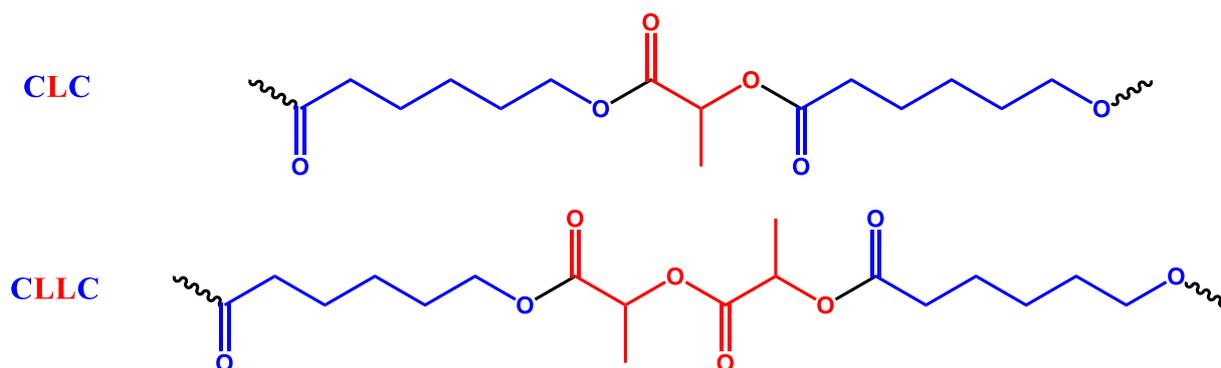


Figure 4.7 : Alternance possible des unités caprolactoyles et lactyles

En observant les résultats obtenus avec  $\text{L}_5\text{AlOBN}$  et  $\text{L}_8\text{AlOBN}$ , il peut être noté que bien que présentant des  $M_n$  similaires à celles obtenues avec  $\text{L}_4\text{AlOBN}$  et  $\text{L}_7\text{AlOBN}$ , ils ont inséré davantage d' $\epsilon$ -CL dans la chaîne en croissance. En outre, une augmentation de la teneur en  $\epsilon$ -CL affecte le taux de cristallinité, influençant ainsi la flexibilité de la chaîne.

Il peut toutefois être noté que les  $M_n$  expérimentales sont quasiment toujours inférieures aux  $M_n$  calculés. De plus, l'écart entre  $M_n$  calculées et  $M_n$  expérimentales était supérieur lorsque les ratio co-monomères/catalyseur étaient faibles comparés à ceux obtenus avec des ratio co-monomère/catalyseur plus importants. De plus, le complexe  $\text{L}_7\text{AlOBN}$  a montré les écarts les plus importants entre  $M_n$  expérimentales et calculés quel que soit le ratio.

Il est possible de noter qu'un doublement à la fois du ratio co-monomère/catalyseur et de la concentration à partir d'un mélange équimolaire de co-monomère a donné des résultats similaires pour tous les complexes, en termes d'écarts entre les masses molaire calculées et expérimentales et de contrôle de la dispersité.

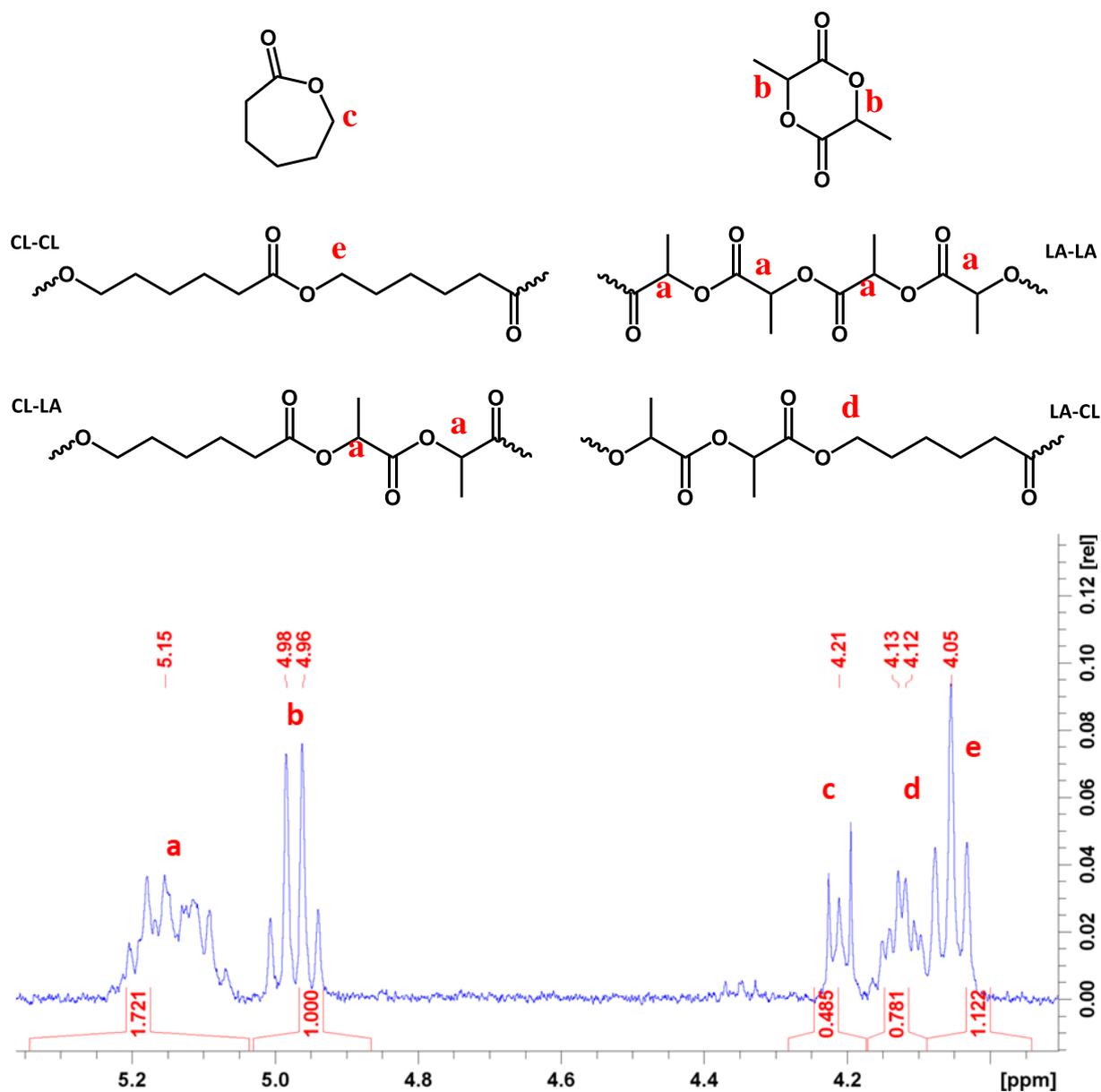


Figure 4.8 : Attribution sur le brut de la réaction, pour le calcul de la conversion-entrée 36 ( $CDCl_3$ , 300MHz)

La Figure 4.8 présente le spectre RMN  $^1H$  dans le  $CDCl_3$  à 300 MHz du brut de la réaction du copolymère entre 4 ppm et 5,5 ppm, pour le calcul de la conversion ainsi que la détermination de la microstructure (voir ci-après).

**Etude approfondis du comportement de L<sub>4</sub>AlOBn en copolymérisation**

La difficulté avec les complexes à base d'aluminium portant des ligands amino(*bis*)phenolate est d'atteindre des masses molaires importantes, puisqu'ils possèdent un encombrement stérique important, ce qui gêne l'insertion et la propagation des monomères.

Tableau 4.7 : Etude de l'influence des conditions de copolymérisation avec L<sub>4</sub>AlOBn

| Entrée | Catalyseur<br>/L-LA/ε-CL<br>équiv. ratio | Concen-<br>tration<br>(M) | t<br>(h) | Conv<br>L-LA/ε-CL<br>(%) <sup>b</sup> | Rendement<br>(%) | Polymères<br>isolés<br>L-LA/ε-CL<br>(mol %) | M <sub>n</sub> calc <sup>c</sup><br>(g/mol) | M <sub>n</sub> <sup>d</sup><br>(g/mol) | Đ <sup>d</sup> |
|--------|--|---------------------------|----------|---------------------------------------|------------------|---|---|--|----------------|
| 36     | 1/50/50                                  | 1                         | 24       | 64 / 80                               | 51               | 47 / 53                                     | 9200  | 7500                                   | 1,10           |
| 35     | 1/100/100                                | 2                         | 16       | 50 / 57                               | 41               | 44 / 56                                     | 13700                                       | 12200                                  | 1,28           |
| 48     | 1/200/200                                | 2                         | 16       | 31 / 44                               | 9                | 44 / 56                                     | 19000                                       | n.d.                                   | n.d.           |
| 49     | 1/300/300                                | 2                         | 24       | 1 / 1                                 | 0                | n.d.  | n.d.  | n.d.                                   | n.d.           |
| 50     | 1/300/300                                | 5                         | 16       | 28 / 29                               | 23               | 50 / 50                                     | 22000                                       | 16800                                  | 1,08           |
| 51     | 1/200/300                                | 5                         | 20       | 48 / 53                               | 45               | 39 / 61                                     | 32000                                       | 27000                                  | 1,13           |
| 52     | 1/150/350                                | 5                         | 16       | 43 / 48                               | 39               | 28 / 72                                     | 28500                                       | 28200                                  | 1,08           |

Conditions expérimentales : Complexe L<sub>4</sub>AlOBn, 100 °C, toluène. <sup>b</sup>Déterminé par <sup>1</sup>H NMR dans le CDCl<sub>3</sub>. <sup>c</sup>Déterminé par CES avec  $Mn_{\text{corrigée}} = Mn_{\text{brute}} \times 0.56 \times \text{wt}\%PCL + Mn_{\text{brute}} \times 0.58 \times \text{wt}\%PLA$ <sup>16</sup>.

Nous avons donc essayé d'atteindre des masses molaires plus élevées en utilisant L<sub>4</sub>AlOBn, car cela peut être intéressant pour des applications matériau. Le choix d'utiliser ce catalyseur s'explique car il est facilement synthétisable en grande quantité, et possède une bonne activité en coPOC. De plus, il a montré le meilleur contrôle des masses molaires et de la dispersité lors des tests de copolymérisation parmi les catalyseurs étudiés.

La coPOC statistique de l'ε-CL et du L-LA dans le toluène à 100 °C en présence de L<sub>4</sub>AlOBn a été étudiée (Tableau 4.7) dans différentes conditions, incluant une augmentation du rapport co-monomères / catalyseur et de la concentration en monomères. Les copolymères ont cette fois pu être systématiquement isolés. Toutes les expériences répondent à l'un des objectifs principaux de ce travail, à savoir l'insertion d'une plus grande quantité d'ε-CL par rapport au L-LA à partir d'un milieu de co-monomères équimolaires et non équimolaires dans la chaîne polymère isolée. La Figure 4.9 présente le spectre du copolymère isolé après précipitation. La masse molaire de la chaîne inférieure à 10000 g/mol permet de distinguer les différents bouts de chaînes.

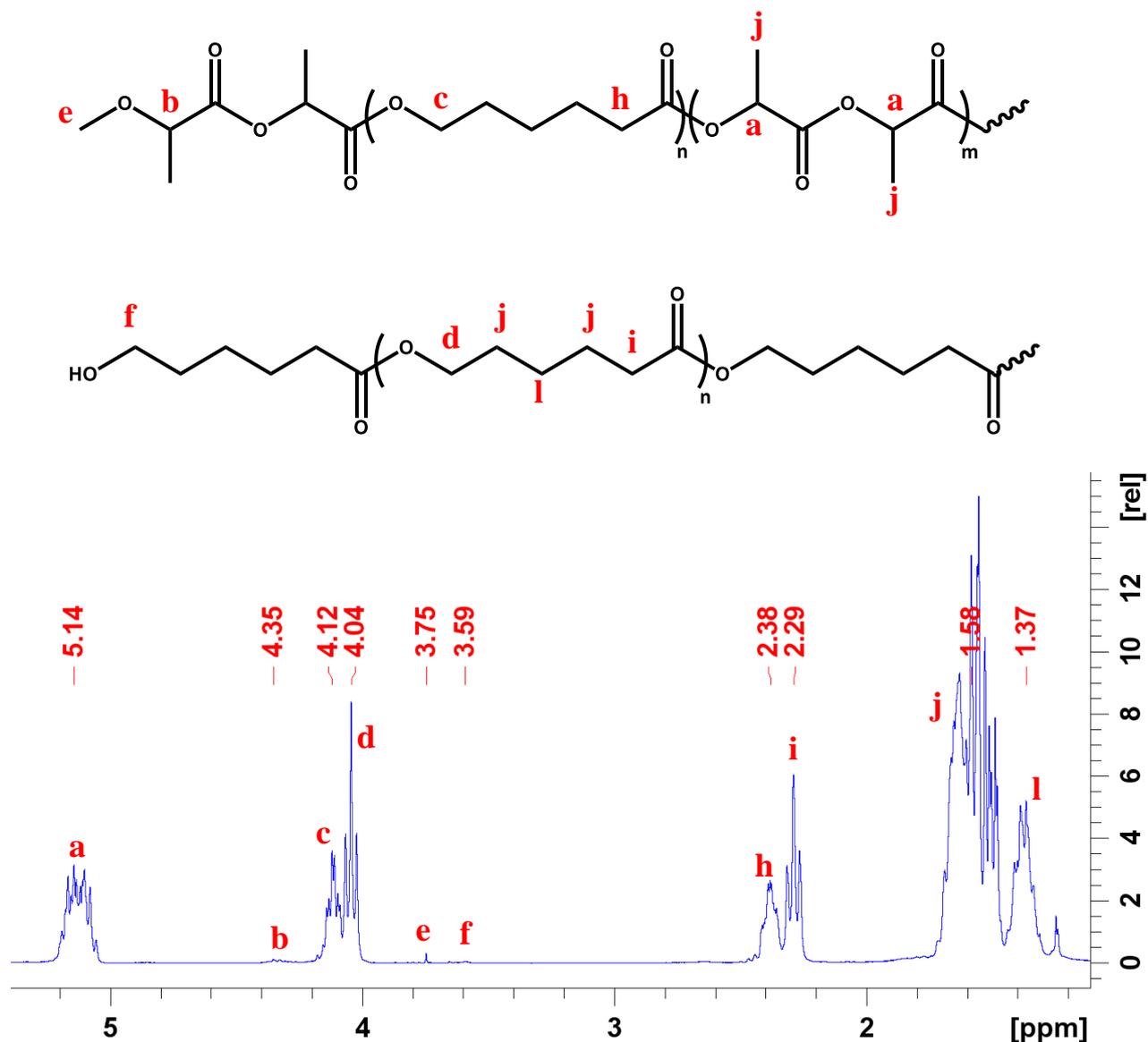


Figure 4.9 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du poly(L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) isolé entre 1-5,5 ppm-entrée 36 ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

Des  $M_n$  allant de 7500 jusqu'à 28200 g/mol ont été obtenus ainsi que des dispersions étroites avec  $\bar{D}=1,28$  ou moins, indiquant une polymérisation contrôlée par ce catalyseur dans ces conditions. Ces résultats sont très encourageants lorsqu'ils sont comparés à la littérature. En effet, Chumseang *et al.*<sup>14</sup> ont reporté en 2019 la copolymérisation du *rac*-LA et de la  $\epsilon$ -CL avec un catalyseur similaire à  $\text{L}_4\text{AlOBn}$  dont les *tert*-butyles en position *para* des phénates ont été remplacés par des méthyles. Ils ont obtenu une  $M_n$  expérimentale maximum de 23800 g/mol non-corrigée alors que dans notre étude nous avons obtenu une  $M_n$  expérimentale maximum corrigée supérieure à 28000 g/mol.

On constate qu'une augmentation de la concentration en monomère permet d'augmenter le ratio monomère / catalyseur comme démontré par les entrées 49 et 50. Comme attendu, une

augmentation du ratio des co-monomères permet d'augmenter la masse molaire et donc de se rapprocher de l'échelle matériau. Une augmentation du ratio  $\epsilon$ -CL / L-LA dans le mélange initial permet d'obtenir un polymère enrichi en unités caprolactoyle avec des masses molaires plus importantes, et avec une proportion d'unités caprolactoyle supérieure à deux fois la quantité d'unités lactidyles (entrés 52 vs. 51), malgré une conversion du même ordre de grandeur pour les deux co-monomères. Ces résultats suggèrent que ce catalyseur peut réagir avec un ratio élevé d' $\epsilon$ -CL en présence de L-LA, si le ratio de L-LA demeure faible. Enfin, les rendements obtenus indiquent que lorsque la masse molaire augmente la quantité de matériau récupéré augmente également, ce qui est en accord avec ce qui était attendu.

### Etude de la séquence de la microstructure avec la RMN $^1\text{H}$ sur les polymères bruts avant précipitation

La RMN est un outil puissant pour l'analyse structurale des copolymères poly(L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone). En particulier, la RMN  $^{13}\text{C}$  fournit des informations sur les séquences de la microstructure. L est défini comme l'unité lactyle et LL comme l'unité lactidyle. L'analyse MALDI-ToF de l'homopolymérisation du L-LA a montré que la transestérification ne se produit pas de manière significative, avec principalement des séquences multiples de 144 u, c'est-à-dire principalement des séquences LL. Pour la copolymérisation statistique, si la transestérification à l'intérieur d'une séquence LL lactidyle se produit, on peut voir des séquences CLC à 170,8 ppm,<sup>19</sup> ce qui n'est pas le cas ici, comme discuté plus haut (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Figures A.31 à A.36 fournies en Annexe). Nous pouvons donc raisonnablement supposer que seules des séquences lactidyle LL sont présentes dans notre copolymère.

De plus, l'analyse RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) des bruts de réaction (avant précipitation, voir Figure 4.8) permet de déterminer la composition et le pourcentage d'unités lactidyle voisinant une unité caprolactoyle et *vice et versa*. La distribution des dyades est fournie dans le Tableau 4.8 dérivé de la Figure 4.8. Les signaux représentant les unités caprolactoyle entre 4-4,2 ppm (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) peuvent être utilisés quantitativement pour déterminer le pourcentage de C-C vs C-LL. Ensuite, étant donné qu'il y a autant de dyades LL-C dans la région entre 5,05-5,25 ppm correspondant à 1H PLA qu'il y a de dyades C-LL, il est possible d'en déduire le nombre de dyades LL-LL. Sachant cela, il a ensuite été possible de déterminer la longueur moyenne en nombre des séquences lactidyle et caprolactoyle à partir des travaux de Herbert :<sup>20</sup>

$$L_{LL} = (2LL-LL + LL-C) / LL-C \quad \text{Equation (1)}$$

$$L_C = (2C-C + C-LL) / C-LL \quad \text{Equation (2)}$$

Le coefficient d'alternance peut ensuite être calculé à partir de l'équation 3 :

$$R = (2LL-C) / (2 \times L-LA \times \varepsilon-CL) \times 100 \quad \text{Equation (3)}$$

Pour illustrer cette méthode, le calcul de la microstructure pour l'entrée 36 du Tableau 4.8 présentant l'échantillon obtenu à partir du catalyseur  $L_4AlOBn$ , représentative des échantillons de cette étude, est détaillé ici. Les valeurs des diades nécessaires ont été extraites du spectre RMN  $^1H$  présenté Figure 4.8 ci-dessus, correspondant à l'entrée 36.

Le signal (a) représente les diades LL-LL et LL-C superposées. Le signal (d) est attribué aux diades C-LL, équivalentes aux diades LL-C. Enfin le signal (e) correspond aux diades C-C.

Ainsi pour le calcul de  $L_{LL}$ , la contribution des diades LL-LL a été déterminée comme suit : LL-LL = a – d. Ensuite en substituant les valeurs extraites du spectre RMN  $^1H$  (a = 1,721 et d = 0,781) la valeur de LL-LL est calculée :

$$LL-LL = 1,721 - 0,781 = 0,94$$

La valeur de LL-C correspond directement à la valeur du signal de C-LL = 0,781. Donc, à partir de l'équation 1, et en substituant les valeurs nous obtenons :

$$L_{LL} = \frac{2 \times 0,94 + 0,781 \times 2}{0,781 \times 2} = 2,20$$

De même, pour la valeur de  $L_C$ , les contributions des diades C-C et C-LL ont été utilisées, avec le signal (e) correspondant aux diades C-C = 1,122. En substituant les valeurs dans l'équation 2, nous obtenons :

$$L_C = \frac{2 \times 1,122 + 0,781 \times 2}{0,781 \times 2} = 2,44$$

Enfin, le coefficient d'alternance R a été déterminé à partir des ratios molaires des unités lactydules (47,5 mol%) et caprolactoyles (100 – 47,5 = 52,5 mol%) ainsi que du ratio molaire des diades LL-C ((0,781 / (1,721 + 1,122 + 0,781)) x100 = 22,2 mol%), obtenus par RMN  $^1H$ . Donc, en substituant les valeurs dans l'équation 3 nous obtenons :

$$R = \frac{22,2 \times 2}{2 \times 47,5 \times 52,5} \times 100 = 0,89$$

Les valeurs des échantillons sont présentées dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Etude de la microstructure du polymère statistique poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) sur les bruts de réaction

| Entrée | Catalyseur           | L-LA <sup>a</sup><br>(mol%) | (LL-LL)<br>mol% <sup>b</sup> | (LL-C)<br>mol% <sup>b</sup> | (C-C)<br>mol% <sup>b</sup> | LL <sup>c</sup> | Lc <sup>d</sup> | R <sup>e</sup> |
|--------|----------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 33     | L <sub>1</sub> AlOBn | 58,3                        | 45,8                         | 12,5                        | 29,0                       | 4,66            | 3,32            | 0,51           |
| 34     | L <sub>3</sub> AlOBn | 73,9                        | 56,9                         | 16,1                        | 10,9                       | 4,53            | 1,68            | 0,83           |
| 36     | L <sub>4</sub> AlOBn | 47,5                        | 25,2                         | 22,2                        | 30,4                       | 2,20            | 2,44            | 0,89           |
| 38     | L <sub>5</sub> AlOBn | 35,5                        | 8,3                          | 27,2                        | 37,3                       | 1,31            | 2,37            | 1,19           |
| 43     | L <sub>7</sub> AlOBn | 60,4                        | 44,7                         | 15,7                        | 23,9                       | 3,85            | 2,52            | 0,66           |
| 45     | L <sub>8</sub> AlOBn | 37,1                        | 10,5                         | 26,5                        | 36,4                       | 1,40            | 2,37            | 1,14           |

<sup>a</sup>Conversion déterminé par RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>). <sup>b</sup>Distribution des dyades. <sup>c</sup>Nombre moyen de longueur de séquence des lactidyles déterminé par l'équation 1. <sup>d</sup>Nombre moyen de la longueur des séquences des caprolactoyles déterminé par l'équation 2. <sup>e</sup>Coefficient d'alternance.

Les complexes L<sub>4</sub>AlOBn et L<sub>7</sub>AlOBn conduisent à une longueur de séquence moyenne en nombre de lactidyles de 2,2 et 3,85 respectivement, ce qui est plus élevé que les valeurs de 1,31-1,4 trouvées pour L<sub>5</sub>AlOBn et L<sub>8</sub>AlOBn. Ces derniers ont également un coefficient d'alternance d'environ 1,19 et 1,14 contre 0,89 et 0,66 pour les premiers. Il faut prendre en compte qu'une valeur de 0 indique un caractère à bloc du copolymère alors qu'une valeur 1 indique un caractère parfaitement aléatoire de la chaîne copolymère. Les complexes L<sub>1</sub>AlOBn, L<sub>3</sub>AlOBn et L<sub>7</sub>AlOBn se distinguent avec une longueur de séquence moyenne en nombre de lactidyles de 4,66 ; 4,53 et 3,85 respectivement, ce qui est plus élevé comparé aux premiers complexes. Cependant, L<sub>3</sub>AlOBn conserve un coefficient d'alternance significativement proche des autres complexes à environ 0,83. Néanmoins, le coefficient d'alternance de L<sub>1</sub>AlOBn est plus bas que pour les autres complexes avec une valeur de 0,51, ce qui se rapproche d'une tendance bloc. Si l'ordre de grandeur de 0,5 indique un caractère modérément bloc, une différence de microstructure peut être observée entre ces deux groupes, avec un caractère statistique plus élevé pour L<sub>5</sub>AlOBn et L<sub>8</sub>AlOBn. Ils présentent également des insertions d'ε-CL plus importantes. Il est donc possible d'établir un classement à partir de ces analyses entre les différents catalyseurs en fonction du taux d'insertion d'ε-CL au sein du copolymère tel que : L<sub>5</sub>AlOBn et L<sub>8</sub>AlOBn > L<sub>4</sub>AlOBn > L<sub>7</sub>AlOBn > L<sub>3</sub>AlOBn > L<sub>1</sub>AlOBn. Il est également possible de retenir à partir de ces analyses que la tendance de la microstructure montre une longueur de séquence moyenne de caprolactoyles plus élevée que celle des lactidyles pour les complexes L<sub>4</sub>AlOBn, L<sub>5</sub>AlOBn, et L<sub>8</sub>AlOBn, alors que pour L<sub>1</sub>AlOBn et L<sub>3</sub>AlOBn, les séquences de lactidyle sont nettement plus grandes que celles des caprolactoyles. Tous les

complexes ont conduit à des copolymères présentant un caractère modérément bloc à alterné. Même s'il est difficile de rationaliser, une tendance générale peut néanmoins être observée à partir de ces résultats entre la structure des ligands portés par les catalyseurs et les taux d'insertion de caprolactyle dans chaque copolymère. En effet, il a été observé que lorsque les chaînes latérales étaient fortement encombrées ( $L_5AlOBn$  et  $L_8AlOBn$ ) les copolymères présentaient le plus fort taux d'insertion de caprolactyle. A l'inverse, pour les complexes dont la chaîne pendante cyclohexylamine n'est pas donneuse ( $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$ ) les copolymères présentaient le plus fort taux d'insertion de lactydyle. Donc, l'encombrement du ligand joue un rôle clef dans l'insertion de caprolactyle dans les chaînes, comme attendu.

#### **Etude de la séquence de la microstructure avec la RMN $^1H$ et $^{13}C$ sur les polymères isolés après précipitation**

La comparaison de l'analyse des copolymères bruts et isolés présente un intérêt important, c'est pourquoi cette partie présentera l'analyse RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  de la microstructure des copolymères isolés. Les résultats obtenus seront alors comparés aux résultats obtenus avec les copolymères bruts. La Figure 4.10 présente le spectre RMN  $^1H$  dans le  $CDCl_3$  du poly(*L*-lactide-*co*- $\epsilon$ -caprolactone) isolé entre 2 ppm et 5,5 ppm. Cette zone permet l'attribution des pics d'intérêt pour l'étude de la microstructure en RMN  $^1H$ . Puisque les pics vers 4,05-4,2 ppm sont proches, une moyenne des valeurs peut être faite avec les pics vers 2,3-2,4 ppm, correspondant aux protons sur les carbones proches du carbonyle. La superposition des signaux correspondant aux dyades LL-C et LL-LL est ici clairement visible vers 5,1 ppm. La valeur correspondante à la dyade LL-C sera donc assimilée à celle de la dyade C-LL.

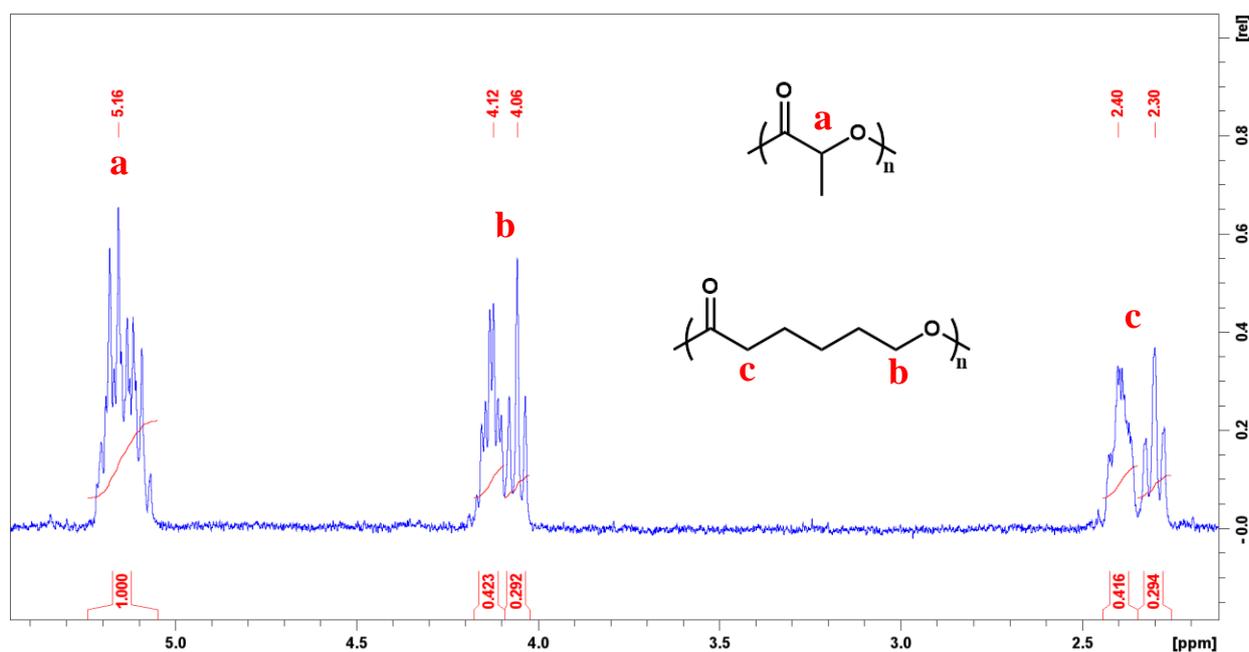


Figure 4.10 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'entrée 34 dans la zone comprise entre 2-5,5 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ; 300MHz)

Sur les spectres RMN  $^1\text{H}$  des polymères isolés, les mêmes signaux correspondant aux dyades LL-LL et C-C ainsi qu'aux séquences C-LL et LL-C étaient présents.

Les protons méthylène de la PCL proches du groupe carbonyle ( $-\text{COO}-\text{CH}_2-$ ) et ( $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-$ ) ont été observés autour de 4 ppm et 2,2 ppm respectivement pour l'homoséquence C-C, et autour de 4,1 ppm et 2,3 ppm respectivement pour l'hétéroséquence C-LL. Le proton méthine du PLLA a été observé autour de 5,2 ppm pour l'homoséquence Lactydyle-Lactidyle et autour de 5,1 ppm pour l'hétéroséquence Lactydyle- $\epsilon$ -Caprolactoyle.

L'analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  offre une analyse structurale complémentaire à l'analyse RMN  $^1\text{H}$ , avec cette fois la possibilité de distinguer des triades dans la zone entre 165 ppm et 175 ppm correspondant aux signaux du carbonyle (Figure 4.11).<sup>19</sup> Il est important de noter que la transestérification est révélée par la présence des triades CLC et CLLC (deuxième mode de transestérification) avec les unités C= caprolactoyle et L=lactyle. L'absence observée d'un pic attribué à la transestérification a été discutée précédemment (170,8 ppm), De plus, les séquences CLLC issue du second mode de transestérification ne sont pas visibles sur nos analyses, puisqu'elles devraient apparaître autour de 170,4 ppm,<sup>10</sup> position des séquences CLLC (Tableau 4.9). En effet, la résolution des spectres utilisés est insuffisante pour déterminer avec certitude que les séquences CLLC sont absentes de nos copolymères. Cependant, l'absence de séquence CLC nous conforte dans notre hypothèse que la transestérification est absente lors de la coPOC, probablement dû à l'encombrement stérique important du ligand autour du site actif. Ainsi, nous pouvons assumer que les séquences CLLC sont analysables, puisqu'aucune preuve de

transestérification n'a été observée à 171 ppm.<sup>4,10</sup> En outre, la transestérification est connue pour être moins prédominante avec le L-LA qu'avec le *rac*-LA.<sup>10</sup>

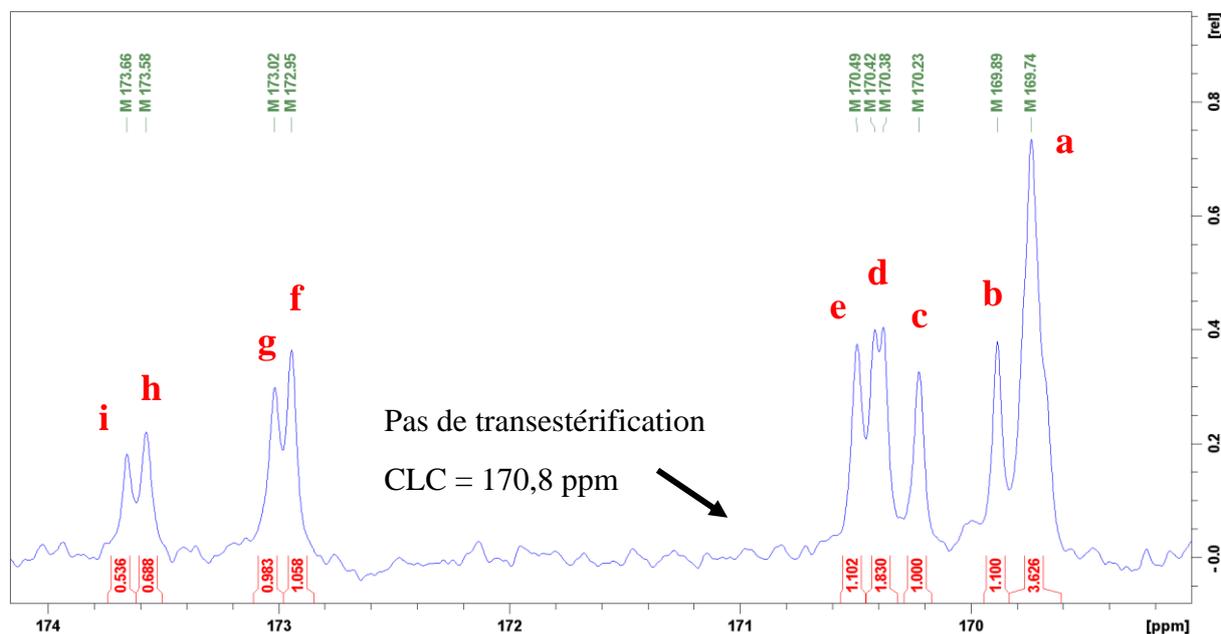


Figure 4.11 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de l'entrée 34 dans la zone entre 174-169 ppm ( $\text{CDCl}_3$  ; 75MHz).

Tableau 4.9 : Attribution des triades d'après Peruch et al.<sup>19</sup>

| Pics     | $\delta$ , ppm | Triades |
|----------|----------------|---------|
| <i>a</i> | 169.74         | LLLLL   |
| <i>b</i> | 169.89         | LLLC    |
| <i>c</i> | 170.23         | CLLL    |
| <i>d</i> | 170.38-170.42  | CLLC    |
| <i>e</i> | 170.49         | LLLC    |
| <i>f</i> | 172.95         | LLCLL   |
| <i>g</i> | 173.02         | CCLL    |
| <i>h</i> | 170.58         | LLCC    |
| <i>i</i> | 173.66         | CCC     |

Comme pour l'étude de la microstructure avec les bruts des réactions, les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  des polymères isolés présentaient les pics attendus pour différentes séquences dans un copolymère aléatoire. Les longueurs moyennes des séquences ( $L_{LA}$  et  $L_C$ ) pour les unités lactidyles (LL) et les unités caprolactoyles (C) ont été déterminées avec la RMN  $^{13}\text{C}$  en utilisant la méthodologie décrite par Kasperczyk et Bero.<sup>4</sup>

$$L_{LA} = \frac{LLLLLL + LLLLC + CLLLL + CLLC}{CLLC + 1/2 (LLLLC + CLLLL)} \quad \text{Equation (4)}$$

$$L_C = \frac{LLCCL + CCLL + LLCC + CCC}{CLLC + 1/2 (CCLL + LLCC)} \quad \text{Equation (5)}$$

LLLLLL, LLLLC, CLLLL, CLLC, LLCCL, CCLL, LLCC et CCC correspondent aux valeurs des intégrales des signaux des séquences des triades. Le coefficient d'alternance (R) des copolymères, compris entre 0 et 1 a été calculé en suivant l'équation suivante :

$$R = \frac{L_{LL}^R}{L_{LL}^e} \quad \text{Equation (6)}$$

$L_{LL}^e$  correspond aux longueurs moyennes de lactydes expérimentales et  $L_{LL}^R$  correspond aux longueurs moyennes de lactyde pour une chaîne de distribution statistique comme il aurait été obtenue avec une transestérification complète selon les deux modes possible.<sup>4</sup> Il s'agit donc d'une valeur applicable uniquement pour une copolymérisation avec de la transestérification complète, et elle demeure théorique dans notre cas puisque nous n'avons pas observé de transestérification durant nos analyses. Cette valeur est obtenue selon l'équation suivante :

$$L_{LL}^R = \frac{(k + 1)}{2k} \quad \text{Equation (7)}$$

Où  $k = [\varepsilon\text{-CL}]/[\text{L-LA}]$

Pour cette équation  $[\varepsilon\text{-CL}]$  correspond au ratio molaire de caprolactoyde de l'échantillon et  $[\text{L-LA}]$  au ratio molaire de lactyde de l'échantillon. Les valeurs correspondantes sont présentées dans le Tableau 4.10

Pour illustrer la détermination de la microstructure des échantillons, la méthode est ici détaillée pour l'échantillon préparé avec le catalyseur  $\text{L}_3\text{AlOBN}$  présenté entrée 34 dans le Tableau 4.10, représentatif des échantillons étudiés lors de cette étude.

$L_{LA}$  a été calculé à partir de l'équation 4 de la manière suivante : LLLLLL correspondant aux triades composées uniquement d'unité lactydes, LLLLC et CLLLL correspondent aux séquences de deux unités lactydes suivis ou précédés respectivement d'une unité caprolactoyde et CLLC correspond aux triades composées de deux unités caprolactoydes encadrant une unité lactyde. Dans le cas de de l'entrée 34, les valeurs expérimentales des triades obtenus à partir de la Figure 4.11 ci-dessus sont :

$$LLLLLL = 3,626 ; LLLLC = 1,1 ; CLLLL = 1,0 ; CLLC = 1,830$$

En substituant ces valeurs dans l'équation 4 on obtient :

$$L_{LA} = \frac{3,626 + 1,1 + 1 + 1,83}{1,830 + 1/2 (1,1 + 1)}$$

$$L_{LA} = 2,7$$

De même pour la valeur de  $L_C$  calculée à partir de l'équation 5, les séquences CCC correspondent à une succession de trois unités caprolactoyles, LLCLL correspond à la triade composée de deux unités lactydules encadrant une unité caprolactoyle, enfin CCLL et LLCC correspondent à deux unités caprolactoyles précédant ou suivant une unité lactydule respectivement. Dans le cas de l'entrée 34, les valeurs expérimentales des triades obtenus à partir de la Figure 4.11 ci-dessus sont :

$$CCC = 0,536 ; LLCLL = 1,058 ; CCLL = 0,983 ; LLCC = 0,688 ; CLLC = 1,830$$

En substituant ces valeurs dans l'équation 5 on obtient :

$$L_C = \frac{1,058 + 0,983 + 0,688 + 0,536}{1,830 + 1/2 (0,983 + 0,688)}$$

$$L_C = 1,5$$

Enfin, pour cet échantillon de référence, la valeur de R a été déterminé selon l'équation 6 :

$$R = \frac{L_{LL}^R}{L_{LL}^e}$$

Avec  $L_{LL}^e = L_{LA} = 2,7$  et

$$L_{LL}^R = \frac{(k + 1)}{2k}$$

Où k a été déterminé avec les ratios molaires déterminé par RMN  $^1H$  tel que  $[LA] = 57,2$  mol% et  $[\varepsilon-CL] = 42,8$  mol%. Ainsi, en substituant les valeurs nous obtenons  $k = 0,748$  et  $L_{LL}^R = 1,168$ . Ainsi  $R = 1,168 / 2,7 = 0,47$ .

L'étude de la microstructure sur les copolymères isolés avec la RMN  $^1H$  a été effectuée selon la même méthode que celle employée pour l'étude de la microstructure des copolymères bruts, à partir des travaux de Herbert,<sup>20</sup> selon les équations 1, 2 et 3.

