



HAL
open science

Nouveaux copolymères et nanostructures dérivés de liquides ioniques à base d'imidazoliums : applications en catalyse et comme additifs conducteurs ioniques

Romain Lambert

► To cite this version:

Romain Lambert. Nouveaux copolymères et nanostructures dérivés de liquides ioniques à base d'imidazoliums : applications en catalyse et comme additifs conducteurs ioniques. Polymères. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0306 . tel-01675103

HAL Id: tel-01675103

<https://theses.hal.science/tel-01675103v1>

Submitted on 4 Jan 2018

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : POLYMERES

Par Romain LAMBERT

**Nouveaux copolymères et nanostructures dérivés de
liquides ioniques à base d'imidazoliums : applications en
catalyse et comme additifs conducteurs ioniques**

Sous la direction de : Prof. Daniel TATON

Soutenue le 5 décembre 2016

Membres du jury :

M. K. AISSOU	Chargé de Recherche, Université de Bordeaux	Examineur
M. H. CRAMAIL	Professeur, Université de Bordeaux	Examineur
M. E. DROCKENMULLER	Professeur, Université Lyon 1	Rapporteur
M. D. GIGMES	Directeur de Recherches, Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
M. D. MECERREYES	Professeur, University of the Basque Country	Examineur
M. D. TATON	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) et financés par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et l'Université de Bordeaux.

Je tiens donc tout d'abord à remercier les Professeurs Henri Cramail et Sébastien Lecommandoux, les deux directeurs du LCPO que j'ai pu côtoyer, qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans des conditions optimales au sein de leur laboratoire. Merci également pour tous vos conseils et les discussions échangées durant cette thèse mais aussi durant toutes mes études au sein de l'université de Bordeaux.

Je tiens à remercier les Professeurs Eric Drockenmuller de l'Université de Lyon 1, ainsi que M. Didier Gigmes, Directeur de Recherche à l'Université de Marseille, d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit. Merci également au Professeur David Mecerreyes, de l'Université de Saint Sébastien d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Merci au Professeur Henri Cramail, de l'Université de Bordeaux, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et de m'avoir fait l'honneur d'en être le président.

Je tiens également à remercier le Docteur Karim Aissou d'avoir participé à mon jury de thèse mais aussi, et surtout, pour tout nos échanges concernant nos travaux sur la partie conductivité. Merci pour ta patience et ta pédagogie qui m'ont permis de découvrir un nouveau domaine. Nous avons montré que même si on ne parle pas toujours la même langue, un chimiste et un physico-chimiste peuvent faire de belles choses ensemble.

Un immense merci à mon chef, Daniel Taton, qui m'a donné l'opportunité de réaliser cette thèse dans son équipe. Merci de m'avoir accordé votre confiance durant ces trois ans et de m'avoir permis de présenter mes travaux dans différents congrès et journaux scientifiques. Merci pour votre disponibilité, votre enthousiasme, votre soutien constant et votre sens de l'humour (parfois douteux mais c'est votre côté Belge) qui font qu'il est agréable de travailler dans votre équipe. Vous m'avez constamment poussé et permis de me dépasser. Merci de m'avoir transmis votre passion de la chimie et votre rigueur scientifique (encore un peu de boulot à l'écrit quand même...). Pour toutes ces raisons je vous suis extrêmement reconnaissant.

Je remercie également tous les membres du LCPO, permanents, doctorants, post-doctorants et stagiaires qui forment une véritable famille et qui sont devenus pour certains plus que des collègues ! Je tiens ainsi à remercier en premier lieu tout le personnel technique

Remerciements

du laboratoire (Catherine, Dominique, Corinne, Claude, Loïc, Bernadette) qui permet au LCPO de fonctionner au mieux et nous apporte un confort de travail exceptionnel.

Un grand merci aux membres de la DT team, Joan, Anne-Laure, Mathilde, Paul et Zwinnie qui m'ont accueillis et formés au sein de cette équipe au top. Merci pour ces bons moments au labo, nos discussions scientifiques, nos franches rigolades (pourquoi vous avez dessiné des cerises sur mon bureau ?), les pauses pommes et le soutien permanent, même à distance ! Je remercie également les petits nouveaux : Sofiem, Beste, mais également Nolween pour leur soutien et tous les bons moments passés ensemble.

Je tiens à remercier Pierre Berto pour son expertise en TEM et les heures qu'il nous a accordé à la fois pour nous expliquer cette technique d'analyse mais aussi au BIC sur la machine, à chercher de jolies particules dans le noir et le froid !

Je remercie tout particulièrement Michou, Lamarzouille et Guigui qui sont devenus de vrais amis, certains depuis les premiers mois de fac, pour leur bonne humeur au quotidiens, les soirées mémorables, les WE ski, les WE en Dordogne... Merci également au Dr. Patrick Roos pour tous les bons moments passés ensemble, tu resteras ma victime préférée à l'escrime grâce à ta délicatesse à l'épée, ta résignation à prendre les « spéciales » (avec toujours beaucoup de poésie) et ta vision 3D du lundi soir !

Merci à tous ceux que j'ai pu côtoyer au labo et en dehors, Kaki, Emilie, Simon, PL, Léa, Quentin, Sav', Geogo et tous les membres du LCPO.

Je tiens à remercier tout particulièrement Anne-Laure, d'abord pour ton expertise en RMN puis pour ton aide précieuse sur la deuxième moitié de ma thèse et plus particulièrement sur le projet de la catalyse micellaire. Tu as été d'un soutien sans faille tant au laboratoire que sur un plan personnel, en acceptant mon humeur exécrable pendant la période de rédaction et en me remontant le moral quand il y en avait besoin. A suivre... et vivement que ce soit ton tour !!

Enfin je tiens à remercier ma famille et tout particulièrement mes parents et ma sœur sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Vous m'avez toujours poussé (et supporté) pendant ces longues années d'études, accepté mon rythme soutenu tant la semaine que le WE (on/off) et aidé à traverser les moments plus difficiles. Pour tout cela MERCI.

Sommaire

Liste des abréviations employées	2
-----------------------------------------------	----------

Introduction générale.....	3
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Etude bibliographique : Introduction aux poly(liquides ioniques) et focus sur leur utilisation comme précurseurs pour des réactions de catalyse organique.....9

Résumé et illustration graphique.....	13
---------------------------------------	----

I. Poly(liquides ioniques) : généralités, synthèse et applications	14
--------------------------------------------------------------------------	----

1. Introduction	14
-----------------------	----

2. Définition et caractéristiques principales	17
-----------------------------------------------------	----

3. Stratégies de synthèse des PILs dérivés d'azolium.....	18
-----------------------------------------------------------	----

1) Polymérisation des monomères dérivés d'azolium	19
---------------------------------------------------------	----

2) Modifications chimique du polymère	22
---------------------------------------------	----

3) Polymérisation par étapes	23
------------------------------------	----

4. Principales applications des PILs	25
--------------------------------------------	----

1) PILs pour l'énergie	25
------------------------------	----

2) PILs pour la séparation de gaz	26
-----------------------------------------	----

3) PILs comme dispersants et stabilisants.....	26
------------------------------------------------	----

4) PILs comme précurseurs de matériaux carbonés structurés	27
------------------------------------------------------------------	----

5) PILs pour la catalyse	28
--------------------------------	----

----- Partie ci-après rédigée en anglais -----

II. PILs as polymer-supported organocatalysts	28
-----------------------------------------------------	----

1. Introduction	28
-----------------------	----

2. Poly(ionic liquid)s as polymer-supported Brønsted acids.....	30
-----------------------------------------------------------------	----

1) Transesterification reaction.....	32
--------------------------------------	----

2) Acetalization	33
3) Bigenilli reaction.....	34
4) Hantzsch synthesis	34
5) Knoevanagel/Michael cascade reaction	35
6) Aromatic mono-nitration	35
3. Poly(ionic liquids) as polymer-supported Lewis bases.....	36
1) Asymmetric aldol reaction	36
2) The Michael reaction	38
3) The Henry reaction	39
4) Knoevanagel reaction.....	40
5) Diels Alder reaction	41
6) Asymmetric imine alkylation.....	42
4. PolyNHCs derived from PILs	42
1) Benzoin condensation	46
2) Transesterification.....	47
3) Cyanosilylation	47
4) Carbonatation of epoxides	47
5. PILs as dual catalysts	48
1) Carbonatation reaction	48
2) Amine carboxylation.....	50
Conclusions	51
Bibliographie	53

Chapitre II: Poly(liquide ioniques) à base d'acétate d'imidazolium comme nouveaux précurseurs de carbènes N-hétérocycliques.....63

Résumé et illustration graphique..... 66

I. Introduction..... 67

II. Synthèse et caractérisations des pré-catalyseurs dérivés d'acétate d'imidazolium.....	72
1) Synthèse du chlorure de 4-vinylbenzyléthylimidazolium.....	73
2) Synthèse du monomère acétate de 4-vinylbenzyléthylimidazolium.....	75
3) (Co)polymérisation radicalaire du styrène et de l'acétate 4-vinylbenzyléthylimidazolium	76
4) Synthèse de l'homopolymère à anion chlorure et du composé moléculaire correspondant	79
III. Evaluation de la réactivité des pré-catalyseurs coPILs	79
1) Post-fonctionnalisation à la stœchiométrie	79
2) Evaluation comme précatalyseur organique	81
1) Condensation de la benzoïne	81
2) Transestérification.....	86
3) Cyanosilylation	87
IV. Conclusion	89
Bibliographie.....	92
Partie expérimentale.....	96

Chapitre III: Nanoparticules composées de chaînes uniques de poly(liquide ionique) : utilisation en catalyses organique et organométallique.....101

Résumé et illustration graphique.....	104
I. Introduction.....	106
II. SCNPs de type PIL par Réaction d'Auto-quaternisation : Synthèse, Caractérisation et Application en Catalyse Organique.....	114
1) Stratégie générale.....	114
2) Synthèse des SCNPs organiques par réaction d'auto-quaternisation	116
3) Caractérisations structurale des SCNPs	122
4) Catalyse de la réaction de condensation de la benzoïne	128

5) Conclusions.....	131
III. SCNPs à base de Palladium à Ligands Carbéniques, SCNPs-Pd : Synthèse, Caractérisation et Application en Catalyse Organométallique.....	132
1) Introduction et stratégie générale.....	132
2) Synthèse des SCNP-Pd par complexation de poly(NHC) sur du Pd ^{II}	136
3) Caractérisation des SCNPs-Pd.....	142
4) Catalyse organométallique de réaction de couplage C-C.....	144
IV. Conclusions et Perspectives.....	148
Bibliographie.....	151
Partie expérimentale.....	156

Chapitre IV: Catalyse micellaire en milieu aqueux à partir de copolymères à blocs auto-assemblés et dotés d'unités NHCs au cœur comme ligands du palladium : effet de confinement sur l'activité catalytique.....161

Résumé et illustration graphique.....	164
I. Introduction et objectifs du travail.....	165
1) Concept de catalyse micellaire.....	165
2) Catalyse organométallique appliquée aux couplages C-C.....	170
II. Synthèse du copolymère à blocs amphiphile : PEO- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PIL(Cl)).....	175
1) Introduction.....	175
2) Préparation de l'agent macro-RAFT PEO.....	175
3) Préparation du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium.....	177
4) Synthèse du polymère PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PIL(Cl)).....	179
5) Préparation du copolymère PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS ₂₄ - <i>co</i> -(NHC-Pd) ₁₁).....	182
6) Auto-assemblage en solution aqueuse du PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS ₂₄ - <i>co</i> -(NHC-Pd) ₁₁).....	185
III. Caractérisation des structures micellaires PEO- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PS(NHC ₂ -Pd)).....	186

IV. Catalyse micellaire au palladium pour des réactions de couplages C-C en milieu aqueux	189
V. Conclusion et perspectives	196
Bibliographie	198
Partie expérimentale	202

Chapitre V: Films nanostructurés à partir de mélanges entre un copolymère à blocs de type poly(liquide ionique)s et une matrice structurante à base de copolymère à bloc PS/PEO.....207

Résumé et illustration graphique	210
I. Introduction	211
II. Synthèse et caractérisations de l'agent dopant PEO ₄₅ - <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PIL(TFSI)).....	216
III. Auto-assemblage et mesures de conductivité ionique.....	225
IV. Conclusion	236
Bibliographie	239
Partie expérimentale	243

Conclusion générale249

Table des abréviations

AIBN: Azobis(2-methylpropionitrile)
AFM : atomic force microscopy
ATRP: atom transfer radical polymerization
BCP: block copolymer
Bz: benzyl
Cat : catalyst
CMRP: cobalt-mediated radical polymerization
coPIL: copoly(ionic liquid)
CTA: chain transfer agent
D: dispersity
DLS: dynamic light scattering
DMF: dimethyl formamide
DMSO: dimethyl sulfoxide
DOSY: diffusion ordered spectroscopy
DSC: differential scanning calorimetry
DVB : divinylbenzene
Et₂O: diethyl ether
GISAXS: grazing-incidence small-angle X-ray scattering
IC : ionic conductivity
IL: ionic liquid
KHCO₃: potassium hydrogen carbonate
KHMDs: potassium bis(trimethylsilyl)amide
KPF₆: potassium hexafluorophosphate
Lam: lamellar
LiTFSI: lithium bis(trifluorosulfonyl) imide
MALDI-ToF: matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight
M_n: number average molar mass
MA: methyl acrylate
NaBF₄: sodium tetrafluoroborate
NaBH₃CN: sodium cyanoborohydride
NHC: *N*-heterocyclic carbene
NHC-CO₂: azolium-2-carboxylate
[NHC(H)][HCO₃]: azolium hydrogen carbonate
NMP: nitroxide mediated polymerization
NMR: nuclear magnetic resonance
OAc: acetate
PEDOT: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PEO: poly(ethylene oxide)
Ph: phenyl
PIL: poly(ionic liquid)
PMMA: poly(methyl methacrylate)
Poly(NHC): poly(*N*-heterocyclic carbene)
Poly(NHC-CO₂): poly(*N*-heterocyclic carbene-carboxylate) adduct
Poly[NHC(H)][HCO₃]: poly(*N*-vinyl-3-alkylimidazolium hydrogen carbonate)
PS: poly(styrene)
RAFT: reversible addition fragmentation chain transfer
ROMP: ring-opening mediated polymerization
RT: room temperature

SAXS: small-angle X-ray scattering
SCNP: single chain nanoparticle
SDS: sodium dodecyl sulfate
SEC: size exclusion chromatography
TEM: transmission electron microscopy
TFSI: bis(trifluorosulfonyl) imide
T_g: glass transition temperature
TGA: thermogravimetric analysis
THF: tetrahydrofuran
TMSCN: trimethylsilyl cyanide

Introduction Générale

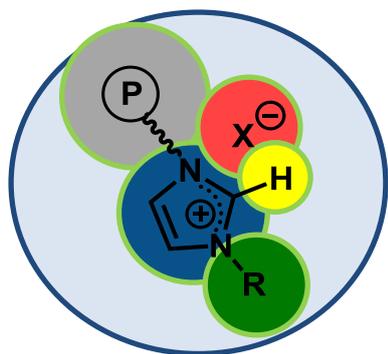
Les liquides ioniques (*ionic liquids* = ILs en anglais) sont des sels organiques ou inorganiques possédant des propriétés singulières, comme par exemple un point de fusion généralement inférieur à 100°C, une stabilité chimique et thermique élevée, une volatilité très faible, une perméabilité au CO₂ élevée, une solubilité facilement modulable, ainsi qu'une grande conductivité ionique. Les ILs ont longtemps été considérés comme des «solvants verts» en raison de leur très faible pression de vapeur, leur résistance au feu et leur stabilité thermique. Plus généralement, ils sont aujourd'hui des composés de référence de la chimie moléculaire, avec de très nombreuses possibilités d'applications parmi lesquelles la séparation chimique, la catalyse, ou encore les dispositifs pour l'Energie. Certains ILs montrent aussi des propriétés biologiques et pharmacologiques spécifiques, en raison de leurs propriétés tensioactives, anti-inflammatoires, antibiotiques, antioxydantes, ou encore anticancéreuses. Les travaux sur les ILs conduisent chaque année à plusieurs milliers d'articles (source : SciFinder, Septembre 2016) et à de nouvelles structures avec de nouvelles propriétés très régulièrement dans la littérature.

Dans le domaine de la science des polymères, les ILs sont aussi utilisés comme solvants (généralement très polaires) de polymérisation, ou bien comme additifs de matrices polymères (plastifiants, agents compatibilisants, agents antistatiques, auxiliaires conducteurs ioniques, tensio-actifs, ...) ^{1,2}

Depuis les travaux pionniers de Ohno *et al.* en 2000, ³ des versions polymères des liquides ioniques ont été développées, conduisant à la formation d'une nouvelle famille de polyélectrolytes désignés poly(liquides ioniques) venant de l'anglais *poly(ionic liquid)s* (PILs). ⁴⁻⁶ Dans une certaine mesure, les PILs combinent les propriétés singulières des ILs mentionnées ci-dessus à celles des matériaux polymères, incluant les propriétés thermomécaniques et de viscoélasticité et la relative facilité de mise en forme, notamment sous la forme de films. Les PILs sont caractérisés par la présence d'unités chargées sur chacune- ou au moins certaines- unités constitutives, la charge pouvant être incluse dans la chaîne principale ou bien sur un groupement pendant. Les PILs de type « polycations » (ou « polyanions ») sont caractérisés par la présence de charges positives (ou négatives) portées par le tronc macromoléculaire et de contre-anions (ou contre-cations) mobiles. Quant aux polyzwitterions, ils possèdent à la fois un cation et un anion greffés sur les motifs de la chaîne polymère.

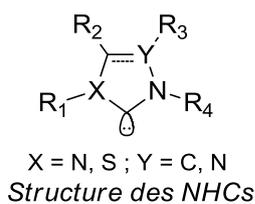
Les propriétés singulières des PILs permettent d'envisager leur utilisation dans un grand nombre d'applications, comme par exemple, des supports chromatographiques en chimie analytique, comme polymères complexant l'ADN pour les biotechnologies, pour la séparation des gaz, comme agents stabilisants ou dispersants de nanoparticules organiques ou inorganiques, comme conducteurs ioniques solides pour le stockage de l'énergie, mais aussi comme précurseurs pour la catalyse.

Dans ce contexte, les PILs à base de groupements azolium ont montré un intérêt grandissant ces dix dernières années pour une utilisation en catalyse. Pour la seule famille à



groupements latéraux de type imidazolium montrée ci-contre, d'innombrables combinaisons sont possibles, en variant la nature des chaînes principale (P) et latérale (R), et bien sur aussi la nature du contre-anion (X). En outre, et à l'instar de leurs homologues moléculaires ILs, les PILs de type 3-alkylimidazolium montrent une réactivité intrinsèque de par la présence du proton en C₂ relativement labile. Après déprotonation sur cette position, en effet, on obtient des unités de type carbène N-hétérocyclique (NHC) : il s'agit donc en l'occurrence de poly(NHCs) dérivés de PILs.

Du fait de leurs propriétés, à la fois π -accepteurs et σ -donneurs, les NHCs ont révolutionné la chimie organométallique en tant que ligands de très nombreux métaux de transition (palladium, argent, cuivre, ruthénium, etc.). Ils sont aussi employés aujourd'hui



comme véritables catalyseurs organiques pour un grand nombre de réactions en chimie moléculaire. Plus récemment, en synthèse macromoléculaire, la réactivité des NHCs a été mise à profit pour catalyser diverses réactions de polymérisation.^{7,8}

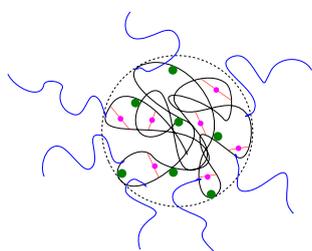
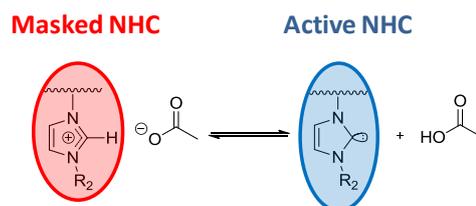
Ce travail de thèse propose d'élargir le potentiel et le champ d'applications des PILs à base d'unités azolium et, dans certains cas, des poly(NHCs) correspondants, *via* le développement de méthodologies de synthèse « sur mesure » conduisant à des structures et des architectures de PIL inédites. Le fil conducteur de ce travail a consisté à synthétiser et à manipuler plus facilement et plus efficacement de nouveaux PILs comme précurseurs de poly(NHCs) pour une utilisation polyvalente en particulier en catalyse organique et organométallique dans différentes conditions, y compris en milieu aqueux. Par ailleurs, certains des nouveaux PILs élaborés dans ce travail, sous la forme de copolymères à blocs,

ont été évalués comme agents dopants – c'est à dire comme additifs- conducteurs ioniques d'une matrice nanostructurée obtenue à partir d'un copolymère à blocs neutre à base de poly(oxyde d'éthylène) et de polystyrène.

Ce manuscrit de thèse comporte cinq chapitres et est organisé de la manière suivante.

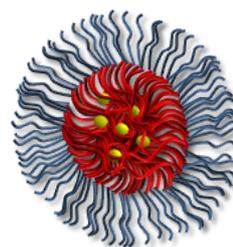
Le premier chapitre présente d'abord brièvement une vue d'ensemble des PILs dérivés d'imidazolium, incluant leur synthèse, leurs caractéristiques ainsi que les applications visées avec ces polyélectrolytes particuliers. La deuxième partie de ce chapitre se focalisera sur un aspect particulier des PILs, à savoir leur valorisation comme précurseurs en catalyse organique. Cette partie du document est rédigée en anglais et correspond à une partie d'un article de revue en cours de rédaction consacré à l'utilisation des PILs pour la catalyse en général.

Le Chapitre II décrit la synthèse et l'utilisation de nouveaux copolymères statistiques à base d'acétate d'imidazolium comme précurseurs de NHCs supportés pour la catalyse organique de différentes réactions : condensation de la benzoïne, transestérification et cyanosilylation. Une nouvelle stratégie de génération des NHCs a été mise au point, sans recourir à aucun additif, grâce au caractère basique des anions acétates capables de déprotoner intrinsèquement les unités imidazolium, par simple chauffage. Le retour aux PILs de départ peut alors être induit par abaissement de la température. En d'autres termes, ces précurseurs PILs montrent un caractère thermo-latent en catalyse organique. Ils offrent, par ailleurs, des performances catalytiques excellentes et peuvent être aisément recyclés après chaque cycle catalytique .⁹

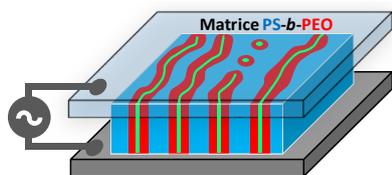


Le Chapitre III est consacré à l'élaboration de nanoparticules constituées de chaînes uniques de type PIL repliées sur elles-mêmes. La encore, la possibilité de générer des unités NHCs a été mise à profit en catalyse organique, mais aussi en catalyse organométallique en milieu confiné. Deux nouvelles familles de nanoparticules ont ainsi été conçues en utilisant des stratégies innovantes, incluant la réticulation intramoléculaire des chaînes parentes par réaction auto-quaternisation, d'une part, et par complexation de NHCs autour d'un atome métallique d'autre part. L'activité catalytique de ces deux systèmes types de nanoparticules a alors été démontrée à travers la réaction de condensation de la benzoïne et de la réaction de couplage de Suzuki, respectivement.

Le Chapitre IV concerne la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles constitués d'un bloc hydrophile de poly(oxyéthylène) et d'un bloc hydrophobe composé d'unités styrènes et d'unités liquides ioniques de type imidazolium styrénique, réparties statistiquement et servant à générer les groupements NHCs. Ces derniers ont alors été fonctionnalisés par du palladium (II) puis les copolymères dérivés ont été manipulés par nano-précipitation dans l'eau afin d'obtenir des structures micellaires catalytiques. Ces auto-assemblages, après avoir été caractérisés précisément, ont été utilisés comme pré-catalyseurs pour des réactions de couplage C-C en milieu aqueux. Un effet de confinement des sites catalytiques de Pd(II) au cœur des micelles sera mis en évidence, et les performances en catalyse organométallique seront comparées avec celles d'homologues non micellisés. Les micelles catalytiques ont pu être recyclées sans difficulté et réutilisées dans de nouveaux cycles.



C'est dans le chapitre V que sont valorisés les mêmes types de copolymères à blocs que ceux décrits dans le chapitre IV, mais cette fois comme additifs pour des membranes



conductrices ioniques. Dans ce cas, des anions mobiles de type bis(trifluorométhane)sulfonimide (TFSI) ont d'abord été introduits dans les copolymères à blocs à base de PIL et les copolymères résultants ont été mélangés à un copolymère à blocs de type PS-*b*-PEO servant de matrice structurante. Il sera démontré dans ce chapitre que les propriétés de conductivité ionique de tels mélanges configurés sous la forme de films minces peuvent être corrélées à la nanostructuration de ces films.

Bibliographie

- (1) Ghandi, K. *Green Sustain. Chem.* **2014**, *4* (1), 44–53.
- (2) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- (3) Hirao, M.; Ito, K.; Ohno, H. *Electrochim. Acta* **2000**, *45* (8–9), 1291–1294.
- (4) Yuan, J.; Antonietti, M. *Polymer*. **2011**, *52* (7), 1469–1482.
- (5) Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (7), 1009–1036.
- (6) Fei, Z.; Dyson, P. J. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (26), 2594–2596.
- (7) Holloczki, O.; Gerhard, D.; Massone, K.; Szarvas, L.; Nemeth, B.; Veszpremi, T.; Nyulaszi, L. *New J. Chem.* **2010**, *34* (12), 3004–3009.
- (8) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3445–3478.
- (9) Lambert, R.; Coupillaud, P.; Wirotius, A.-L.; Vignolle, J.; Taton, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (14), 1143–1149.

Chapitre I: Etude bibliographique

Introduction aux poly(liquides ioniques) et focus sur leur utilisation comme précurseurs pour des réactions de catalyse organique

Table des matières

Résumé et illustration graphique	13
I. Poly(liquides ioniques) : généralités, synthèse et applications	14
1. Introduction	14
2. Définition et caractéristiques principales	17
3. Stratégies de synthèse des PILs dérivés d'azolium.....	18
1) Polymérisation des monomères dérivés d'azolium	19
2) Modifications chimique du polymère	22
3) Polymérisation par étapes	23
4. Principales applications des PILs	25
1) PILs pour l'énergie	25
2) PILs pour la séparation de gaz	26
3) PILs comme dispersants et stabilisants.....	26
4) PILs comme précurseurs de matériaux carbonés structurés	27
5) PILs pour la catalyse	28
----- Partie ci-après rédigée en anglais -----	
II. PILs as polymer-supported organocatalysts	28
1. Introduction	28
2. Poly(ionic liquid)s as polymer-supported Brønsted acids.....	30
1) Transesterification reaction.....	32
2) Acetalization	33
3) Bigenilli reaction.....	34
4) Hantzsch synthesis	34
5) Knoevenagel/Michael cascade reaction	35
6) Aromatic mono-nitration	35
3. Poly(ionic liquid)s as polymer-supported Lewis bases	36

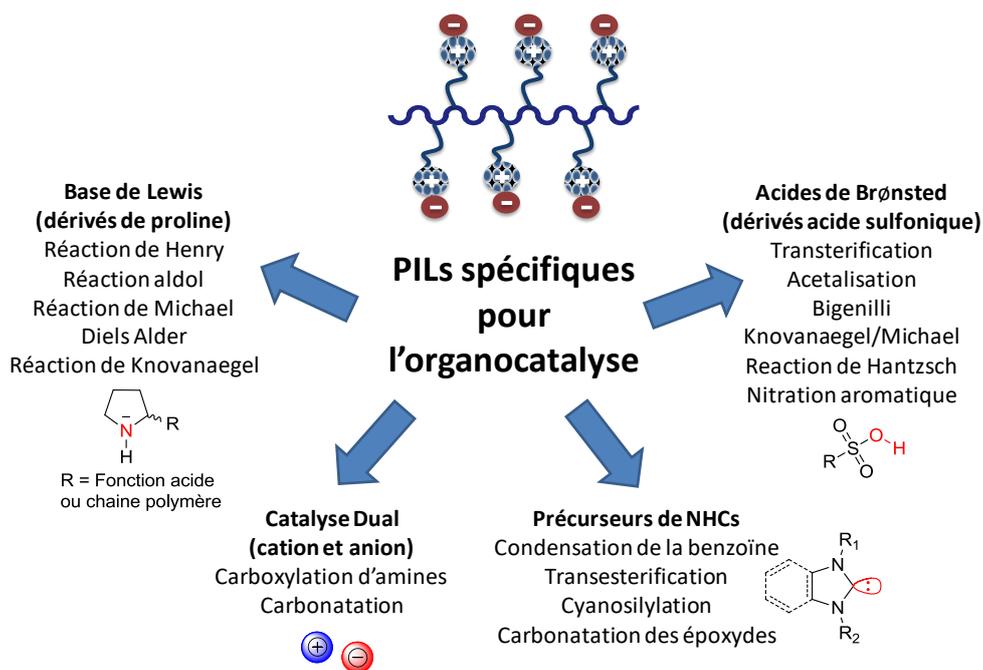
1) Asymmetric aldol reaction	36
2) The Michael reaction	38
3) The Henry reaction	39
4) Knoevanagel reaction.....	40
5) Diels Alder reaction	41
6) Asymmetric imine alkylation.....	42
4. PolyNHCs derived from PILs	42
1) Benzoin condensation	46
2) Transesterification.....	47
3) Cyanosilylation	47
4) Carbonatation of epoxides	47
5. PILs as dual catalysts	48
1) Carbonatation reaction	48
2) Amine carboxylation.....	50
Conclusions	51
Bibliographie.....	53

Résumé et illustration graphique

Les caractéristiques particulières des PILs, et plus précisément des dérivés d'azolium, résultantes de la combinaison des propriétés des liquides ioniques (stabilité chimique et thermique, faible inflammabilité, conductivité ionique élevée) et des matériaux polymères (facilité de mise en forme, propriétés mécaniques, formation de films), ont été montrées dans cette première partie. Leurs différentes méthodes de synthèse ont été abordées, incluant la polymérisation radicalaire non contrôlée, les polymérisations contrôlées/vivantes (RAFT, ATRP, CMRP) mais aussi la modification de polymères neutres préexistants. Enfin leurs applications principales, dans les domaines de l'énergie, de la séparation des gaz ou encore de la catalyse ont été décrites.

La deuxième partie de ce chapitre se focalise sur un aspect particulier des PILs, à savoir leur valorisation comme précurseurs en catalyse organique. Leur utilisation comme (pré)-catalyseurs supportés de type base de Lewis, acide de Brønsted, catalyseurs duals et précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) a été détaillée. L'accent a été mis sur les avantages de ces systèmes supportés vis-à-vis de leurs homologues moléculaires. Cette partie du document a été rédigée en anglais et correspond à une partie d'un article de revue en cours de rédaction consacré à l'utilisation des PILs pour la catalyse en général.

Illustration graphique :



I. Poly(liquides ioniques) : généralités, synthèse et applications

1. Introduction

Les liquides ioniques (ionic liquids = ILs en anglais) sont des sels organiques ou inorganiques présentant un point de fusion généralement inférieur à 100°C. Ils se caractérisent notamment par une stabilité chimique et thermique importante, une volatilité très faible, une solubilité modulable et une conductivité ionique élevée. Les ILs ont été abondamment utilisés comme solvants en chimie moléculaire et même aussi pour la synthèse macromoléculaire, dans un contexte de chimie verte. Ils montrent cependant un potentiel d'applications dans bien d'autres domaines incluant la catalyse, l'électrochimie, l'énergie ou encore les nano- et biotechnologies.¹⁻⁴

Plus récemment, des composés ILs dotés de fonctions polymérisables, en d'autres termes des ILs monomères ont aussi été conçus, dans la perspective de développer de nouveaux types de polyélectrolytes, appelés poly(liquide ioniques) par traduction des termes poly(ionic liquid)s (PILs) en anglais (**Figure 1**).^{5,6}

Il n'existe en réalité pas de véritable définition des PILs. Généralement, il s'agit de polyélectrolytes caractérisés par la présence de groupements chargés portés par une partie au moins des unités monomères connectées de façon covalente à une chaîne principale. Les PILs peuvent être de type cationique, c'est à dire que la charge portée par la chaîne polymère principale est cationique et que l'anion est labile (**a**), ou bien de type anionique (**b**), ou de type zwitterionique (**c**). Dans ce dernier cas, la chaîne polymère principale supporte à la fois les parties cationiques et anioniques.^{5,6}

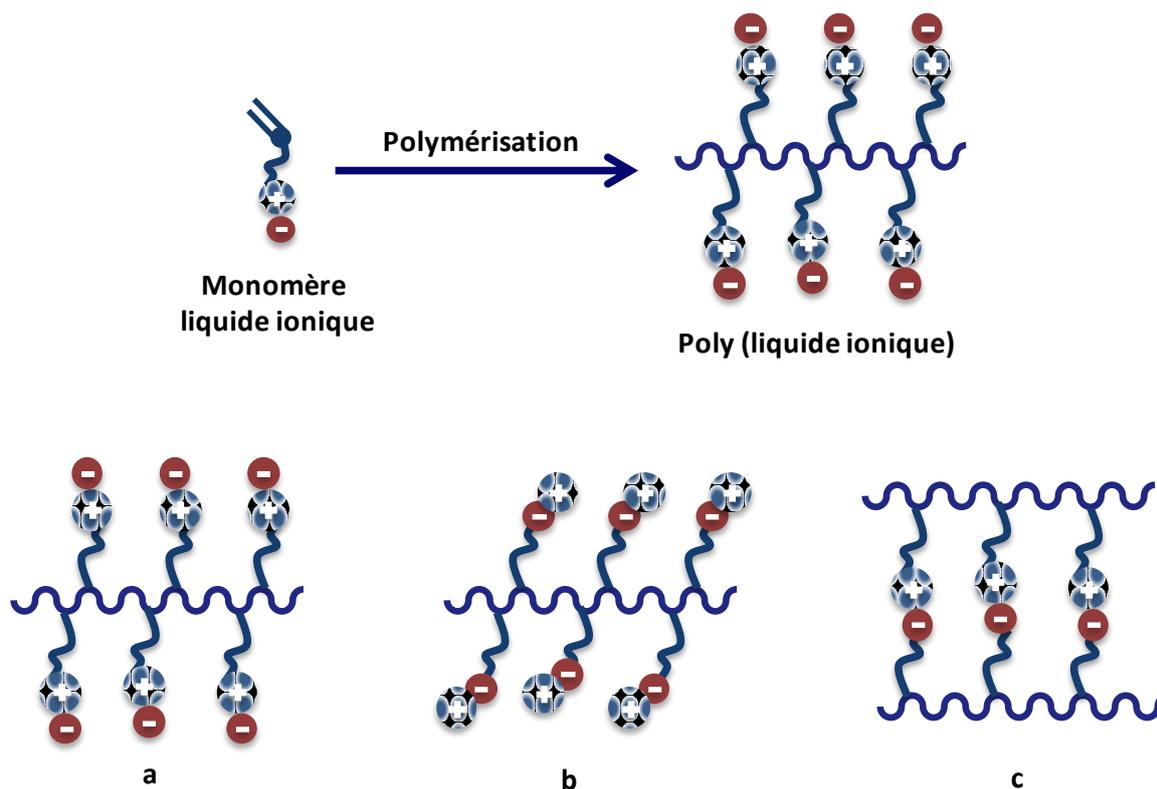


Figure 1 : Représentation schématique des poly(liquide ioniques)

Ainsi, les PILs peuvent-ils combiner certaines propriétés des ILs déjà mentionnées et celles des polymères, notamment les propriétés filmogènes. A l'origine, les PILs ont été proposés pour jouer un rôle complémentaire à celui des ILs, notamment pour des membranes permettant la séparation de gaz où l'utilisation de matériaux polymères aux propriétés mécaniques adaptées est nécessaire. Les PILs ont ainsi démontré une grande efficacité pour la capture sélective du CO_2 .^{5,6}

Les structures chimiques des PILs les plus courantes sont présentées **Figure 2**. Elles incluent des PILs où les charges fixées sur le tronc polymères sont cationiques et les contre-anions mobiles sont anioniques : dérivés d'imidazolium **1**,⁷⁻⁹ 1,2,4 triazolium **2**,¹⁰ de 1,2,3 triazolium **3**,^{11,12} de pyridinium **4**¹³ ou encore de de tetralkylammonium **5**. A l'inverse, c'est à dire comme polyanions à contre-cations mobiles, on trouve principalement les PILs dérivés de perfluorosulfonyl imides **6**, de cyanure de sulfate **7**, de sulfonates **8**, de phosphonates **9** et de carboxylates **10**.

Leurs synthèses, propriétés et applications ont été décrites dans des revues récentes.^{5,6,14-16}

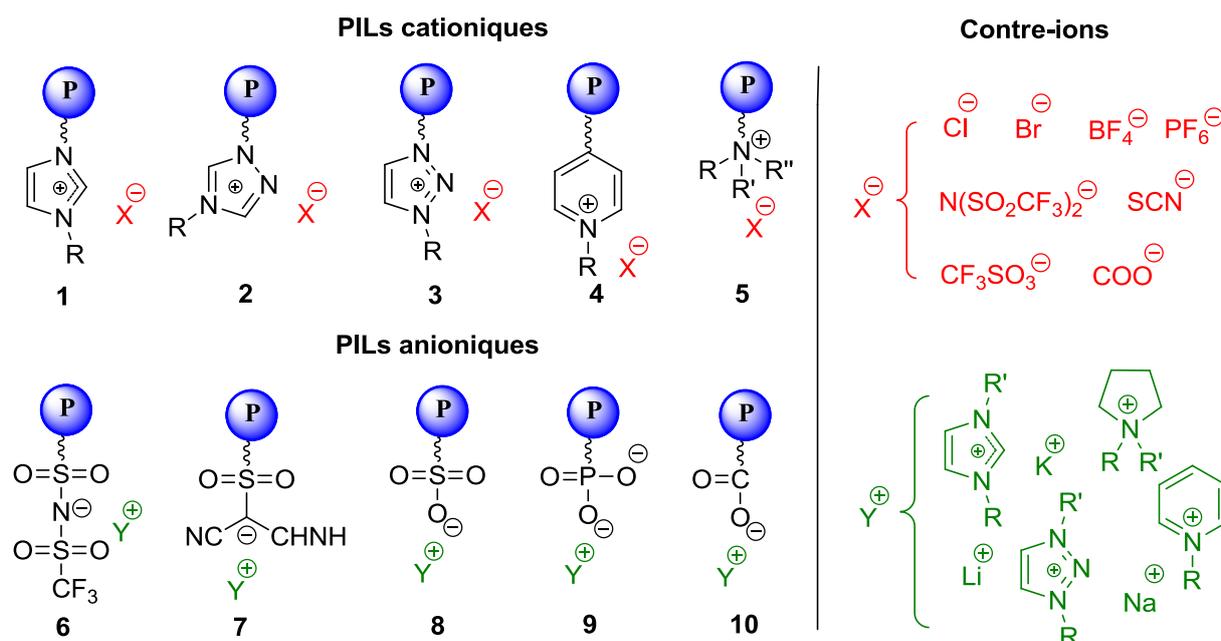


Figure 2 : Structures chimiques des PILs les plus représentatifs et contre-ions usuels

Ci-après, sont décrites les différentes stratégies de synthèse des PILs et plus particulièrement ceux dérivés des groupements azolium qui regroupent à la fois les imidazoliums, les 1, 2, 4 triazoliums, les 1, 2, 3 triazoliums et les thiazoliums (**Figure 3**). Ce choix est justifié par le fait que l'ensemble de ce travail de thèse a eu pour objet la synthèse « sur mesure » de diverses structures de PIL de types poly(imidazolium). Leurs applications seront rapidement évoquées. Puis l'accent sera mis, sur les travaux de la littérature des 10-15 dernières années portant sur l'utilisation des PILs comme précurseurs de catalyseurs supportés pour la catalyse organique. Ces travaux concernent une 60aine d'articles et c'est en grande partie des applications de catalyse que nous avons visées dans ce travail.

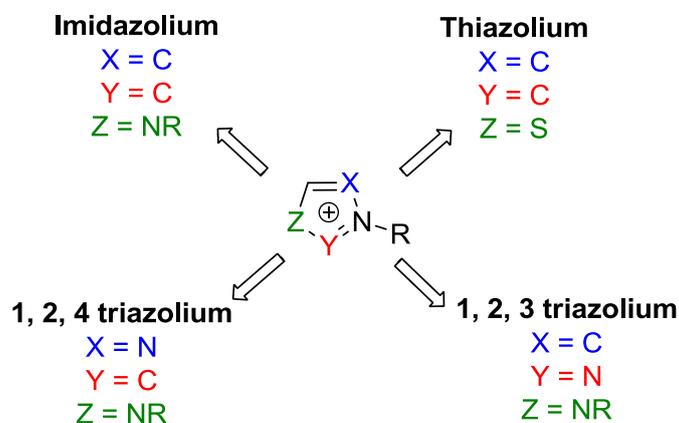


Figure 3 : Structures chimiques des groupements formant la famille des azoliums

2. Définition et caractéristiques principales

Des chaînes PILs peuvent être arrangées sous la forme de copolymères : copolymères statistiques, alternés, à blocs ou ramifiés. Le nombre de structures possibles n'est certainement pas limité, du fait des innombrables combinaisons entre chaîne principale, cation, anion et substituant sur l'atome d'azote. Dans la littérature, la forme prépondérante est celle des PILs cationiques, en particulier dérivés de groupements imidazoliums (composé **1**, **Figure 2**).

Les PILs peuvent être solubles non seulement dans l'eau, mais aussi dans divers solvants organiques, notamment en fonction de l'association anion/cation sélectionnée. La solubilité des PILs dans les solvants organiques est liée à la paire cation/anion et des interactions coulombiennes qui s'y développent. La solubilité des PILs cationiques est principalement gouvernée par les contre-anions dont la nature peut être variée par simple réaction de métathèse d'anion (**schéma 1**). Hormis les anions halogénés courants (Cl^- , Br^- , I^-) donnant des PILs hydrophiles, des anions hydrophobes peuvent être introduits, tels que le tétraborate (BF_4^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-) ou encore le bis(perfluoroéthylsulfonyle) imide ($(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) qui présente une bonne stabilité et est un anion non coordinant.

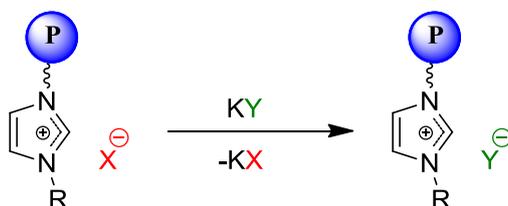


Schéma 1 : Réaction de métathèse d'anion sur un dérivé d'imidazolium.

Plus généralement, le contre-anion joue un rôle crucial sur les propriétés physiques des PILs. En effet, une gamme large de températures de transition vitreuse (T_g) a été rapportée pour les PILs dérivés d'imidazolium.^{5,17} Contrairement aux polyélectrolytes classiques, les PILs peuvent présenter des T_g inférieures à -60°C .¹⁸

Contrairement à ce que leur nom semble suggérer et, au contraire de leurs équivalents moléculaires, la plupart des PILs ne sont pas liquides à température ambiante. Ils sont le plus souvent sous une forme solide/amorphe à température ambiante. Leur forme solide permet de les manipuler pour former des films par procédé de "spin-coating" ou "d'électrospinning".

3. Stratégies de synthèse des PILs dérivés d'azolium

Les PILs peuvent être synthétisés suivant trois méthodes principales (**Schéma 2**), incluant la polymérisation directe de monomères ILs, la polymérisation par étapes « quaternisante » formant en même temps la chaîne polymère et la charge sur le motif de répétition, et la post-fonctionnalisation de polymères pré-synthétisés.

Les deux premières stratégies (**Schéma 2a** et **b**) peuvent impliquer des réactions de polymérisation radicalaire « conventionnelles » ou bien des polymérisations « vivantes/contrôlées » comme la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (reversible addition-fragmentation chain transfer = RAFT)^{19,20}, la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (atom transfer radical polymerization = ATRP),^{21,22} la polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt (cobalt-mediated radical polymerization = CMRP),^{23,24} la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (nitroxide-mediated polymerization = NMP)²⁵ ou encore la polymérisation par métathèse d'ouverture de cycles (ring-opening metathesis polymerization = ROMP).²⁶

Les modifications post-polymérisation sont généralement réalisées par réaction de quaternisation entre des dérivés de *N*-alkylimidazole et des polymères portant des fonctions halogénées pendantes (**Schéma 2c**).^{27,28} Cette méthode permet de bien caractériser le polymère précurseur à partir duquel des « bibliothèques » de PILs peuvent alors être préparées sans variation de masse molaire, ce qui est intéressant pour des études comparatives.

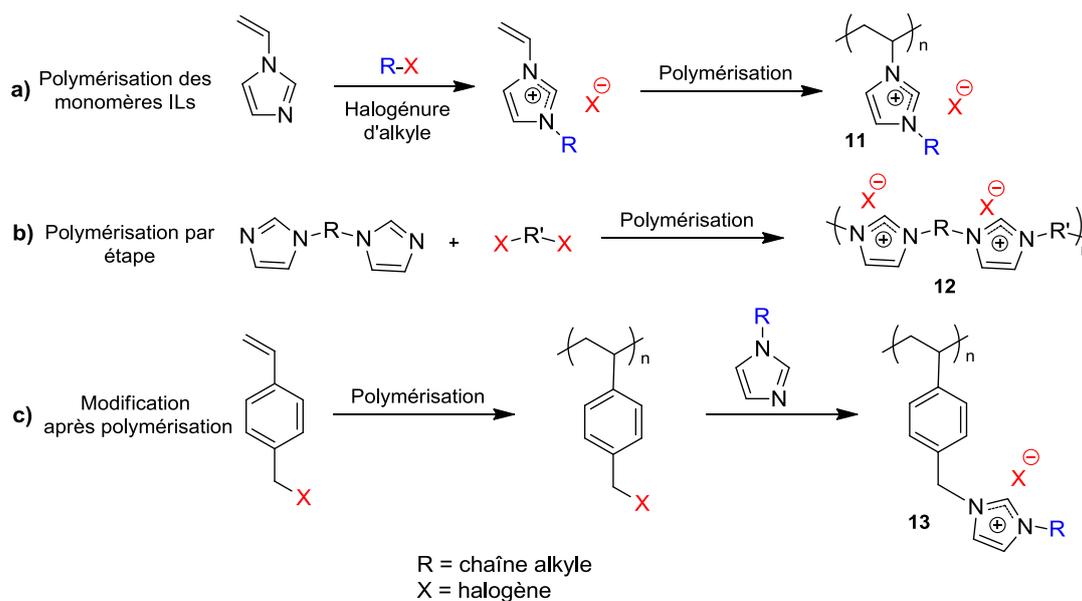


Schéma 2 : Stratégies de synthèse des PILs dérivés d'azolium les plus courantes

1) Polymérisation des monomères dérivés d'azolium

Les principaux PILs cationiques issus d'imidazolium sont montrés dans la **Figure 4**. La chaîne polymère principale peut être de type vinylique (**11**),²⁹ styrénique (**13**),³⁰ méthacrylique (**14**),³¹ éther de vinyle (**15**),³² éther glycidique (**16**) ou encore dérivée de monomère norbornényle (**17**) (**Figure 4**).³³ Les structures issues de la post-modification chimique de polymères parents neutres (de type styrénique vinylique ou méthacrylique), à groupements latéraux tétraalkyle amonium, pyridinium, pyrrolidinium, guanidinium, piperidinium ou phosphonium, généralement associés à des anions halogénés, ne seront pas décrits dans ce chapitre car elle ont fait l'objet de revues spécifiques.^{5,6} On peut assimiler ces structures à des PILs.

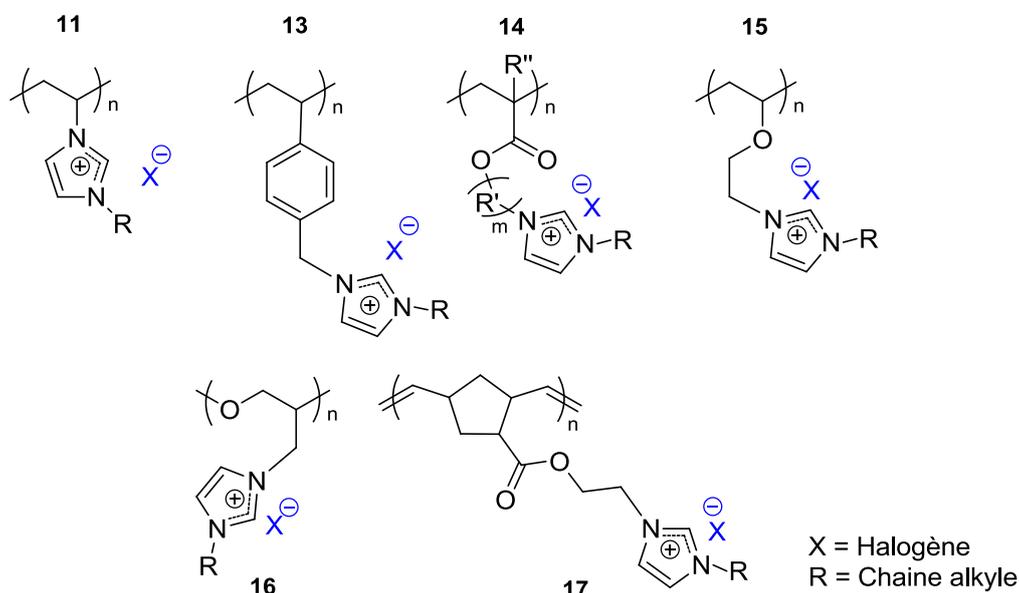


Figure 4 : Principaux PILs cationiques dérivés d'imidazolium et issus de la polymérisation de monomères ILs.

1.a) Polymérisation radicalaire non-contrôlée

De nombreux exemples de PILs synthétisés par polymérisation radicalaire non contrôlée (free radical polymerization = FRP) ont été présentés dans la **Figure 4** (**11**, **13** et **14**). La FRP peut être réalisée en utilisant des sources de radicaux classiques telles que l'azobisisobutyronitrile (AIBN), le 4,4'-Azobis(4-cyanopentanoic acid) (V-501) ou encore le 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) (V-70) qui sont tolérants vis à vis de la plupart des groupes fonctionnels.

En plus des polymères linéaires, des polymères réticulés chimiquement ont aussi été préparés par FRP à l'aide de co-monomères ILs di- ou trifonctionnels, de type acrylique ou styrénique.³⁴

Des copolymères statistiques de monomères ILs avec des monomères non chargés de type acrylate ou styrène ont également été développés, dans le but de diminuer la densité de charges le long des chaînes copolymères.⁹

Ces (co)polymères obtenus par FRP présentent, comme attendu, une dispersité élevée, ce qui peut être un inconvénient pour des applications nécessitant une bonne maîtrise de la taille des chaînes. Des méthodes de synthèse plus précises ont aussi été développées pour l'obtention de PILs de structure bien définie, comme discuté dans les paragraphes suivants.

1.b) Polymérisation radicalaire contrôlée/vivante

Certaines méthodes de polymérisation "contrôlées/vivantes" ont été appliquées avec succès à la polymérisation de monomères ILs à base d'imidazolium.⁵ La possibilité de concevoir des architectures macromoléculaires « sur mesure » grâce à ces méthodes - notamment des copolymères à blocs à base de PIL- a permis d'ouvrir de nouveaux champs d'applications, notamment pour la catalyse, des matériaux conducteurs ioniques pour l'énergie ou bien pour la séparation des gaz. Quelques exemples sont discutés ci-dessous, mais il ne s'agit en aucun d'être exhaustif sur le sujet.

La polymérisation des monomères ILs par ATRP a été décrite par Shen *et al.* en 2004, à partir de monomères styréniques et acryliques.^{35,36} Plus récemment, Matyjasewski *et al.* ont étudié l'impact de la nature du contre-anion sur le contrôle du procédé ATRP, démontrant entre autre que la nature du catalyseur au cuivre peut exercer un effet sur le contrôle selon la nature du contre-anion.³⁷

La polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (méthode RAFT) a aussi été utilisée pour contrôler la polymérisation de monomères ILs. Les principaux agents de contrôle (chain transfer agent = CTA) utilisés pour le procédé RAFT pour la polymérisation de monomères ILs dérivés d'imidazoliums et leurs copolymères à blocs associés sont montrés **Figure 5**.

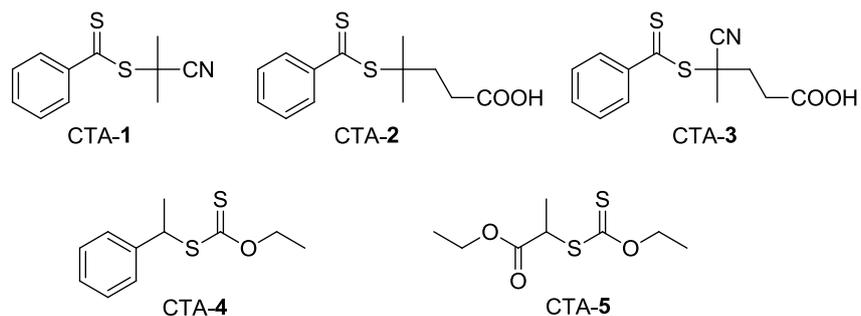


Figure 5 : Agents RAFT utilisés pour la polymérisation RAFT des monomères ILs dérivés d'imidazolium.