Tableau 4.10 : Analyse de la microstructure des copolymères statistique isolés Poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) par RMN <sup>13</sup>C et RMN <sup>1</sup>H

| Entrée | Catalyseurs          | L-LA/ε-CL isolé <sup>a</sup><br>(mol %) | LA-LA<br>(mol%) <sup>a</sup> | CL-LA<br>(mol%) <sup>a</sup> | CL-CL<br>(mol%) <sup>a</sup> | Analyse par RMN <sup>13</sup> C |                             |                | Analyse par RMN <sup>1</sup> H |                             |                | T <sub>g</sub> <sup>h</sup> (°C) |
|--------|----------------------|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------------------------|
|        |                      |   |                              |                              |                              | L <sub>LL</sub> <sup>b</sup>    | L <sub>C</sub> <sup>c</sup> | R <sup>d</sup> | L <sub>LL</sub> <sup>e</sup>   | L <sub>C</sub> <sup>f</sup> | R <sup>g</sup> |                                  |
| 33     | L <sub>1</sub> AlOBn | 56,3 / 43,7                             | 35,6                         | 21,6                         | 21,2                         | 2,7                             | 1,9                         | 0,46           | 2,7                            | 1,9                         | 0,88           | -12,4                            |
| 34     | L <sub>3</sub> AlOBn | 57,2 / 42,8                             | 33,6                         | 24,6                         | 17,2                         | 2,7                             | 1,5                         | 0,47           | 2,4                            | 1,7                         | 1,0            | -3,3                             |
| 36     | L <sub>4</sub> AlOBn | 47,2 / 52,7                             | 25,0                         | 22,1                         | 30,8                         | 2,2                             | 2,2                         | 0,46           | 2,1                            | 2,4                         | 0,89           | -27                              |
| 38     | L <sub>5</sub> AlOBn | 35,2 / 64,8                             | 9,8                          | 23,9                         | 42,5                         | 1,8                             | 3,3                         | 0,46           | 1,4                            | 2,4                         | 1,0            | -44                              |
| 43     | L <sub>7</sub> AlOBn | 44 / 56                                 | 21,6                         | 22,0                         | 34,4                         | 2,2                             | 2,5                         | 0,43           | 2,0                            | 2,6                         | 0,89           | -26,1                            |
| 45     | L <sub>8</sub> AlOBn | 37,8 / 62,2                             | 12,4                         | 24,2                         | 39,3                         | 1,9                             | 2,9                         | 0,50           | 1,5                            | 2,6                         | 1,0            | -42,4                            |

<sup>a</sup>Déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans le CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup>Longueur de séquence moyenne des unités lactidyles dans le copolymère déterminé par RMN <sup>13</sup>C déterminé par l'équation 4. <sup>c</sup>Longueur de séquence moyenne des unités caprolactoyles dans le copolymère déterminé par RMN <sup>13</sup>C déterminé par l'équation 5. <sup>d</sup>Coefficient d'alternance déterminé par l'équation 6. <sup>e</sup>Nombre moyen de longueur de séquence des lactidyles déterminé par l'équation 1. <sup>f</sup>Nombre moyen de la longueur des séquences des caprolactoyles déterminé par l'équation 2. <sup>g</sup>Coefficient d'alternance déterminé par l'équation 3. <sup>h</sup>Déterminé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  de la microstructure des copolymères isolés après précipitation sont présentées dans le Tableau 10. Il est possible de ranger les catalyseurs en deux groupes majoritaires. En effet, l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  révèle que les longueurs de séquence moyennes des lactydes ( $L_{LL}$ ) sont supérieures aux séquences moyennes des caprolactoyles ( $L_C$ ) pour  $L_1\text{AlOBn}$  et  $L_3\text{AlOBn}$ . Cependant, cette tendance s'inverse pour les complexes  $L_4\text{AlOBn}$ ,  $L_5\text{AlOBn}$ ,  $L_7\text{AlOBn}$  et  $L_8\text{AlOBn}$ , pour lesquels  $L_C$  est supérieur à  $L_{LL}$ . Alors que  $L_{LL}$  et  $L_C$  des complexes  $L_4\text{AlOBn}$  (2,2 et 2,2 respectivement) et  $L_7\text{AlOBn}$  (2,2 et 2,5 respectivement) sont très similaires, les séquences de caprolactoyles sont plus longues pour les complexes  $L_5\text{AlOBn}$  et  $L_8\text{AlOBn}$ . Ainsi, les résultats trouvés en RMN  $^{13}\text{C}$  montre que  $L_5\text{AlOBn}$  est le catalyseur qui donne une séquence  $L_C$  la plus haute (3,3) et une séquence  $L_{LL}$  la plus basse (1,8) de tous les catalyseurs étudiés. A partir de ces résultats, il est possible d'établir un classement des catalyseurs en fonction de  $L_C$  tel que :  $L_5\text{AlOBn} > L_8\text{AlOBn} > L_7\text{AlOBn} > L_4\text{AlOBn} > L_1\text{AlOBn} > L_3\text{AlOBn}$ . Les coefficients d'alternance de tous ces complexes se situent entre 0,43 et 0,50, ce qui indique une tendance modérément bloc. Le complexe  $L_8\text{AlOBn}$  a montré la valeur de R la plus haute (0,50), tandis que le complexe  $L_7\text{AlOBn}$  a montré la valeur de R la plus faible (0,43).

Pour la suite de cette étude il a été intéressant d'analyser ces copolymères isolés selon la même méthode employée lors de l'étude de la microstructure des copolymères bruts. L'analyse de la microstructure des copolymères isolés avec la RMN  $^1\text{H}$  (spectres A31 à A36 en annexes) présentée dans le Tableau 10 révèle que les matériaux produits par  $L_1\text{AlOBn}$  et  $L_3\text{AlOBn}$  présentent des longueurs de séquences moyennes de lactidyle ( $L_{LL}$ ) (2,7 et 2,4 respectivement) supérieures à celle des séquences des caprolactoyles ( $L_C$ ) (1,9 et 1,7 respectivement). Toutefois, les copolymères obtenus avec les catalyseurs  $L_4\text{AlOBn}$ ,  $L_5\text{AlOBn}$ ,  $L_7\text{AlOBn}$  et  $L_8\text{AlOBn}$  favorisent des longueurs de séquence moyenne des caprolactoyles plus élevées. Les séquences  $L_C$  observées pour les copolymères obtenus avec les complexes  $L_5\text{AlOBn}$  et  $L_8\text{AlOBn}$ , en particulier, présentent la plus forte incorporation d'unités  $\epsilon\text{-CL}$  comparé aux unités L-LA, avec des valeurs calculées de 2,4 et 2,6 respectivement. De plus, les coefficients d'alternance calculés avec cette méthode ont montré des valeurs comprises entre 0,88 et 1, avec les valeurs les plus élevées obtenues par les copolymères préparés par les catalyseurs  $L_5\text{AlOBn}$  et  $L_8\text{AlOBn}$  ( $R = 1,0$  pour les deux catalyseurs), tandis que les valeurs les plus faibles ont été calculées pour les échantillons obtenus avec les complexes  $L_1\text{AlOBn}$  ( $R = 0,88$ ). Ces valeurs de coefficient d'alternance confirment la tendance aléatoire voire alternée obtenue avec l'analyse des bruts de réaction. Ainsi, cette méthode indique qu'après précipitation, tous les copolymères possèdent une microstructure très proche, sans qu'un groupe ne se distingue pour les valeurs de

coefficient d'alternance. Cependant, les complexes  $L_5AlOBn$  et  $L_8AlOBn$  demeurent les complexes insérant le plus d'unités caprolactoyles dans les chaînes. Il est donc possible d'établir un classement à partir de ces analyses entre les différents catalyseurs en fonction du taux d'insertion d' $\epsilon$ -CL au sein du copolymère tel que :  $L_5AlOBn > L_8AlOBn > L_7AlOBn > L_4AlOBn > L_1AlOBn > L_3AlOBn$ . Il est également possible de retenir à partir de ces analyses que la tendance de la microstructure est une longueur de séquence moyenne de lactidyle moins élevée que celle des caprolactoyles pour les complexes  $L_4AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$ ,  $L_7AlOBn$  et  $L_8AlOBn$ , alors que pour  $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$ , les séquences de lactidyle sont plus grandes que celles des caprolactoyles.

Comme lors de l'analyse des bruts, il a été observé que lorsque les chaînes latérales des ligands étaient fortement encombrées ( $L_5AlOBn$  et  $L_8AlOBn$ ) les copolymères présentaient le plus fort taux d'insertion de caprolactoyles. A l'inverse, avec les complexes dont la chaîne pendante cyclohexylamine ne porte pas de groupement donneur ( $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$ ), les copolymères présentent le plus fort taux d'insertion de lactidyle. A la suite de ces résultats, il a été possible de comparer les deux méthodes d'analyse des échantillons isolés. La force de l'analyse RMN réside dans sa diversité. C'est-à-dire que plusieurs méthodes d'analyses différentes peuvent être comparées entre elles pour déterminer la précision des résultats obtenus. Toutefois, il est possible de noter qu'un changement de méthode induit des valeurs de ratio molaire très légèrement différent entre les deux méthodes, ainsi que des valeurs de coefficient d'alternance très différente entre les analyses RMN  $^{13}C$  et  $^1H$ . A partir des longueurs de séquence moyenne il est possible de conclure que la tendance générale demeure entre les deux méthodes d'analyse tel que ;  $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$  possèdent les longueurs de séquence moyenne de lactidyles les plus longues et supérieures aux longueurs de séquence moyennes des caprolactoyles, et cette tendance s'inverse pour  $L_4AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$ ,  $L_7AlOBn$  et  $L_8AlOBn$ , quel que soit la méthode d'analyse. De plus, les coefficients d'alternance  $R$  étaient compris entre 0,43 et 0,50 pour l'analyse RMN  $^{13}C$  et entre 0,88 et 1,0 pour l'analyse RMN  $^1H$ . Donc, la microstructure pour ces copolymères a été déterminée précisément avec les deux méthodes qui se distinguent uniquement par leurs coefficients d'alternance. Le calcul de ces derniers est probablement fortement influencé par l'absence de transesterification. Le temps d'analyse peut sembler être un facteur avantageux pour la RMN  $^1H$  qui présente l'intérêt de pouvoir être effectué plus rapidement, et répété au besoin sur une période plus courte. De plus l'appareil d'analyse RMN nécessaire pour une analyse  $^1H$  est plus accessible que celui nécessaire pour une analyse RMN  $^{13}C\{^1H\}$  de bonne résolution.

La différence majoritaire entre les analyses effectuées sur les bruts comparées aux analyses sur les échantillons isolés est principalement visible sur les ratios molaires du lactydyle. Pour les copolymères préparés avec les catalyseurs  $L_3AlOBn$  et  $L_7AlOBn$ , des différences significatives entre les valeurs brutes et isolées ont été notées ; 73,9 vs. 57,2 respectivement pour le complexe  $L_3AlOBn$  et 60,4 vs. 44 respectivement pour le complexe  $L_7AlOBn$ . Cela influence considérablement les valeurs obtenues pour  $L_{LL}$  et  $L_C$  de ces deux catalyseurs avec des valeurs de  $L_{LL}$  entre les bruts et les isolés pour  $L_3AlOBn$  de 4,5 vs. 2,4 et pour  $L_7AlOBn$  des valeurs de  $L_{LL}$  de 3,9 pour le brut contre 2,0 pour l'échantillon isolé. Donc l'analyse de l'échantillon préparé avec le catalyseur  $L_7AlOBn$  a montré une tendance inverse entre le brut et l'isolé pour les valeurs de  $L_{LL}$  et  $L_C$ . De plus, avec ce catalyseur le coefficient d'alternance trouvé était également significativement différent entre les deux méthodes, avec des valeurs entre le brut et l'isolé de 0,66 vs. 0,89 respectivement. De plus, l'échantillon préparé avec  $L_1AlOBn$  a également montré des valeurs de LL-LL, LL-C et C-C différentes entre l'analyse du brut et celle de l'isolé avec des valeurs pour le brut de 45,8 ; 12,5 et 29,0 respectivement comparé aux valeurs obtenues avec l'analyse du copolymère isolé de 35,6 ; 21,6 et 21,2 respectivement. Ces différences peuvent s'expliquer par une perte de matière lors de la précipitation, qui aurait une composition différente. Toutefois les valeurs trouvées pour les copolymères préparés avec les autres catalyseurs ( $L_4AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$  et  $L_8AlOBn$ ) étaient sensiblement similaires. Donc la présence de copolymères de petite masse molaire avant précipitation influence de manière importante l'analyse de la microstructure.

Enfin, malgré des différences parfois importantes entre les valeurs obtenues sur l'analyse du brut comparées aux valeurs obtenues sur l'analyse des copolymères isolés, les tendances globales pour chaque copolymère ont été retrouvées entre les analyses des bruts et les analyses des copolymères isolés. Donc, l'analyse RMN  $^1H$  des bruts semble satisfaisante pour déterminer la microstructure des copolymères poly(L-LA-co- $\epsilon$ -CL), et cela d'autant plus dans un contexte de polymérisation par navette où des macromolécules de petites masses peuvent être insérées dans la chaîne après transfert au second catalyseur.

Enfin, les valeurs de R qui voisinent 0,9, avec un écart relatif d'environ 0,1, indiquent que quel que soit la méthode d'analyse RMN, la prévalence d'une tendance du caractère modérément alternée pour la microstructure des copolymères étudiés est mise en évidence.

Enfin, les catalyseurs  $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$  ont présenté une tendance modérément bloc, favorisant l'insertion L-LA. Cette préférence est évidente dans la longueur moyenne des séquences. De manière surprenante, aucune différence significative n'a été observée entre ces deux catalyseurs, ce qui suggère que les différences structurales entre eux ont peu de conséquence pour la coPOC du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL. Ainsi, l'encombrement stérique ne peut expliquer à lui seul les différences de réactivité observées entre ces complexes dans cette étude. Il est également possible que leur conformation en cluster ait une influence. De mêmes les valeurs obtenues à partir des échantillons préparés avec les complexes  $L_5AlOBn$  et  $L_8AlOBn$  confirme qu'un encombrement plus important autour de l'aluminium apporté par son ligand favorise l'insertion d' $\epsilon$ -CL au détriment du L-LA.

En plus de l'analyse RMN, l'analyse thermique des copolymères par DSC, présentée dans la Figure 4.12, a révélé une seule température de transition vitreuse ( $T_g$ ) entre la  $T_g$  de la PCL et la  $T_g$  du PLA. Ces résultats cohérents soutiennent fortement la formation de copolymères statistiques. De plus, les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des matériaux résultants ont été significativement influencées par le taux d'insertion d' $\epsilon$ -CL. Une augmentation de 10 % de l'insertion d'unités  $\epsilon$ -CL entraîne une diminution d'environ 25 °C de la  $T_g$  (entrée 34 vs. 36), tandis qu'une augmentation de 20 % de la composition en  $\epsilon$ -CL réduit la  $T_g$  de 40 °C (entrée 34 vs. 38). L'absence de température de fusion ( $T_m$ ) en DSC et la présence d'une  $T_g$  inférieure à la température ambiante suggèrent que les matériaux produits étaient amorphes. Enfin, l'analyse des propriétés thermiques permet de retrouver le classement des catalyseurs en fonction du taux d'insertion d' $\epsilon$ -CL dans la chaîne (Figure 4.13)

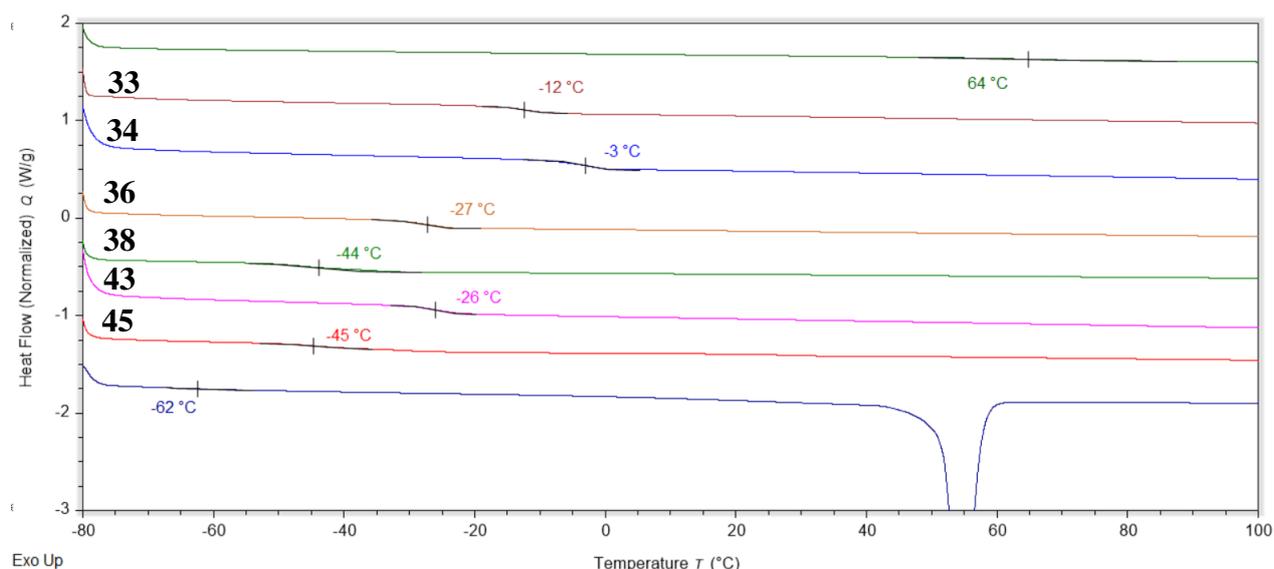


Figure 4.12 : Thermogrammes (courbes DSC) des copolymères statistiques précipités du haut vers le bas : PLLA,  $L_1AlOBn$ ,  $L_3AlOBn$ ,  $L_4AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$ ,  $L_7AlOBn$ ,  $L_8AlOBn$ , et PCL.

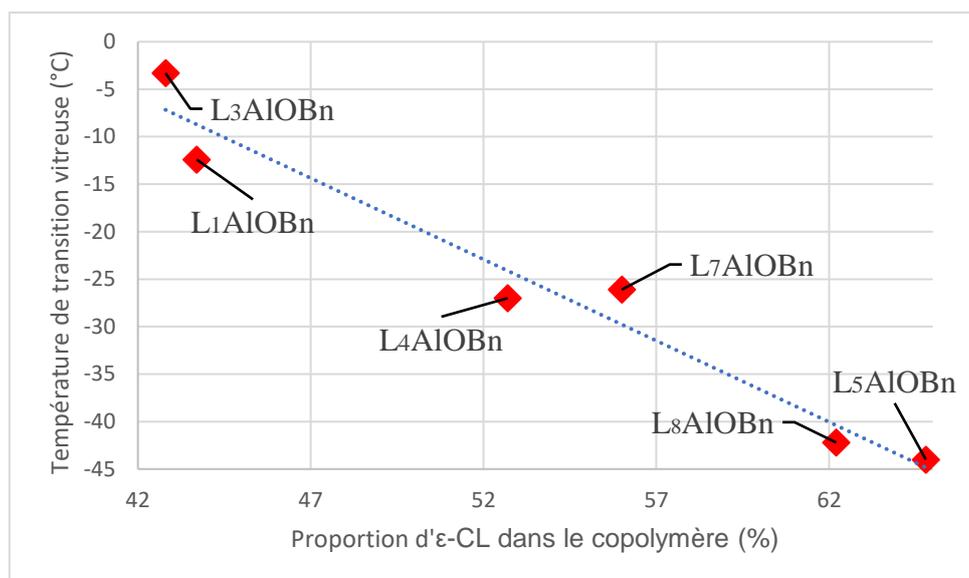


Figure 4.13 : Température de transition vitreuse des copolymères en fonctions de la proportion (%) d'ε-CL inséré dans le copolymère.

À partir des résultats présentés dans les parties précédentes de ce chapitre traitant de l'homopolymérisation et de la copolymérisation du L-LA et de l'ε-CL en présence des catalyseurs d'aluminium, il est possible de formuler l'hypothèse selon laquelle certains catalyseurs pourraient s'avérer particulièrement efficaces pour la copolymérisation par navette de ces esters cycliques. Les catalyseurs L<sub>5</sub>AlOBn et L<sub>8</sub>AlOBn ont présenté les meilleurs taux d'insertion de l'ε-CL, bien que les polymères formés aient montré des masses molaires relativement faibles. Par ailleurs, le catalyseur L<sub>4</sub>AlOBn s'est distingué par un très bon contrôle des masses molaires avec des dispersités étroites, tout en conservant un taux d'insertion de l'ε-CL supérieur à celui du lactide.

Ainsi, en fonction de la microstructure des copolymères multiblocs visés *via* la copolymérisation par navette, il sera possible d'identifier le catalyseur offrant les performances les plus adaptées. Pour la poursuite de cette étude, le catalyseur L<sub>4</sub>AlOBn sera privilégié, son excellent contrôle des masses molaires offrant une meilleure compréhension des mécanismes de copolymérisation, en particulier ceux impliqués dans la copolymérisation par navette.

### V. L-LA / $\epsilon$ -CL copolymérisation par navette

Pour ce qui est de la copolymérisation par navette, la combinaison de deux catalyseurs présentant des sélectivités différentes pour les co-monomères a été ciblée. La section précédente montre que le catalyseur  $L_6AlOBn$  présente une sélectivité très élevée pour le lactide, ce qui en fait un catalyseur approprié pour produire le bloc dur.  $L_1AlOBn$ ,  $L_3AlOBn$ ,  $L_4AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$ ,  $L_7AlOBn$  et  $L_8AlOBn$  insèrent beaucoup plus d' $\epsilon$ -CL, ce qui est souhaitable pour produire des blocs mous. Par conséquent, six expériences ont été menées dans lesquelles  $L_6AlOBn$  a été combiné aux six autres complexes, dans des conditions expérimentales similaires à des fins de comparaison (Tableau 4.12). L'activité plus élevée de  $L_6AlOBn$  nous a incités à mettre les catalyseurs de blocs mous en excès. Un agent de transfert de chaîne n'a pas été introduit à cette étape, car nous avons souligné dans notre étude précédente<sup>17</sup> que le transfert de chaîne peut fonctionner sans. De plus, son introduction entraînerait une réduction de la masse molaire moyenne en nombre des matériaux finaux. Il convient également de noter que les masses molaires moyennes en nombre (d'environ 6000 à 13000 g/mol) ont été ciblées à cette étape afin de pouvoir effectuer des analyses RMN DOSY (Spectroscopie ordonnée de diffusion), qui sont cruciales pour prouver l'occurrence de la copolymérisation par navette (voir ci-après).

Les six combinaisons de catalyseurs testés conduisent à une conversion significative. Étant donné que le catalyseur  $L_6AlOBn$  est très sélectif pour le L-LA et que le catalyseur du bloc mou polymérise à la fois le L-LA et l' $\epsilon$ -CL, il était attendu que la conversion pour le L-LA dépasse celle de l' $\epsilon$ -CL lorsque les deux catalyseurs sont impliqués, ce qui a effectivement été le cas. En ce qui concerne l'activité, le classement suivant a pu être établi :  $L_3AlOBn$  (CHex) >  $L_1AlOBn$  (CHex) >  $L_4AlOBn$  (NEt<sub>2</sub>) >  $L_7AlOBn$  (NMe<sub>2</sub>) >  $L_8AlOBn$  (Mor) >  $L_5AlOBn$  (NBn<sub>2</sub>). Les chromatogrammes de tous les échantillons présentent des distributions étroites de masses molaires (Figure 4.14), et ont été obtenus dans tous les cas avec des dispersités proches de 1,1. Les distributions des masses molaires sont monomodales, ce qui est en accord avec l'occurrence de la polymérisation par navette. En effet, la présence d'une seule population suggère un transfert efficace, car dans le cas contraire, deux populations devraient être observées, correspondant à chaque copolymère de chaque catalyseur (blocs mous et durs).

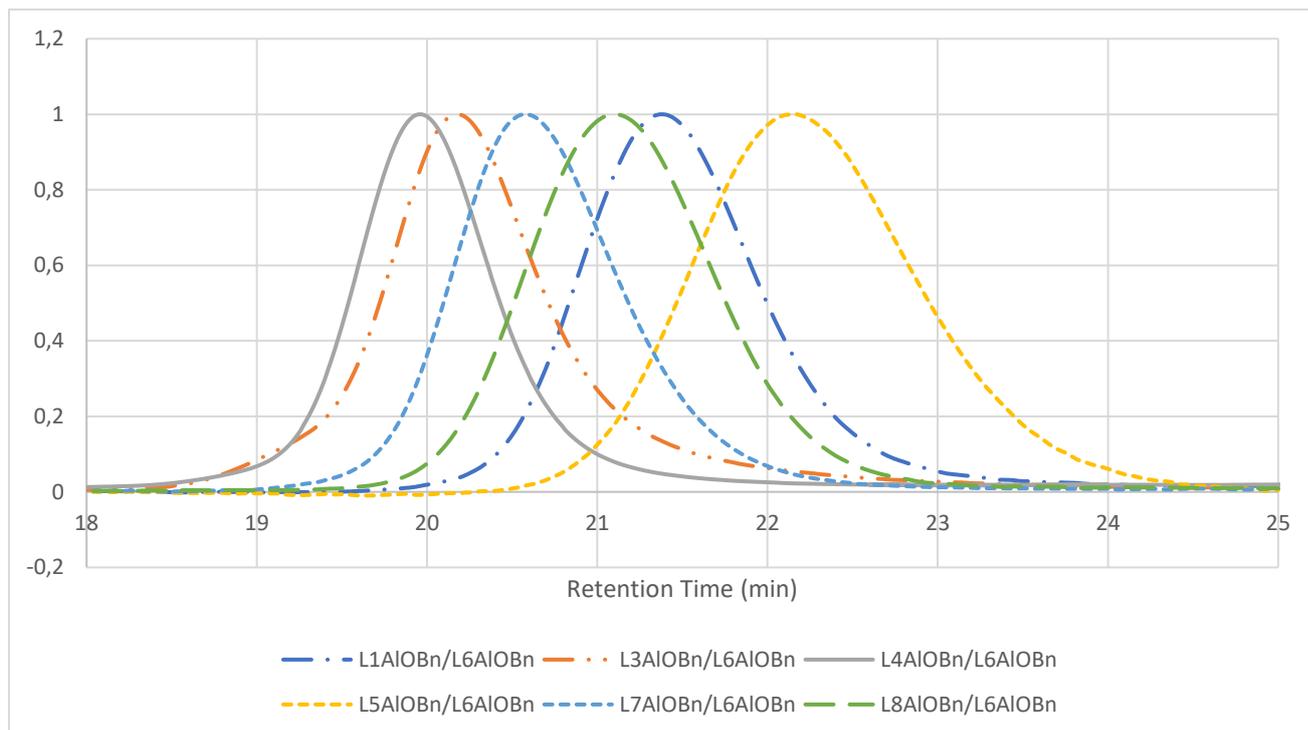


Figure 4.14 : Chromatogrammes CES des copolymères multiblocs dans le THF-entrés 53-58

Des analyses DOSY des copolymères ont ensuite été réalisées. La mesure du coefficient de diffusion permet de confirmer si les unités lactyde et caprolactyle se trouvent dans la même macromolécule ou s'il s'agit d'un mélange de deux copolymères différents qui auraient été produits indépendamment par les deux catalyseurs différents. Dans le premier cas, les unités lactydes et caprolactyles partagent le même coefficient de diffusion, tandis que dans le second cas, deux coefficients différents sont détectés. Une analyse DOSY typique présentée dans la Figure 4.15 montre un coefficient de diffusion unique, cohérent avec l'occurrence de la transalcoxylation au cours de la polymérisation. C'est le cas pour les six systèmes (voir les Figures A.37 à A.44 dans la section Annexes pour les autres analyses DOSY).

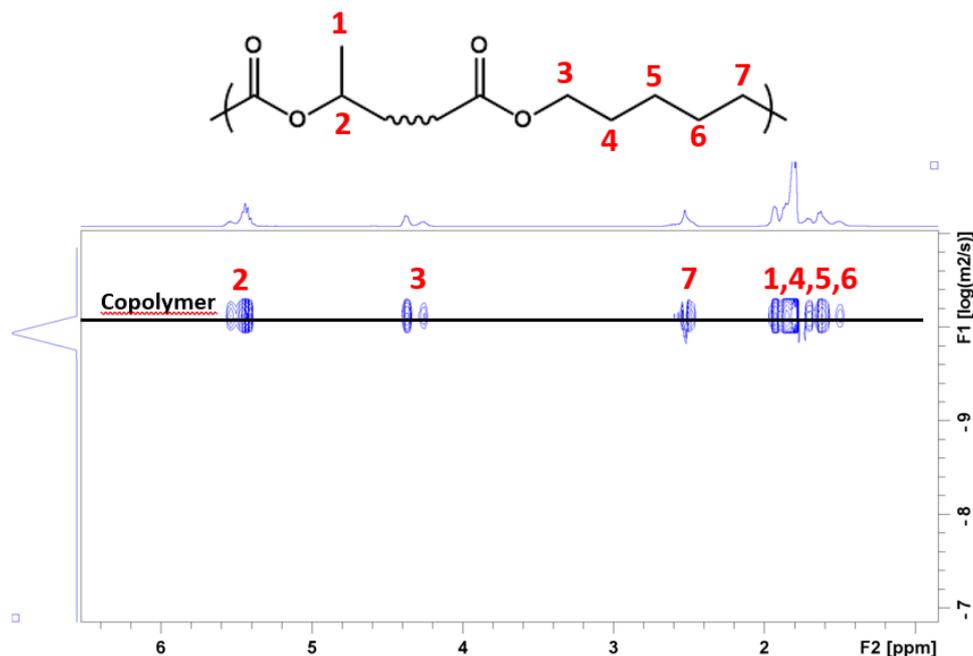


Figure 4.15 : Analyse RMN DOSY de l'entrée 55 (Toluène  $D_8$ , 400 MHz)

En outre, comme observé précédemment au cours de la copolymérisation statistique, l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  (présentée sur la Figure 4.16) a indiqué l'absence d'enchaînements CLC, ce qui indique l'absence de réactions de transestérification significatives. Cette méthode permet de mieux comprendre la structure chimique générale des chaînes multiblocs, en confirmant la présence des triades LLLLLL, CCC, LLLLC, CLLLL, CLLC, LLCLL, CCLL et LLCC et avec une plus grande proportion de triades LLLLLL, ce qui confirme la formation de bloc PLA alterné avec des blocs statistiques.

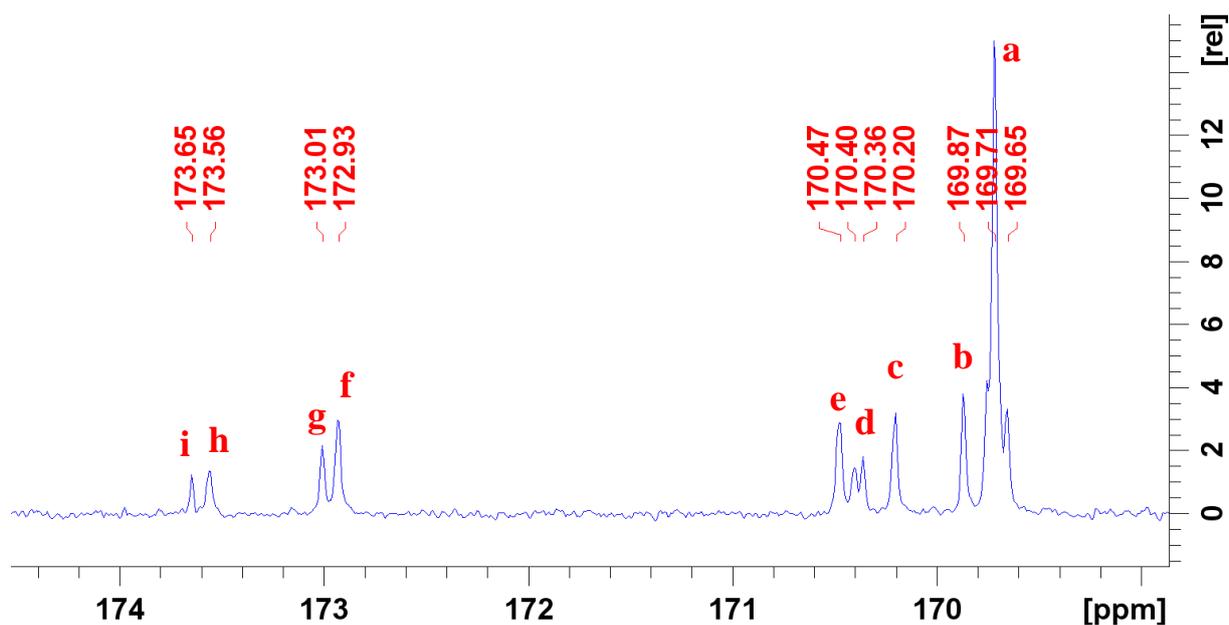


Figure 4.16 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du copolymère multibloc précipité, préparé avec les catalyseurs  $\text{L}_6\text{AlOBn}$  et  $\text{L}_4\text{AlOBn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) – entrée 55

Tableau 4.11 : Déplacement chimique en RMN  $^{13}\text{C}$  des triades du copolymère multibloc entre 169-175 ppm

| Pics | $\delta$ , ppm | Triades |
|------|----------------|---------|
| a    | 169.65-169.71  | LLLLL   |
| b    | 169.87         | LLLC    |
| c    | 170.20         | CLLL    |
| d    | 170.36-170.40  | CLLC    |
| e    | 170.47         | LLLC    |
| f    | 172.93         | LLCLL   |
| g    | 173.01         | CCLL    |
| h    | 170.56         | LLCC    |
| i    | 173.65         | CCC     |

Les propriétés thermiques des copolymères ont ensuite été étudiés sur des échantillons qui présentaient une masse molaire moyenne en nombre suffisante pour être isolés par précipitation. Les thermogrammes obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 4.17) et les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 4.14. Pour rappel, les valeurs  $T_g$  de la PCL et du PLLA se situent respectivement autour de  $-60^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ .

Tableau 4.12 : Copolymérisation par navette du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL avec les catalyseurs  $L_1$ - $L_8$ AlOBn combinés à  $L_6$ AlOBn :

| Entrée          | Catalyseurs du bloc mou | Conv <sup>b</sup> LA/ $\epsilon$ -CL (%) | t (h) | M <sub>n calc</sub> <sup>c</sup> (g/mol) | M <sub>n</sub> <sup>d</sup> (g/mol) | D <sup>d</sup> |
|-----------------|-------------------------|--|-------|--|-------------------------------------|----------------|
| 53              | L <sub>1</sub> AlOBn    | 69/27                                    | 2     | 10900                                    | 5500                                | 1,09           |
| 54              | L <sub>3</sub> AlOBn    | 80/62                                    | 2     | 15500                                    | 10400                               | 1,17           |
| 55              | L <sub>4</sub> AlOBn    | 79/48                                    | 16    | 14000                                    | 12200                               | 1,08           |
| 56              | L <sub>5</sub> AlOBn    | 33/35                                    | 16    | 7300                                     | 3900                                | 1,12           |
| 57 <sup>a</sup> | L <sub>7</sub> AlOBn    | 83/48                                    | 16    | 10200                                    | 8700                                | 1,11           |
| 58              | L <sub>8</sub> AlOBn    | 46/39                                    | 16    | 9200                                     | 6800                                | 1,10           |

Conditions expérimentales : 100 °C, toluène, 1 M, Catalyseur bloc dur/Catalyseur bloc mou/L-LA/ $\epsilon$ -CL=1/5/500/500 avec catalyseur bloc dur= $L_6$ AlOBn ( $AlO_2N_2^{Pyr}$ ), <sup>a</sup> $L_6$ AlOBn/ $L_7$ AlOBn/L-LA/ $\epsilon$ -CL=1/5/558/558. <sup>b</sup>Déterminées par RMN <sup>1</sup>H dans le  $CDCl_3$ . <sup>c</sup> $M_{n calc} = ((500 \times 144 \times L-LA \text{ conversion}) / 100 + (500 \times 114 \times \epsilon-CL \text{ conversion}) / 100) / 6$ . Pour l'entrée 57  $M_{n calc} = ((558 \times 144 \times L-LA \text{ conversion}) / 100 + (558 \times 114 \times \epsilon-CL \text{ conversion}) / 100) / 6$  <sup>d</sup>Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF avec la correction de la masse molaire  $Mn_{corrigée} = Mn_{brute} \times 0.56 \times wt\%PCL + Mn_{brute} \times 0.58 \times wt\%PLA$ .<sup>16</sup>

Le Tableau 4.12 montre qu'en présence de  $L_6$ AlOBn comme catalyseur du bloc dur, les masses molaires les plus élevées ont été obtenues en combinaison avec  $L_4$ AlOBn, qui a donc été choisi pour étudier finement l'influence des conditions de réaction sur les propriétés thermiques. Les  $T_g$  sont comprises entre -14 °C et 6 °C à partir d'un mélange en co-monomère équimolaire.

Lorsque la quantité d'unité  $\epsilon$ -CL augmente dans le bloc "mou" (poly(L-LA-co- $\epsilon$ -CL)) produit par les catalyseurs  $L_3$ AlOBn,  $L_4$ AlOBn, et  $L_7$ AlOBn, la valeur de la  $T_g$  de ce bloc diminue (Figure 4.17, entrées 54, 55 et 57 respectivement). Avec un seul catalyseur, une seule  $T_g$ , se situant entre -60°C et 60°C, a été observée. Alors que deux valeurs de  $T_g$  similaires à celles des copolymères enrichis en  $\epsilon$ -CL et en L-LA, correspondant respectivement aux blocs "mous" et "durs", ont été observées, ainsi qu'une  $T_m$  de faible amplitude, pour les échantillons préparés par CSP. Avec le tandem  $L_6$ AlOBn/ $L_3$ AlOBn deux  $T_g$  à -7 °C et 50 °C et une  $T_m$  à 111 °C ont été observés. Avec le tandem  $L_6$ AlOBn/ $L_4$ AlOBn deux  $T_g$  à -14 °C et 46 °C ainsi qu'une  $T_m$  à 74 °C ont été observées. Enfin, avec le tandem  $L_6$ AlOBn/ $L_7$ AlOBn deux  $T_g$  à -4 °C et 50 °C ainsi qu'une  $T_m$  à 62 °C ont été observées. Ces observations suggèrent la formation d'une structure en blocs alternés avec des régions cristallines suffisamment longues pour cristalliser

pour les entrées 54, 55 et 57. L'analyse de la microstructure décrite précédemment (Tableau 4.10, entrées 34, 36 et 43) nous indique que le catalyseur  $L_4AlOBn$  insère plus d' $\epsilon$ -CL que  $L_3AlOBn$  lors de la copolymérisation statistique. Cette tendance est retrouvée en CSP avec l'analyse thermique où nous retrouvons une première  $T_g$ , correspondant au bloc mou (copolymère statistique riche en  $\epsilon$ -CL) plus basse pour l'échantillon préparé avec  $L_6AlOBn/L_4AlOBn$  que pour l'échantillon préparé avec  $L_6AlOBn/L_3AlOBn$ .

En outre, ces entrées suggèrent également que la différence entre leur  $T_m$  pourrait être attribuée à des phases cristallines plus petites dans le matériau produit avec le tandem  $L_6AlOBn/L_4AlOBn$  par rapport à la paire  $L_6AlOBn/L_3AlOBn$ , conduisant à un transfert plus rapide par rapport à l'insertion/propagation. Le taux de cristallinité étant difficilement analysable dans le cas de copolymère multibloc selon la méthode d'Ugartemendia et Sarasua 2011,<sup>21</sup> puisque les lactydes sont à la fois présent dans les blocs durs (semi-cristallins) et mous (amorphe), seul l'enthalpie ( $\Delta H$ ) sera utilisée pour comparer leur taux de cristallinité respectif.

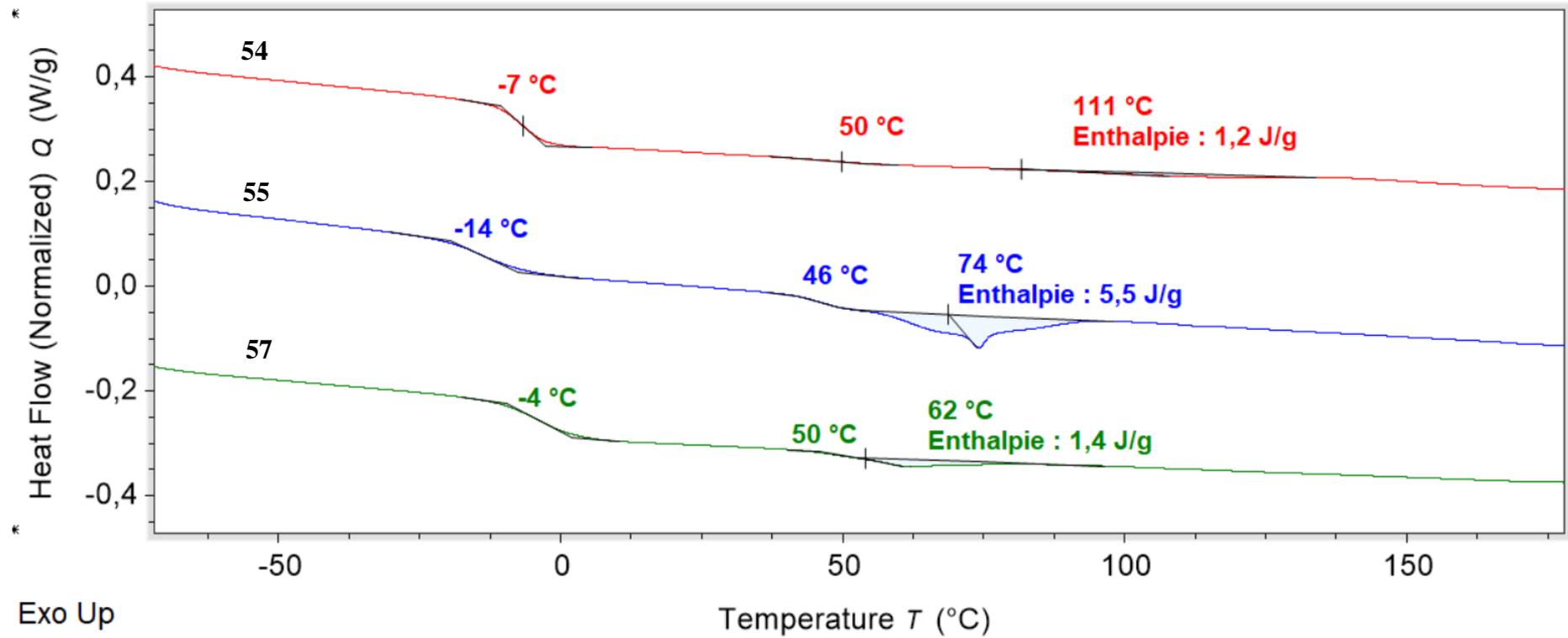


Figure 4.17 : Thermogrammes des matériaux multibloc produit par les catalyseurs : du haut vers le bas ;  $L_6AlOBn/L_3AlOBn$  ;  $L_6AlOBn/L_4AlOBn$  ;  $L_6AlOBn/L_7AlOBn$ . Entrées 54, 55 et 57 respectivement.

Le tableau 4.13 reprend les résultats obtenus avec ces tandems et permet une comparaison des catalyseurs des blocs durs. En effet, les copolymères préparés à partir du catalyseur bloc dur L<sub>6</sub>AlOBn ont montré des masses molaires plus hautes et des dispersités plus étroites, comparées aux échantillons obtenus avec les deux autres catalyseurs des blocs durs (complexe d'yttrium et Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>). Les masses molaires étaient comprise entre 8400 et 27700 g/mol (entré 65 et 62 respectivement) et les dispersités entre 1,06-1,17, démontrant le bon contrôle de la POC. La dispersité la plus élevée (1,17, entré 54) a été obtenue à partir du catalyseur L<sub>3</sub>AlOBn pour le bloc mou. Ensuite différents ratio co-monomère / catalyseur avec le tandem L<sub>6</sub>AlOBn/L<sub>4</sub>AlOBn ont été investigués afin de modifier les propriétés thermiques des copolymères multi-bloc produit par CSP. Une augmentation du rapport co-monomère/catalyseur a permis une augmentation de la masse molaire en conservant un bon contrôle de la dispersité. Néanmoins, cette augmentation s'est accompagnée d'une augmentation de la T<sub>g</sub> du bloc mou de 20 °C (Tableau 4.14, entré 55 (-14 °C) vs. 61 (6 °C)), sans changement de la T<sub>g</sub> du bloc dur ainsi que de la T<sub>m</sub>. Toutefois, un ajustement des conditions de réaction à partir du couple L<sub>6</sub>AlOBn/L<sub>4</sub>AlOBn a permis un ajustement significatif des propriétés thermiques des matériaux accompagnant l'augmentation de la masse molaire des échantillons. En effet, imposer un excès d'ε-CL dans le milieu réactionnel (entré 63) a permis une diminution significative de la T<sub>g</sub> (-3 °C) du bloc mou avec une masse molaire supérieure à 20000 g/mol pour ce système.

Les copolymères multiblocs préparés avec le catalyseur du bloc dur L<sub>6</sub>AlOBn en tandem avec L<sub>4</sub>AlOBn ont montré une enthalpie faible comprise entre 0,3 et 7,3 J/g. Les valeurs d'enthalpie les plus hautes ont été obtenues avec les échantillons présentant les masses molaires les plus hautes comprises entre 15800 et 27700 g/mol (entrés 61, 62 et 63). La principale différence entre les conditions expérimentales pour la préparation de ces échantillons comparée aux autres préparés avec le même tandem de catalyseurs résidait dans le ratio plus élevé catalyseur bloc dur/catalyseur bloc mou. Cela a permis d'obtenir des masses molaires plus hautes, et des blocs durs plus long. Cela pourrait être dû au fait que le nombre de sites actifs a été réduit, réduisant statistiquement les probabilités de transfert de chaîne entre eux. Cette hypothèse peut cependant être nuancée au regard des résultats obtenus à l'entrée 63, puisque le ratio L-LA/ε-CL (300/700) favorise l'insertion d'une majorité d'unité caprolactoyle dans la chaîne.

Ainsi, une insertion plus importante de ε-CL au sein de la chaîne du copolymère multibloc ne compromait pas le taux de cristallinité des blocs durs. Ces résultats sont conformes aux résultats préliminaires.

Tableau 4.13 : Détermination du meilleur catalyseur pour le bloc dur

| Entrée <sup>a</sup> | Catalyseur bloc dur                | Catalyseur bloc mou  | Ratio Cat1/Cat2/L-LA/ε-CL | t (h) | Conv LA/ε-CL (%) <sup>b</sup> | M <sub>n calc</sub> (g/mol) <sup>c</sup> | M <sub>n</sub> (g/mol) <sup>d</sup> | Đ <sup>d</sup> |
|---------------------|------------------------------------|----------------------|---------------------------|-------|-------------------------------|--|-------------------------------------|----------------|
| 59                  | L <sub>6</sub> AlOBn               | /                    | 1/0/250/250               | 16    | 61 / 4                        | 23100                                    | 21200                               | 1,13           |
| 54                  |                                    | L <sub>3</sub> AlOBn | 1/5/500/500               | 2     | 80 / 62                       | 15500                                    | 10400                               | 1,17           |
| 55                  |                                    | L <sub>4</sub> AlOBn |                           | 16    | 79 / 48                       | 14000                                    | 12200                               | 1,08           |
| 60                  |                                    |                      | 1/4/500/500               | 16    | 66 / 38                       | 13800                                    | 11200                               | 1,06           |
| 61                  |                                    |                      | 1/3/500/500               | 16    | 81 / 43                       | 20700                                    | 15800                               | 1,08           |
| 62                  |                                    |                      | 1/2/500/500               | 20    | 94 / 46                       | 31300                                    | 27700                               | 1,12           |
| 63                  |                                    |                      | 1/2/300/700               | 16    | 97 / 53                       | 28100                                    | 22500                               | 1,16           |
| 64                  |                                    |                      | 1/1/300/700               | 16    | 79 / 22                       | 25900                                    | 21300                               | 1,07           |
| 65                  |                                    |                      | 1/4/700/700               | 16    | 47 / 28                       | 14000                                    | 8400                                | 1,07           |
| 66                  |                                    |                      | 1/4/1500/1500             | 24    | 50 / 33                       | 32900                                    | 23100                               | 1,11           |
| 67                  | Al(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> | /                    | 1/0/250/250               | 16    | 87 / 5                        | 10900                                    | 9100                                | 1,21           |
| 68                  |                                    | L <sub>3</sub> AlOBn | 1/5/500/500               | 2     | 65 / 47                       | 9200                                     | 7400                                | 1,09           |
| 69                  |                                    | L <sub>4</sub> AlOBn |                           | 6     | 60 / 22                       | 7000                                     | 6500                                | 1,08           |
| 70                  | [OY5]                              | /                    | 1/0/250/250               | 16    | 89 / 3                        | 12600                                    | 10900                               | 1,36           |
| 71                  |                                    | L <sub>4</sub> AlOBn | 1/5/500/500               | 16    | 92 / 69                       | 13200                                    | 13600                               | 1,27           |
| 72                  |                                    |                      | 1/3/500/500               | 18    | 87 / 51                       | 15300                                    | 15500                               | 1,23           |
| 73                  |                                    |                      | 1/2/500/500               | 16    | 91 / 56                       | 19500                                    | 18400                               | 1,27           |
| 74                  |                                    |                      | 1/1/500/500               | 16    | 81 / 21                       | 18600                                    | 17400                               | 1,22           |
| 75                  |                                    |                      | 1/2/300/700               | 16    | 99 / 76                       | 20700                                    | 19200                               | 1,29           |
| 76                  |                                    |                      | 1/1/300/700               | 16    | 86 / 40                       | 17300                                    | 16900                               | 1,28           |
| 77                  |                                    |                      | 1/2/600/400               | 16    | 92 / 46                       | 20100                                    | 18300                               | 1,23           |
| 78                  |                                    |                      | 1/2/400/600               | 16    | 94 / 63                       | 19500                                    | 20000                               | 1,20           |
| 79                  |                                    | L <sub>8</sub> AlOBn | 1/5/500/500               | 16    | 93 / 67                       | 13200                                    | 13700                               | 1,23           |

<sup>a</sup>Conditions expérimentales : 100 °C, toluène, 1 M. <sup>b</sup>Déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans le CDCl<sub>3</sub>. <sup>c</sup>Pour les entrées 68-69  $M_{n\text{ calc}} = ((500 \times 144 \times L\text{-LA conversion}) / 100 + (500 \times 114 \times \text{-CL conversion}) / 100) / 8$ ; pour les entrées 54 à 66  $M_{n\text{ calc}} = ((\text{ratio L-LA} \times 144 \times L\text{-LA conversion}) / 100 + (\text{ratio } \epsilon\text{-CL} \times 114 \times \epsilon\text{-CL conversion}) / 100) / (\text{ratio cat 1} + \text{ratio cat 2})$ ; Pour les entrées 71-79  $M_{n\text{ calc}} = ((\text{ratio L-LA} \times 144 \times L\text{-LA conversion}) / 100 + (\text{Ratio } \epsilon\text{-Cl} \times 114 \times \epsilon\text{-CL conversion}) / 100) / (2,6 + \text{ratio cat 2})$ . <sup>d</sup> Déterminé par Chromatographie d'exclusion stérique avec la correction suivante :  $Mn_{\text{ corrigés}} = Mn_{\text{ brut}} \times 0.56 \times \text{wt\%PCL} + Mn_{\text{ brut}} \times 0.58 \times \text{wt\%PLA}$ <sup>16</sup>.

Ensuite, afin d'étendre le champ d'application de la copolymérisation par navette à partir du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL,  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  a été évalué en tant que catalyseur du bloc dur, étant donné qu'il a effectué avec succès la réaction CSP avec le complexe d'aluminium supporté par l'amino(*bis*)phénolate portant le bras pendent cyclohexylamine dans nos travaux précédents (Tableau 4.1 et réf. 31). Le Tableau 4.13 présente les résultats obtenus avec un changement du catalyseur du bloc dur ainsi que des changements de ratio monomère/catalyseur. La Figure 4.18 montre les thermogrammes représentatifs de l'étude des propriétés thermiques de ces copolymères multiblocs. L'entrée 69 et l'expérience DOSY correspondante représentée Figure A.48 en annexe ainsi que le chromatogramme monomodale présenté Figure A.59 en annexe montrent que la combinaison  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{L}_4\text{AlOBN}$  est également efficace pour la CSP du L-LA/ $\epsilon$ -CL. La plus grande réactivité de  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  a permis de réduire le temps de réaction pour la préparation de ces copolymères. Cependant, les masses molaires obtenues (7400 g/mol et 6500 g/mol avec  $\text{L}_3\text{AlOBN}$  et  $\text{L}_4\text{AlOBN}$  respectivement) restaient inférieures à 8000 g/mol et les dispersités étroites inférieures à 1,1, quel que soit le tandem utilisé (entrées 68 et 69). Le rapport entre les masses molaires calculés et les masses molaires expérimentales indique que la CSP demeure bien contrôlée dans ces conditions. La masse molaire plus faible obtenue pour l'échantillon préparé avec  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  peut être attribué à la présence de trois groupes amorceurs isopropylate sur le centre aluminium contre un seul groupe benzoxyate pour le complexe  $\text{L}_6\text{AlOBN}$ . Augmenter le nombre d'alcoolates supportés par centre métallique d'aluminium réduit *de facto* la masse molaire, puisqu'ils jouent le rôle d'amorceur, voire d'agent de transfert dans les réactions de CSP.

Comparé aux expérimentations avec  $\text{L}_6\text{AlOBN}$  (Tableau 4.14, entrée 55),  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  conduit à une  $T_g$  du bloc mou plus élevée de 16 °C dans des conditions similaires (entrée 69) avec une masse molaire deux fois inférieure. Cependant, l'enthalpie mesurée (17,3 J/g) de même que la température de fusion (117 °C) étaient significativement plus élevées que celles du copolymère préparé à partir de  $\text{L}_6\text{AlOBN}$  (5,4 J/g et 74 °C respectivement). Donc malgré une  $T_g$  du bloc mou plus haute et une masse molaire plus faible, la cristallinité des blocs durs semble être plus importante avec ce catalyseur bloc dur. Les conversions observées avec  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  seul ont montré que ce catalyseur insère plus d' $\epsilon$ -CL dans le copolymère que  $\text{L}_6\text{AlOBN}$  (87/5 L-LA/ $\epsilon$ -CL vs. 61/4 respectivement – entrées 67 vs. 59). Cette différence de sélectivité pourrait en partie expliquer la différence entre les  $T_g$  des blocs mous.

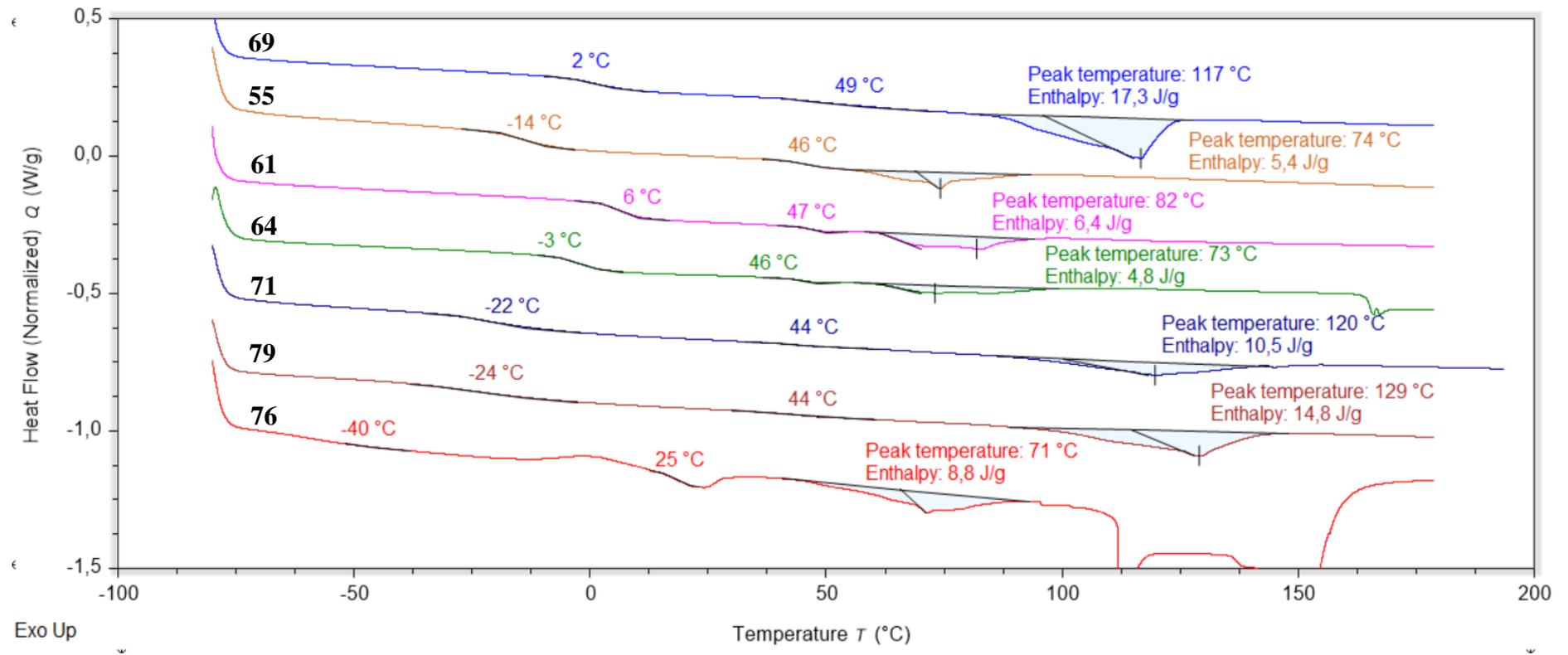


Figure 4.18: Thermogrammes des copolymères multiblocs

Nous avons finalement évalué si les complexes amino(*bis*)phénolate d'aluminium pouvaient être associés à d'autres centres métalliques pour la CSP. Pour répondre à cet objectif, l'alcoolate d'yttrium ( $\text{OY}_5(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_{13}$ ) a été sélectionné en raison de son efficacité établie en tant que catalyseur pour la POC d'esters cycliques avec une sélectivité élevée envers le L-LA au cours de la copolymérisation statistique L-LA/ $\epsilon$ -CL.<sup>22,23</sup> Des expériences représentatives sont présentées dans le Tableau 4.13 et Tableau 4.14 en tandem avec  $\text{L}_4\text{AlOBN}$  et  $\text{L}_8\text{AlOBN}$  comme catalyseur des blocs mous. Ces deux tandems ont démontré un transfert efficace entre les centres métalliques d'yttrium et celui des complexes amino(*bis*)phénolate d'aluminium, comme montré en DOSY (Figure A.49 et A.50 en annexe). De même, les chromatogrammes obtenus avec les analyses CES des copolymères synthétisés avec ces deux tandems, présentés Figure A.59 et Figure A.60 en annexes, sont monomodaux, ce qui démontre un transfert efficace. En comparant l'entrée 55 à l'entrée 71, il est possible de noter que les conversions, à la fois du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL sont significativement plus élevées en utilisant le précurseur d'yttrium comme catalyseur du bloc dur plutôt que  $\text{L}_6\text{AlOBN}$ . A la différence des observations avec  $\text{L}_6\text{AlOBN}$  comme catalyseur de bloc dur, la conversion en présence de  $\text{L}_8\text{AlOBN}$  s'est avérée relativement similaire à celle avec  $\text{L}_4\text{AlOBN}$  (entrée 79 vs. 71). De même, il peut être noté que la dispersité avec l'yttrium est légèrement supérieure ( $D$  supérieures à 1,2) à celles obtenues avec les deux autres catalyseurs de bloc dur ( $D$  environ 1,1), mais le contrôle de la masse molaire est également supérieur puisque les écarts entre les masses molaires calculées et les masses molaires expérimentales sont moindres. Les masses molaires étaient comprises entre 13600 g/mol et 20000 g/mol, et les dispersités entre 1,29 et 1,20. Donc le catalyseur basé sur l'yttrium assure un meilleur contrôle au cours de la CSP en termes de masses molaires visées. De plus, les échantillons préparés à partir d'un milieu réactionnel présentant un excès de  $\epsilon$ -CL (entrées 76 vs. 74), n'ont pas montré de différence en termes de contrôle des masses molaires ainsi que des dispersités. De même, les conversions obtenues étaient très similaires entre ces deux entrées, permettant de confirmer que la sélectivité des co-monomères demeure également similaire.

De plus, les températures de transition vitreuse les plus basses ont été obtenues pour les copolymères synthétisés avec le catalyseur à base d'yttrium combiné à  $\text{L}_4\text{AlOBN}$  ou  $\text{L}_8\text{AlOBN}$ , autour de  $-22$  à  $-24^\circ\text{C}$  à partir d'un mélange équimolaire des co-monomères (entrées 71 et 79 respectivement). De même, le catalyseur oxyde alcoolate d'yttrium a permis d'obtenir des  $T_m$  plus élevées (jusqu'à  $147^\circ\text{C}$  (entrée 77) de pair avec une enthalpie notablement plus haute ( $20,7\text{ J/g}$ ) que celles des matériaux produits avec  $\text{L}_6\text{AlOBN}$ , probablement attribuable à ses plus

hautes activité et sélectivité envers le L-LA, formant ainsi des blocs durs plus longs, composé majoritairement de lactydyles et donc, plus cristallins. En effet, l'analyse des conversions obtenues à partir du catalyseur d'yttrium a montré une très bonne sélectivité pour le L-LA comparé à  $L_6AlOBn$ , (89/3 L-LA/ $\epsilon$ -CL vs. 61/4 respectivement – entrées 70 vs. 59) (Tableau 4.13).

L'effet de l'augmentation du ratio de l' $\epsilon$ -CL dans le milieu réactionnel est encore plus important avec le catalyseur d'yttrium, puisque dans les mêmes conditions que celles employées avec  $L_6AlOBn$ , la  $T_g$  du bloc mou est d'environ  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  (entrée 76). Il est possible de noter, cependant, que si avec les catalyseurs basés sur l'aluminium, la  $T_m$  des échantillons ne semble pas être affectée par des changements de ratio, celle-ci est fortement impactée avec le complexe d'yttrium, puisque nous pouvons observer une  $T_m$  à  $71\text{ }^\circ\text{C}$  pour l'entrée 76 et l'enthalpie la plus faible de la série d'échantillons préparé avec ce catalyseur (8,8 J/g).

Enfin, la comparaison des entrées 61 et 72 permet d'identifier l'influence du catalyseur du bloc dur sur la  $T_g$  du bloc mou. En effet, alors que le catalyseur du bloc mou est le même ( $L_4AlOBn$ ) pour ces deux entrées et que les conditions de réaction, les conversions et les masses molaire (environ 15000 g/mol) et les ratio L-LA/ $\epsilon$ -CL isolés sont similaires (environ L-LA /  $\epsilon$ -CL : 60 / 40) entre ces deux échantillons, leur  $T_g$  mesurées montre un écart de  $19\text{ }^\circ\text{C}$  ( $6\text{ }^\circ\text{C}$  vs.  $-13\text{ }^\circ\text{C}$  pour les échantillons préparés avec  $L_6AlOBn$  et le complexe d'yttrium respectivement). Ainsi, seul le catalyseur du bloc dur influence ici la  $T_g$  du bloc mou, en conservant une  $T_g$  du bloc dur relativement similaire ( $47\text{ }^\circ\text{C}$  vs.  $49\text{ }^\circ\text{C}$  pour les entrées 61 et 72 respectivement). Il est toutefois également possible de noter une différence d'environ  $40\text{ }^\circ\text{C}$  entre leur deux  $T_m$  ( $82\text{ }^\circ\text{C}$  vs.  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) et une enthalpie significativement plus haute (14,2 J/g) pour l'échantillon préparé à partir de l'yttrium comparé à celle obtenu pour l'entrée 61 (6,4 J/g). De même, la comparaison des entrées 62 et 74 montrent que malgré un ratio plus faible d' $\epsilon$ -CL dans le copolymère isolé (L-LA /  $\epsilon$ -CL : 72 / 28) de l'échantillon préparé à partir du catalyseur basé sur l'yttrium contre L-LA /  $\epsilon$ -CL : 65 / 35 pour l'entrée 62 préparé avec  $L_6AlOBn$ , la  $T_g$  du bloc mou est  $6\text{ }^\circ\text{C}$  inférieur pour l'échantillon préparé avec le catalyseur d'yttrium ( $-7\text{ }^\circ\text{C}$  vs.  $-1\text{ }^\circ\text{C}$ ). Il est cependant difficile de conclure sur l'interprétation de ces résultats sans la mesure précise de la longueur des blocs. En effet, plusieurs paramètres peuvent influencer le comportement thermique de ces matériaux tel que la compatibilité entre les blocs, ou leurs longueurs respectives.

Tableau 4.14 : Propriétés thermiques des copolymères produit par CSP

| Entrée <sup>a</sup> | Catalyseur bloc dur                | Catalyseur bloc mou  | Ratio Cat1/Cat2/L-LA/ $\epsilon$ -CL | t (h)       | L-LA/ $\epsilon$ -CL isolé (mol%) <sup>b</sup> | Mn calc (g/mol) <sup>c</sup> | Mn exp (g/mol) <sup>d</sup> | $\bar{D}$ <sup>d</sup> | $T_{gl}$ (°C) <sup>e</sup> | $T_{g2}$ (°C) <sup>e</sup> | $T_m$ (°C) <sup>e</sup> | $\Delta H$ (J/g) <sup>e</sup> |      |
|---------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|-------------|--|------------------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------|------|
| 54                  | L <sub>6</sub> AlOBn               | L <sub>3</sub> AlOBn | 1/5/500/500                          | 2           | 58 / 42  | 15500                        | 10400                       | 1,17                   | -7                         | 50                         | 111                     | 1,1                           |      |
| 55                  |                                    | L <sub>4</sub> AlOBn |                                      | 16          | 64 / 36  | 14000                        | 12200                       | 1,08                   | -14                        | 46                         | 74                      | 5,4                           |      |
| 61                  |                                    |                      | 1/3/500/500                          | 16          | 65 / 35  | 20700                        | 15800                       | 1,08                   | 6                          | 47                         | 82                      | 6,4                           |      |
| 62                  |                                    |                      | 1/2/500/500                          | 20          | 65 / 35  | 31300                        | 27700                       | 1,12                   | -1                         | 47                         | 109                     | 7,3                           |      |
| 63                  |                                    |                      | 1/1/300/700                          | 16          | 58 / 42  | 25900                        | 21300                       | 1,07                   | -3                         | 46                         | 73                      | 4,8                           |      |
| 65                  |                                    |                      | 1/4/700/700                          | 16          | 61 / 39  | 14000                        | 8400                        | 1,07                   | 5                          | 58                         | 123                     | 0,3                           |      |
| 66                  |                                    |                      | 1/4/1500/1500                        | 24          | 61 / 39  | 32900                        | 23100                       | 1,11                   | -6                         | 46                         | 67                      | 0,6                           |      |
| 80                  |                                    | L <sub>7</sub> AlOBn | 1/5/558/558                          | 16          | 62 / 38  | 14500                        | 8700                        | 1,11                   | -4                         | 47                         | 62                      | 1,3                           |      |
| 69                  | Al(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> | L <sub>4</sub> AlOBn | 1/5/500/500                          | 6           | 72 / 28  | 7000                         | 6500                        | 1,08                   | 2                          | 49                         | 117                     | 17,3                          |      |
| 71                  | [OY5]                              |                      | 1/5/500/500                          | 16          | 55 / 45  | 13200                        | 13600                       | 1,27                   | -22                        | 44                         | 120                     | 10,5                          |      |
| 72                  |                                    |                      | 1/3/500/500                          | 18          | 61 / 39  | 15300                        | 15500                       | 1,23                   | -13                        | 49                         | 120                     | 14,2                          |      |
| 73                  |                                    |                      | 1/2/500/500                          | 16          | 62 / 38  | 19500                        | 18400                       | 1,27                   | -19                        | 45                         | 128                     | 14,3                          |      |
| 74                  |                                    |                      | 1/1/500/500                          | 16          | 72 / 28  | 18600                        | 17400                       | 1,22                   | -7                         | 51                         | 142                     | 20,5                          |      |
| 75                  |                                    |                      | 1/2/300/700                          | 16          | 39 / 61  | 20700                        | 19200                       | 1,29                   | -30                        | 25                         | 100                     | 16,4                          |      |
| 76                  |                                    |                      | 1/1/300/700                          | 16          | 48 / 52  | 17300                        | 16900                       | 1,28                   | -40                        | 25                         | 71                      | 8,8                           |      |
| 77                  |                                    |                      | 1/2/600/400                          | 16          | 71 / 29  | 20100                        | 18300                       | 1,23                   | 2                          | 47                         | 147                     | 20,7                          |      |
| 78                  |                                    |                      | 1/2/400/600                          | 16          | 50 / 50  | 19500                        | 20000                       | 1,20                   | -36                        | 64                         | 124                     | 11,7                          |      |
| 79                  |                                    |                      | L <sub>8</sub> AlOBn                 | 1/5/500/500 | 16   | 57 / 43                      | 13200                       | 13700                  | 1,23                       | -24                        | 44                      | 129                           | 14,8 |

<sup>a</sup>Conditions expérimentales : 100 °C, toluène, 1 M. <sup>b</sup>Déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans le CDCl<sub>3</sub>. <sup>c</sup>Pour l'entrée 69  $M_n \text{ calc} = ((500 \times 144 \times L\text{-LA conversion}) / 100 + (500 \times 114 \times \epsilon\text{-CL conversion}) / 100) / 8$ ; pour les entrées 54 à 66 et 80  $M_n \text{ calc} = ((\text{ratio L-LA} \times 144 \times L\text{-LA conversion}) / 100 + (\text{ratio } \epsilon\text{-CL} \times 114 \times \epsilon\text{-CL conversion}) / 100) / (\text{ratio Cat 1} + \text{ratio Cat 2})$ ; Pour les entrées 71-79  $M_n \text{ calc} = ((\text{ratio L-LA} \times 144 \times L\text{-LA conversion}) / 100 + (\text{Ratio } \epsilon\text{-Cl} \times 114 \times \epsilon\text{-CL conversion}) / 100) / (2,6 + \text{ratio Cat 2})$ . <sup>d</sup>Déterminé par Chromatographie d'exclusion stérique avec la correction suivante :  $M_n \text{ corrigés} = M_n \text{ brut} \times 0,56 \times \text{wt}\% \text{PCL} + M_n \text{ brut} \times 0,58 \times \text{wt}\% \text{PLA}$ <sup>16</sup>. <sup>e</sup>Déterminé par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Par rapport au matériau produit dans l'étude qui a précédé ce travail de thèse, à la fois les catalyseurs des blocs durs ont été modifiés pour permettre une insertion plus faible d' $\epsilon$ -CL dans les blocs durs, et différents catalyseurs des blocs mous ont été étudiés afin d'insérer davantage d' $\epsilon$ -CL dans les blocs mous pour diminuer la  $T_g$  du bloc mou. De plus, différents ratios monomère/catalyseur ont été étudiés afin d'atteindre des masses molaires plus élevées accompagnant des  $T_g$  des blocs mous les plus basses possibles.

Ainsi, une microstructure personnalisée peut être facilement obtenue en ajustant les conditions expérimentales pendant la polymérisation, telles que les ratios des catalyseurs, la composition du milieu réactionnel en monomères, la concentration et le temps de réaction, de même que les catalyseurs des blocs durs et mous. Cette approche permet l'ajustement des propriétés thermiques du copolymère multibloc. Cet ajustement peut également être réalisé en changeant les deux types de catalyseurs, avec une variation de la  $T_g$  du bloc mou d'environ 25°C à partir d'un mélange équimolaire similaire, et entre -40 °C et 6 °C en changeant le ratio entre les monomères ainsi que les conditions expérimentales. Comparé à l'étude qui a précédé ce projet de thèse, dans laquelle notre groupe a utilisé le tandem  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{L}_3\text{AlOBN}$  (préparé *in-situ*), ils ont reporté un intervalle de  $T_g$  du bloc mou compris entre -8 °C et 16 °C, un intervalle pour la seconde  $T_g$  entre 42 °C et 56 °C ainsi qu'une enthalpie entre 1,3 et 30,1 J/g. L'échantillon préparé dans cette thèse avec le même catalyseur du bloc dur possède des propriétés thermiques qui s'inscrivent dans ces intervalles. Les échantillons préparés à partir du catalyseur  $\text{L}_6\text{AlOBN}$  présentent qu'en à eux des  $T_g$  comprises entre -14 °C et 6 °C pour les blocs mous et entre 46 °C et 58 °C pour les blocs durs. Cependant les enthalpies obtenues avec ce catalyseur sont les plus faibles de cette série (0,3 à 7,3 J/g). Enfin, les meilleurs résultats thermiques ont été obtenus à partir des tandems comprenant le catalyseur d'yttrium avec des  $T_g$  comprises entre -40 °C et 2 °C pour la première et entre 25 °C et 64 °C pour la seconde. Il peut être intéressant également de noter que les  $T_g$  du bloc dur les plus hautes et les plus basses ont toutes deux été obtenues avec les  $T_g$  du bloc mou les plus basses (-40 °C et -36 °C respectivement). L'intervalle mesuré des enthalpies des copolymères a également été le plus haut de cette série (8,8-20,7 J/g). Ainsi, il est possible d'obtenir une grande variété de comportements thermiques et mécaniques à base de PLLA et de PCL.

## VI. Conclusion :

Neuf nouveaux systèmes catalytiques pour la copolymérisation par navette L-LA/ $\epsilon$ -CL ont été décrits. Ils sont basés sur cinq complexes amino(*bis*)phénolates différents portant un bras donneur pendant sous la forme d'une alkylamine tertiaire ( $L_4AlOBn$  et  $L_7AlOBn$ ), d'une dibenzylamine tertiaire ( $L_5AlOBn$ ), d'une pyridine ( $L_6AlOBn$ ) et d'une morpholine ( $L_8AlOBn$ ), et deux complexes portant un groupement cyclohexylamine pendant ( $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$ ), ainsi que  $Al(O^iPr)_3$  et  $OY_5(OCH(CH_3)_2)_{13}$ . Les amino(*bis*)phénolates d'aluminium ont d'abord été étudiés pour la polymérisation de L-LA et de l' $\epsilon$ -CL. La polymérisation de cette dernière s'est avérée beaucoup plus rapide que celle du premier, et dépendait moins de la nature du bras donneur pendant. Le complexe  $L_6AlOBn$  a conduit à l'activité la plus élevée en ce qui concerne la polymérisation du L-LA. Des dispersités faibles ont été obtenues dans la plupart des cas, autour de 1,1.

Des copolymérisations statistiques de L-LA et d' $\epsilon$ -CL ont été réalisées avec succès en présence de tous les complexes avec des dispersités inférieures à 1,2. Le complexe  $L_6AlOBn$  a montré une forte sélectivité envers le lactide, tandis que les complexes  $L_4AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$ ,  $L_7AlOBn$  et  $L_8AlOBn$  ont conduit à des conversions d' $\epsilon$ -CL supérieures à celles du L-LA et les complexes  $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$  ont conduit à des conversions de L-LA supérieures à celles de l' $\epsilon$ -CL. Ces différences de sélectivité nous ont incités à évaluer la copolymérisation par navette de L-LA et d' $\epsilon$ -CL en utilisant les complexes  $L_1AlOBn$ ,  $L_3AlOBn$ ,  $L_4AlOBn$ ,  $L_5AlOBn$ ,  $L_7AlOBn$  et  $L_8AlOBn$  en combinaison avec plusieurs catalyseurs des blocs durs, dont les complexes  $L_6AlOBn$ ,  $Al(O^iPr)_3$  et  $OY_5(OCH(CH_3)_2)_{13}$ . Leur grande sélectivité pour le lactide était connue dans la littérature. Tous les systèmes se sont révélés capables de réaliser la copolymérisation par navette de chaîne.

En outre, nous rapportons pour la première fois la copolymérisation L-LA/ $\epsilon$ -CL avec deux métaux différents, à savoir Al et Y. Cela permet d'ajuster les propriétés thermiques des copolymères multiblocs, comme le montre la variation de la  $T_g$  du bloc mou de plus de 20 °C en changeant le système catalytique sans modifier le ratio monomère/catalyseur de la réaction. De même, un changement de ratio entre les co-monomères permet d'ajuster les propriétés thermiques du matériau produit de 30 °C environ. Enfin, il a été démontré que la  $T_g$  du bloc mou dépendait à la fois du catalyseur du bloc mou et du catalyseur du bloc dur.

**VII. Bibliographie :**

- (1) Otera, J. Transesterification. *Chem. Rev.* **1993**, 93 (4), 1449–1470.
- (2) Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N. Poly(Lactones). 9. Polymerization Mechanism of Metal Alkoxide Initiated Polymerizations of Lactide and Various Lactones. *Macromolecules* **1988**, 21 (2), 286–293. <https://doi.org/10.1021/ma00180a002>.
- (3) Chen, H.-Y.; Lee, Y.-H.; Chiang, M. Y.; Lu, W.-Y.; Tseng, H.-C.; Tsai, H.-Y.; Chen, Y.-H.; Lai, Y.-C.; Chen, H.-Y. Coordinating Effect in Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Using Aluminum Complexes Bearing Bisphenolate as Catalysts. *RSC Adv.* **2015**, 5 (100), 82018–82026. <https://doi.org/10.1039/C5RA10753A>.
- (4) Kasperczyk, J.; Bero, M. Coordination Polymerization of Lactides, 4. The Role of Transesterification in the Copolymerization of L, L -lactide and E-caprolactone. *Makromol. Chem.* **1993**, 194 (3), 913–925. <https://doi.org/10.1002/macp.1993.021940315>.
- (5) Kricheldorf, H. R.; Kreiser, I. Poly(lactones). 13. Transesterification of Poly(L -Lactide) with Poly(Glycoude), Poly( $\beta$ -Propio-Lactone), and Poly[ $\epsilon$  -Caprolactone]. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1987**, 24 (11), 1345–1356. <https://doi.org/10.1080/00222338708076950>.
- (6) Lipik, V. T.; Widjaja, L. K.; Liow, S. S.; Abadie, M. J. M.; Venkatraman, S. S. Effects of Transesterification and Degradation on Properties and Structure of Polycaprolactone–Polylactide Copolymers. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95 (12), 2596–2602. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.027>.
- (7) Peng, K.-F.; Chen, C.-T. Synthesis and Catalytic Application of Aluminium Anilido-Pyrazolate Complexes. *Dalton Trans.* **2009**, No. 44, 9800. <https://doi.org/10.1039/b905394h>.
- (8) Hsueh, M.-L.; Huang, B.-H.; Lin, C.-C. Reactions of 2,2'-(2-Methoxybenzylidene)Bis(4-Methyl-6-Tert-Butylphenol) with Trimethylaluminum: Novel Efficient Catalysts for “Living” and “Immortal” Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone. *Macromolecules* **2002**, 35 (15), 5763–5768. <https://doi.org/10.1021/ma020574j>.
- (9) Spassky, N.; Wisniewski, M.; Pluta, C.; Le Borgne, A. Highly Stereoelective Polymerization of Rac-(D,L)-lactide with a Chiral Schiff’s Base/Aluminium Alkoxide Initiator. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197 (9), 2627–2637. <https://doi.org/10.1002/macp.1996.021970902>.

- (10) Dakshinamoorthy, D.; Peruch, F. Block and Random Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, L-, and Rac-Lactide Using Titanium Complex Derived from Aminodiol Ligand. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50* (11), 2161–2171. <https://doi.org/10.1002/pola.25983>.
- (11) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. Polymerization of L-Lactide Initiated by Aluminum Isopropoxide Trimer or Tetramer. *Macromolecules* **1998**, *31* (7), 2114–2122. <https://doi.org/10.1021/ma971737k>.
- (12) Phomphrai, K.; Chumsaeng, P.; Sangtrirutnugul, P.; Kongsaree, P.; Pohmakotr, M. Reverse Orders of Reactivities in the Polymerization of Cyclic Esters Using  $N_2O_2$  Aluminium Alkoxide Complexes. *Dalton Trans* **2010**, *39* (7), 1865–1871. <https://doi.org/10.1039/B919340E>.
- (13) Cross, E. D.; Tennekone, G. K.; Decken, A.; Shaver, M. P. Aluminum Amine-(*Bis*)Phenolate Complexes for Ring-Opening Polymerization of *Rac*-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone. *Green Mater.* **2013**, *1* (2), 79–86. <https://doi.org/10.1680/gmat.12.00006>.
- (14) Chumsaeng, P.; Haesuwannakij, S.; Virachotikul, A.; Phomphrai, K. Random Copolymerization of L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone by Aluminum Alkoxide Complexes Supported by  $N_2O_2$  Bis(Phenolate)-amine Ligands. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2019**, *57* (15), 1635–1644. <https://doi.org/10.1002/pola.29425>.
- (15) *Ionic Polymerizations and Related Processes*; Puskas, J. E., Michel, A., Barghi, S., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4627-2>.
- (16) Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides Initiated by Lanthanum Isopropoxide. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203* (5/6), 889–899.
- (17) Meimoun, J.; Sutapin, C.; Stoclet, G.; Favrelle, A.; Roussel, P.; Bria, M.; Chirachanchai, S.; Bonnet, F.; Zinck, P. Lactide Lactone Chain Shuttling Copolymerization Mediated by an Aminobisphenolate Supported Aluminum Complex and  $Al(OiPr)_3$ : Access to New Polylactide Based Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (50), 21206–21210. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c09744>.
- (18) Wongnongwa, Y.; Haesuwannakij, S.; Udomsasporn, K.; Chumsaeng, P.; Watcharapasorn, A.; Phomphrai, K.; Jungsuttiwong, S. A Mechanistic Study on Homo- and Copolymerization of L-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone Catalyzed by an Aluminum Complex

Bearing a Bis(Phenoxy)Amine Ligand: A DFT Study. *Polymer* **2023**, *281*, 126065. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126065>.

(19) Dakshinamoorthy, D.; Peruch, F. Block and Random Copolymerization of E-caprolactone, *L* -, and *Rac* -lactide Using Titanium Complex Derived from Aminodiol Ligand. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50* (11), 2161–2171. <https://doi.org/10.1002/pola.25983>.

(20) *NMR Spectroscopy of Polymers*; Ibbett, R. N., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1993. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2150-7>.

(21) Petisco, S.; Larrañaga, A.; Sarasua, J.-R. Effects of Thermo-Mechanical Treatments on Mechanical Properties of Lactide Derived (Co)Polymers. *Soc. Plast. Eng.-EUROTECH* **2013**, 477–482.

(22) Simic, V.; Pensec, S.; Spassky, N. Synthesis and Characterization of Some Block Copolymers of Lactides with Cyclic Monomers Using Yttrium Alkoxide as Initiator. *Macromol. Symp* **2000**, *153*, 109–121.

(23) Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. Well Defined Block Copolymers of E-caprolactone and L -lactide Using  $Y_5(\mu-O)(O^i Pr)_{13}$  as an Initiator. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196* (4), 1153–1161. <https://doi.org/10.1002/macp.1995.021960415>.

**VIII. Partie expérimentale**

## 1. Produits chimiques

L'alcoolate oxyde d'yttrium  $\text{OY}_5(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_{13}$  et l'alcool benzylique ont été achetés chez Sigma Aldrich. L'alcoolate d'aluminium triisopropyle a été acheté chez Acros organic chemicals. L'acide chlorhydrique (HCl) et le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ont été achetés chez VWR. Le méthanol (MeOH) a été acheté chez Fisher Scientific. Le toluène a été acheté chez Sigma Aldrich, purifié à travers une colonne d'alumine (Mbraun SPS). Toutes les opérations ont été réalisées sous atmosphère sèche d'argon en utilisant une boîte à gants (Jacomex) ou les techniques de Schlenk. L' $\epsilon$ -caprolactone a été achetée chez Sigma Aldrich, séchée sur hydrure de calcium, distillée sous atmosphère d'argon et stockée sur tamis moléculaires de 3Å sous argon. Le L-lactide (L-LA) a été acheté chez Corbion et utilisé tel quel après ouverture dans une boîte à gants.