Un des premiers exemples a été décrit par Mecerreyes, Taton, Gnanou *et al.* en 2008 et concerne des PILs de type méthacrylamido et méthacrylates synthétisés dans le méthanol en présence de 2-cyanopropyl dithiobenzoate (CTA-1) ou de (4-cyanopentanoic)-4-dithiobenzoate (CTA-2) utilisant l'AIBN ou le V-501 comme source de radicaux (**Schéma 3**).³⁸

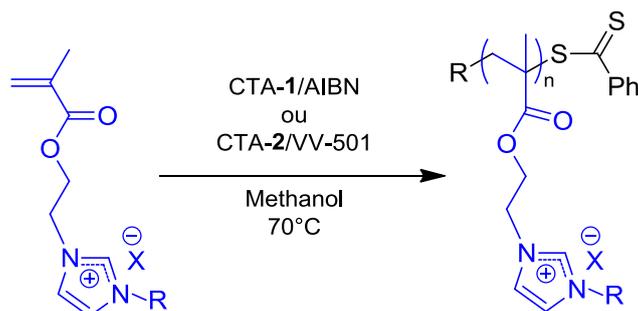


Schéma 3 : PIL dérivé d'imidazolium synthétisé par polymérisation RAFT.

Endo *et al.* ont obtenu des PILs à base de *N*-vinylimidazolium (**Figure 4, 11**) en utilisant des xanthates comme CTA (CTA-4 et CTA-5) avec un assez bon contrôle, conduisant à des dispersités $\bar{D} < 1,56$.

Xiong *et al.* ont récemment montré la formation de nanogels à base de PILs par copolymérisation RAFT de chlorure de 4-vinylbenzylimidazolium en présence de diméthacrylate de l'éthylène glycol comme agent réticulant.³⁹

La polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt (cobalt-mediated radical polymerization = CMRP) développée par Detrembleur, Debuigne *et al.* à Liège est une méthode de choix pour synthétiser des polymères de structure contrôlée issus de monomères générant des radicaux propageant peu stabilisés, incluant l'acétate de vinyle, l'éthylène mais aussi les monomères ILs de type *N*-vinylimidazolium.⁴⁰ En 2011, Detrembleur, Taton *et al.*

ont polymérisé de tels monomères de manière contrôlée ($D = 1,05-1,06$), en utilisant un agent de contrôle de type alkyl-cobalt fournissant le fragment amorçant (= partie alkyle) et l'agent de contrôle (=cobalt (acétylacétonate)₂).⁴¹

Plus récemment, les mêmes équipes ont décrit la synthèse de copolymères à blocs amphiphile entièrement constitués de blocs PIL (= PIL-*b*-PIL) par CMRP suivant un procédé désigné PISA pour « polymérisation induced self-assembly » en anglais.⁴² Un premier bloc de type *N*-vinyléthylimidazolium est directement préparé dans l'eau par CMRP en présence de l'alkyl-cobalt déjà mentionné dérivé de Co(acac)₂. Puis, le second monomère hydrophobe de type *N*-vinyloctylimidazolium, est ajouté au milieu aqueux conduisant à la formation du copolymère à blocs ciblé qui s'auto-assemble en cours de polymérisation, formant directement des nano-objets (vésicules ou micelles, selon la taille des blocs).

Un exemple de polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle (ROMP) a été publié par Barrett *et al.* en 2003. Il s'agit de la polymérisation de monomères ILs dérivés du norbornène catalysé par un complexe au ruthénium de type Grubbs (**Schéma 4**).⁴³

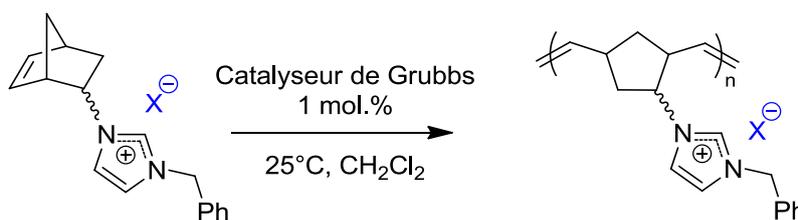


Schéma 4 : Exemple de PIL dérivé d'imidazolium obtenu par ROMP

2) Modifications chimique du polymère

La méthode de modification chimique par post-polymérisation a été beaucoup employée pour la synthèse de PILs. Pour rappel, cette méthode consiste à transformer un polymère précurseur neutre en PILs (voir **Schéma 2**).^{27,28} Elle peut être utilisée pour obtenir des copolymères à blocs ou un des blocs est converti en bloc PIL (dans ce dernier cas, le copolymère précurseur est bien évidemment synthétisé par polymérisation « vivante/contrôlée »).

Des PILs à base d'unités azolium avec des chaînes principales de type styrénique, acryliques ou norbornénique peuvent être ainsi obtenues suivant deux voies (**Schéma 5**). La

voie A consiste à quaterniser des unités portant une fonction halogénure pendante par un groupement *N*-alkylimidazole, tandis que la voie B suit en quelque sorte une approche inverse, la chaîne polymère portant les fonctions imidazole pendantes étant quaternisée par des halogénures d'alkyle. La voie A utilise le plus souvent un monomère tel que le chlorure de 4-vinylbenzyle (appelé aussi chlorométhylstyrène). Après polymérisation, la réaction de quaternisation est quantitative à 80°C dans le DMF ou l'acétonitrile.

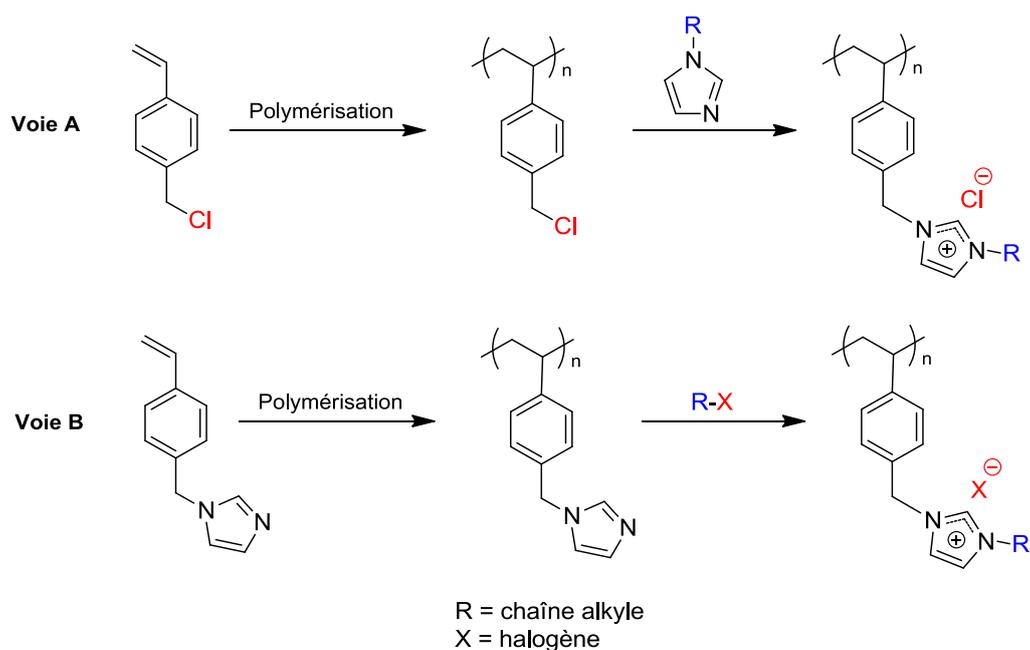


Schéma 5 : Exemples de modification chimique par post-polymérisation

A titre d'exemples, Drockenmuller *et al.* ont décrit la synthèse de poly(acrylate)s portant des fonctions 1,2,3 triazolium pendantes. Ces composés ont été obtenus par réaction de cyclo-addition de Huisgen catalysée par le cuivre (I), à partir d'un dérivé poly(acrylate) portant des fonctions azotures pendantes et un composé antagoniste avec une fonction alcyne, suivie d'une réaction de quaternisation.¹²

Récemment, Taton *et al.* ont décrit la synthèse de copolymères statistiques obtenus par FRP du styrène et du 4-vinylchlorométhylstyrène. Après post-fonctionnalisation, les copolymères dérivés avec des unités de type de *N*-butylimidazolium ont été utilisés pour des réactions de catalyse.⁴⁴

3) Polymérisation par étapes

La méthode de polymérisation par étapes des monomères ILs a été plus rarement employée que celle de polymérisation en chaîne, ce qui est probablement lié au fait qu'elle ne

permet pas un très bon contrôle de la taille des polymères et l'obtention de copolymères à blocs. Des bibliothèques de PILs à base de groupements imidazolium et 1,2,3 triazolium ont cependant été décrits, ces PILs ayant souvent fait l'objet d'investigations pour corrélérer leur structure à leurs propriétés physico-chimiques. On peut distinguer cinq voies de synthèse conduisant aux PILs par polymérisation par étapes :

- Par « réaction de quaternisation polymérisante » où un monomère de type di-imidazole est directement polymérisé avec un monomère de type di-halogénure (**Schéma 6a**)⁴⁵
- Par polymérisation par hydroboration d'un diallylimidazolium (**Schéma 6b**)⁴⁶
- Par polymérisation par « chimie click » de monomères dialcyne + diazotures, suivie d'une réaction de quaternisation (**Schéma 6c**)⁴⁷⁻⁵⁰
- Par polymérisation par métathèse de diènes acycliques catalysées au ruthénium aboutissant à la synthèse de polyoléfines (**Schéma 6d**).⁵¹
- Via des réactions répétées multi-composants dites de Radziszewski, formant l'imidazolium à partir de diamine, de glyoxale et de formaldéhyde (**Schéma 6e**).⁵²

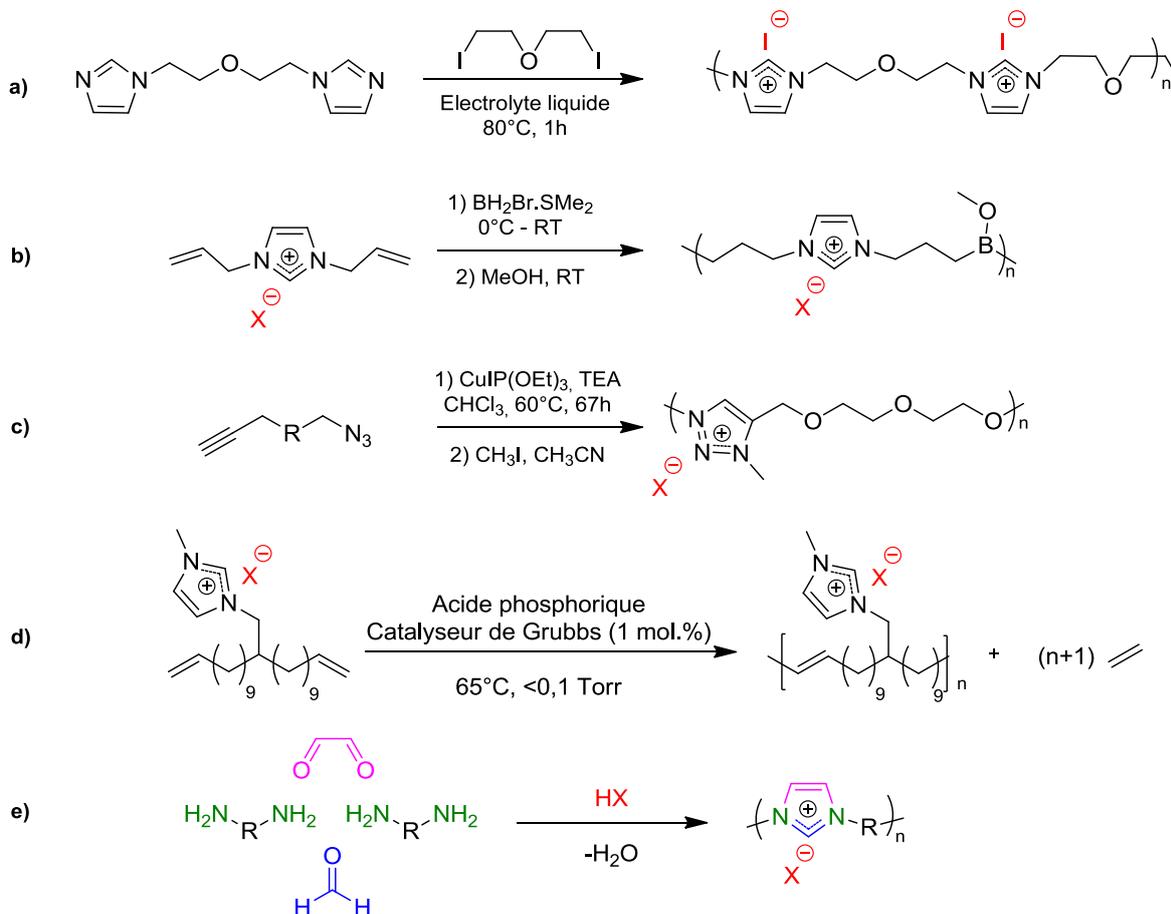


Schéma 6 : Exemples de PILs synthétisés par polymérisation par étapes.

4. Principales applications des PILs

Les propriétés particulières des PILs, alliant à la fois celles des ILs et des polymères, permet de les utiliser dans un grand nombre d'applications, comme par exemple, des supports chromatographiques en chimie analytique, comme polymères complexant l'ADN pour les biotechnologies, pour la séparation des gaz, comme agents stabilisants ou dispersants de nanoparticules organiques ou inorganiques, comme conducteurs ioniques solides pour le stockage de l'énergie, mais aussi comme précurseurs pour la catalyse (**Figure 6**).

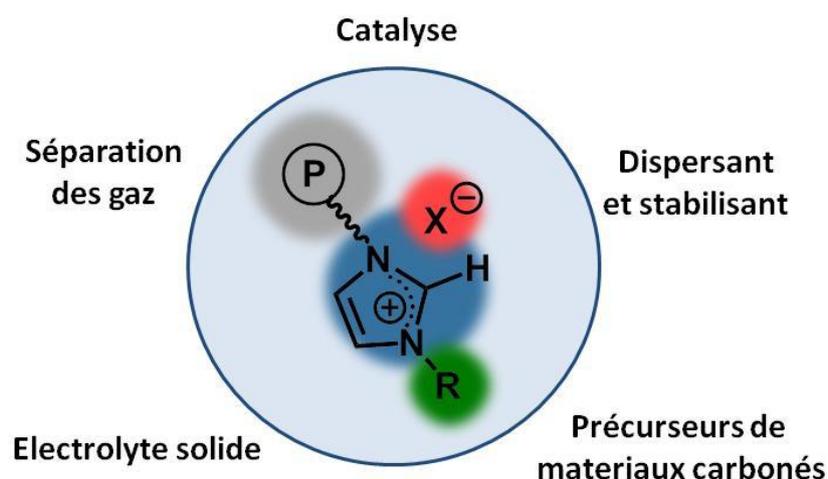


Figure 6 : Champs d'applications potentielles des PILs

1) PILs pour l'énergie

Les PILs présentent un grand intérêt en tant que polyélectrolytes solides, en raison de leur conductivité ionique relativement élevée, combinée à leur facilité de mise en œuvre. Evidemment, la conductivité ionique des PILs reste très inférieure -de deux à six ordres de grandeurs- à celle de leurs équivalents ILs moléculaires (la conductivité des PILs se situe entre 10^{-3} et 10^{-8} S.cm⁻¹).⁵³⁻⁵⁵ Dans ce contexte, l'anion bis(trifluorométhane)sulfonyl imide, (CF₃SO₂)₂N⁻, noté TFSI, est très efficace pour optimiser ces valeurs de conductivité ionique, ce qui s'explique par le caractère non coordonnant dû à la délocalisation importante de la charge anionique. En outre, l'introduction de l'anion TFSI dans les PILs de type azolium permet de réduire significativement la T_g des PILs dérivés.^{18,55}

2) PILs pour la séparation de gaz

Un autre domaine d'application des PILs concerne la séparation et l'absorption sélectives des gaz. L'intérêt croissant des PILs pour ce domaine peut s'expliquer par leur capacité à absorber le CO₂ qui est équivalente aux composés moléculaires. Ce processus de capture du CO₂ est réversible, ce qui permet aussi de recycler efficacement le polymère.⁵⁶ Ces propriétés de capture du CO₂ peuvent être optimisées par une conception adéquate de la matrice PILs, en favorisant notamment l'accès au cation et la mobilité du CO₂ au sein de la matrice.⁵⁷

3) PILs comme dispersants et stabilisants

Les PILs dérivés d'azolium ont aussi été utilisés avec succès comme dispersants pour la synthèse de polymères π -conducteurs⁵⁸, de nanofibrilles de celluloses⁵⁹ et de nanomatériaux (nanostructures de carbone,^{60,61} nanoparticules métalliques⁶²) dans l'eau et en solvant organique.

L'utilisation de PILs associés à des contre-anions soigneusement choisis permet la dispersion de polymères généralement insolubles en milieu organiques tel que le polypyrrole (PPy), la polyalanine (PANI) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). A titre d'exemple, l'EDOT peut être polymérisé dans l'eau en présence de poly(bromure de *N*-vinylimidazolium) (**Figure 7**). L'échange d'anion entre les ions bromures et les ions TFSI conduit à la précipitation du stabilisant PIL dans l'eau (étape 1, **Figure 7**) permettant ainsi de récupérer les microparticules du polymère conducteur (étape 2) et de les disperser en solvant organique (étape 3).⁵⁸

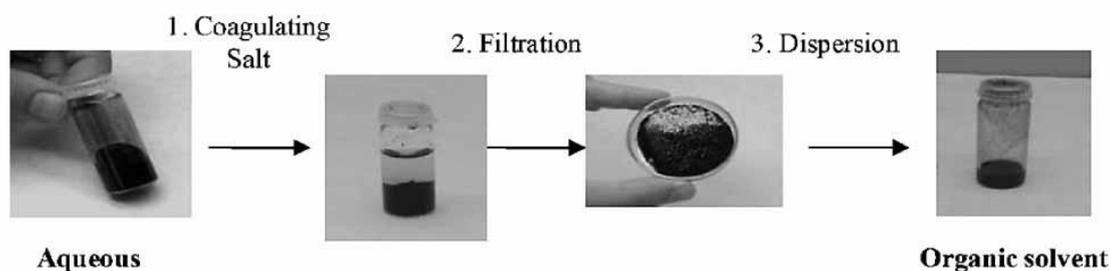


Figure 7 : Polymérisation et manipulation d'une suspension d'EDOT stabilisée par des PILs (extrait de la référence 58)

Vijayakrishna, Mecerreyes *et al.* ont développé des PILs dérivés d'imidazolium pour la stabilisation de nanoparticules métalliques à base d'argent, d'or et de nickel.⁶² Les interactions mis en jeu dans ce cas sont à la fois de type stériques et électrostatiques (=

électrostériques). Une très bonne stabilité dans le temps a été observée en évitant tout phénomène de coalescence. Enfin, il a été montré que la solubilité de ces nanoparticules pouvait être modifiée simplement par échange d'anion du PIL stabilisant afin de passer de la phase aqueuse à la phase organique et inversement (**Figure 8**).

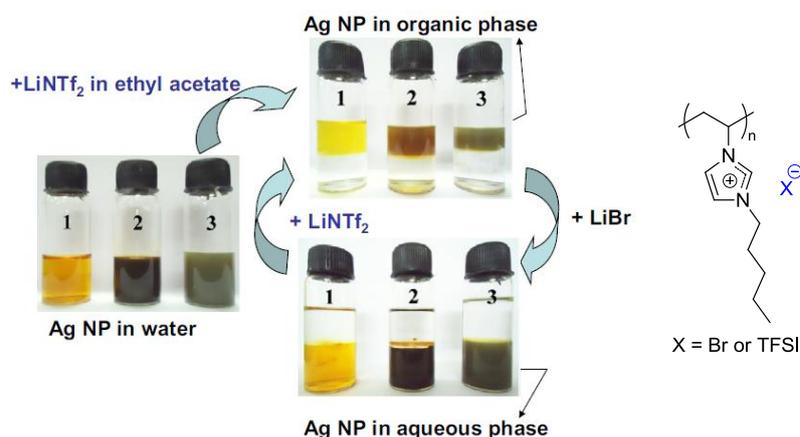


Figure 8 : Modification de la solubilité de nanoparticules d'argent (Ag Np) stabilisées par le *N*-vinylpentylimidazolium en fonction du contre-anion utilisé (extrait de la référence 62)

4) PILs comme précurseurs de matériaux carbonés structurés

Les (P)ILs dérivés d'imidazolium ont été décrits comme une classe de précurseurs prometteurs pour l'élaboration de nanomatériaux fonctionnels à base de carbone. Les PILs s'avèrent pertinents pour la production de fibres de carbone dopées en azote. Des sphères carbonées creuses, possédant un rapport surface sur volume élevé, ont aussi été préparées à partir de PILs, démontrant des propriétés intéressantes tel qu'une stabilité thermique élevée ou encore une densité apparente faible.⁶³

D'autre part, à titre d'exemple, Antonietti *et al.* ont montré que la carbonisation en présence de FeCl_2 d'un réseau mésoporeux de PIL conduisait à la formation de structures graphitiques bien définies et présentant une conductivité électrique élevée (**Figure 9**).⁶⁴

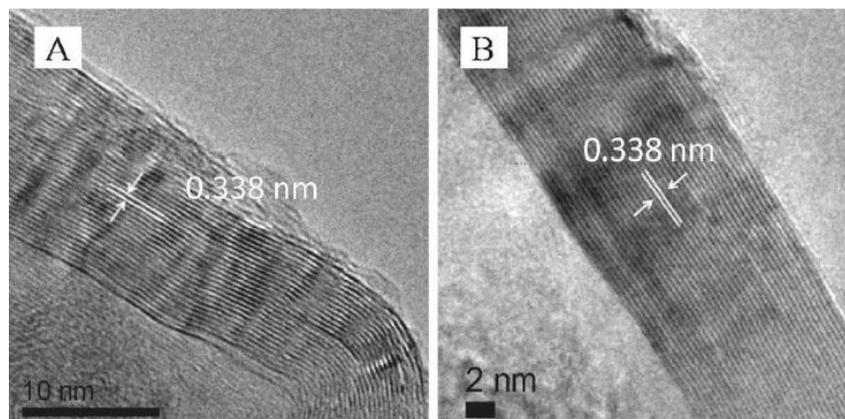


Figure 9 : Image TEM des structures graphitiques de carbone obtenues après carbonisation d'un réseau PIL mésoporeux en présence de FeCl_2 (A) avant et (B) après retrait des traces de fer résiduelles (extrait de la référence 64)

5) PILs pour la catalyse

Comme déjà mentionné, les PILs à base de groupements imidazolium présentent un intérêt tout particulier pour la catalyse (organique et organométallique). L'utilisation des PILs pour l'organocatalyse fait l'objet d'un traitement spécifique dans la deuxième partie de ce chapitre bibliographique et sera rédigée en anglais.

II. PILs as polymer-supported organocatalysts

Cette partie du chapitre bibliographique est rédigée en anglais, car elle sera intégrée dans un article de revue plus complet consacré à l'application des PILs en catalyse, en cours de rédaction en collaboration avec le Prof. David Mecerreyes (Université du Pays Basque, San Sébastien en Espagne) et le Dr. Kari Vijayakrishna (Université de Vellore, Inde).

1. Introduction

Ionic liquids (ILs), are organic salts with a low melting point featuring unique physico-chemical properties.^{65,66} They are composed of an organic asymmetric cation (e.g. imidazolium, pyridinium or tetraalkylammonium) and an inorganic anion such as a halide, a tetrafluoroborate, a hexafluorophosphate, a triflate, an amidotriflate, etc. Solubility of ILs can be tuned from a high solubility to immiscibility in water by simple ion exchange (ionic sensitivity). ILs are attractive for environmental concerns and are often viewed as “green solvents” owing to their very low vapour pressure, fire resistance, and thermal stability. They

have thus become reference compounds in molecular chemistry, for instance in catalysis, organic synthesis, chemical separation, chemical storage and/or transportation, applications. ILs have also shown biological and pharmacological properties, due to their anti-inflammatory, antimicrobial, antioxidant, or anticarcinogenic activities. They have also emerged as solvents in polymer synthesis, or as additives in polymer matrices (e.g. plasticizers, compatibilizers, ionic conducting agents, or surfactants).⁶⁷

Polymeric versions of ILs, namely, poly(ionic liquid)s or polymerized ionic liquids (PILs), have been described as a new class of polyelectrolytes. PILs combined some of the aforementioned properties of ILs with specific attributes of polymers (e.g. their processability/film formation).^{5,6} The properties derived from their macromolecular polyions with mobile counter-ions grant PILs numerous applications, for instance, in analytical chemistry, biotechnology, gas separation, dispersants, solid ionic conductors for energy storage, and catalysis.^{1,4,68-76}

Regarding the latter aspect, that is, the application of PILs for catalysis, many reactions can be efficiently carried out in presence of PILs as polymer-supported catalysts or pre-catalysts (**Figure 1**).⁷⁷⁻⁷⁹ Though requiring a specific design, one advantage of “task specific PILs” over their molecular versions (ILs) is their higher facility of recycling for further catalytic cycles, for instance, by simple filtration.

In the specific context of organocatalysis, PILs can serve either as Brønsted acids -in this case, they most often feature sulfonic acid moieties- or as Lewis bases, through their functionalization mostly by proline groups. However, imidazolium-based PILs can also serve as handy pre-catalysts delivering so-called *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) *in situ*, by various means. In this context, our group in Bordeaux has recently shown that imidazolium-based ILs and PILs possessing a basic anion, such as HCO_3^- or RCOO^- , are suitable precursors of NHCs and poly(NHCs), respectively.^{9,30,80} Following examples of their molecular counterparts, Imidazolium-based PILs can also serve as polyNHC-type ligands for various transition metals, thus forming polyNHC-Metal derivatives. The latter polymer-supported metallic complexes have been advantageously employed for various organometallic reactions.⁸¹

Finally, PILs have also proven versatile as polymeric stabilizers of metallic nanoparticles in order to avoid metal coalescence and increase catalytic efficiency, by providing efficient electrostatic and steric stabilization (= electrosteric), by adsorption of the anions onto the coordinatively unsaturated metal surface.

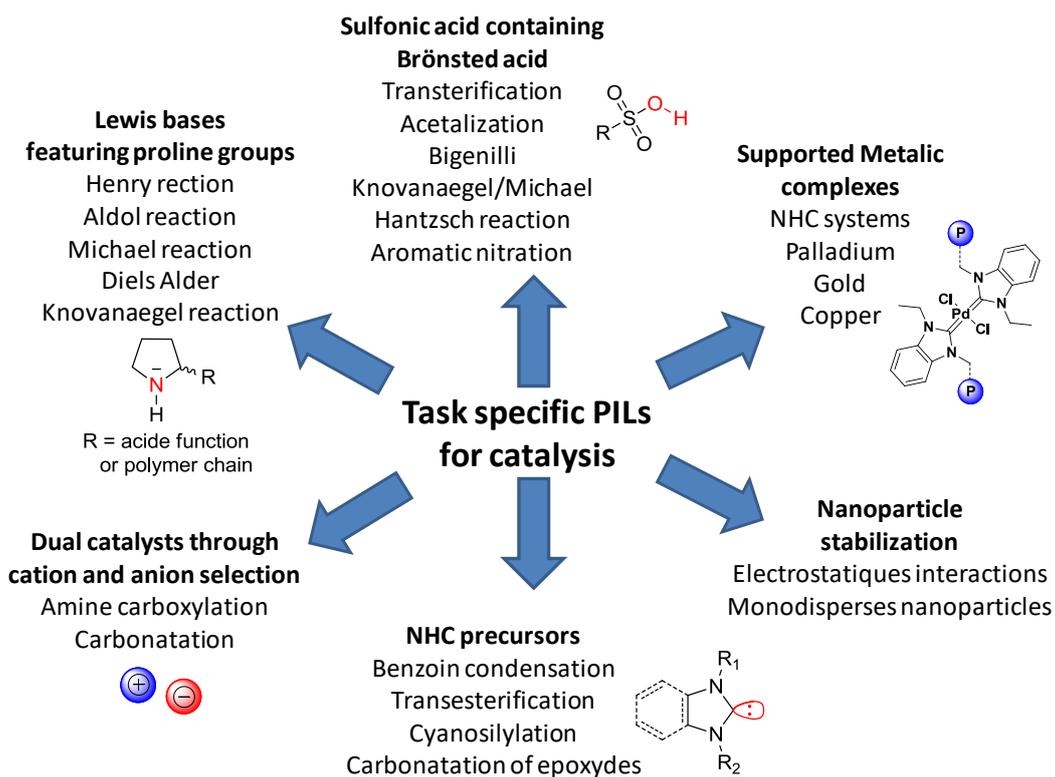


Figure 1: Representation of different range of applications of PILs

In this part of the bibliographic chapter, we only discuss the use of PILs as recyclable and easy handling polymer-supported organocatalysts for various reactions of molecular chemistry. Studies dealing with the use of ILs immobilized onto inorganic materials, such as silica, will not be reviewed in this perspective; this topic has been covered in recent reviews.^{82,83} Likewise, works utilizing molecular ionic liquids for the purpose of organocatalysis can be found elsewhere.^{84,85} Resorting to PILs for catalyzed reactions offers a significant advantage over ILs which is related to the heterogeneous nature of the reaction medium in most cases. Heterogeneous conditions thus allow more facile product separation, purification and recycling, and fixed bed continuous reactions can be more readily implemented.

2. Poly(ionic liquid)s as polymer-supported Brønsted acids

PILs possessing pendant a Brønsted acid functionality in their monomer units have likely been the most studied for the purpose of organocatalysis. Their catalytic activity eventually originates from the presence of this Brønsted acidic, typically a sulfonic acid, in analogy with molecular sulfonic acid-functionalized task specific ILs.⁶⁹ The interest in such acidic PILs has been highlighted in various transformations, including esterification,

acetalization, the Biginelli reaction, or the Hantzsch reaction (see section 2.1 to 2.6). A common feature of all these reactions is the activation by the Brønsted acid catalyst of a carbonyl-containing substrate.⁸⁶ Activation of carbonyl derivatives, such as aldehydes, esters or carboxylic acids, by Brønsted acidic PILs is indeed reminiscent to that of conventional proton donor-type catalysts, which involves protonation of the carbonyl group (**Figure 2**). Trapping of the resulting stabilized carbocation by a nucleophilic species results in a C-X (X= C, O, N,...) bond formation, with concomitant release of water.⁸⁷

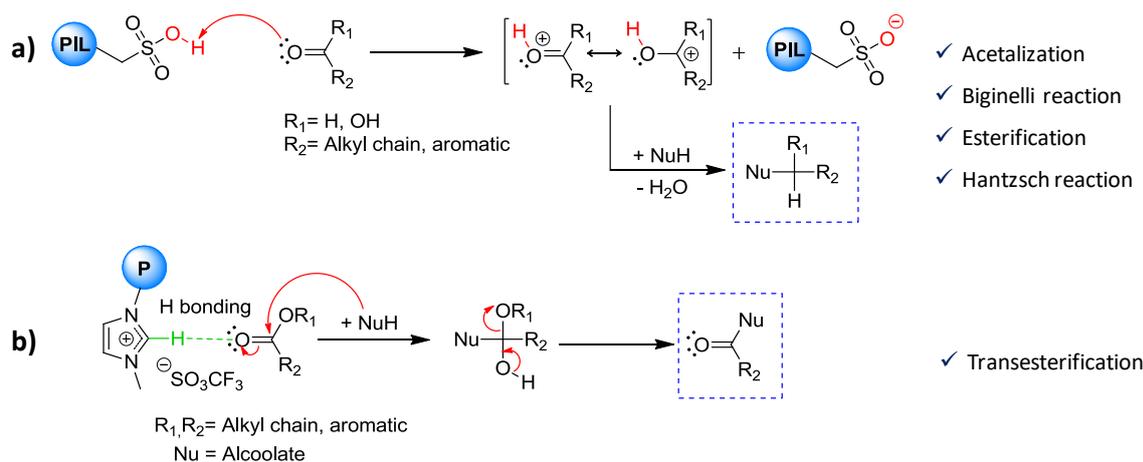


Figure 2: Mechanism of activation of a carbonyl group by Brønsted acid-type PIL

Most Brønsted acidic PILs are based on imidazolium- or pyridinium-type units featuring pendant sulfonic acid functions (**1-5**, **Figure 3**). Typical counter-anions of these polycationic PILs include perfluoro sulfonate, phosphonate or sulphate.

However, a particular PIL such as **6** has been reported to display a catalytic activity in spite of the absence of any acidic function.⁸⁸ In the latter case, activation of the carbonyl moiety might result from the hydrogen-bonding developing between the acidic proton in C₂-position and the oxygen atom of the carbonyl (see **Figure 2b**).

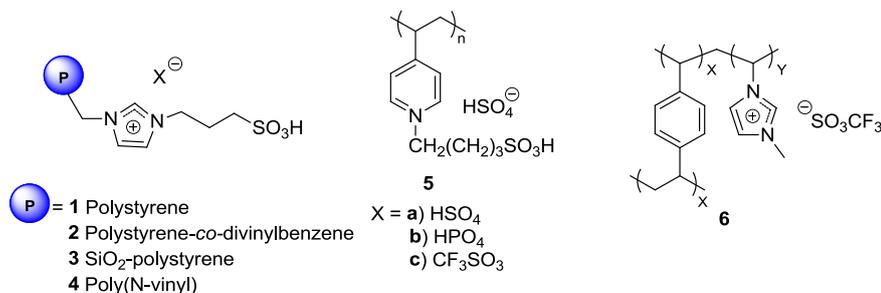


Figure 3: Imidazolium-based acidic PIL used as (pre)-catalysts⁸⁸⁻⁹¹

Synthesis of functional imidazolium or pyridinium-based PILs, such as **1-5**, can be achieved following two routes (**Figure 4**). Path A involves the preparation of a functional sulfonic acid-containing monomer and its subsequent free-radical polymerization. The sulfonic acid is introduced by quaternization of the commercial *N*-vinyl imidazole using 1,4-butane sultone, followed by protonation with a strong acid XH (here trifluoromethane sulfonic acid). The alternative route (path B) consists in the post-functionalization of a pre-formed polymer carrying the sulfonic acid moiety. In this case, the pre-polymer can either be directly modified with an imidazolium sulfonate or with the imidazole moiety. Further quaternization with 1,4-butane sultone yields the targeted PIL. Finally, the sulfonate is turned into the catalytically active form by simple protonation with XH.

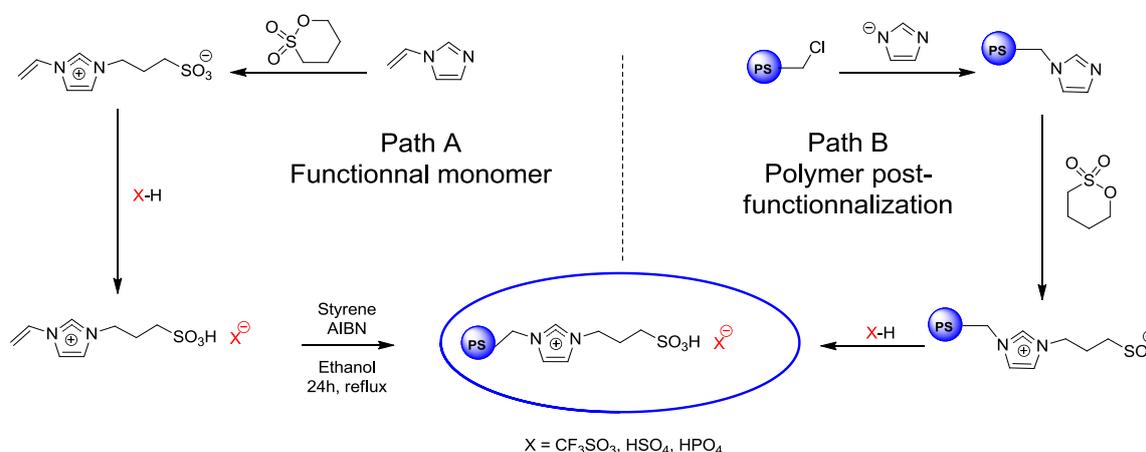


Figure 4: Synthetic strategies to polystyrene-supported imidazolium sulfonic acid derivatives: monomer design (path A) and post polymerization modification (path B).

As mentioned, various metal-free reactions utilizing PILs as organic polymer-supported acidic catalysts and involving the activation of the carbonyl function have been implemented.

1) Transesterification reaction

Although leading to high conversions, mineral acid catalysts, such as hydrochloric acid (HCl) or sulphuric acid (H₂SO₄), require tedious purification procedures, are used in rather large amount yielding acidic wastes and corrosion of equipment, causing environmental damages and reducing the economical benefits.⁹²⁻⁹⁴ In order to overcome these issues, organic acids have been developed and supported, in particular onto polymeric backbones, in view of facilitating their recycling.⁸⁹

In this context, both PILs **2a-3a** (see **Figure 3**) have been evaluated for the esterification of acetic acid, with various linear and non-linear alcohols as reaction partners. Both catalysts have led to very high conversions (>90%) at 60-80 °C, for 4h, with 8 wt.% catalyst loading and a total selectivity for ester formation. Recyclability has been demonstrated over 13 and 9 cycles for **2a** and **3a**, respectively.

Transesterification of some vegetable oils (e.g. tripalmitin which is a triglyceride derived from the fatty acid palmitic acid) by methanol has been investigated using PIL **2b** (**Figure 3**) featuring phosphonate anions.⁹¹ Excellent conversions have been observed (80-93%) after 4h at 70°C, in presence of 0.6-1.6 wt.% of this PIL as catalytic precursor (relatively to the vegetable oil). The PIL catalyst can be readily recycled over 10 cycles without significant loss of efficiency.

Recently, it Xiao *et al.* have shown that a simple statistical copolymer based on polystyrene-*co*-poly(*N*-vinylimidazolium trifluoromethanesulfonate), such as PIL **6**, can efficiently catalyze the transesterification of tripalmitin with methanol at 65 °C. To account for the high catalytic activity observed, the authors have postulated that the reaction may take place in methanol thanks to the hydrophobicity of both the cross-linked polymer-supported catalyst and the substrates, that would bring them into intimate contact inside polymer pores.⁸⁸ One can however suspect that activation of the C=O moiety by the C₂H, *via* H-bonding, can also occur.

2) Acetalization

Acetalization is one of the most useful methods for protecting carbonyl compounds. It is usually carried out under homogeneous conditions in absence of water and in presence of strong acids, such as *p*-toluenesulfonic acids, triflic acid or hydrochloric acid. These rather harsh conditions, however, require tedious work-up involving hazardous and costly neutralization procedures. In this context, Yokoyama *et al.* have demonstrated that PILs supporting sulfonic acids can efficiently catalyze the acetalization reaction of aldehydes using ethanol at 50 °C and be easily recycled (**Figure 5**).⁹⁵ Very high yields (up to 90%) have been reached in 30 min with 10 mol.% of the PIL-type acidic catalyst, even after the fourth catalytic cycle.

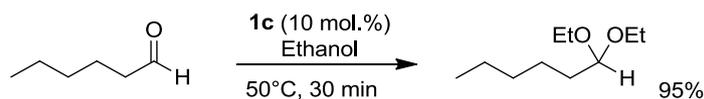


Figure 5: Acetalization of hexanal by ethanol in presence of a PIL-type catalyst.

3) Biginelli reaction

The Biginelli reaction is a multi-component reaction (MCR) that is particularly attractive because the resulting dihydropyrimidine is biologically relevant compound.^{96,97} In general, standard procedure for the Biginelli reaction involves the one-pot condensation of an aldehyde, a β -ketoester and an urea derivative in a polar solvent, using a strongly acidic catalyst such as HCl.^{97,98} Under those conditions however, long reaction times and high temperature are often required, achieving only moderate yields.

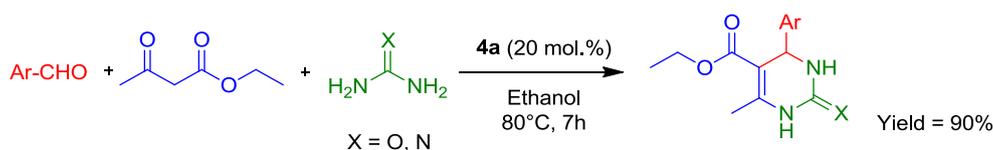


Figure 6: The Biginelli reaction catalyzed by a SO_3H -containing PIL

In this context, a PIL-supported Brønsted acid catalyst has been purposely designed for the Biginelli reaction (**Figure 6**).⁹⁹ The reaction can be performed at 80 °C for 7h with 20 mol.% of PIL **4a**, yielding high conversions in dihydropyrimidine (up to 90%). The polymer-supported catalyst can be recycled over 5 cycles without any loss in catalytic efficiency.

4) Hantzsch synthesis

1,4-dihydropyridine is generally synthesized by the Hantzsch reaction and belongs to the class of organic compounds featuring some biological activities.¹⁰⁰ The Hantzsch reaction is another MCR involving the condensation of aldehydes, β -ketoester and ammonia or ammonium acetate, in presence of a Brønsted acid catalyst (**Figure 7**). Different catalytic and non-catalytic methods have been reported for this condensation, including the use of microwaves,¹⁰¹ trifluoroethanol¹⁰² and cyanuric chloride as catalyst.¹⁰³ PIL **1a** (**Figure 3**) has also been investigated as a polymer-supported catalyst for the condensation Hantzsch reaction of various aldehydes, a β -ketoester and ammonium acetate.¹⁰⁴ High yields, up to 87%, have

been observed at 80 °C, for 2h, with 10 mol.% of PIL **1a**, forming the 1,4-dihydropyridine. Moreover, the catalyst could be recycled up to 5 cycles without loss of yield.

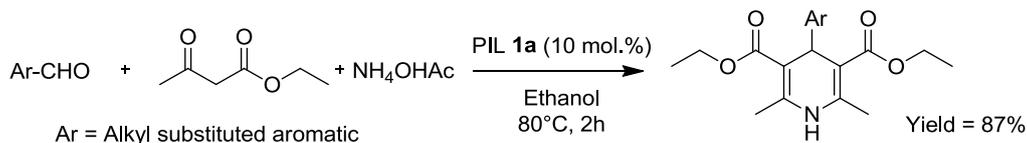


Figure 7: The three component Hantzsch reaction using a PIL-type catalyst

5) Knovanaegel/Michael cascade reaction

A polymer-supported Brønsted acid, such as poly(acid-*N*-butylsulfonic-4-vinylpyridinium sulfonate) **5**, has been demonstrated to efficiently catalyze the one-pot tandem Knovanaegel-Michael addition of 2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-one and aryl aldehydes.¹⁰⁵ For instance, the reaction of two equivalents of pyrazoline relative to benzaldehyde in ethanol at 80 °C for 45 minutes, in presence of 10 mol.% of catalyst **5**, gives the corresponding 4,4'-(arylmethylene)bis(3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5-ols) in 95% yield (**Figure 8**). Recyclability of **5** has been validated over five cycles without any decrease in reaction yields.

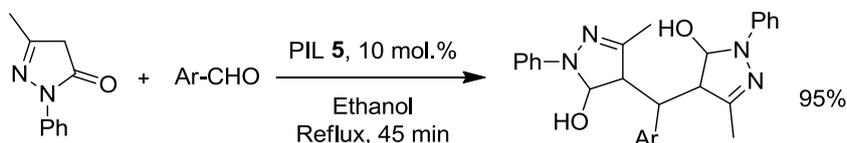


Figure 8: The tandem Knovanaegel-Michael reaction catalysed by an acidic PIL

6) Aromatic mono-nitration

Nitration of aromatic compounds is a fundamental reaction of organic chemistry that allows a facile introduction of amino functions (**Figure 9**). A combination of nitric and sulfuric acid is generally used for nitration, but these rather harsh conditions lead to a poor selectivity. Most selective approaches have been reported, for instance using organic acids firstly, and silica-supported acidic ILs secondly, but these studies are out of the scope of this review.^{106,107}

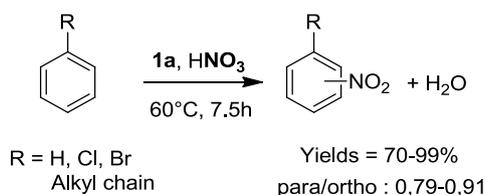


Figure 9: Acidic nitration of aromatic compounds

Meng *et al.* have developed a catalytic system based on a polystyrene supporting imidazolium units carrying sulfonic moieties (**1a**, **Figure 3**) for this particular reaction.⁸⁷ Nitration of toluene has thus been catalyzed by PIL **1a** in a nitric acid solution at 60 °C for 7.5h. Under these conditions, high conversions have been achieved for 5 cycles (70-99%), though a poor regioselectivity has been observed with a para/ortho ratio between 0.79-0.91.

3. Poly(ionic liquid)s as polymer-supported Lewis bases

In contrast to Brønsted acid-derived PILs that most often involve poly(-3-alkyl imidazolium)-type supports, a variety of PILs operating as polymer-supported Lewis bases have been described. Not only polycationic main-chains with catalytically active counter-anions, including proline or imidazolidine, but also electrostatic complexes between bis-cationic imidazolidinium derivatives and bis-sulfonate, have been reported. A variety of reactions, including the aldolization, the Michael addition, the Henry or the Diels-Alder reaction have been investigated using PIL-type Lewis bases. Interestingly, introduction of chirality, either in the polymer main chain or in the counter anion/cation, has also allowed asymmetric reactions to be successfully performed.

1) Asymmetric aldol reaction

The direct asymmetric aldol reaction represents a powerful method to create carbone-carbone bonds and chiral centers.¹⁰⁸⁻¹¹¹ The aldol reaction between para-nitrobenzaldehyde and acetone has been implemented in various organic solvents using PIL **7** and PIL **8**, respectively (**Figure 10**).

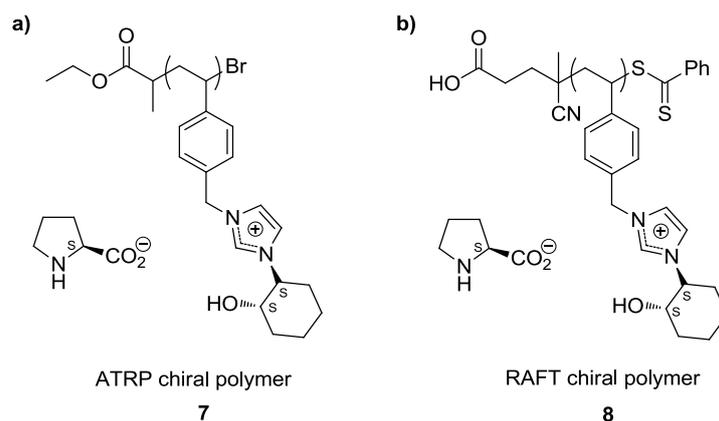


Figure 10: Chiral supported L-proline catalysts for a use in the enantioselective aldol reaction as synthesized by: (a) ATRP and (b) RAFT

The latter polymeric supports have been firstly synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP, **7**) and by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT, **8**) polymerization, respectively, using L-proline-based chiral monomers (**Figure 10**).¹¹² Different polymer specific rotation measurements have been noted depending on the polymerization process. Indeed, the ATRP-designed polymer exhibits a lower specific rotation value than the RAFT-derived polymer ($[\alpha]_D^{\text{ATRP}} = 10.1^\circ$ vs $[\alpha]_D^{\text{RAFT}} = 25.3^\circ$).

Of particular interest, both PILs **7** and **8** have also proven active for the aldol reaction performed directly in water, in contrast to the analogues monomeric catalyst (**Figure 11**). These results highlight the advantage of resorting to polymeric supports over molecular counterparts. Thereby, different reaction outcomes have been observed, PIL **8** leading to 92% yield and 55% of enantiomeric excess at room temperature while a maximum of 59% yield with an enantiomeric excess of 2% has been obtained from PIL **7**.

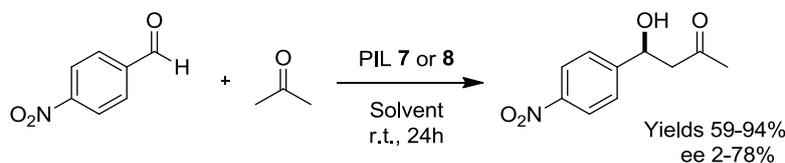


Figure 10: Aldolization reaction between 4-nitrobenzaldehyde and acetone catalyzed by a proline moiety in PIL-type catalysts.

A S-proline-doped poly(diallyldimethylammonium)-type main chain compound (polymer **9**, **Figure 12a**) has been used by Zlotin *et al.* for the aldol condensation between benzaldehyde and acetone. In this case, the proline moiety is embedded by electrostatic bonds within the polycationic matrix.¹¹³

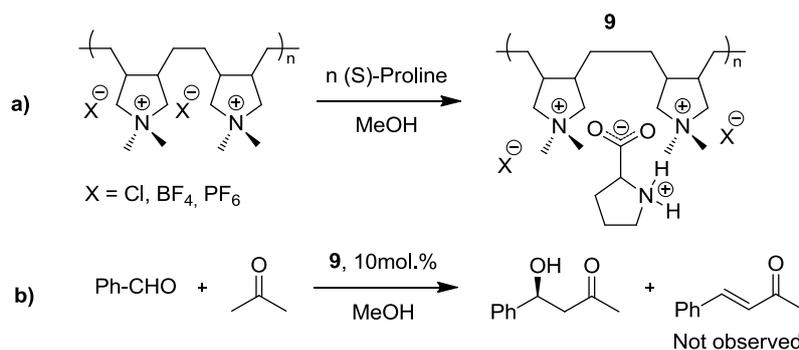


Figure 12: a) Synthesis of (S)-proline polymer supported catalyst; b) aldol reaction between benzaldehyde and acetone catalyzed by proline derived PIL **9**.

Although low to medium yields of the targeted β -ketoalcohol have been noted (25-55%), a rather good enantioselectivity (e.e. = 67-69%) can be achieved with no crotonization observed, regardless of the nature of the counter anions (**Figure 12b**).

2) The Michael reaction

The asymmetric Michael addition reaction between carbon-centered nucleophiles and nitroalkenes have countless applications in organic chemistry.¹¹⁴ In the last decades, various enantioselective processes have been developed using not only chiral metallic catalysts,¹¹⁵ but also chiral organocatalysts, mostly proline.^{116,117}

PIL **10** derived from proline has been designed by Zhang *et al.* as a polymer-supported catalyst for the Michael reaction between nitrostyrene and cyclohexanone.¹¹⁸ This catalytic PIL can be prepared in two steps from a Merrifield resin and a Boc-pyrrolidine functionalized imidazole. Removal of the protecting Boc group, with trifluoroacetic acid (TFA), leads to PIL **10** (**Figure 13**). A catalytic activity as high as 97% has been obtained for the asymmetric Michael reaction, yielding an enantiomeric excess up to 99% and a high diastereoselectivity (syn:anti = 99:1). Furthermore, the recyclability of PIL **10** has been established over eight cycles, with a minor decrease in final yield (87-97%). Importantly, no decrease of the enantiomeric excess has been noted, further highlighting the interest of supporting the proline moiety for the asymmetric Michael reaction.

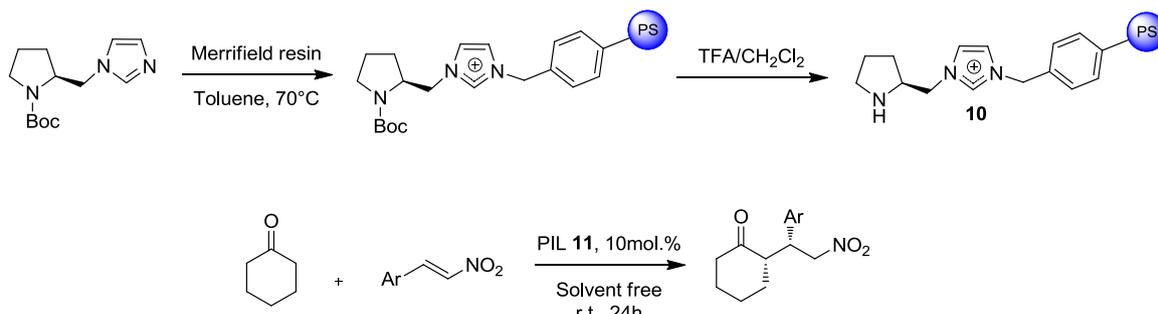


Figure 13: Synthesis of chiral polymer-immobilized pyrrolidines and their application in the asymmetric Michael additions.¹¹⁸

3) The Henry reaction

The Henry Reaction is another carbon–carbon bond forming reaction of organic chemistry, also called the nitro-aldol reaction, owing to its similarity with the aldol reaction. This reaction is usually carried out in presence of a basic organic catalyst (e.g. proline, NEt_3).

Kragl *et al.* have developed a polymeric catalytic system for this reaction, based on a cross-linked PIL loaded with quinine moieties serving as Lewis bases by solvation effects and hydrogen bonding (see **Figure 14a**).¹¹⁹ Even if location of these interactions has not been specified, one can hypothesize that H-bonding develops between sp^3 nitrogen atoms of the catalyst as H-acceptors, and pendant protons of polymeric amides playing the role of H-donors.