## 2. Caractérisation :

Les données RMN ont été enregistrées sur un spectromètre Bruker Avance III (300 MHz pour  $^1\text{H}$  et 75 MHz pour  $^{13}\text{C}$ ) en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme étalon interne et le  $\text{CDCl}_3$  comme solvant. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en parties par million (ppm). Les spectres DOSY ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance NEO 400 (9,4 Tesla, 400 MHz) réglé à 298 K dans du toluène- $d_8$ . Les expériences DOSY ont été réalisées en utilisant une sonde TBI à 298 K. Le programme de pulse DOSY 1D utilisé était le ledbpgp2s1d pour calibrer la force du gradient en valeur absolue  $G = 5,35 \text{ G/mm}$  avec  $\text{NS} = 1$ ,  $D1 = 10 \text{ s}$ ,  $\text{TD} = 16\text{K}$  points,  $\text{sw} = 12 \text{ ppm}$  et  $\text{O1P} = 5 \text{ ppm}$ . Les gradients SMSQ10.100 ont été utilisés avec un GPZ6 de 2 à 95 %, GPZ7 = -17,13 % et GPZ8 = -13,17 %, et un mélange de 80 % de toluène et 20 % de toluène- $d_8$ . À la fin, le signal doit être compris entre 5 % et 10 % du signal résiduel. La valeur  $G$  a été ajustée à  $4,95 \text{ G/mm}$  pour un coefficient de diffusion autonome  $D$  de  $2,27 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pour le toluène. Nous avons utilisé le programme de pulse DOSY 2D ledbpgp2s.

Nous avons utilisé 50 mg de polymère pour 0,6 mL de toluène deutéré. Valeurs des paramètres : p11 : - niveau de puissance pour le pulse à 90 degrés : 10,773 W ; p1 : pulse à 90 degrés à haute puissance 10  $\mu\text{s}$  ; p19 : pulse de gradient 2 (pulse de désactivation du gradient) = 600  $\mu\text{s}$  ; p30 : pulse de gradient (petit DELTA \* 0,5) = 2000-2500  $\mu\text{s}$  ; d1 : délai de relaxation ; 1-5 \*  $T1 = 8 \text{ s}$  ; d20 : temps de diffusion (grand DELTA) = 0,1000-0,1400 s ; NS : 2-16 scans ; td1 : nombre d'expériences = 16-128 ; td2 taille de fid = 4096-32768 points.

La conversion des unités de L-LA et d' $\epsilon$ -CL a été déterminée par RMN  $^1\text{H}$  par intégration des pics de monomères non réagis à 4,9 ppm et 4,2 ppm respectivement et de polymères formés à 5,2 et 4,1 ppm respectivement en utilisant le milieu brut de la réaction comme suit :

$$\text{Conversion L-LA (\%)} = I_a / (I_a + I_b) \times 100$$

$$\text{Conversion } \epsilon\text{-CL (\%)} = I_c / (I_c + I_d) \times 100$$

La composition chimique des copolymères isolés a également été évaluée par RMN  $^1\text{H}$ , en utilisant l'intégration des unités L-LA proton méthine (5,1 ppm) et  $\epsilon$ -CL unités proton méthylène (4,1 ppm). Un spectre typique de RMN  $^1\text{H}$  du brut d'une copolymérisation statistique est fourni dans le manuscrit Figure 4.8.

La masse molaire calculée des polymères a également été déterminée à partir des conversions comme suit avec les groupements alcoolates représentés par OR :

$$\text{Homopolymère PLA : } M_n \text{ calc} = \text{conversion L-LA} \times 144 \times \text{ratio L-LA / OR}$$

$$\text{Homopolymère PCL : } M_n \text{ calc} = \text{conversion CL} \times 114 \times \text{ratio CL / OR}$$

$$\text{Copolymère : } M_n \text{ calc} = ((\text{conversion L-LA} \times 144 \times \text{ratio L-LA / OR}) + (\text{conversion CL} \times 114 \times \text{ratio CL / OR}))$$

$$\text{Copolymère par navette : } M_n \text{ calc} = (\text{conversion L-LA} \times 144 \times \text{ratio L-LA}) + (\text{conversion } \epsilon\text{-CL} \times 114 \times \text{ratio } \epsilon\text{-CL}) / (\text{équivalent OR catalyseur bloc mou} + \text{équivalent OR catalyseur bloc dur})$$

Avec nombre d'équivalent OR bloc dur = 2,6 avec  $\text{OY}_5(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_{13}$ , 3 avec  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  et 1 avec  $\text{L}_6\text{AlOBn}$ .

Les analyses de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) ont été réalisées sur un instrument DSC 25 de TA Instrument calibré selon les procédures standards en utilisant un échantillon d'indium de haute pureté. Pour les analyses, les échantillons (5 mg) ont été placés dans des capsules en aluminium, chauffés de  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  à  $190\text{ }^\circ\text{C}$  à un rythme de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sous une atmosphère d'azote.

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) a été réalisée dans du THF comme éluant à  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (1 mL/min) en utilisant une pompe HPLC Waters SIS, un réfractomètre Waters 410 et une colonne Waters Styragel (HR2, HR3, HR4, HR5E) étalonnée avec des étalons de polystyrène. La masse molaire moyenne en nombre est corrigée par les formules suivantes, qui

combinent les facteurs de correction de 0,58 pour le poly(L-lactide) et de 0,56 pour le poly( $\epsilon$ -caprolactone) :  $M_n \text{ corrigé} = M_n \text{ brut} \times 0,56 \times \text{wt\% PCL} + M_n \text{ brut} \times 0,58 \times \text{wt\% PLA}$ .<sup>11,15,16</sup>

Les expériences de spectrométrie de masse assistée par matrice à des ions positifs (MALDI-MS) ont été réalisées en utilisant un spectromètre de masse Waters QToF Premier équipé d'un laser Nd fonctionnant à 355 nm (troisième harmonique) avec une puissance maximale de 65  $\mu\text{J}$ , délivrée à l'échantillon en impulsions de 2,2 ns à un taux de répétition de 50 Hz. L'analyse de la masse en temps de vol a été effectuée en mode reflectron avec une résolution d'environ 10k ( $m/z$  569). Tous les échantillons ont été analysés en utilisant le trans-2-[3-(4-tert-butylphényl)-2-méthylprop-2-énylidène]malononitrile (DCTB) comme matrice. Les échantillons de polymère ont été dissous dans du THF pour obtenir une solution de 1 mg/mL. De plus, 40  $\mu\text{L}$  d'une solution de NaI à 2 mg/mL dans l'acétonitrile ont été ajoutés à la solution de polymère. Les solutions de matrice et d'échantillon ont été appliquées selon la méthode des gouttes sèches.

### 3. Polymérisation.

#### Polymérisation du L-lactide :

Sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants, le catalyseur (14  $\mu\text{mol}$ ), le L-lactide et le toluène (1-2 M) ont été ajoutés dans cet ordre dans un Schlenk à valve Young, séché au four et muni d'un barreau magnétique. Une fois fermé, le Schlenk a été chauffé à 100 °C en dehors de la boîte à gants avec agitation pendant le temps désiré, après quoi la réaction a été stoppée par l'ajout de quelques gouttes de méthanol acidifié. Le mélange résultant a été précipité dans du méthanol froid (100 mL). Le précipité blanc a été filtré et séché sous vide pendant 48 heures.

#### Polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone :

Sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants, le catalyseur (14  $\mu\text{mol}$ ), l' $\epsilon$ -caprolactone (500 équivalents, 399 mg ou 1000 équivalents, 798 mg) et le toluène (0,5-1 M) ont été ajoutés dans cet ordre dans un Schlenk à valve Young, séché au four et muni d'un barreau magnétique. Une fois fermé, le Schlenk a été chauffé à 50 °C ou 30 °C en dehors de la boîte à gants avec agitation pendant le temps désiré, après quoi la réaction a été stoppée par l'ajout de quelques gouttes de méthanol acidifié, puis précipité dans du méthanol froid (200 mL). Le précipité blanc résultant a été filtré et séché sous vide pendant 48 heures.

**Copolymérisation du L-LA et de l'ε-CL :**

Sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants, le catalyseur (14 μmol), le L-lactide, l'ε-caprolactone et le toluène (1-5 M) ont été ajoutés dans cet ordre dans un Schlenk à valve Young, séché au four et muni d'un barreau magnétique. Une fois fermé, le Schlenk a été chauffé à 100 °C en dehors de la boîte à gants avec agitation pendant le temps désiré, après quoi la réaction a été stoppée par l'ajout de quelques gouttes de méthanol acidifié, puis précipitée dans du méthanol froid (100 mL). Le précipité blanc résultant a été filtré et séché sous vide pendant 48 heures.

**Copolymérisation par navette du L-LA et de l'ε-CL :**

Sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants, le catalyseur du bloc mou, le L-lactide, l'ε-caprolactone, le toluène, puis le catalyseur du bloc dur (7 μmol) dans du toluène ont été ajoutés dans cet ordre dans un Schlenk à valve Young, séché au four et muni d'un barreau magnétique. Une fois fermé, le Schlenk a été chauffé à 100 °C en dehors de la boîte à gants avec agitation pendant le temps désiré, après quoi la réaction a été stoppée par l'ajout de quelques gouttes de méthanol acidifié, puis précipitée dans du méthanol froid (150 mL). Le précipité blanc résultant a été filtré et séché sous vide pendant 48 heures.

## **Conclusion générale et perspectives**



L'objectif de ces travaux était de synthétiser des copolymères multiblocs, dans le but principal de renforcer et d'ajuster les propriétés du polylactide, biopolymère prometteur mais qui reste cassant. A cette fin, les copolymères multiblocs ont été synthétisés par copolymérisation par navette (Chain Shuttling coPolymerization, CSP en anglais), qui fait intervenir deux catalyseurs travaillant en tandem via un agent de transfert. Afin de renforcer le polylactide, l' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) est un monomère de choix, du fait que la poly( $\epsilon$ -caprolactone) possède un très grand allongement à la rupture. Aussi, il était nécessaire dans un premier temps, de préparer des complexes capables de copolymériser le lactide et l' $\epsilon$ -caprolactone en insérant davantage d' $\epsilon$ -CL, et dans un second temps de les combiner avec des catalyseurs très sélectifs vis-à-vis du L-lactide (L-LA). Ainsi, prenant avantage de la copolymérisation par navette, des matériaux polymères multiblocs aux propriétés innovantes ont été synthétisés.

Les complexes d'aluminium sont connus pour être de bons catalyseurs de polymérisation et de copolymérisation du lactide et des lactones. Aussi, dans le cadre de cette étude nous avons choisi de développer des catalyseurs d'aluminium porteurs de ligands amino(*bis*)phénolate qui se distinguent dans la littérature pour ce type de copolymérisation. La première partie de ce manuscrit a donc consisté en la synthèse de différents ligands amino(*bis*)phénols possédant un encombrement stérique variable et des propriétés électroniques ajustables. Pour répondre à cet objectif, des modifications sur les groupements de la partie aromatique ainsi que sur la chaîne latérale ont été apportées. En particulier, les substituants sur les positions *ortho* et *para* du phénol ainsi que sur le substituant de l'amine ont été diversifiés. Pour ce faire, des réactifs non commerciaux ont été synthétisés avec succès, permettant l'accès à des ligands particulièrement encombrés. L'optimisation de la réaction de Mannich en remplaçant le méthanol par de l'eau comme solvant de réaction a permis l'accès à huit ligands avec de bons rendements. Cette approche verte, utilisant un solvant plus respectueux de l'environnement, a non seulement permis d'augmenter les rendements, mais aussi de simplifier les procédures de purification. Il a été observé que les ligands diamino(*bis*)phénols sont plus faciles à obtenir que les amino(*bis*)phénols. Cela est probablement dû à la stabilité relative de l'intermédiaire benzoxazine et à la précipitation plus facile du produit final, orientant ainsi la réaction vers une meilleure formation du ligand. Cette différence de comportement entre les deux types de ligands pourrait avoir des implications importantes pour leur utilisation future dans la POC d'esters cycliques, où la structure et la pureté du ligand sont des facteurs critiques. Ainsi, ce travail a

permis de développer une méthodologie robuste pour la synthèse de ligands amino(bis)phénols avec des propriétés ajustables.

Par la suite, une série de complexes alkyle et alcoolate d'aluminium portant des ligands amino(bis)phénolates a été synthétisée et caractérisée par spectroscopie RMN ainsi que par analyse élémentaire. Ces complexes se divisent en deux catégories distinctes. La première catégorie comprend six complexes d'aluminium amino(bis)phénolates présentant un bras latéral donneur et des fonctions *tert*-butyles sur les positions *ortho* et *para* des phénates. Parmi ceux-ci, deux complexes ( $L_4AlOBn$  et  $L_7AlOBn$ ) intègrent une alkylamine tertiaire, tandis que la chaîne latérale de  $L_5AlOBn$  porte une dibenzylamine tertiaire. Le complexe  $L_6AlOBn$  comporte une pyridine sur sa chaîne latérale,  $L_8AlOBn$  une morpholine, et  $L_{10}AlOBn$  un substituant alkylamine avec des groupements silylés aux positions *ortho* des phénates. La seconde catégorie est constituée de deux complexes ( $L_1AlOBn$  et  $L_3AlOBn$ ) dotés d'un groupement cyclohexyle pendant et d'hydrogène ou de groupements méthyles sur les positions *ortho* et *para* des phénates.

Pour la synthèse de ces complexes alkyle, deux précurseurs aluminiques,  $AlEt_3$  et  $AlMe_3$ , ont été utilisés, suivis par la formation des complexes alcoolates. Lors de la tentative de formation des catalyseurs alcoolates *in situ* dans le milieu de polymérisation, il a été constaté que le contrôle des espèces alcoolates était insuffisant, conduisant à la formation de polymères polydisperses. En revanche, la synthèse des complexes isolés a été plus fructueuse, et des différences notables entre les complexes obtenus à partir des précurseurs  $L_xAlEt$  et  $L_xAlMe$  ont été observées. En particulier, l'utilisation du précurseur  $AlMe_3$ , combinée à une dilution du milieu réactionnel, a permis d'obtenir les complexes ciblés tout en évitant la formation indésirable de prolignands mélangés aux complexes. Les analyses RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  ont confirmé la formation des complexes alkyle et alcoolate attendus. Concernant le complexe  $L_7AlOBn$  portant une chaîne latérale diméthylamine, ce dernier présente un excès de  $BnOH$  dans sa structure qui n'a pu être retiré ni par retraitement ni par séchage prolongé du composé.

L'ensemble des complexes alcoolates préparés a d'abord été étudié pour l'homopolymérisation du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL. Tous les complexes se sont révélés actifs en polymérisation par ouverture de cycle de ces deux esters cycliques, à l'exception de  $L_{10}AlOBn$ , dont l'encombrement stérique particulièrement important a vraisemblablement empêché l'amorçage de la polymérisation. Le complexe  $L_6AlOBn$  portant une chaîne latérale portant un groupement pyridine a conduit à l'activité la plus élevée en ce qui concerne la polymérisation du L-LA. Des distributions étroites

des masses molaires ont été obtenues dans la plupart des cas avec des dispersités autour de 1,1, ce qui témoigne d'un bon contrôle lors de la polymérisation.

Des copolymérisations statistiques du L-LA et de l' $\epsilon$ -CL ont ensuite été réalisées avec succès en présence de tous les amorceurs avec des dispersités inférieures à 1,2. Le complexe L<sub>6</sub>AlOBn a montré une forte sélectivité envers le lactide, tandis que les complexes L<sub>4</sub>AlOBn, L<sub>5</sub>AlOBn, L<sub>7</sub>AlOBn et L<sub>8</sub>AlOBn ont conduit à des conversions en  $\epsilon$ -CL supérieures à celles du L-LA et les complexes L<sub>1</sub>AlOBn et L<sub>3</sub>AlOBn ont conduit à des conversions de L-LA supérieures à celles de l' $\epsilon$ -CL. En outre, L<sub>5</sub>AlOBn et L<sub>8</sub>AlOBn se sont révélés capables d'insérer un taux encore inégalé à notre connaissance d' $\epsilon$ -CL dans les chaînes des copolymères statistiques catalysés par des complexes amino(*bis*)phénolates d'aluminium.

L'étude de la microstructure de ces copolymères a permis d'établir le classement suivant en fonction du taux d'insertion d' $\epsilon$ -CL dans les chaînes : L<sub>1</sub>AlOBn (cyhex) < L<sub>3</sub>AlOBn (cyhex) < L<sub>4</sub>AlOBn (NEt<sub>2</sub>) < L<sub>7</sub>AlOBn (NMe<sub>2</sub>) < L<sub>8</sub>AlOBn (Morph) < L<sub>5</sub>AlOBn (NBn<sub>2</sub>). De manière générale, il peut être noté que tous les amorceurs testés ont donné des copolymères avec une tendance gradient.

Ces complexes ont ensuite été testés comme amorceurs des blocs mous en copolymérisation par navette, en association avec deux complexes commerciaux, Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> et OY<sub>5</sub>(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>13</sub>, ainsi que L<sub>6</sub>AlOBn qui ont tous les trois montré une grande sélectivité vis-à-vis du L-LA en copolymérisation. Tous les systèmes testés se sont révélés capables de réaliser la copolymérisation par navette, ce qui a été confirmé par RMN DOSY, indiquant la présence d'une seule population de macromolécules.

Cette méthode de copolymérisation par navette a rendu possible l'ajustement des propriétés thermiques des copolymères multiblocs obtenus. A titre d'exemple, la T<sub>g</sub> du bloc mou a été modifiée de plus de 20 °C simplement en changeant le système catalytique sans modifier le ratio catalyseur vs. co-monomère, grâce à un contrôle précis du taux d'insertion d' $\epsilon$ -CL dans les blocs mous. De même, un changement de ratio entre les co-monomères offre la possibilité d'ajuster les propriétés thermiques, et plus particulièrement la température de transition vitreuse du matériau produit d'environ 30 °C. Enfin, il a été montré que la T<sub>g</sub> du bloc mou dépendait à la fois de l'amorceur du bloc mou et de l'amorceur du bloc dur, reflétant ainsi la ségrégation des phases amorphes et semi-cristallines dans le copolymère. En résumé, les principaux objectifs fixés dans cette thèse ont été atteints. En effet, la copolymérisation par navette a abouti, en une seule étape, à la production d'une famille de copolymères multiblocs aux propriétés

thermiques innovantes, en ajustant les conditions expérimentales et la nature des catalyseurs en fonction des propriétés visées.

*Travaux en cours et perspectives :*

A ce stade il n'a pas été possible de mesurer précisément la longueur des blocs des copolymères multiblocs. Nous prévoyons d'utiliser la dégradation enzymatique ciblée en prenant parti de la grande sélectivité des lipases, en réaction d'hydrolyse. Cette approche permettra d'isoler et de mesurer précisément la masse molaire des blocs durs par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Connaissant la masse molaire moyenne des copolymères multiblocs, il sera alors possible de déduire la masse molaire des blocs mous. Cette approche offrira une vision plus claire de la distribution des blocs dans les matériaux, essentielle pour corrélérer la structure avec les propriétés finales des copolymères.

L'optimisation des propriétés mécaniques et thermiques des copolymères sera réalisée par l'ajustement des conditions expérimentales de copolymérisation et via le choix des catalyseurs afin de moduler les propriétés mécaniques et thermiques des copolymères multiblocs. L'objectif est de couvrir un large spectre d'élastomères thermoplastiques, allant du PLA renforcé, connu pour sa rigidité et sa fragilité, aux élastomères plus résistants à base de PCL. En maîtrisant ces paramètres, il sera possible de concevoir des matériaux sur mesure, répondant aux exigences spécifiques d'applications variées.

Afin de mieux appréhender le mécanisme de la copolymérisation par navette, celui-ci sera modélisé par DFT. Cette approche théorique permettra de mieux comprendre les étapes clés du processus de copolymérisation, d'identifier les facteurs influençant l'efficacité et la sélectivité, et ainsi de proposer de nouvelles stratégies pour optimiser les copolymères multiblocs visés.

Pour compléter la caractérisation structurelle, une analyse par microscopie électronique à haute résolution et par diffraction des rayons X sera menée. Ces techniques permettront d'obtenir des images précises de la morphologie interne des matériaux multiblocs, révélant la distribution des phases durs et molles et leur impact sur les propriétés macroscopiques du matériau.

La synthèse de nouveaux complexes, symétriques et dissymétriques, basés sur l'aluminium ou d'autres métaux tels que l'yttrium, peut également être envisagée pour affiner les paramètres clés comme l'encombrement stérique et la densité électronique. Ces ajustements permettront d'améliorer la sélectivité des amorceurs, les rapports de réactivité, et la cinétique dans la formation des blocs durs et mous. L'objectif est de développer des copolymères avec des  $T_g$

plus basses, des masses molaires plus élevées, et des dispersités plus étroites, ou encore d'atteindre une meilleure sélectivité pour le monomère du bloc dur et une ségrégation plus nette entre les phases molles et dures. L'expansion de la bibliothèque de catalyseurs est ainsi, un objectif clé, visant à disposer de tandems de catalyseurs avec des cinétiques de polymérisation proches. Cette approche permettrait de mieux synchroniser les croissances des différents blocs avant leur transfert par navette entre les différents sites actifs, offrant ainsi un contrôle plus précis de la synthèse et des propriétés finales des copolymères.

Enfin, une gamme de lactones, de carbonates et d'autres monomères en combinaison avec le L-LA pourra également être testée. De plus, le L-LA pourra être remplacé par le *rac*-LA afin de diversifier les propriétés des copolymères obtenus. Cette exploration vise à élargir la diversité des matériaux pouvant être synthétisés et à adapter leurs propriétés à des applications spécifiques.

#### *Applications potentielles de ces copolymères multiblocs*

La création de copolymères multiblocs possédant des masses molaires élevées et des dispersités étroites, aurait le potentiel de révolutionner le domaine des matériaux basés sur le PLA. Ces copolymères offriraient des propriétés thermiques et mécaniques inégalés, ouvrant la voie à une multitude d'applications de haute performance. Parmi ces applications, il est possible d'envisager leur utilisation dans le matériel médical, où des matériaux robustes et biocompatibles sont essentiels ; dans l'impression 3D, où la précision dimensionnelle et la durabilité sont cruciales ; dans l'emballage alimentaire, nécessitant des matériaux résistants et sûrs pour le contact alimentaire ; dans les films pour l'agriculture, où la flexibilité, la résistance aux intempéries, et la biodégradabilité sont des critères primordiaux ; et dans le domaine du matériel de sport pour des applications techniques utilisant des bioplastiques pour ajouter un aspect éco-responsable aux produits existants sur le marché.

Les copolymères multiblocs présentant de faibles masses molaires et des dispersités étroites seraient capable de jouer un rôle clé en tant qu'additifs innovants pour améliorer la compatibilité et les propriétés des mélanges de polymères. Ces matériaux serviraient à améliorer la miscibilité des polymères, facilitant ainsi la création de mélanges homogènes aux propriétés optimisées. De plus, ces copolymères seraient en mesure de surpasser les additifs traditionnels di- ou tri-blocs en offrant une amélioration des propriétés mécaniques, thermiques ou rhéologiques des matériaux finaux. Cela ouvrirait la porte à des formulations polymères sur mesure pour des industries telles que l'automobile, l'emballage, ou encore l'électronique.

La maîtrise fine de la masse molaire des blocs dans les matériaux multiblocs, en plus du contrôle de leur dispersité, s'avérerait cruciale dans des domaines exigeant des caractéristiques spécifiques. Par exemple, dans la libération contrôlée de médicaments, où la taille et la composition des blocs auraient un impact sur la cinétique de libération, offrant ainsi des thérapies plus efficaces et personnalisées. Ces matériaux auraient également la possibilité d'être employés dans des matériaux pour des applications thérapeutiques, où la biocompatibilité et la dégradabilité contrôlée sont essentielles. De plus, la possibilité de modifications post-CSP avec des monomères modifiés ouvrirait de nouvelles voies pour le développement de matériaux fonctionnalisés, adaptés à des besoins spécifiques.

Une perspective particulièrement ambitieuse serait la synthèse de matériaux multiblocs intégrant divers types de monomères polaires et apolaires, en utilisant des techniques de polymérisation par ouverture de cycle combinées à d'autres méthodes de polymérisation. De même, la synthèse de matériaux composés de trois types ou plus de monomères, serait susceptible d'offrir une combinaison unique de propriétés, permettant de répondre à des défis technologiques complexes. Cependant, un tel développement nécessiterait la découverte ou l'optimisation d'un agent de transfert efficace vis-à-vis des différents catalyseurs ainsi que des co-monomères. Cette avancée permettrait de nouvelles perspectives pour des matériaux aux propriétés sur mesure, répondant à des besoins industriels encore insatisfaits.

**Annexes :**



## Chapitre II : Synthèse des ligands

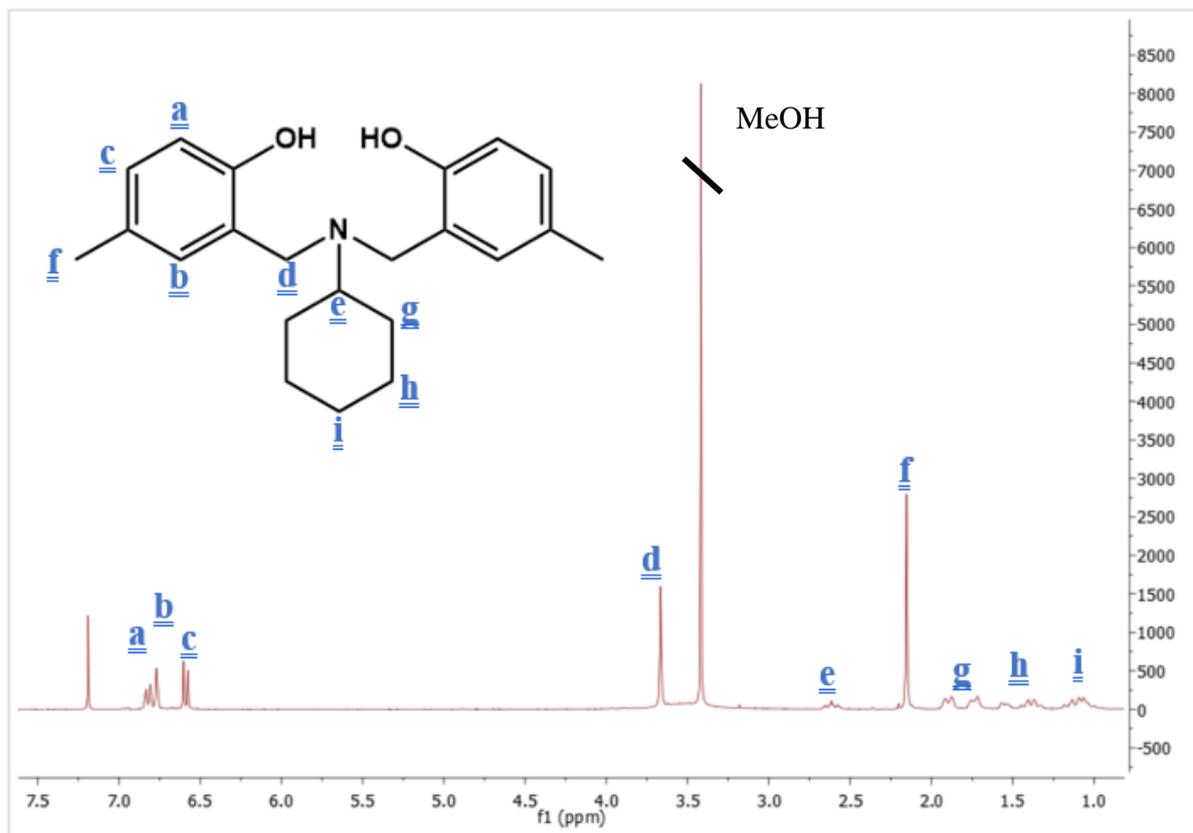


Figure A1 : RMN  $^1H$  du ligand  $L_1H_2$  ( $CDCl_3$ , 300MHz)

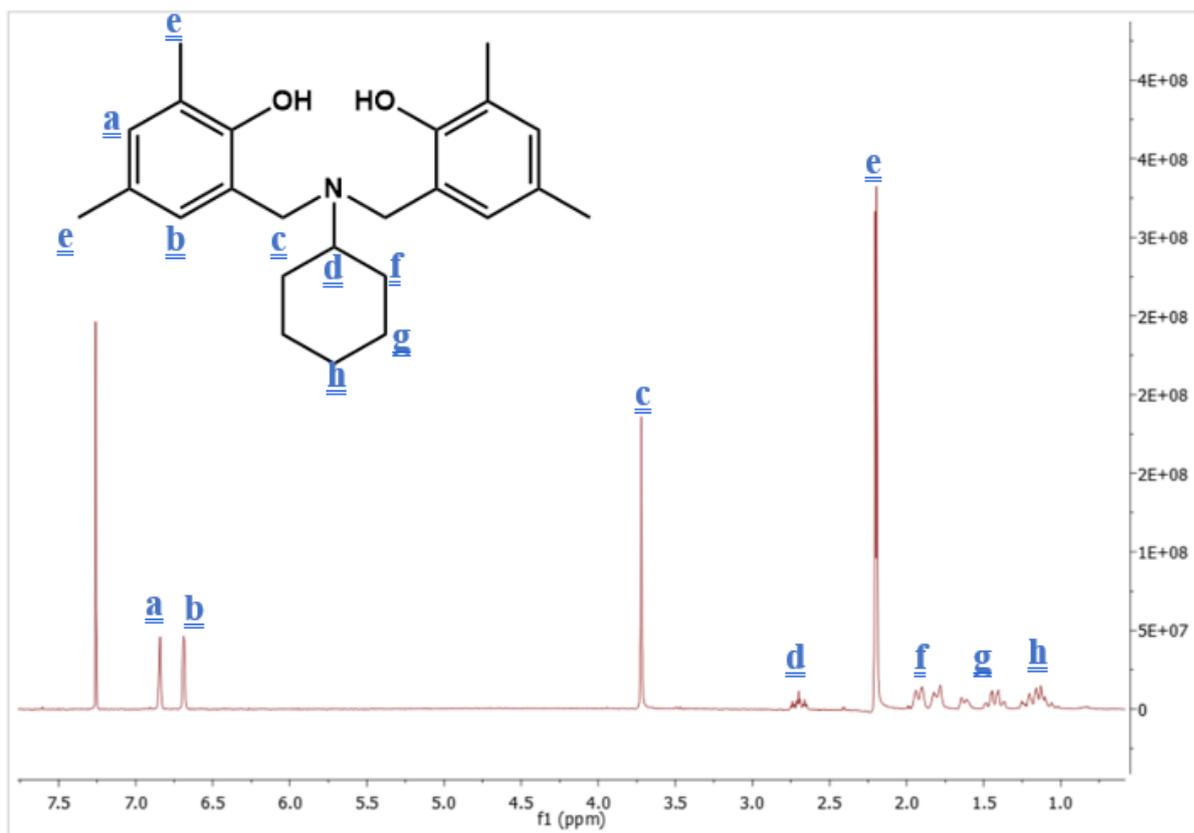


Figure A2 : RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}_3\text{H}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

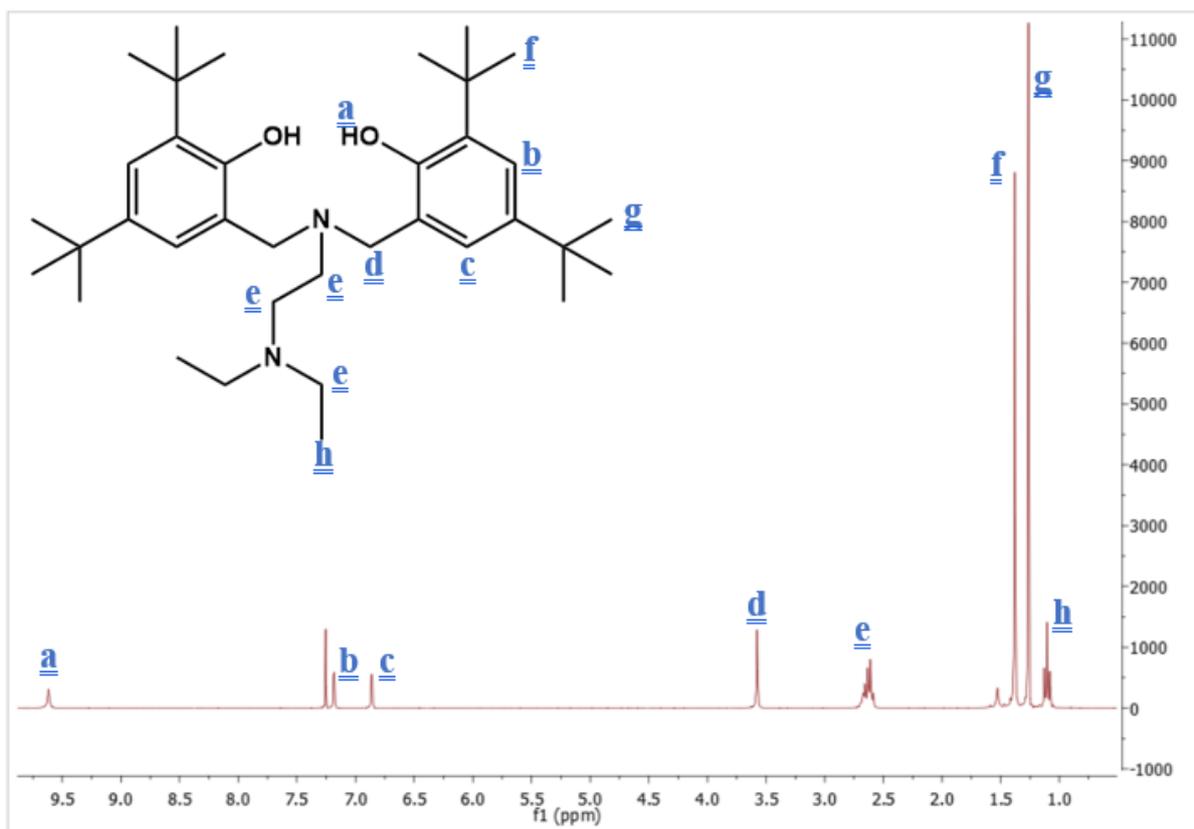


Figure A3 : RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}_4\text{H}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

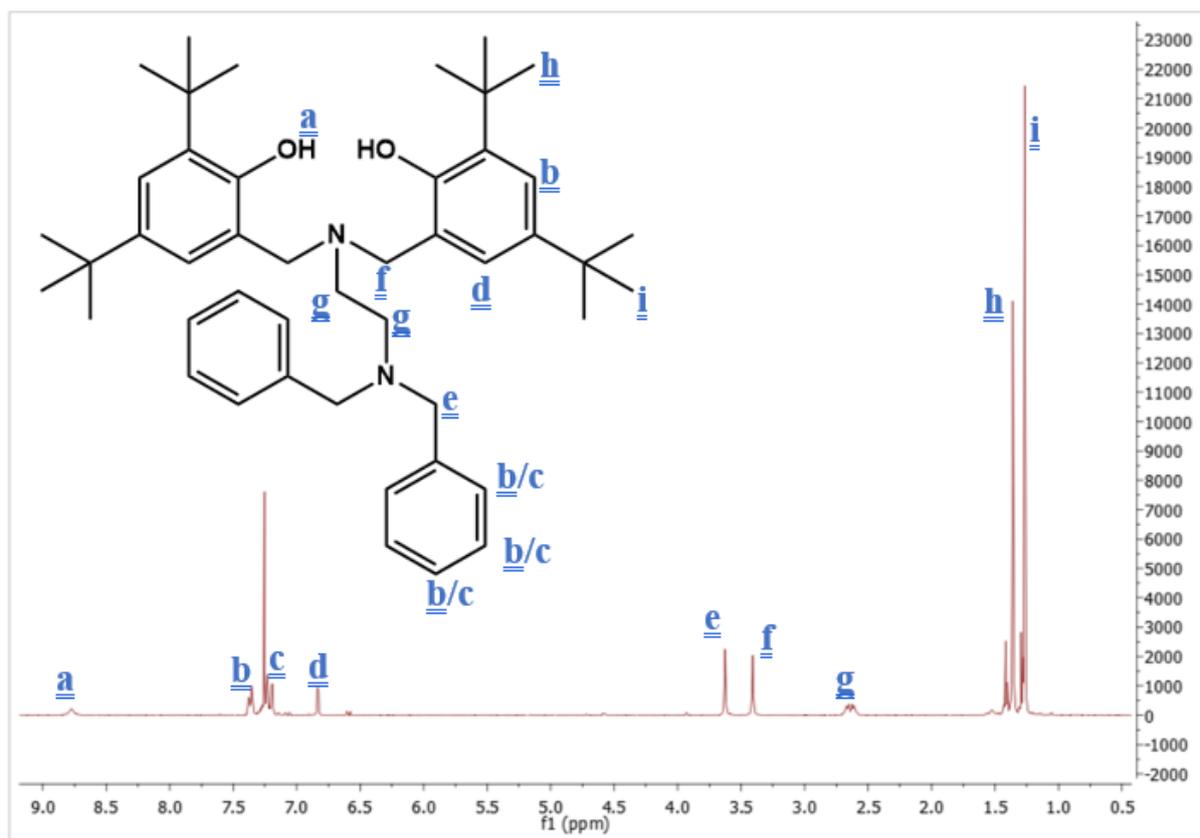


Figure A4 : RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}_5\text{H}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

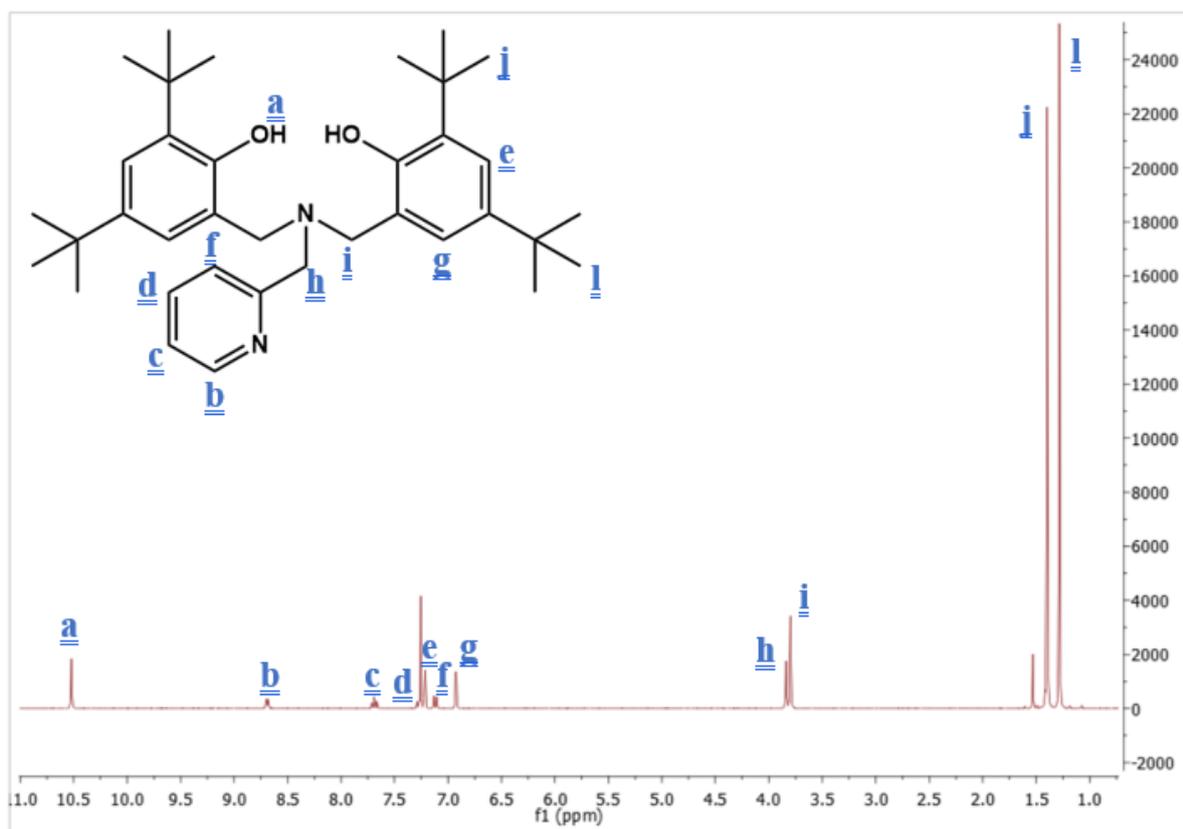


Figure A5 : RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}_6\text{H}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

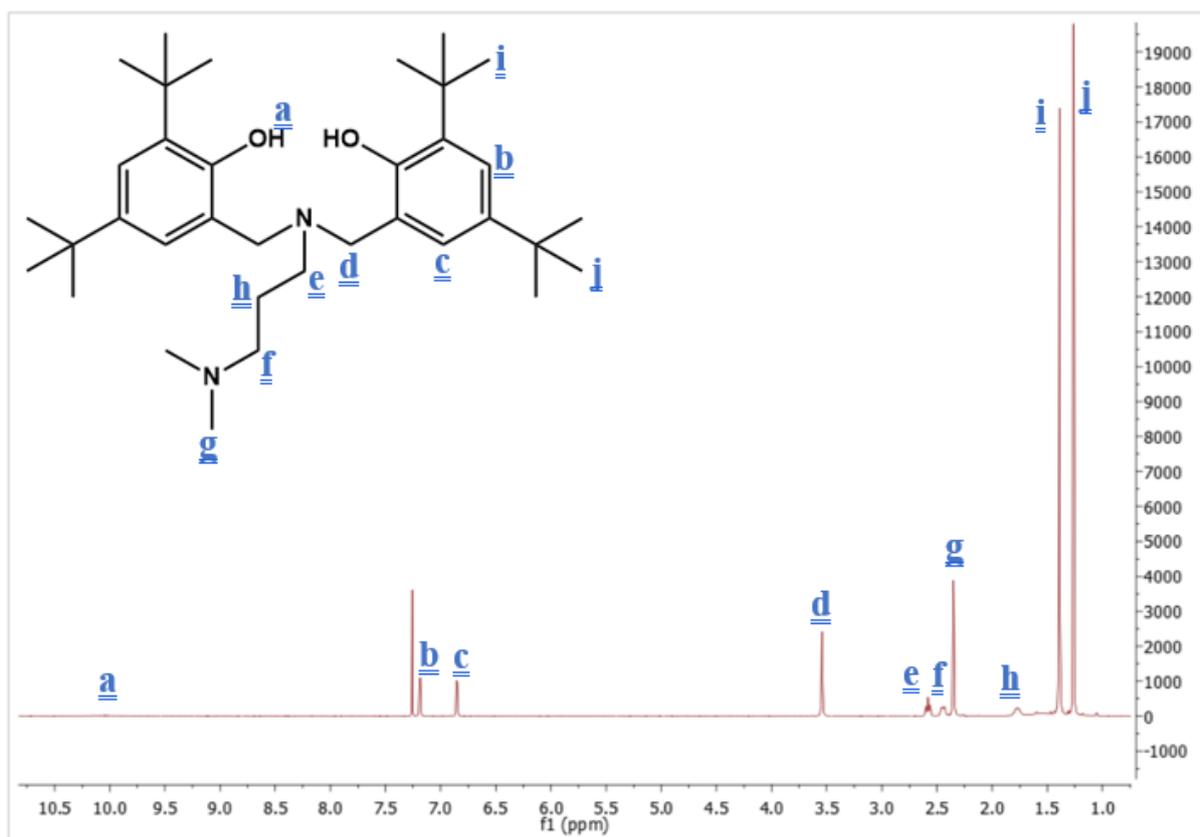


Figure A6 : RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}_7\text{H}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

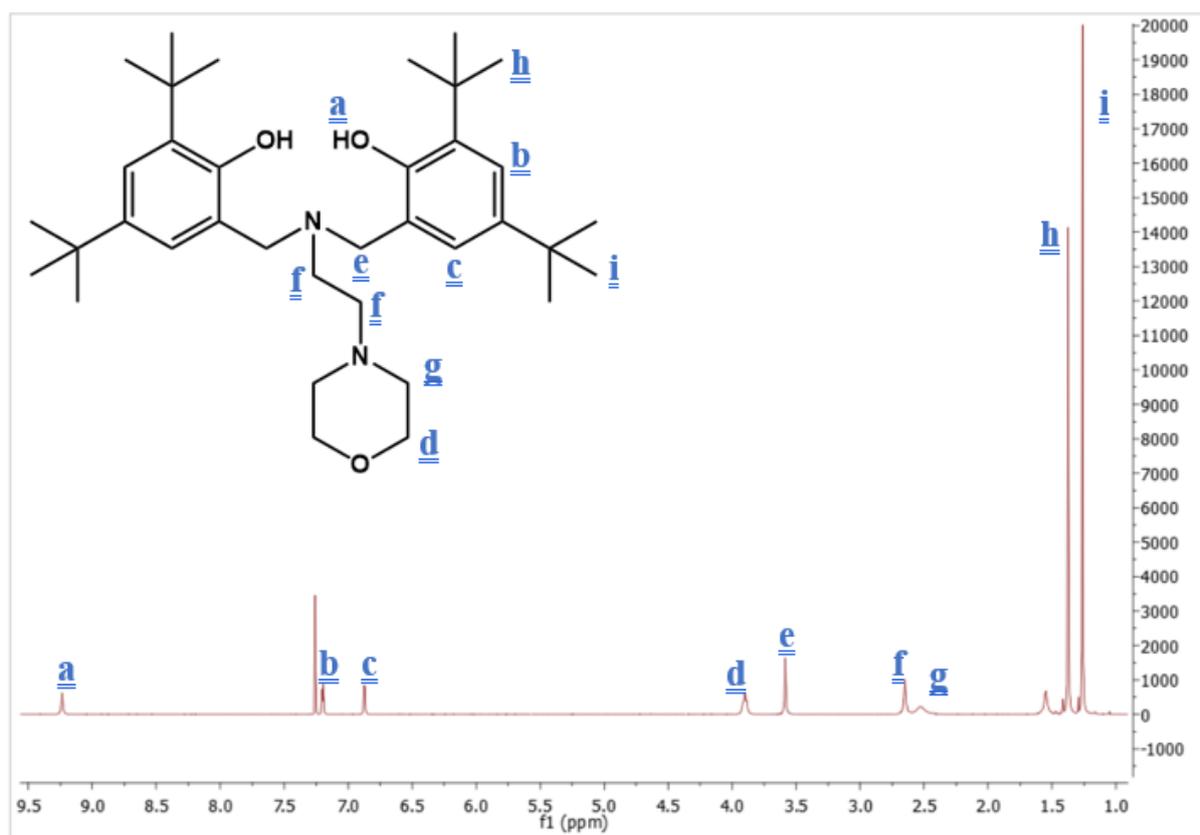


Figure A7 : RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{L}_8\text{H}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

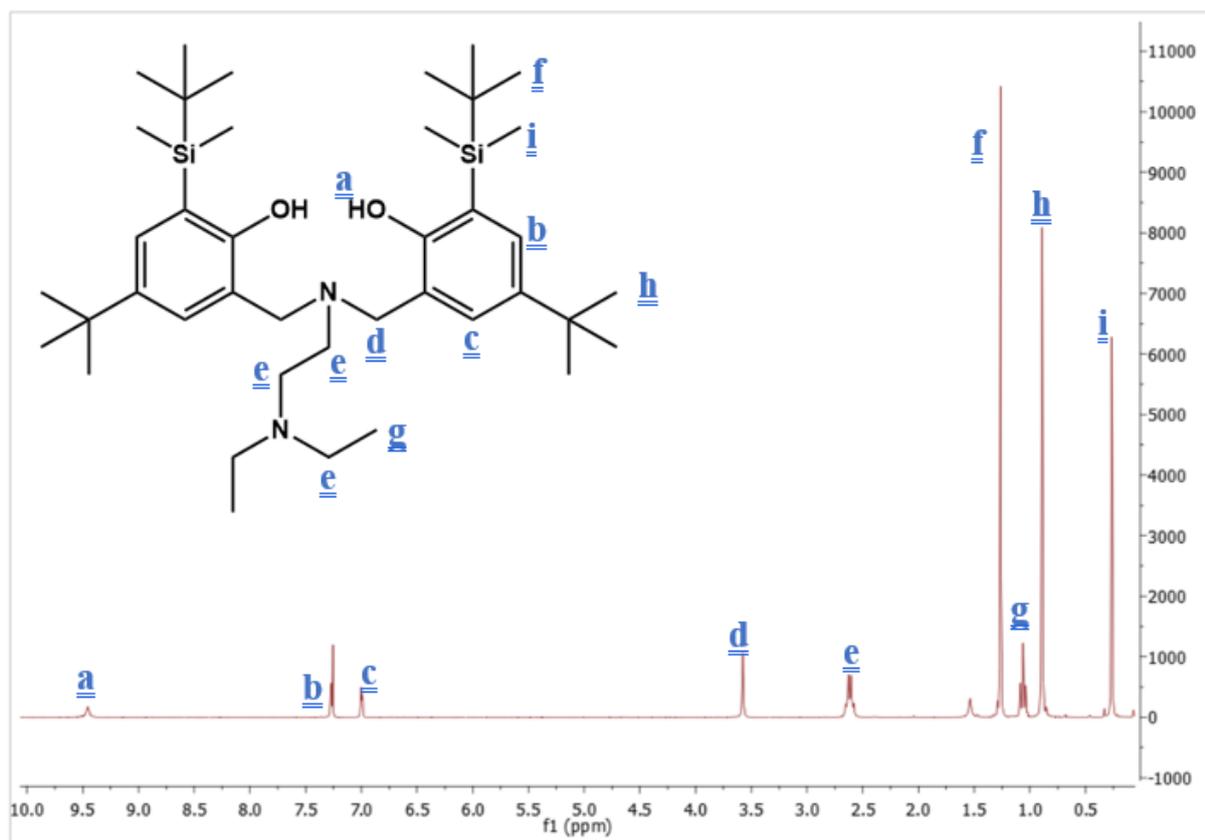


Figure A8 : RMN  $^1H$  du ligand  $L_{10}H_2$  ( $CDCl_3$ , 300MHz)

## Chapitre III : synthèse des complexes

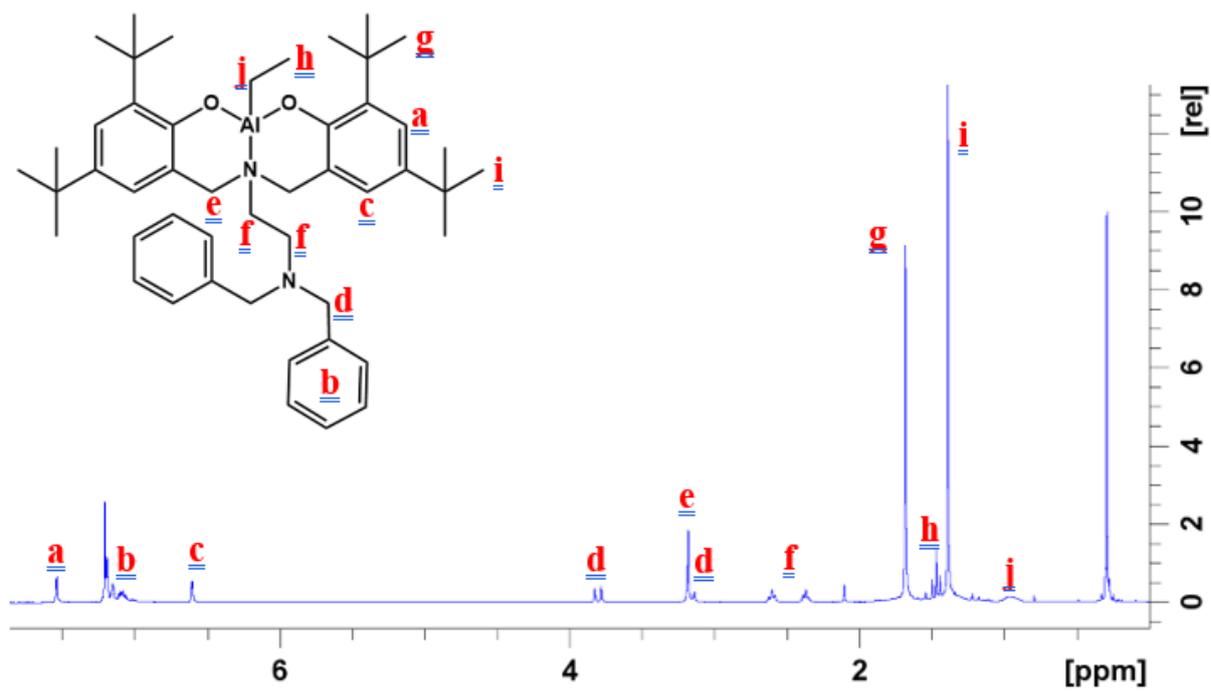


Figure A9 : RMN  $^1H$  du complexe  $L_5AlEt$  ( $C_6D_6$ , 300MHz)

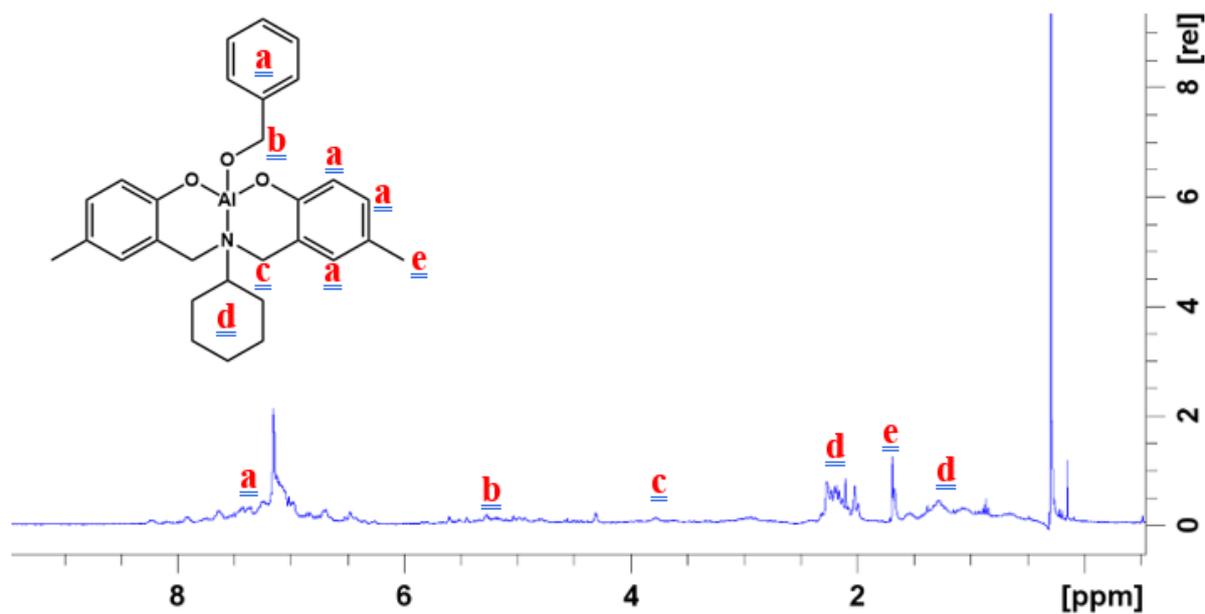


Figure A10 : RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $L_1\text{AlOBn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300MHz)

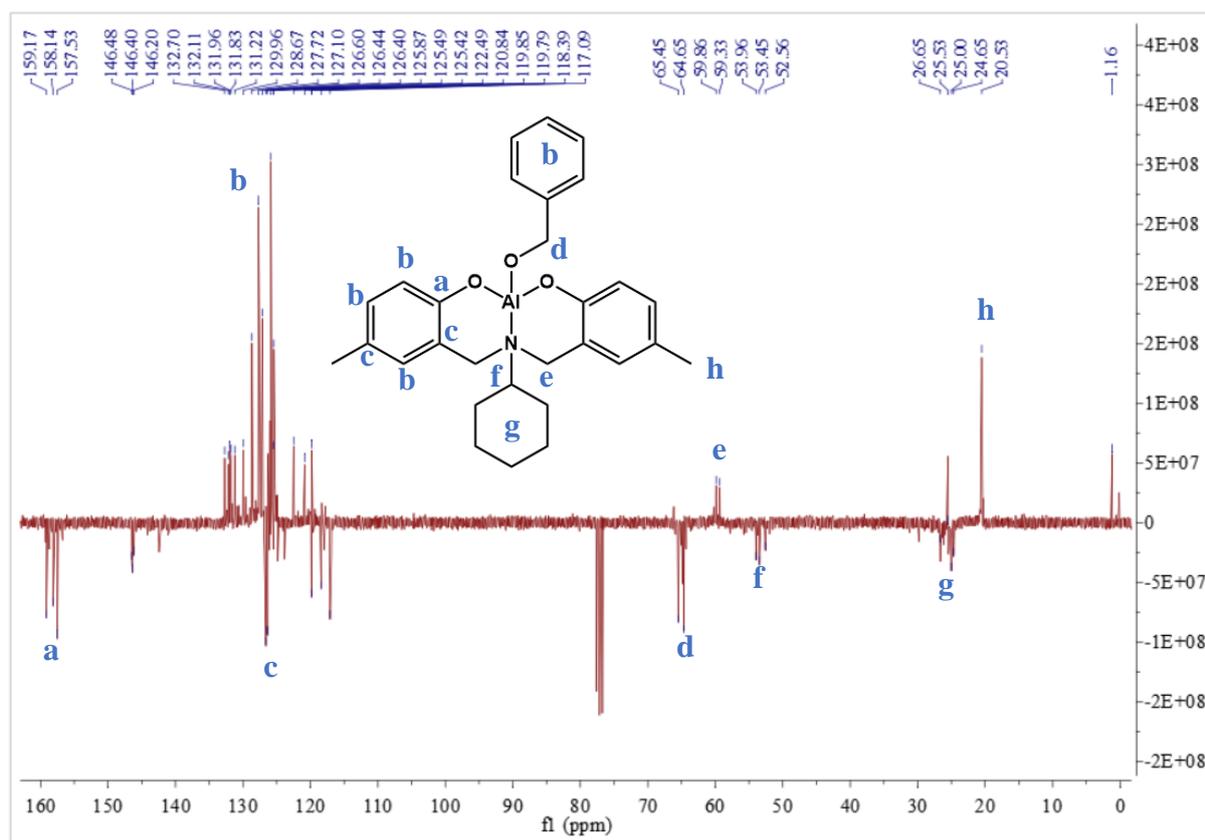


Figure A11 : RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $L_1\text{AlOBn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

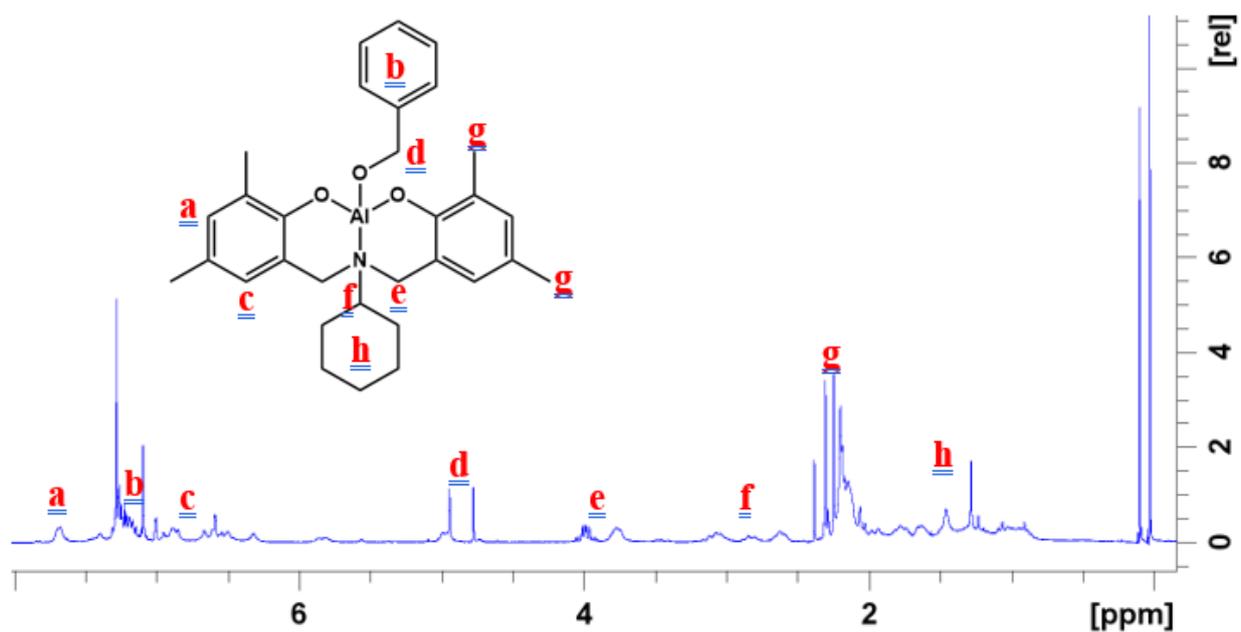


Figure A12 :  $\text{RMN}^1\text{H}$  du complexe  $L_3\text{AlOBn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

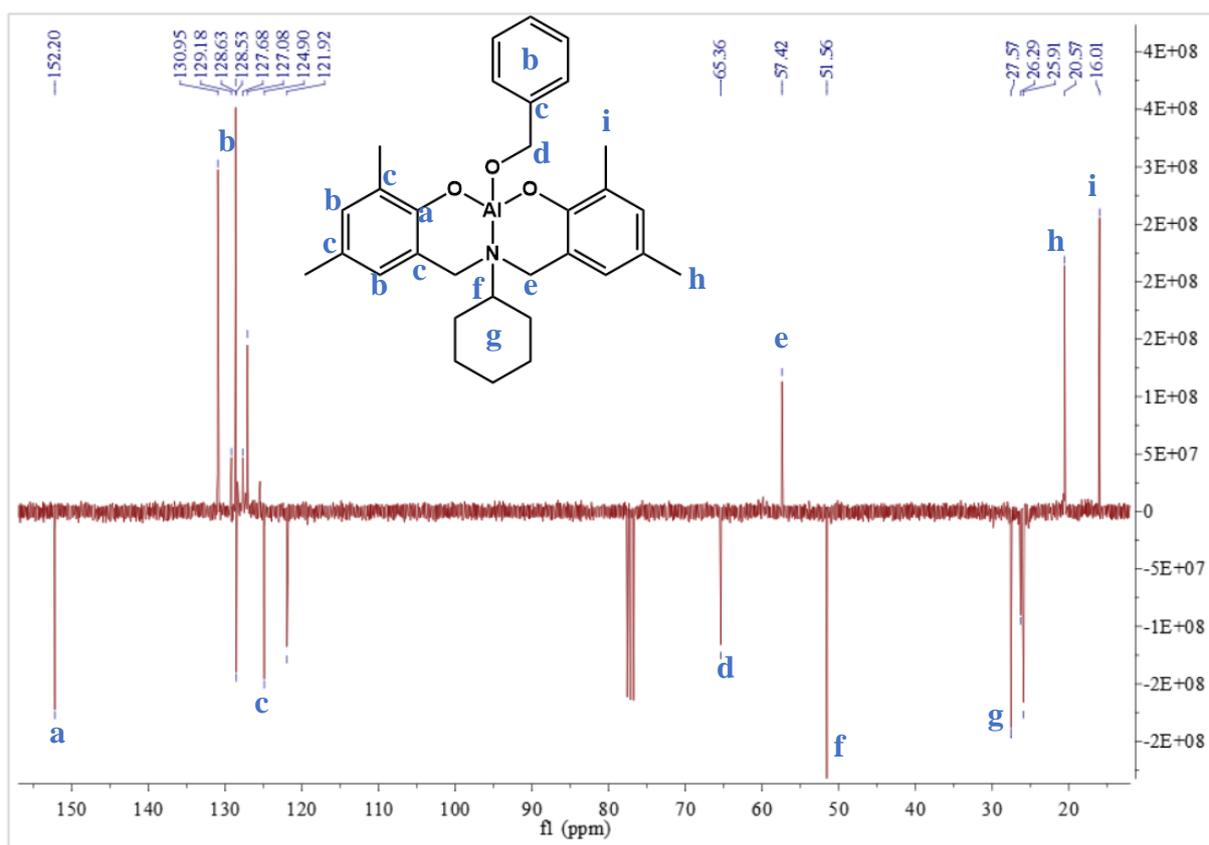


Figure A13 :  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  du complexe  $L_3\text{AlOBn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

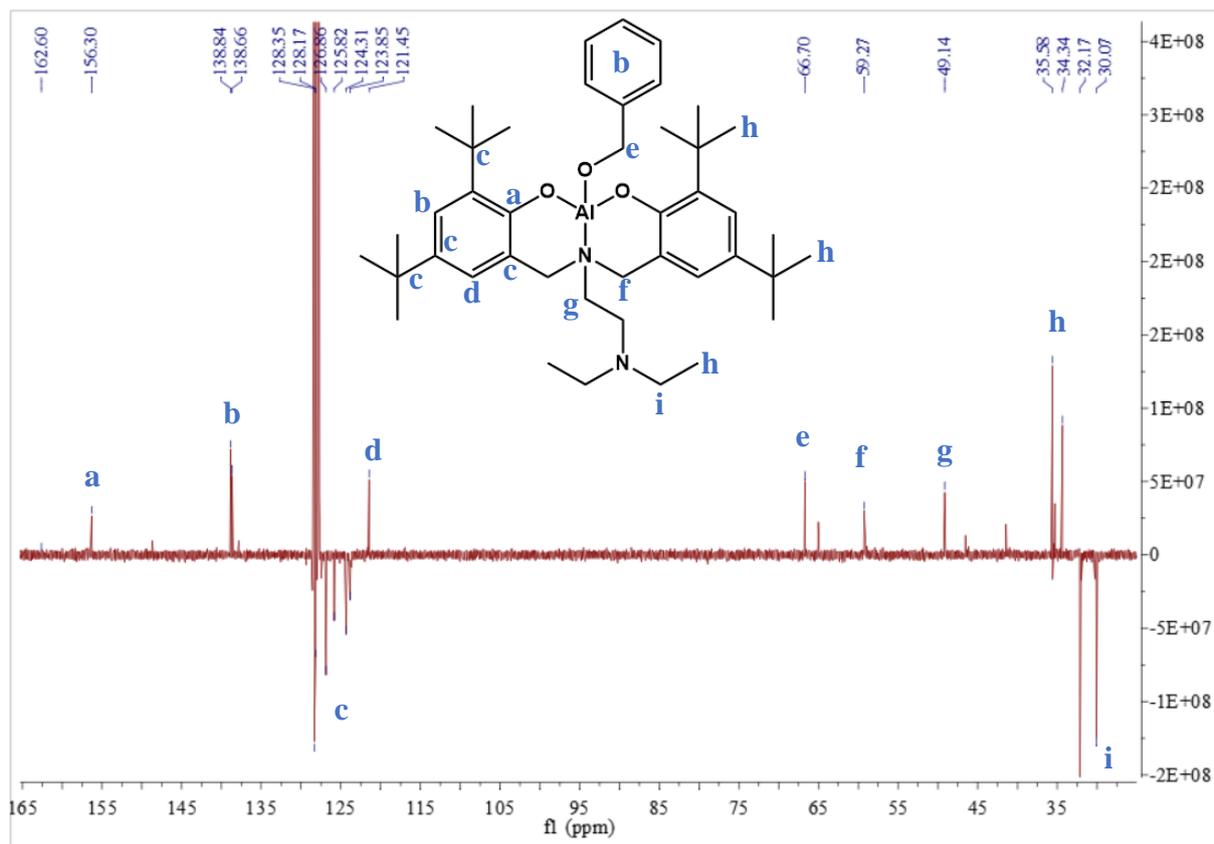


Figure A14 : RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $L_4\text{AlOBn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz.)

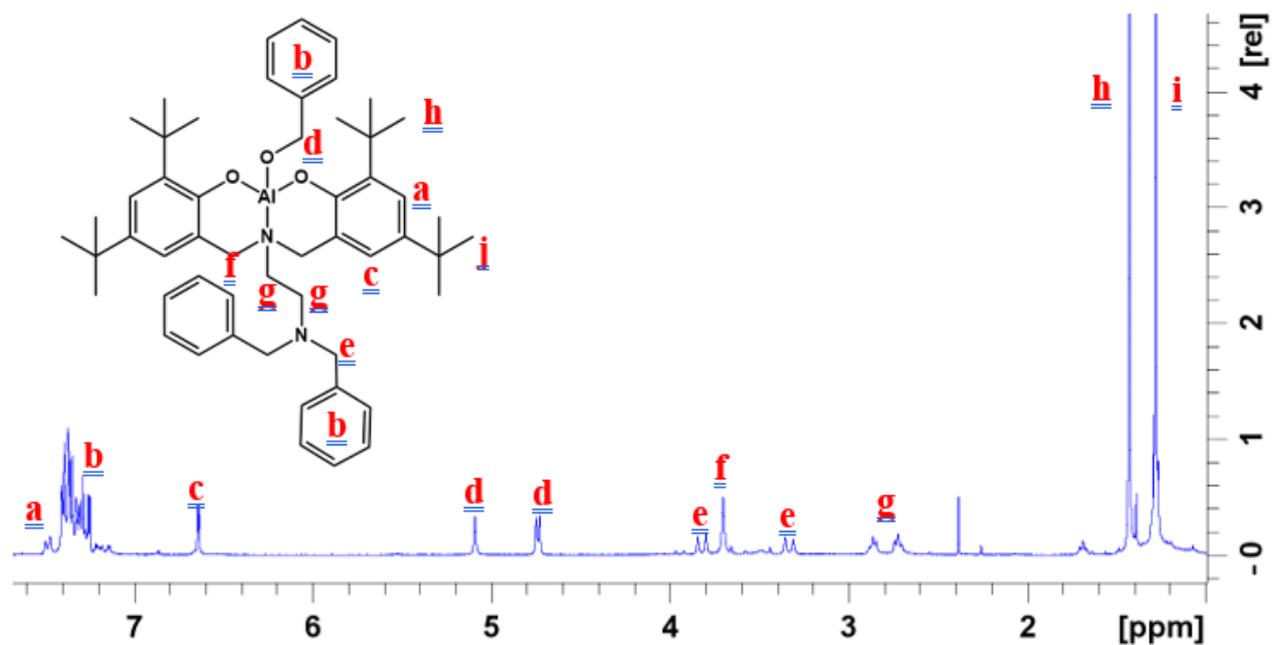


Figure A15 : RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $L_5\text{AlOBn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

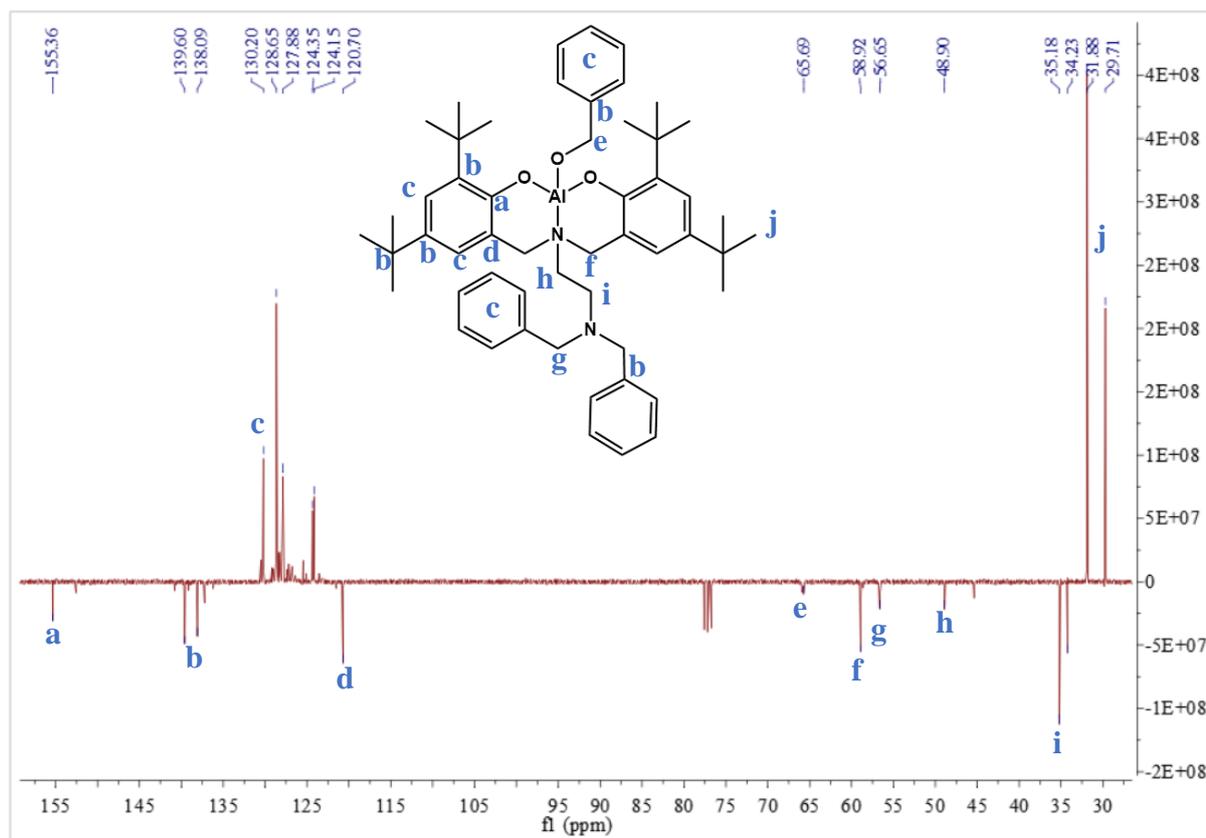


Figure A16 : RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $L_5\text{AlOBn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

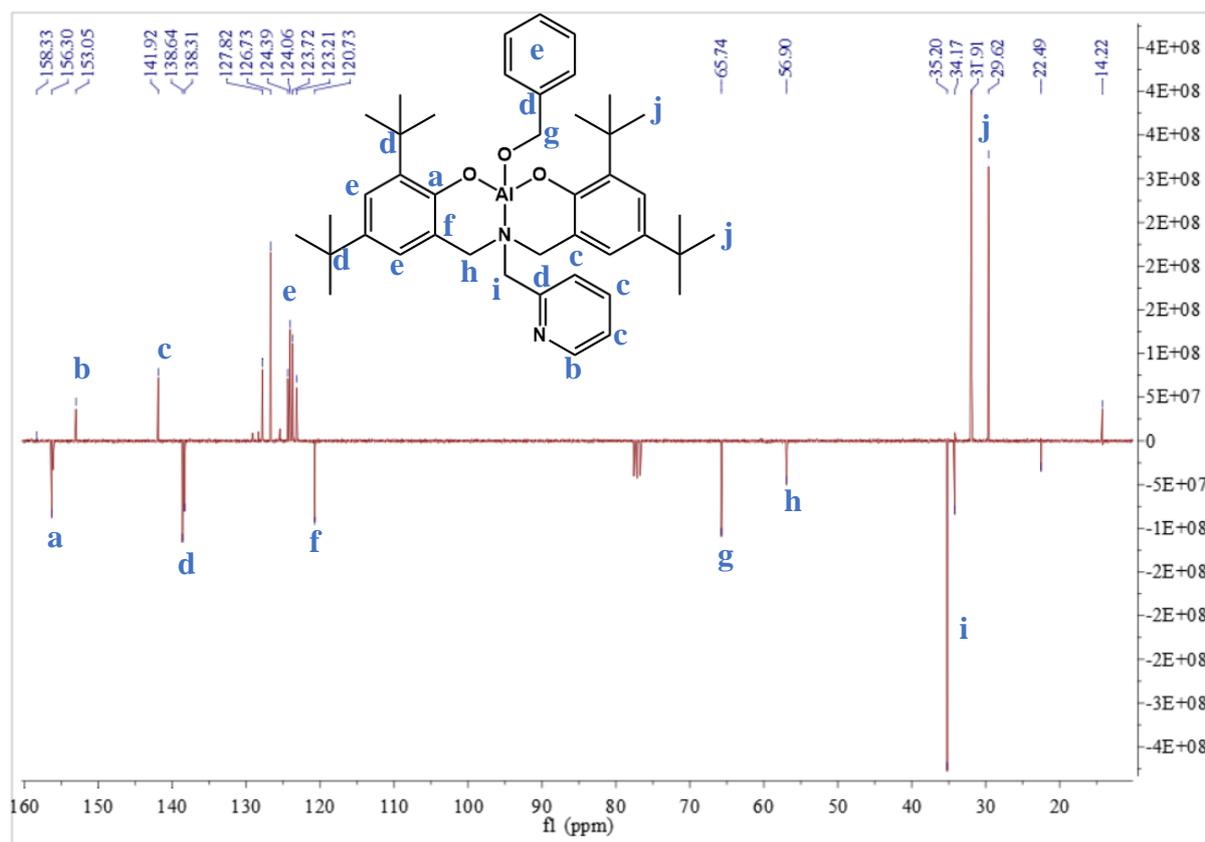


Figure A17 : RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $\text{L}_6\text{AlOBn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

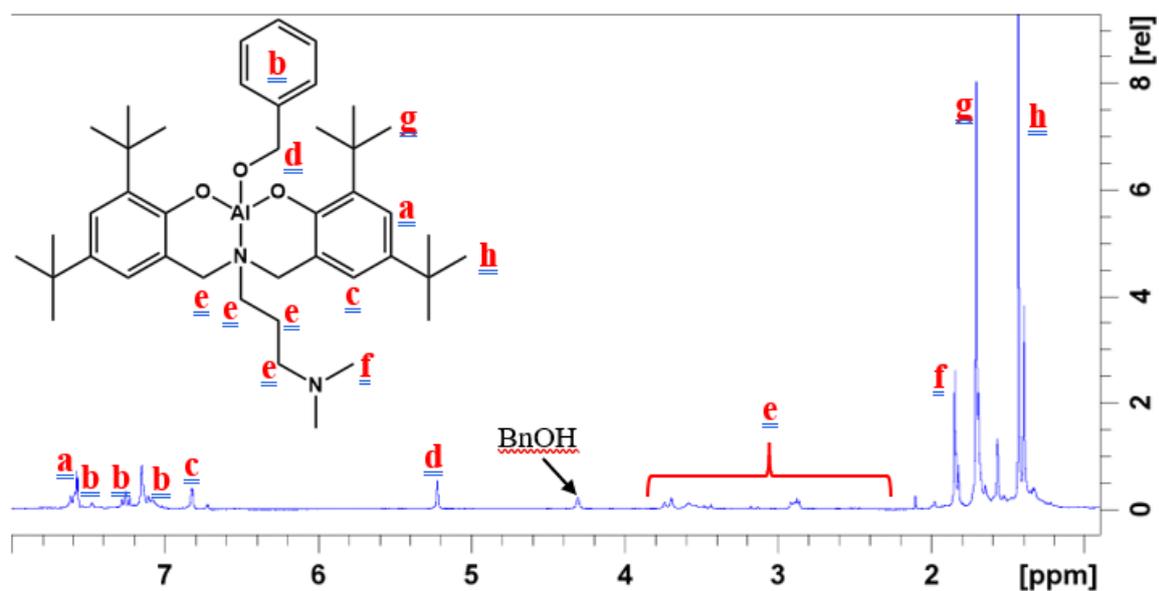


Figure A18 : RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $L_7\text{AlOBn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300MHz)

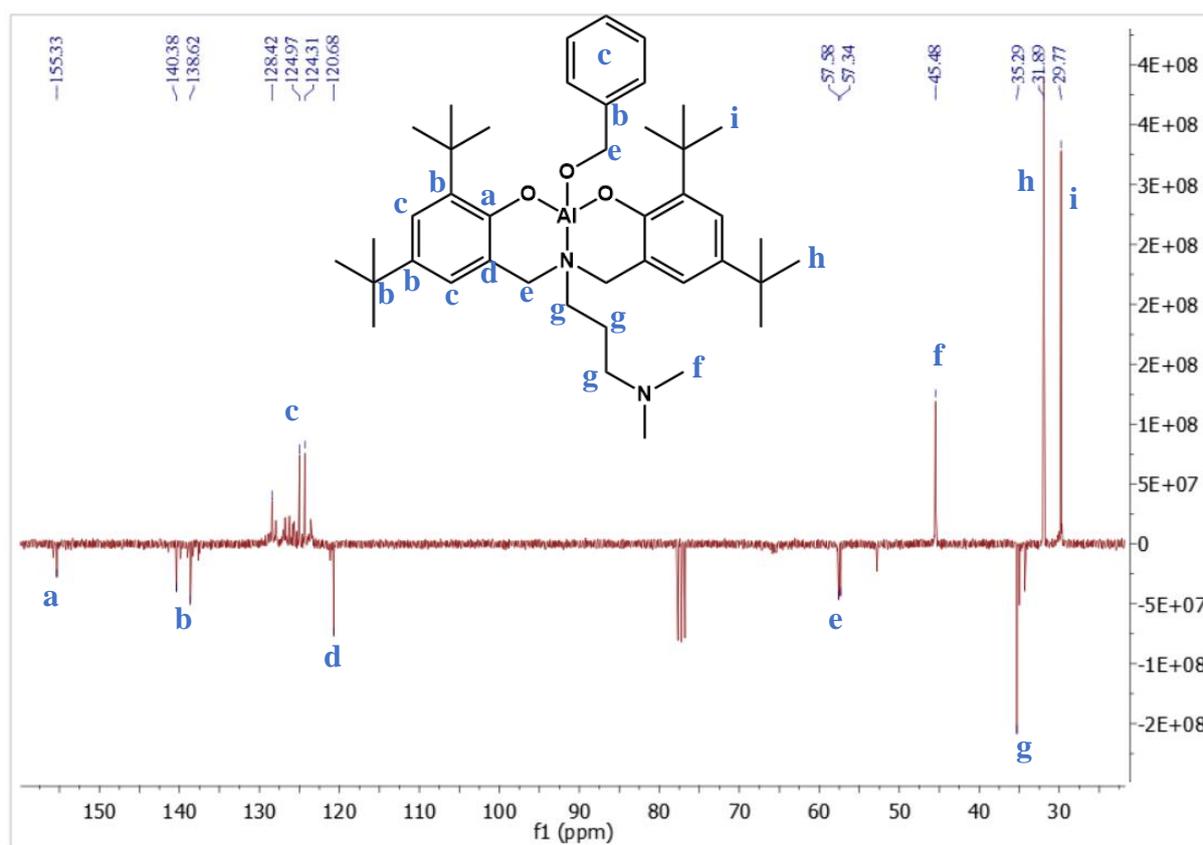


Figure A19 : RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $L_7\text{AlOBn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