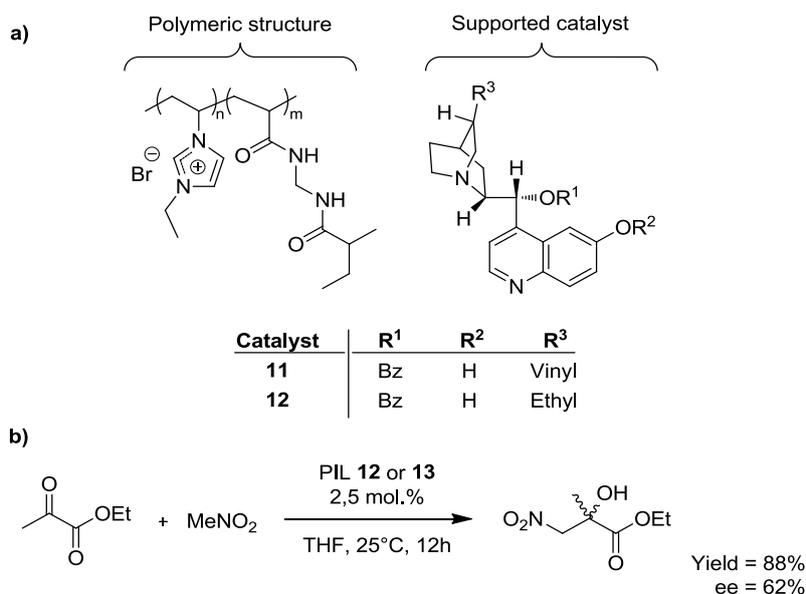


Figure 14: PIL-supported quinine-based organocatalysts and use for the catalysis of the Henry reaction of ethyl pyruvate and nitromethane.

The Henry reaction between ethyl pyruvate and nitromethane has then been investigated using 2.5 mol.% of precursors **11** and **12** (**Figure 14b**). The catalytic species in this reaction is the chiral amino Lewis base that eventually interacts with the polymeric support *via* weak interactions. Up to 88% conversion and an enantiomeric excess up to 62% can be reached at room temperature with both catalytic PILs. Their recyclability has also been demonstrated over 4 cycles in the same reaction, only 0.01% of quinine being leached. However, a significant decrease in yields has been noted (18% at the fourth cycle), due to product absorption onto the polymeric scaffold, according to the authors. Though, enantiomeric excess remains constant under such conditions.

4) Knoevenagel reaction

The Knoevenagel reaction is the condensation of carbon acid-containing compounds with aldehydes, in presence of an acidic or a basic catalyst, affording α,β -unsaturated compounds (**Figure 15**).

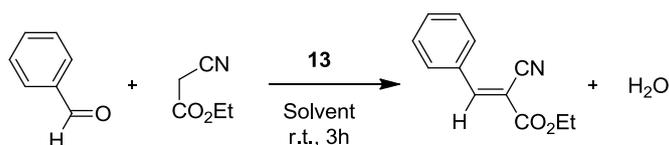


Figure 15: The Knoevenagel reaction catalyzed by a PIL.

Employing PIL **13** leads to high conversions (>99.5%) when performing the Knoevenagel reaction in water for 3h at room temperature. PIL **13**, consisting of a poly(4-vinylbenzylpropylimidazolium) with imidazolide counter anions (**Figure 16**),¹²⁰ has been found twice more efficient than sodium hydroxide (NaOH) under otherwise identical conditions. The polymer supported catalyst can be recycled over five cycles without any loss of yield in reaction product.

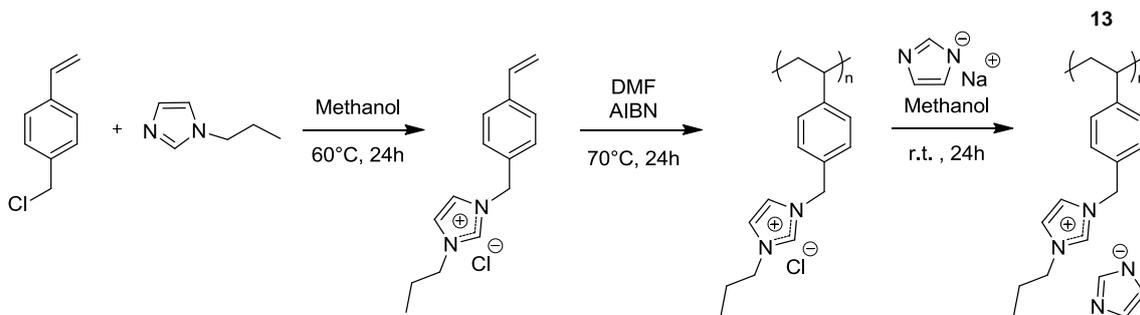


Figure 16: Synthesis of PIL **13**.

5) Diels Alder reaction

The Diels–Alder reaction is a prototypal [4+2] cycloaddition reaction involving a conjugated diene and a dienophile, allowing the facile access to unsaturated 6-membered cycles (**Figure 17-18**).¹²¹

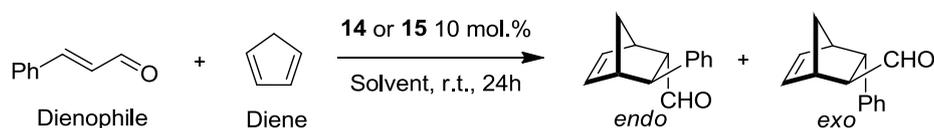


Figure 17: The Diels-Alder reaction catalyzed by PILs.

Electrophilic activation of the dienophile is generally required for this reaction to proceed. In particular, imidazolidinone developed by the MacMillan group appears as one of the most efficient chiral organic catalyst for an asymmetric version of the Diels-Alder reaction.¹²² The incorporation of such imidazolidinone moieties into polymeric structures has been developed by the Itsuno group. Typically, a polystyrene sulfonate supporting chiral cationic imidazolidinone *via* electrostatic interactions (**14, Figure 18a**)¹²³ as well as a self supported¹²⁴ electrostatic polymer featuring bis-cationic imidazolidinone moieties (**15, Figure 18b**) have been purposely designed by free-radical copolymerization and step-growth polymerization, respectively.¹²⁵ Note that the latter synthetic strategy has allowed various spacers to be introduced in the bis-imidazolidinone group.

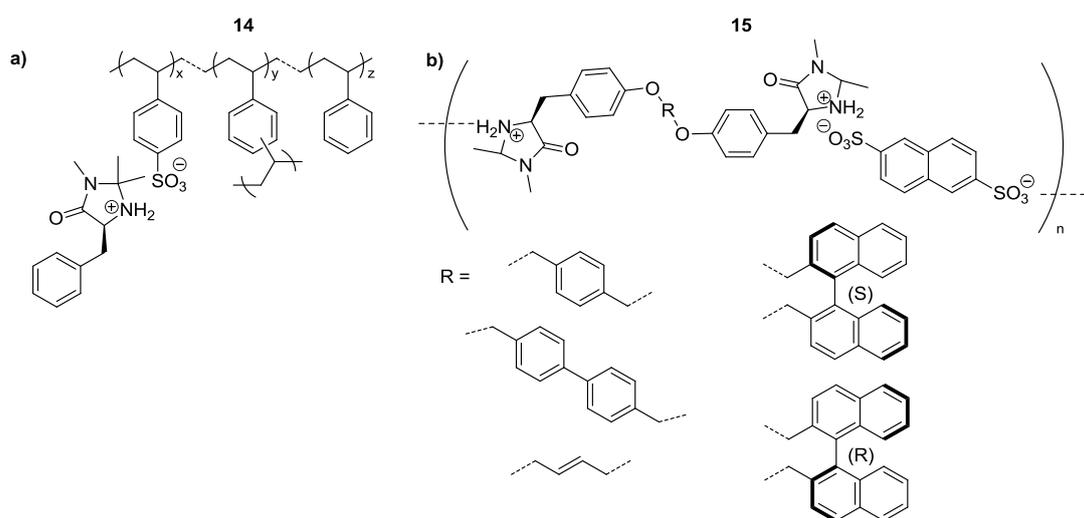


Figure 18: Synthesis of chiral imidazolidinone-based polymers.

When employed as polymer-supported catalyst for the Diels-Alder reaction between 1,3-cyclopentadiene and *trans*-cinnamaldehyde, conversions up to 95%, high enantiomeric

excess (up to 90%) but a rather moderate diastereoisomeric excess (exo:endo = 56-59:44-41) have been achieved from PILs **14** and **15**. No significant influence of the spacer group has been noted in the latter case.

6) Asymmetric imine alkylation

The asymmetric alkylation of imines with benzyl bromide has also been investigated under phase transfer conditions, using PIL **16** as a polymer-supported pre-catalyst (**Figure 19**). In this reaction, PIL **16** is able to transfer the hydroxide anion (KOH) to the organic phase containing the substrate, upon simple chloride/hydroxide anion exchange. At 0 °C, conversions up to 93% and an enantiomeric excess of 95% can be reached, highlighting the potential of PILs for a use in phase transfer reaction conditions.

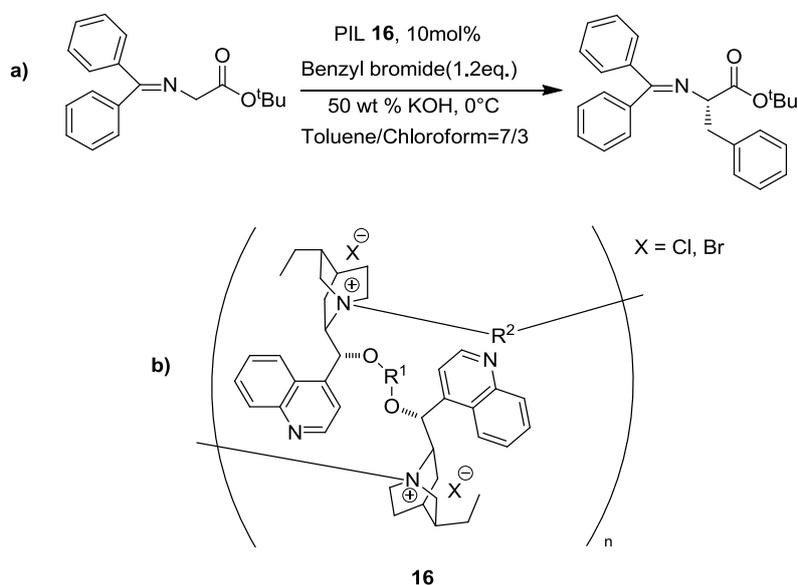


Figure 19: (a) Asymmetric imine alkylation reaction and (b) chemical structure of the catalytic PIL **16** using as polymer-supported organocatalyst.

4. PolyNHCs derived from PILs

N-Heterocyclic carbenes (NHCs) have been popularized in the early 1990's as versatile ligands for transition metals¹²⁶ and later on as powerful organocatalysts as well in both molecular chemistry¹²⁷ and polymer synthesis.¹²⁸ Imidazolium-based ILs can serve as handy NHC progenitors (= masked or latent NHCs) delivering the NHC catalytic species *in situ*, by various means.¹²⁹ Related polymer-supported masked NHCs, that are, imidazolium-based based PILs featuring specific counter-anions, have been also developed for various organocatalyzed reactions. In analogy to their molecular versions, “task-specific PILs” can

generate polymer-supported NHCs (= polyNHCs) *in situ*. In contrast to molecular ILs, however, such PILs can be readily recycled and reused in successive catalytic cycles.^{127,130}

PolyNHCs can for instance be generated from their corresponding conjugated acids, namely poly(3-alkylazolium)s, by deprotonation of the proton in C₂ position (**Figure 20**).¹³¹ This behavior is reminiscent to the formation of NHCs from molecular azolium-based ILs.^{127,129} Most examples reported to date involve poly((benz)imidazolium)s as precursors of polyNHCs. Such PIL-type precursors can be simply prepared by free-radical (co)polymerization of *N*-vinyl or *N*-styryl (benz)imidazolium with styrene and/or divinyl benzene.^{127,130}

Besides, a Suzuki type cross-coupling reaction of purposely-designed imidazolium salts has also allowed the preparation of a porous PIL (**18, Figure 20**).¹²⁶

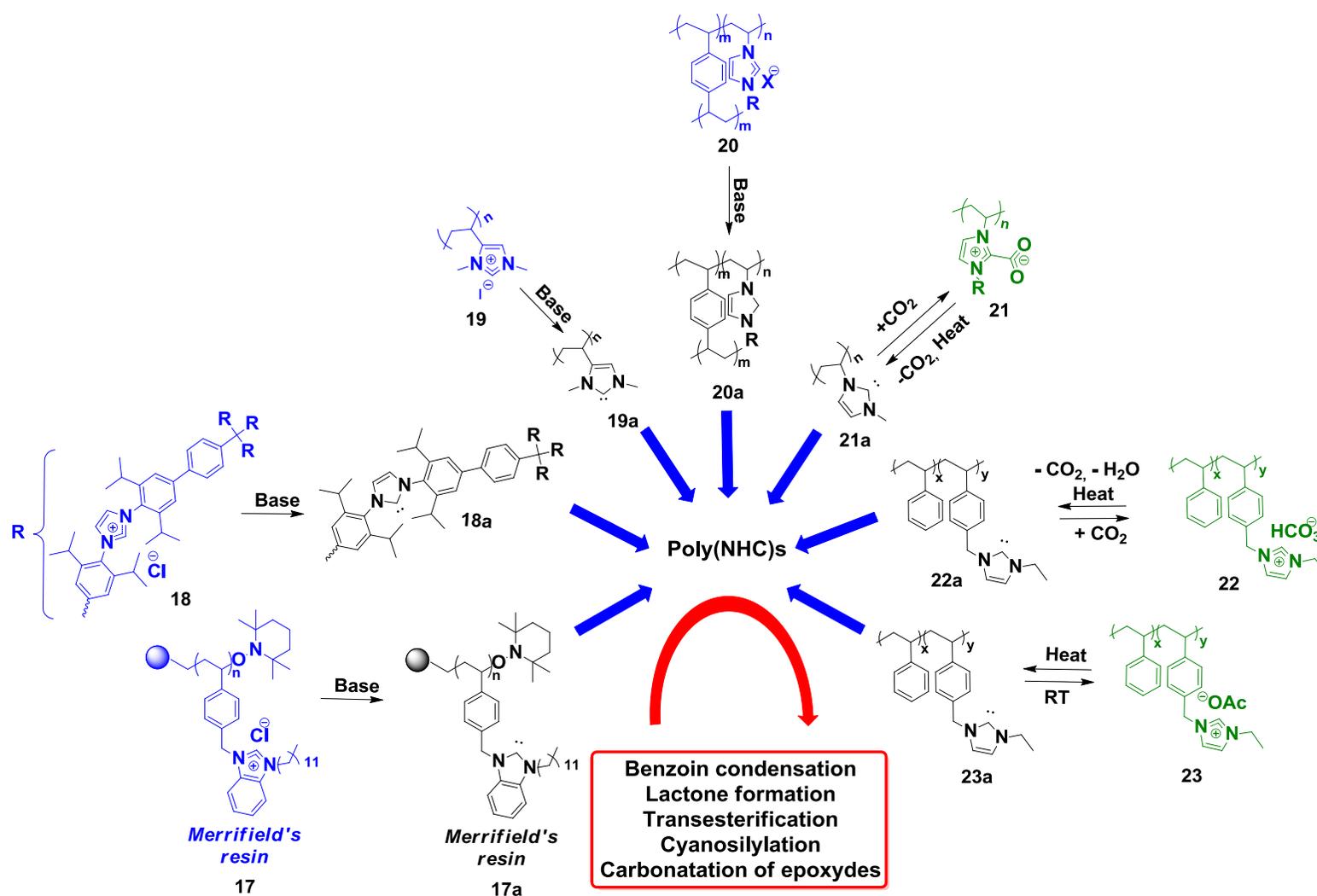
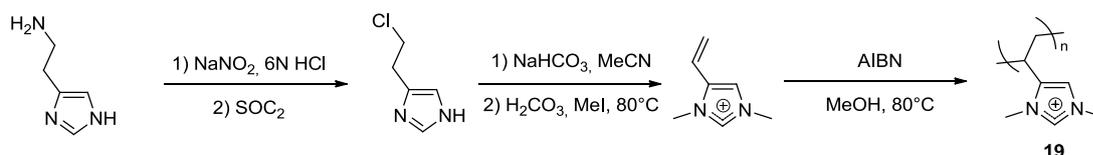


Figure 20: PILs as precursors of polyNHCs and their use for organocatalysis. The blue color relates to polyNHCs generated by a strong base while the green color refers to polymer-supported masked NHCs.

As illustrated in section I.3. of this chapter, various synthetic strategies can be used to access to PIL-type precursors of polyNHCs. This is commonly achieved by free-radical (co)polymerization, for instance, to obtain polymer-supported pre-catalysts **19-23**. Two examples are illustrated in **Figure 21** with the synthesis of poly(4-vinylimidazolium iodide) **19** and poly(4-vinylbenzylethylimidazolium acetate) **23**. As for compounds **17** and **18**, they have been derived by post-polymerization modification and step-growth polymerization, respectively.

Poly(4-vinylimidazolium iodide)



Poly(4-vinylbenzylethylimidazolium acetate)

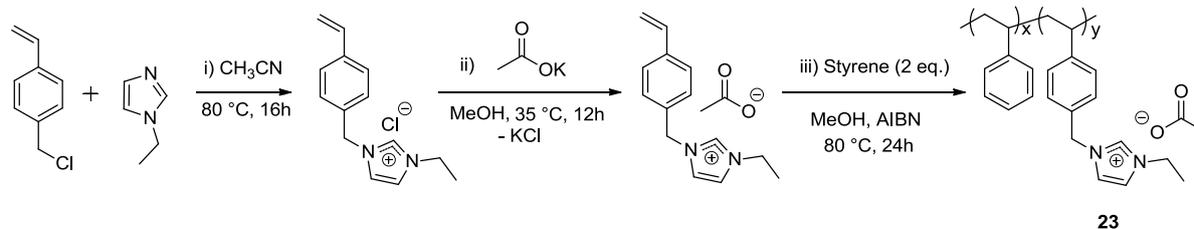


Figure 21: Synthetic procedures to PILs **19** and **23**.

As mentioned, PolyNHCs can be *in situ* generated from imidazolium-based PIL precursors in presence of a strong base, such as potassium bis(trimethylsilyl)amide (KHMDS), sodium hydride (NaH) or butyl lithium (BuLi), by analogy with the formation of molecular NHCs from molecular ILs.^{34,132–135} Although general, this approach suffers from some limitations, in particular from the presence of alkaline salt residues (emanating from the base used) and the complications to achieve base-sensitive functional polymer/substrates.

To overcome these limitations, new PILs, such as **22** and **23**, have been developed by Taton *et al.* Of particular interest, these polymer-supported pre-catalysts do not require any external base to generate the corresponding polyNHCs. Instead, the intrinsic presence of a basic counter anion, such as HCO_3^- or OAc^- , allows the active species to be reversibly formed under mild conditions. This interaction of the endogenous basic anion with the proton in C_2 position occurs by analogy with the propensity of imidazolium hydrogenocarbonate (or acetate) to behave as masked NHCs.^{44,80,136,137} Interestingly, in the case of HCO_3^- -based IL,

DFT calculations have shown that the carbene can be generated by formal loss of H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), following a concerted low-energy pathway.

In contrast to **22**, the acetate-containing poly(imidazolium) derivative **23** displays a thermally latent behavior, *i.e.* the active polyNHC is only generated upon heating. The catalytic activity can then be readily switched on and off by simple thermal activation/deactivation cycles, without introducing any external reagent in the reaction mixture.⁹ *NB: This particular catalytic system will be the topic of chapter II of this PhD manuscript and will be thereby described in more detail.*

To evaluate the catalytic activity of PIL derivatives **17-23**, different elementary reactions have been implemented, including the benzoin condensation,^{9,34,44,132,136,138,139} the transesterification reaction,^{9,132,136,139} the cyanosilylation of aldehydes^{9,136} and the carbonation of epoxydes.¹³⁴

1) Benzoin condensation

Benzoin condensation is a C–C bond forming reaction specifically catalyzed by NHCs. It transforms aromatic aldehyde molecules into benzoin derivatives; the intermediate of the reaction being a resonance-stabilized enamino-type intermediate called the “Breslow intermediate”. Moderate to high yields of benzoin as reaction product (60-90%) have been reached in presence of 10 mol.% of polymer-supported catalysts **17-22** (**Figure 22**).

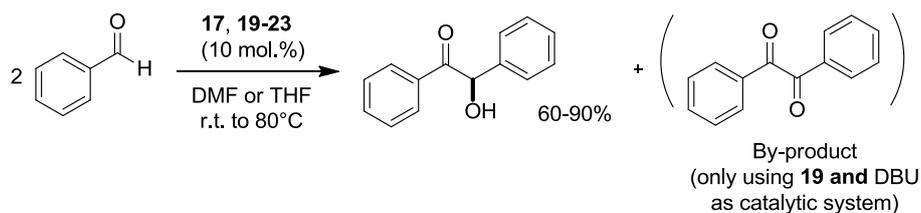


Figure 22: Benzoin condensation catalyzed using PIL precursors of polyNHCs

Pre-catalyst **19** has been reported to form benzyl as a by-product (1-22%), likely owing the presence of a base resulting to the *in-situ* generation of the NHC (**Figure 22**).¹³² Differences have been noted between all these catalytic systems regarding their recycling process. Indeed, polymeric precursors **17-20** have required operating under inert conditions because of the air and moisture sensibility of NHC units.^{132,134,135,140} In contrast, precursors **19** and **22** can be readily recycled by flushing the reaction mixture with CO_2 to drive the reaction to the formation of a polyNHC- CO_2 adduct, that is, another form of polymer-supported masked

NHC.^{29,133} The latter polyNHC-CO₂ adduct precipitates out of the reaction mixture THF and can be easily recovered by simple filtration. As for **22**, as mentioned, it does not necessitate any added reagent owing to the interaction between the imidazolium ring and the acetate anion.⁹ All pre-catalysts **17-22** can be recycled for at least four cycles with reasonable yields.

2) Transesterification

The transesterification of benzyl alcohol and vinyl acetate has also been investigated in presence of 10 mol.% of PILs **18**, **20-23** (**Figure 23**). General conditions involve high temperature in the range of 60-80 °C in THF as solvent, leading to almost quantitative conversions in less than 2h.^{9,132,136,139,140}

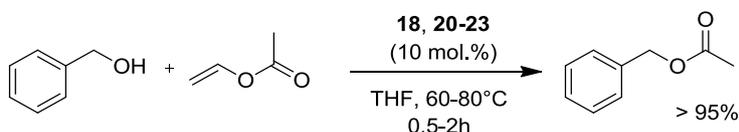


Figure 23: Transesterification reaction catalyzed in presence of PILs as precursors.

3) Cyanosilylation

The cyanosilylation reaction between benzaldehyde and trimethylsilyl cyanide has also been successful in presence of polymer-supported **20** and **22**, with full conversion being reached after 2h at 80 °C and for 5 recycling cycles (**Figure 24**).

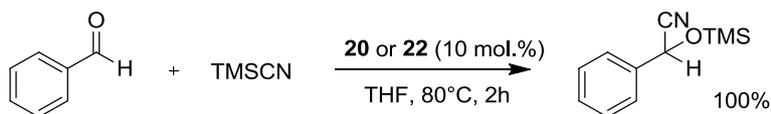


Figure 24: Cyanosilylation of benzaldehyde catalyzed in presence of PILs as precursors.

4) Carbonatation of epoxides

Carbon dioxide, which is the most abundant human activity waste, is a cheap, non-toxic, non-flammable and renewable carbon resource in organic chemistry. Increasing interest has been devoted, not only to the capture of CO₂, but also to its incorporation into organic molecules. From this point of view, the cycloaddition of CO₂ with epoxides forming cyclic carbonates represents a versatile strategy to include CO₂ into organic compounds. This reaction, namely carbonatation, has been reported to be not only catalyzed by molecular ILs,¹⁴¹ but also by PILs in recent contributions (see section 5.1).⁴¹⁻⁵⁰

A specifically designed nanoporous polymer incorporating “sterically confined” NHCs (**18**) has also been proven efficiently catalyze the carbonatation reaction of various epoxides, conversions up to 92% being obtained after 24h at 120°C under 0.1 MPa of CO₂ (**Figure 25**). However, the reaction mechanism involving **18** as catalyst has not been discussed by the authors. It can yet be assumed that the know affinity of NHCs for CO₂ must play a non-innocent role in CO₂ transport. Importantly, catalyst **18** can be recovered under an inert atmosphere and recycled several times without significant decrease of yield.¹³⁴

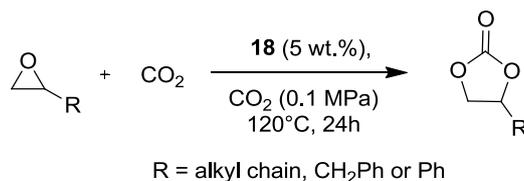


Figure 25: Carbonatation of epoxides catalyzed by poly(NHC) **18**

Overall, the ability of supported imidazolium moieties to generate the corresponding polyNHCs under particular conditions has allowed novel organocatalyzed transformations to be performed, thus complementing the more conventional reactivity of acidic-type and basic-type PILs.

5. PILs as dual catalysts

Dual catalysis mechanism, involving both the cationic and the anionic component of PILs, has been proposed to account for the specific reactivity of some PILs during the carbonatation of epoxides or the carboxylation of amines.

1) Carbonatation reaction

Molecular ILs has been established as efficient catalysts for carbonatation of epoxides by a dual catalysis involving both the cation and the anion.¹⁴² Related PILs has also been developed for a this application as a means to facilitate recycling steps.

From a mechanistic viewpoint, Bordiga *et al.* proposed H-bonding activation between the epoxide ring and the imidazolium cation. According to abundant IL literature discussing these interactions, one can suggest that activation of ethylene oxide takes place by H-bonding with the C₂H of the imidazolium ring, as illustrated in **Figure 26**. This leads to the ring opening of the activated strained 3-membered ring by the nucleophilic anion of the PIL (step 1). The resulting negative charge on the oxygen atom is then stabilized by the imidazolium

cation (step 2) *via* H-bonding. Trapping of CO₂ by the alkoxide results in the formation of the corresponding carbonate that is also stabilized by H-bonding. Finally, intramolecular nucleophilic substitution of the halogen X by the carbonate induces the ring closing, yielding the targeted five-membered ring carbonate with concomitant regeneration of the PIL catalyst (step 3).¹⁴³

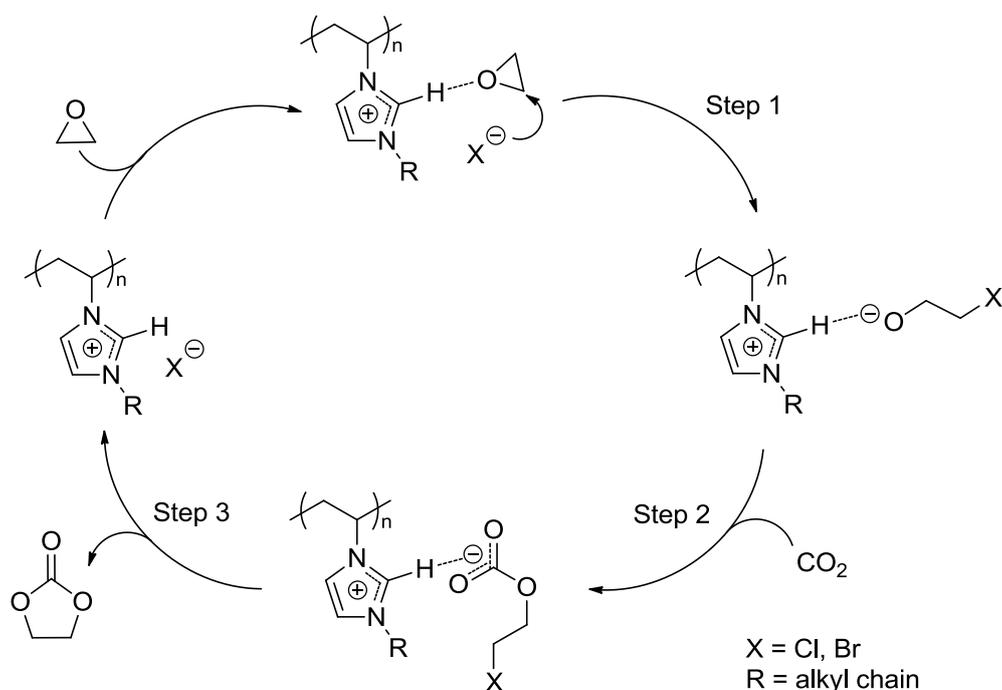


Figure 26: Proposed mechanism of the catalytic mechanism for the carbonation of epoxides by CO₂ in presence of PIL.

PILs used for carbonation of epoxides concern mesoporous or cross-linked structures (PILs **24**, **25**, **Figure 27**),^{34,143–154} that are, insoluble materials that can be readily recycled. These structures are based on imidazolium units associated to counter anions such as Cl⁻, Br⁻ or BF₄⁻. Yields in carbonated products up to 95% can be reached under classical conditions, *i.e.* with 1-5 mol.% of the PIL catalyst, 10-20 bars CO₂, 110-130 °C for 3-6h, while recyclability has been evidenced over at least 5 cycles. No real specific anion effect has been demonstrated, suggesting that the efficiency of PIL catalysts rather depends on the nature of the ionic pair. Linear and cross-linked PILs appear efficient with bulky counter-anions, such as tetrafluoroborate (BF₄⁻) and with smaller counter-anions, such as chloride (Cl⁻) or bromide (Br⁻) respectively.

Naturally-occurring polymers such as cellulose have also been reported as efficient supports of imidazolium chloride for the carbonation of methyl, chloromethyl, bromomethyl or phenyl- epoxides (PIL **26**, **Figure 27**).¹⁵⁵ High yields of cyclic carbonates (79-95%) have

been obtained at 120 °C, in presence of 5 mol% of PIL **26** after 6h, under solvent-free conditions and 20 bars of CO₂. Similar conversions can be obtained over five cycles highlighting the recyclability of these catalysts.

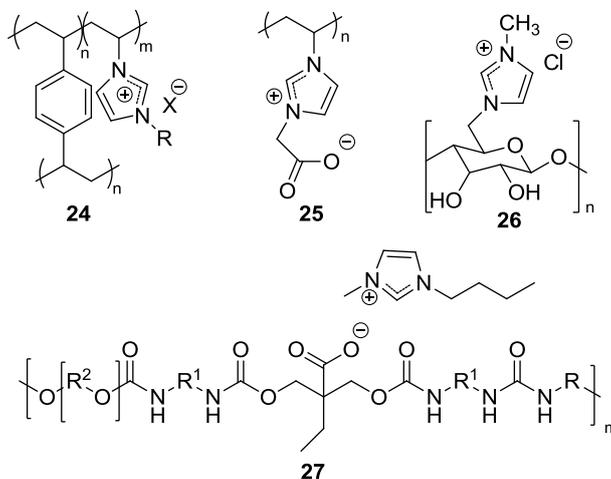


Figure 27: Non exhaustive representation of PILs used as polymer-supported catalysts for the carbonatation of epoxides by CO₂

Apart from imidazolium-derived PILs dual catalysts, a polyurethane-based PIL with pendant carboxylate functions, associated to imidazolium counter-cations (**27**, **Figure 27**), has been reported.¹⁵⁶ Precatalyst **27** has been synthesized by polycondensation of three monomers including a linear diisocyanate, a linear diol and a carboxylate-functionalized diol. With 1-5 mol.% of **27**, conversions up to 85% can be reached over five catalytic cycles under rather standard conditions (10-20 bars CO₂, 110-130°C, 3-6h).

2) Amine carboxylation

Use of CO₂ as a carboxylating reagent for the synthesis of urea, represent a practical means to replace phosgene and carbon monoxide.¹⁵⁷ Formation of disubstituted ureas from primary amine and CO₂ have recently been catalyzed by molecular ILs, as illustrated in **Figure 28**.¹⁵⁸



Figure 28: Synthesis of disubstituted ureas from amine and CO₂ catalyzed by a PIL .

The carboxylation of primary aliphatic amines with CO₂ has been investigated by Mishra *et al.* with PIL **28**, featuring a linear polystyrene (PS) backbone with pendant imidazolium carbonate moieties (**Figure 29**).¹⁵⁸ The PS chain makes the catalyst insoluble in water and in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), which enables its facile recycling. Moreover, it is likely that the tertiary amines act as nucleophilic active species for the fixation of CO₂, while HCO₃⁻ counter-anions activate the amine substrate by hydrogen bonding. Yet, generation of polyNHCs from PIL **28**, by analogy with the work by Taton *et al.* regarding PILs with basic anions behaving as masked poly(NHCs), may occur also in this case.^{44,136}

High conversions in urea have been obtained under rather harsh conditions (90 bars CO₂ at 170 °C for 4h) over seven catalytic cycles, with a low catalytic loading (1.5 mol.%). The versatility of this reaction can be highlighted with various primary amines. Interestingly, bis-amines have also been investigated as substrates, affording polyureas of moderate molecular weights (500-3000 g.mol⁻¹).

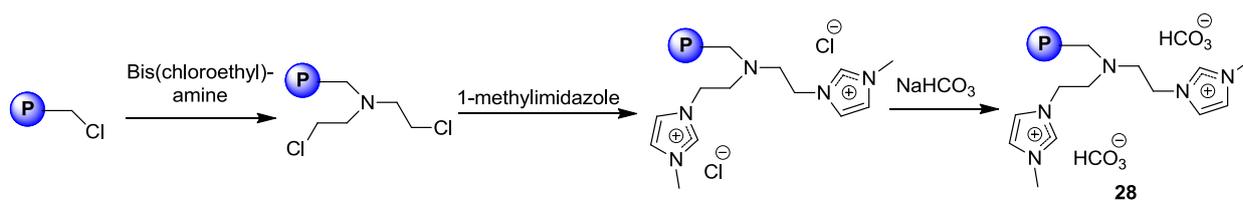


Figure 29: Synthesis of catalytic PIL **28**¹⁵⁸

Conclusions

In the past decades, the field of polyelectrolytes has been widely expanded by the introduction of PILs, which combine some interesting features of molecular ILs with those intrinsic to polymeric materials. Various synthetic pathways to a wide range of PILs have been developed, including step-growth and chain-growth polymerization methods -controlled or not- and the post-polymerization modification method.

In the expanded list of PILs applications, including antibacterial activity, energy storage and CO₂ capture, just to cite a few, catalysis has a special place due to its wide range of uses. Part of this chapter has to review works of the past 10 years utilizing PILs as direct or as masked (latent) polymer-supported organocatalysts of various reactions of molecular chemistry. The structural diversity of PILs allows introducing specific functional groups at precise locations and making them behave either as recyclable polymer-supported Brønsted acids, Lewis bases, dual catalysts, and, last but not least as precursors of polymer-supported

NHCs (= polyNHCs) for the general purpose of organocatalysis. The success of PILs can be certainly attributed to their ease of synthesis and handling, and their efficient recycling.

Although this chapter has focused on the specific use of PILs as polymer-supported organocatalysts, it is worth pointing out that PILs are also particularly versatile as precursors for organometallic catalysis, through metal complexation and nanoparticle stabilization. These specific aspects cannot be covered here but will be incorporated in a review article in preparation that will dedicate to catalytic applications of PILs in general.

In relation to this bibliographic chapter, out of the four following chapters presenting the experimental work of this PhD thesis, the three first chapters will deal with the synthesis and the manipulation of new PIL-based structures for catalysis. More specifically, imidazolium-type PILs will be designed and some of them will be arranged into nanostructured architectures where the active catalytic species are compartmentalized with the aim at providing improved catalytic performances. The last chapter will investigate another property of PILs which is their capability to transport mobile counter-ions. Here also, imidazolium units will eventually be confined in nanostructures resulting from a self-assembled block copolymer matrix, as a means to achieve an optimal ionic conductivity.

Bibliographie

- (1) Fei, Z.; Dyson, P. J. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (26), 2594–2596.
- (2) Plechkova, N. V; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (1), 123–150.
- (3) Pandey, S. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 556 (1), 38–45.
- (4) Ghandi, K. *Green Sustain. Chem.* **2014**, 4 (1), 44–53.
- (5) Yuan, J.; Antonietti, M. *Polymer*. **2011**, 52 (7), 1469–1482.
- (6) Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38 (7), 1009–1036.
- (7) Coupillaud, P.; Fèvre, M.; Wirotius, A.-L.; Aissou, K.; Fleury, G.; Debuigne, A.; Detrembleur, C.; Mecerreyes, D.; Vignolle, J.; Taton, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35 (4), 422–430.
- (8) Coupillaud, P.; Taton, D. In *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*; Mecerreyes, D., Ed.; Editions Springer: Berlin, **2015**, 69–102.
- (9) Lambert, R.; Coupillaud, P.; Wirotius, A.-L.; Vignolle, J.; Taton, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37 (14), 1143–1149.
- (10) Nakabayashi, K.; Umeda, A.; Sato, Y.; Mori, H. *Polymer*. **2016**, 96, 81–93.
- (11) Obadia, M. M.; Colliat-Dangus, G.; Debuigne, A.; Serghei, A.; Detrembleur, C.; Drockenmuller, E. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (16), 3332–3335.
- (12) Abdelhedi-Miladi, I.; Obadia, M. M.; Allaoua, I.; Serghei, A.; Romdhane, H. Ben; Drockenmuller, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215 (22), 2229–2236.
- (13) Ochiai, B.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, 45 (23), 5673–5678.
- (14) Jangu, C.; Long, T. E. *Polymer*. **2014**, 55 (16), 3298–3304.
- (15) Fellingner, T.-P.; Thomas, A.; Yuan, J.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2013**, 25 (41), 5838–5855.
- (16) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (8), 621–629.

- (17) Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (7), 1009–1036.
- (18) Washiro, S.; Yoshizawa, M.; Nakajima, H.; Ohno, H. *Polymer.* **2004**, *45* (5), 1577–1582.
- (19) Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; South, C. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559–5562.
- (20) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (11), 1402.
- (21) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (20), 5614–5615.
- (22) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28* (5), 1721–1723.
- (23) Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (17), 7943–7944.
- (24) Lu, Z.; Fryd, M.; Wayland, B. B. *Macromolecules* **2004**, *37* (8), 2686–2687.
- (25) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3661–3688.
- (26) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (10), 3974–3975.
- (27) Hawker, C. J. *Science.* **2005**, *309* (5738), 1200–1205.
- (28) Gauthier, M.; Gibson, M.; Klok, H.-A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 48–58.
- (29) Coupillaud, P.; Pinaud, J.; Guidolin, N.; Vignolle, J.; Fèvre, M.; Veaudecrenne, E.; Mecerreyes, D.; Taton, D. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (21), 4530–4540.
- (30) Coupillaud, P.; Vignolle, J.; Mecerreyes, D.; Taton, D. *Polymer.* **2014**, *55* (16), 3404–3414.
- (31) Matsumoto, K.; Talukdar, B.; Endo, T. *Polym. Bull.* **2011**, *66* (2), 199–210.
- (32) Seno, K.-I.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (17), 5724–5733.

- (33) Vygodskii, Y. S.; Shaplov, A. S.; Lozinskaya, E. I.; Lyssenko, K. A.; Golovanov, D. G.; Malyshkina, I. A.; Gavrilova, N. D.; Buchmeiser, M. R. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209* (1), 40–51.
- (34) Kuzmicz, D.; Coupillaud, P.; Men, Y.; Vignolle, J.; Vendramineto, G.; Ambrogi, M.; Taton, D.; Yuan, J. *Polym.* **2014**, *55* (16), 3423–3430.
- (35) Ding, S.; Tang, H.; Radosz, M.; Shen, Y. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5794–5801.
- (36) Tang, H.; Tang, J.; Ding, S.; Radosz, M.; Shen, Y. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (7), 1432–1443.
- (37) He, H.; Zhong, M.; Luebke, D.; Nulwala, H.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, *52* (15), 2175–2184.
- (38) Vijayakrishna, K.; Jewrajka, S. K.; Ruiz, A.; Marcilla, R.; Pomposo, J. a; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2008**, *41* (17), 6299–6308.
- (39) Zuo, Y.; Guo, N.; Jiao, Z.; Song, P.; Liu, X.; Wang, R.; Xiong, Y. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, *54* (1), 169–178.
- (40) Debuigne, A.; Poli, R.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (3), 211–239.
- (41) Detrembleur, C.; Debuigne, A.; Hurtgen, M.; Jérôme, C.; Pinaud, J.; Fèvre, M.; Coupillaud, P.; Vignolle, J.; Taton, D. *Macromolecules* **2011**, *44* (16), 6397–6404.
- (42) Cordella, D.; Debuigne, A.; Jérôme, C.; Kochovski, Z.; Taton, D.; Detrembleur, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (14), 1181–1187.
- (43) Årstad, E.; Barrett, A. G. M.; Tedeschi, L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (13), 2703–2707.
- (44) Coupillaud, P.; Vignolle, J.; Mecerreyes, D.; Taton, D. *Polym.* **2014**, *55* (16), 3404–3414.
- (45) Zhang, Y.; Zhao, L.; Patra, P. K.; Hu, D.; Ying, J. Y. *Nano Today* **2009**, *4* (1), 13–20.
- (46) Matsumi, N.; Sugai, K.; Miyake, M.; Ohno, H. *Macromolecules* **2006**, *39* (20), 6924–

- 6927.
- (47) Dimitrov-Raytchev, P.; Beghdadi, S.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (1), 34–38.
- (48) Mudraboyina, B. P.; Obadia, M. M.; Allaoua, I.; Sood, R.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1720–1726.
- (49) Drockenmuller, E.; Claude, U.; Lyon, B. **2014**, 1–5.
- (50) Obadia, M. M.; Drockenmuller, E. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (12), 2433–2450.
- (51) Aitken, B. S.; Lee, M.; Hunley, M. T.; Gibson, H. W.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2010**, *43* (4), 1699–1701.
- (52) Lindner, J.-P. *Macromolecules* **2016**, *49* (6), 2046–2053.
- (53) Choi, U. H.; Ye, Y.; Salas de la Cruz, D.; Liu, W.; Winey, K. I.; Elabd, Y. A.; Runt, J.; Colby, R. H. *Macromolecules* **2014**, *47* (2), 777–790.
- (54) Azaceta, E.; Marcilla, R.; Sanchez-Diaz, A.; Palomares, E.; Mecerreyes, D. *Electrochim. Acta* **2010**, *56* (1), 42–46.
- (55) Marcilla, R.; Alcaide, F.; Sardon, H.; Pomposo, J. A.; Pozo-Gonzalo, C.; Mecerreyes, D. *Electrochem. commun.* **2006**, *8* (3), 482–488.
- (56) Zulfiqar, S.; Sarwar, M. I.; Mecerreyes, D. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (36), 6435–6451.
- (57) Wilke, A.; Yuan, J.; Antonietti, M.; Weber, J. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (8), 1028–1031.
- (58) Marcilla, R.; Ochoteco, E.; Pozo-Gonzalo, C.; Grande, H.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26* (14), 1122–1126.
- (59) Grygiel, K.; Wicklein, B.; Zhao, Q.; Eder, M.; Pettersson, T.; Bergström, L.; Antonietti, M.; Yuan, J. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (83), 12486–12489.
- (60) Men, Y.; Li, X.-H.; Antonietti, M.; Yuan, J. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (4), 871.
- (61) Soll, S.; Antonietti, M.; Yuan, J. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (1), 84–87.
- (62) Prabhu Charan, K. T.; Pothanagandhi, N.; Vijayakrishna, K.; Sivaramakrishna, A.;

- Mecerreyes, D.; Sreedhar, B. *Eur. Polym. J.* **2014**, *60*, 114–122.
- (63) Bo, X.; Bai, J.; Ju, J.; Guo, L. *J. Power Sources* **2011**, *196* (20), 8360–8365.
- (64) Yuan, J.; Giordano, C.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (17), 5003–5012.
- (65) Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (5), 3508–3576.
- (66) Xin, B.; Hao, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43–49.
- (67) Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F.; Pham, T. N. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216* (4), 359–368.
- (68) H. Davis, Jr., *J. Chem. Lett.* **2004**, *33* (9), 1072–1077.
- (69) Lee, S. *Chem. Commun.* **2006**, No. 10, 1049.
- (70) Sawant, A. D.; Raut, D. G.; Darvatkar, N. B.; Salunkhe, M. M. *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, *4* (1), 41–54.
- (71) Yue, C.; Fang, D.; Liu, L.; Yi, T.-F. *J. Mol. Liq.* **2011**, *163* (3), 99–121.
- (72) Tang, S.; Baker, G. A.; Zhao, H. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (10), 4030.
- (73) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- (74) Rogers, R. D. *Science*. **2003**, *302* (5646), 792–793.
- (75) Giacalone, F.; Gruttadauria, M. *ChemCatChem* **2016**, *8* (4), 664–684.
- (76) Liu, F.; Wang, L.; Sun, Q.; Zhu, L.; Meng, X.; Xiao, F. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (41), 16948–16950.
- (77) Bugaut, X.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (9), 3511.
- (78) Kumar, R.; Saima; Shard, A.; Andhare, N. H.; Richa; Sinha, A. K. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (3), 828–832.
- (79) Myles, L.; Gore, R. G.; Gathergood, N.; Connon, S. J. *Green Chem.* **2013**, *15* (10), 2740.
- (80) Fèvre, M.; Coupillaud, P.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Vignolle, J.; Taton, D. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (22), 10135–10144.

- (81) Molnár, Á. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (3), 2251–2320.
- (82) Li, H.; Bhadury, P. S.; Song, B.; Yang, S. *RSC Adv.* **2012**, *2* (33), 12525.
- (83) Giacalone, F.; Gruttadauria, M. **2016**, 664–684.
- (84) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *373* (1–2), 1–56.
- (85) Patil, M. L.; Sasai, H. *Chem. Rec.* **2008**, *8* (2), 98–108.
- (86) Amarasekara, A. S. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (10), 6133–6183.
- (87) Li, L. X.; Ling, Q. L.; Liu, Z. L.; Xing, X. D.; Zhu, X. Q.; Meng, X. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33* (10), 3373–3377.
- (88) Liu, F.; Wang, L.; Sun, Q.; Zhu, L.; Meng, X.; Xiao, F.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (41), 16948–16950.
- (89) Xu, Z.; Wan, H.; Miao, J.; Han, M.; Yang, C.; Guan, G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *332* (1–2), 152–157.
- (90) Shao, Y.; Wan, H.; Miao, J.; Guan, G. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2013**, *109* (1), 149–158.
- (91) Wu, J.; Gao, Y.; Zhang, W.; Tang, A.; Tan, Y.; Men, Y.; Tang, B. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2015**, *93*, 61–65.
- (92) Junzo Otera. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2044–2045.
- (93) Zhao, Y.; Long, J.; Deng, F.; Liu, X.; Li, Z.; Xia, C.; Peng, J. *Catal. Commun.* **2009**, *10* (5), 732–736.
- (94) Suwannakarn, K.; Lotero, E.; Goodwin, J. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (22), 7050–7056.
- (95) Sugimura, R.; Qiao, K.; Tomida, D.; Yokoyama, C. *Catal. Commun.* **2007**, *8* (5), 770–772.
- (96) Armstrong, R. W.; Combs, A. P.; Tempest, P. a.; Brown, S. D.; Keating, T. a. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29* (3), 123–131.

- (97) Kappe, C. O. *Eur. J. Med. Chem.* **2000**, 35 (12), 1043–1052.
- (98) Oliver Kappe, C. *Tetrahedron* **1993**, 49 (32), 6937–6963.
- (99) Pourjavadi, A.; Hosseini, S. H.; Soleyman, R. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, 365, 55–59.
- (100) Vo, D.; Matowe, W. C.; Ramesh, M.; Iqbal, N.; Wolowyk, M. W.; Howlett, S. E.; Knaus, E. E. *J. Med. Chem.* **1995**, 38 (15), 2851–2859.
- (101) Kuraitheerthakumaran, A.; Pazhamalai, S.; Gopalakrishnan, M. *Chinese Chem. Lett.* **2011**, 22 (10), 1199–1202.
- (102) Heydari, A.; Khaksar, S.; Tajbakhsh, M.; Bijanzadeh, H. R. *J. Fluor. Chem.* **2009**, 130 (7), 609–614.
- (103) Sharma, G. V.; Reddy, K. L.; Lakshmi, P. S.; Krishna, P. R. *Synthesis*. **2006**, 2006 (1), 55–58.
- (104) Jahanbin, B.; Davoodnia, A.; Behmadi, H.; Tavakoli-Hoseini, N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, 33 (7), 2140–2144.
- (105) Boroujeni, K. P.; Shojaei, P. *Turkish J. Chem.* **2013**, 37 (5), 756–764.
- (106) Aksenov, A. V.; Lyakhovnenko, A. S.; Perlova, T. S.; Aksenova, I. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, 47 (2), 245–246.
- (107) Qiao, K.; Hagiwara, H.; Yokoyama, C. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, 246 (1–2), 65–69.
- (108) Machajewski, T. D.; Wong, C.-H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, 39 (8), 1352–1375.
- (109) Sakthivel, K.; Notz, W.; Bui, T.; Barbas, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (22), 5260–5267.
- (110) List, B. *Tetrahedron* **2002**, 58 (28), 5573–5590.
- (111) Ávila, E. P.; Amarante, G. W. *Chem. Cat. Chem* **2012**, 4 (11), 1713–1721.
- (112) Karjalainen, E.; Izquierdo, D. F.; Marti-Centelles, V.; Luis, S. V.; Tenhu, H.; Garcia-Verdugo, E. *Polym. Chem.* **2014**, 5 (4), 1437–1446.
- (113) Kucherenko, a S.; Struchkova, M. I.; Zlotin, S. G. *European J. Org. Chem.* **2006**, 4

- (8), 2000–2004.
- (114) Fang, X.; Wang, C.-J. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (7), 1185–1197.
- (115) Janka, M.; He, W.; Haedicke, I. E.; Fronczek, F. R.; Frontier, A. J.; Eisenberg, R. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (16), 5312–5313.
- (116) Tsogoeva, S. B. *European J. Org. Chem.* **2007**, 2007 (11), 1701–1716.
- (117) Verma, N.; Kumar, S.; Ahmed, N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57 (31), 3547–3550.
- (118) Li, P.; Wang, L.; Wang, M.; Zhang, Y. *European J. Org. Chem.* **2008**, No. 7, 1157–1160.
- (119) Großheilmann, J.; Bandomir, J.; Kragl, U. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, 21 (52), 18957–18960.
- (120) Ding, L.; Li, H.; Zhang, Y.; Zhang, K.; Yuan, H.; Wu, Q.; Zhao, Y.; Jiao, Q.; Shi, D. *RSC Adv.* **2015**, 5 (27), 21415–21421.
- (121) Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Montagnon, T.; Vassilikogiannakis, G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, 41 (10), 1668–1698.
- (122) Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (17), 4243–4244.
- (123) Haraguchi, N.; Takemura, Y.; Itsuno, S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51 (8), 1205–1208.
- (124) Wang, Z.; Chen, G.; Ding, K. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (2), 322–359.
- (125) Haraguchi, N.; Kiyono, H.; Takemura, Y.; Itsuno, S. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (33), 4011–4013.
- (126) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (8), 3445–3478.
- (127) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (12), 5606–5655.
- (128) Fevre, M.; Pinaud, J.; Gnanou, Y.; Vignolle, J.; Taton, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (5), 2142–2172.
- (129) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, 510 (7506),

- 485–496.
- (130) Ranganath, K. V. S.; Onitsuka, S.; Kumar, a. K.; Inanaga, J. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (9), 2161.
- (131) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (1), 39–92.
- (132) Seo, U. R.; Chung, Y. K. *RSC Adv.* **2014**, *4* (61), 32371–32374.
- (133) Pinaud, J.; Vignolle, J.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 1900–1908.
- (134) Talapaneni, S. N.; Buyukcakir, O.; Je, S. H.; Srinivasan, S.; Seo, Y.; Polychronopoulou, K.; Coskun, A. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (19), 6818–6826.
- (135) Wang, L.; Chen, E. Y.-X. *ACS Catal.* **2015**, *5* (11), 6907–6917.
- (136) Coupillaud, P.; Pinaud, J.; Guidolin, N.; Vignolle, J.; Fèvre, M.; Veaudecrenne, E.; Mecerreyes, D.; Taton, D. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (21), 4530–4540.
- (137) Holloczki, O.; Gerhard, D.; Massone, K.; Szarvas, L.; Nemeth, B.; Veszpremi, T.; Nyulaszi, L. *New J. Chem.* **2010**, *34* (12), 3004–3009.
- (138) Wang, L.; Chen, E. Y.-X. *ACS Catal.* **2015**, *5* (11), 6907–6917.
- (139) Pinaud, J.; Vignolle, J.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 1900–1908.
- (140) Kuzmich, D.; Coupillaud, P.; Men, Y.; Vignolle, J.; Vendramineto, G.; Ambrogio, M.; Taton, D.; Yuan, J. *Polymer.* **2014**, *55* (16), 3423–3430.
- (141) Sakakura, T.; Kohno, K. *Chem. Commun.* **2009**, *11*, 1312.
- (142) Cheng, W.; Su, Q.; Wang, J.; Sun, J.; Ng, F. *Catalysts* **2013**, *3* (4), 878–901.
- (143) Dani, A.; Groppo, E.; Barolo, C.; Vitillo, J. G.; Bordiga, S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8508–8518.
- (144) Shi, T.-Y.; Wang, J.-Q.; Sun, J.; Wang, M.-H.; Cheng, W.-G.; Zhang, S.-J. *RSC Adv.*

- 2013**, 3, 3726.
- (145) Zhang, W.; Wang, Q.; Wu, H.-H.; Wu, P.; He, M. Y. *Green Chem.* **2014**, 4767–4774.
- (146) Guo, Z.; Cai, X.; Xie, J.; Wang, X.; Zhou, Y.; Wang, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 2461–2467.
- (147) Ghazali-Esfahani, S.; Song, H.; Paunescu, E.; Bobbink, F. D.; Liu, H.; Fei, Z.; Laurencyzy, G.; Bagherzadeh, M.; Yan, N.; Dyson, P. J. *Green Chem.* **2013**, 15 (6), 1584–1589.
- (148) Han, L.; Choi, H. J.; Kim, D. K.; Park, S. W.; Liu, B.; Park, D. W. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, 338 (1–2), 58–64.
- (149) Zhang, W.; Liu, T.; Wu, H.; Wu, P.; He, M. *Chem. Commun.* **2014**, 51, 1–3.
- (150) Soll, S.; Zhang, P.; Zhao, Q.; Wang, Y.; Yuan, J. *Polym. Chem.* **2013**, 4 (19), 5048–5051.
- (151) Xiong, Y.; Wang, Y.; Wang, H.; Wang, R. *Polym. Chem.* **2011**, 2 (10), 2306.
- (152) Xiong, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Wang, H.; Wang, R. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51 (36), 9114–9118.
- (153) Zhang, W.; Wang, Q.; Wu, H.; Wu, P.; He, M. *Green Chem.* **2014**, 16 (11), 4767–4774.
- (154) Jadhav, A. H.; Thorat, G. M.; Lee, K.; Lim, A. C.; Kang, H.; Seo, J. G. *Catal. Today* **2016**, 265, 56–67.
- (155) Chen, Q.; Peng, C.; Xie, H.; Zhao, Z. kent; Bao, M. *RSC Adv.* **2015**, 5 (55), 44598–44603.
- (156) Rojas, M. F.; Bernard, F. L.; Aquino, A.; Borges, J.; Vecchia, F. D.; Menezes, S.; Ligabue, R.; Einloft, S. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, 392, 83–88.
- (157) Bigi, F.; Maggi, R.; Sartori, G. *Green Chem.* **2000**, 2 (4), 140–148.
- (158) Nguyen, D. S.; Cho, J. K.; Shin, S.-H.; Mishra, D. K.; Kim, Y. J. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4 (2), 451–460.