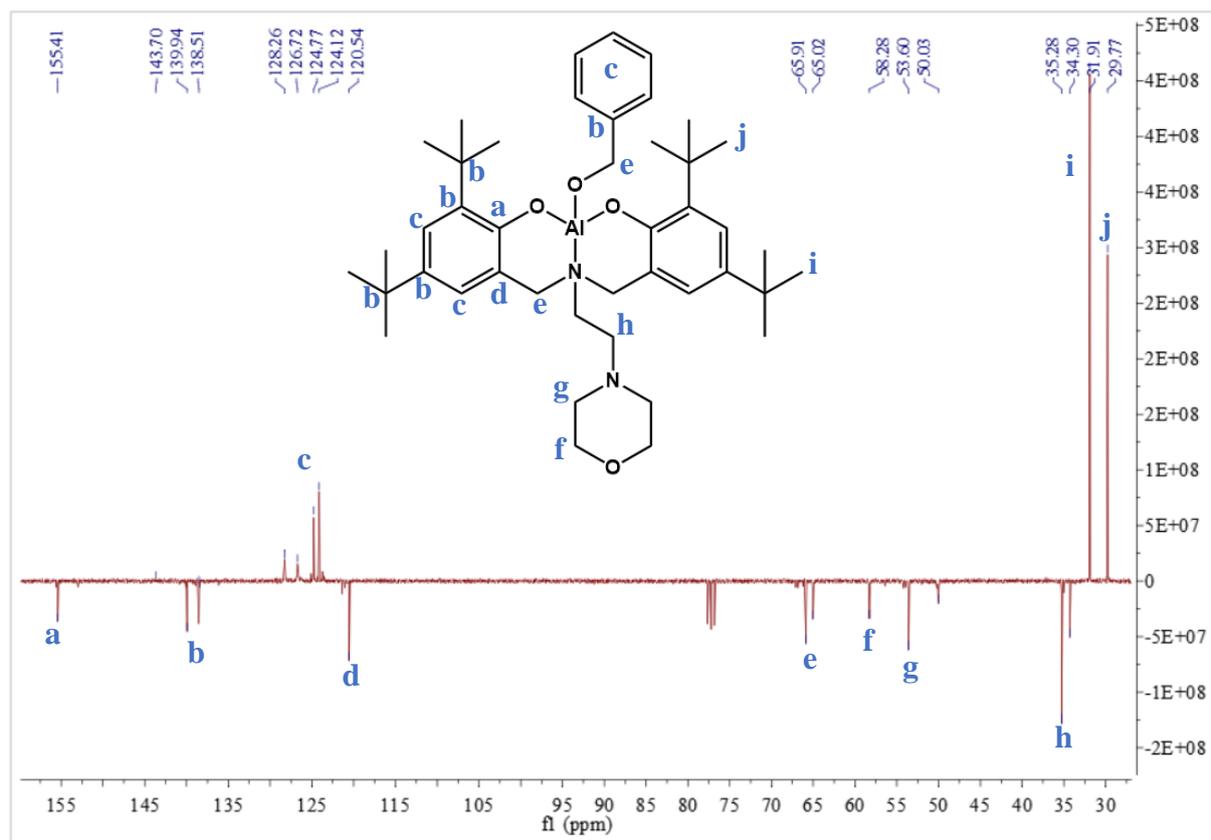


Figure A20 : RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $L\&AlOBn$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

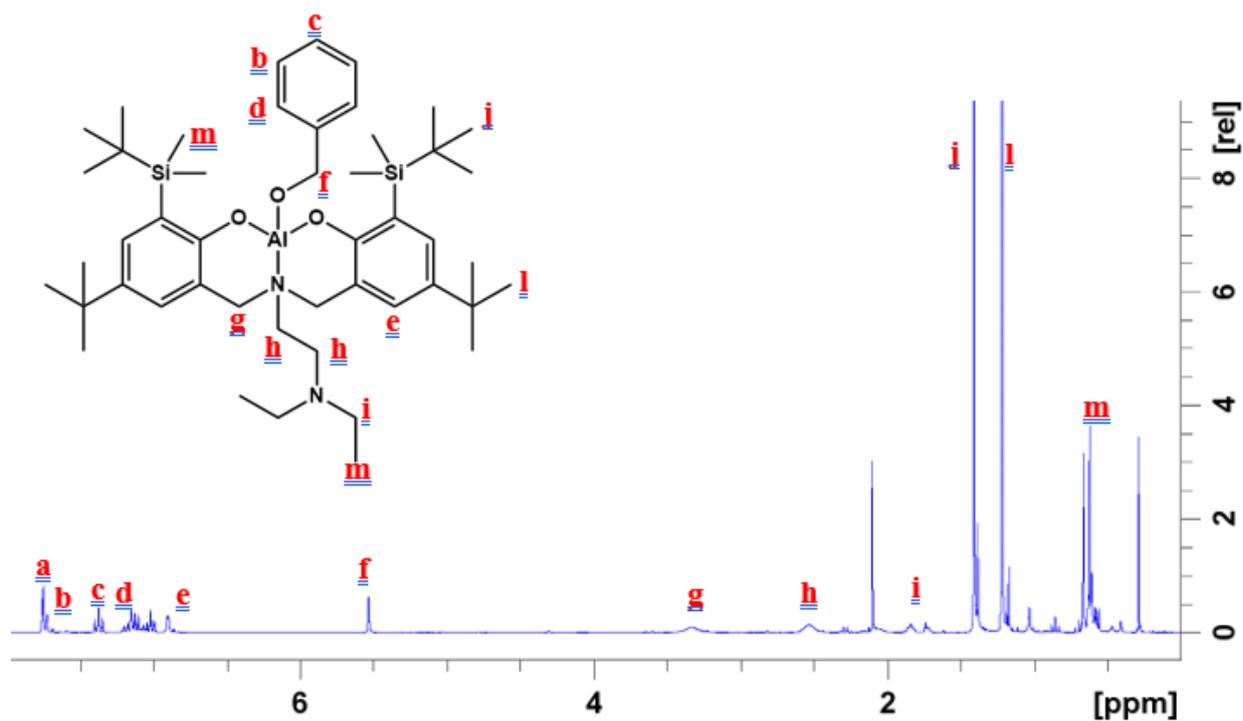


Figure A21 : RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $L_{10}\text{AlOBn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300MHz)

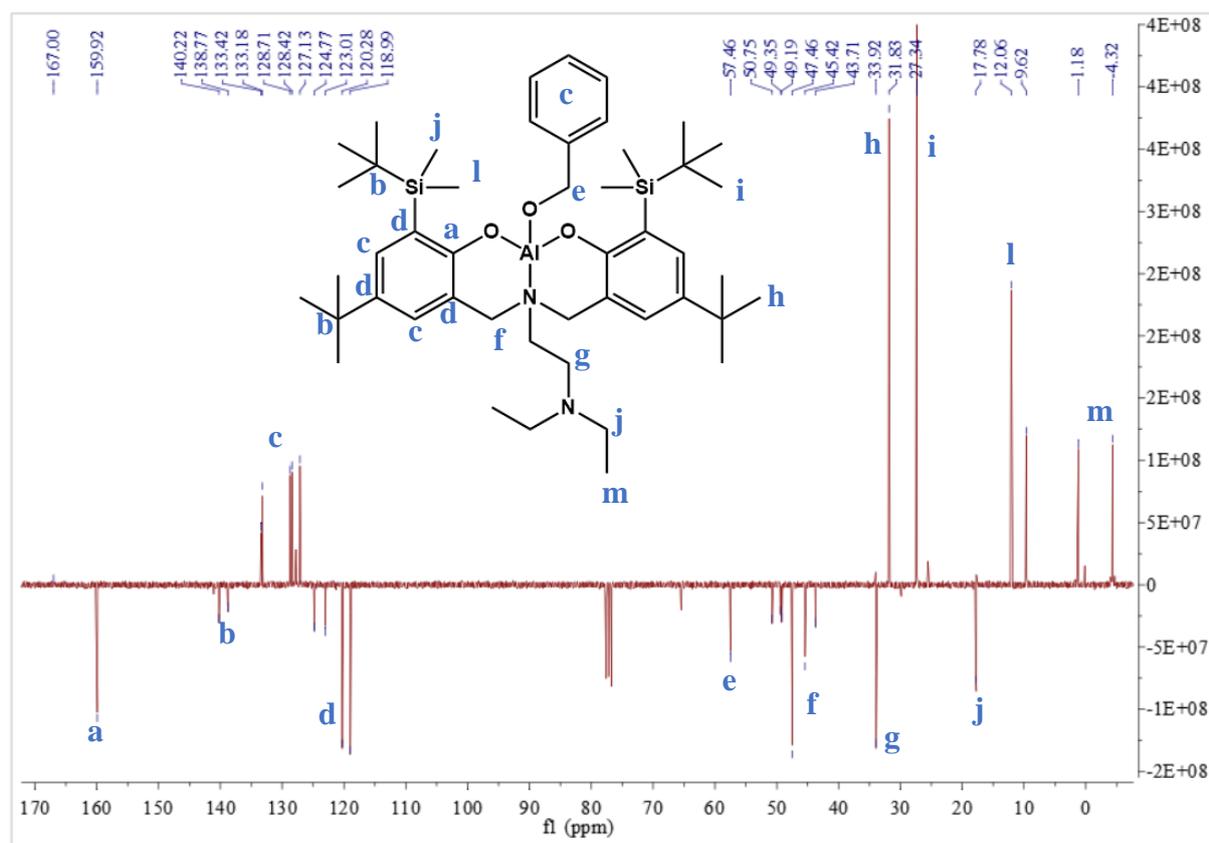


Figure A22 : RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $L_{10}\text{AlOBn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

## Chapitre IV ; Etude de la polymérisation

## 1. Analyse du polylactide en MALDI ToF

Tableau A1: Analyse MALDI-ToF de la POC du L-LA

| Entré | Catalyseur           | Ratio L-LA | t (h) | Concentration | Conv (%) <sup>a</sup> | Mn CES (g/mol) <sup>b</sup> | Mn MALDI (g/mol) <sup>c</sup> | Mn calc (g/mol) <sup>d</sup> | $\bar{D}^b$ |
|-------|----------------------|------------|-------|---------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------|
| 1     | L <sub>1</sub> AlOBn | 50         | 1     | 1 M           | 79                    | 5500                        | 3600                          | 5700                         | 1,23        |
| 2     | L <sub>4</sub> AlOBn | 100        | 24    | 2 M           | 62                    | 8800                        | 8600                          | 8900                         | 1,10        |
| 3     | L <sub>5</sub> AlOBn | 100        | 24    | 2 M           | 50                    | 5000                        | 4600                          | 7200                         | 1,09        |
| 4     | L <sub>6</sub> AlOBn | 100        | 2     | 2 M           | 98                    | 14900                       | 13100                         | 14100                        | 1,13        |
| 5     | L <sub>7</sub> AlOBn | 100        | 24    | 2 M           | 71                    | 7600                        | 7600                          | 10200                        | 1,12        |
| 6     | L <sub>8</sub> AlOBn | 50         | 24    | 1 M           | 62                    | 4200                        | 3800                          | 4500                         | 1,08        |

Conditions expérimentales : 100 °C, Toluène. Déterminé par RMN <sup>1</sup>H. <sup>b</sup>Déterminés par Chromatographie d'Exclusion Stérique. <sup>c</sup>Déterminé par MALDI-ToF. <sup>d</sup>Mn calc = (ratio×144×conversion)/100.

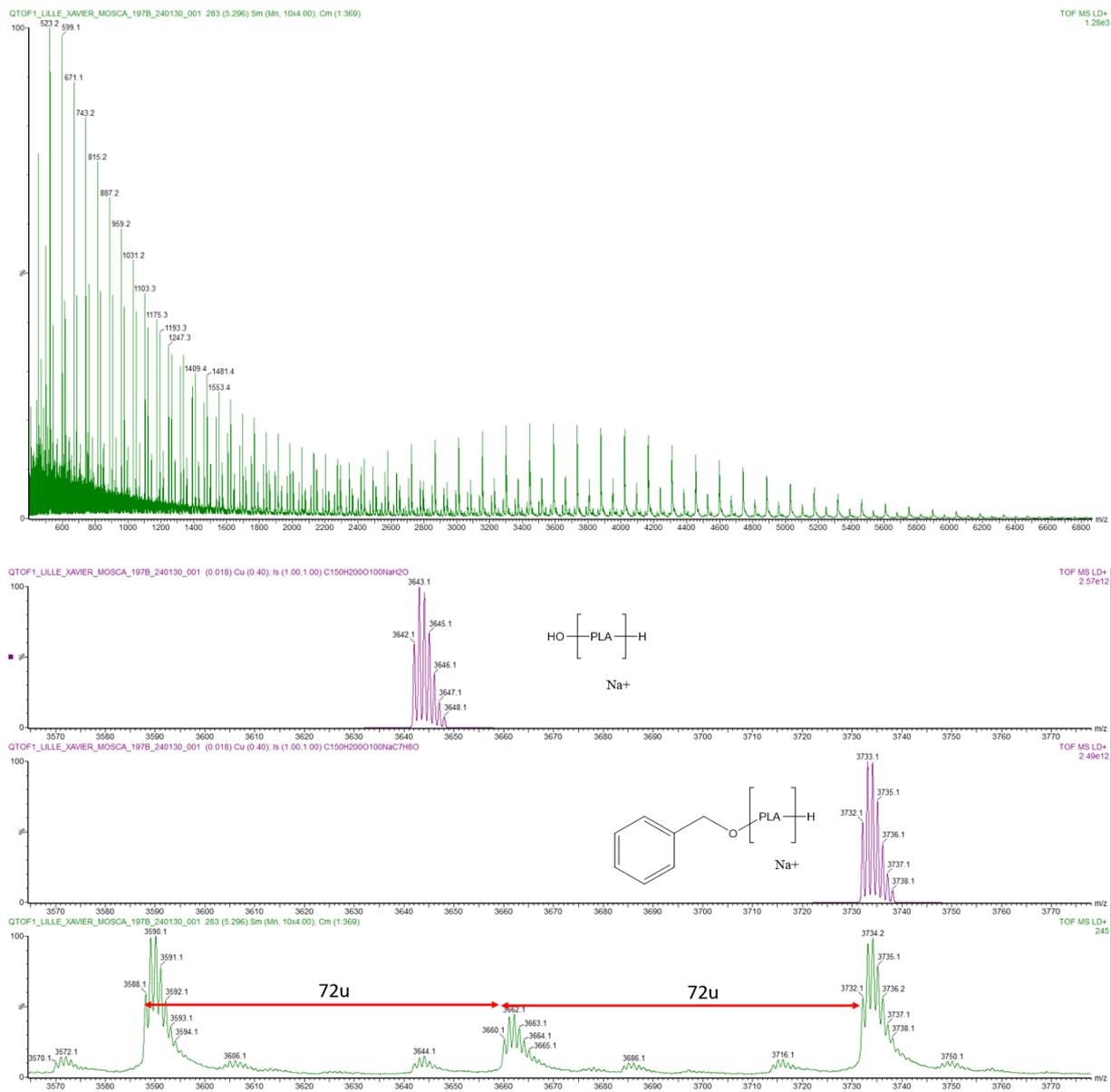


Figure A23 : Analyse MALDI-ToF du PLLA obtenu avec  $L_1AlOBn$ -entrée 1

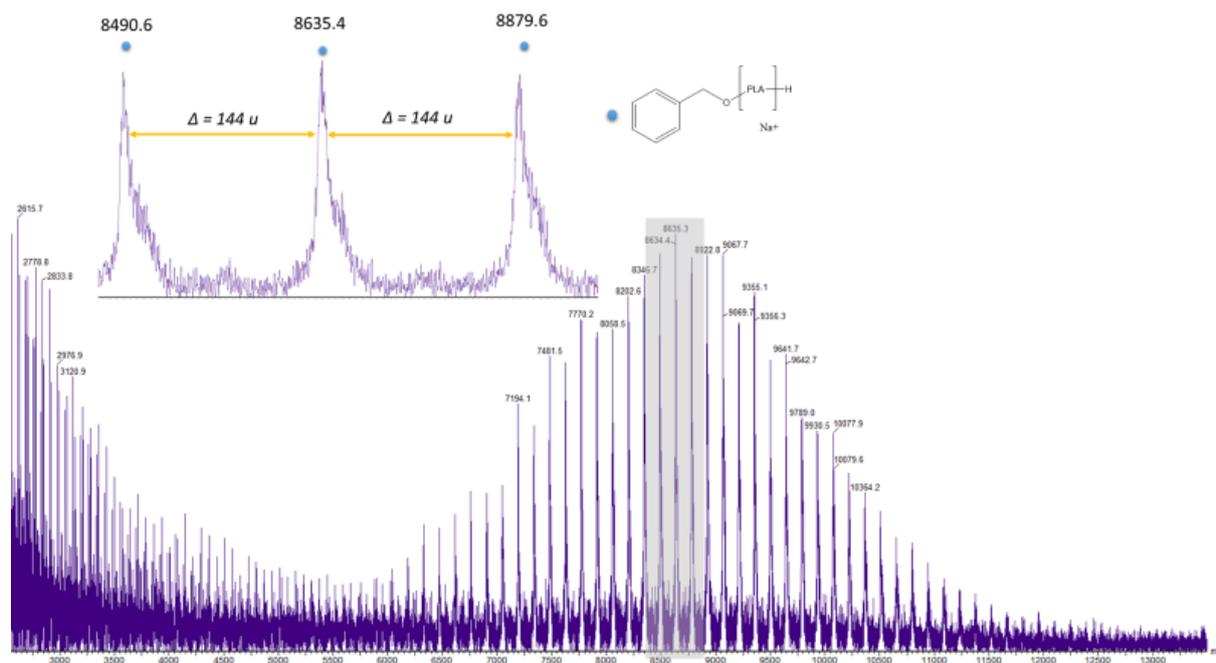


Figure A24 : Analyse MALDI-ToF du PLLA obtenu avec  $L_4AlOBn$ -entrée 2

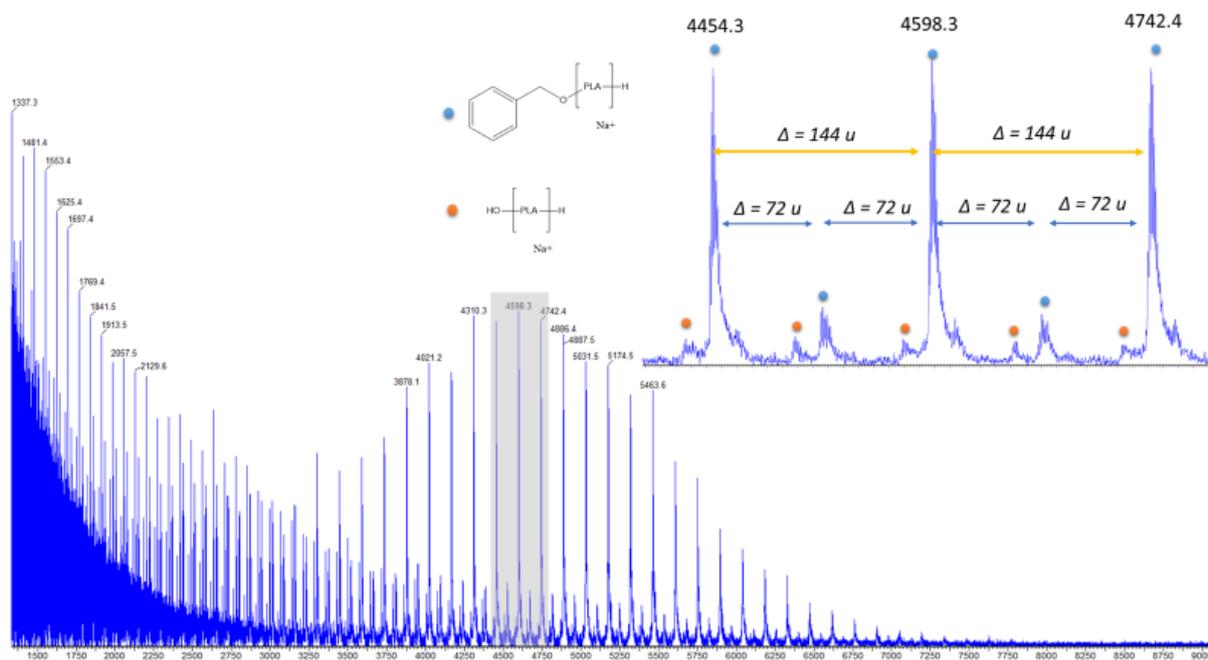


Figure A25 : Analyse MALDI-ToF du PLLA obtenu avec  $L_5AlOBn$ -entrée 3

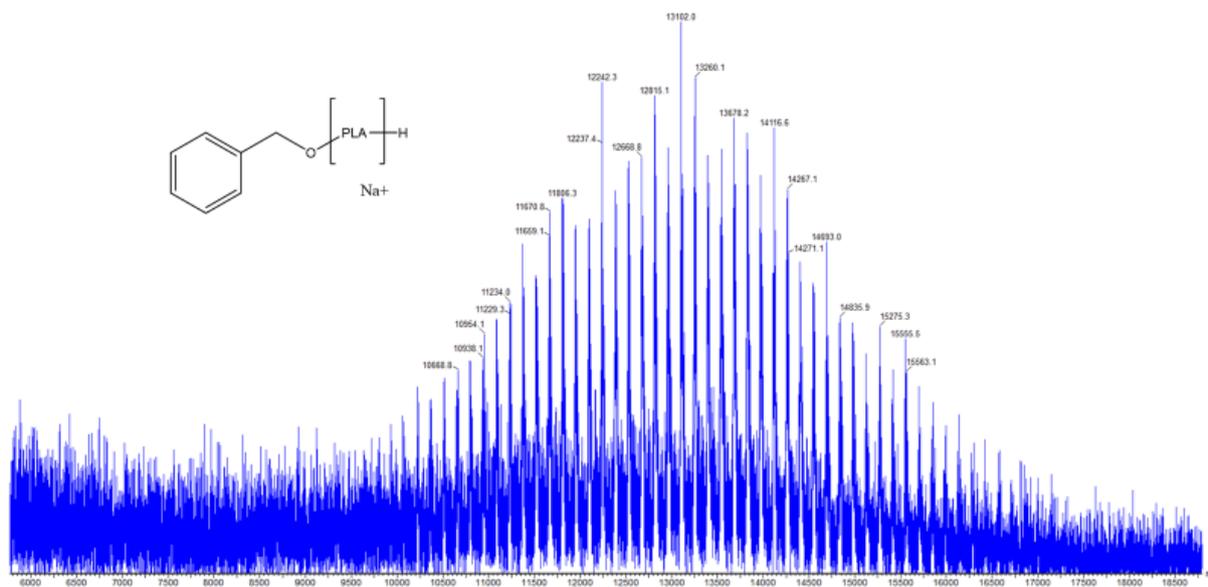


Figure A26 : Analyse MALDI-ToF du PLLA obtenu avec  $L_6AlOBn$ -entrée 4

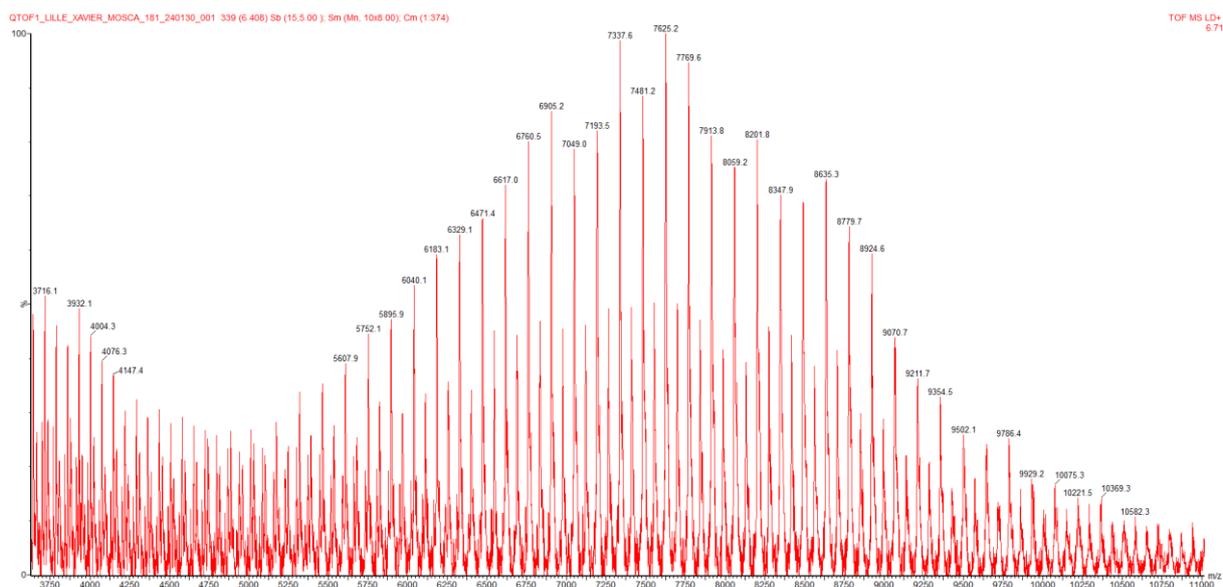


Figure A27 : Analyse MALDI-ToF du PLLA obtenu avec  $L_7AlOBn$ -entrée 5

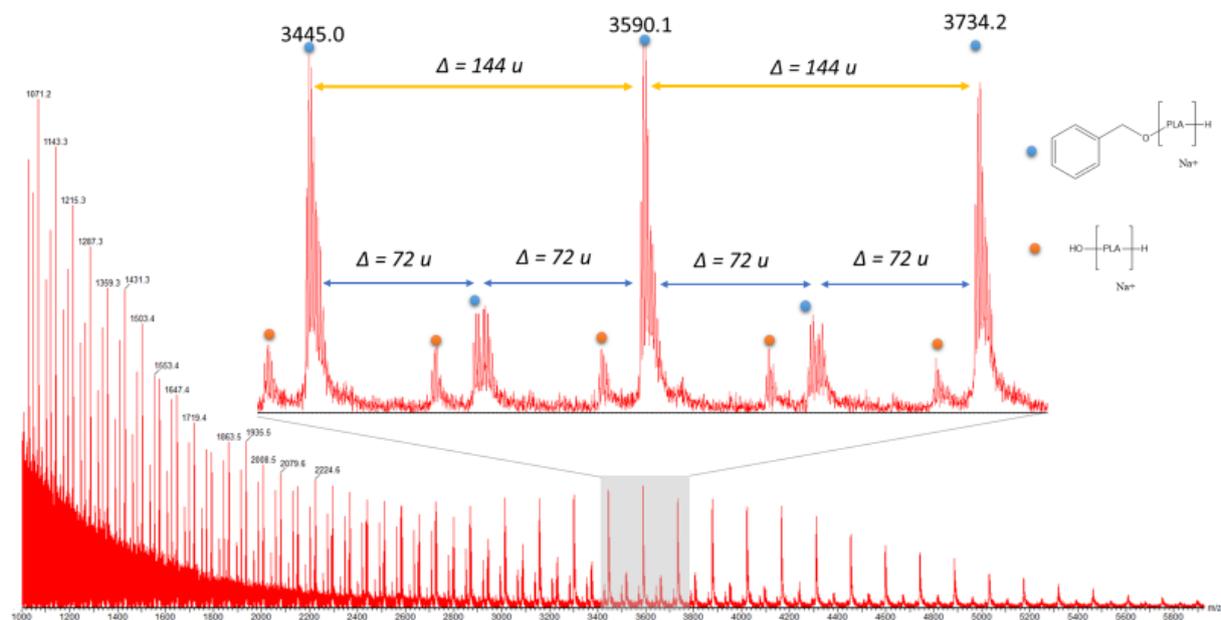


Figure A28 : Analyse MALDI-ToF du PLLA obtenu avec  $L_8AlOBn$ -entrée 6

2. Analyse de l' $\epsilon$ -CL en MALDI-ToFTableau A2 : Analyse MALDI-ToF de la POC de l' $\epsilon$ -CL

| Entré | Catalyseur           | Ratio $\epsilon$ -CL/Cat. | t (h)  | Conc. (M) | Conv. (%) | M <sub>n</sub> CES (g/mol) | M <sub>n</sub> MALDI (g/mol) | M <sub>n</sub> calc. (g/mol) | Đ    |
|-------|----------------------|---------------------------|--------|-----------|-----------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------|
| 7     | L <sub>1</sub> AlOBn | 500                       | 10 min | 0,5       | 49        | 13000                      | 11400                        | 28000                        | 1,25 |
| 8     | L <sub>4</sub> AlOBn | 100                       | 1      | 1         | 100       | 11800                      | 11500                        | 11400                        | 2,57 |
| 9     | L <sub>6</sub> AlOBn | 100                       | 24     | 1         | 100       | 9600                       | 11400                        | 11400                        | 1,99 |

Conditions expérimentales : 100 °C, Toluène. Déterminé par RMN <sup>1</sup>H. <sup>b</sup>Déterminés par Chromatographie d'Exclusion Stérique. <sup>c</sup>Déterminé par MALDI-ToF. <sup>d</sup>M<sub>n</sub> calc = (ratio×114×conversion)/100.

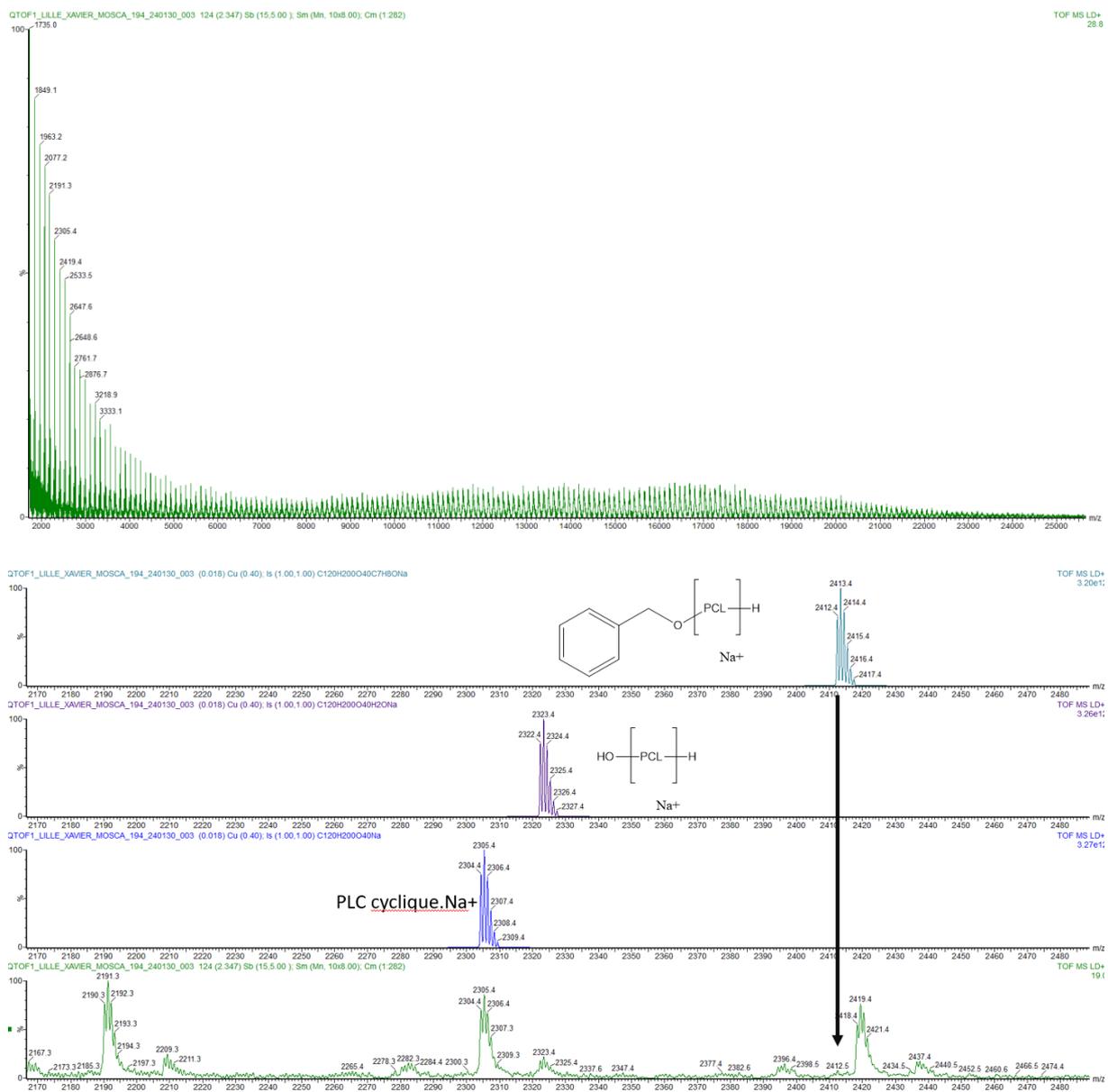


Figure A29 : Analyse MALDI-ToF de la PCL obtenu avec  $L_1AlOBn$ -entrée 7

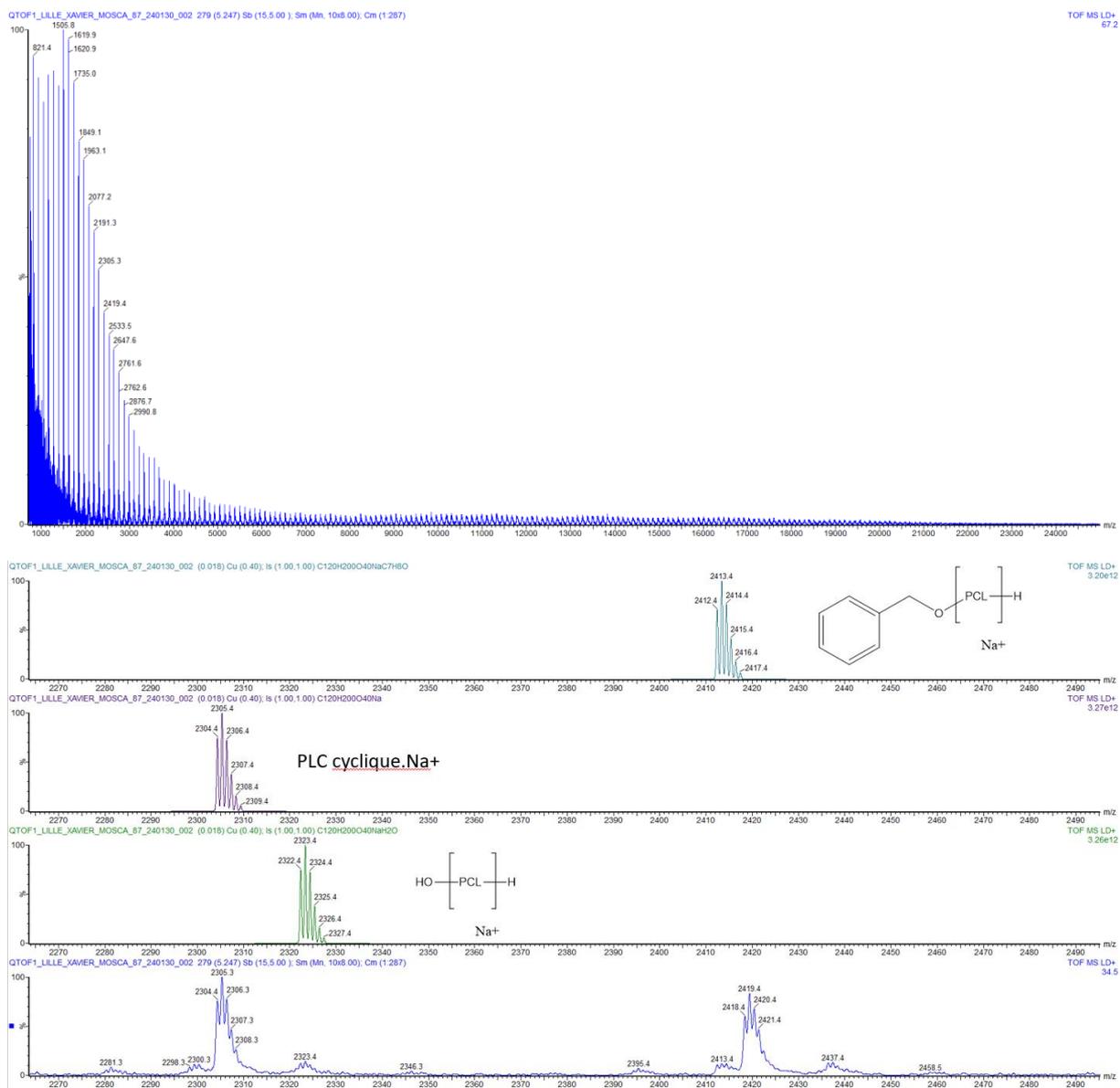


Figure A30 : Analyse MALDI-ToF de la PCL obtenu avec  $L_6AlOBn$ -entrée 9

### 3. Analyse RMN $^1\text{H}$ des copolymères aléatoires entre 4 et 5,5 ppm.

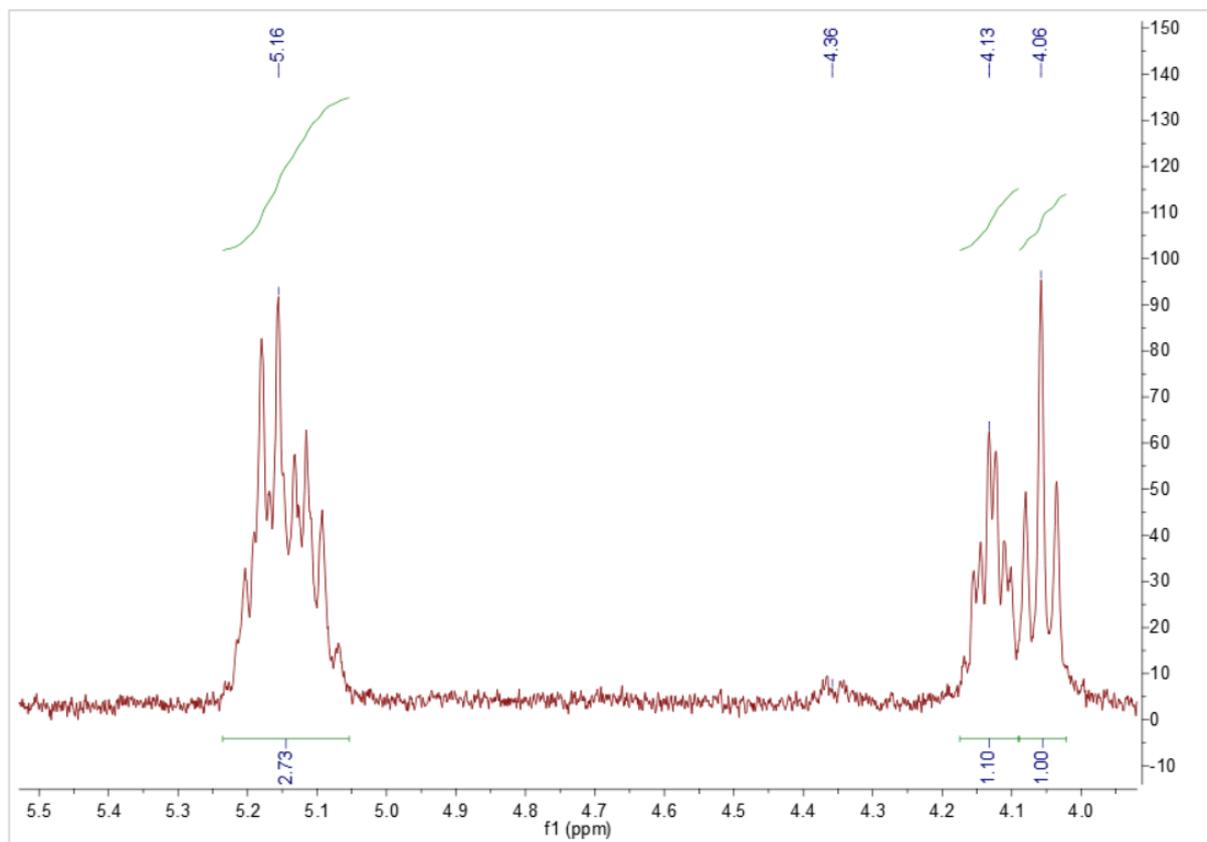


Figure A31 : analyse RMN  $^1\text{H}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $L_1\text{AlOBn}$  entre 4 et 5,5 ppm-entrée 33 ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

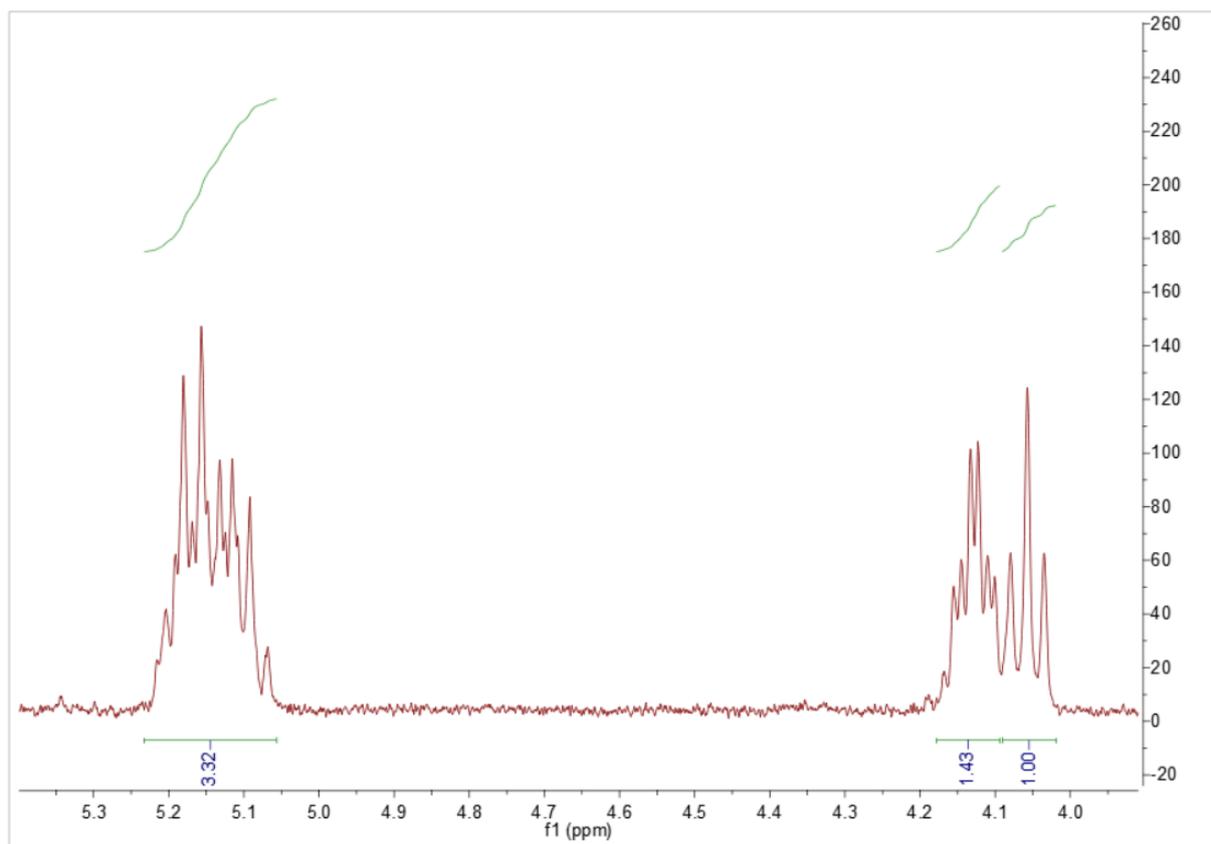


Figure A32 : analyse RMN  $^1\text{H}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $\text{L}_3\text{AlOBn}$  entre 4 et 5,4 ppm-entrée 34 ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