**Chapitre II: Poly(liquide ioniques) à base d'acétate
d'imidazolium comme nouveaux précurseurs de carbènes
N-hétérocycliques**

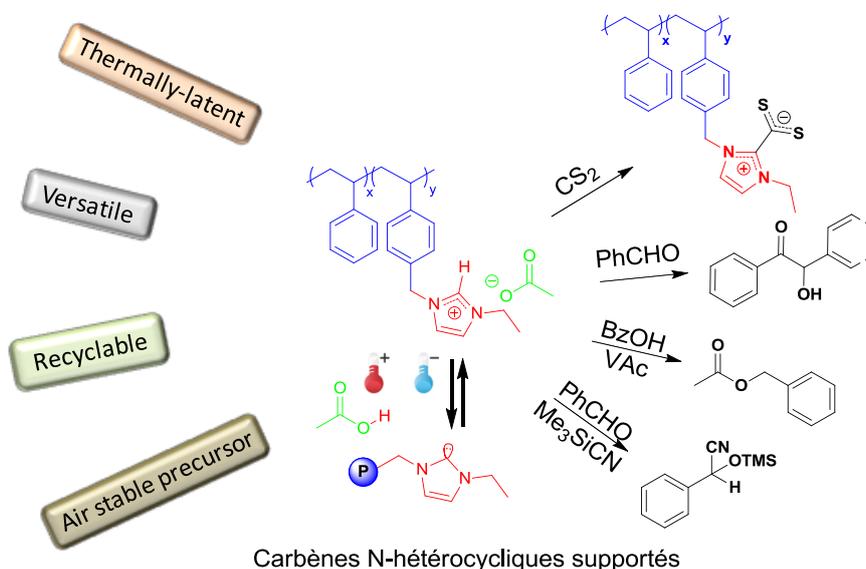
Table des matières

Résumé et illustration graphique.....	66
I. Introduction.....	67
II. Synthèse et caractérisations des pré-catalyseurs dérivés d'acétate d'imidazolium.....	72
1) Synthèse du chlorure de 4-vinylbenzyléthylimidazolium.....	73
2) Synthèse du monomère acétate de 4-vinylbenzyléthylimidazolium.....	75
3) (Co)polymérisation radicalaire du styrène et de l'acétate 4-vinylbenzyléthylimidazolium	76
4) Synthèse de l'homopolymère à anion chlorure et du composé moléculaire correspondant	79
III. Evaluation de la réactivité des pré-catalyseurs coPILs	79
1) Post-fonctionnalisation à la stœchiométrie	79
2) Evaluation comme précatalyseur organique	81
1) Condensation de la benzoïne	81
2) Transestérification.....	86
3) Cyanosilylation	87
IV. Conclusion	89
Bibliographie.....	92
Partie expérimentale.....	96

Résumé et illustration graphique

Un copolymère liquide ionique statistique, noté coPIL, et désigné poly(styrène)-*co*-poly(acétate de 4-vinylbenzyléthylimidazolium), a été synthétisé par copolymérisation radicalaire dans le méthanol. Ce coPIL a permis la génération *in-situ* de carbènes *N*-hétérocycliques supportés, appelés polyNHCs, grâce au rôle prépondérant de l'anion acétate. En effet, une interaction due à la faible basicité de l'acétate avec le proton porté par le carbone C₂ du motif imidazolium permet de générer spontanément le groupement NHC. La génération des polyNHCs a tout d'abord été mise en évidence par la formation quantitative d'unités de type bétaine, NHC-CS₂, par post-modification chimique des coPILs acétates en présence de CS₂ comme agent électrophile. Ces mêmes coPILs ont aussi été employés comme précurseurs masqués de polyNHCs pour des réactions organocatalysées, telles que la réaction "en-un-pot" et deux étapes impliquant la condensation de la benzoïne suivie de l'addition de l'acrylate de méthyle, de la réaction de cyanosilylation et de celle de transestérification. L'activité catalytique peut être activée ou désactivée à la demande en modulant la température grâce à l'équilibre de déprotonation/reprotonation de la position C₂. Les espèces NHCs peuvent ainsi être libérées *in situ* à une température de 80°C, tandis que la régénération du précurseur coPIL a lieu à température ambiante, entraînant sa précipitation dans le THF. Ceci permet notamment le recyclage de ces coPILs par simple filtration et leur réutilisation pour plusieurs cycles catalytiques. Les différentes réactions étudiées ont été mises en œuvre avec d'excellentes conversions pour au minimum cinq cycles catalytiques.

Illustration graphique :



I. Introduction

Les poly(liquides ioniques), appelés PILs pour poly(ionic liquid)s en anglais, représentent une classe particulière de polyélectrolytes qui se caractérisent par une solubilité facilement modulable, une conductivité ionique élevée, mais aussi une stabilité à la fois thermique et chimique. Les PILs sont souvent considérés comme des versions polymères des liquides ioniques moléculaires. Cependant, la plupart des PILs sont des polymères solides et très peu d'exemples de PILs liquides ont en réalité été décrits dans la littérature.¹ L'appellation peut donc paraître abusive et on peut préférer un autre nom parfois employé : liquides ioniques polymérisés (= « polymerized ionic liquids » en anglais). Par ailleurs, contrairement aux liquides ioniques « classiques », dans lesquels le cation et l'anion sont mobiles en phase liquide, les PILs ne présentent une mobilité que sur l'une des deux charges, l'autre étant liée de manière covalente à la chaîne polymère. D'autre part, contrairement aux polyélectrolytes « conventionnels », les PILs peuvent présenter des températures de transition vitreuses relativement basses grâce à des interactions plus faibles au sein de leur paire d'ions.^{2,3}

Une gamme très large de PILs a déjà été proposée depuis les premiers exemples décrits par Ohno *et al.* en 2000.⁴ Comme cela a été décrit dans le chapitre 1 de ce manuscrit, les propriétés des PILs peuvent être facilement variées en combinant de manière judicieuse un cation (qui peut être de type imidazolium, triazolium, pyridinium, phosphonium, etc.) et un anion (qui peut être de la forme chlorure, bromure, triflate, triflimide, acétate). L'échange du contre-ion est facile à mettre en œuvre, ce qui offre un moyen supplémentaire de moduler les propriétés des PILs. Ainsi, des structures "sur mesure" peuvent être conçues pour diverses applications. Les PILs montrent, en effet, un très grand potentiel comme matériaux conducteurs ioniques solides pour le stockage de l'énergie (réservoirs de carburants, cellules solaires, batteries), mais aussi en chimie analytique, pour les biotechnologies, la séparation de gaz (*via* la formation de membranes), comme dispersants ou tensioactifs, ou encore dans le domaine de la catalyse.⁵⁻⁸

L'utilisation spécifique de liquides ioniques moléculaires et de poly(liquides ioniques) pour la catalyse organique a déjà été décrite. Ainsi, les réactions de Diels-Alder, de aza-Diels-Alder, de Baylis-Hillman, de Michael, de thiol-ène et de cyclocarbonatation des époxydes peuvent être catalysées à partir de (P)ILs.^{9,10}

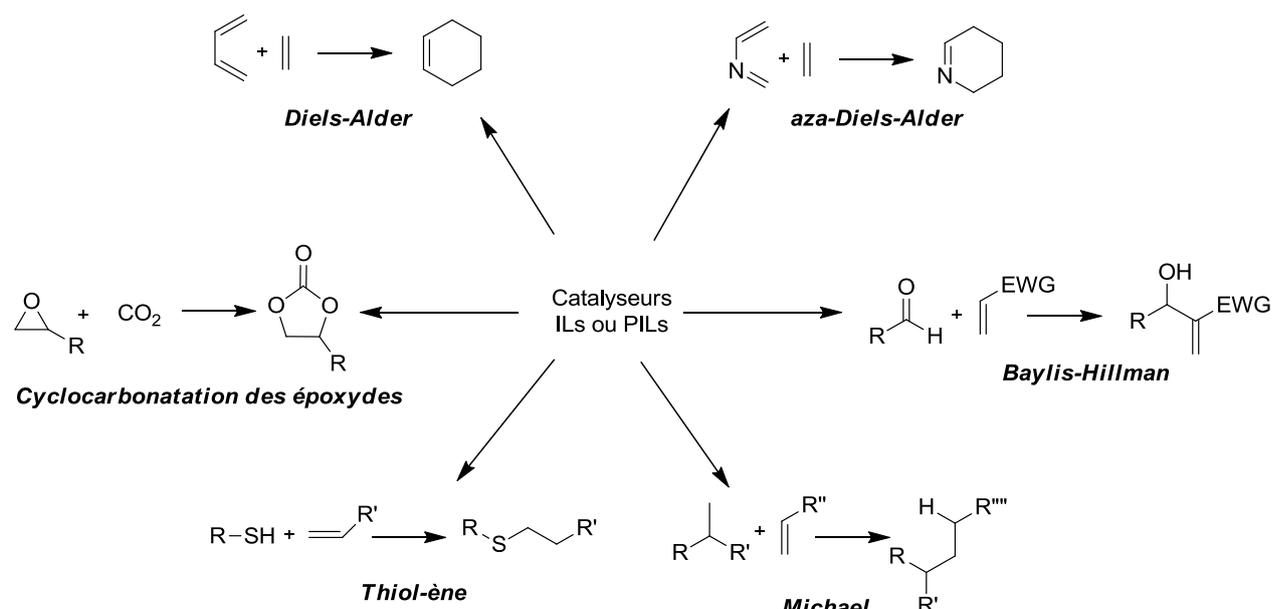


Figure 1 : Catalyse organique à partir de ILs ou de PILs décrits dans la littérature

Par ailleurs, les liquides ioniques dérivés de groupements imidazolium sont connus comme précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs), libérant les sites actifs catalytiques *in-situ*. Différents modes de génération de NHCs peuvent ainsi être envisagés. Le plus fréquemment utilisé consiste à recourir à un halogénure d'imidazolium en présence d'une base forte (BuLi, LDA = diisopropylamidure de lithium) à basse température pour déprotonner la position C₂ et ainsi générer le NHC (**A**, **Figure 2**).¹¹⁻¹⁴ Cependant, cette méthode nécessite des conditions relativement contraignantes qui peuvent être incompatibles avec certains substrats.

D'autres voies d'accès aux NHCs, plus faciles à mettre en œuvre, ont été développées *via* l'utilisation de précurseurs plus facilement manipulables. En particulier, des précurseurs de NHCs masqués (ou protégés) capables de délivrer le site catalytique *in-situ*, par activation thermique ou par simple effet de solvation, ont été décrits.¹⁵ Les précurseurs masqués les plus représentatifs, nécessitant le plus souvent la synthèse préalable des NHCs correspondants, sont montrés dans la **Figure 2**. Ils incluent les 2-alkoxy **C**,¹⁶ 2-trichlorométhyl **D**,¹⁷ 2-pentafluorophenyl imidazolidine **D**,¹⁸ 2-carboxylate (NHC-CO₂) **E**,^{19,20} les complexes NHC-argent **B**,^{21,22} ainsi que les précurseurs de type hydrogénécarbonate d'imidazolium **F**^{19,23,24}.

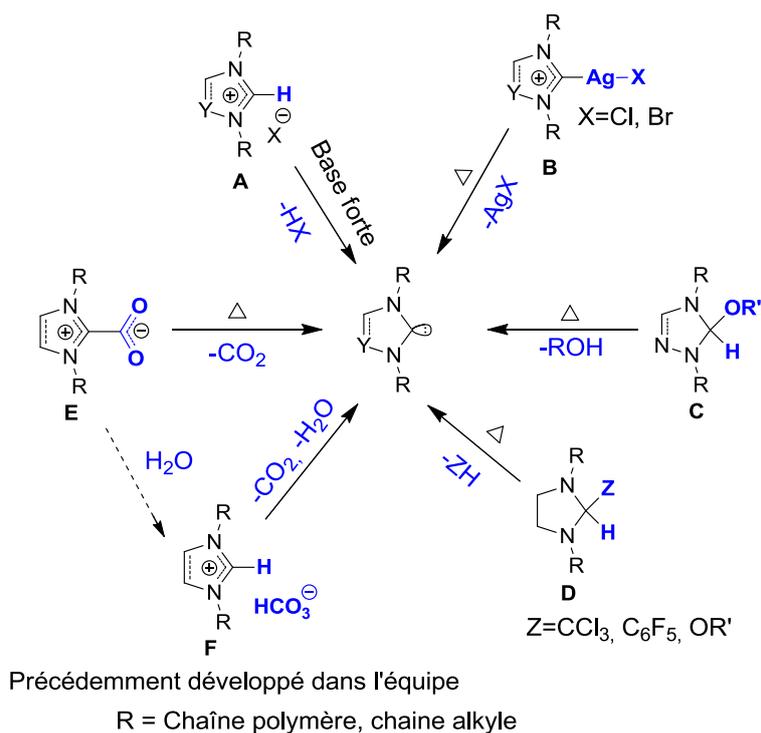


Figure 2 : Précurseurs de carbènes masqués/protégés décrits dans la littérature

Des adduits NHC-CO₂ (**E**) ont été développés notamment par Delaude *et al.*, Louie *et al.* et par notre équipe, dans le but de masquer et de protéger les NHCs afin de les manipuler plus facilement.^{19,20,25} Ces adduits subissent une réaction de décarboxylation à une température généralement supérieure à 60°C générant ainsi le site NHC actif. Le retour à la forme masquée se fait également de manière très simple, par bullage de CO₂ dans le milieu.¹⁹ Cependant, un premier inconvénient de ces systèmes est qu'ils nécessitent la formation préalable du NHC, puis une étape de carboxylation. Par ailleurs, Rogers *et al.* ont montré que les adduits NHC-CO₂ sont relativement sensibles à la présence d'eau dans le milieu. Ils s'hydratent, en effet, en formant des sels d'imidazolium à contre-anion hydrogénocarbonates (HCO₃⁻) comme illustré lors du passage de **E** à **F**.²⁶ Dans ce contexte, notre équipe a montré que de tels sels, dérivés d'imidazolium à contre-anion HCO₃⁻ (**F**), en versions moléculaires (ILs) et polymères (PILs), peuvent servir efficacement de précurseurs de NHCs et de poly(NHCs), respectivement,^{23,27} par perte formelle de H₂CO₃ (H₂O + CO₂). De manière intéressante, ces sels peuvent être préparés simplement par échange d'anion, en une étape, à partir de sels précurseurs ILs à anion chlorure (Cl⁻), c'est-à-dire sans nécessiter la synthèse préalable du NHC.

Il est intéressant de souligner que la plupart des méthodes de protection des carbènes n'utilisant pas de métaux nécessite l'addition d'au moins une espèce chimique pour revenir

sous une forme masquée (CO_2 , HX , etc.).^{12,15} S'agissant des précurseurs à base de sels d'argent (**B**), ils se comportent aussi comme de véritables pré-catalyseurs et montrent, de plus, un caractère thermo-latent. Cependant, la libération de résidus métalliques dans le produit final peut être un inconvénient pour certaines applications, en plus du caractère toxique de ces dérivés.²⁸

Dans ce chapitre, des copolymères statistiques de type liquide ionique (noté coPILs) dérivés du styrène et d'un monomère liquide ionique, basés sur des unités acétate d'imidazolium, seront utilisés comme précurseurs de polycarbènes stables à l'air. De manière intéressante, ces copolymères montrent un caractère thermo-latent comme précatalyseurs organiques pour des réactions de chimie moléculaire, rendant ainsi possible la manipulation de son activité catalytique par simple modulation de la température.

En chimie moléculaire, les équipes de Rogers et Nyulaszi ont démontré qu'un contre-anion acétate est suffisamment basique pour déprotonner le carbone en C_2 du groupement imidazolium, générant ainsi le carbène correspondant *in-situ* (voir **Schéma 1**).²⁹⁻³⁵ Il s'agit donc, dans notre cas, de concevoir des versions copolymères de ce type de précurseurs de NHCs, dans la perspective de les recycler facilement dans un contexte de réactions organocatalysées, sans ajout d'aucun réactif chimique (base ou CO_2). Le caractère thermo-latent provient de l'équilibre entre l'anion acétate et le proton en C_2 du cycle de l'imidazolium.³⁶⁻³⁸

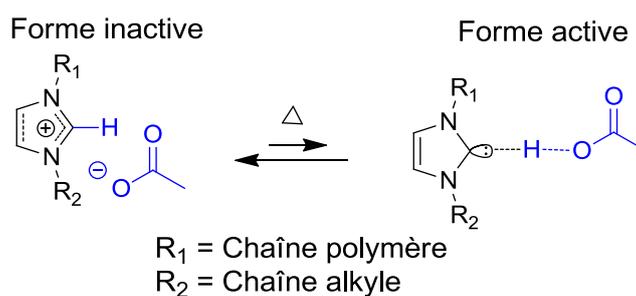


Schéma 1 : Précurseur de carbène masqué décrit dans ce chapitre.

Une série de copolymères statistiques contenant des unités acétate d'imidazolium (noté coPILs) a donc été synthétisée par copolymérisation radicalaire en solution dans le méthanol, en présence d'un amorceur thermique à 80°C . Ces coPILs ont ensuite été utilisés, non seulement à des fins de fonctionnalisation, c'est à dire en modifiant chimiquement les

groupements imidazolium de manière quantitative en présence de disulfure de carbone (CS_2), mais aussi et surtout, comme pré-catalyseurs organiques. Trois réactions modèles de la chimie organique connues pour être catalysées par les NHCs ont été étudiées : la condensation de la benzoïne, la transesterification ainsi que la réaction de cyanosilylation (voir **Figure 3**).⁹ Pour cette étude, et, à titre de comparaison avec le pré-catalyseur précédemment cité, l'homopolymère analogue, en l'occurrence le poly(4-vinylbenzylethylimidazolium acétate) **1**, l'homopolymère poly(4-vinylbenzylethylimidazolium de chlorure) **3**, ainsi qu'un composé moléculaire *N,N*-diéthylimidazolium acétate **4** ont aussi été testés (**Figure 4**).

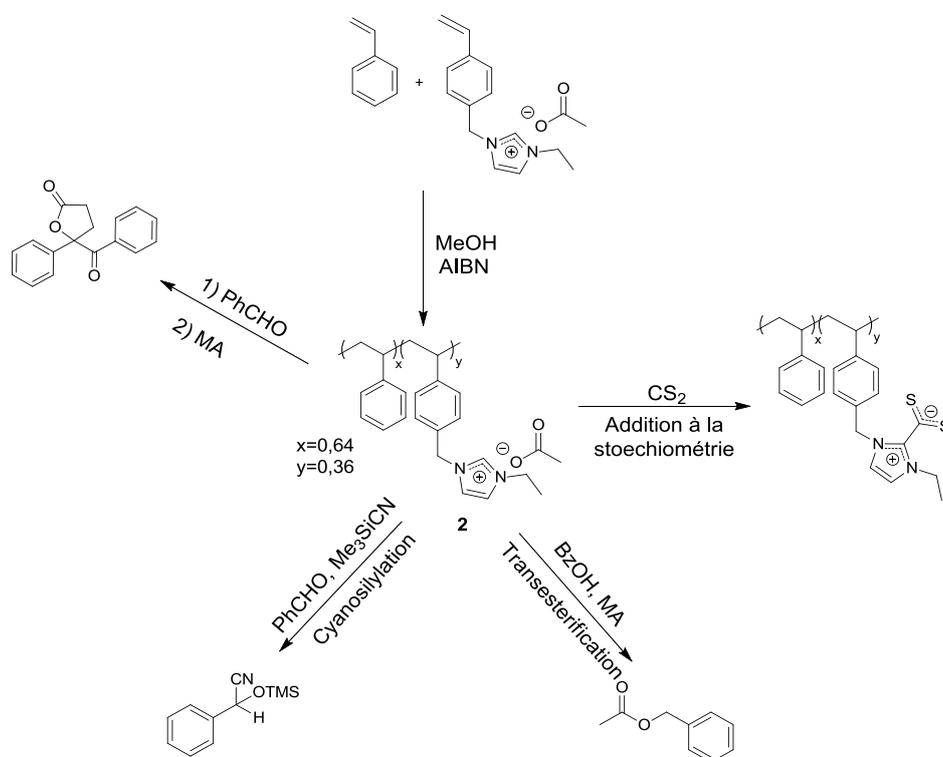


Figure 3 : Synthèse du polystyrène-*co*-poly(4-vinylbenzylethylimidazolium acétate) **2**, et son utilisation en fonctionnalisation à la stœchiométrie et en organocatalyse (Bz = benzyle, Ph = phényle, MA = acrylate de méthyle).

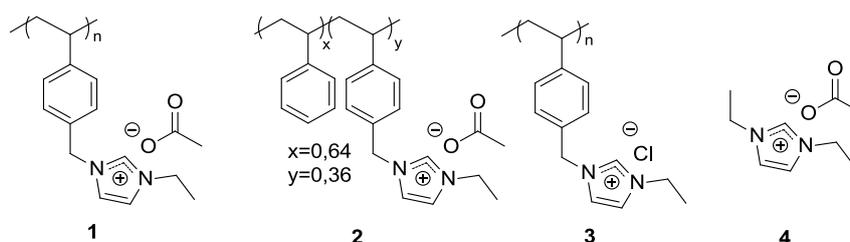


Figure 4 : Liquides ioniques moléculaires et polymères employés comme pré-catalyseurs dans cette étude.

II. Synthèse et caractérisations des pré-catalyseurs dérivés d'acétate d'imidazolium

Les travaux menés précédemment au sein de notre équipe avaient montré que des copolymères statistiques de type styrénique sont de meilleurs candidats comme précurseurs de copoly(NHCs) par rapport notamment à des homopolymères de type *N*-vinylimidazolium.^{24,39} Non seulement ils montrent une plus grande efficacité catalytique, mais ils permettent aussi un recyclage plus simple et plus efficace.^{24,39} Ceci a été attribué à la présence d'un groupement espaceur (un groupement benzyle) entre la chaîne polymère et la partie imidazolium. Ce bras espaceur permettrait un accès plus facile du substrat au site actif catalytique.

Ces copolymères liquide ioniques sont constitués de monomères de type bétaine dérivés de carboxylates d'imidazolium (= adduits NHC-CO₂), ou bien sous la forme de sels de type hydrogénocarbonate d'imidazolium (voir *F*, **Figure 2**). Ces précurseurs peuvent être recyclés aisément, par simple réaction de carboxylation, c'est à dire par addition de CO₂ à une pression de 1 atm.

Les nouveaux coPILs visés dans cette partie du travail devaient apporter une nouvelle propriété/fonctionnalité qui n'avait jusqu'alors pas été exploitée. Il était ainsi attendu que nos nouveaux coPILs puissent montrer un caractère thermo-latent, du fait de la nécessité d'activer thermiquement l'équilibre acido-basique mis en jeu dans la génération du NHC par l'acétate.²⁹⁻³⁵ A cette fin, nous avons eu recours à des motifs liquides ioniques dérivés d'acétate d'imidazolium (**Figure 4**).

La stratégie de synthèse des nouveaux coPILs est montrée dans le **Schéma 2**. Celle-ci implique trois réactions, respectivement, une quaternisation, une métathèse d'anion, suivie d'une copolymérisation radicalaire statistique.

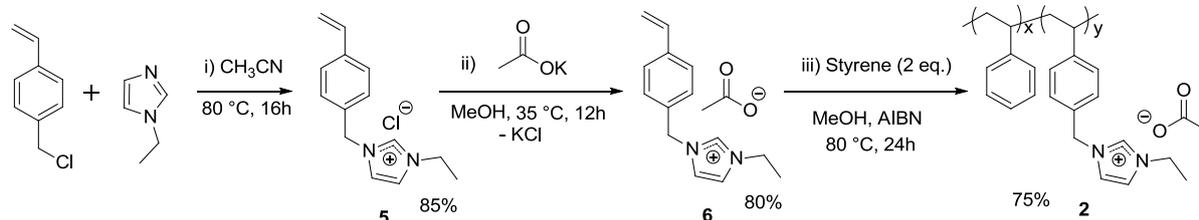


Schéma 2 : Synthèse des copoly(liquid ioniques) statistiques à anion acétate, à base d'unités imidazolium.

1) Synthèse du chlorure de 4-vinylbenzyléthylimidazolium

La première étape consiste à synthétiser le monomère liquide ionique à anion chlorure. Celui-ci est facilement obtenu par réaction de quaternisation du *N*-éthylimidazole commercial avec le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène, dans l'acétonitrile, à 80°C pendant 18h. Le chlorure de 4-vinylbenzyléthylimidazolium est obtenu sous la forme d'une huile visqueuse jaune avec un rendement de 85%. Ce composé intermédiaire est soluble dans les solvants polaires comme le DMSO, le méthanol, l'éthanol ou encore le DMF. Sa caractérisation par RMN du proton et du carbone dans le DMSO-*d*₆ est illustrée dans les **Figure 5** et **6**. L'analyse de ces deux spectres permet de retrouver tous les pics et intégrations attendus en RMN du proton, en particulier le proton caractéristique de l'imidazolium *h* à 10,1ppm, les protons de la fonction vinylique *a* et *b* à 5,2, 5,8 et 6,6 ppm, respectivement, ainsi que les protons aromatiques *c* entre 7,5 et 7,7 ppm. Une attribution complète du spectre carbone permet de compléter la caractérisation en attribuant entre autre le carbone caractéristique de l'imidazolium nommé *h* à 138 ppm. Hormis la présence de traces de solvants de réaction résiduels facilement identifiables, aucun pic parasite attribuable à un des réactifs de départ ou à une impureté n'apparaît ce qui prouve la bonne pureté chimique de notre produit.

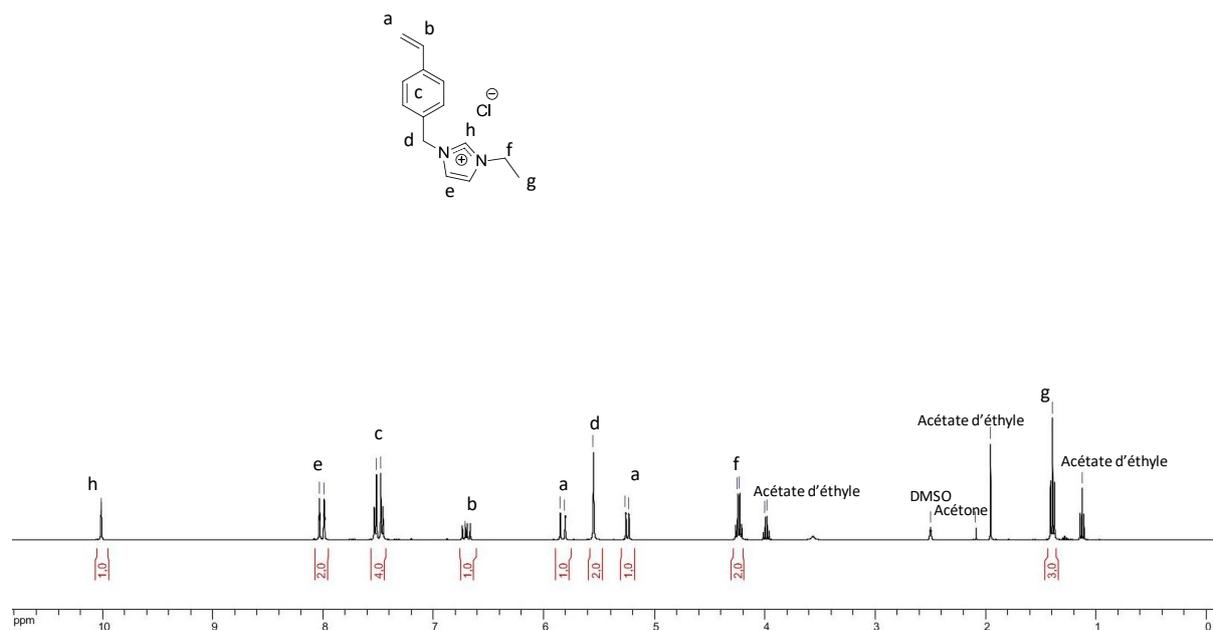


Figure 5 : RMN ^1H du chlorure de 4-vinylbenzyléthylimidazolium **5** dans le $\text{DMSO-}d_6$.

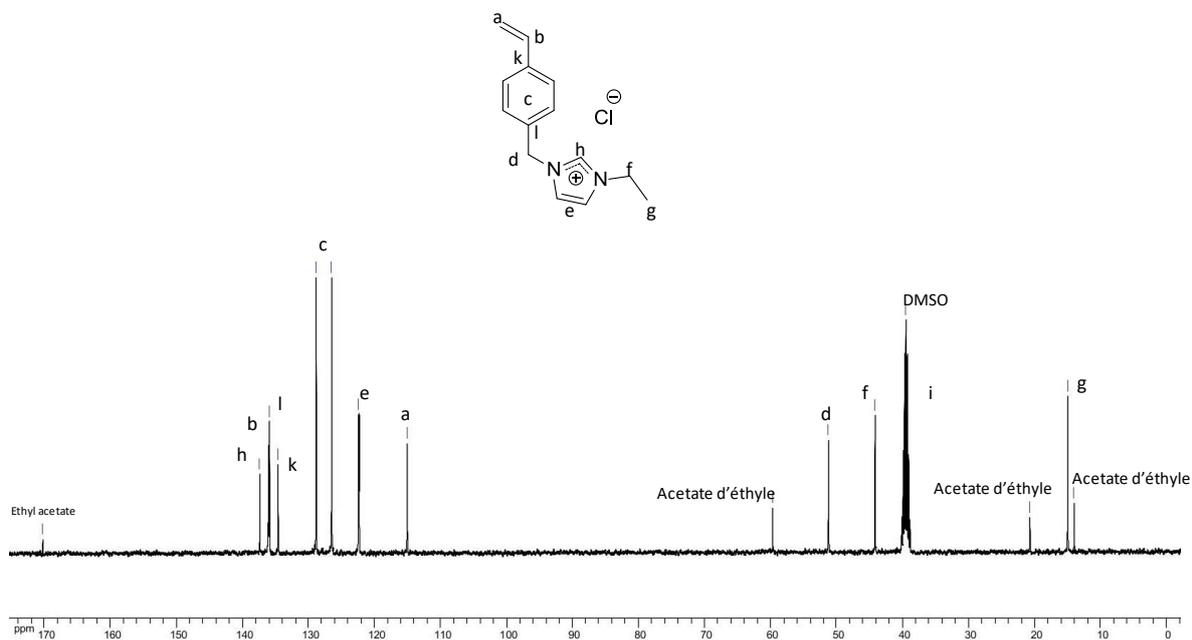


Figure 6 : RMN ^{13}C du chlorure de 4-vinylbenzyléthylimidazolium **5** dans le $\text{DMSO-}d_6$.

2) Synthèse du monomère acétate de 4-vinylbenzyléthylimidazolium

Le monomère acétate de 4-vinylbenzyléthylimidazolium **6** est obtenu par métathèse d'anion, du chlorure vers l'acétate, en utilisant l'acétate de potassium. La force motrice de cette réaction est l'affinité électronique plus forte pour l'acétate, d'une part, et la précipitation du sous-produit formé, d'autre part, ici le chlorure de potassium (KCl). Le méthanol, mauvais solvant des sels inorganiques,⁴⁰ est choisi pour sa bonne solvatisation des réactifs de départ et du composé final, permettant la précipitation de KCl.

L'acétate de 4-vinylbenzyléthylimidazolium a d'abord été caractérisé par RMN du proton (**Figure 7**) afin de vérifier la stœchiométrie entre le motif imidazolium et l'anion acétate. Ceci a été démontré en intégrant le pic *d* (2H) correspondant au -CH₂- entre le noyau aromatique et l'atome d'azote de l'imidazolium ($\delta = 5,5$ ppm) et le proton *i* (3H) correspondant au -CH₃ de l'acétate ($\delta = 1,6$ ppm). L'échange complet entre le chlorure et l'acétate a aussi été démontré par analyse du produit par RMN du ¹³C (**Figure 8**). En particulier le pic *h* correspondant au carbone C₂ entre les deux azotes de l'imidazolium montre un léger déblindage après l'échange d'anion (de $\delta = 138,5$ ppm à $\delta = 139,0$ ppm), démontrant bien le caractère quantitatif de la réaction de métathèse d'anion.

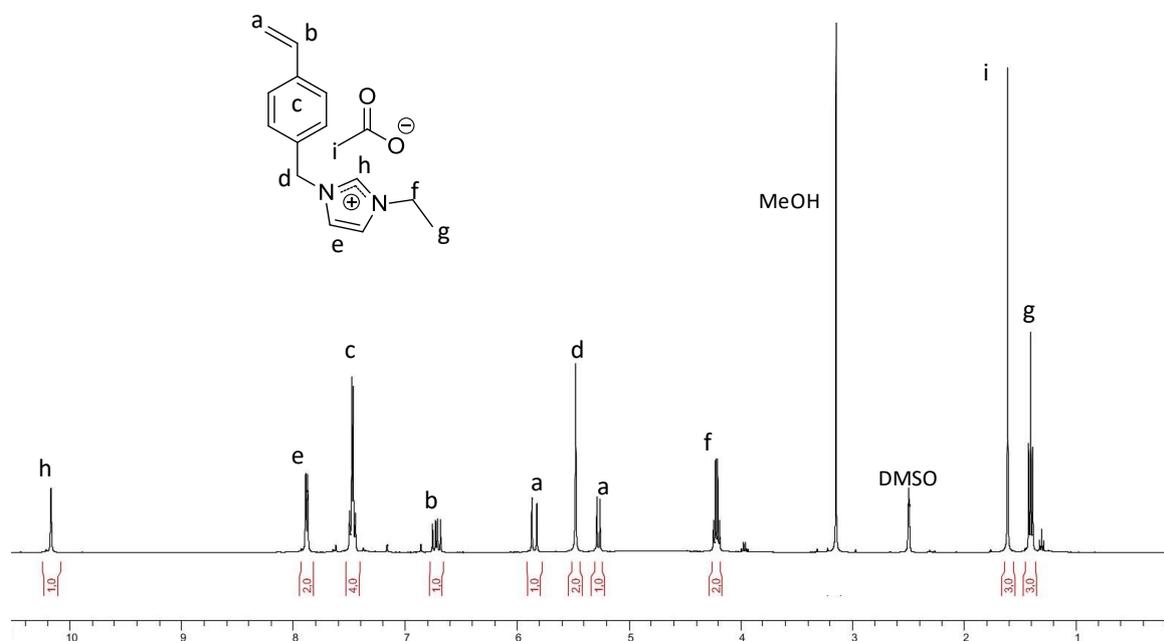


Figure 7 : RMN ¹H de l'acétate 4-vinylbenzyléthylimidazolium **6** dans le DMSO-*d*₆.

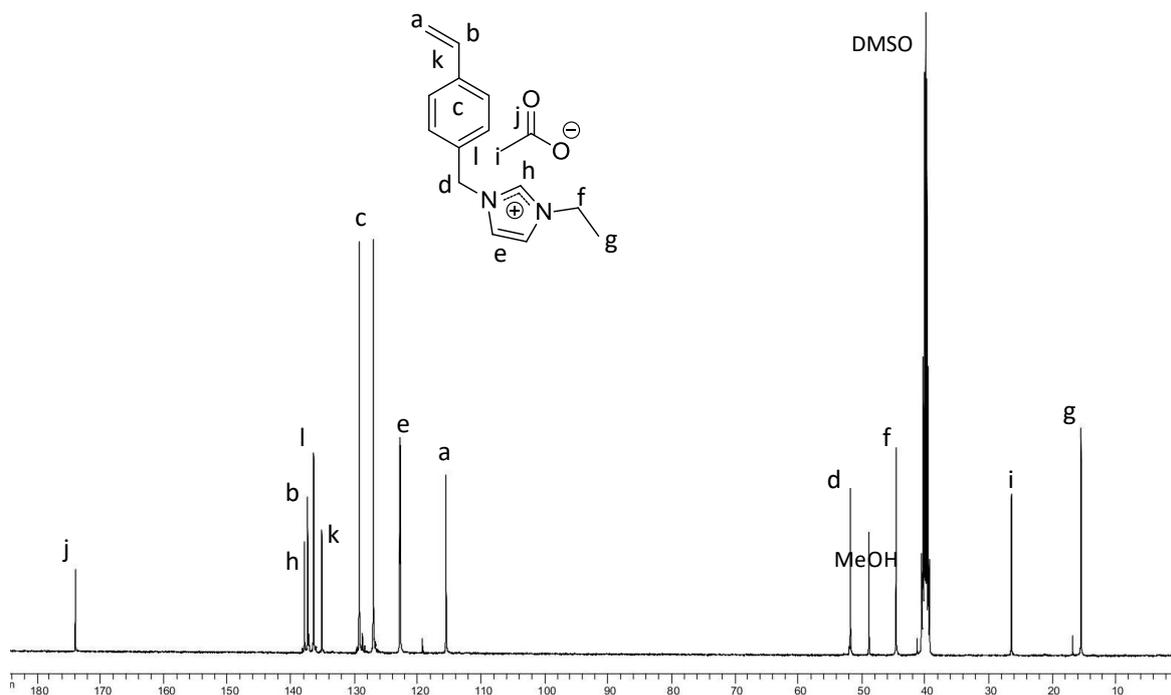


Figure 8 : RMN ^{13}C de l'acétate 4-vinylbenzyléthylimidazolium **6** dans le DMSO- d_6 .

3) (Co)polymérisation radicalaire du styrène et de l'acétate 4-vinylbenzyléthylimidazolium

Le monomère acétate **6** a d'abord été homopolymérisé par voie radicalaire "conventionnelle" (non contrôlée) dans le méthanol à 80°C, en utilisant l'AIBN comme amorceur pour conduire à l'homopolymère **1**. Celui-ci a été caractérisé par RMN du proton dans le DMSO- d_6 (**Figure 9**). Tous les pics attendus ont été observés, avec notamment le proton *a* caractéristique de l'imidazolium à entre 10,4 et 11,2 ppm, les protons de la double liaison de l'imidazolium *b* entre 8 et 8,2 ppm, les protons aromatiques *c* entre 6 et 7,8 ppm, les protons caractéristiques des $-\text{CH}_2-$ *d* et *e*, respectivement, entre 4 et 4,2 ppm et entre 5 et 6 ppm et enfin le pic caractéristique des $-\text{CH}_3$ de l'acétate *f* à environ 1,6 ppm.

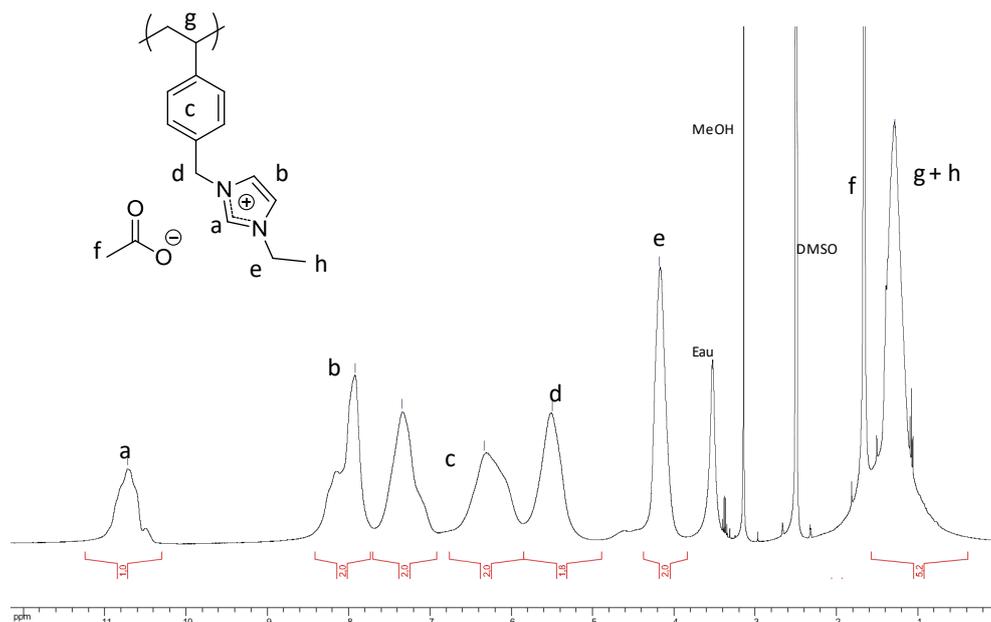


Figure 9 : RMN ^1H du poly-4-vinylbenzyléthylimidazolium acétate **1** dans le DMSO- d_6 .

La copolymérisation du monomère **6** et du styrène, conduisant au composé **2**, a aussi été réalisée en utilisant un ratio molaire styrène/4-vinylbenzyléthylimidazolium acétate égal à 64/36. L'idée d'une telle copolymérisation, sur la base des travaux précédents de P. Coupillaud dans l'équipe, est de réduire la densité de fonctions réactives le long de la chaîne polymère.²⁴

La composition a pu être déterminée par RMN du proton (**Figure 10**) en se fondant sur l'intégration du pic *d* (2H) correspondant au $-\text{CH}_2-$ entre le noyau aromatique ($\delta = 5,3$ ppm) et l'atome d'azote de l'imidazolium d'une part, et l'intégration des protons *c* correspondant aux noyaux aromatiques des unités styrène et des unités liquides ioniques ($\delta = 6,0-7,5$ ppm), d'autre part.

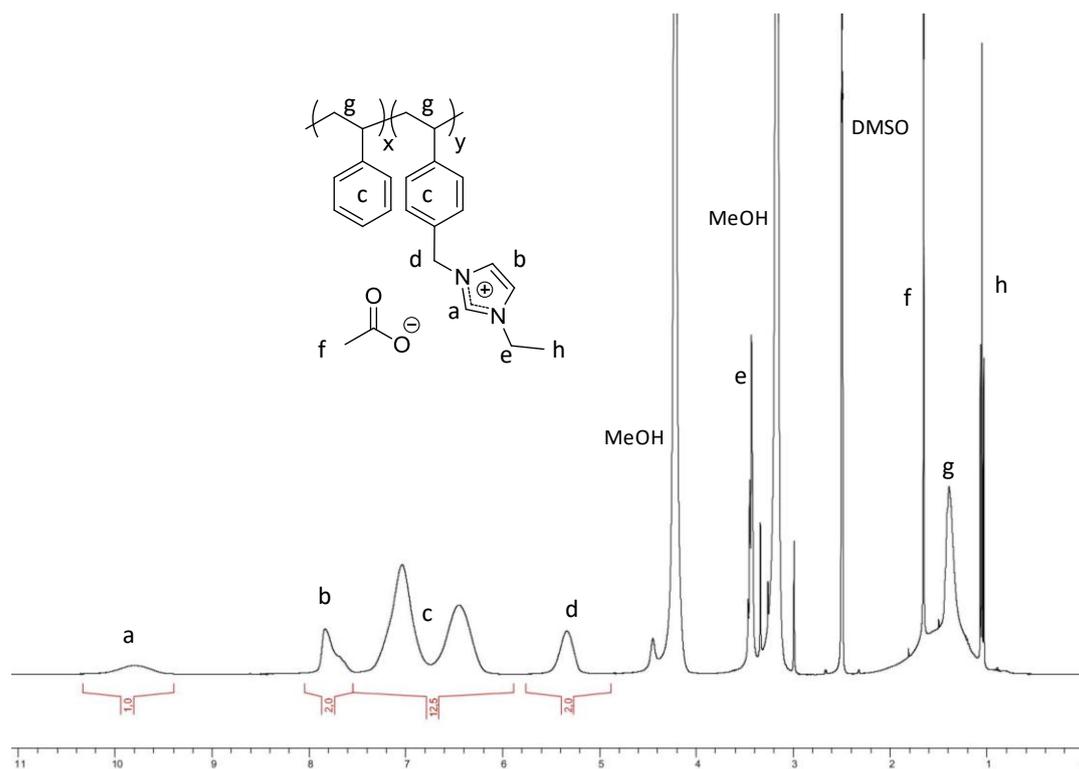


Figure 10 : RMN ^1H du polystyrène-*co*-4-vinylbenzyléthylimidazolium acétate **2** dans le DMSO- d_6 .

Le coPIL **2** a aussi été étudié par analyse thermogravimétrique (TGA). La **Figure 11** montre un profil de dégradation par paliers conforme à d'autres exemples de coPILs analysés par TGA.²⁴ Les pertes de masses sont, en effet, cohérentes et attribuables à des fragments (anion, chaîne principale, motif imidazolium) du coPIL **2**.

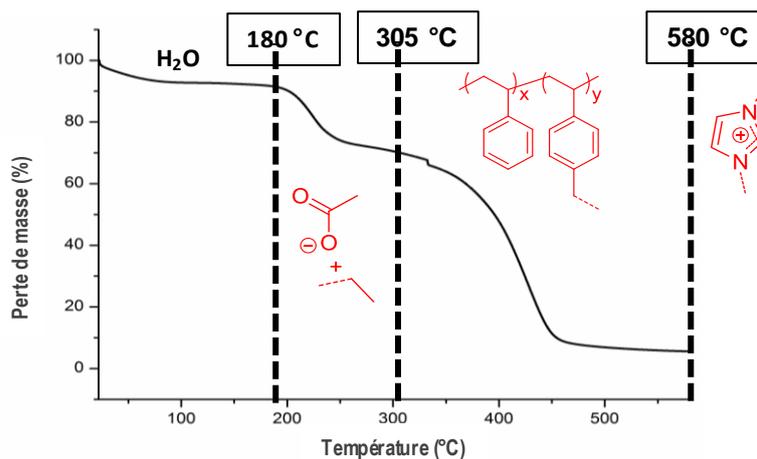


Figure 11 : Thermogramme obtenu par TGA du polystyrène-*co*-poly(acétate de 4-vinylbenzyléthylimidazolium) **2** sous atmosphère d'azote.

Enfin, une étude par calorimétrie différentielle à balayage a permis de déterminer une température de transition vitreuse (T_g) égale à 123,5 °C (voir partie expérimentale).

4) Synthèse de l'homopolymère à anion chlorure 3 et du composé moléculaire 4 correspondant

A titre de comparaison, l'homopolymère poly(chlorure de-4-vinylbenzyléthylimidazolium) noté **3**, a été synthétisé suivant la même procédure que celle utilisée pour le composé **1**, à partir du monomère chlorure de 4-vinylbenzyléthylimidazolium **5** (voir **Schéma 2**). Un homologue moléculaire aux composés **1** et **2**, en l'occurrence le 1,3-diéthylimidazolium acétate **4** (voir **Figure 3**) a aussi été préparé par quaternisation du *N*-éthylimidazole en présence de bromoéthane, suivie d'une métathèse d'anion dans le méthanol en utilisant l'acétate de potassium. Les spectres et autres détails de ces synthèses sont donnés dans la partie expérimentale de ce chapitre.

Il est à noter que tous les composés synthétisés pour cette étude, qu'ils soient homopolymères, copolymères ou moléculaires, présentent une très bonne solubilité dans les solvants polaires tels que le méthanol, l'éthanol, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide. Ils sont en revanche insolubles dans les solvants moins polaires, tels que le tétrahydrofurane, le chloroforme ou les alcanes.

III. Evaluation de la réactivité des pré-catalyseurs coPILs

1) Post-fonctionnalisation à la stœchiométrie

Le comportement du coPIL **2** comme précurseur de carbènes NHCs a tout d'abord été prouvé en mettant en œuvre une réaction de couplage, à la stœchiométrie, entre les unités NHCs masquées et un réactif électrophile, ici le disulfide de carbone (CS_2 , **Figure 12**).^{41,42} Cette réaction de couplage, spécifique des NHCs et non équilibrée,^{20,27,42} va nous permettre de démontrer la capacité des unités acétates d'imidazolium à générer des carbènes *in situ* sans ajout d'aucun autre réactif.

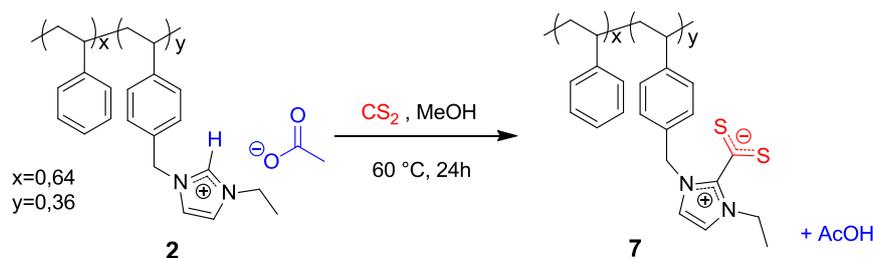


Figure 12 : Post-modification du coPIL **2** en présence de CS_2 et synthèse de la polybétaine **7**.

La réaction entre le composé **2** et un excès de CS_2 (10 équivalents), dans le méthanol à 60°C conduit à la formation de l'adduit PS-*co*-poly(4-vinylbenzylethylimidazolium dithiolate), que l'on peut aussi écrire adduit PS-*co*-(NHC- CS_2) **7**, sous la forme d'un solide rouge caractéristique de la fonction dithiolate d'azolium.²⁰ La structure de cette polybétaine a été authentifiée par RMN ^1H , le spectre correspondant révélant que le pic à 10 ppm dû au proton du carbone en position C2 a bien disparu. Par RMN ^{13}C , on note l'apparition d'un pic *a* à $\delta = 231$ ppm, caractéristique du groupement dithiolate (**Figure 13**).^{20,42}

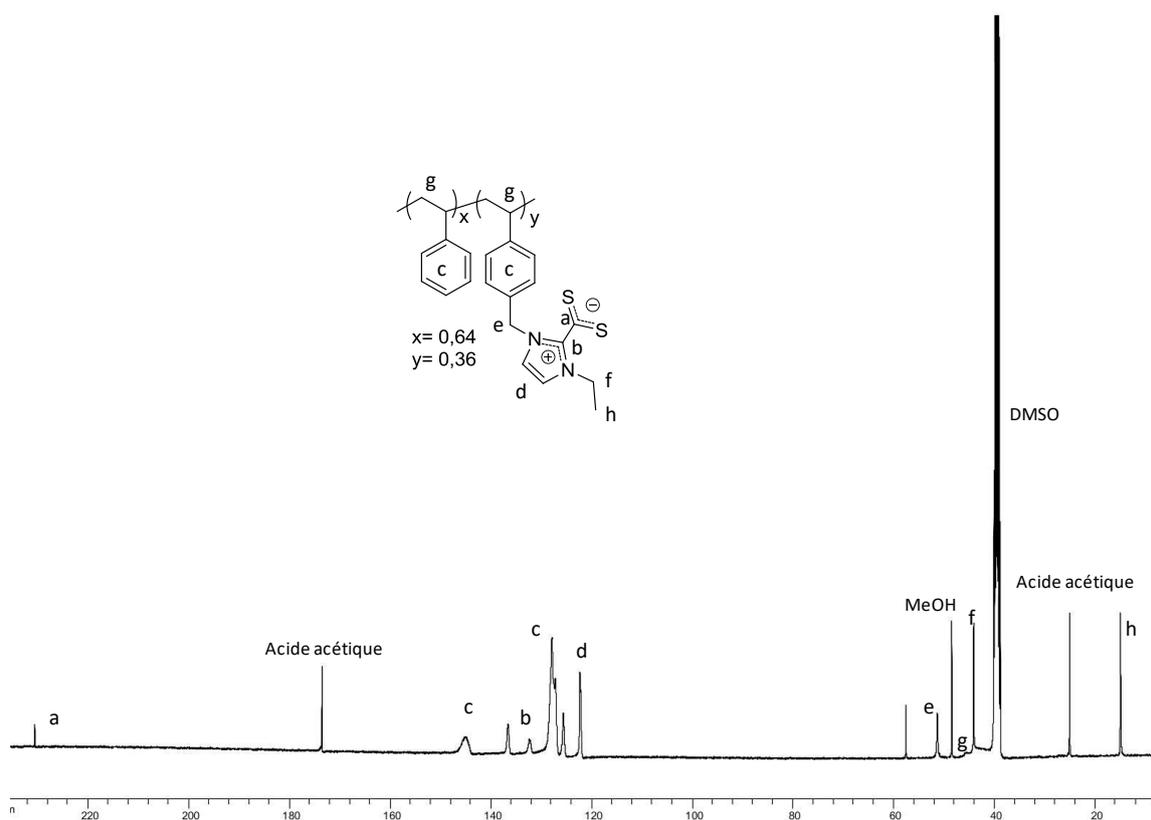


Figure 13 : RMN ^{13}C de l'adduit PS-*co*-poly(4-vinylbenzylethylimidazolium dithiolate) dans le $\text{DMSO-}d_6$.

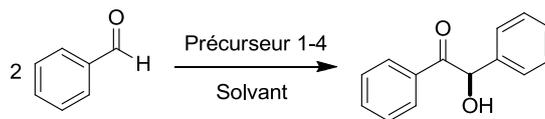
Ce test permet de démontrer sans ambiguïté que le coPIL **2** peut générer le copolyNHC *in situ* de manière transitoire et ce, de manière quantitative en solution. Une réaction similaire a été réalisée avec l'homopolymère **1** qui conduit en revanche à la formation d'un solide rouge totalement insoluble (contrairement au coPIL homologue). La couleur caractéristique de l'adduit NHC-CO₂ permet de penser à la bonne fonctionnalisation des sites NHC, mais il n'a pas été possible de caractériser cet adduit de manière satisfaisante. Ce dernier test confirme l'intérêt de recourir à des copolymères statistiques plutôt qu'à des homopolymères.

2) Evaluation comme précatalyseur organique

Le coPIL **2** a ensuite été utilisé comme support polymère de carbènes masqués pour trois réactions organocatalysées standards issues de la chimie organique, incluant une réaction séquentielle "one-pot" impliquant une condensation de la benzoïne suivie d'une addition d'acrylate de méthyle, une réaction de transestérification ainsi qu'une réaction de cyanosilylation (voir **Figure 3**). Toutes ces réactions chimiques sont connues pour être catalysées par les NHC moléculaires.^{23,43} Des conditions expérimentales similaires ont été employées : les réactifs et le coPIL précurseur ont été mélangés dans le solvant et agités à 80°C pour 1h, 2h ou 24h.

1) Condensation de la benzoïne

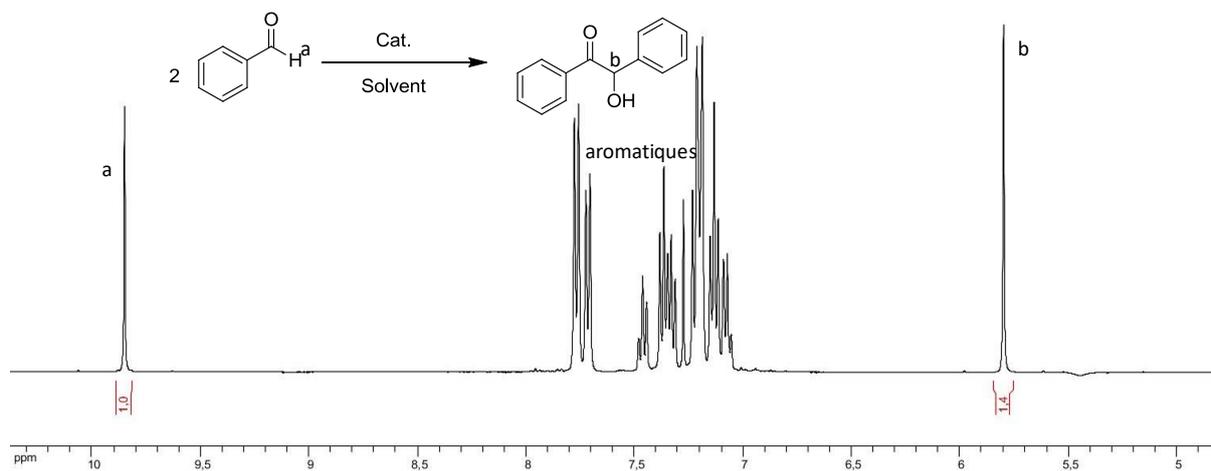
En tant que réaction sélective des NHCs, la condensation de la benzoïne a d'abord été testée avec le coPIL **2**. Les précurseurs **1**, **3** et **4** ont aussi été évalués à titre de comparaison (**Tableau 1**). Les réactions ont été réalisées dans le DMF ou le THF sec, à 80°C, dans un tube de type Schlenk scellé en présence de 10% molaire de pré-catalyseur (par rapport à la quantité d'unités ILs).

Tableau 1 : Condensation de la benzoïne en présence de 10 mol.% de pré-catalyseur de type imidazolium.

Entrée	Solvant	Précat.	Conv (%) ^a
1	DMF	1	75
2	THF	1	20
3	DMF	4	88
4	THF	2	78
5	DMF	2	79
6	DMF	3	0

^a Conversion déterminé par RMN ¹H

Cette réaction est facile à suivre par RMN ¹H en comparant les valeurs des intégrations du proton *a* du benzaldéhyde ($\delta = 9,8$ ppm) au proton *b* de la benzoïne formée ($\delta = 5,7$ ppm, voir **Figure 14**).

**Figure 14** : RMN ¹H du suivi de la réaction de condensation de la benzoïne dans le CDCl₃

Bien que le DMF conduise à des conversions très élevées au premier cycle (entre 75 et 88%, entrées 1, 3, 5, 6) pour les composés **1** à **4**, il s'est avéré impossible de les recycler dans des conditions de catalyse homogène, c'est à dire où le pré-catalyseur est parfaitement soluble. En revanche, le THF permet une réaction dans des conditions hétérogènes dans lesquels les pré-catalyseurs **1** et **2** ne sont pas solubles mais peuvent être gonflés par le solvant à 80°C. De bien meilleures conversions pour la condensation de la benzoïne ont alors été obtenues pour le précurseur coPIL **2** (entrée 2 vs entrée 4, **Tableau 1**), par rapport au précurseur homoPIL **1**, vraisemblablement en raison de la trop grande densité d'unités actives le long de la chaîne polymère.

Il a aussi été vérifié (entrée 6), que la benzoïne ne peut être obtenue avec un précurseur à anion chlorure. Ce résultat témoigne du rôle prépondérant du contre-anion acétate pour générer les unités NHCs *in-situ* avec les précurseurs **1** et **2**. Ceux-ci, insolubles dans le THF à température ambiante, peuvent en effet être très facilement recyclés par simple filtration sans ajout du moindre additif externe, contrairement aux précédents systèmes développés notamment dans notre équipe (**Figure 15**).^{19,24,44}

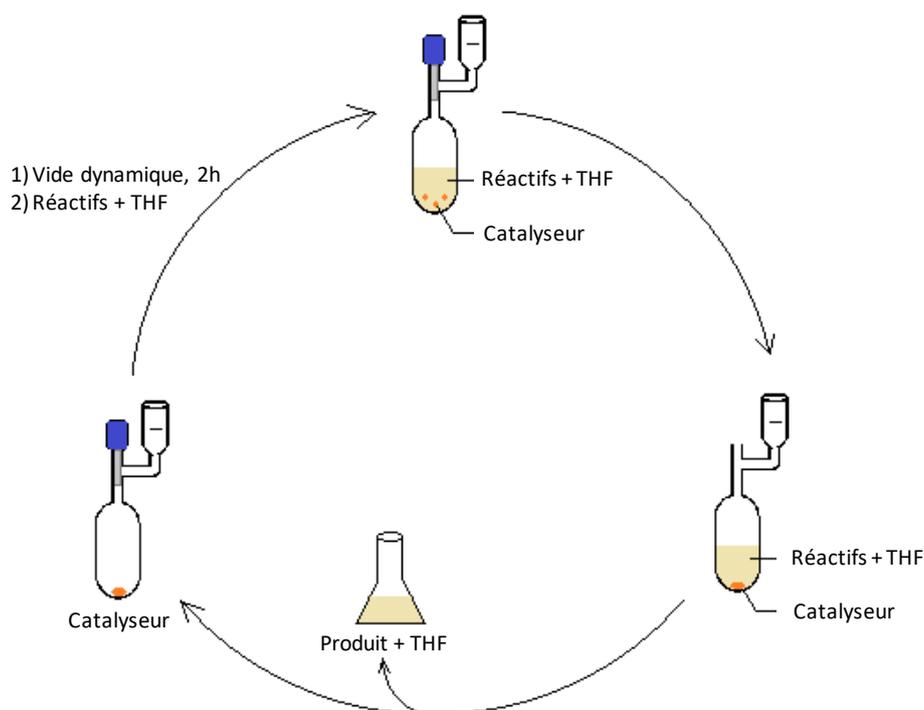


Figure 15 : Représentation schématique du procédé de recyclage mis en jeu avec le composé **2**, après une réaction d'organocatalyse dans le THF.

Des conversions entre 68% et 78% peuvent être atteintes après au moins cinq cycles catalytiques, démontrant la bonne stabilité dans le temps du pré-catalyseur **2** (**Figure 16**).

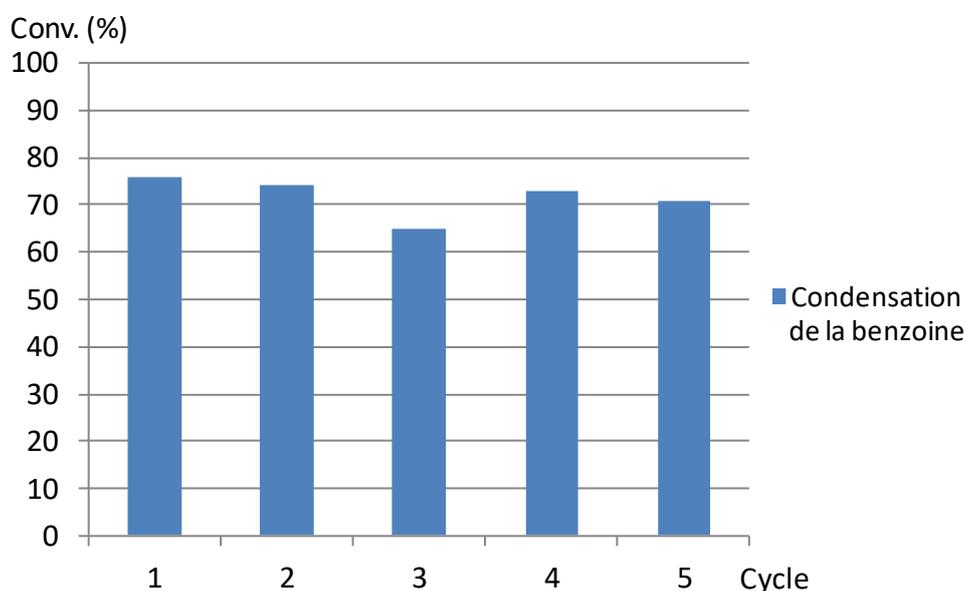


Figure 16 : Cycles catalytiques pour la condensation de la benzoin avec le pré-catalyseur **2** dans le THF à 80°C pendant 24h.

NHC inactif

NHC actif

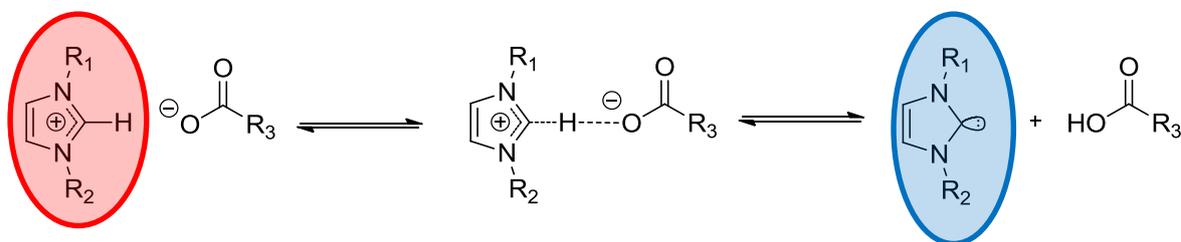


Figure 17 : Représentation schématique de l'équilibre acido-basique conduisant à la formation des unités NHCs.

Une propriété particulièrement intéressante observée avec le coPIL **2** est liée à la possibilité de moduler l'activité du pré-catalyseur en variant simplement la température. Ceci s'explique par l'existence d'un équilibre entre la forme ionique (acétate d'imidazolium) inactive, et les unités neutres NHCs générant en même temps de l'acide acétique. En d'autres termes, l'anion acétate faiblement basique joue un rôle "non-innocent" dans la possibilité de manipuler ces unités imidazolium, en déprotonnant/interagissant avec le proton en C₂ (**Figure 17**). Il est alors possible d'activer le catalyseur par simple chauffage et de le désactiver en revenant à température ambiante, rendant possible des cycles "on"/"off" à la demande.

L'existence de cet équilibre entre forme active et forme inactive selon la température offre comme autre avantage de pouvoir facilement recycler le précatalyseur coPIL, sans recours à aucun additif chimique.

Une preuve supplémentaire du caractère thermo-latent du composé **2** est illustrée **Figure 18**. Alors qu'aucune activité catalytique n'est observée à température ambiante, la benzoïne est formée lorsque le mélange est chauffé à 80°C, ce qui favorise la déprotonation des unités imidazolium par le contre anion acétate en libérant les unités NHCs catalytiques.

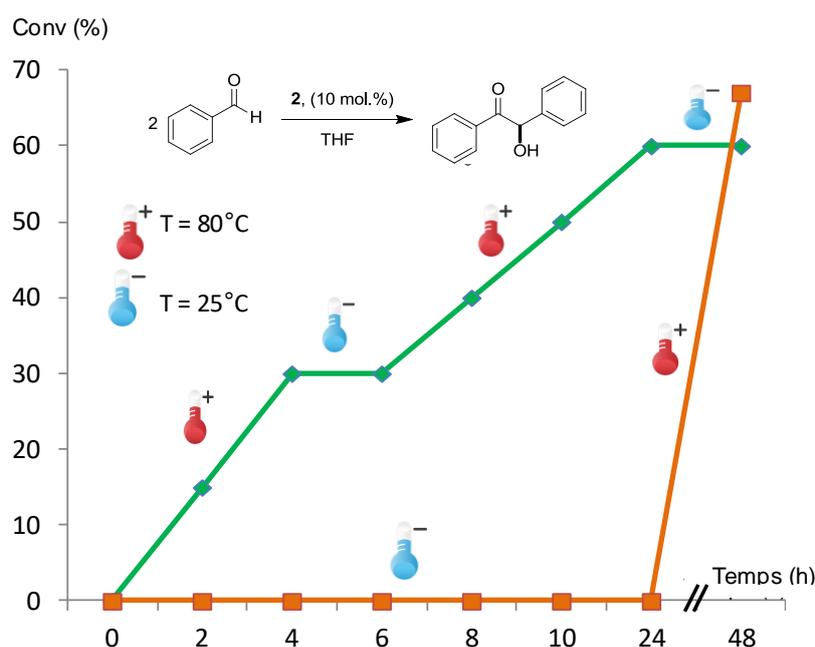


Figure 18 : Condensation de la benzoïne utilisant le précatalyseur **2** dans le THF. La température est fixée à 25°C (inactif) ou à 80°C (actif).

La polyvalence du précatalyseur **2** a pu être exploitée à travers des réactions en cascades impliquant une réaction de transestérification suivie d'une addition de Michael (cyclisation) sur la benzoïne formée (**Figure 19**).⁴⁵ L'ajout, en fin de réaction de condensation de la benzoïne, d'un excès d'acrylate de méthyle (5 équivalents) conduit en effet à la lactone attendue. La γ -butyrolactone formée a bien été identifiée par RMN ^1H en accord avec la littérature (**Figure 20**).⁴⁵

En revanche, l'enchaînement des trois réactions en cascade (condensation de la benzoïne, transestérification et addition de Michael) n'a pas pu être réalisé en raison sans doute de l'addition concurrente du NHC sur la double liaison de l'acrylate. Cette hypothèse est étayée par la mise en évidence de la formation de poly(acrylate de méthyle) (PMA), identifié par RMN ^1H .

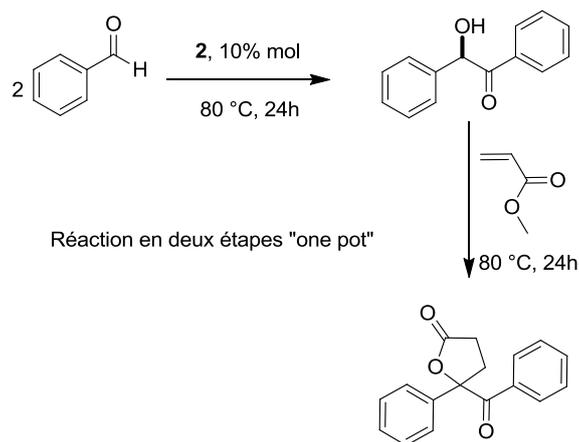


Figure 19 : Réaction séquentielle impliquant le benzaldéhyde et l'acrylate de méthyle.

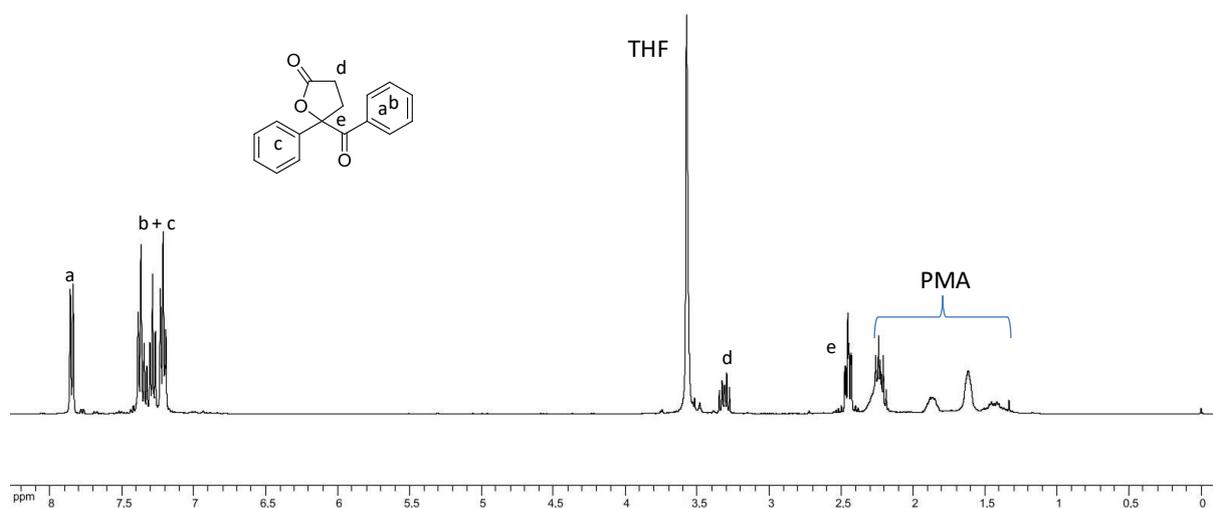


Figure 20 : RMN ^1H de la γ -butyrolactone formée par réaction à 80°C du benzaldéhyde en présence du coPIL **2** suivie de l'addition de l'acrylate de méthyle (THF- d_8)

2) Transestérification

Une autre réaction catalysée par les carbènes est la transestérification entre un alcool primaire et un ester tel que l'acétate de vinyle. Cette réaction a été testée avec notre pré-catalyseur **2** pour démontrer sa polyvalence (**Figure 21**).⁴⁶

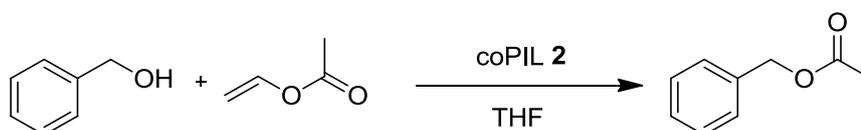


Figure 21 : Réaction de transestérification entre l'alcool benzylique et l'acétate de vinyle, en présence du précurseur **2**.

La conversion en acétate de benzyle peut être facilement suivie par RMN en comparant le proton *a* du -CH₂-OH de l'alcool benzylique (4,0 ppm) au proton *a'* du -CH₂-O-CO- de l'acétate de benzyle (5,0 ppm), comme illustré **Figure 22**. Une excellente activité catalytique a ainsi été observée pour le premier cycle avec une conversion en acétate de benzyle calculée à environ 97%. En utilisant un procédé de recyclage identique à celui mis en place pour la condensation de la benzoïne (voir **Figure 15**), d'excellentes conversions ont également été obtenues après 5 cycles, entre 92 et 97%.

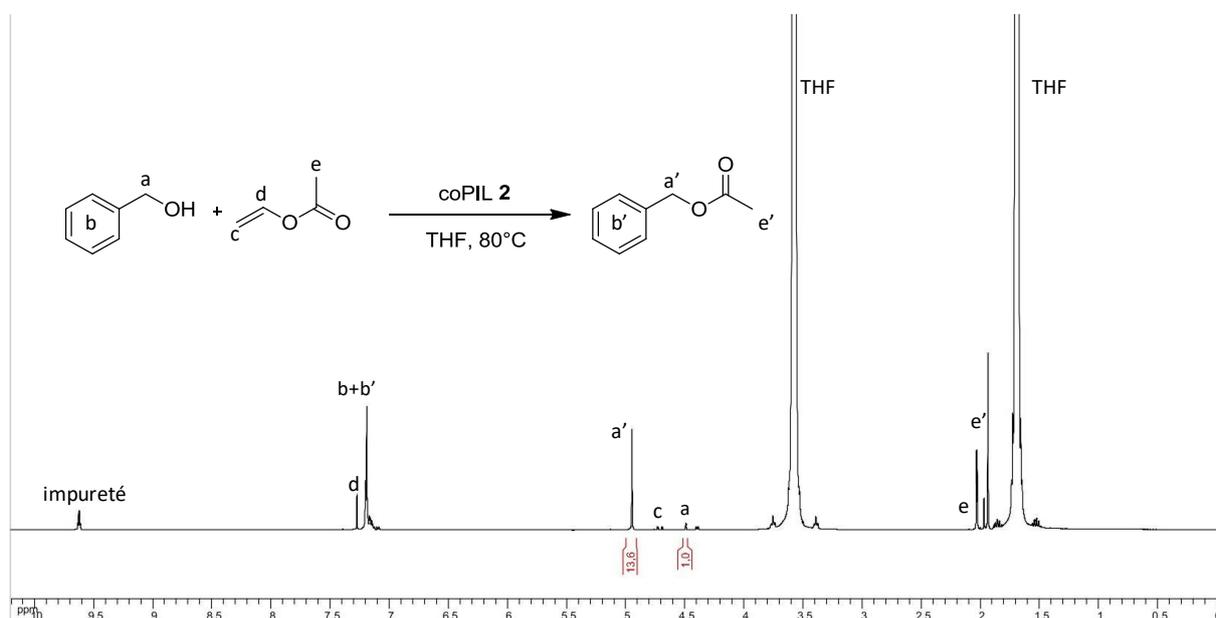


Figure 22 : RMN ¹H du suivi de la réaction de transestérification entre l'alcool benzylique et l'acétate de vinyle dans le CDCl₃

3) Cyanosilylation

Une dernière réaction connue elle aussi pour être catalysée par les carbènes NHCs à été réalisée. Il s'agit de la cyanosilylation du benzaldéhyde par le cyanure de triméthylsilyle, ici catalysée par le copolymère **2**, dans le THF (**Figure 23**).⁴⁷

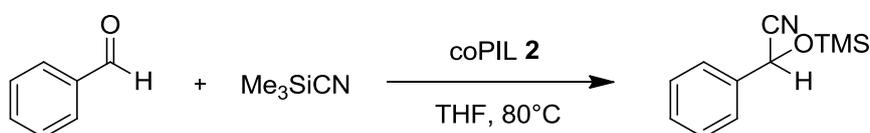


Figure 23 : Réaction de cyanosilylation entre le benzaldéhyde et le cyanure de triméthylsilyle, en présence du précurseur **2**.

Il s'agit ici de démontrer la nette augmentation de la cinétique de réaction en présence de notre pré-catalyseur, sachant que cette réaction nécessite 26h pour parvenir à conversion complète dans des conditions identiques en l'absence de catalyseur. Lors des réactions organocatalysées, la charge catalytique peut être réduite à 5 mol.% du fait de la grande efficacité de ce système. A nouveau, le précatalyseur est facile à recycler par simple filtration et il montre d'excellentes efficacités catalytiques (**Tableau 2**, entrés 1).

Tableau 2 : Cyanosilylation en présence du coPIL **2** à 80°C dans le THF.

Entrée	Charge catalytique (mol.%)	Temps (h)	Conv (%) ^a	Recyclage
1	5	2	100	5 cycles
2	1	1	100	-
3	0,1	1	< 95	-

Par ailleurs, la réaction est facile à suivre par RMN ¹H en comparant les intégrations du proton *a* de l'aldéhyde (9,8 ppm) au proton *d* en position α du groupement cyano du composé silylé final (5,3 ppm) comme illustré **Figure 24**. Les cinq cycles réalisés conduisent tous à une conversion complète en seulement 1h.

D'autres essais ont été réalisés avec pour objectif de réduire la charge catalytique. Un optimum a été déterminé pour une charge de 0,1 mol.% qui conduit à une conversion >95% après 1h de réaction à 80°C (**Tableau 2**, entrées 2 et 3). Toutefois les recyclages n'ont pas été essayés avec une charge catalytique aussi faible.

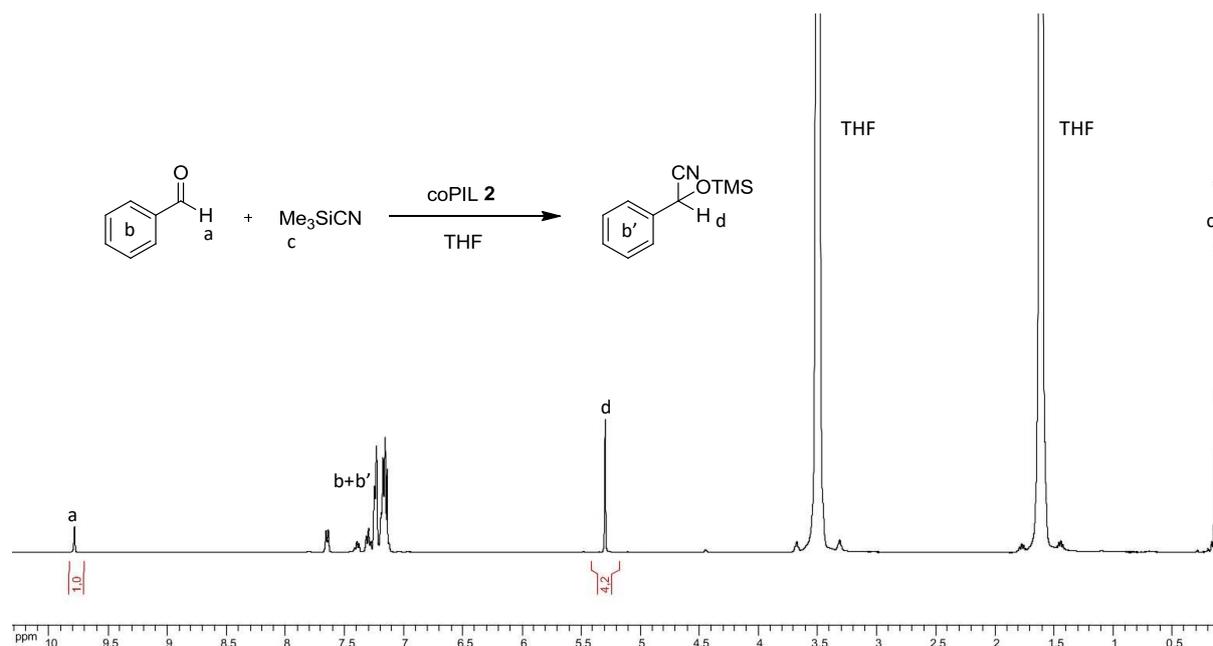


Figure 24 : RMN ^1H de suivi de la réaction de cyanosilylation entre le benzaldéhyde et le cyanure de triméthylsilyle dans le CDCl_3

IV. Conclusion

Cette partie du travail s'inscrit dans une continuité d'optimisation des catalyseurs NHCs supportés sur polymères au sein de notre équipe qui a commencé en 2011 avec les travaux de J. Pinaud (**Figure 24**).⁴⁴ Dans ces travaux, les catalyseurs NHCs dérivés d'homopolymères de type bromure de *N*-vinyimidazolium, étaient générés par une base forte. Afin de faciliter la manipulation et l'activation des précurseurs de NHCs, un nouveau système utilisant un précurseur polymère identique avec un anion hydrogénocarbonate a été développé par P. Coupillaud en 2013.²⁷ Afin d'accroître encore l'activité catalytique de ces systèmes, un espaceur benzylique a été introduit entre la chaîne principale et le site actif ainsi que des unités styrènes réparties statistiquement dans le but de faciliter l'approche du substrat au site actif.²⁴ Bien que ce système démontre des efficacités catalytiques intéressantes, il nécessite l'utilisation de CO_2 pour revenir à sa forme masquée et permettre son recyclage.

De ce fait, l'idée de synthétiser un copolymère précurseur de carbènes utilisant la même structure mais générant le site actif de manière autonome a été développée dans ce travail. Un copolymère statistique à base d'unités styrènes et d'unités liquide ioniques- de type styréniques- dérivés d'acétates d'imidazolium, a ainsi été synthétisé par copolymérisation

radicalaire en solution méthanolique. Le rôle clé de l'anion acétate faiblement basique a été mis en évidence quant à sa capacité à déprotonner le carbone en C₂ du groupement imidazolium. Nous avons ainsi mis au point une nouvelle voie pour générer *in-situ* des NHCs supportés sur polymères. Ce précurseur, s'avère très stable à l'air et peut être manipulé sans précautions particulières. De surcroît, son caractère thermo-latent a été démontré, ce que nous avons exploité pour recycler ce support polymère de carbènes.

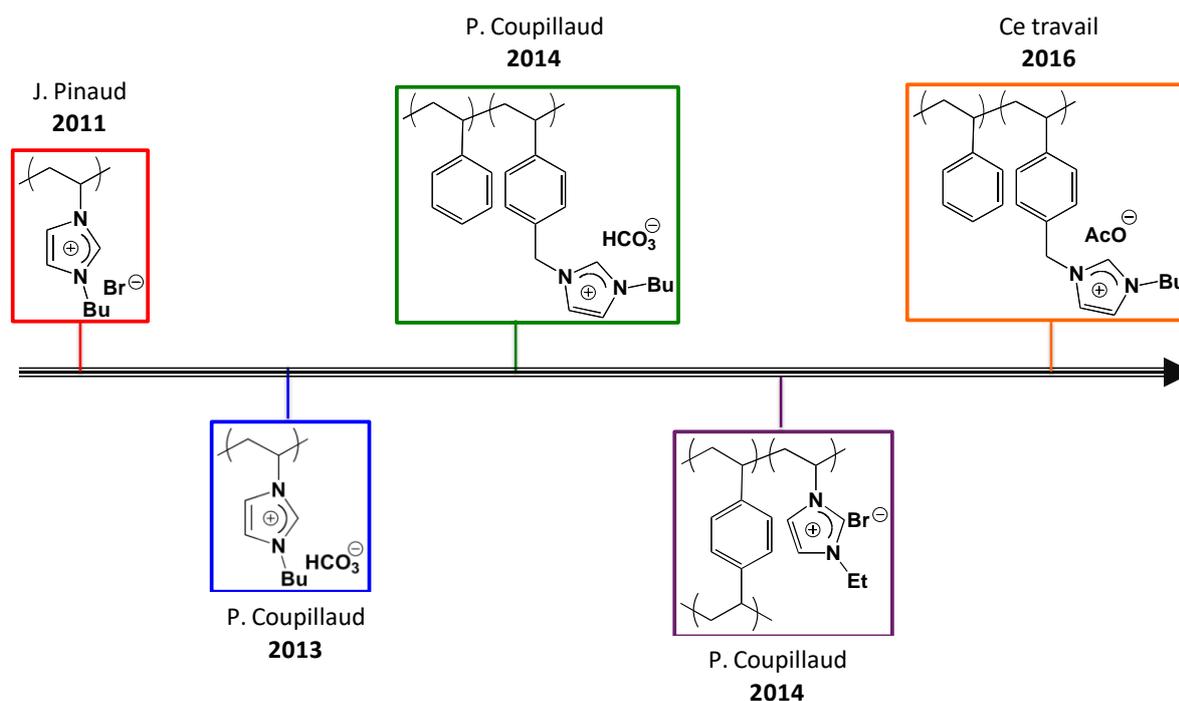


Figure 24 : Chronologie du développement des catalyseurs NHC supportés au sein de l'équipe catalyse et ingénierie au LCPO

Son utilisation en organocatalyse, à travers diverses réactions modèles de la chimie moléculaire, a conduit à d'excellents résultats en termes d'efficacité catalytique. La génération *in-situ* des unités NHCs peut être contrôlée par simple activation thermique déclenchant alors un processus de déprotonation/reprotonation intramoléculaire du carbone en C₂, de manière réversible grâce au caractère basique du contre-anion acétate. Cette nouvelle méthode est simple à mettre en œuvre et permet d'améliorer la durée de vie des catalyseurs organiques NHCs et de contrôler la réactivité par simple modulation de la température. L'activité catalytique peut être réellement activée ou désactivée thermiquement, sans ajout d'aucune substance chimique externe dans le mélange réactionnel, et des cycles "on"/"off" sont réalisables à la demande. Les applications en organocatalyse présentées dans ce chapitre incluent la condensation de la benzoïne, la transestérification ou encore la cyanosilylation, mais d'autres réactions pourraient être envisagées comme par exemple des réactions de

polymérisation (PMMA, lactones), ou pour d'autres réactions organocatalysées telles que la carbonatation des époxydes ou encore le couplage de Stetter.

Cette partie du travail a été publiée en 2016 dans le journal « Macromolecular Rapid Communication ». ⁴⁸

Bibliographie

- (1) Dimitrov-Raytchev, P.; Beghdadi, S.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (1), 34–38.
- (2) Mecerreyes, D. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (12), 1629–1648.
- (3) Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (7), 1009–1036.
- (4) Hirao, M.; Ito, K.; Ohno, H. *Electrochim. Acta* **2000**, *45* (8–9), 1291–1294.
- (5) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Serghei, A.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (18), 6078–6083.
- (6) Williams, S. R.; Salas-de la Cruz, D.; Winey, K. I.; Long, T. E. *Polymer.* **2010**, *51* (6), 1252–1257.
- (7) Carlisle, T. K.; Wiesenauer, E. F.; Nicodemus, G. D.; Gin, D. L.; Noble, R. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (3), 1023–1032.
- (8) Fellingner, T.-P.; Thomas, A.; Yuan, J.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (41), 5838–5855.
- (9) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (12), 5606–5655.
- (10) Ghazali-Esfahani, S.; Song, H.; Paunescu, E.; Bobbink, F. D.; Liu, H.; Fei, Z.; Laurencyzy, G.; Bagherzadeh, M.; Yan, N.; Dyson, P. J. *Green Chem.* **2013**, *15* (6), 1584–1589.
- (11) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (1), 39–92.
- (12) Fèvre, M.; Pinaud, J.; Gnanou, Y.; Vignolle, J.; Taton, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (5), 2142.
- (13) Schönherr, H.-J.; Wanzlick, H.-W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731* (1), 176–179.
- (14) Wang, L.; Chen, E. Y.-X. *ACS Catal.* **2015**, *5* (11), 6907–6917.
- (15) Naumann, S.; Buchmeiser, M. R. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (8), 2466–2479.

- (16) Coulembier, O.; Lohmeijer, B.; Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Mespouille, L.; Culkin, D. A.; Benight, S. J.; Dubois, P.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, *39* (17), 5617–5628.
- (17) Nyce, G. W.; Csihony, S.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Chem. – A Eur. J.* **2004**, *10* (16), 4073–4079.
- (18) Blum, A. P.; Ritter, T.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2007**, *26* (8), 2122–2124.
- (19) Fèvre, M.; Coupillaud, P.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Vignolle, J.; Taton, D. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (22), 10135–10144.
- (20) Delaude, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (13), 1681–1699.
- (21) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17* (5), 972–975.
- (22) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3561–3598.
- (23) Fèvre, M.; Pinaud, J.; Leteneur, A.; Gnanou, Y.; Vignolle, J.; Taton, D.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (15), 6776–6784.
- (24) Coupillaud, P.; Vignolle, J.; Mecerreyes, D.; Taton, D. *Polymer*. **2014**, *55* (16), 3404–3414.
- (25) Van Ausdall, B. R.; Glass, J. L.; Wiggins, K. M.; Aarif, A. M.; Louie, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (20), 7935–7942.
- (26) Bridges, N. J.; Hines, C. C.; Smiglak, M.; Rogers, R. D. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (18), 5207–5212.
- (27) Coupillaud, P.; Pinaud, J.; Guidolin, N.; Vignolle, J.; Fèvre, M.; Veaudecenne, E.; Mecerreyes, D.; Taton, D. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (21), 4530–4540.
- (28) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (5–6), 687–703.
- (29) Gurau, G.; Rodríguez, H.; Kelley, S. P.; Janiczek, P.; Kalb, R. S.; Rogers, R. D. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (50), 12024–12026.

- (30) Holloczki, O.; Gerhard, D.; Massone, K.; Szarvas, L.; Nemeth, B.; Veszpremi, T.; Nyulaszi, L. *New J. Chem.* **2010**, *34* (12), 3004–3009.
- (31) Kelemen, Z.; Péter-Szabó, B.; Székely, E.; Hollóczki, O.; Firaha, D. S.; Kirchner, B.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20* (40), 13002–13008.
- (32) Kelemen, Z.; Hollóczki, O.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9* (15), 5362–5364.
- (33) Kakuchi, R.; Yamaguchi, M.; Endo, T.; Shibata, Y.; Ninomiya, K.; Ikai, T.; Maeda, K.; Takahashi, K. *RSC Adv.* **2015**, *5* (88), 72071–72074.
- (34) Rodriguez, H.; Gurau, G.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (11), 3222–3224.
- (35) Hollóczki, O.; Nyulászi, L. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9* (8), 2634–2640.
- (36) Hollóczki, O.; Firaha, D. S.; Friedrich, J.; Brehm, M.; Cybik, R.; Wild, M.; Stark, A.; Kirchner, B. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (19), 5898–5907.
- (37) Liu, D.; Zhang, Y.; Chen, E. Y.-X. *Green Chem.* **2012**, *14* (10), 2738–2746.
- (38) Besnard, M.; Cabaco, M. I.; Chavez, F. V.; Pinaud, N.; Sebastiao, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Danten, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (9), 1245–1247.
- (39) Kuzmicz, D.; Coupillaud, P.; Men, Y.; Vignolle, J.; Vendraminetto, G.; Ambroggi, M.; Taton, D.; Yuan, J. *Polymer.* **2014**, *55* (16), 3423–3430.
- (40) Pinho, S. P.; Macedo, E. A. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50* (1), 29–32.
- (41) Hans, M.; Wouters, J.; Demonceau, A.; Delaude, L. *European J. Org. Chem.* **2011**, *2011* (35), 7083–7091.
- (42) Delaude, L.; Demonceau, A.; Wouters, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (13), 1882–1891.
- (43) Glorius, F. In *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*; 2006; Vol. 21, pp 1–20.
- (44) Pinaud, J.; Vignolle, J.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 1900–1908.

- (45) Ye, W.; Cai, G.; Zhuang, Z.; Jia, X.; Zhai, H. *Org. Lett.* **2005**, 7 (17), 3769–3771.
- (46) Grasa, G. A.; Kissling, R. M.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2002**, 4 (21), 3583–3586.
- (47) Song, J. J.; Gallou, F.; Reeves, J. T.; Tan, Z.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H. *J. Org. Chem.* **2006**, 71 (3), 1273–1276.
- (48) Lambert, R.; Coupillaud, P.; Wirotius, A.-L.; Vignolle, J.; Taton, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37 (14), 1143–1149.

Partie expérimentale

(Experimental part)

Materials

N-Ethylimidazole ($\geq 95\%$), 4-vinylbenzyl chloride (90%), were obtained from Aldrich and used as received. Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 99%) was received from Aldrich and was purified by recrystallization from methanol. Benzyl alcohol (Aldrich, 99%) and benzaldehyde (Aldrich, 99.5%) were distilled prior to use. Vinyl acetate (Aldrich, 99%) was dried over CaH_2 and distilled prior to use. Trimethylsilylcyanide (TMSCN, 98%, ABCR) was used as received. Potassium acetate (KOAc 99.7%, Aldrich) was dried at 50 °C for 12 h under vacuum prior to use. Tetrahydrofuran (THF) was distilled over Na/benzophenone. Ethyl acetate and acetonitrile (99.7%, Aldrich) were used without further purification. Methanol was distilled over metallic Na prior to use.

Instrumental analyses

^1H NMR, ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker AC-400 spectrometer in appropriate deuterated solvents. All ^{13}C measurements were performed at 298 K on a Bruker Avance III 400 spectrometer operating at 100.7 MHz and equipped with a 5 mm Bruker multinuclear direct cryoprobe. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a TA instruments Q50 under a nitrogen atmosphere, from room temperature (10 °C/min) to 600 °C. The weight loss was recorded as a function of temperature.

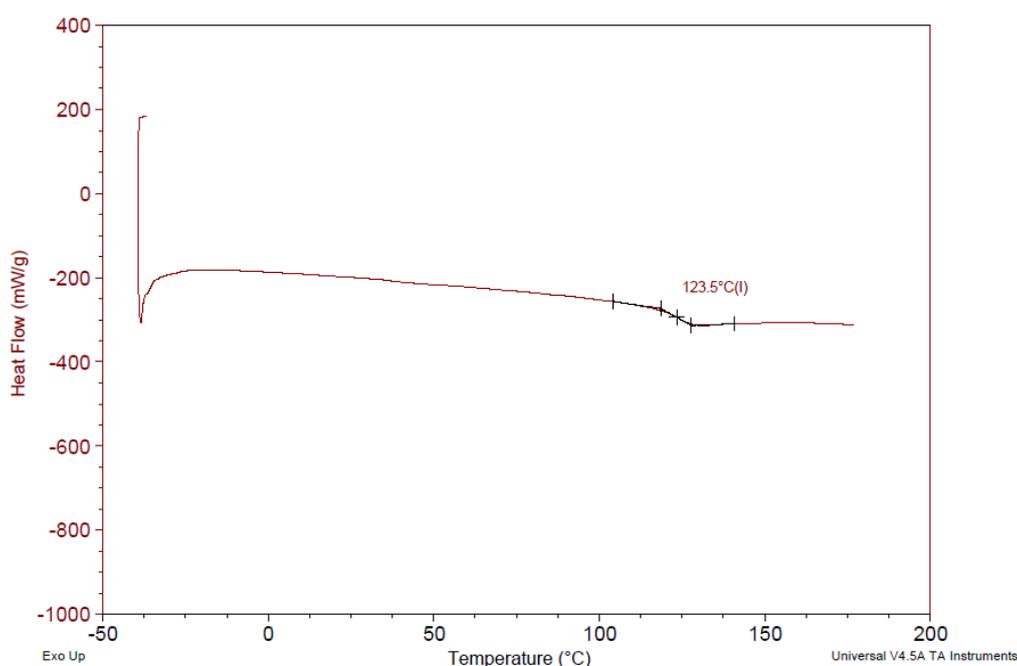
Synthesis of 4-vinylbenzylethylimidazolium chloride by quaternization. 1-Vinyl-4-chloromethylstyrene (2.90 mL, 20.8 mmol) and 2 mL (20.8 mmol) of *N*-ethylimidazole were dissolved in acetonitrile (20 mL) and heated to 80 °C for 18h, resulting in a yellow solution. The solvent was evaporated and the resulting oil was washed with diethyl ether. The product was dried for three hours under vacuum, yielding a yellow viscous oil (**Figure 5-6**).

Synthesis of 4-vinylbenzylethylimidazolium acetate by anion metathesis. 4-Vinylbenzylethylimidazolium chloride (4.24 g, 17 mmol) was dissolved in 5 mL of dry methanol. In a separate flask, 1.66 g of potassium acetate (17 mmol) were dissolved in 5 mL

of dry methanol. The two solutions were combined and stirred at 35 °C for 24h, leading to a white precipitate and a yellow solution. The solution was filtered and the volatiles were removed giving a yellow viscous oil (4.07 g, 13.5 mmol, yield = 80%), (**Figure 7-8**).

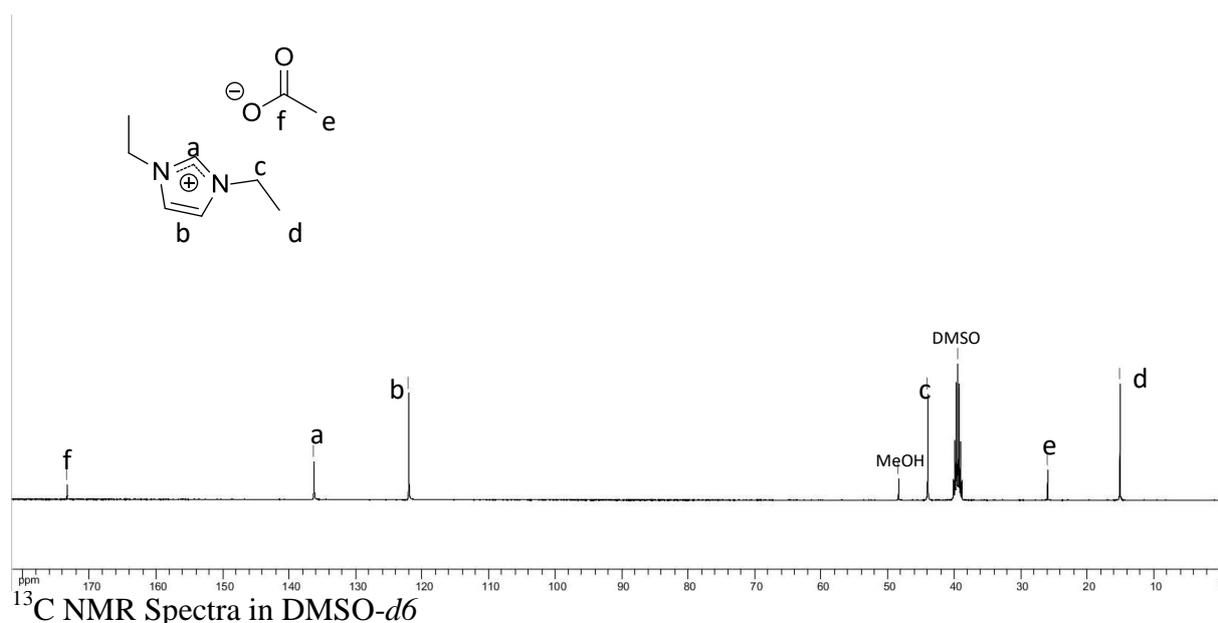
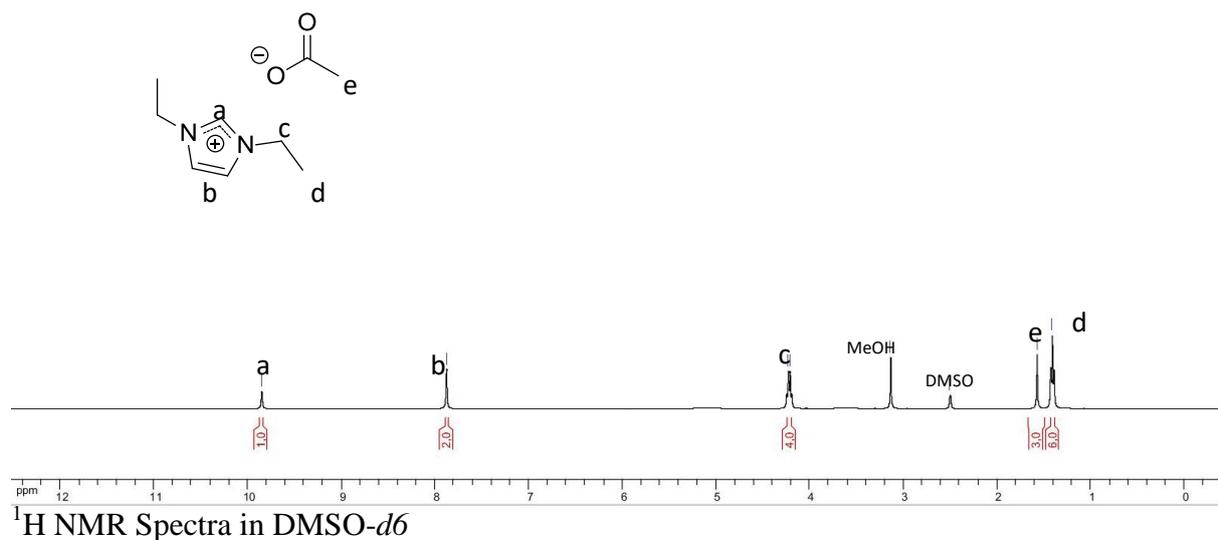
Synthesis of poly(4-vinylbenzylethylimidazolium acetate) by free radical copolymerization. 4.07 g of 4-vinylbenzylethylimidazolium acetate (13.5 mmol), 31 mg of AIBN (0.19 mmol) and 30 mL of dry methanol were added in a Schlenk tube. Five freeze-thaw pump cycles were performed and the solution was stirred at 80 °C. After 24h, AIBN (31 mg, 0.19 mol) was again added and the reaction mixture was stirred for additional 24h. The resulting compound was purified by two dialyses in methanol (1000 KDa dialysis membrane). 3.05 g of homopolymer was obtained (yield = 75%)

Synthesis of polystyrene-co-poly(4-vinylbenzylethylimidazolium acetate) by free radical copolymerization. 4.07 g of 4-vinylbenzylethylimidazolium acetate (13.5 mmol), 2.86 mL of styrene (25 mmol), 31 mg of AIBN (0.19 mmol) and 30 mL of dry methanol were added in a Schlenk tube. Five freeze-thaw pump cycles were performed and the solution was stirred at 80 °C. After 24h, AIBN (31 mg, 0.19 mol) was again added and the reaction mixture was stirred for additional 24h. The resulting compound was purified by two dialysis in methanol (1000 KDa dialysis membrane). The statistical copolymer was obtained with a molar ratio of 64/36 (styrene/IL units), 5 g, yield = 75%, (**Figure 10**).



DSC spectra of polystyrene -co-poly(4-vinylbenzylethylimidazolium acetate)

Synthesis of 1,3-diethylimidazolium acetate by anion metathesis. 1,3-diethylimidazolium bromide (1g, 4.90 mmol) was dissolved in 2 mL of dry methanol. In a separate flask, 474 mg of potassium acetate (4.90 mmol) were dissolved in 2 mL of dry methanol. The two solutions were combined and stirred at 35 °C for 12h, leading to a white precipitate and a yellow solution. The solution was filtered and the volatiles were removed giving a yellow viscous oil (860 mg, 4.67 mmol, yield = 95%)



Synthesis of PS-co-poly(4-vinylbenzyl-NHC-CS₂). In a Schlenk tube, 105 mg of dry PS-co-poly(4-vinylbenzylethylimidazolium acetate) (0.81 mmol) were dissolved in 3 mL of dry

methanol. 0.5 mL (8.1 mmol) of CS₂ was then added and the mixture was stirred at 60 °C for 24 hours. The solvent and the excess of carbon disulfide were evaporated, forming a yellow powder (**Figure 13**).

Benzoin condensation. In a typical experiment, **2** (225 mg, 0.5 mmol) was introduced in a Schlenk tube. The solid mixture was allowed to stir for 1 h under vacuum, and the flask was subjected to three freeze-thaw Ar/vacuum cycles. A 5 mL portion of THF and then 0.5 mL (5 mmol) of benzaldehyde were then added. The reaction mixture was stirred for 24 h at 80 °C. A suspension was obtained under these conditions, owing to the nonsolubility of precursor **2** in THF. The mixture was allowed to cool down to room temperature, and was filtered under vacuum. The filtrate was analyzed by ¹H NMR in CDCl₃. Benzoin conversion was determined by ¹H NMR in CDCl₃ by comparing the integral value of the aldehyde signal of benzaldehyde (*d*, 10 ppm) with that of the -CH- benzoin signal (*d*, 6 ppm). The recovered polymer was suspended in THF and reused for a next run of catalysis (**Figure 14**).

Synthesis of γ -butyrolactone from benzaldehyde. The procedure was the same to that used for benzoin condensation. At the completion of the reaction, 25 mmol of methyl acrylate were added under argon and the solution was stirred for 24h at 80 °C. After cooling down to room temperature, the reaction mixture was filtered under vacuum, and the filtrate was analyzed by ¹H NMR in CDCl₃. Benzoin conversion was determined by ¹H NMR in CDCl₃ by comparing the integral value of the -CH- benzoin signal (*d*, 6 ppm) with that of the -CH₂-CH₂- of the lactone (*m*, 2-2.5 ppm) (**Figure 20**).

Transesterification. In a typical experiment, precursor **2** (225 mg, 0.5 mmol) was introduced in a Schlenk tube. The solid compound was allowed to stir for 1 h under vacuum and the flask was then subjected to three freeze-thaw Ar/vacuum cycles. A 5 mL portion of THF, 0.5 mL (5 mmol) of benzyl alcohol, and 0.55 mL (6 mmol) of vinyl acetate were added. The suspension was stirred for 2 h at 80 °C. After cooling down to room temperature, the mixture was filtered under vacuum, and the filtrate was analyzed by ¹H NMR in CDCl₃. Conversion in benzyl acetate was calculated by ¹H NMR in CDCl₃ by comparing the integral value of the -CH₂- benzyl alcohol signal (*d* 4.5 ppm) to that of the -CH₂- benzyl acetate signal (*d*, 5 ppm). The recovered polymer was suspended in THF and reused for a next run of catalysis (**Figure 22**).