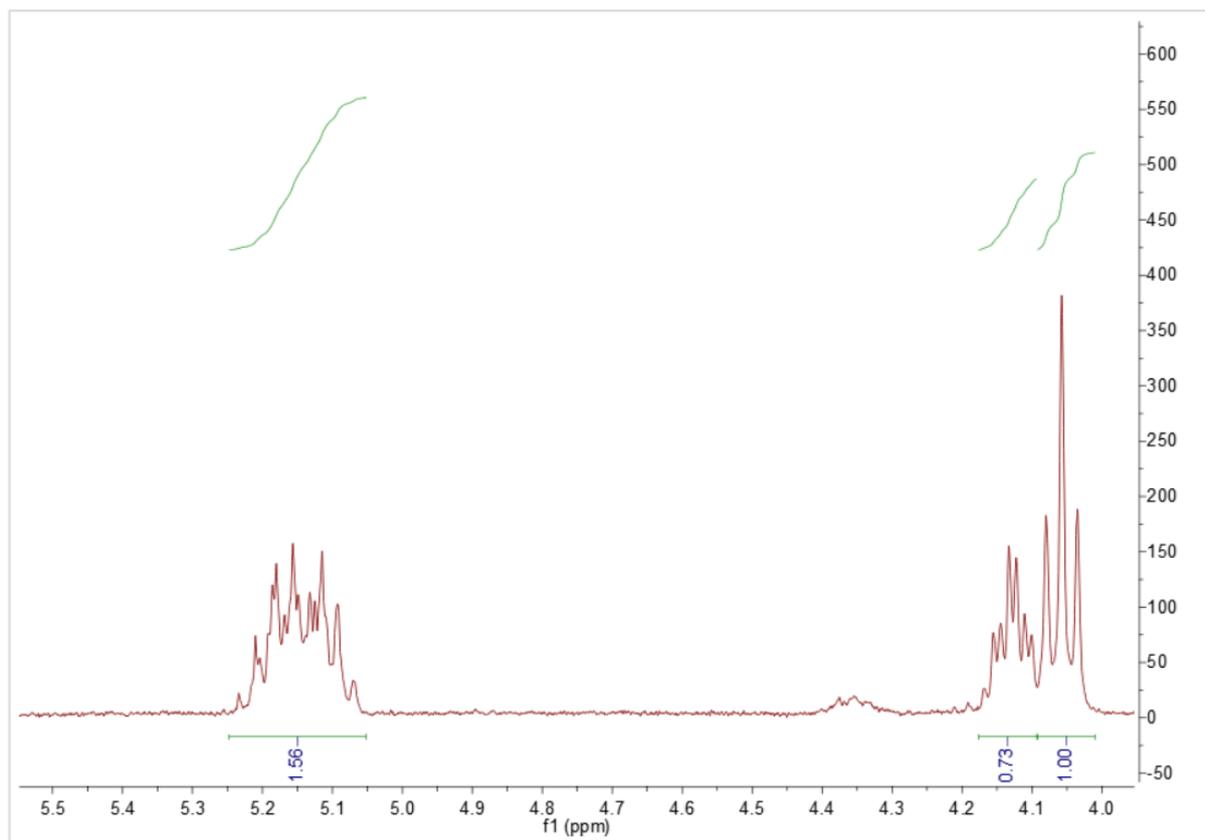


Figure A33 : analyse RMN  $^1\text{H}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $L_4\text{AlOBn}$  entre 4 et 5,5 ppm-entrée 36 ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

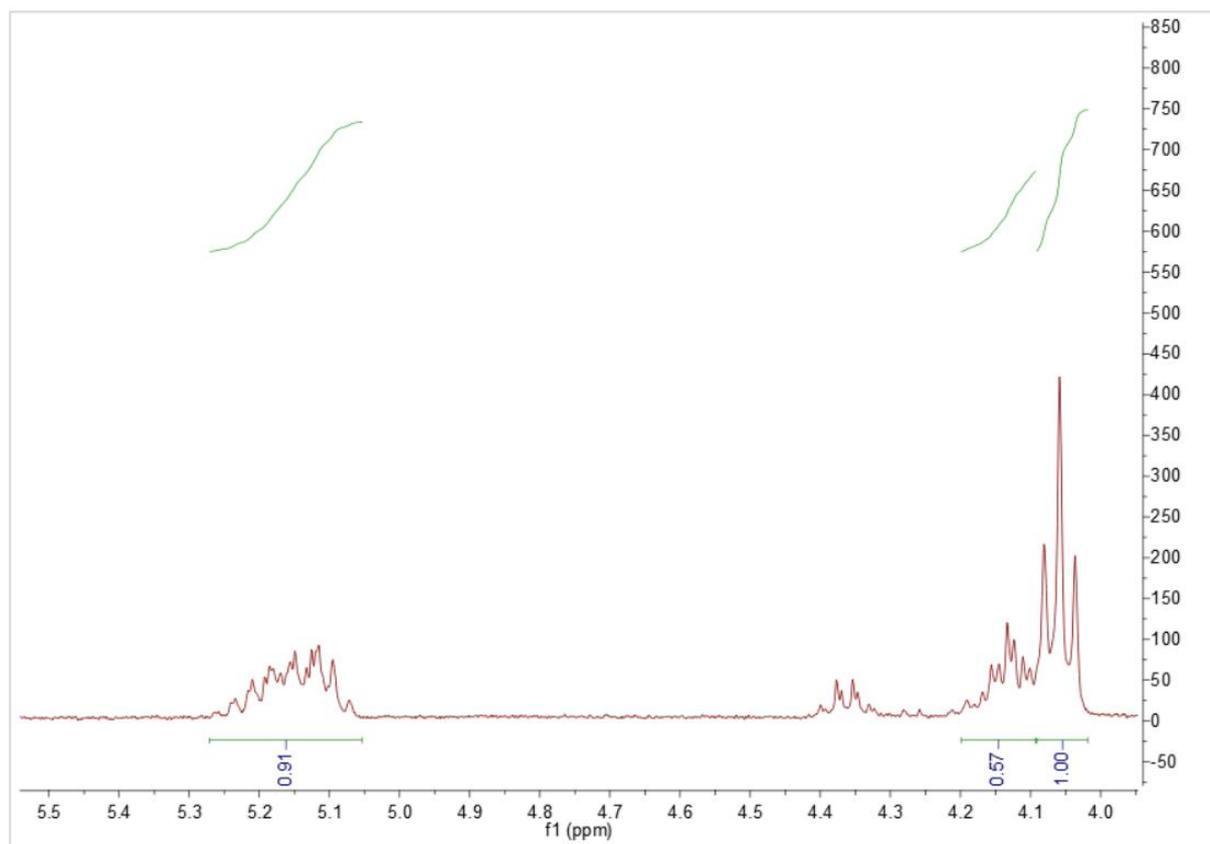


Figure A34 : analyse RMN  $^1\text{H}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $L_5\text{AlOBn}$  entre 4 et 5,5 ppm-entrée 38 ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

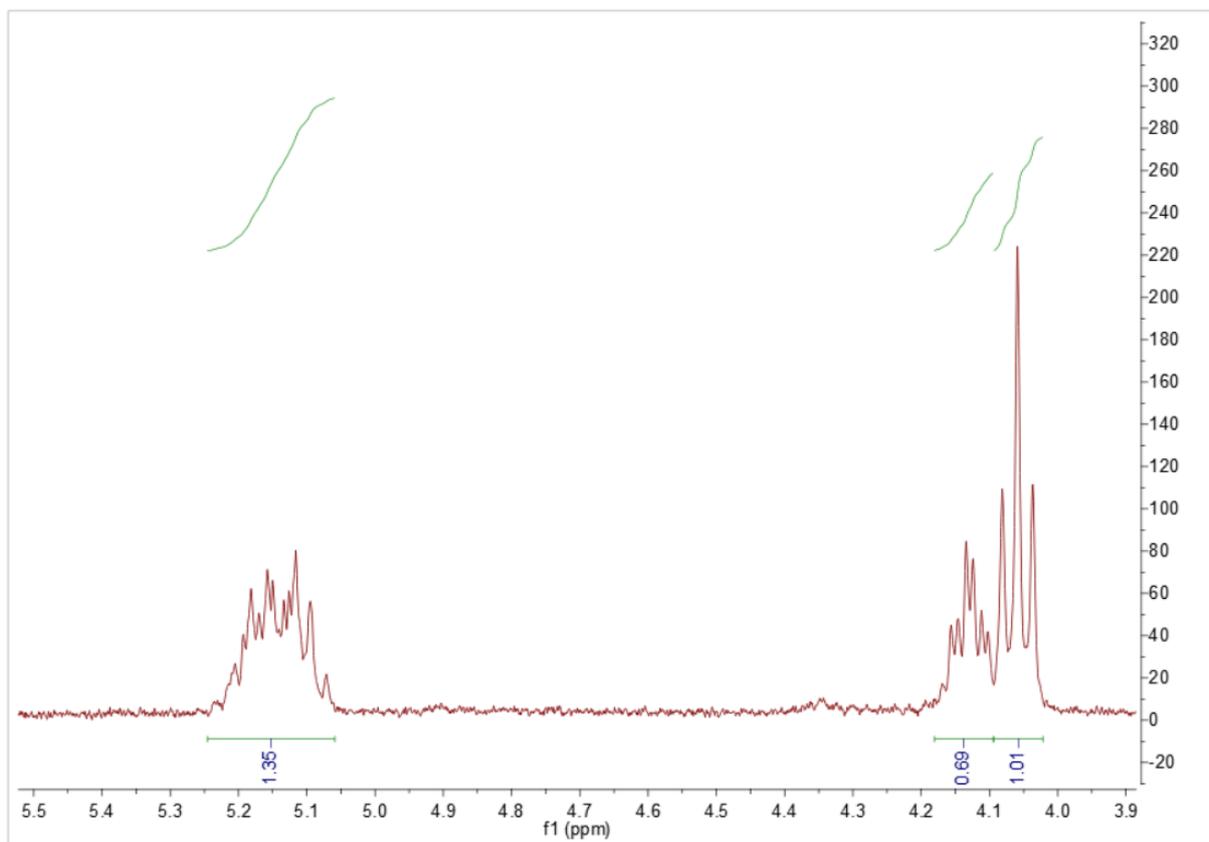


Figure A35 : analyse RMN  $^1\text{H}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $L_7\text{AlOBn}$  entre 4 et 5,5 ppm-entrée 43 ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

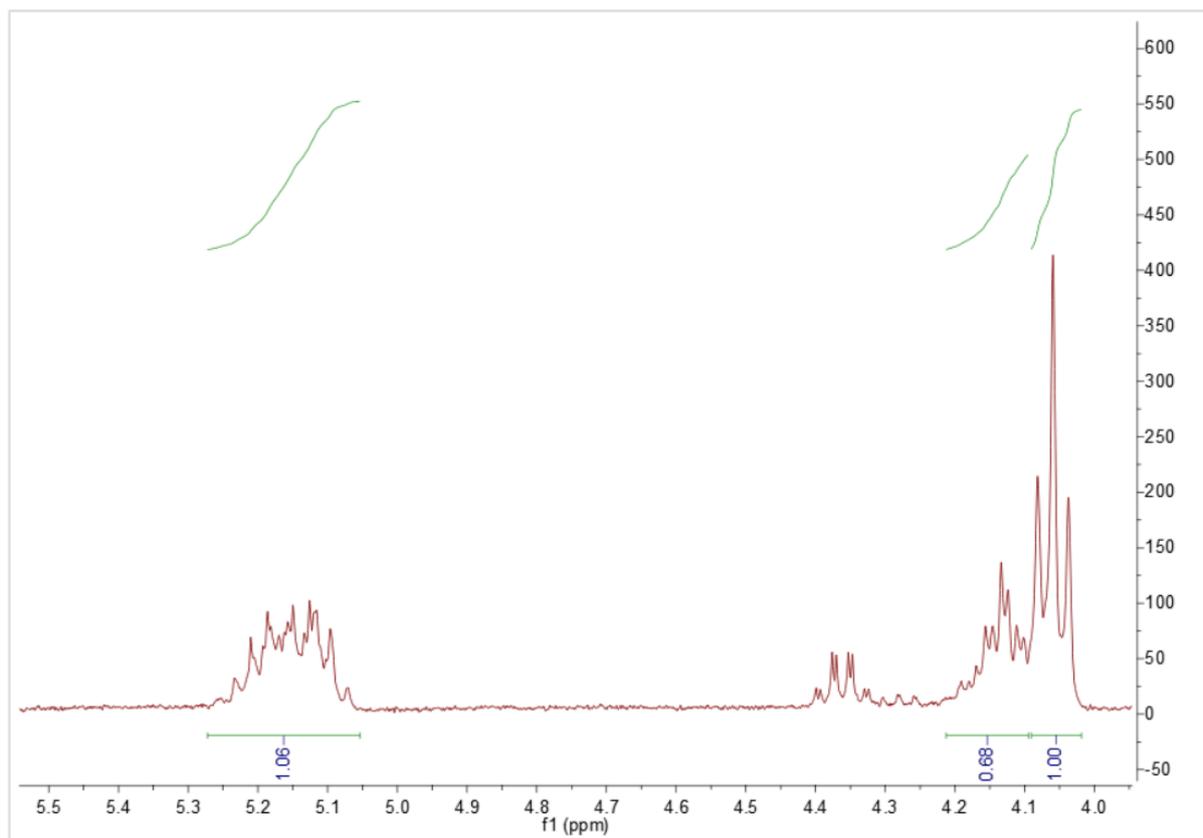


Figure A36 : analyse RMN  $^1\text{H}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $L_8\text{AlOBN}$  entre 4 et 5,5 ppm-entrée 45 ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

#### 4. Analyses RMN $^{13}\text{C}$ des copolymères statistiques dans la zone des carbonyles

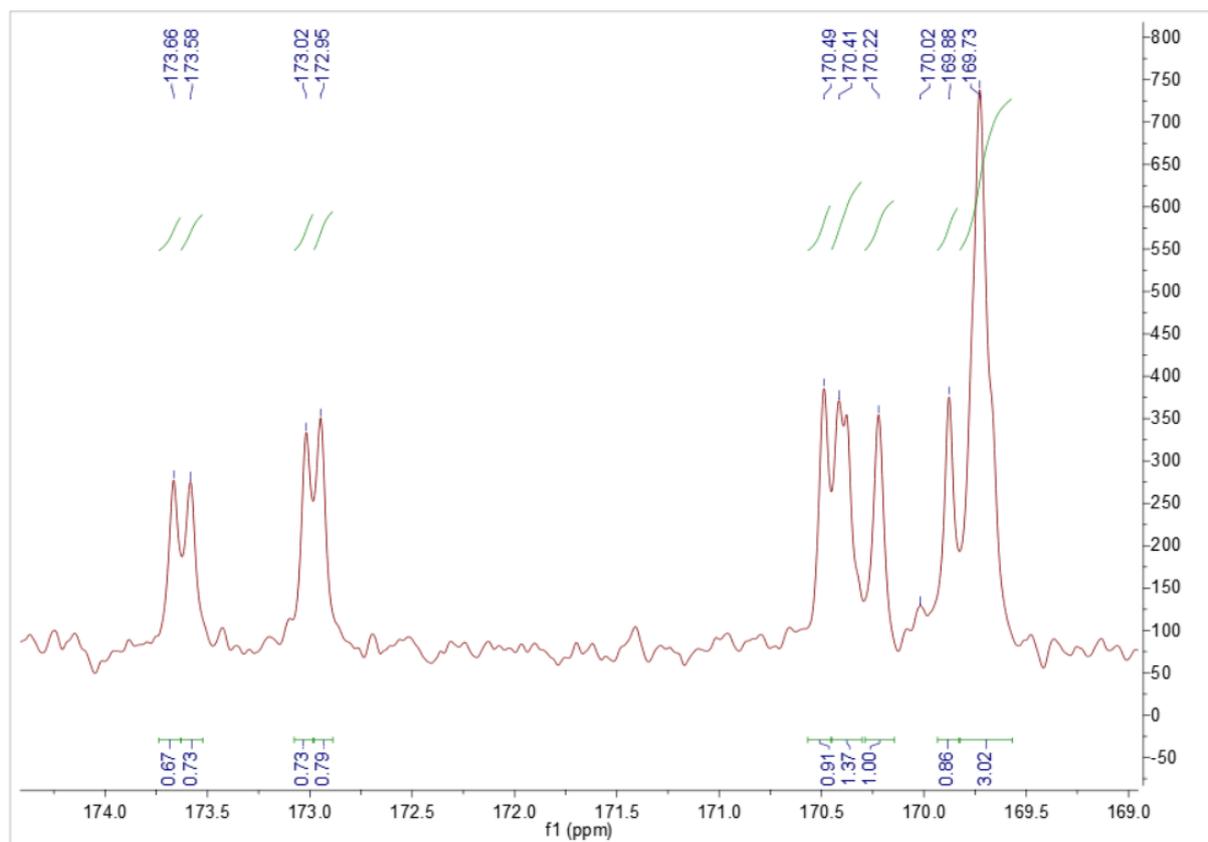


Figure A37 : analyse RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $\text{LiAlOBn}$  dans la zone des carbonyles-entrée 33 ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

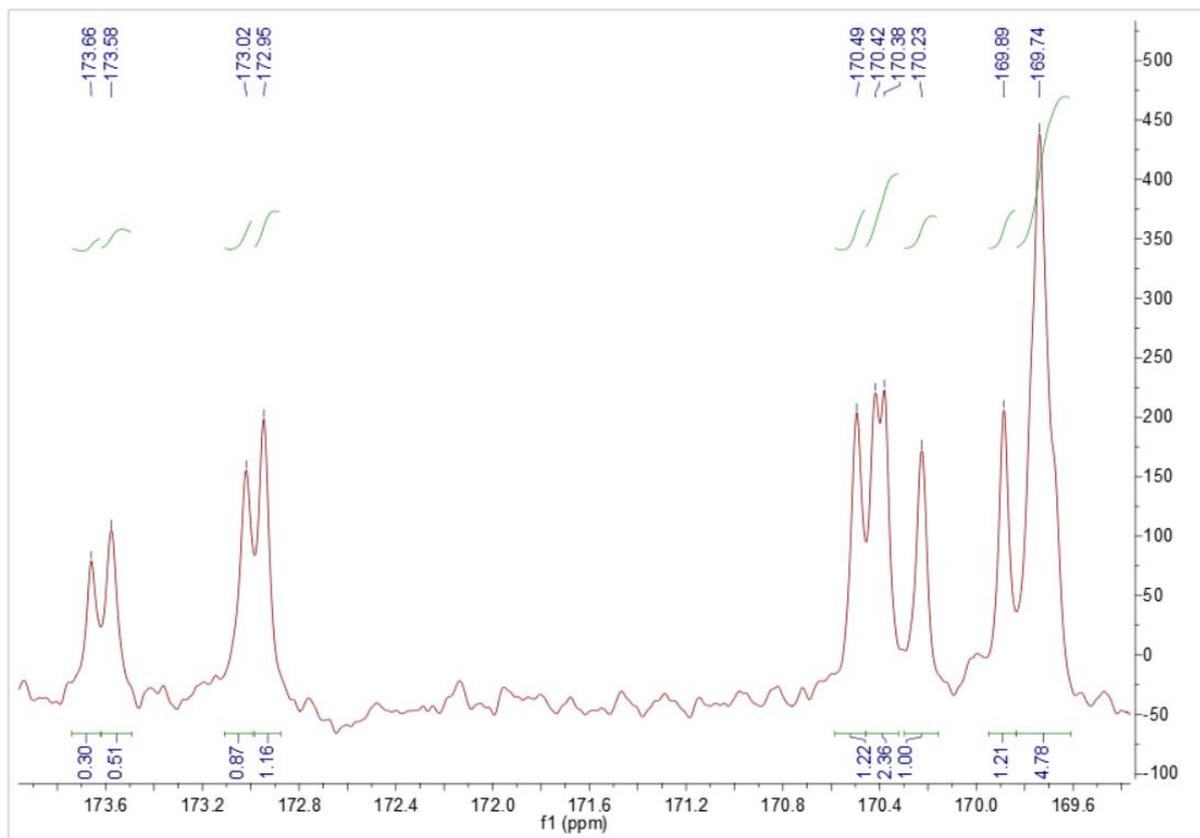


Figure A38 : analyse RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $\text{L}_3\text{AlOBn}$  dans la zone des carbonyles-entrée 34 ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

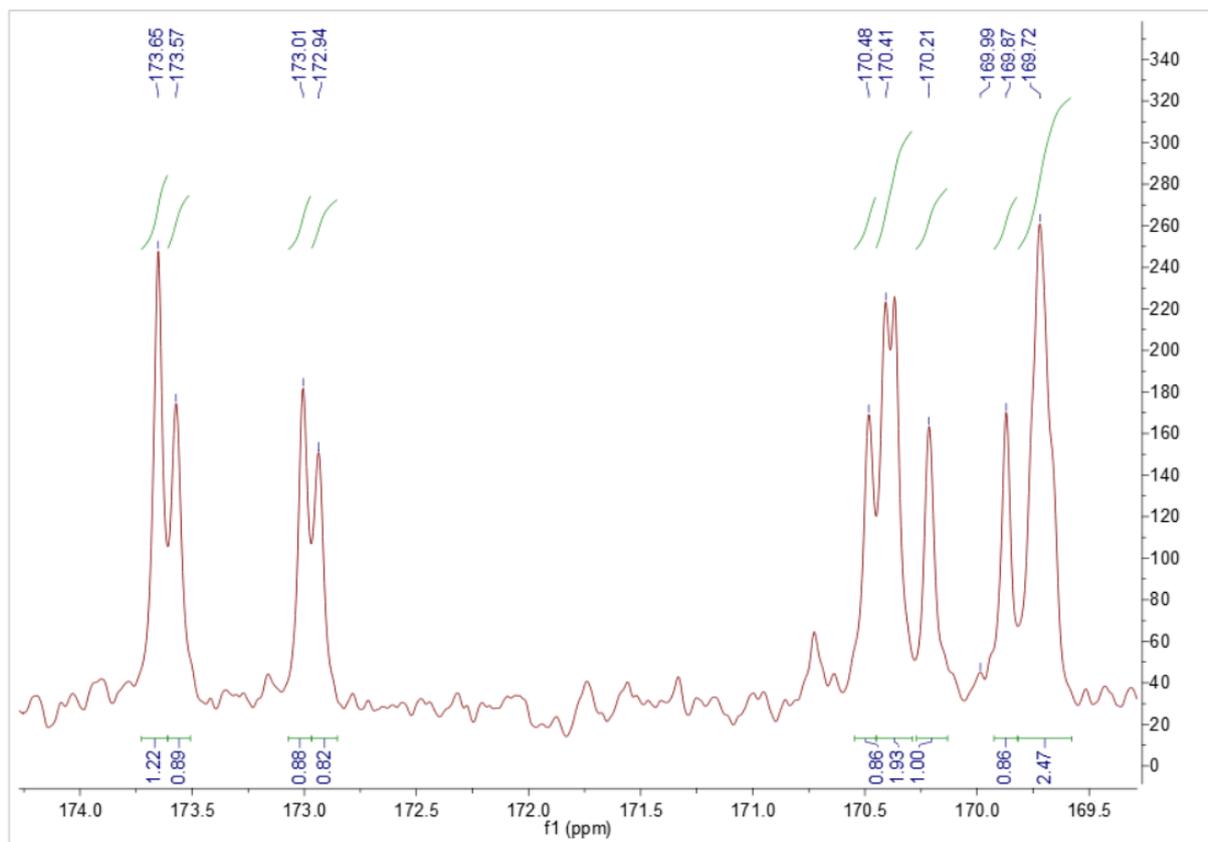


Figure A39 : analyse RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $\text{L}_4\text{AlOBn}$  dans la zone des carbonyles-entrée 36 ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

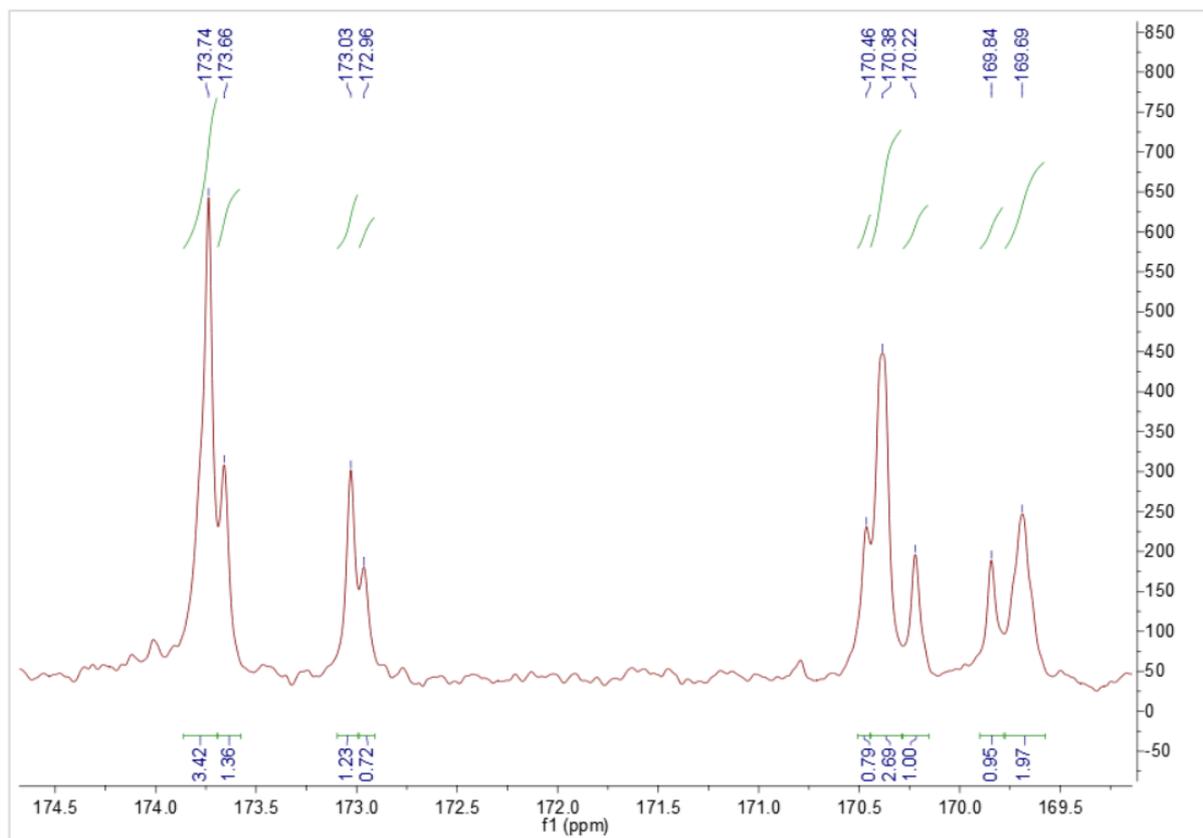


Figure A40 : analyse RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $\text{L}_5\text{AlOBn}$  dans la zone des carbonyles-entrée 38 ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

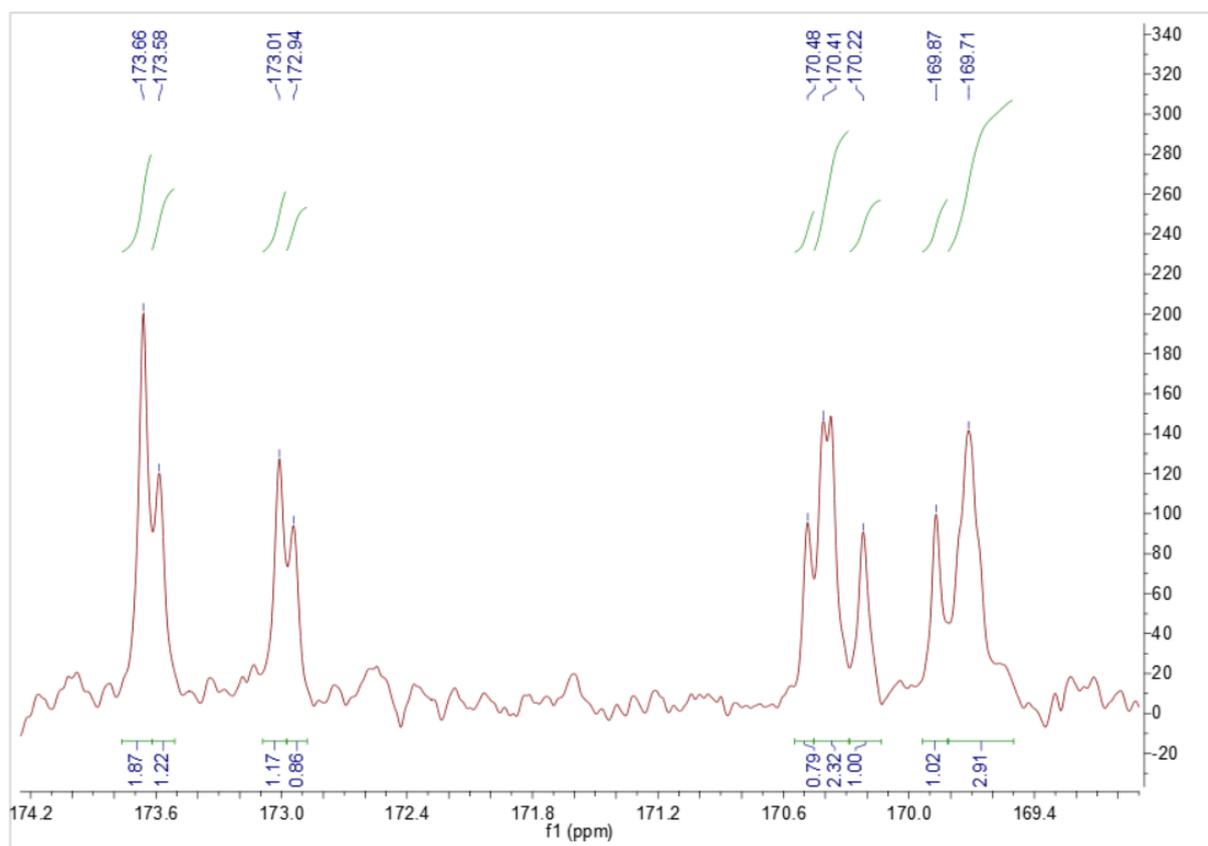


Figure A41 : analyse RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $L_7\text{AlOBn}$  dans la zone des carbonyles-entrée 43 ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

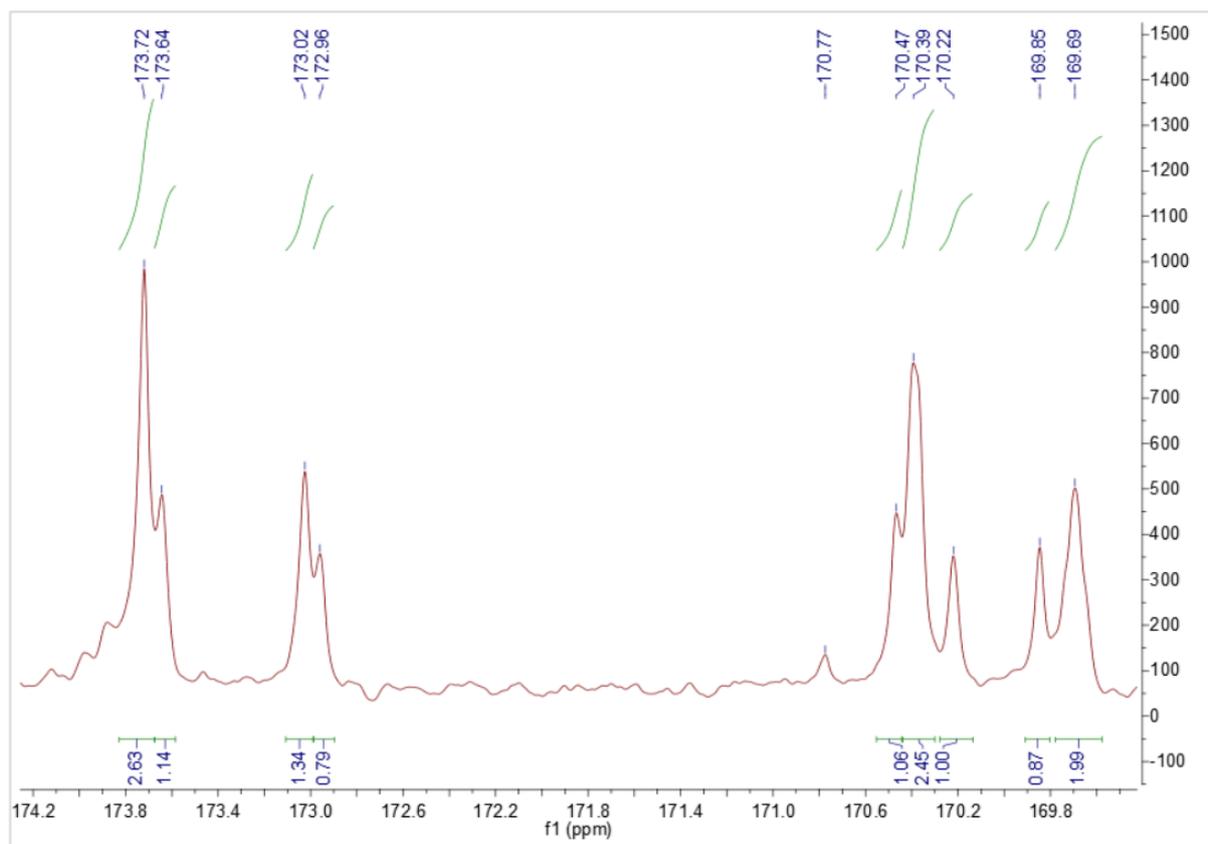


Figure A42 : analyse RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du copolymère aléatoire obtenu avec  $\text{L}_8\text{AlOBn}$  dans la zone des carbonyles-entrée 45 ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

### 5. Analyse RMN DOSY des copolymères multiblocs obtenus par copolymérisation par navette

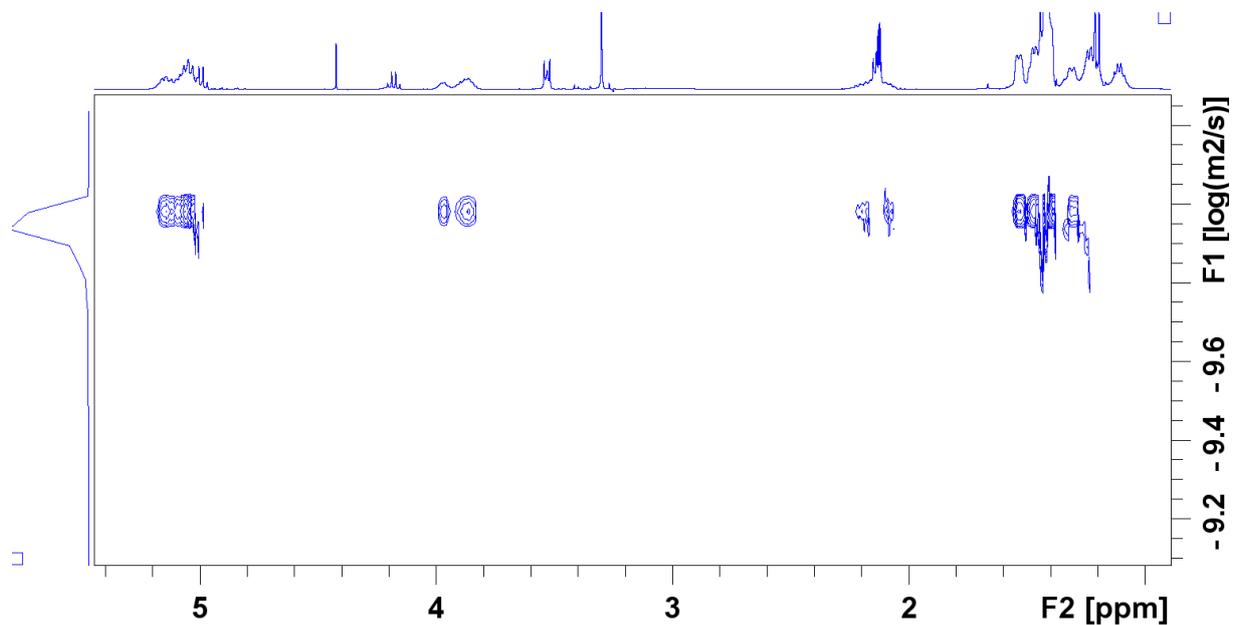


Figure A43 : Analyse RMN DOSY du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem L<sub>6</sub>AlOBn/L<sub>1</sub>AlOBn-entrée 53 (toluène D<sub>8</sub>, 400MHz)

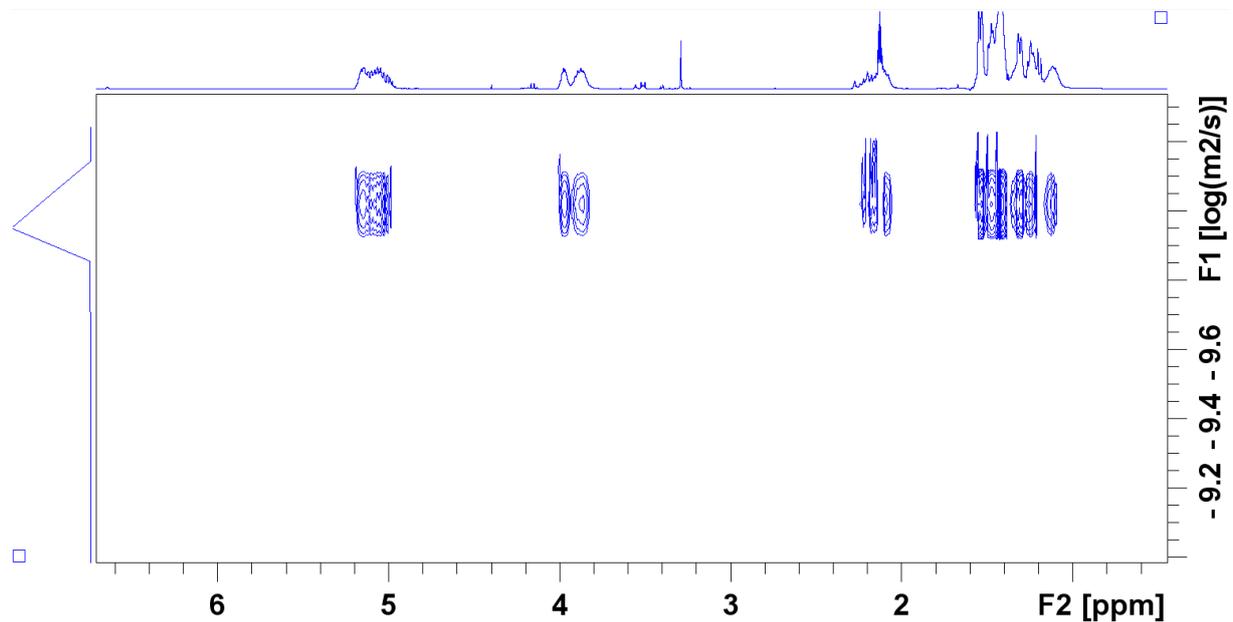


Figure A44 : Analyse RMN DOSY du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem L<sub>6</sub>AlOBn/L<sub>3</sub>AlOBn-entrée 54 (toluène D<sub>8</sub>, 400MHz)