Cyanosilylation. In a typical experiment, a Schlenk tube was charged with **2** (112 mg, 0.25 mmol). The solid compound was stirred for 1 h under vacuum and the flask was subjected to

three freeze-thaw Ar/vacuum cycles. A 5 mL portion of THF followed by 0.5 mL (5 mmol) of benzaldehyde and 0.75 mL of TMSCN (6 mmol) were added. The rest of the procedure was identical to that described above for the transesterification reaction. Conversion in α -trimethylsilyloxy-phenylacetonitrile was determined by ^1H NMR in CDCl_3 by comparing the integral value of the aldehyde signal of benzaldehyde (δ , 10 ppm) to that of the $-\text{CH}-$ cyanide product (δ , 5.5 ppm) (**Figure 24**).

**Chapitre III: Nanoparticules composées de chaînes
uniques de poly(liquide ionique) : utilisation en catalyses
organique et organométallique**

Table des matières

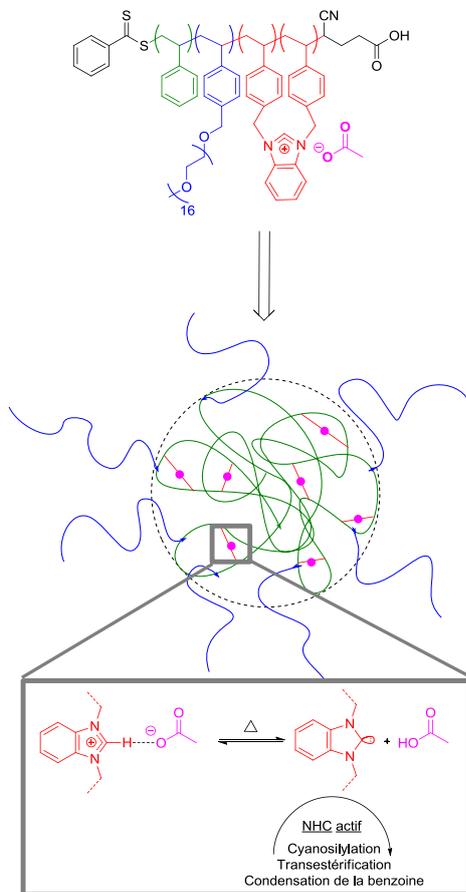
Résumé et illustration graphique.....	104
I. Introduction.....	106
II. SCNPs de type PIL par Réaction d'Auto-quaternisation : Synthèse, Caractérisation et Application en Catalyse Organique.....	114
1) Stratégie générale.....	114
2) Synthèse des SCNPs organiques par réaction d'auto-quaternisation	116
3) Caractérisations structurale des SCNPs	122
4) Catalyse de la réaction de condensation de la benzoïne	128
5) Conclusions.....	131
III. SCNPs à base de Palladium à Ligands Carbéniques, SCNPs-Pd : Synthèse, Caractérisation et Application en Catalyse Organométallique.....	132
1) Introduction et stratégie générale.....	132
2) Synthèse des SCNP-Pd par complexation de poly(NHC) sur du Pd ^{II}	136
3) Caractérisation des SCNPs-Pd.....	142
4) Catalyse organométallique de réaction de couplage C-C	144
IV. Conclusions et Perspectives	148
Bibliographie.....	151
Partie expérimentale.....	156

Résumé et illustration graphique

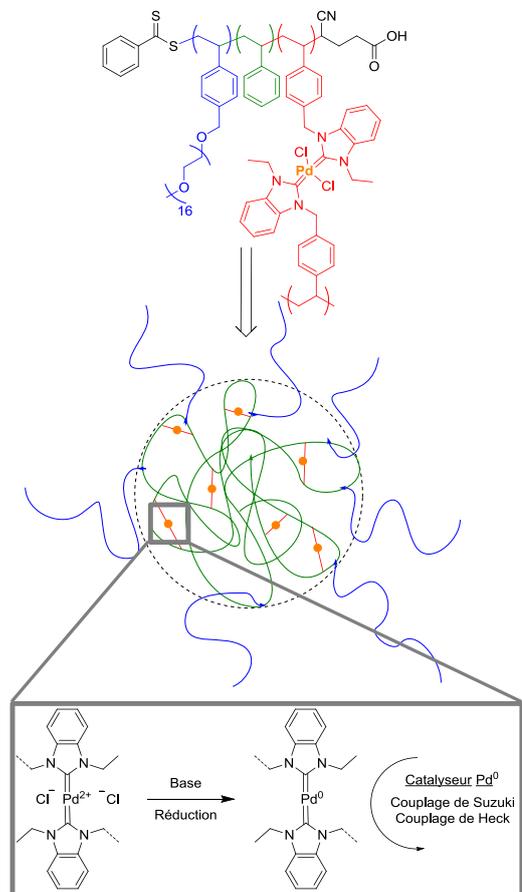
Les structures nanoparticulaires résultant du repliement d'une chaîne polymère unique sur elle-même (= single chain nanoparticules, SCNPs, en anglais) ont connu un véritable engouement ces dernières années. Des méthodes de synthèse originales ont été développées pour induire le repliement des chaînes. Un des domaines d'intérêt des architectures SCNPs est celui de la catalyse, en raison de l'effet de confinement et du positionnement « sur-mesure » des sites actifs au sein de la nanoparticule, dans le but d'améliorer les performances catalytiques, par analogie avec les enzymes. Dans ce chapitre, sont décrites des méthodologies de synthèse de deux catégories de SCNPs inédites, à base de chaînes de poly(liquide ionique) (PIL) constituées d'unités de type imidazolium. Des précurseurs linéaires de structure contrôlée, sous la forme de copolymères statistiques, ont d'abord été préparés par polymérisation radicalaire contrôlée procédant par addition fragmentation réversible par transfert de chaîne (procédé RAFT). Dans un premier cas, le repliement des chaînes a pu être induit par une réaction d'auto-quaternisation intramoléculaire, dans des conditions douces, générant des unités imidazolium confinées au sein des SCNPs. Dans un deuxième cas, des SCNPs renfermant des entités organométalliques ont été synthétisées par addition d'un sel de palladium à des copolymères statistiques linéaires à base de PIL-benzimidazolium pré-synthétisés, provoquant leur réticulation intramoléculaire. La formation effective des SCNPs a été mise en évidence à l'aide de différentes techniques d'analyse, incluant la chromatographie d'exclusion stérique, la microscopie à transmission électronique, la résonance magnétique nucléaire et la diffusion dynamique de la lumière. Les deux nouvelles familles ont ensuite été évaluées dans des réactions de catalyse organique et organométallique, respectivement, en exploitant la possibilité de former des groupements de type carbène *N*-hétérocyclique à partir des unités imidazolium.

Illustration graphique :

a) **SCNPs organiques**



b) **SCNPs organométalliques**



I. Introduction

Les nanotechnologies offrent la promesse et le défi de faire avancer la science dans de nombreux domaines clés, incluant notamment la médecine, l'environnement et l'énergie.¹⁻³ Malgré des avancées spectaculaires, il demeure très compliqué -voire encore impossible-, de développer des architectures aussi précises en termes de taille, de forme et de fonction que celles existant dans les systèmes biologiques. La fonctionnalité des macromolécules naturelles est le résultat combiné de leur structure en trois dimensions et de l'emplacement spécifique de chaque groupe fonctionnel à la surface et à l'intérieur de l'édifice.

De nombreuses méthodologies en chimie macromoléculaire ont été développées pour tenter d'imiter la nature, à travers l'élaboration d'architectures « sur-mesure », comme par exemple la synthèse par polymérisation de séquences contrôlées,^{4,5} de polymères en forme d'étoiles (star polymers)⁶ ou de dendrimères.⁷ Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients et bien qu'un très haut degré de contrôle puisse parfois être atteint, aucune n'est véritablement capable d'aboutir à une structure véritablement exempte de défauts microstructuraux.¹

Dans ce contexte, les nanoparticules (<50 nm) formées à partir d'une chaîne polymère individuelle unique repliée sur elle-même connaissent un essor important ces dernières années (Schéma 1).⁸

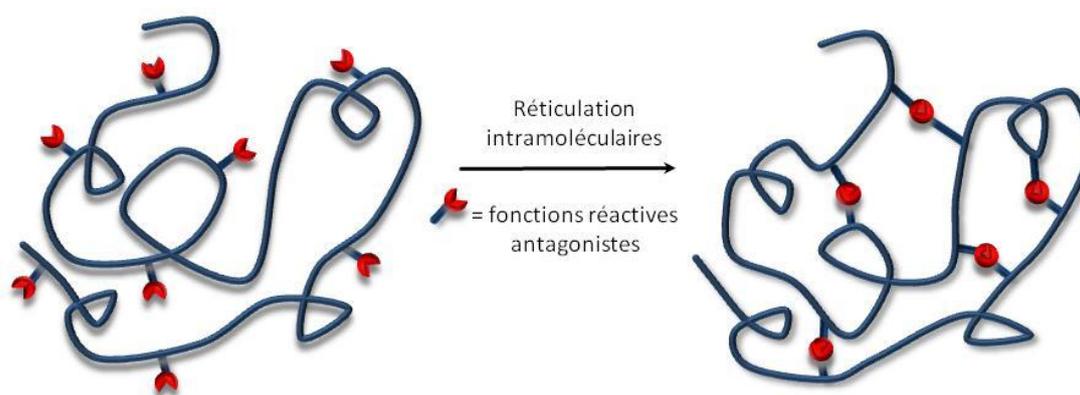


Schéma 1 : Représentation schématique du concept de formation de SCNPs (d'après les références 1, 3 et 9).

Les premiers exemples ont été décrits par Kuhn et Balmer en 1962.¹⁰ Ces nanostructures sont désignées en anglais par "single chain nanoparticules" avec l'acronyme SCNPs, sous l'impulsion des travaux précurseurs de Mecerreyes, Hedrick, Hawker *et al.*¹¹

Ce domaine de recherche a fait l'objet de plusieurs articles de revue récents, auxquels le lecteur pourra se référer.^{1-3,8,9,12} Il ne s'agit pas ici, en effet, de détailler tous les systèmes décrits dans la littérature, mais simplement de discuter quelques aspects des stratégies de synthèse des SCNPs et de bien positionner nos propres travaux par rapport à cet état de l'art.

Conceptuellement assez simples, de tels composés peuvent s'avérer relativement difficiles à mettre en œuvre expérimentalement. Ceci s'explique, d'une part, par la nécessité d'opérer dans des conditions de dilution très élevées pour favoriser le repliement exclusif de la chaîne et éviter les réactions inter-chaînes, et, d'autre part, par la difficulté à bien caractériser les SCNPs. Avec le développement des techniques d'analyse, des progrès considérables ont cependant été réalisés concernant ce dernier point. S'agissant des méthodes de synthèse, de nombreuses voies d'accès aux SCNPs ont été proposées dans la littérature. C'est d'ailleurs principalement cet aspect du sujet, à savoir les développements méthodologiques pour la synthèse de SCNPs, qui a été le plus considéré.^{8,9,12} Ceux-ci peuvent être classés en trois catégories :

- i) La réticulation chimique intramoléculaire de manière covalente, c'est à dire pour laquelle les liaisons chimiques entre segments de la chaîne sont formées irréversiblement (par exemple par alkylation de Friedel-Craft, par cycloaddition photoinduite, par chimie click (azoture/alcyne, thiol-ène) par polymérisation d'époxydes, etc. (**Figure 1a**),¹³⁻¹⁵
- ii) La réticulation covalente dynamique à l'issue de laquelle les liens covalents entre segments sont réversibles en ce sens qu'ils peuvent être rompus dans certaines conditions physico-chimiques (par exemple par un changement de pH, de température ou sous l'action d'un catalyseur). Comme exemples de liens covalents réversibles, on peut citer les liaisons disulfures, acylhydrazone, les liaisons métal- ligand, etc. (**Figure 1b**),¹⁶⁻¹⁸
- iii) La réticulation supramoléculaire générant des liens non covalents par interactions réversibles dont les interactions principales sont les liaisons hydrogène, avec notamment l'utilisation de motifs ureido-pyrimidinone

(UPy),¹⁹⁻²¹ ou encore de dérivés de thymine/diaminopyridine^{22,23} comme illustré **Figure 1c**.

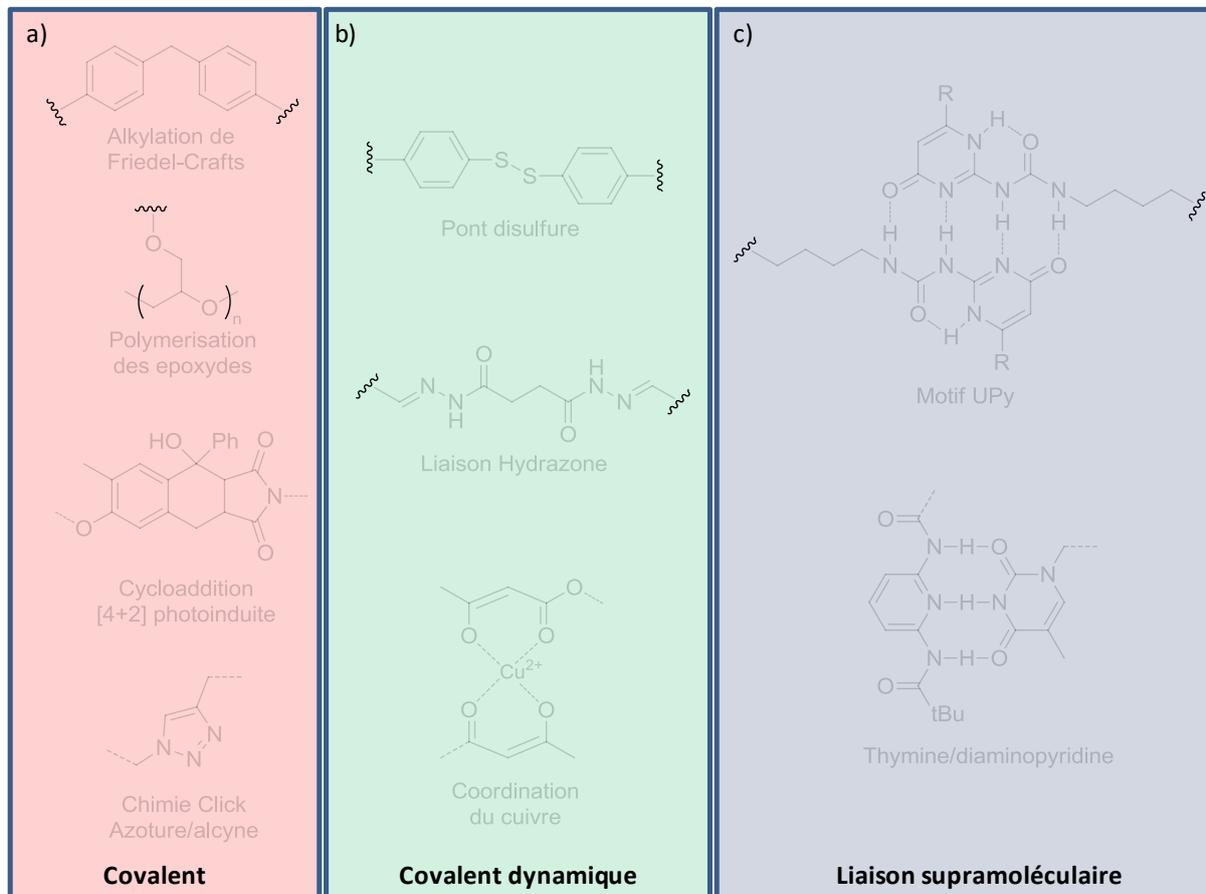
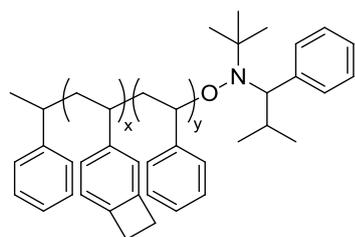


Figure 1 : (a) Exemples de liens chimiques covalents, (b) covalents dynamiques et (c) supramoléculaires utilisés pour la formation de SCNPs.¹¹⁻²¹

Pour ce qui concerne la caractérisation des architectures SCNPs, il est indispensable de combiner plusieurs techniques pour accéder aux paramètres structuraux tels que la composition, la taille, la forme, ou la compacité de ces nanoparticules. Une méthode d'analyse de choix des SCNPs est la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Cette technique permet de rendre compte de la diminution du volume hydrodynamique après repliement de la chaîne, par rapport au (co)polymère linéaire précurseur.⁹ A titre d'exemple, les travaux de Hawker *et al.* montrent l'augmentation du temps de rétention en SEC entre un copolymère statistique linéaire poly(benzocyclobutène)-*co*-polystyrène et les SCNPs correspondantes formées après chauffage à 200°C, pour former les cycles à 8 chaînons dus à la combinaison de deux cycles cyclobutane (**Figure 2**). Le temps de rétention passe ainsi de 24 minutes à 27 minutes dans le THF traduisant ainsi le phénomène de contraction des chaînes inhérent à la formation des SCNPs.²⁴

Polymère précurseur:



Principe de réticulation:

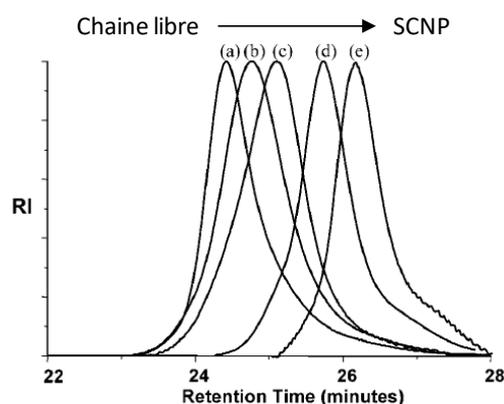
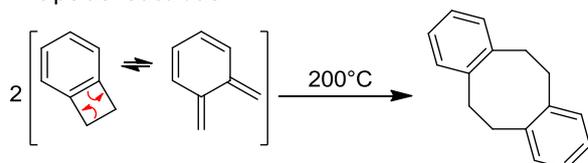


Figure 2 : SCNPs développées par Hawker *et al.* ainsi que leurs traces SEC correspondantes en fonction du taux de réticulation (a<b<c<d<e). Figure adaptés de la référence 24.

Les travaux de l'équipe de Lutz décrivent également la formation de SCNPs en utilisant la variation de temps d'éluion de leur composé par SEC. Les composés formés par « synthèse de précision » sont réticulés intramoléculairement par couplage ester/éthylène diamine ou bien par couplage d'Eglinton entre deux alcynes catalysé au cuivre d'une part (**Figure 3a**),²⁵ et par formation de pont disulfure (**Figure 3b**)²⁶ d'autre part. L'augmentation du volume d'éluion en SEC THF traduit la contraction de la chaîne polymère lors de la formation des SCNPs.

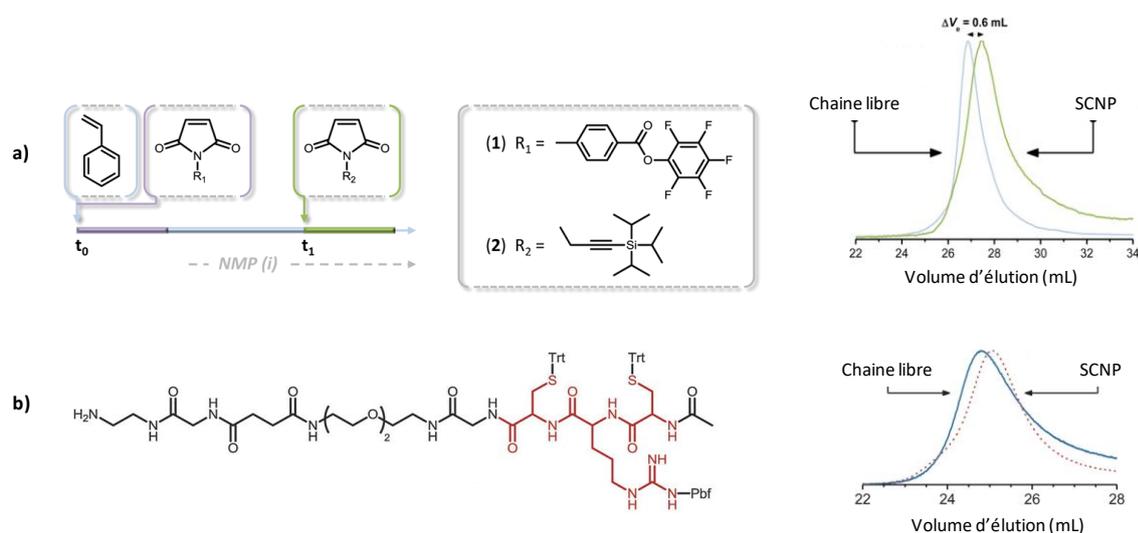


Figure 3 : SCNPs obtenues par Lutz *et al.* et traces SEC correspondantes.^{25,26}

Pour déterminer directement la taille du nano-objet, on utilise aussi couramment la diffusion dynamique de la lumière (diffusion à 90° ou multi-angle) qui permet d'obtenir rapidement la valeur du rayon hydrodynamique de la SCNPN.^{17,27} Les techniques d'observation telles que la microscopie à force atomique (AFM)²⁰ ou la microscopie électronique à transmission (TEM)²⁸ sont également mises en œuvre pour accéder à la taille et à la forme des nanoparticules.

L'analyse par RMN DOSY (de l'anglais Diffusion Ordered SpectroscopY) commence à apparaître dans les articles. Cette technique permet de déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce dans un solvant.²⁹ Ce coefficient étant directement relié par la loi de Stokes-Einstein à la taille de l'objet, il peut être utilisé pour déterminer la dimension des SCNPNs.

Enfin, les SCNPNs peuvent être étudiées par diffusion de neutrons (SANS) afin de déterminer avec précision leur forme en solution. Très récemment, Pomposo, Colmenero *et al.* ont ainsi étudié la structure de SCNPNs à base de poly(méthacrylate de méthyl)-co-poly((2-acetoacetoxy)ethyl méthacrylate)). Les auteurs ont montré que les SCNPNs s'apparentent en réalité en solution à des protéines désordonnées, c'est-à-dire avec une conformation irrégulière, plutôt que de présenter des conformations globulaires comme on peut *a priori* l'imaginer. Ils ont aussi discuté l'effet de la technique de réticulation permettant le repliement de la chaîne sur elle-même qui influe considérablement sur la structure tridimensionnelle de l'objet final.³⁰

Les informations obtenues en fonction de la technique d'analyse des SCNPNs sont résumées dans le **Tableau 1**. Il est important de noter que l'utilisation croisée de plusieurs techniques est indispensable à la bonne compréhension et à l'identification d'une structure de type SCNPN.

Tableau 1 : Techniques d'analyse des SCNPs et caractéristiques structurales

Technique d'analyse	Caractéristiques structurales
RMN DOSY	Coefficient de diffusion dans le solvant donné
	Taille de l'objet
Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	Taille de l'objet
	Dispersité de taille des objets
Microscopie (AFM, TEM)	Taille réelle des objets
	Dispersité de taille
	Présence ou non d'agrégats
Diffusion de neutron (SANS)	Forme des objets

Dans leur revue récente, Berda *et al.*¹ considèrent qu'un certain nombre de défis sont encore à relever, tant concernant la conception que l'utilisation et la valorisation des SCNPs. De nouvelles stratégies de synthèses, dans des conditions plus polyvalentes, plus directes et plus respectueuses de l'environnement peuvent par exemple être mises au point. Par ailleurs, le contrôle de la structure interne, ainsi que la dynamique avec laquelle la chaîne se replie sur elle-même peuvent être encore optimisées. Dans la perspective de valoriser les SCNPs dans des applications ciblées, des outils de modélisation doivent aussi être développés. Enfin, la fonctionnalisation à la périphérie et au cœur des SCNPs par des groupements d'intérêt n'a été que peu considérée jusqu'à présent.

L'utilisation des SCNPs pour des applications en catalyse a été proposée pour mimer le *modus operandi* des enzymes et permettre un contrôle stéréochimique induit grâce à la structure tridimensionnelle renfermant les sites catalytiques.

Meijer *et al.* ont, par exemple, récemment développé des SCNPs catalytiques supportant du ruthénium, pour des réactions d'hydrogénation de cétones aromatiques en milieux aqueux (**Figure 4**).³¹

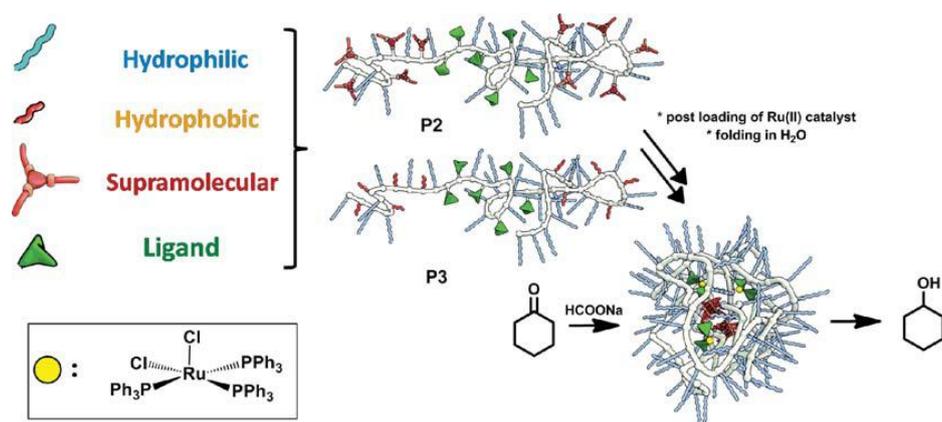


Figure 4 : Système catalytique à base de SCNPs développé par Meijer *et al.* pour l'hydrogénation de cétones aromatiques dans l'eau (figure adaptée de la référence 31).

Dans ce contexte, et fort de l'expérience de notre équipe dans la manipulation des poly(liquides ioniques) (PILs) à base d'unités imidazolium, nous décrivons dans ce chapitre deux nouvelles familles de SCNPs de type PIL, issues du repliement de chaînes précurseurs linéaires, pour une utilisation en catalyse.

La première famille est caractérisée par la présence d'unités imidazolium générées de manière intramoléculaire, *via* une réaction simple d'auto-quaternisation intramoléculaire entre des groupements imidazole et des unités chlorométhylstyrène, induisant le repliement des chaînes précurseurs. A notre connaissance, cette façon de réticuler chimiquement, de manière covalente et intramoléculaire, des chaînes linéaires, n'a jamais été envisagée. Les SCNPs ainsi obtenues ont alors été testées comme précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) supportés et confinés pour des réactions de catalyse organique en milieu solvant. Le principe développé dans le chapitre II, selon lequel un groupement imidazolium à contre-anion acétate permet de générer une fonction NHC,³² sera réutilisé et montrera à nouveau son efficacité pour la catalyse organique (**Figure 5a**).

Une ambition ultime de l'élaboration de telles structures est de pouvoir confiner des substrats organiques en milieu aqueux, afin de rendre possible une catalyse par les NHCs. Dans cette optique, la présence d'unités styrènes réparties statistiquement joue un double rôle : améliorer l'accessibilité des substrats au site actif et augmenter l'hydrophobicité autour des sites NHCs. A l'opposé, l'incorporation de chaînes de PEO pendantes, relativement courtes, a pour but de stabiliser les nanostructures particulières en formant une sorte de "micelle unimoléculaire".

La deuxième famille de SCNPs est constituée d'unités organométalliques et tire profit de la capacité des groupements imidazolium à servir de précurseurs de ligands NHCs vis à vis de métaux de transition,³³ notamment du palladium qui nécessite la coordination de deux ligands carbéniques. Ainsi, l'ajout d'un sel de Pd(II) à des chaînes copolymères linéaires contenant des unités imidazolium, a permis le repliement des chaînes sur elles-mêmes en formant des SCNPs organométalliques inédites.^{34,35} Ces dernières ont alors été utilisées pour la catalyse en milieu aqueux de réactions modèles, en l'occurrence le couplage de Suzuki et le couplage de Heck (**Figure 5b**).^{36,33,37}

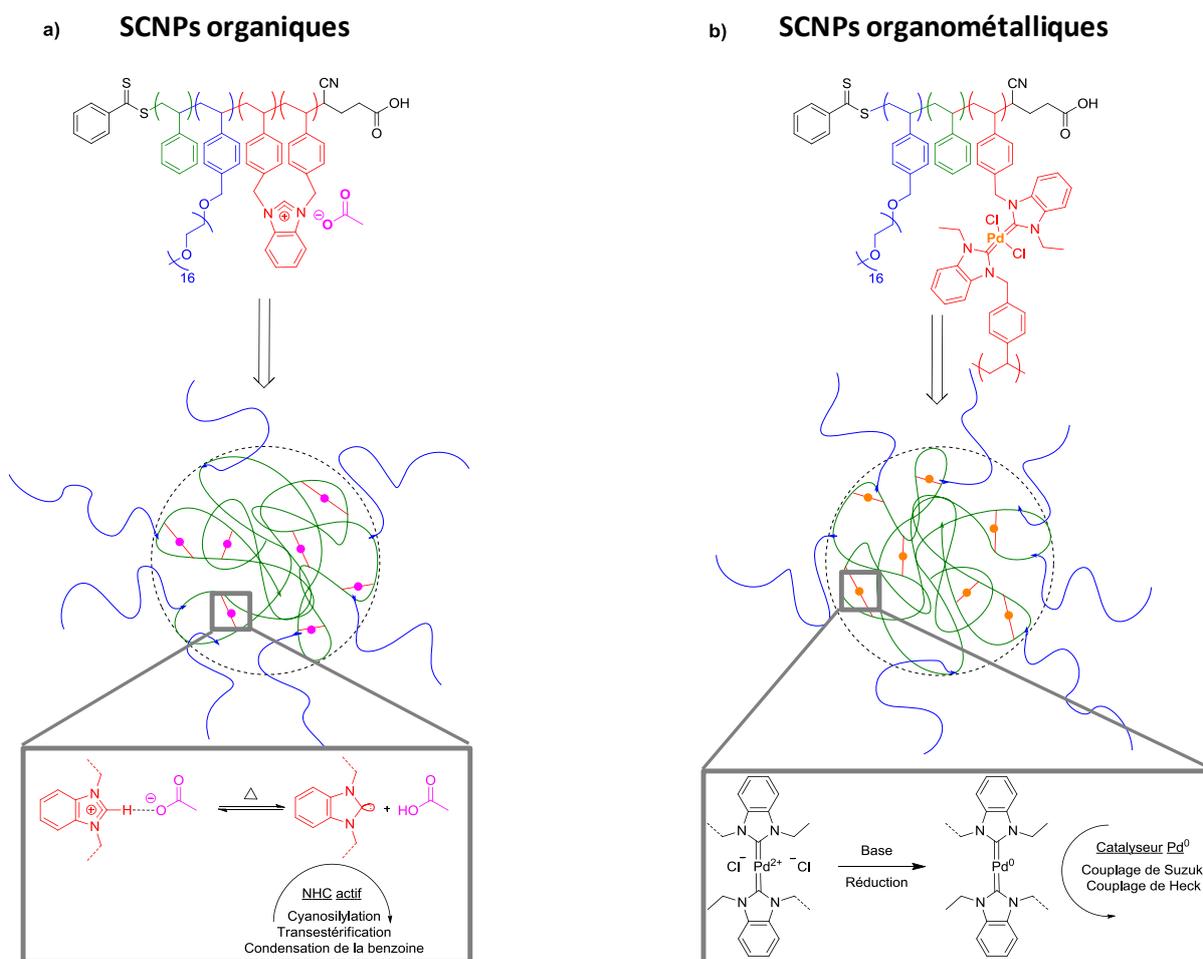


Figure 5 : SCNPs employées comme pré-catalyseurs organiques (**a**) et organométalliques (**b**) au cours de cette étude.

II. SCNPs de type PIL par Réaction d'Auto-quaternisation : Synthèse, Caractérisation et Application en Catalyse Organique

1) Stratégie générale

Comme discuté dans le chapitre précédent, des travaux antérieurs menés dans notre équipe ont montré que des copolymères statistiques de type styrénique et à base d'unités *N*-vinylimidazolium sont de meilleurs candidats comme précurseurs de NHCs, par rapport à des homologues homopolymères, non seulement en terme d'efficacité catalytique, mais aussi au niveau de leur recyclage.^{38,39} Ceci a été attribué à la présence d'un groupement espaceur (le noyau aromatique) entre la chaîne polymère et la partie imidazolium, permettant un accès plus facile du substrat au site actif. D'autre part, nous avons montré dans le chapitre précédent que des entités imidazolium à contre-anion acétate permettent de générer efficacement des groupements NHCs *in-situ*.³²

Forts de ces enseignements, nous avons envisagé la conception de SCNPs dispersables dans l'eau, avec un intérieur hydrophobe stabilisé par des chaînes périphériques hydrophiles. La **Figure 6** montre la stratégie de rétro-synthèse de ces SCNPs que nous avons adoptée.

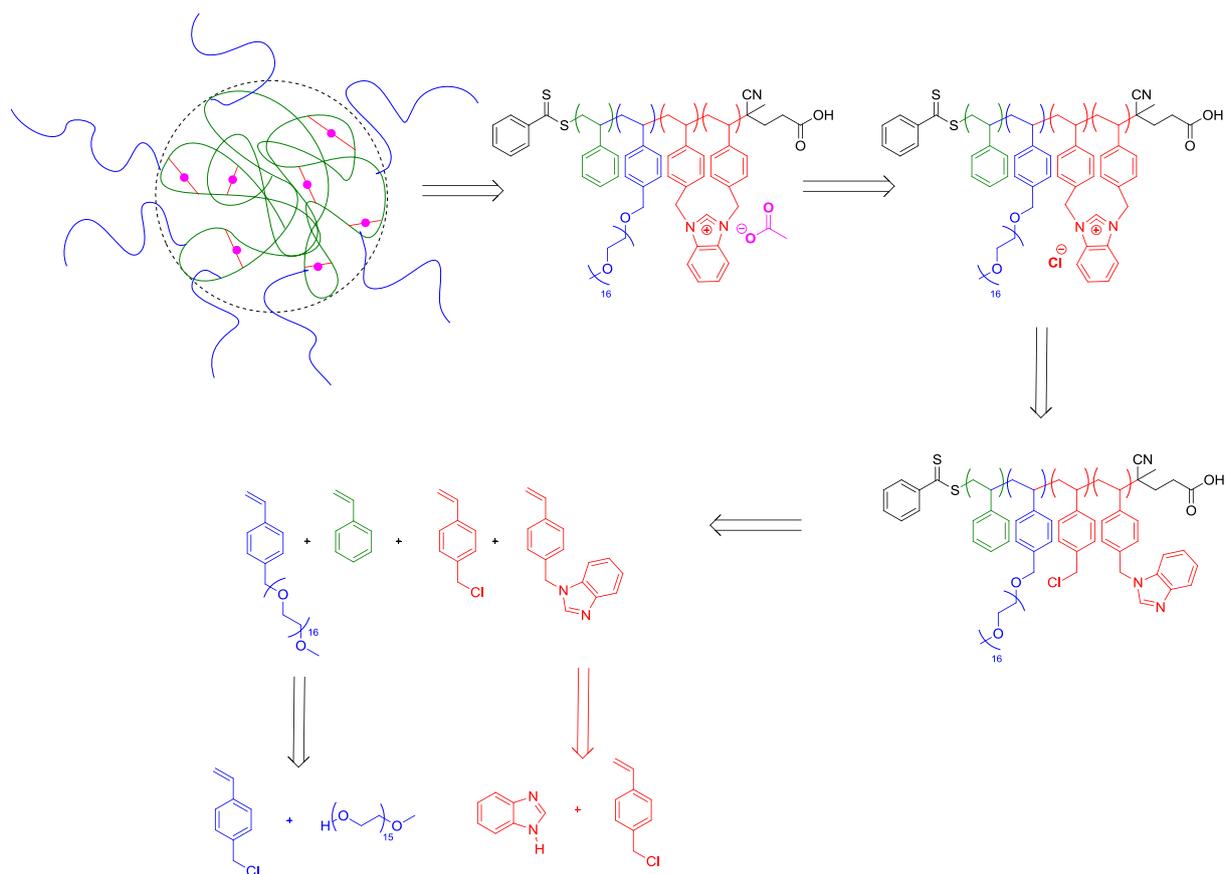


Figure 6 : Schéma de rétrosynthèse des SCNPs pour la catalyse NHC

Les précurseurs linéaires sont donc composés de quatre types d'unités styréniques réparties statistiquement le long des chaînes copolymères, avec des unités hydrophobes styrènes, benzimidazoles et chlorométhylstyrènes, et des greffons hydrophiles de type de poly(oxyde d'éthylène) (PEO). Comme discuté plus loin, ces copolymères statistiques ont été synthétisés par copolymérisation radicalaire contrôlée procédant par addition fragmentation réversible par transfert de chaîne (procédé RAFT).

Il est important de noter que les groupements benzimidazole doivent être protégés -par simple protonation en milieu acide- afin d'éviter toute réaction de quaternisation/alkylation prématurée avec les groupements chlorométhylstyrène. Un traitement simple en milieu basique permet alors de restituer les fonctions benzimidazoles.

Pour replier ces chaînes précurseurs sur elles-mêmes, il s'agit donc de quaterniser les unités benzimidazole de manière intramoléculaire, ce qui à notre connaissance, n'a jamais été exploité pour induire la formation de SCNPs (**Schéma 2**). Cette réaction d'auto-quaternisation a pour effet de générer des unités liquides ioniques de type chlorure de benzimidazolium.

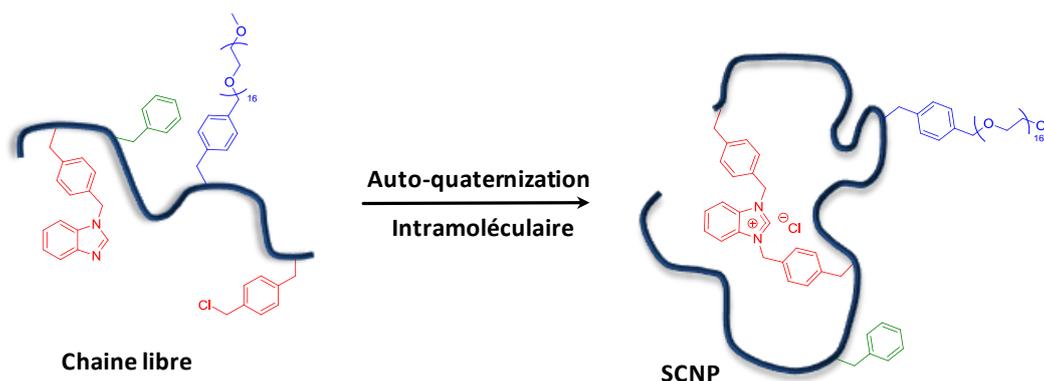


Schéma 2 : Réaction d'auto-quaternisation à partir de copolymères statistiques portant des fonctions antagonistes de type benzimidazole et chlorure.

En d'autres termes, une telle méthode conduit à la synthèse de SCNPs à base de PIL ; elle présente comme avantage le fait qu'elle peut être déclenchée au moment souhaité par simple chauffage et qu'elle soit économe en atome, ce qui rend cette synthèse plus attractive.

2) Synthèse des SCNPs organiques par réaction d'auto-quaternisation

La première étape consiste à alkyler le benzimidazole commercial par le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène (ou chlorométhylstyrène = **1**). Cette réaction est effectuée en milieu basique dans le DMF, à température ambiante pendant 6h, pour conduire au chlorure de 4-vinylbenzylbenzimidazole **2** avec un excellent rendement (environ 90%). S'ensuit une étape de protection par protonation du groupement benzimidazole, formant le benzimidazolium **3** de façon à prévenir toute éventuelle attaque par les groupements 4-chlorométhylbenzène pendant l'étape de polymérisation. Cette étape est donc indispensable, comme nous avons pu le vérifier : en copolymérisant directement un mélange des monomères **1** et **2**, on ne peut pas éviter les réactions de quaternisation qui engendrent des phénomènes de réticulations inter-chaîne, rendant impossible la formation de SCNPs bien définies (**Schéma 3**).

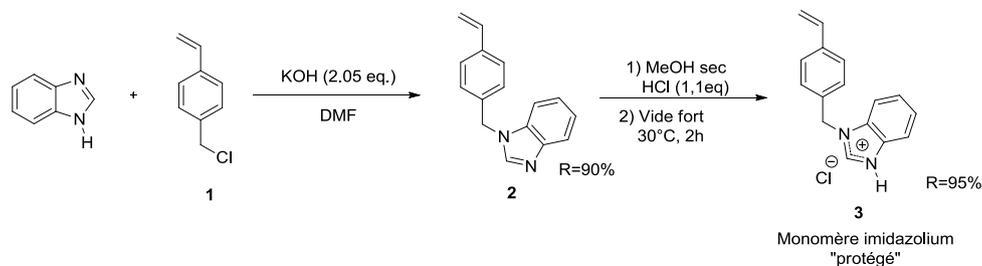


Schéma 3 : Synthèse du monomère chlorure de 4-vinylbenzylbenzimidazolium **3**.

Les monomère **2** et **3** avant et après protonation, respectivement, ont été caractérisés par RMN ^1H (**Figure 7** et **8**, respectivement).

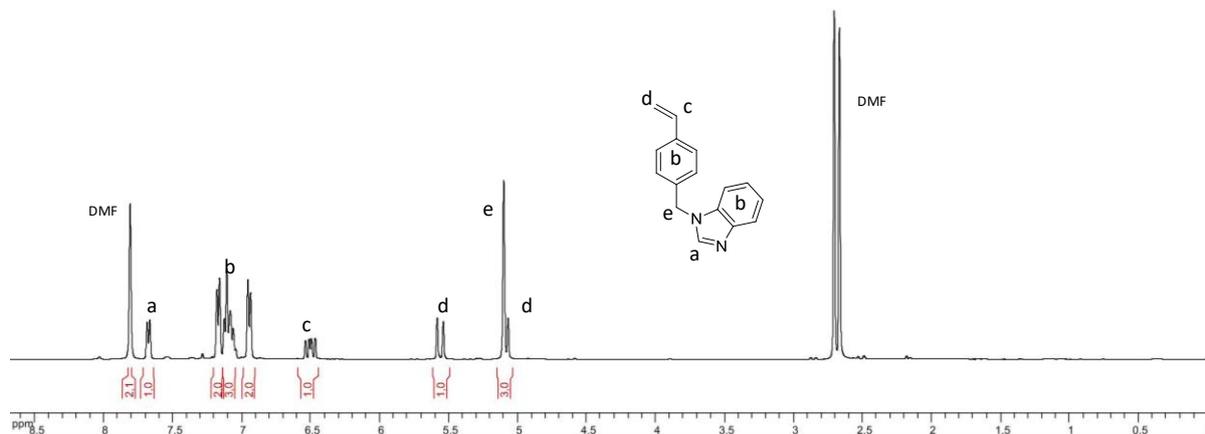


Figure 7 : Spectre de RMN ^1H du monomère 4-vinylbenzylbenzimidazole non protégé **2** dans le $\text{DMSO-}d_6$

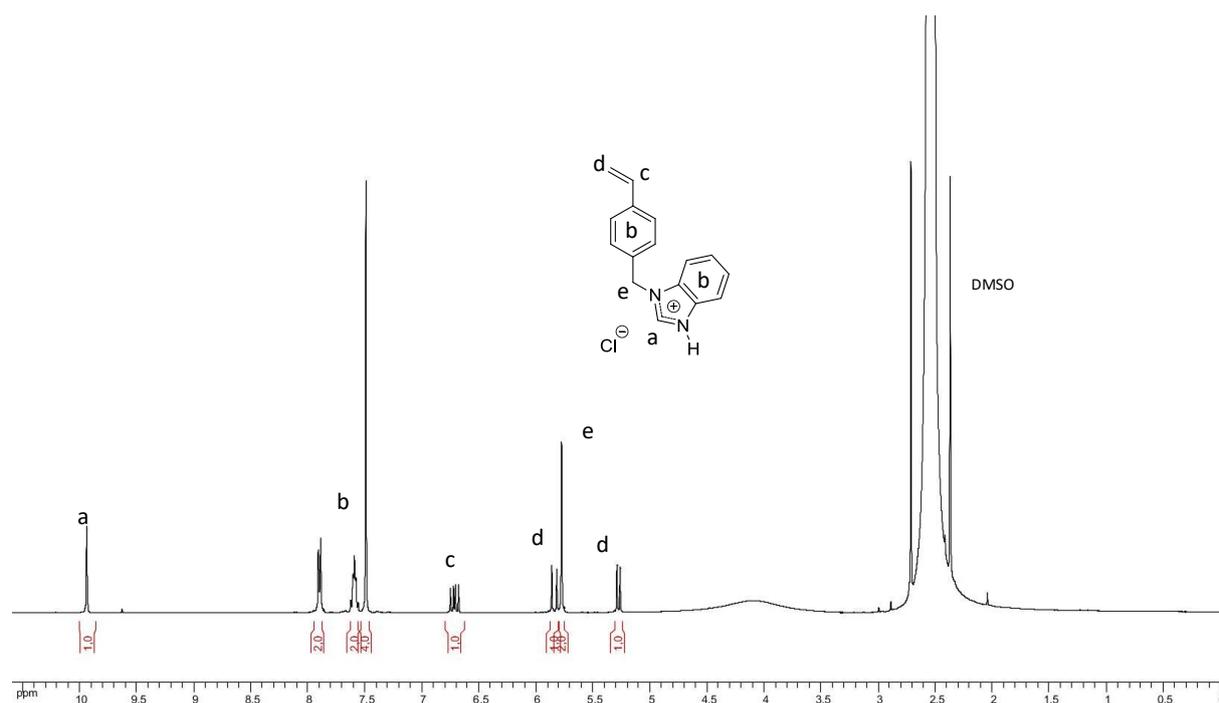


Figure 8 : Spectre de RMN ^1H du monomère chlorure de 4-vinylbenzylbenzimidazolium protégé **3** dans le $\text{DMSO-}d_6$

Sur ces deux spectres, tous les pics peuvent être aisément attribués, avec notamment les pics *b* correspondants aux protons aromatiques entre 7 et 8 ppm (8H), les protons *c* et *d* correspondant à la double liaison à 6,8 ppm (*dd*, 1H) et entre 5-5,7 ppm (*d*, 2x1H)

respectivement. Le proton *a* montre le déplacement chimique le plus important, passant de 7,8 ppm dans le composé non chargé, à 10 ppm après protonation. Il est important de noter que le proton présent sur l'azote dans le cas du monomère chargé n'est pas représenté sur le spectre ci-dessous ; celui-ci apparaît en effet sous la forme d'un pic très large, difficile à séparer de la ligne de base, entre 12 et 14 ppm.

En parallèle, le monomère styrénique portant la courte chaîne de PEO (= monomère **4**) a été synthétisé par une réaction de Williamson entre le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène et le poly(éthylène glycol monométhylether) commercial, de masse molaire moyenne égale à 800 g.mol⁻¹. Cette réaction montrée dans le **Schéma 4** a été réalisée dans le THF sec en présence de base (NaH) pour conduire au monomère **4**, avec un rendement de 75% après précipitations successives dans l'éther diéthylique.⁴⁰

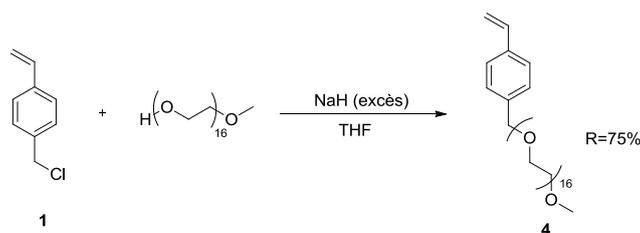


Schéma 4 : Synthèse du monomère du monomère 4-vinylbenzyl-PEO₁₆ **4**

Ce composé a lui aussi été caractérisé par RMN du proton (**Figure 9**) en intégrant notamment les protons correspondant aux groupements -CH₂- de la chaîne PEO (16 unités x 4H = 64H), ou au -CH₃ terminal, comparativement avec les protons de la double liaison (2H et 1H). La concordance de ces 4 valeurs, ainsi que la présence des différents pics caractéristiques parmi lesquels les protons aromatiques (*d*, 4H), ceux de la double liaison *b* et *c* à 6,6 ppm (*dd*, 1H) et entre 5-5,7 ppm (*d*, 2x1H), respectivement, et ceux de la chaîne PEO à 3,6 ppm (*d*, 64H) attestent de la fonctionnalisation quantitative et de la bonne pureté de ce monomère hydrophile. Rappelons à nouveau que l'incorporation de ce monomère hydrophile a été motivée par la perspective de développer des SCNPs stabilisées en milieu aqueux, qui permettrait de protéger le site NHC à l'intérieur hydrophobe.

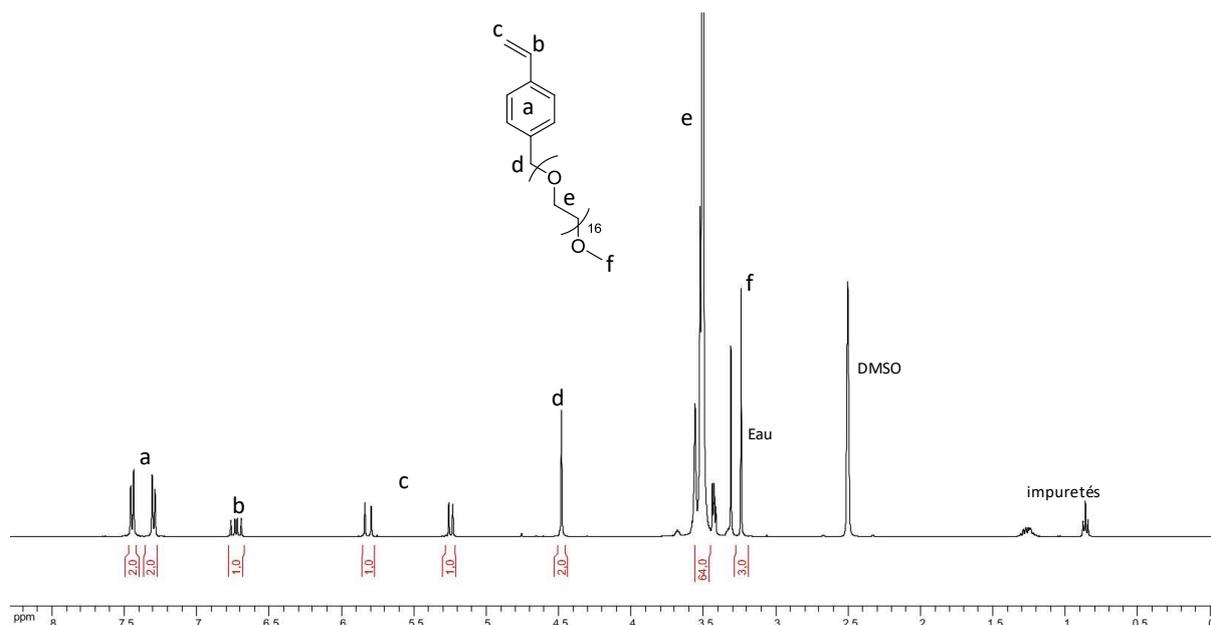


Figure 9 : Spectre de RMN ^1H du monomère 4-vinylbenzyl-PEO₁₆ **4** dans le DMSO-*d*6

Les monomères **1** et **3** ont ensuite été copolymérisés statistiquement avec le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène (= monomère **2**) et le styrène (= monomère **4**). Comme déjà mentionné, nous avons mis en œuvre une copolymérisation radicalaire contrôlée procédant par le mécanisme RAFT, afin d'obtenir des chaînes copolymères –et des nanoparticules dérivées après repliement– de taille contrôlées (**Schéma 5**).^{41,42} Cette copolymérisation a été conduite dans le méthanol à 80°C en utilisant l'AIBN comme source de radicaux et l'acide 4-cyano-4-(phénylcarbonothio)pentanoïque comme agent de transfert réversible (agent RAFT commercial). La réaction a été stoppée lorsque la conversion a atteint 80% afin de maintenir un bon contrôle et de limiter le risque de couplage irréversible. Un rendement de 66% est obtenu après purification par dialyse (membrane de 1000 kDa).