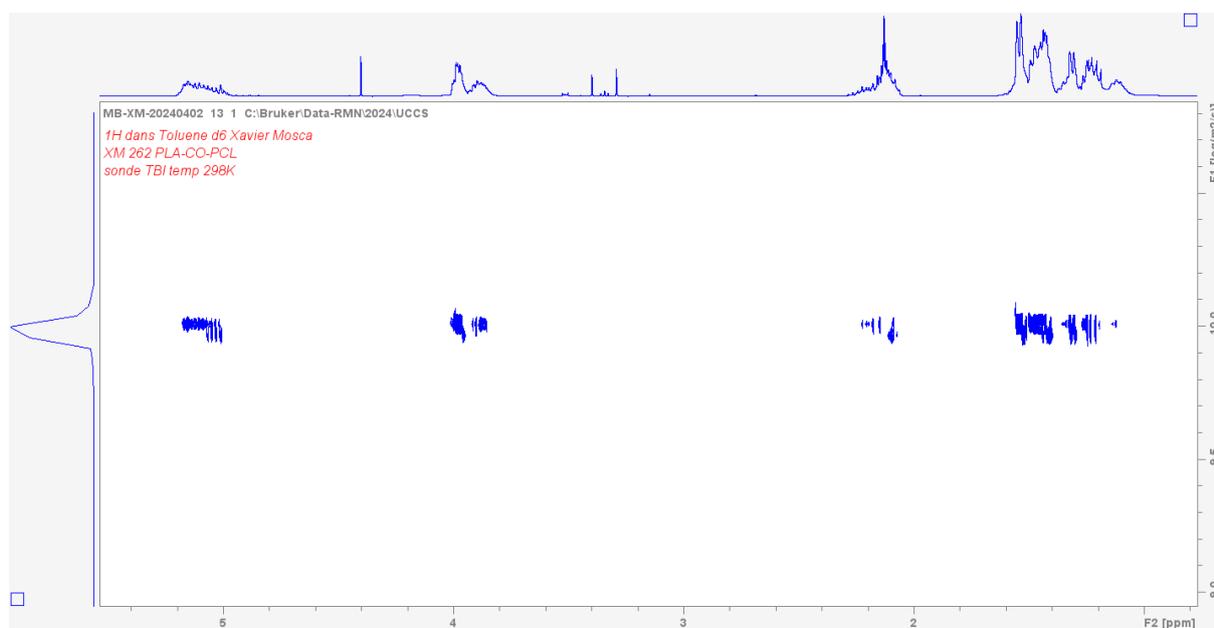


Figure A45 : Analyse RMN DOSY du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $L_6AlOBn/L_5AlOBn$ -entrée 56 (toluène  $D_8$ , 400MHz)

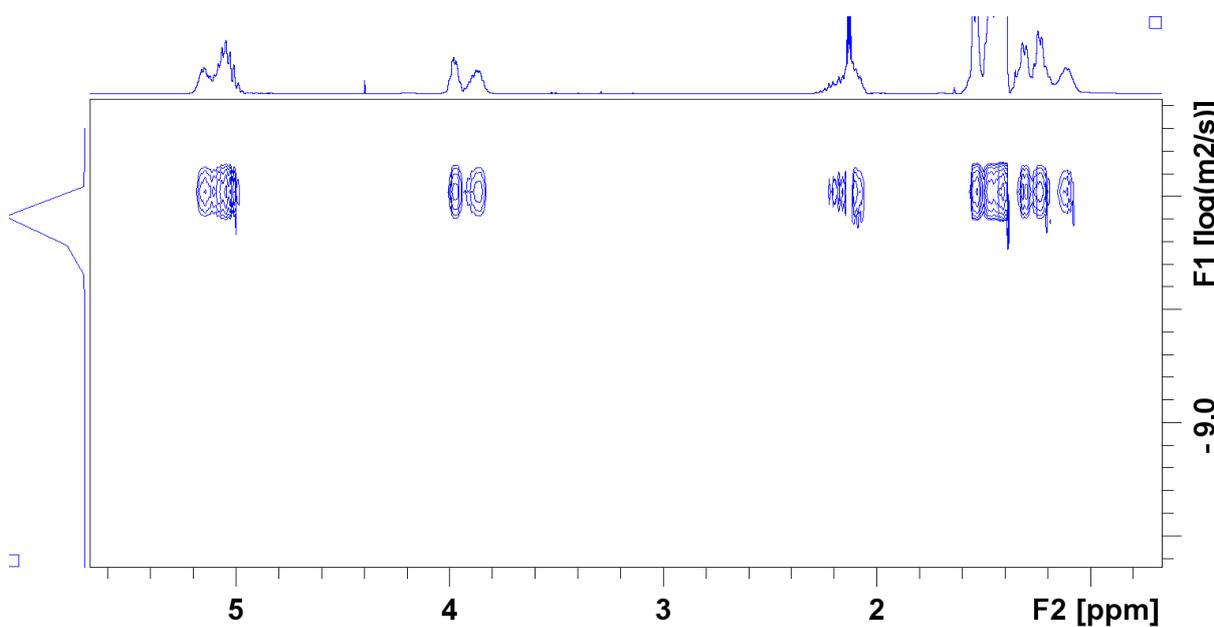


Figure A46 : Analyse RMN DOSY du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $L_6AlOBn/L_7AlOBn$ -entrée 57 (toluène  $D_8$ , 400MHz)

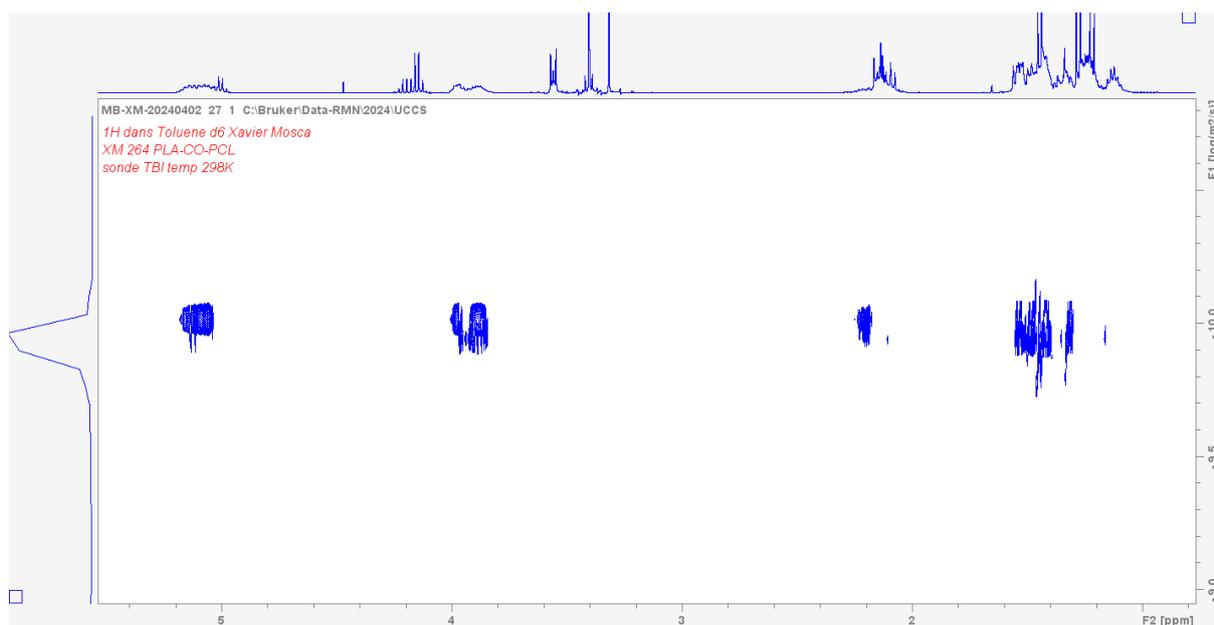


Figure A47 : Analyse RMN DOSY du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $L_6AlOBn/L_8AlOBn$ -entrée 58 (toluène  $D_8$ , 400MHz)

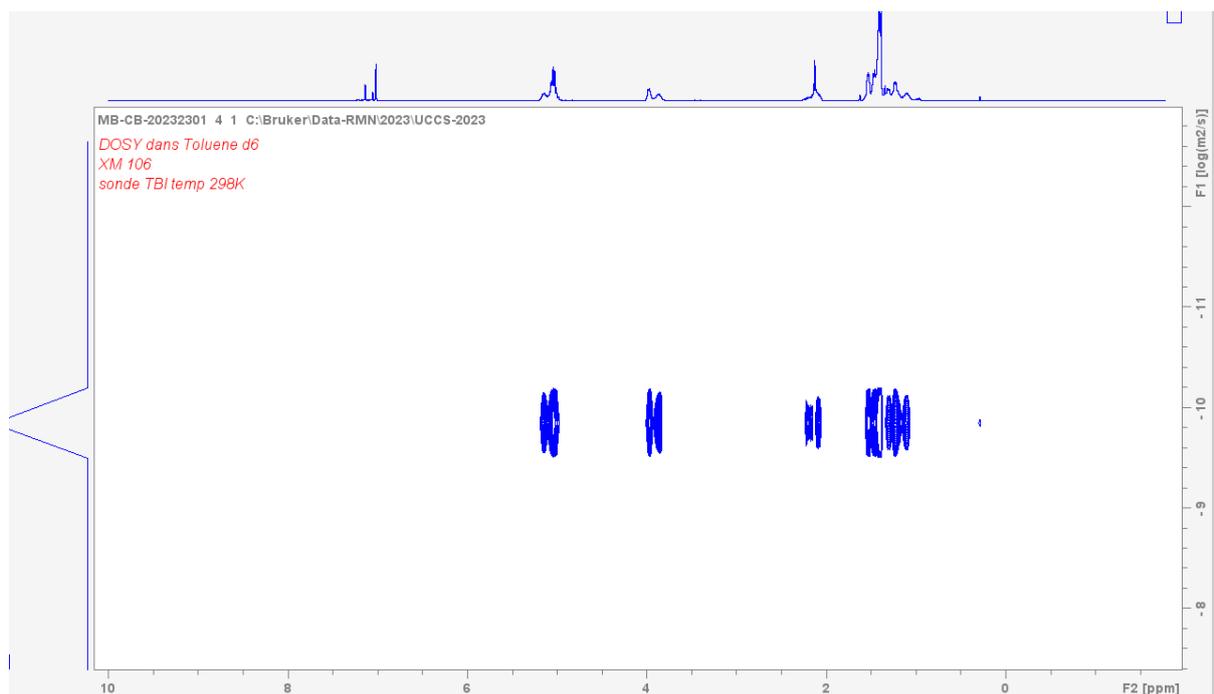


Figure A48 : Analyse RMN DOSY du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $Al(O^iPr)_3/L_4AlOBn$ -entrée 69 (toluène  $D_8$ , 400MHz)

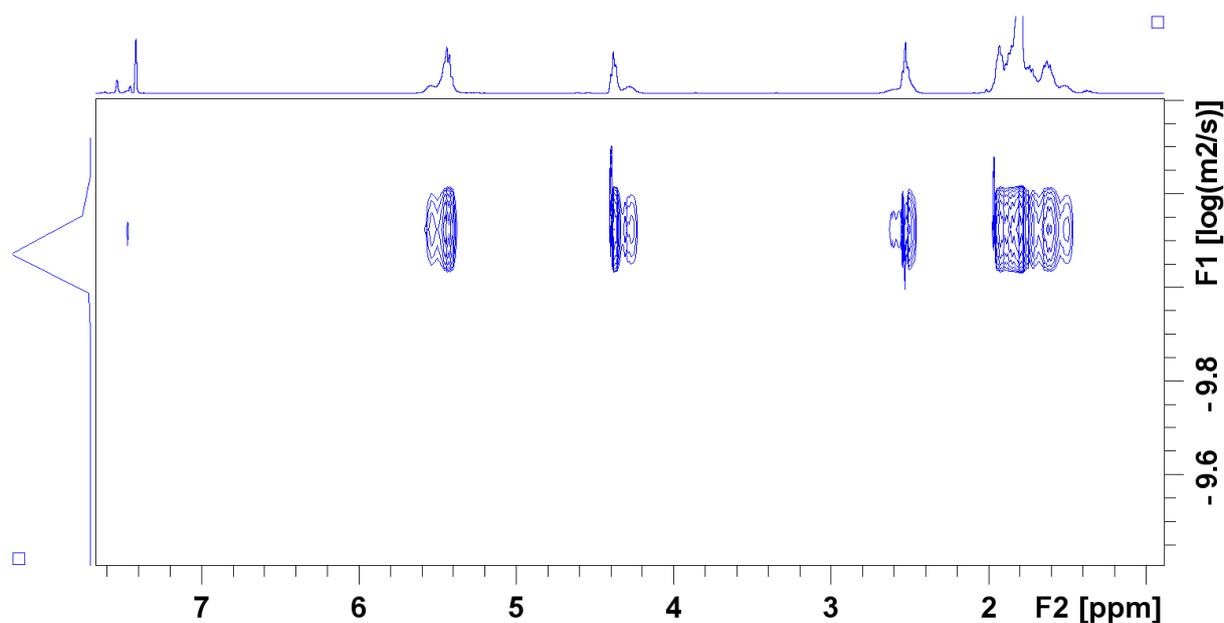


Figure A49 : Analyse RMN DOSY du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $OY_5(OCH(CH_3)_2)_{13}/L_4AlOBn$ -entrée 71 (toluène  $D_8$ , 400MHz)

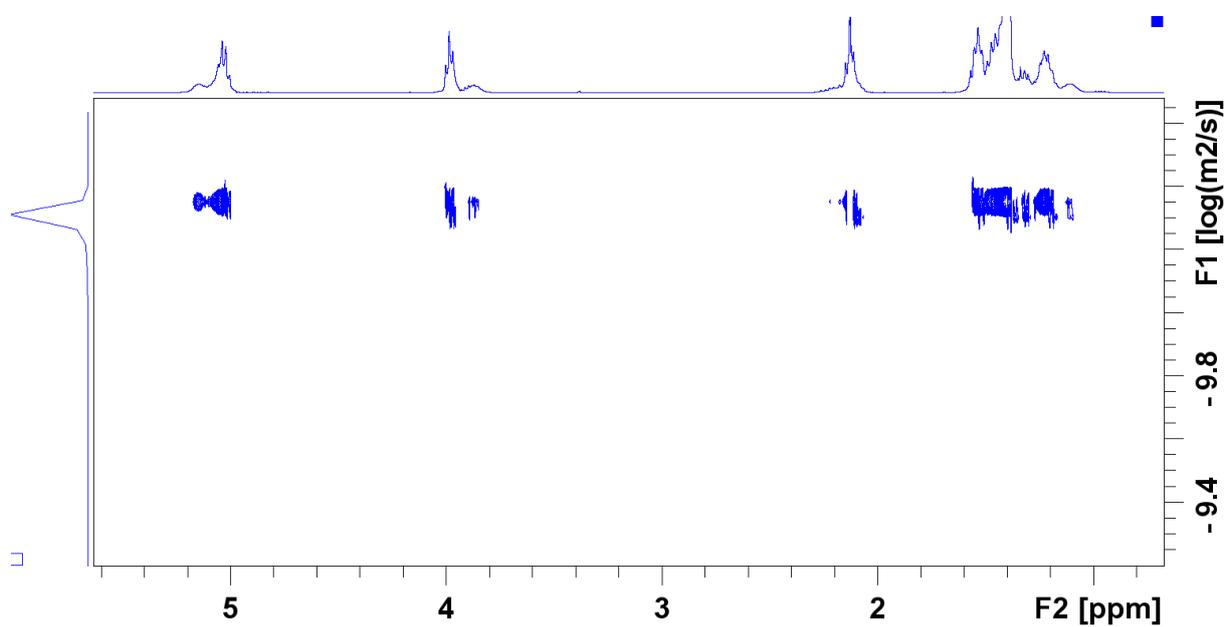


Figure A50 : Analyse RMN DOSY du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $OY_5(OCH(CH_3)_2)_{13}/L_8AlOBn$ -entrée 79 (toluène  $D_8$ , 400MHz)

## 6. Analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) des copolymères multiblocs produit par copolymérisation par navette

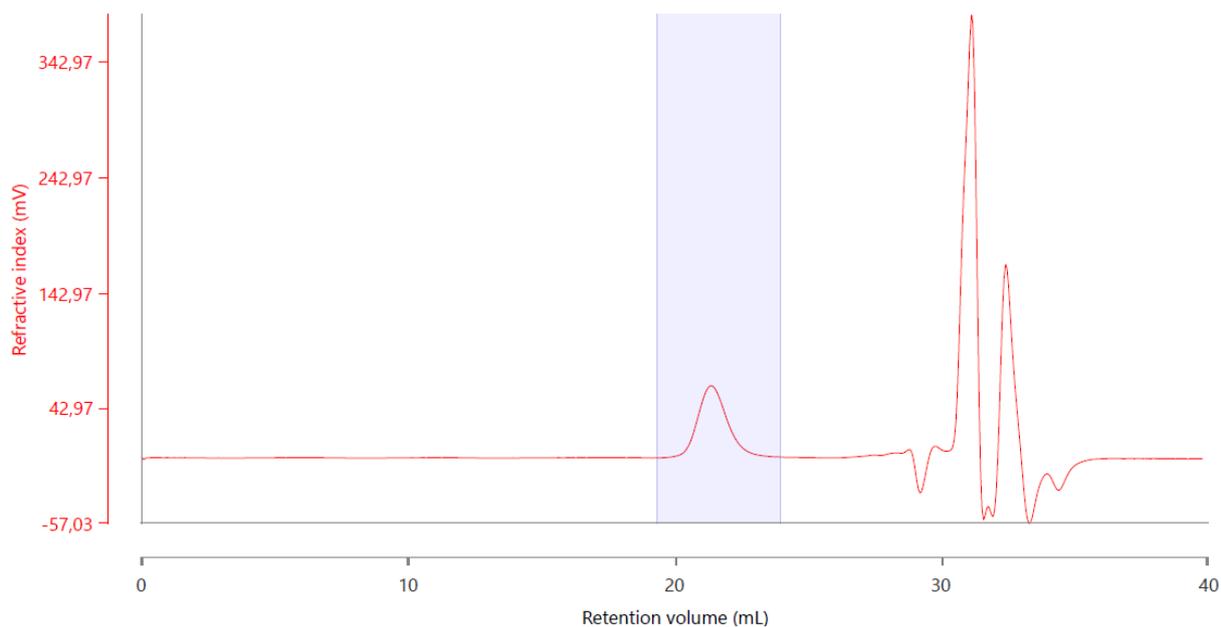


Figure A51 : Chromatogramme du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem L<sub>6</sub>AlOBn/L<sub>1</sub>AlOBn-entrée 53 (THF, 40°C, RI)

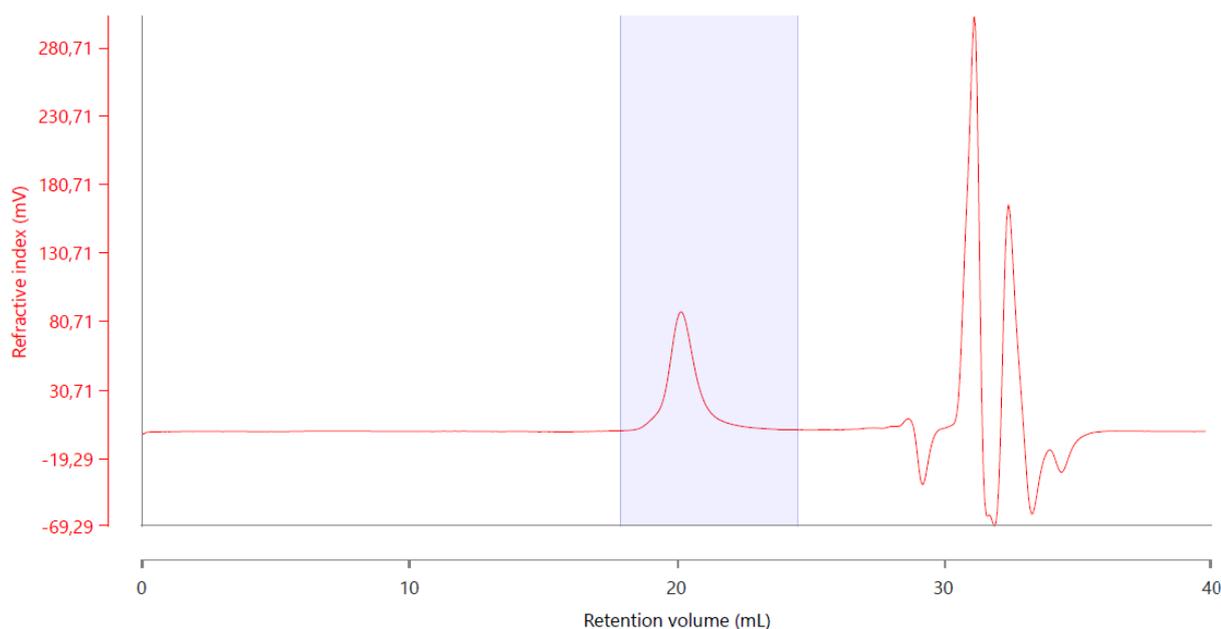


Figure A52 : Chromatogramme du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem L<sub>6</sub>AlOBn/L<sub>3</sub>AlOBn-entrée 54 (THF, 40°C, RI)

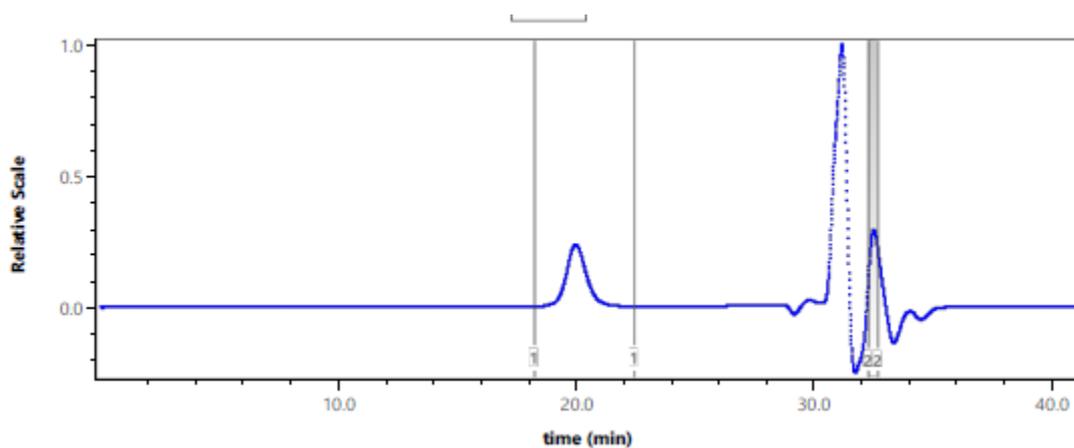


Figure A53 : Chromatogramme du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $L_6AlOBn/L_4AlOBn$ -entrée 55 (THF, 40°C, RI)

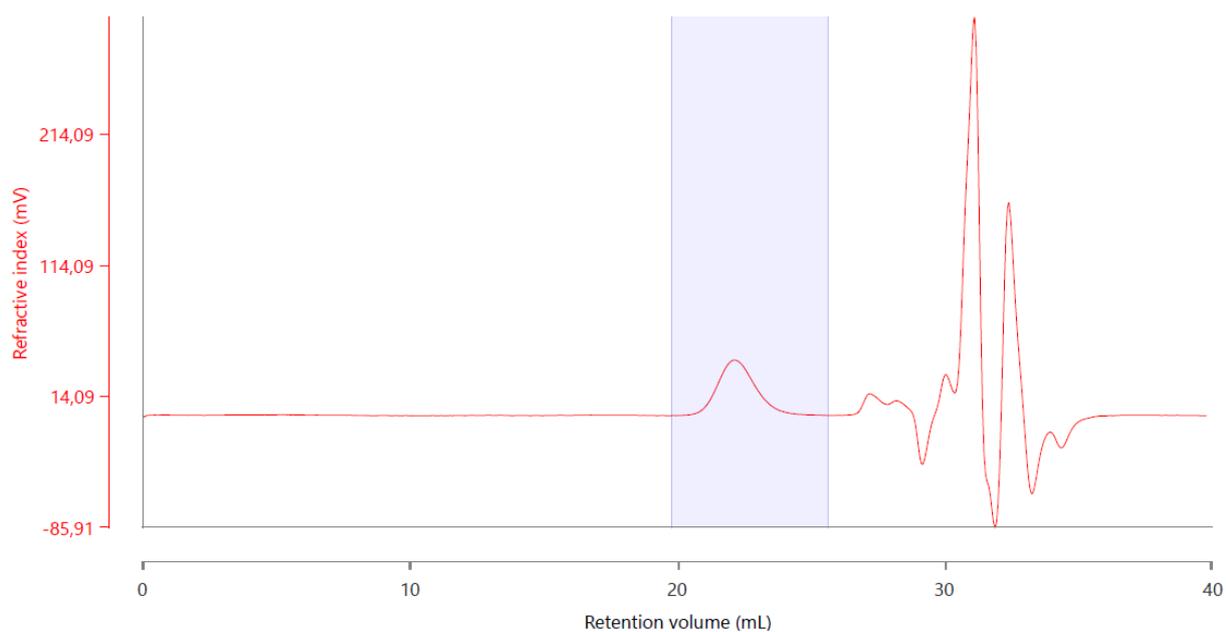


Figure A54 : Chromatogramme du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $L_6AlOBn/L_5AlOBn$ -entrée 56 (THF, 40°C, RI)

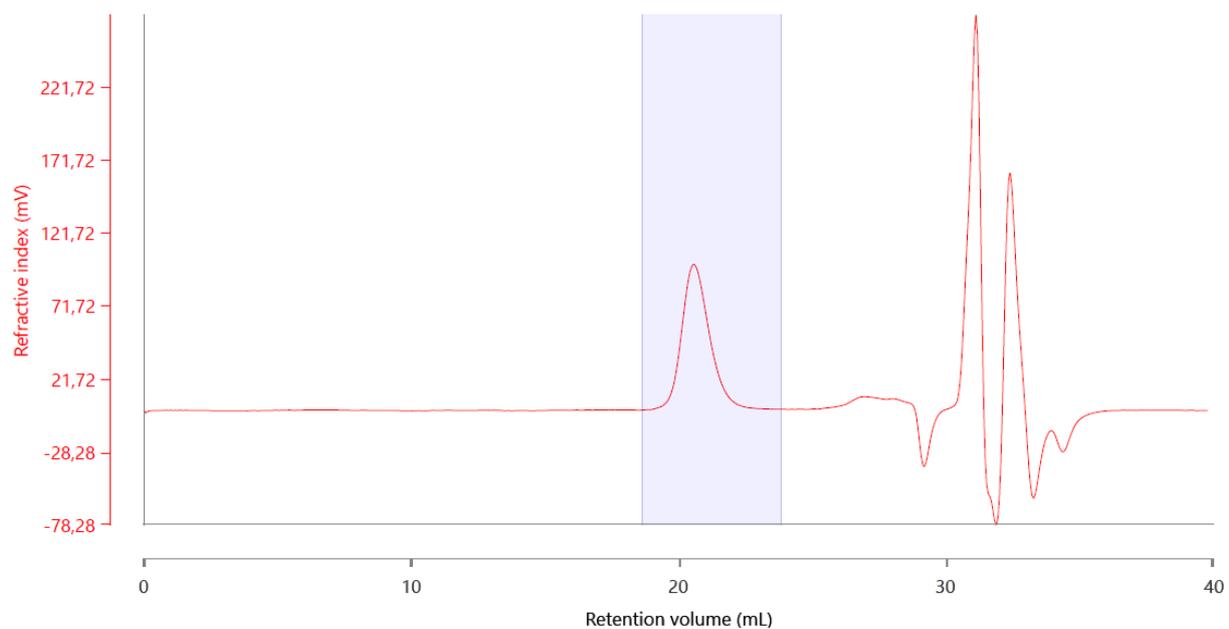


Figure A55 : Chromatogramme du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $L_6AlOBn/L_7AlOBn$ -entrée 57 (THF, 40°C, RI)

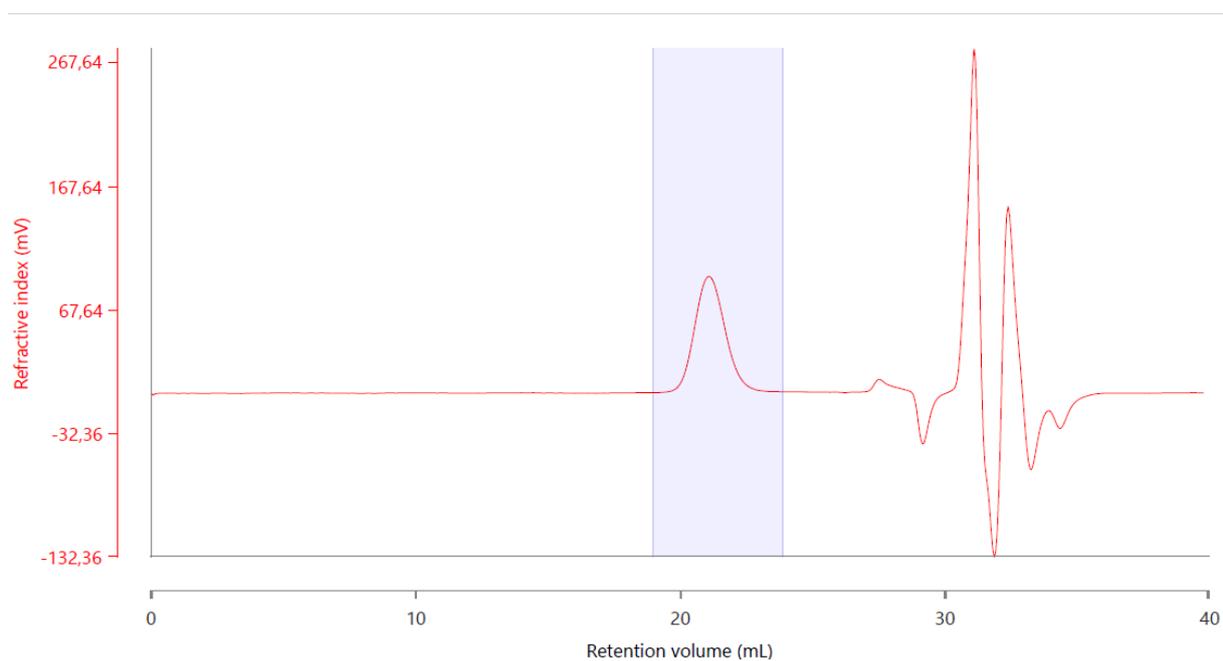


Figure A56 : Chromatogramme du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $L_6AlOBn/L_8AlOBn$ -entrée 58 (THF, 40°C, RI)

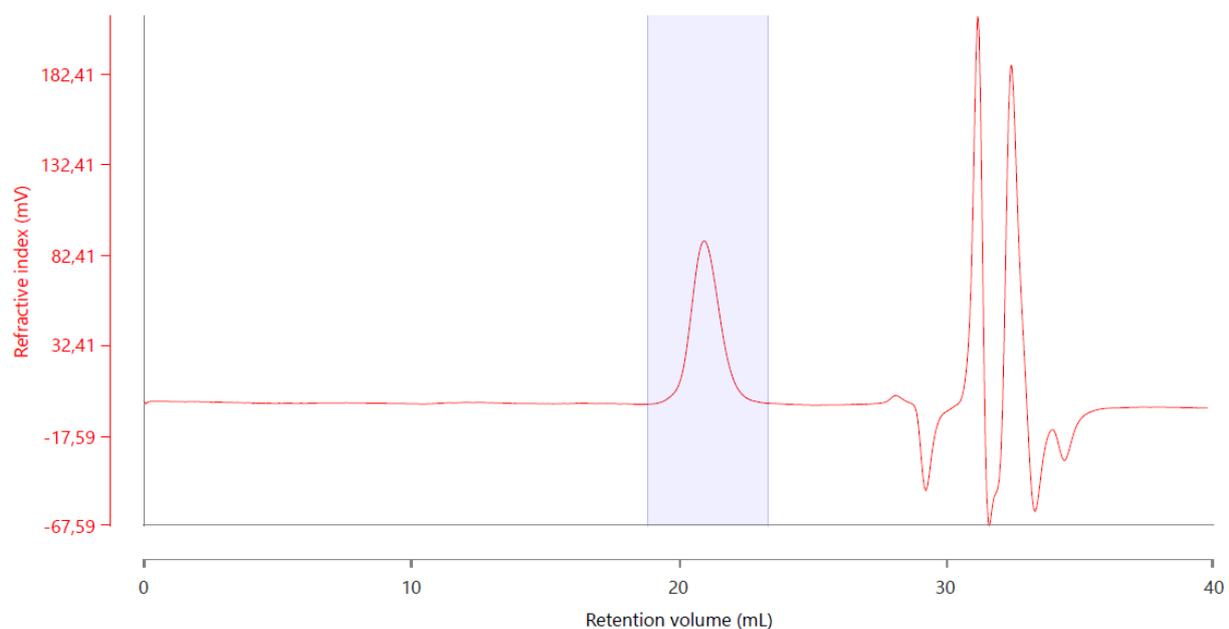


Figure A57: Chromatogramme du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $Al(O^iPr)_3/L_3AlOBn$ -entrée 68 (THF, 40°C, RI)

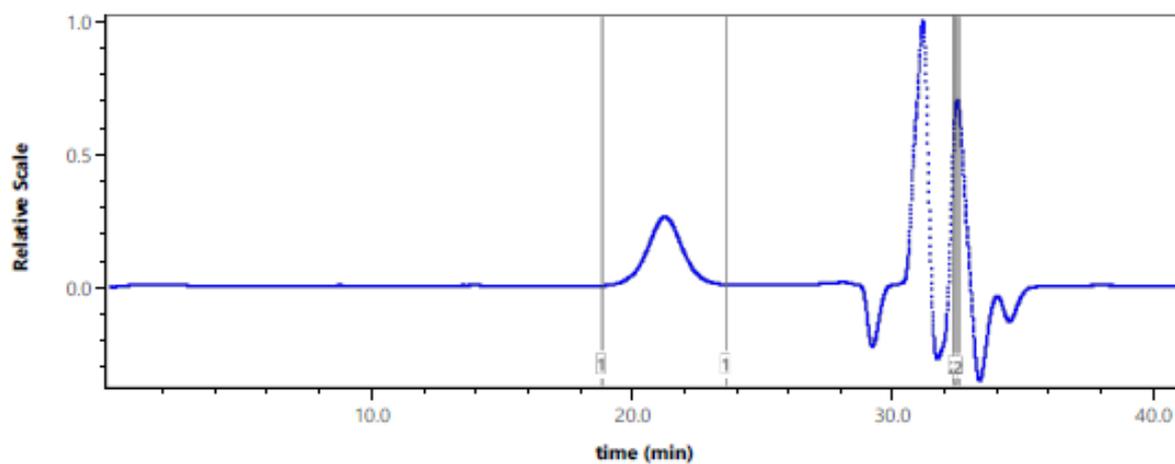


Figure A58: Chromatogramme du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $Al(O^iPr)_3/L_4AlOBn$ -entrée 69 (THF, 40°C, RI)

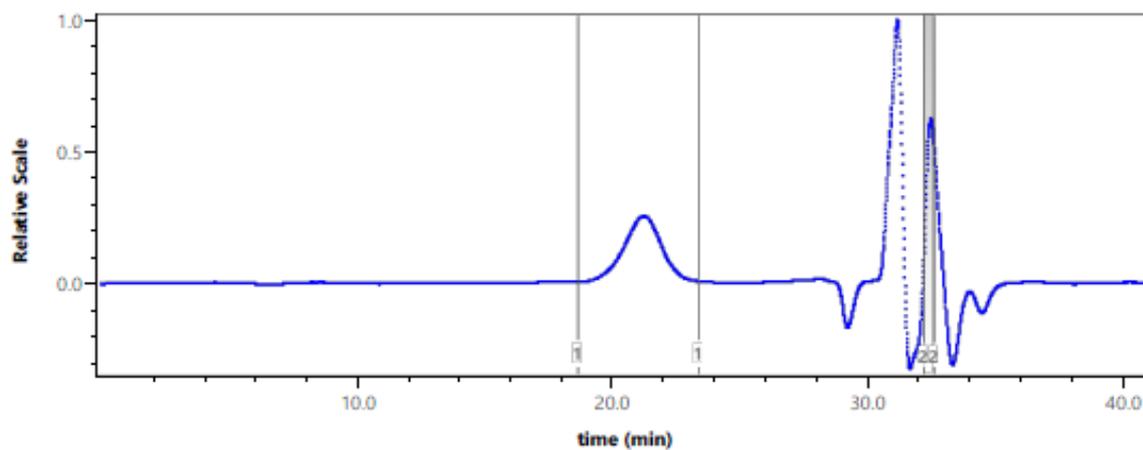


Figure A59: Chromatogramme du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $OY_5(OCH(CH_3)_2)_{13}/L_4AlOBn$ -entrée 71 (THF, 40°C, RI)

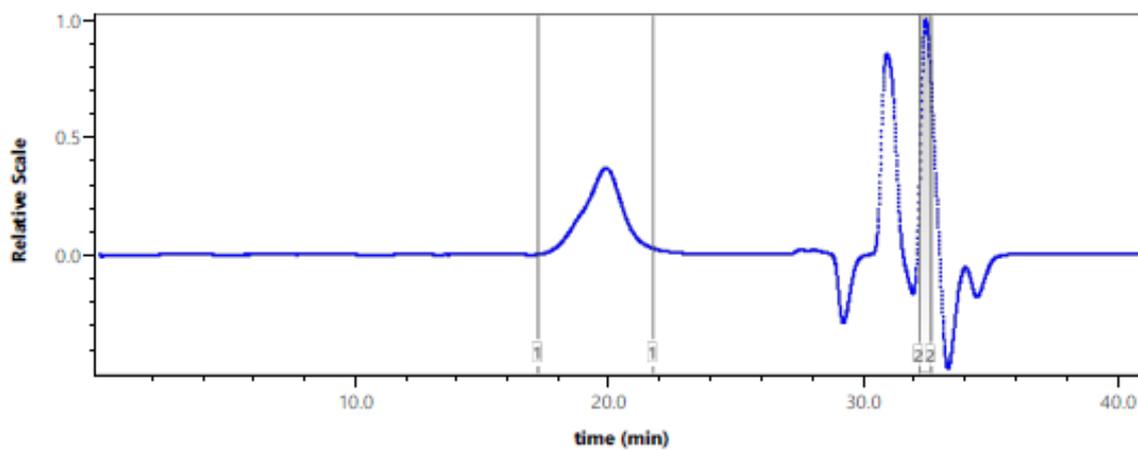


Figure A60: Chromatogramme du copolymère multiblocs obtenu avec le tandem  $OY_5(OCH(CH_3)_2)_{13}/L_8AlOBn$ -entrée 79 (THF, 40°C, RI)

## 7. Analyses des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

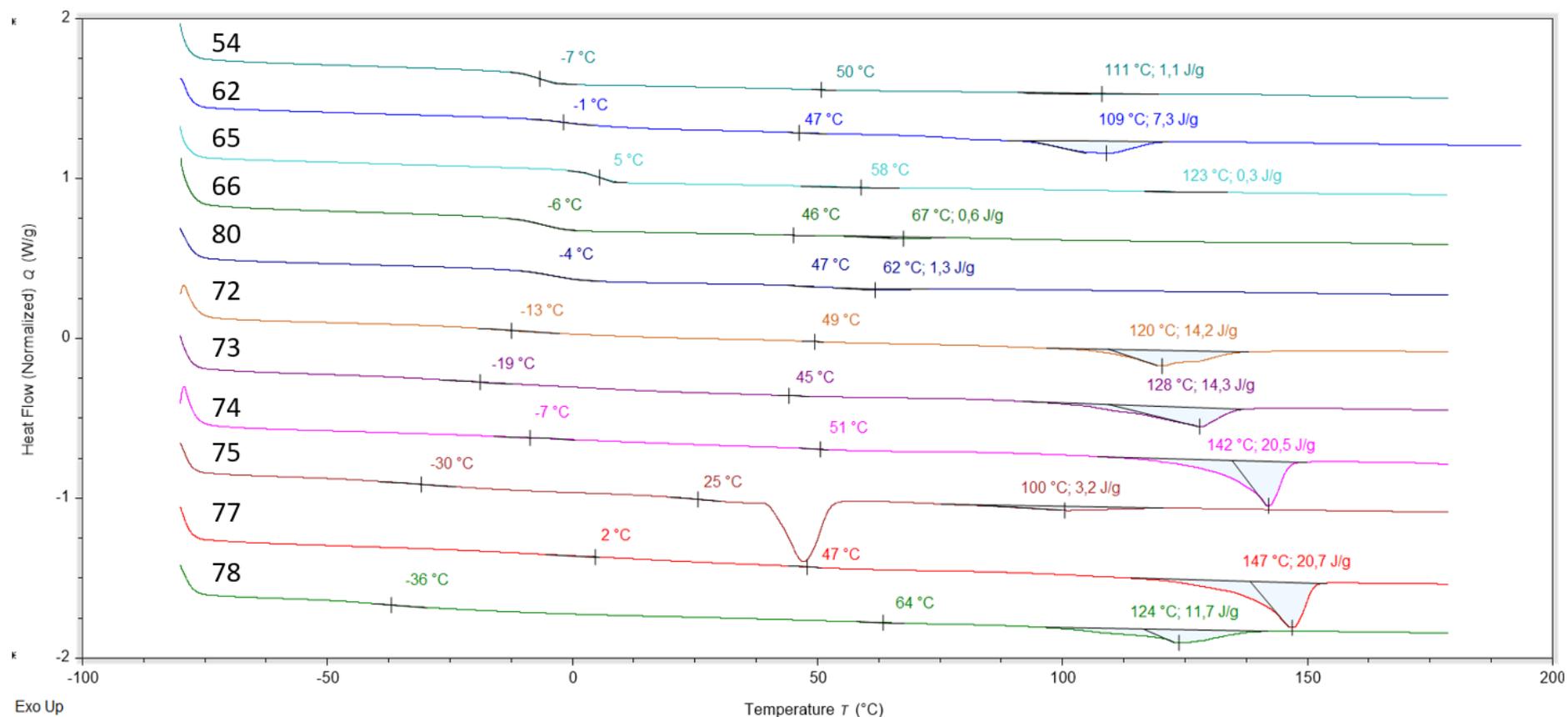


Figure A61 : Thermogrammes des copolymères multiblocs préparés par CSP des entrées : du haut vers le bas 54, 62, 65, 66, 80, 72, 73, 74, 75, 77, 78.