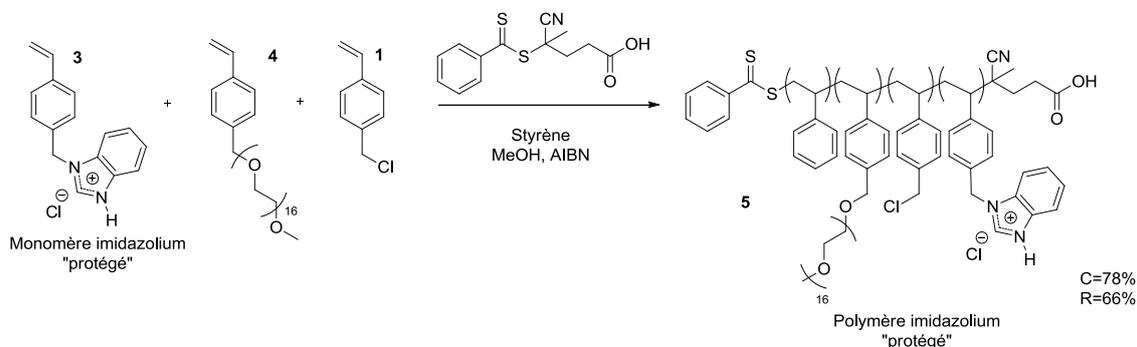
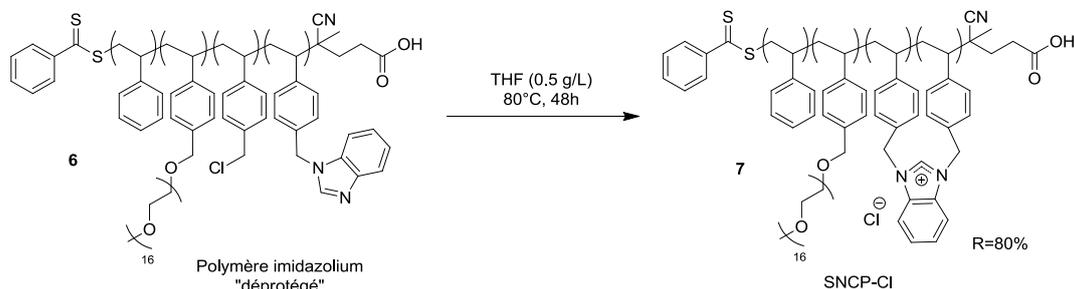


Schéma 5 : Synthèse du copolymère statistique PS-*co*-poly(4-vinylbenzyl-PEO₁₆)-*co*-poly(chlorure de 4-vinylbenzyl)-*co*-poly(chlorure de 4-vinylbenzylbenzimidazolium) **5**

valeurs données dans la littérature, généralement comprises entre 0,1 et 1 g.L⁻¹, concernant la synthèse d'autres familles de SCNPs.^{2,9,43-45}



L'analyse par RMN du proton du copolymère ainsi formé (**Figure 10c**) permet de mettre en évidence un phénomène de blindage du proton en C₂ : celui-ci apparaît maintenant vers 12 ppm après réaction, ce qui est caractéristique d'un proton de type imidazolium. Si cette analyse semble bien indiquer que la quaternisation est effective, elle ne permet pas à ce stade de confirmer la formation d'une nanoparticule résultant du repliement d'une chaîne unique sur elle-même.

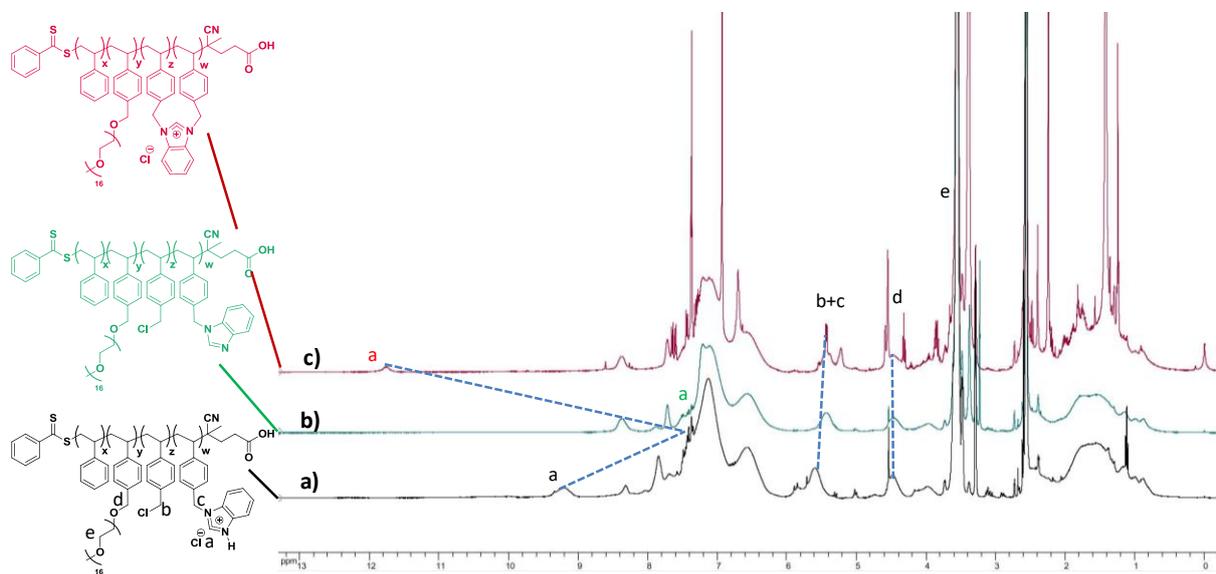


Figure 10 : Spectres de RMN ¹H du copolymère protégé **5** (a), déprotégé **6** (b) et replié **7** (c) dans le DMSO-*d*₆. Les massifs correspondants aux protons aromatiques (6-8 ppm) ainsi que ceux correspondants à la chaîne primaire (1-3 ppm) n'ont pas été attribués en raison des recouvrements trop importants entre ces différents protons.

Le composé **7** obtenu montre une bonne solubilité dans la plupart des solvants usuels tels que le THF, l'acétonitrile, mais de manière très intéressante, il est aussi soluble dans l'eau. Cette grande tolérance vis-à-vis de solvants de polarité aussi différents peut s'expliquer par la présence des chaînes PEO pendantes réparties statistiquement le long de la chaîne polymère principale.

3) Caractérisations structurale des SCNPs

Pour mettre en évidence le caractère intramoléculaire de la réaction de quaternisation et donc la formation de SCNPs, les composés issus de la réaction ont été caractérisés par différentes techniques, notamment par SEC, TEM et DLS. Les copolymères étant chargés, nous avons utilisés, pour l'analyse SEC, le THF comme éluant contenant le sel LiTFSI (10 mM), suivant les recommandations de Matyjaszewski *et al.* concernant la caractérisation de PILs de type imidazolium par SEC.⁴⁶ Les chromatogrammes que nous avons obtenus, avant et après quaternisation (et métathèse d'anion du Cl⁻ vers le TFSI⁻), sont présentés dans la **Figure 11**. On note une modification significative du temps d'élution entre le copolymère linéaire précurseur **6** et le composé **7** après réaction, passant de 7 minutes à 8 minutes. Cette augmentation du temps de rétention qui traduit une diminution de la taille apparente en solution de l'objet après réaction, est donc le reflet du repliement de la chaîne unique sur elle-même. La formation de liens covalents au sein de la chaîne, c'est à dire de façon intramoléculaire, induit une augmentation de compacité et, par conséquent, une diminution du volume hydrodynamique, visible en SEC. On peut toutefois noter la présence d'un épaulement faible (visible sur la trace rouge du copolymère récupéré après réaction) et dont le maximum au pic d'élution semble coïncider avec celui des chaînes linéaires précurseurs. En d'autres termes, une faible proportion du copolymère précurseur **6** n'aurait pas réagi. Les résultats de SEC donnent une dispersité $\bar{D} = 1,18$ et $\bar{D} = 1,25$, avant et après quaternisation, respectivement. Ces valeurs attestent du bon contrôle des différentes étapes de notre approche, incluant la copolymérisation RAFT formant le précurseur linéaire **6** et la réaction d'auto-quaternisation conduisant aux SCNPs de type PIL, ici et à ce stade, dotées de contre-anions chlorure.

Il est ici intéressant de noter que l'échange d'anion du chlorure vers l'anion bis(trifluorométhane)sulfonimide, qui usuellement a pour effet de rendre le PIL hydrophobe, n'a ici aucun effet sur la solubilité des SCNPs, traduisant une fois encore l'importance des

chaines de PEO pendantes dans le processus de stabilisation des nano-objets dans une grande variété de solvants.

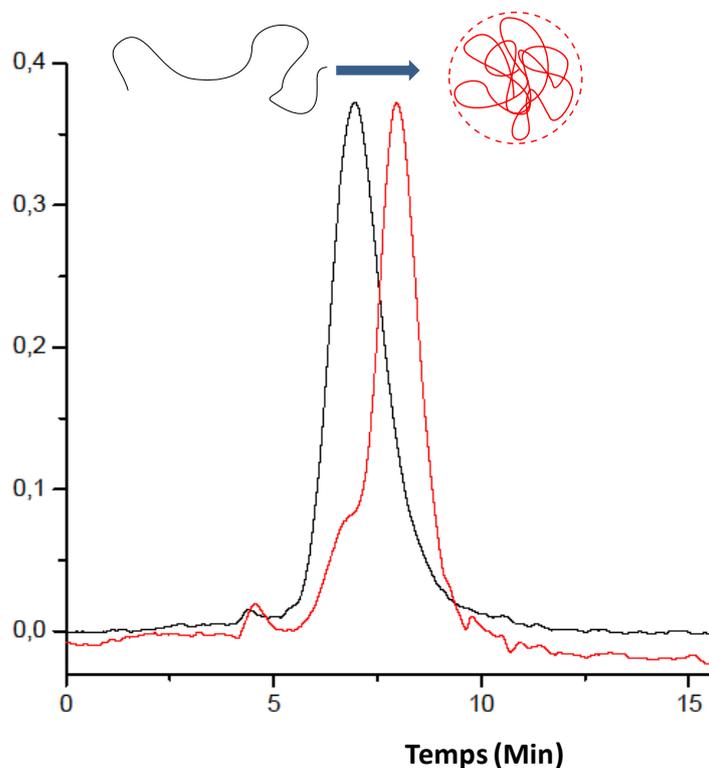


Figure 11 : Traces SEC du copolymère statistique obtenu avant (**6**, courbe noire) et après quaternisation (**7**, courbe rouge) obtenues dans le THF en présence de LiTFSI (10 mM) comme éluant.

Ces SCNPs ont aussi été caractérisées par DLS pour déterminer leur diamètre hydrodynamique (**Figure 12**). Les détails de ces analyses et les calculs correspondants sont donnés en fin de chapitre dans la partie expérimentale. En solution dans le THF, on observe une population unique présentant un diamètre moyen en nombre de 8,9 nm. La dispersité égale à 0,5 s'avère cependant élevée, ce qui peut être expliqué par la présence de chaînes de copolymères précurseurs non réagies, comme observé par analyse SEC ou encore d'agrégats.

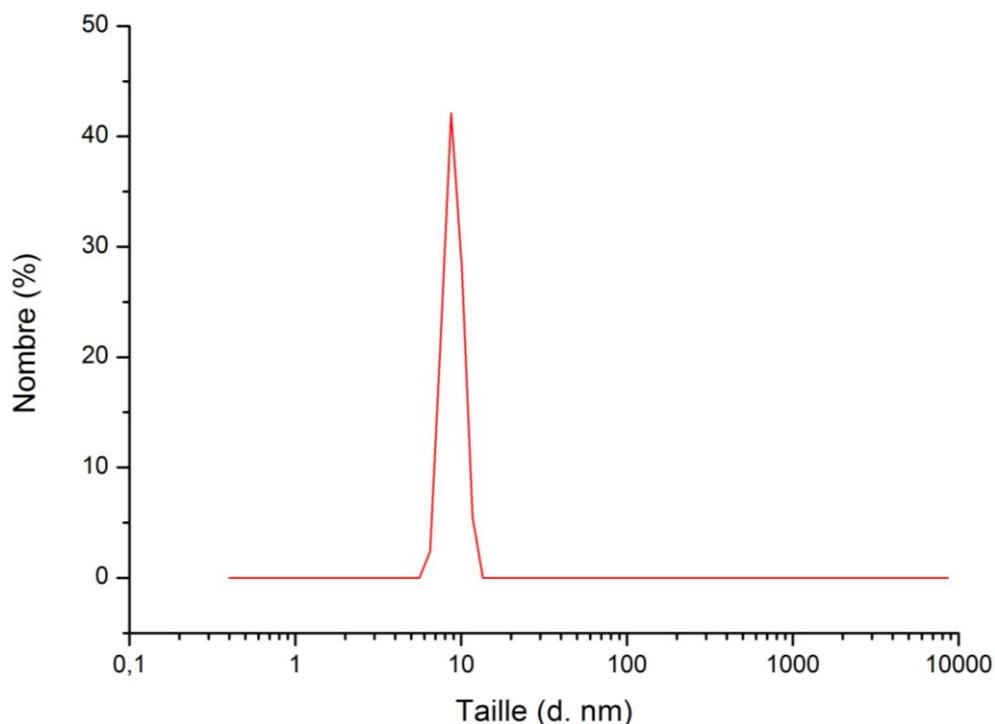


Figure 12 : Mesures des tailles moyennes en nombre des SCNPs 7 par DLS à 90° dans le THF à 25°C.

Les SCNPs ont ensuite été analysées par TEM après dépôt sur une grille à partir d'une solution dans le THF. Les images obtenues sont montrées dans la **Figure 13**. On observe des objets de tailles comprises entre 7 et 8,2 nm ce qui est concordant avec les tailles observées par DLS. Cependant, des objets de taille plus importante et ne présentant pas une forme sphérique sont visibles et pourraient correspondre à des agrégats de SCNPs.

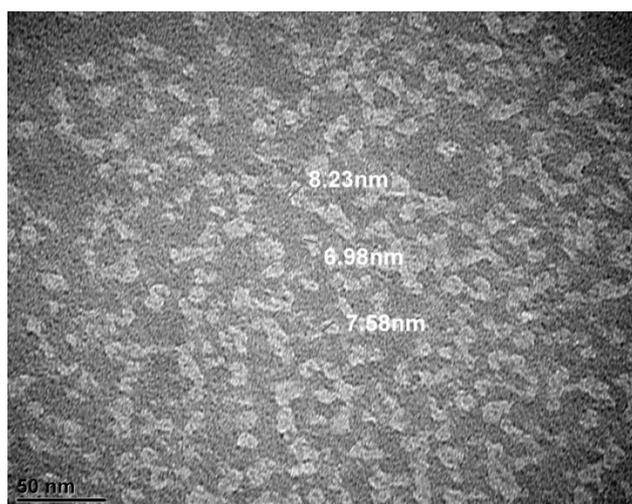


Figure 13 : Image TEM des SCNPs 6.

Enfin, ces SCNPs à groupement imidazolium ont été caractérisées par RMN DOSY dans le DMSO-*d*₆ (**Figure 14**). Comme mentionné précédemment, cette technique permet de remonter au coefficient de diffusion des espèces en solution, et finalement à leur taille grâce à la relation de Stokes-Einstein.^{2,47-49} Les détails de cette méthode et les grandeurs caractéristiques auxquelles elle donne accès sont donnés dans la partie expérimentale.

Les valeurs des coefficients de diffusion du copolymère linéaire précurseur **6** et des SCNPs correspondantes obtenues après repliement (**7**), sont égales à $D = 3,02 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivement. Ainsi, les SCNPs donnent un coefficient de diffusion plus élevé que les chaînes copolymères linéaire parentes, traduisant une diffusion plus rapide et donc une taille d'objet plus faible. Ce résultat est une autre preuve de la compacité des SCNPs après repliement des chaînes sur elles-mêmes, dû à la réaction d'auto-quaternisation. L'application de la relation de Stokes-Einstein aux valeurs de coefficient de diffusion permet d'obtenir une taille de 7,6 nm.

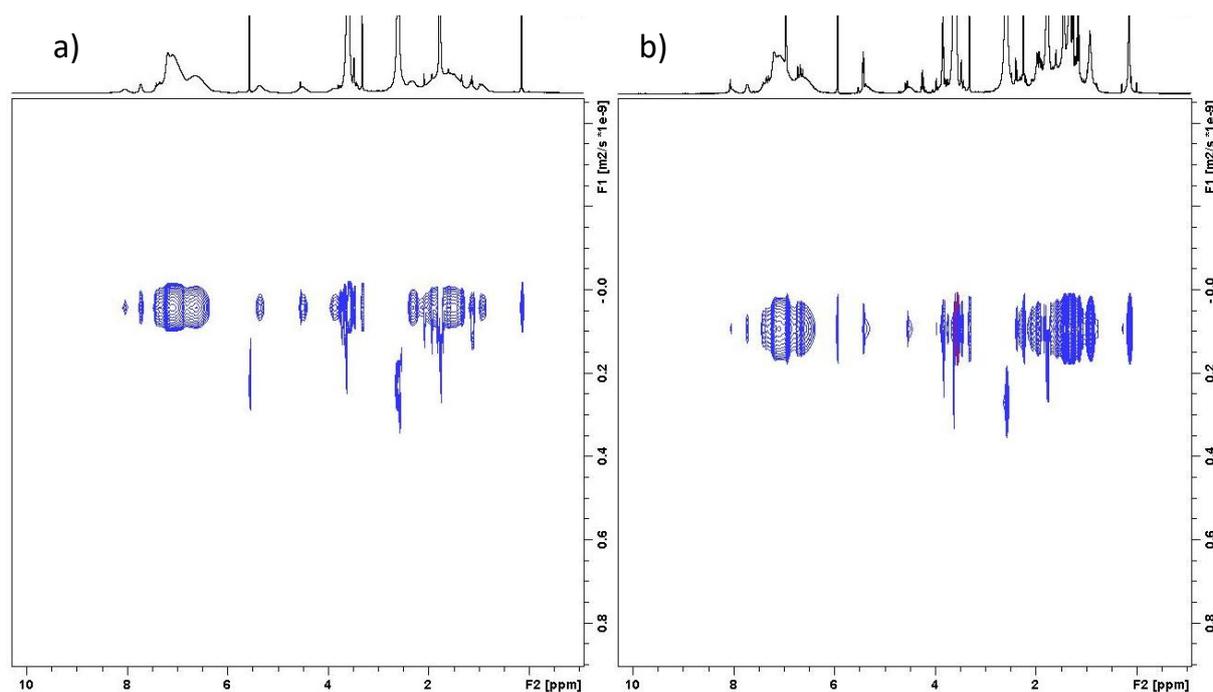


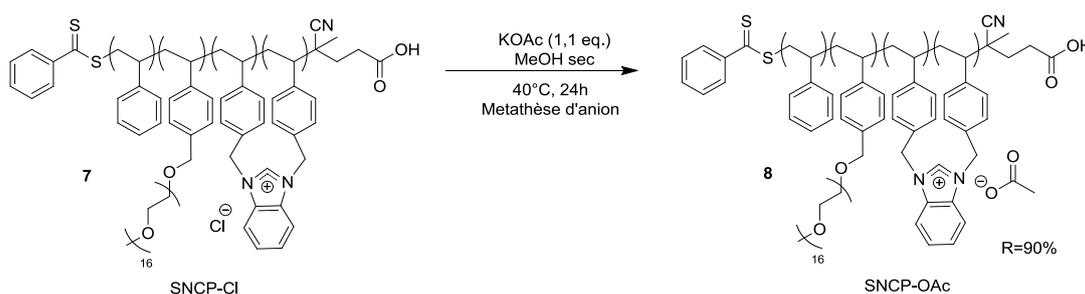
Figure 14 : Spectre de RMN DOSY du (a) polymère linéaire **6** $D = 3,02 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et des (b) SCNPs **7** $D = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ obtenus dans le DMSO-*d*₆ à 25°C

Notons que les valeurs de rayon hydrodynamique déterminées par RMN DOSY, par DLS et par TEM sont en assez bonne concordance (**Tableau 2**). On peut donc conclure à la formation efficace de SCNPs de taille entre 7 et 9 nm, à partir des chaînes copolymères statistiques de masse molaire $\approx 12 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tableau 2 : Tailles de nano-particules obtenue pour chaque technique d'analyse

Méthode d'analyse	Taille observée
DLS (à 90°)	8,9 nm
TEM	7-8,2 nm
RMN DOSY	7,6

Ces SCNPs à contre-anions chlorures ont alors été testées comme précurseurs de NHCs supportés en vue de réactions organocatalysées. Conformément aux résultats discutés dans le chapitre précédent, la génération des unités NHCs a d'abord nécessité une étape de métathèse d'anion, pour échanger les contre-anions chlorures au profit de contre-anions acétates, formant ainsi le composé **8** (Schéma 8).³² Cette réaction de métathèse a été réalisée dans le méthanol sec, en présence d'un léger excès d'acétate de potassium (1,5 eq.), afin de favoriser un échange complet après 24h à 40°C.

**Schéma 8 :** Métathèse d'anion de l'anion chlorure vers l'anion acétate

Le copolymère **8** obtenu après traitement a été caractérisé par RMN ¹H (Figure 15) et RMN ¹³C (Figure 16). On peut observer la présence du pic caractéristique *f* des protons du -CH₃ de l'acétate à 1,6 ppm. Le spectre ¹³C montre aussi la présence de carbone correspondants à l'acétate à 172 ppm et 22 ppm (*a* et *d*, respectivement). La présence de ces protons et carbones caractéristiques atteste bien d'un échange d'anion efficace. Cependant, la détermination du taux d'échange n'est pas possible par analyse RMN, en raison de la présence de nombreux pics dans cette zone du spectre.

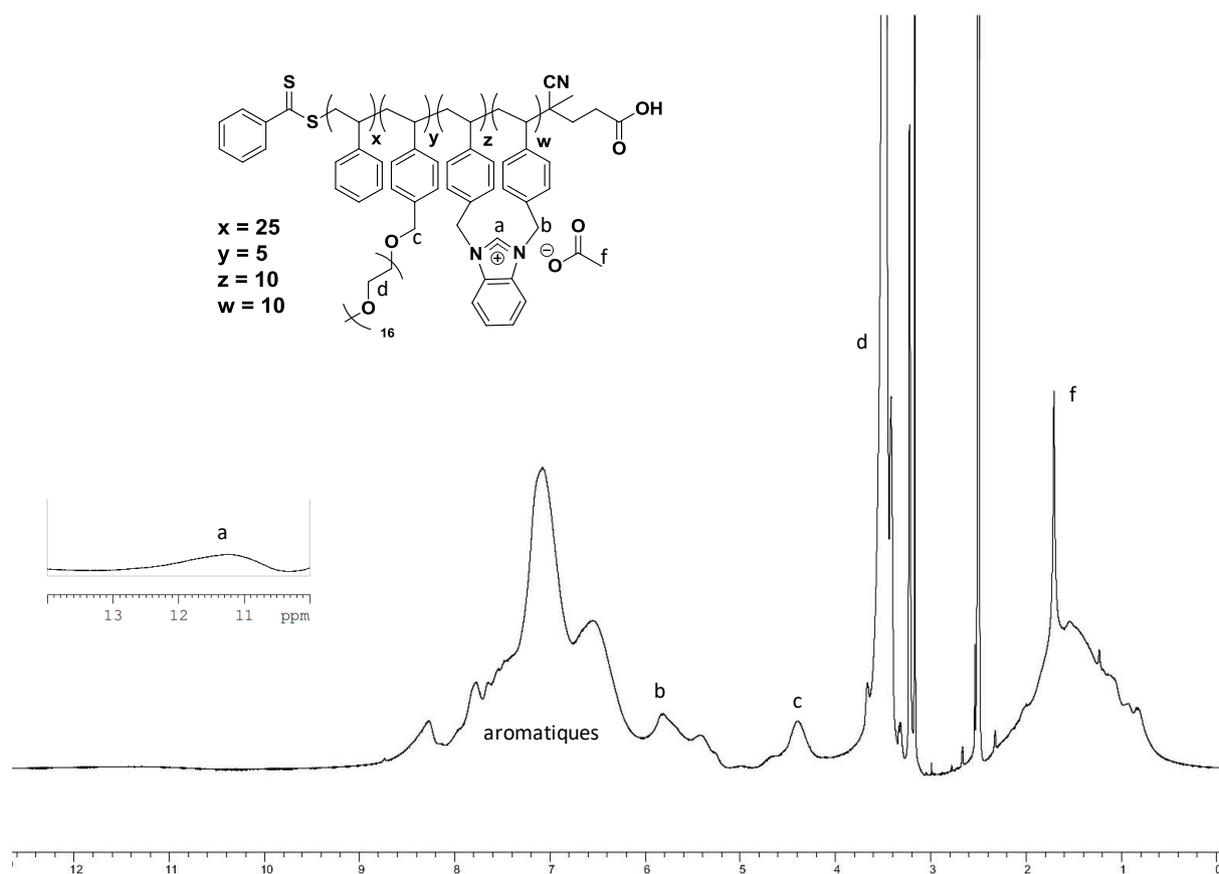


Figure 15 : RMN ^1H des SCNPs-OAc 8 dans le $\text{DMSO-}d_6$

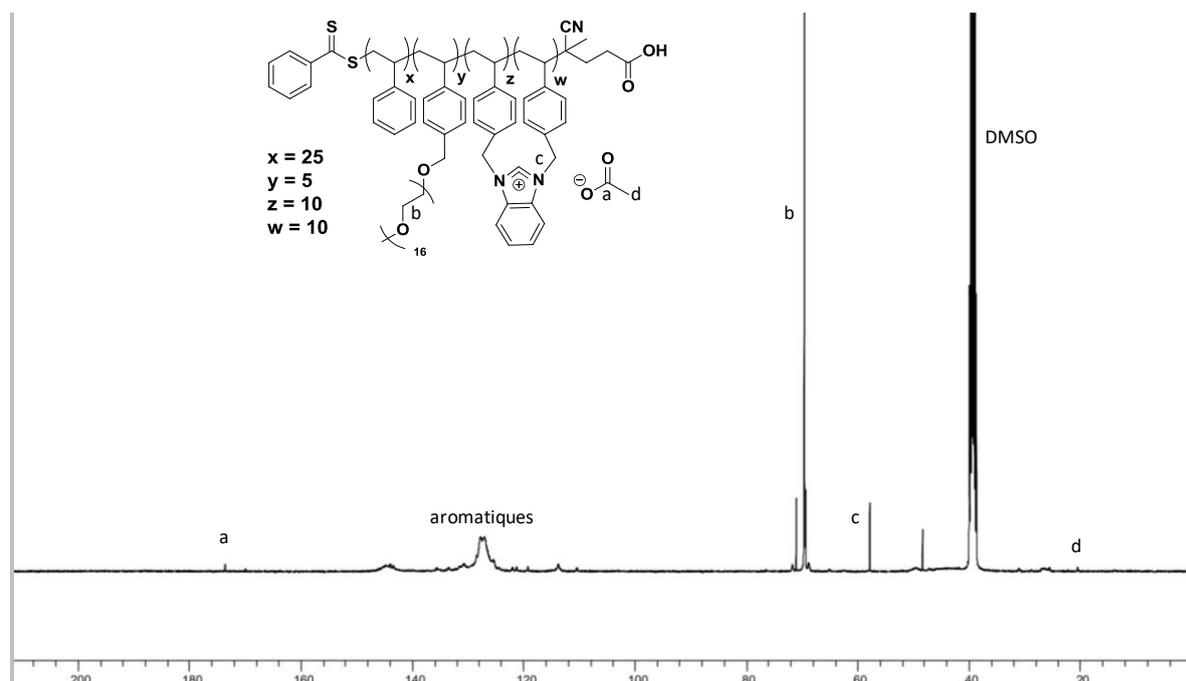


Figure 16 : RMN ^{13}C des SCNPs-OAc 8 dans le $\text{DMSO-}d_6$

Les SCNP-OAc obtenus s'avèrent solubles dans l'eau comme les SCNP-Cl évoquées précédemment. Cette solubilité dans des solvants variés avec des anions différents peut s'expliquer par la présence des chaînes de PEO pendantes qui permettent de stabiliser les nanoparticules, dont le cœur est hydrophobe. Même si cela n'a pas constitué l'objet de ce travail, les propriétés de solubilité pourraient sans aucun doute être modulées lors de la conception du polymère précurseur des SCNPs, en jouant notamment sur le ratio entre les différents monomères le constituant.

4) Catalyse de la réaction de condensation de la benzoïne

Les SCNP-OAc **8** à contre-anions acétates ont été utilisées comme NHCs masqués et supportés sur nanoparticules. Dans ce but, la réaction de condensation de la benzoïne^{32,50,51} déjà mise en œuvre dans les chapitres précédents, a été testée dans des conditions expérimentales similaires. En l'occurrence, les réactions ont été effectuées, non seulement dans le THF sec, mais aussi dans l'eau, à 80°C, en présence de 10% molaire de pré-catalyseur SCNP-OAc **8** (basé sur la quantité d'unités IL).

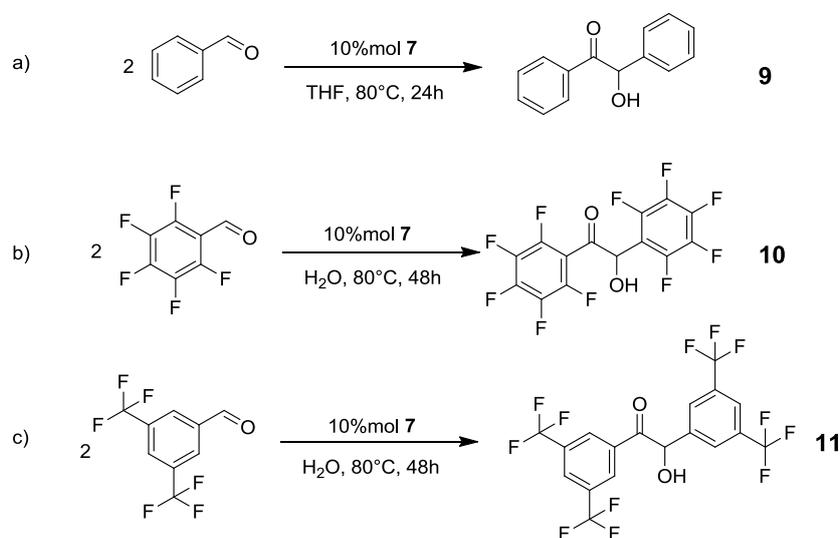


Schéma 9 : Substrats sélectionnés et pour tester l'efficacité des SCNPs **8** comme précurseurs de NHCs pour la condensation de la benzoïne.

Dans un premier temps, les SCNPs **8** ont été utilisées dans des conditions « favorables » de catalyse de condensation de la benzoïne, c'est à dire dans le THF sec. La présence à la fois des chaînes de PEO et de d'unités styrènes en quantité importantes garantit, en effet, une très bonne solubilité des SCNPs dans ce milieu réactionnel (**Schéma 9a**). La

condensation de la benzoïne (**Schéma 9a**) dans le THF conduit à des conversions d'environ 62% après 24 heures de réaction (**Figure 17**), ce qui est du même ordre de grandeur qu'avec les pré-catalyseurs supportés linéaires étudiés dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

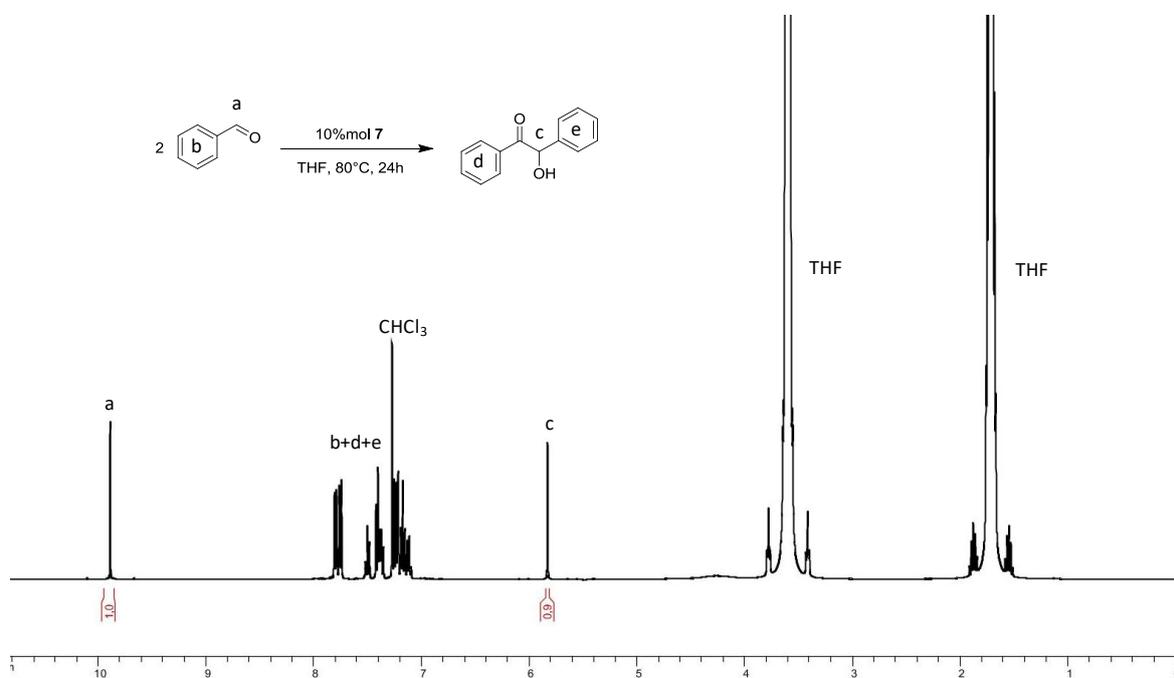


Figure 17 : RMN ^1H du suivi de la réaction de condensation de la benzoïne catalysée par les précurseurs SCNPs **8** dans le CDCl_3

Des essais de catalyse dans des conditions « moins favorables », à savoir dans l'eau, ont ensuite été réalisés. En effet, les NHCs sont des espèces instables nécessitant une manipulation sous atmosphère inerte.⁵² La présence d'eau, en particulier, est le plus souvent néfaste. Dans le cas de NHCs dérivés d'imidazolium, il se produit une réaction de dégradation par ouverture du cycle (**Schéma 10**). Cependant, Nyulaszi *et al.* ont montré que les précurseurs de NHC de type benzimidazolium étaient moins sujets à cette dégradation, grâce à la stabilisation électronique apportés par le cycle aromatique.⁵³

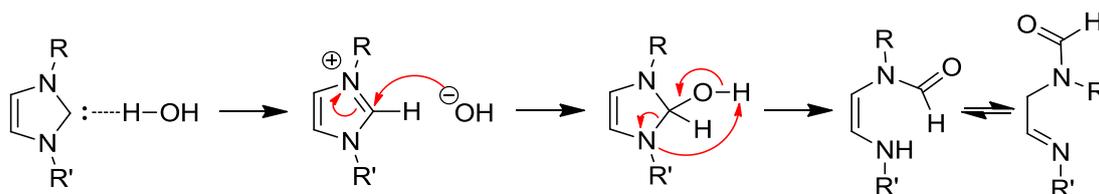


Schéma 10 : Mécanisme de dégradation des NHC dérivés d'imidazolium en présence d'eau proposé par Nyulaszi *et al.*⁵³

Avec la présence des chaînes latérales hydrophiles de PEO, les SCNPs **8** présentent un caractère amphiphile, avec des unités hydrophobes. Il était attendu que ces SCNPs puissent s'organiser en milieu aqueux sous la forme de « micelles unimoléculaires » où les unités NHCs pourraient être générées par déprotonation par les fonctions acétates et induire la réaction organocatalysée de condensation de benzoïne. A notre connaissance, une telle « catalyse micellaire » en milieu aqueux par les NHCs n'a jamais été décrite et représente un véritable challenge.

De manière à créer un environnement plus hydrophobe au cœur des SCNPs et donc augmenter les chances de succès pour la catalyse NHC, nous avons opté pour des substrats de type benzaldéhyde perfluorés (**10**, Schéma 9b), en l'occurrence avec des groupements $-CF_3$ en position *mé*ta (**11**, Schéma 9c). Ce choix de réaliser une réaction catalysée au cœur de SCNPs fonctionnalisées s'inspire des travaux de Palmans, Meijer *et al.* qui ont développé des SCNPs par liaisons hydrogène, fonctionnalisées par des unités L-proline à des fins de catalyse (Schéma 11a). Spécifiquement, les auteurs ont mis en œuvre une réaction d'aldolisation entre un p-nitrobenzaléhyde et la cyclohexanone dans l'eau (Schéma 11b).⁵⁴

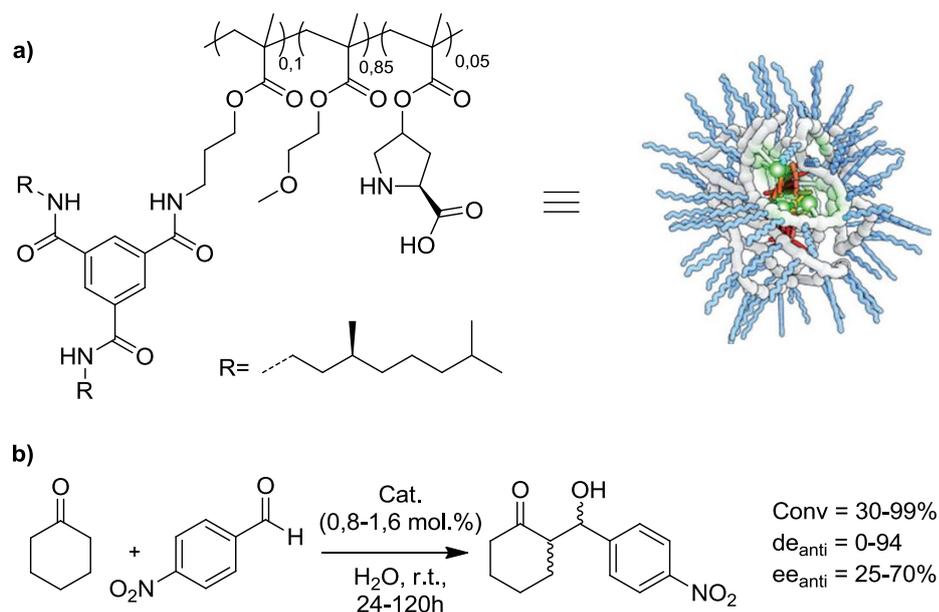


Schéma 11 : SCNPs-L-proline développées par Meijer *et al.* (a) pour catalyser la réaction d'aldolisation entre un p-nitrobenzaléhyde et la cyclohexanone dans l'eau (b).⁵⁴

Dans nos conditions cependant, c'est à dire en utilisant nos SCNPs **8** dans l'eau (1M de benzaldéhyde) à 80°C, et malgré la bonne solubilité apparente des SCNPs-OAc, nous n'avons observé aucune conversion après 24h. Ces essais, laissent à penser que l'intérieur des SCNPs n'est pas suffisamment « étanche » à l'eau pour protéger les NHCs. Un travail

d'optimisation sur ces systèmes est actuellement en cours dans notre équipe. En particulier, il s'agit de faire varier la composition des chaînes copolymères initiales. Des essais d'organocatalyse dans des mélanges eau/THF sont aussi en cours de réalisation.

5) Conclusions

Pour résumer cette première partie, les premiers exemples de SCNPs à base de PIL ont été développés en utilisant un procédé d'auto-quaternisation inédit entre des unités portant des fonctions chlorures et des unités dérivées de benzimidazole, en conditions diluées, permettant simultanément la formation d'unités PILs et le repliement de la chaîne copolymère. Les copolymères précurseurs ont été synthétisés par copolymérisation RAFT dans le méthanol et incluent quatre monomères répartis statistiquement et apportant chacun des propriétés spécifiques : le monomère portant une chaîne courte PEO pour stabiliser la structure dans une large gamme de solvant, du styrène pour apporter de l'hydrophobicité dans le cœur de la nanostructure et enfin les dérivés chlorés et benzimidazoles qui sont les précurseurs de benzimidazolium et qui permettront le repliement des chaînes formant les SCNPs.

La taille des chaînes, modérée dans notre cas, correspond à la gamme de taille des précurseurs de SCNPs décrits dans la littérature qui sont généralement comprises entre 6 et 350 kg.mol⁻¹.^{2,9,43-45} Ces SCNPs ont ensuite été modifiées chimiquement par métathèse d'anion afin d'introduire un anion acétate capable de générer des NHCs à partir des unités benzimidazolium formées, suivant un équilibre acido-basique présenté au chapitre II entre une unité imidazolium et un anion acétate. Les SCNPs-OAc ainsi formées ont ainsi été appliquées avec succès à la catalyse de la réaction modèle de condensation de la benzoïne dans le THF, mais n'ont malheureusement pas donné de résultats satisfaisants dans l'eau, malgré leur bonne solubilité. Un travail d'optimisation demeure encore nécessaire en étudiant notamment la longueur des chaînes copolymère précurseurs, mais aussi l'emplacement spécifique des unités catalytiques dans le but de maintenir un environnement - une poche - hydrophobe autour des unités NHCs.

III. SCNPs à base de Palladium à Ligands Carbéniques, SCNPs-Pd : Synthèse, Caractérisation et Application en Catalyse Organométallique

1) Introduction et stratégie générale

Comme discuté précédemment, les SCNPs connaissent un essor considérable actuellement et de nombreux groupes de recherches développent de nouvelles stratégies permettant d'induire le repliement des chaînes polymères sur elles-mêmes.^{1,3,9} Dans ce contexte, l'utilisation de métaux comme agents de complexation apparaît comme une stratégie intéressante, permettant à la fois de déclencher le repliement de la chaîne (co)polymère et d'introduire l'espèce catalytique au cœur de l'architecture macromoléculaire. Bien qu'assez peu d'études aient été décrites dans la littérature, on peut citer quelques exemples récents qui sont illustrés dans la **Figure 18**.

Pomposo *et al.* ont par exemple développé un système utilisant la complexation du cuivre (II) par les groupement β -kétoster d'un copolymère statistique poly(méthylméthacrylate)-*co*-poly((2-(acetoacetoxy)ethyl méthacrylate) (PMMA-*co*-PAEMA). Les nanoparticules résultantes ont été utilisées comme catalyseurs pour le couplage d'alcyne terminaux (**Figure 18a**).⁴⁵

Barner-Kowollik *et al.* ont développés des SCNPs à base de métaux de transition, utilisant dans ce cas l'affinité du palladium pour les ligands portant des atomes de phosphore. Un polystyrène contrôlé par ARGET-ATRP (activator regenerated by electron transfer -atom transfer radical polymerization) et dont les bout de chaînes ont été fonctionnalisés par chimie click par des phosphines à d'abord été préparé. Le repliement de la chaîne est alors induit par la complexation du palladium sur les fonctions phosphines terminales (**Figure 18b**).⁴⁴ Bien que cela ne soit pas discuté dans leurs travaux, un tel système pourrait être utilisé comme catalyseur nanoparticulaire au palladium, pour des réactions de couplage C-C par exemple.

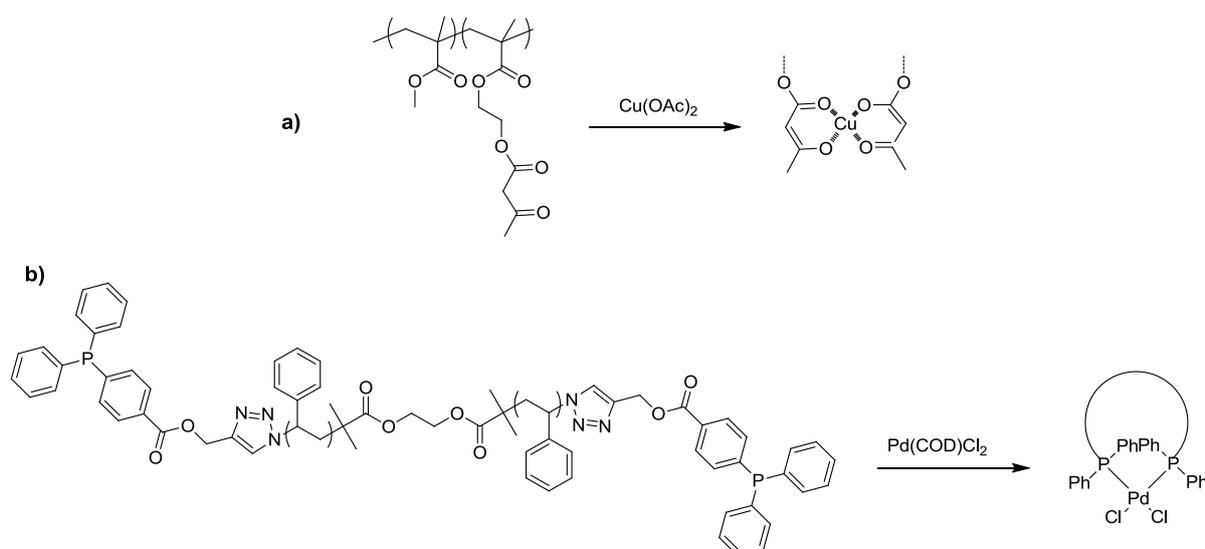


Figure 18 : Deux exemples de copolymères précurseurs de SCNPs utilisant la complexation de métaux pour induire le repliement de la chaîne copolymère (références 44 et 45)

Le palladium est un métal de transition parmi les plus utilisés dans l'industrie et en chimie organique en général, en raison de son potentiel en catalyse. De très nombreuses applications peuvent être citées, telles que les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, ou encore de couplage carbone-carbone tel que les réactions de Suzuki et de Heck.^{37,55} Dans le cas des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation le palladium est généralement utilisé sous une forme dispersée sur du charbon actif, tandis qu'il est généralement utilisé en tant qu'additif de ligands dans le cas des réactions de couplages carbone-carbone. A ce titre, il a été montré depuis longtemps que les dérivés d'imidazolium, *via* la génération de NHCs, sont d'excellents précurseurs de ligands du palladium (II), permettant à la fois une stabilisation en solution et d'activer la réduction en palladium (0) qui est la forme généralement utilisée en catalyse organométallique (**Figure 19**).^{33-35,56,57}

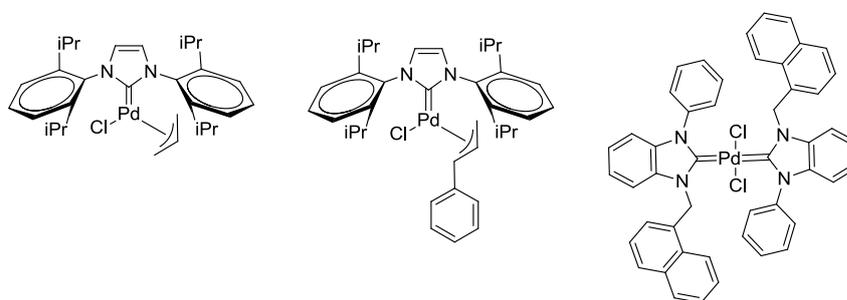


Figure 19 : Exemples de catalyseurs moléculaires à base de palladium utilisant des ligands NHCs.

Tahir *et al.* ont montré que les complexes de palladium formés à partir d'un mélange de chlorure d'imidazolium et d'acétate de palladium sont stables lorsque le palladium est lié à

deux ligands NHCs et deux atomes de chlores (**Schéma 12**). Dans ce cas, les deux protons libérés sont captés par les anions acétates, formant ainsi deux molécules d'acide acétique.⁵⁷ Ces composés ont été isolés et caractérisés par diffraction des rayons X, donnant des images précises de leurs structure et conformations.

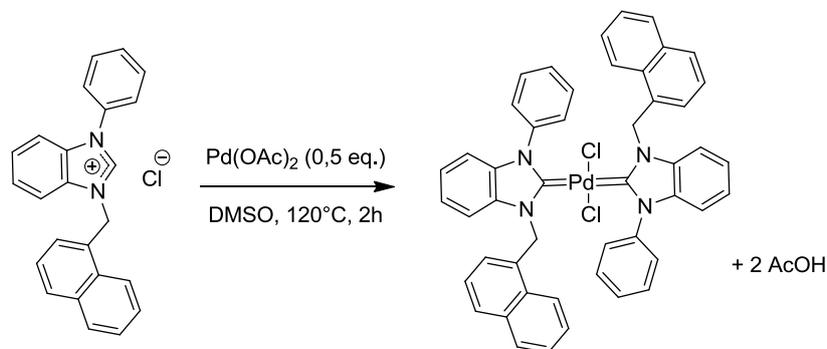


Schéma 12 : Synthèse des composés $(\text{NHC})_2\text{Pd}$ proposé par Tahir *et al.*⁵⁷

Dans le paragraphe précédent, nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse de SCNPs chargées à base de groupements imidazolium et avons aussi exploité ces nanostructures à des fins d'organocatalyse. Dans cette partie du travail, il s'agit maintenant d'élaborer des SCNPs à base d'entités moléculaires de palladium(II) supportées, pour la catalyse organométallique de réactions de couplage bien connues en chimie moléculaire. Comme précédemment, les SCNPs ciblées ont été conçues en tirant profit de la chimie des groupements imidazolium comme précurseurs de NHCs. Ici cependant, les NHCs ne joueront pas le rôle de sites actifs catalytiques, mais serviront de ligands du palladium.

Une nouvelle famille de SCNPs a donc été synthétisée suivant une stratégie montrant quelques similitudes, mais aussi quelques différences, par rapport à la « stratégie d'auto-quaternisation » décrite dans le paragraphe précédent. Le schéma de rétrosynthèse des nouvelles nanostructures – ici hybrides - que nous désignerons SCNPs-Pd est illustré ci-dessous (**Figure 20**).

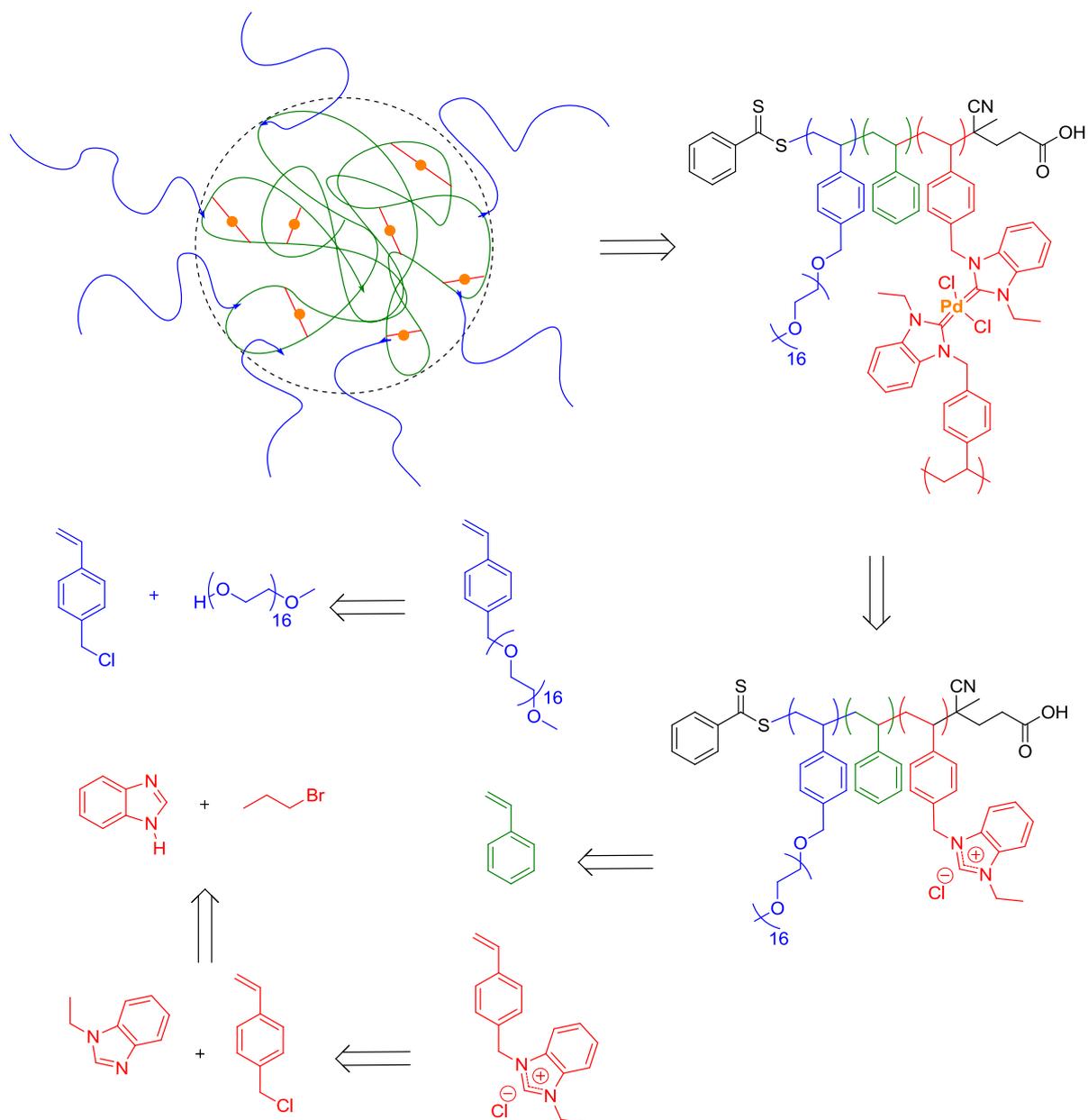


Figure 20 : Schéma de rétrosynthèse des SCNPs-Pd visées

Par analogie à la fois avec les travaux discutés dans la première partie et avec les travaux de la littérature,⁹ il s'agit d'abord de synthétiser les chaînes copolymères statistiques linéaires. Le styrène et le macro-monomère à base de PEO ont à nouveau été retenus pour construire les nanostructures cibles. La nouveauté ici, par rapport au cas précédent, concerne le co-monomère formant ultérieurement les sites actifs, sujets au processus de réticulation intramoléculaire et au repliement des chaînes. Dans ce but, nous avons sélectionné un simple dérivé styrénique liquide ionique de type chlorure de benzimidazolium. L'étape clé du repliement des chaînes sur elles-mêmes est alors provoquée par l'addition d'un sel de palladium, formant des entités organométalliques avec deux ligands NHCs par atome de

Pd(II). En d'autres termes, le sel de Pd(II) sert ici de véritable agent de réticulation intramoléculaire des chaînes du copolymère précurseur, en milieu hautement dilué (**Schéma 13**). Contrairement aux travaux précédemment discutés **Figure 18**, les composés utilisés au cours de cette étude sont des PILs chargés dont les unités précurseur de NHCs sont réparties statistiquement le long de la chaîne polymère.

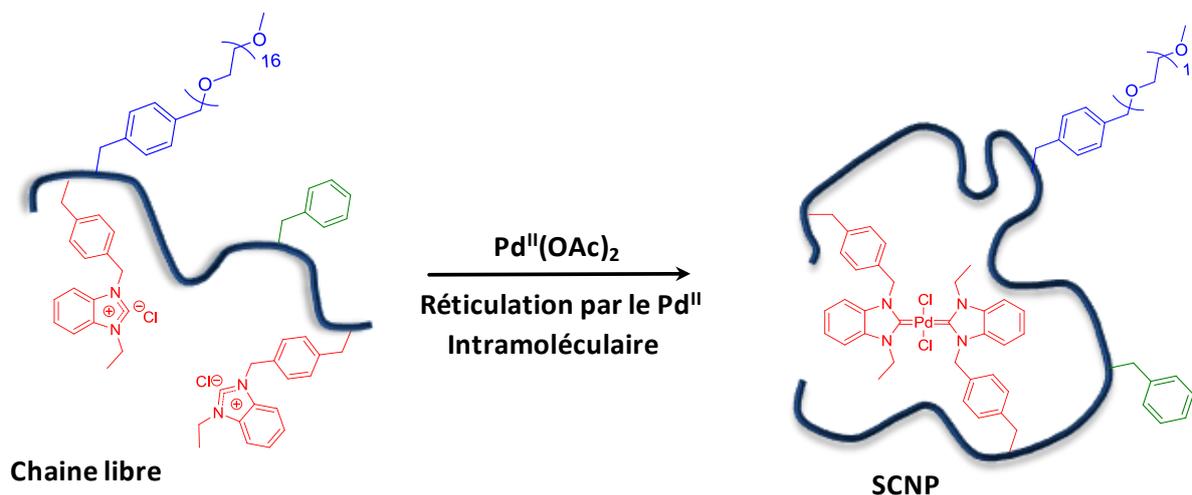


Schéma 13 : Représentation de la technique de réticulation organométallique par du palladium (Pd^{II}) utilisée pour la formation de ces SCNPs.

2) Synthèse des SCNPs-Pd par complexation de poly(NHC) sur du Pd^{II}

La première étape consiste à obtenir le *N*-éthylbenzimidazole par réaction d'alkylation en milieu basique du benzimidazole commercial par le bromoéthane. Cette réaction a été réalisée dans le DMF à température ambiante pendant 6h, pour conduire au *N*-éthylbenzimidazole, **12**, avec un rendement de 89% (**Schéma 14**).



Schéma 14 : Synthèse du *N*-éthylbenzimidazole **12**.

L'analyse du produit par RMN du proton (**Figure 21**) et du carbone (**Figure 22**) montre tous les pics attendus, notamment les protons *e* et *f* correspondant à la chaîne alkyle à 1,4 ppm et 4,1 ppm, respectivement, et au proton le plus déblindé *a*, à 7,8 ppm. Dans le spectre RMN ¹³C, on note en particulier la présence des pics *h* et *i* correspondant aux carbones

à la chaîne alkyle à 40 ppm et 15 ppm, respectivement, ainsi que le carbone *a* en position-2 entre les deux atomes d'azotes à 145 ppm.

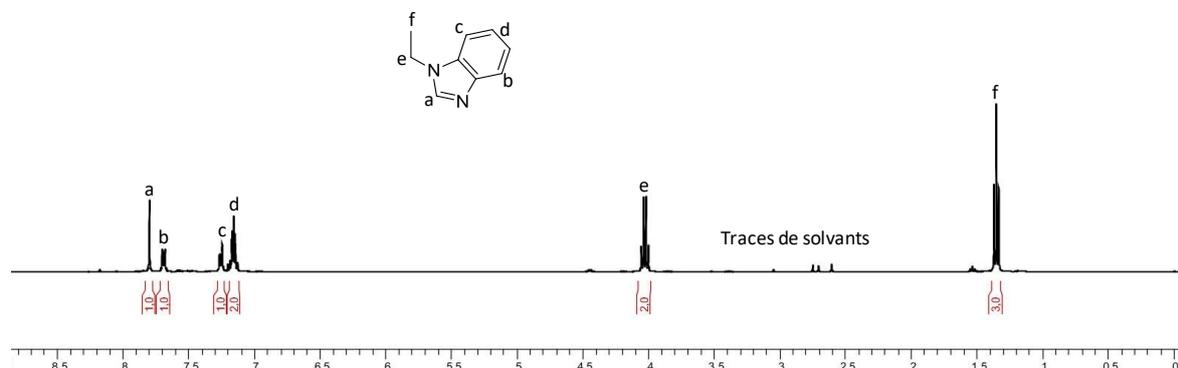


Figure 21 : Spectre de RMN ^1H du N-éthylbenzimidazole **12** dans le CDCl_3

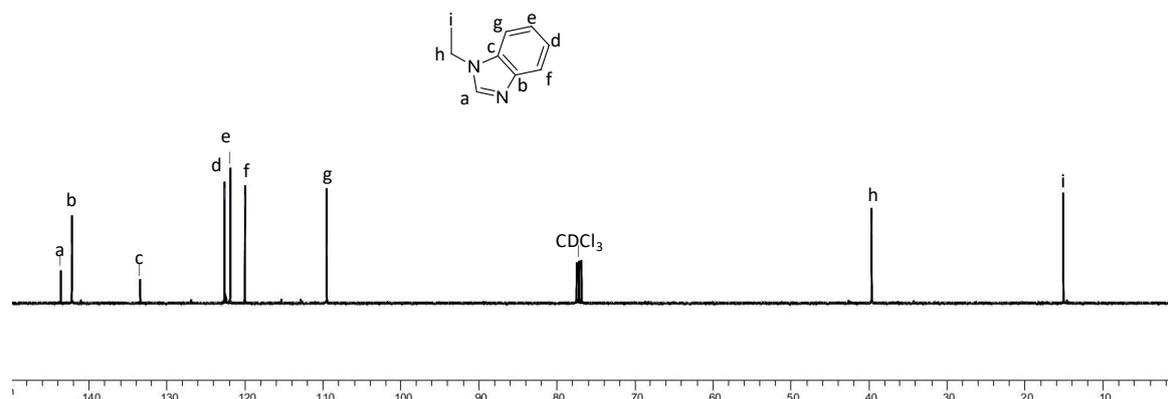


Figure 22 : Spectre de RMN ^{13}C du N-éthylbenzimidazole **12** dans le CDCl_3

Dans la seconde étape, le *N*-éthylbenzimidazole **12** est soumis à une réaction de quaternisation par le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène, pour donner le monomère chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium, composé **13**. Cette réaction est réalisée dans l'acétonitrile pendant 24h à 80°C (**Schéma 15**).

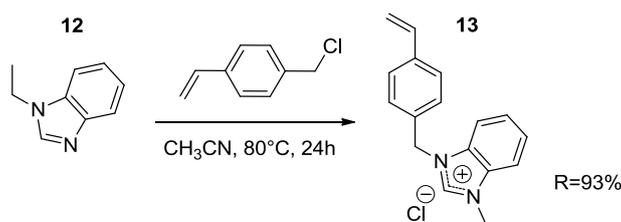


Schéma 15 : Synthèse du chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium **13**.

Le produit **13** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche et est caractérisé par RMN du proton (**Figure 23**) et du carbone (**Figure 24**). Là encore, tous les pics attendus sont détectés. Par exemple, les pics correspondant au proton de l'imidazolium *a* apparaissent à 10,4 ppm, ceux du groupement vinylique *e* et *f* à 6,8 ppm, 5,2 ppm et 5,8 ppm, respectivement, et à la chaîne alkyle *i* et *h* à 1,6 ppm et 4,6 ppm respectivement.

Dans le spectre de RMN ^{13}C , on peut noter la présence des pics correspondant au carbone en C_2 de l'imidazolium *a* à 144 ppm, les pics de la double liaison *i* et *c* à 116 ppm et 136 ppm, respectivement, et enfin les pics correspondant aux signaux des carbones de la chaîne alkyle *m* et *l* à respectivement 12 ppm et 42 ppm. L'absence de pics parasites sur les deux spectres atteste de la très bonne pureté chimique du composé **13**.

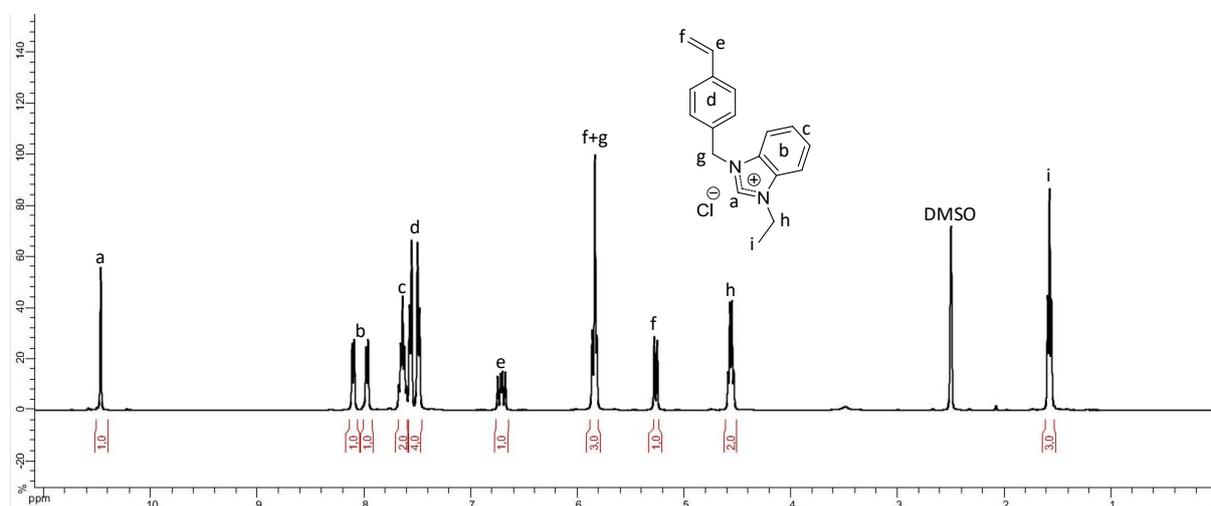


Figure 23 : Spectre de RMN ^1H du monomère chlorure de 4-vinyléthylbenzylbenzimidazolium **13** dans le $\text{DMSO-}d_6$

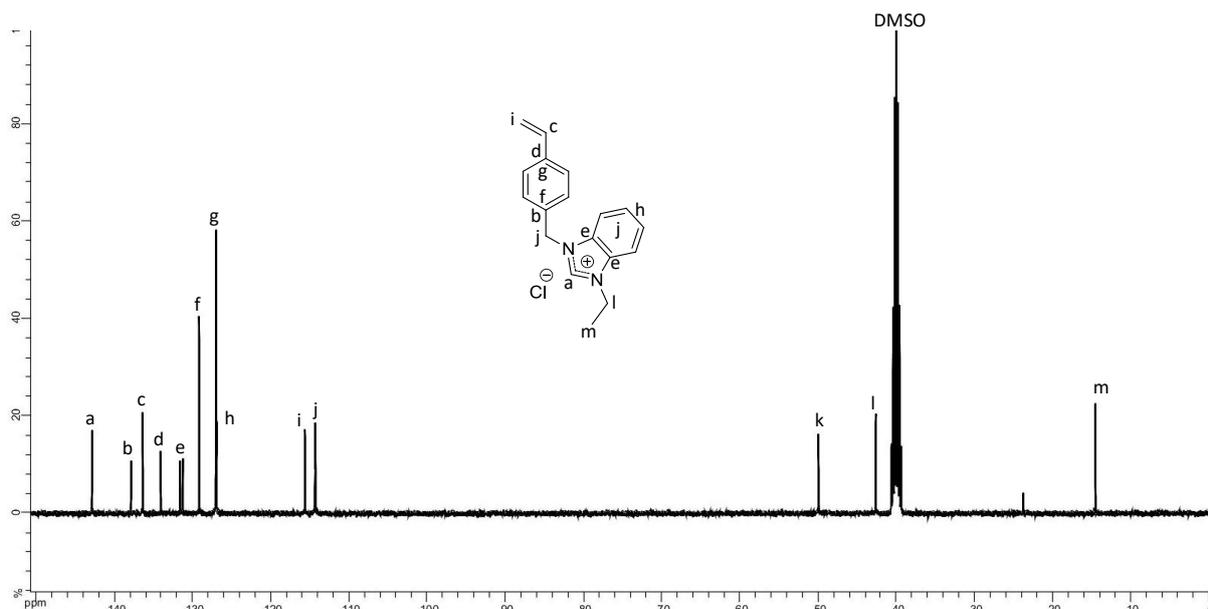


Figure 24 : Spectre de RMN ^{13}C du monomère chlorure de 4-vinyléthylbenzylbenzimidazolium **13** dans le $\text{DMSO-}d_6$

Le macromonomère à base de PEO (monomère 4-vinylbenzyl- PEO_{16}), **4**, déjà décrit dans la partie précédente (voir caractérisation **Figure 6**) a également été utilisé. Pour rappel, l'idée d'incorporer des unités hydrophiles dérivées d'un tel macromonomère de manière statistique dans le copolymère précurseur est de stabiliser/disperser les SCNPs correspondantes dans une large gamme de solvants, incluant les milieux aqueux.

L'étape suivante correspond à la synthèse du copolymère linéaire, **14**, précurseur des SCNPs-Pd, par copolymérisation radicalaire *via* le procédé RAFT des monomères liquides ioniques **13** (30%), du monomère 4-vinylbenzyl- PEO_{16} **3** (10%) et du styrène (60%). La réaction de copolymérisation RAFT a été conduite dans le méthanol à 80°C , en utilisant l'AIBN comme source de radicaux et l'acide 4-cyano-4-(phénylcarbonothio)pentanoïque comme agent RAFT (**Schéma 16**).

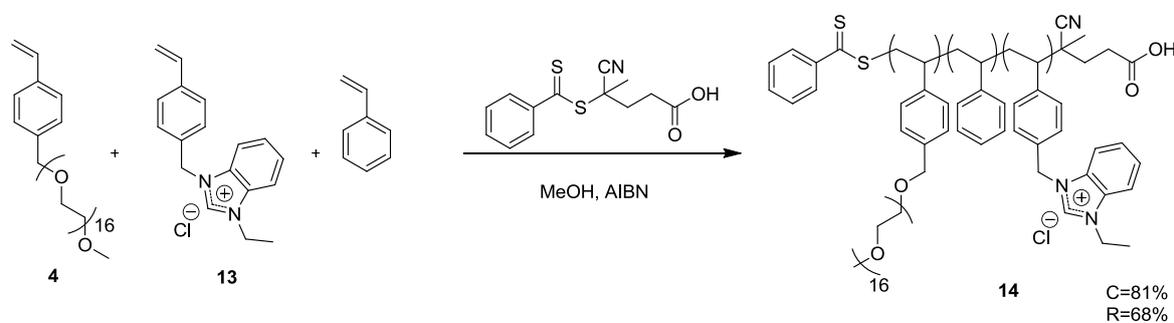


Schéma 16 : Synthèse du copolymère statistique poly(4-vinylbenzyl- PEO_{16})-*co*-poly(chlorure de 4-vinyléthylbenzylbenzimidazolium)-*co*-polystyrène **14**

Après environ 80% de conversion des monomères, et un rendement de 68% après purification par dialyse (membrane de 1000 kDa), le copolymère **14** a été analysé par RMN du proton. Sur le spectre correspondant (**Figure 21**), on retrouve les pics caractéristiques du proton imidazolium entre 10 et 11 ppm, ainsi que les protons correspondant aux $-CH_2-$ de la chaîne PEO à 3,6 ppm et enfin les protons correspondant aux $-CH_2-$ des monomères **3** (4,5 ppm), **4** et des monomères liquides ioniques **13** (5,8ppm).

La valeur du degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) peut aussi être déterminée à partir de ce spectre de RMN, en comparant les intégrations dues aux différentes unités monomères avec les protons méthyle notés *l* issus de l'agent RAFT, à 3,2 ppm (**Figure 25**). Ce copolymère **14** est ainsi composé de 19 unités de styrène (59,5%), 3 unités de **3** (9,5%) et de 10 unités de chlorure de 4-vinylethylbenzylbenzimidazolium **12** (31%), correspondant à une masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) mesurée par RMN 1H égale à $\bar{M}_n = 7,6 \text{ kg.mol}^{-1}$. Ces valeurs de composition et de masses molaires obtenues expérimentalement sont très proches de celles visées par le ratio initial des comonomères et de l'agent RAFT. De plus, la dispersité obtenue par SEC dans le THF contenant 10mM de LiTFSI égale à $D = 1,19$ (**Figure 26**), témoigne du bon contrôle de la réaction de copolymérisation RAFT.

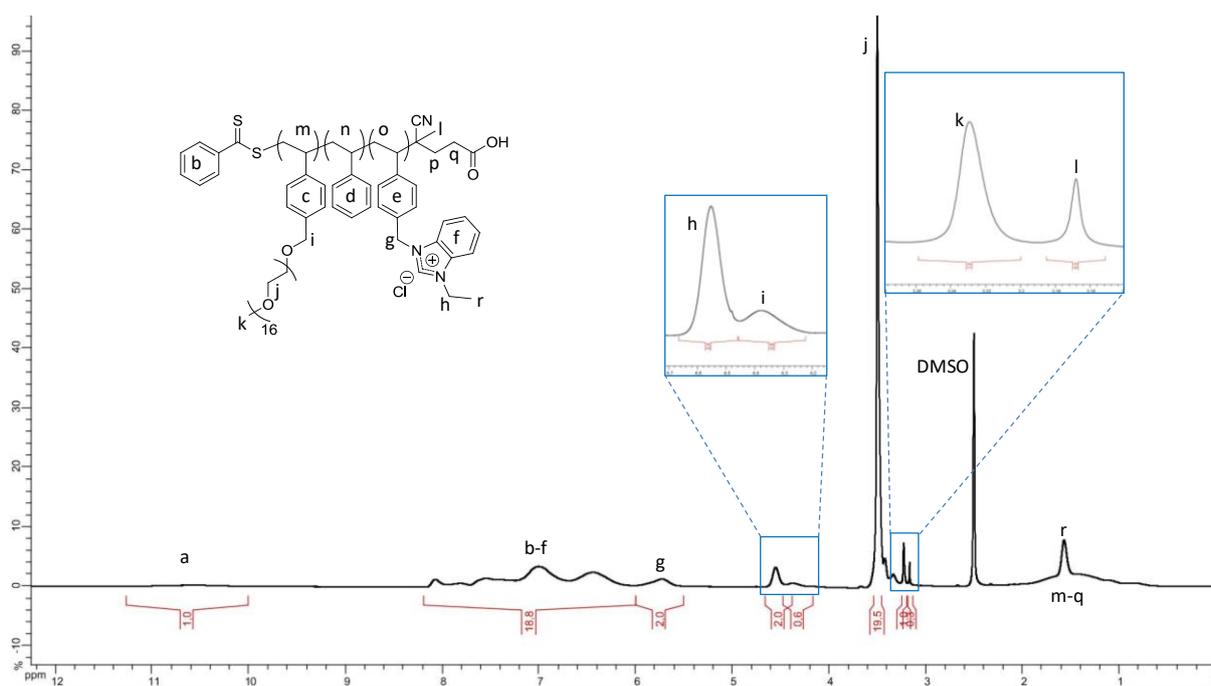


Figure 25 : Spectre de RMN 1H du copolymère statistique **14** dans le DMSO-*d*6

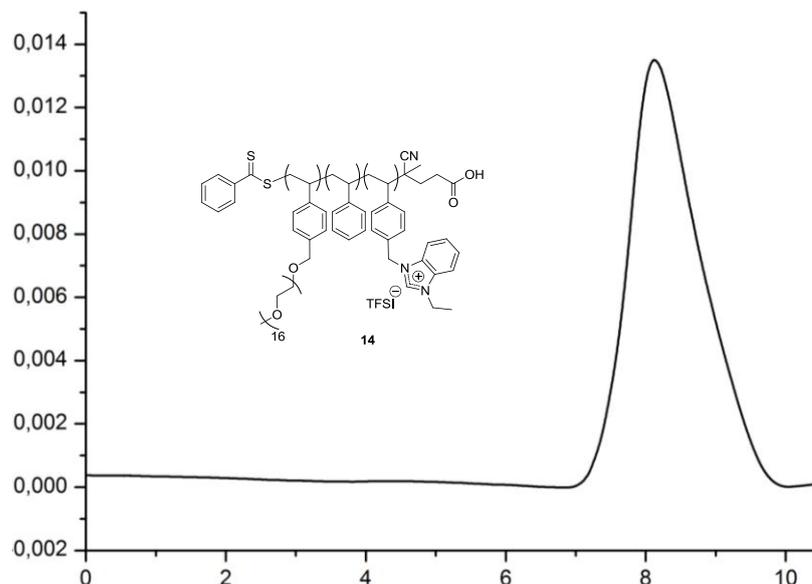


Figure 26 : Trace SEC du composé **14** obtenu dans un mélange THF/ LiTFSI (10mM)

L'ultime étape conduisant à la formation des SCNPs-Pd hybrides organométalliques consiste à induire le repliement des chaînes copolymères **14** sur elles-mêmes, par insertion d'un sel de palladium en conditions diluées. Comme illustré dans le **Schéma 17**, chaque unité organométallique est ainsi à priori constituée de deux ligands NHCs par atome de Pd(II). Cette étape de réticulation intramoléculaire a été réalisée dans le DMSO à 120°C pendant 48h, à une concentration de 0,5 g.L⁻¹, en présence du copolymère **14** et de 0,5 équivalent de PdCl₂ par rapport aux unités benzimidazolium dérivées du co-monomère **13**.

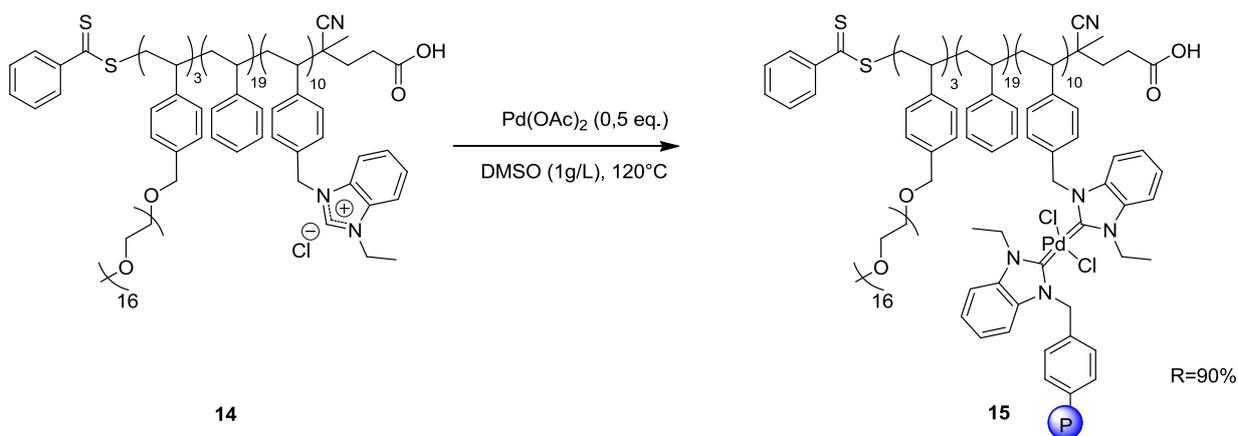


Schéma 17 : Synthèse des SCNPs-Pd **15**

La fonctionnalisation des chaînes copolymères par le palladium peut être suivie par RMN du proton. Sur la **Figure 27** correspondante, on note en effet la disparition du proton caractéristique de l'imidazolium en C₂, suite au couplage avec le palladium(II).

Le spectre apparaît assez mal résolu avec des pics assez larges du fait de la présence du Pd(II) créant des centres de réticulation, multipliant ainsi les environnements chimiques différents, ce qui se traduit par un élargissement des pics. Les SCNPs-Pd ont ensuite été dialysés dans le méthanol (membrane de 1000 kDa) afin d'éliminer les éventuelles traces de palladium libre, mais aussi et surtout, pour remplacer le DMSO par un solvant plus facile à évaporer.

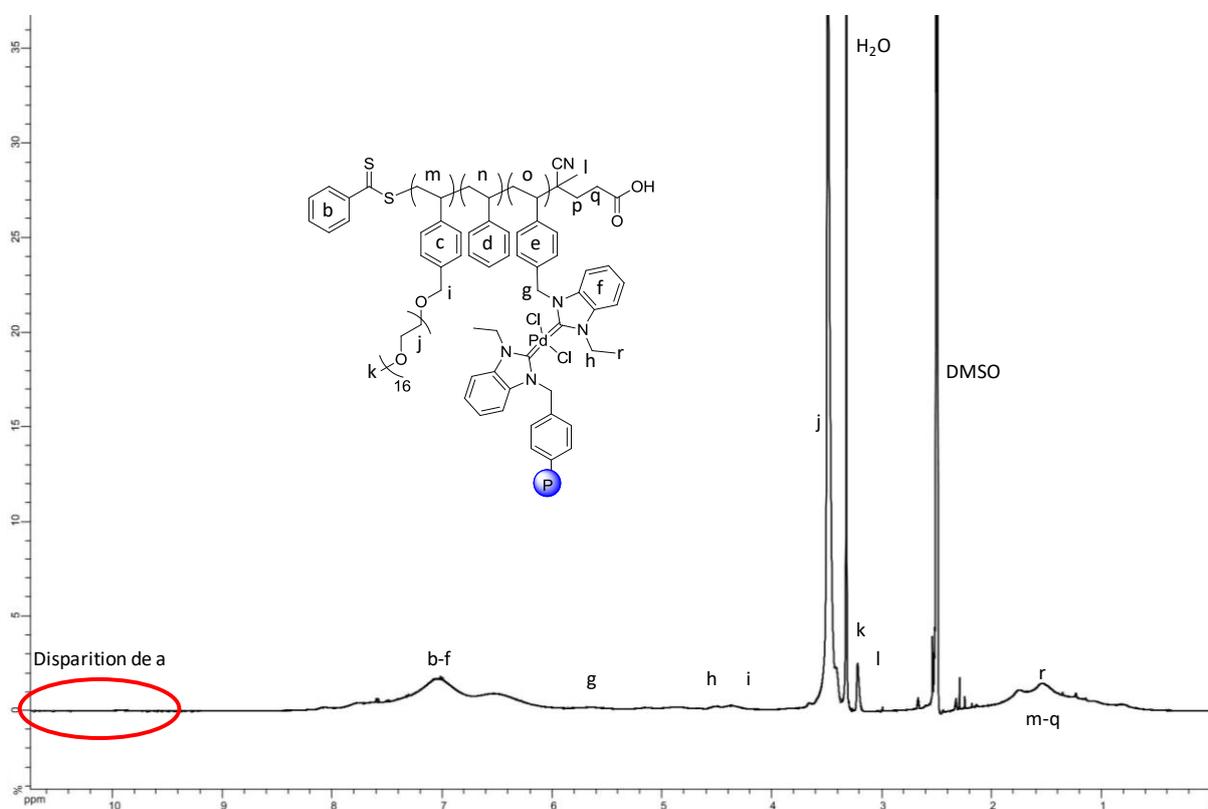


Figure 27 : Spectre de RMN ¹H des SCNPs-Pd^{II} **15** dans le DMSO-*d*₆

3) Caractérisation des SCNPs-Pd

La caractérisation de ces SCNPs-Pd **15** par DLS est montrée dans la **Figure 28**. On observe une seule population avec un diamètre moyen en nombre de 9,7 nm et une dispersité supérieure à 0,509. Comme déjà suggéré précédemment dans les cas des SCNPs à base de PIL, cette valeur élevée de la dispersité peut être expliquée par présence d'agrégats de plusieurs SCNPs-Pd conduisant à de « gros objets » pouvant tronquer la mesure.

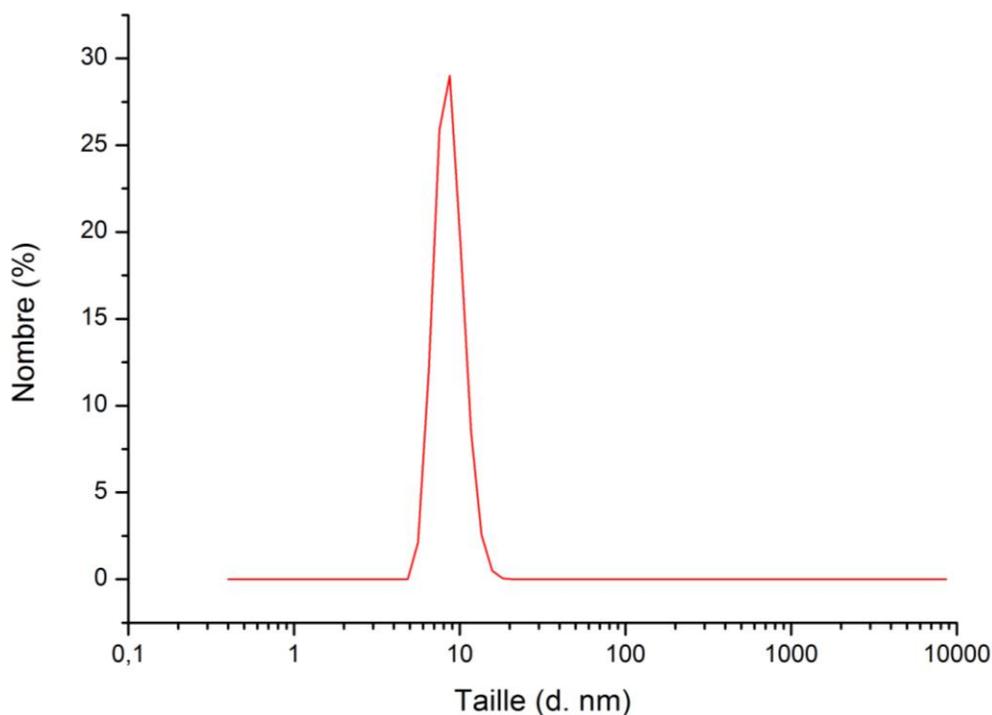


Figure 28 : Diamètre moyen en nombre des SCNPs **15** par DLS dans le DMSO à 25°C.

En vue de leur analyse par TEM, les SCNPs-Pd ont été mises en solution dans le DMSO, puis ces solutions ont été déposées sur une plaque Carbone/Fonvart (plaque plutôt hydrophile) permettant de bonnes interactions avec les SCNPs-Pd. Les images obtenues sont présentées **Figure 29** montrant des objets de tailles comprises entre 14,2 et 22 nm, c'est à dire un peu supérieures aux valeurs déterminées par DLS. Ceci peut s'expliquer par l'utilisation du DMSO pour le dépôt sur les grilles de TEM, le DMSO présentant un point d'ébullition très élevé ($\approx 191^\circ\text{C}$) et donnant lieu à une évaporation très lente, pouvant favoriser la coalescence des particules et la formation d'agrégats pendant l'analyse TEM.

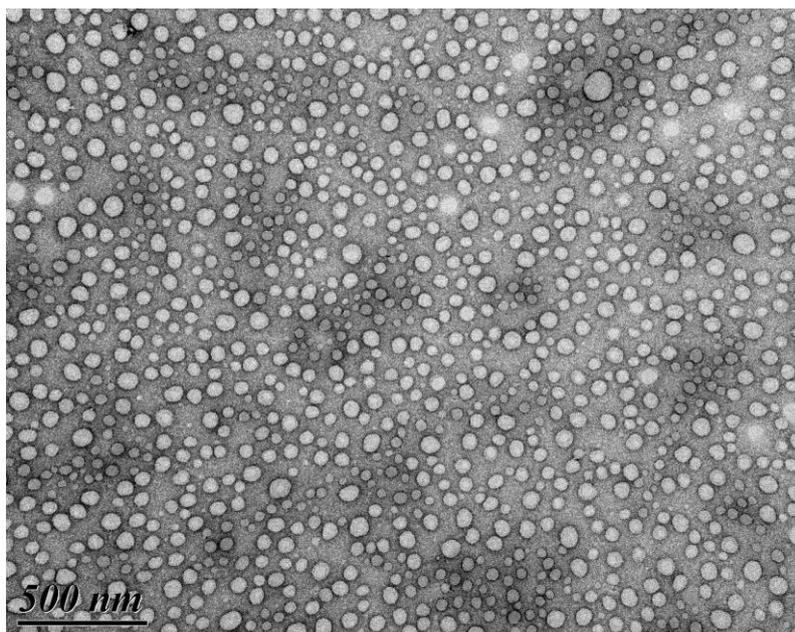


Figure 29 : Image TEM des SCNPs-Pd **15**.

Il faut noter ici qu'il a été décidé de ne pas injecter les SCNPs-Pd organométalliques en SEC, afin de ne pas détériorer le matériel, par crainte d'interactions fortes avec les colonnes.

Ces SCNPs-Pd, grâce notamment à la présence des chaînes PEO pendantes le long de la chaîne principale, présentent une excellente solubilité dans différents solvants tels que le THF, le DMSO. Comme les SCNPs, tout organiques obtenues par autoquaternisation décrites précédemment, les SCNPs-Pd sont aussi solubles dans l'eau. Cette solubilité pourrait être modulée en variant les proportions de chaque monomère dans le polymère précurseur des SCNPs, mais aussi en variant le taux de palladium lors de la formation des SCNPs.

4) Catalyse organométallique de réaction de couplage C-C

Ces SCNPs-Pd, **15**, ont pu être utilisées comme supports de palladium (II) pour une réaction type de la chimie organique, en l'occurrence la réaction de couplage de Suzuki.^{37,55,58,59} Cette réaction est connue pour être catalysée par le palladium portant des ligands organiques, généralement azotés, aussi bien au niveau moléculaire qu'avec du palladium supporté sur des chaînes (co)polymères.^{35,60,61}

Des conditions expérimentales similaires à celles de la littérature ont été employées : les réactions ont été réalisées directement dans l'eau, à 110°C, dans un tube de type Schlenk

dégazé à l'argon et scellé, en présence de 0,15% molaire de catalyseur (basé sur la quantité de palladium) et de 2 équivalents de base (ici K_2CO_3).

La réaction couplage de Suzuki entre un halogénure aromatique et un dérivé d'acide boronique aromatique en présence de base a été largement étudiée.^{58,62} La base permet à la fois d'aider la réduction du palladium par élimination réductrice et entre aussi dans le cycle catalytique (**Schéma 18**).

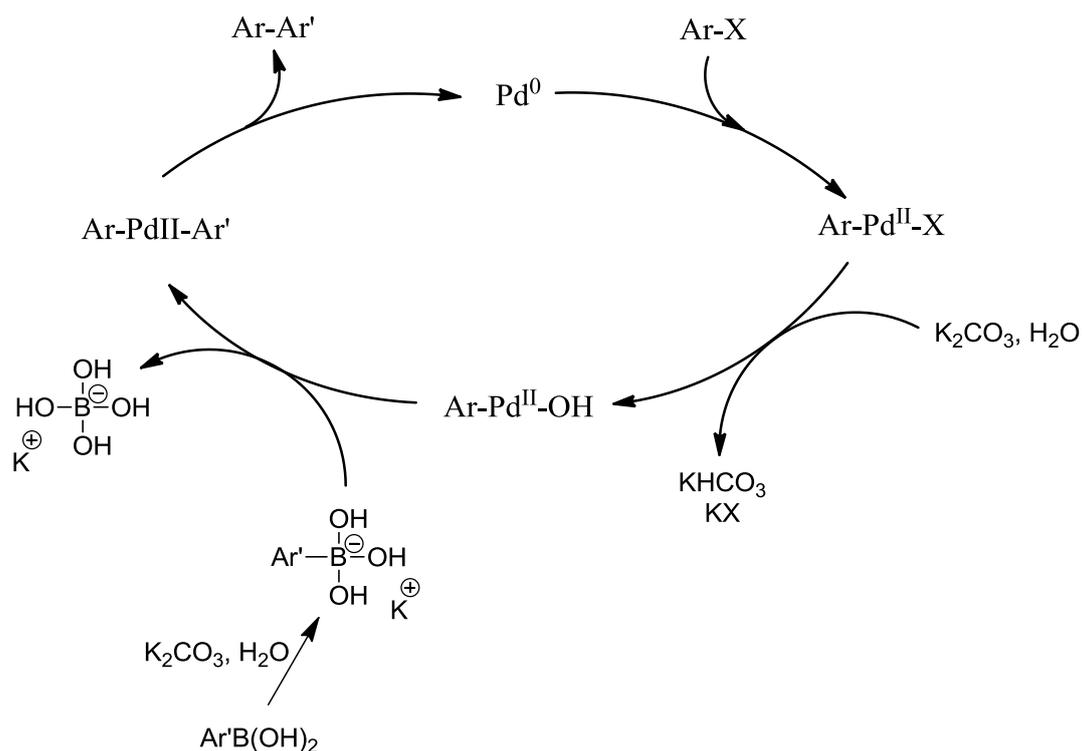


Schéma 18 : Mécanisme de la réaction de couplage de Suzuki.

Le Pd^0 généré subit une addition oxydante après insertion du composé halogéné, puis un échange de l'anion par un anion hydroxyle généré dans l'eau par la base K_2CO_3 . L'étape suivante consiste en une transmétalement entre le complexe de Pd^{II} et le dérivé boré, avant l'étape d'élimination réductrice permettant de libérer le Pd^0 et le produit de couplage bis-aromatique.

Pour notre étude visant à tester les SCNPs-Pd, la réaction de Suzuki a été mise en œuvre en sélectionnant comme substrats le 4-iodotoluène, le 4-bromotoluène ou le 4-chlorotoluène avec un excès d'acide (4-hydroxyméthyl)phénylboronique comme substrat antagoniste, en présence de 2 équivalents de carbonate de potassium (**Figure 30**).

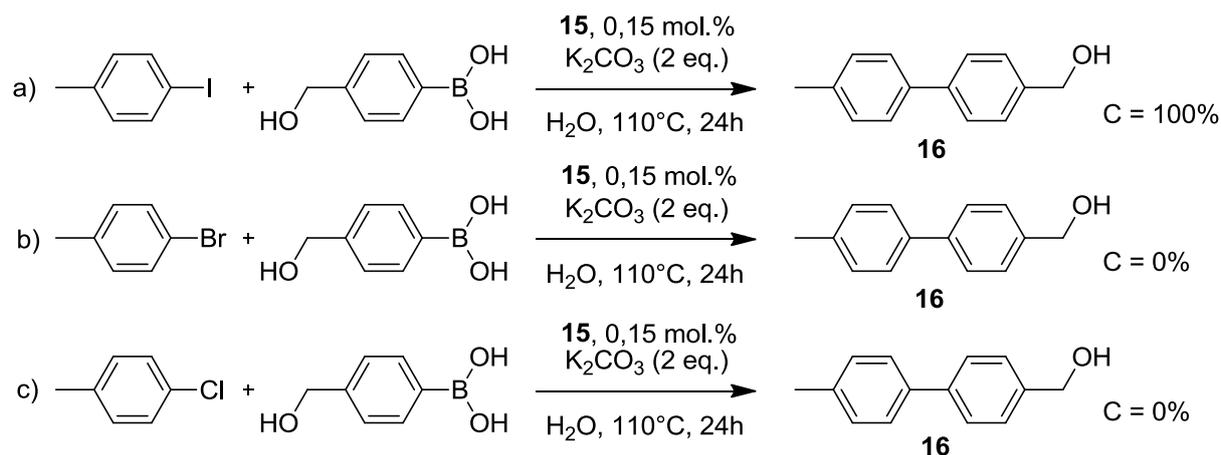


Figure 30 : Couplages de Suzuki catalysées par les SCNPs-Pd **14**.

Des résultats très intéressants ont été obtenus avec le dérivé iodé (**Figure 30a**) puisque des conversions complètes ont été atteintes après 24h à 110°C. Le produit du couplage de Suzuki, le 4-méthyl-4'-méthoxybiphényle **16**, a été identifié par RMN du proton (**Figure 31**) sur lequel tous les pics attendus ont été observés, avec notamment les quatre massifs aromatiques entre 7 et 7,5 ppm, le pic caractéristique des -CH₂ c à 4,6 ppm et enfin le pic caractéristique du -CH₃ f à 2,3 ppm. Les conversions obtenues sont dans la gamme des résultats observés dans la littérature pour des catalyseurs moléculaires à ligands azotés, comme présentés **Figure 32**. En effet, ces composés ont conduit à des conversions comprises entre 80% et 100% en 24h dans des conditions réactionnelles similaires.⁶³⁻⁶⁵

conduisent à de très bons résultats avec des substrats iodés, mais les résultats sont plus modérés avec des substrats moins réactifs tels que les dérivés bromés ou chlorés.

Des optimisations semblent possibles avec ces SCNPs, en étudiant notamment l'effet de la composition et de la longueur de chaîne du polymère précurseur, mais aussi en mettant au point un procédé de recyclage plus efficace.

IV. Conclusions et Perspectives

Dans cette partie, nous avons développé deux nouvelles méthodologies de synthèse de nanoparticules fonctionnelles constituées de chaînes (co)polymères uniques (SCNPs), impliquant dans les deux cas la chimie des groupements benzimidazolium, et plus généralement, l'ingénierie des poly(liquide ioniques). Dans les deux cas, une synthèse de précision a au préalable été mise au point pour accéder à des chaînes copolymères statistiques bien définies, par copolymérisation radicalaire contrôlée *via* le procédé RAFT, chaque type d'unité monomère incorporée ayant un rôle fonctionnelle spécifique dans l'architecture finale et dans l'application de catalyse visée. L'étape de repliement des chaînes copolymères est effectuée en milieu dilué ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) garantissant l'occurrence de réactions intramoléculaires plutôt qu'intermoléculaires. Nous avons démontré la preuve de concept de l'efficacité de chacune de ces deux méthodes, à chaque fois *via* une étude préliminaire nécessitant toutefois encore des efforts d'optimisation.

Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées en détail en combinant différentes techniques, comme la RMN ^1H et ^{13}C , la RMN DOSY, la DLS, la TEM. Les différentes analyses ont conduit à l'établissement de diamètres caractéristiques $< 10 \text{ nm}$ pour les deux familles de SCNPs.

Enfin, des essais préliminaires en catalyse organique et organométallique ont été réalisés, en mettant en œuvre de réactions modèles telles que la condensation de la benzoïne et la réaction de couplage de Suzuki, respectivement. Des résultats excellents ont été obtenus dans les deux cas, sans être spectaculaires à ce stade, par rapport à des catalyseurs moléculaires homologues ou à d'autres types de supports.

L'étape clé relative à la première méthode de synthèse repose sur une réaction d'auto-quaternisation entre groupements antagonistes au sein de la même chaîne copolymère, provoquant le repliement de celle-ci et la formation de SCNPs caractérisées par la présence

d'unités de type chlorure d'imidazolium. Le polymère précurseur a été synthétisé par copolymérisation RAFT dans le méthanol entre quatre monomères apportant chacun une propriété particulière. Le dérivé de benzimidazole et le chlorométhylstyrène servent de précurseurs de benzimidazolium et permettent le repliement de la chaîne polymère, les unités styrènes apportent l'hydrophobicité du cœur tandis que les unités portant les chaînes PEO pendantes permettent la stabilisation des SCNPs dans une large gamme de solvants. La masse molaire en nombre du polymère a été évaluée par RMN ^1H à environ $11 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, mais pourrait être facilement modulée grâce au procédé RAFT utilisé.

Ces objets ont été caractérisés par SEC, RMN DOSY et DLS qui ont permis d'établir leur diamètre entre 7 et 9 nm. Ils ont ensuite été utilisés comme précurseurs de NHCs dans le THF conduisant dans le premier cas à des conversions comparables aux catalyseurs NHCs supportés déjà décrits dans la littérature. La catalyse NHC dans l'eau n'a cependant pas conduit aux résultats espérés puisque aucune conversion en benzoïne n'a été relevée. Des développements plus poussés sont donc encore nécessaires pour manipuler les NHCs en milieu aqueux, en variant par exemple la composition et la longueur du polymère précurseur.

La deuxième catégorie de nanoparticules se caractérise par la présence d'atomes métalliques de palladium au sein des SCNPs, qui de ce fait sont des nanostructures hybrides organiques/organométalliques, désignées SCNPs-Pd. Dans ce cas, l'étape clé repliant les chaînes copolymères consiste à utiliser un sel de Pd(II) commercial servant en fait d'agent de réticulation intramoléculaire, grâce à sa capacité à se lier à deux ligands NHCs sous sa forme Pd^{II} . La synthèse par copolymérisation RAFT des monomères benzimidazoliums, styrènes et dérivés PEO permettent de complexer le palladium, d'apporter de l'hydrophobicité au cœur de la structure et de compatibiliser les SCNPs avec une grande variété de solvants. Ces objets ont également été caractérisés par DLS et TEM conduisant à des tailles entre 9 et 10 nm pour un précurseur de masse molaire d'environ $7,6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces composés ont ensuite été utilisés avec succès comme catalyseur organométallique pour la réaction modèle de Suzuki conduisant à des résultats une fois encore comparables à ceux obtenus pour des catalyseurs déjà décrits dans la littérature. Toutefois, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'effet de confinement avec ces systèmes.

En résumé, des innovations sur le plan méthodologique ont donc été proposées dans cette partie du travail, aboutissant à deux nouvelles familles inédites de nanostructures fonctionnelles utilisables en catalyse. L'ensemble de ces résultats nous semble très

encourageants, même si l'effet de confinement escompté n'a pas été observé. Dans cette optique, ces systèmes mériteraient un développement plus poussé incluant l'élaboration de chaînes copolymères de tailles plus importantes, par exemple, ce qui offrirait une meilleure protection des sites actifs NHCs. Des efforts supplémentaires sont donc encore nécessaires dans la perspective de mettre en évidence un véritable effet de confinement des sites catalytiques sur les performances en catalyse. Il serait par ailleurs intéressant de développer d'autres systèmes utilisant différents métaux également connus pour donner des complexes robustes avec les NHCs tels que le cuivre ou l'or. Enfin d'autres réactions pourraient ainsi être envisagées tels que les couplages de Heck et de Sonogashira pour les SCNPs-Pd, l'hydrogénation des oléfines et des réactions de « cross-coupling » par les SCNPs-Au ou encore l'activation d'alcyne pour les SCNPs-Cu.

Dans le chapitre suivant, d'autres types nanostructures seront évaluées, avec comme point commun avec ce chapitre, le recours à la chimie des poly(liquide ioniques) comme progéniteurs de NHCs, dans cette même optique de développer des catalyses organiques et organométalliques en milieu confiné. Il s'agira, en l'occurrence, de nanostructures issues de l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles.

Bibliographie

- (1) Hanlon, A. M.; Lyon, C. K.; Berda, E. B. *Macromolecules* **2016**, *49* (1), 2–14.
- (2) Altintas, O.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (11), 958–971.
- (3) Altintas, O.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (1), 29–46.
- (4) Gutekunst, W. R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (25), 8038–8041.
- (5) Trinh, T. T.; Laure, C.; Lutz, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216* (14), 1498–1506.
- (6) Gao, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (9), 722–734.
- (7) Bosman, a W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (7), 1665–1688.
- (8) Gonzalez-Burgos, M.; Latorre-Sanchez, A.; Pomposo, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (17), 6122–6142.
- (9) Lyon, C. K.; Prasher, A.; Hanlon, A. M.; Tuten, B. T.; Tooley, C. A.; Frank, P. G.; Berda, E. B. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (2), 181–197.
- (10) Kuhn, W.; Balmer, G. *J. Polym. Sci.* **1962**, *57* (165), 311–319.
- (11) Mecerreyes, D.; Lee, V.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Wursch, A.; Volksen, W.; Magbitang, T.; Huang, E.; Miller, R. D. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (3), 204–208.
- (12) Sanchez-Sanchez, A.; Pérez-Baena, I.; Pomposo, J. *Molecules* **2013**, *18* (3), 3339–3355.
- (13) Davankov, V. A.; Ilyin, M. M.; Tsyurupa, M. P.; Timofeeva, G. I.; Dubrovina, L. V. *Macromolecules* **1996**, *29* (26), 8398–8403.
- (14) Stevens, D. M.; Tempelaar, S.; Dove, A. P.; Harth, E. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (7), 915–918.
- (15) Perez-Baena, I.; Barroso-Bujans, F.; Gasser, U.; Arbe, A.; Moreno, A. J.; Colmenero, J.; Pomposo, J. A. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (9), 775–779.
- (16) Ryu, J.-H.; Chacko, R. T.; Jiwanich, S.; Bickerton, S.; Babu, R. P.; Thayumanavan, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (48), 17227–17235.

- (17) Chem, P.; Tuten, B. T.; Chao, D.; Lyon, K.; Berda, E. B. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3068–3071.
- (18) Whitaker, D. E.; Mahon, C. S.; Fulton, D. A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (3), 956–959.
- (19) Foster, E. J.; Berda, E. B.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (20), 6964–6966.
- (20) Berda, E. B.; Foster, E. J.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2010**, *43* (3), 1430–1437.
- (21) Hosono, N.; Gillissen, M. A. J.; Li, Y.; Sheiko, S. S.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (1), 501–510.
- (22) Altintas, O.; Rudolph, T.; Barner-Kowollik, C. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49* (12), 2566–2576.
- (23) Altintas, O.; Lejeune, E.; Gerstel, P.; Barner-Kowollik, C. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (3), 640–651.
- (24) Harth, E.; Horn, B. Van; Lee, V. Y.; Germack, D. S.; Gonzales, C. P.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (29), 8653–8660.
- (25) Shishkan, O.; Zamfir, M.; Gauthier, M. A.; Börner, H. G.; Lutz, J.-F. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (13), 1570.
- (26) Roy, R. K.; Lutz, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (37), 12888–12891.
- (27) Frank, P. G.; Tuten, B. T.; Prasher, A.; Chao, D.; Berda, E. B. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (2), 249–253.
- (28) Wen, J.; Yuan, L.; Yang, Y.; Liu, L.; Zhao, H. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (2), 100–106.
- (29) Ormategui, N.; Garcia, I.; Padro, D.; Cabanero, G.; Grande, H. J.; Loinaz, I. *Soft Matter* **2012**, *8* (3), 734–740.
- (30) Arbe, A.; Pomposo, J. A.; Moreno, A. J.; LoVerso, F.; González-Burgos, M.; Asenjo-Sanz, I.; Iturrospe, A.; Radulescu, A.; Ivanova, O.; Colmenero, J. *Polymer.* **2016**, 1–13.
- (31) Artar, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M.; Meijer, E. W.; Palmans, A. R. A. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, *52* (1), 12–20.

- (32) Lambert, R.; Coupillaud, P.; Wirotius, A.-L.; Vignolle, J.; Taton, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (14), 1143–1149.
- (33) Izquierdo, F.; Corpet, M.; Nolan, S. P. *European J. Org. Chem.* **2015**, *2015* (9), 1920–1924.
- (34) Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (10), 5151.
- (35) Gu, Y.; Favier, I.; Pradel, C.; Gin, D. L.; Lahitte, J.-F.; Noble, R. D.; Gómez, M.; Remigy, J.-C. *J. Memb. Sci.* **2015**, *492*, 331–339.
- (36) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (7), 2457–2483.
- (37) Molnár, Á. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (3), 2251–2320.
- (38) Coupillaud, P.; Vignolle, J.; Mecerreyes, D.; Taton, D. *Polymer* (). **2014**, *55* (16), 3404–3414.
- (39) Kuzmich, D.; Coupillaud, P.; Men, Y.; Vignolle, J.; Vendraminetto, G.; Ambroggi, M.; Taton, D.; Yuan, J. *Polymer*. **2014**, *55* (16), 3423–3430.
- (40) Hadasha, W.; Mothunya, M.; Akeroyd, N.; Klumperman, B. *Aust. J. Chem.* **2011**, *64* (8), 1100.
- (41) Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; South, C. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559–5562.
- (42) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (11), 1402.
- (43) Mavila, S.; Diesendruck, C. E.; Linde, S.; Amir, L.; Shikler, R.; Lemcoff, N. G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (22), 5767–5770.
- (44) Willenbacher, J.; Altintas, O.; Roesky, P. W.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (1), 45–51.
- (45) Sanchez-Sanchez, A.; Arbe, A.; Colmenero, J.; Pomposo, J. A. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (5), 439–443.
- (46) He, H.; Zhong, M.; Adzima, B.; Luebke, D.; Nulwala, H.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (11), 4227–4230.

- (47) Stilbs, P. *Anal. Chem.* **1981**, 53 (13), 2135–2137.
- (48) Johnson, C. S. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, 34 (3–4), 203–256.
- (49) Holz, M.; Weingartner, H. *J. Magn. Reson.* **1991**, 92 (1), 115–125.
- (50) Fèvre, M.; Pinaud, J.; Leteneur, A.; Gnanou, Y.; Vignolle, J.; Taton, D.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (15), 6776–6784.
- (51) Glorius, F. In *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*; 2006; Vol. 21, pp 1–20.
- (52) Naumann, S.; Dove, A. P. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (17), 3185–3200.
- (53) Hollóczki, O.; Terleczy, P.; Szieberth, D.; Mourgas, G.; Gudat, D.; Nyulászi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (4), 780–789.
- (54) Huerta, E.; Stals, P. J. M.; Meijer, E. W.; Palmans, A. R. A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, 52 (10), 2906–2910.
- (55) Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (1), 133–173.
- (56) Wang, J.; Song, G.; Peng, Y. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52 (13), 1477–1480.
- (57) Akkoç, S.; Gök, Y.; Akkurt, M.; Tahir, M. N. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, 413, 221–230.
- (58) Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, No. 19, 866.
- (59) Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, 37 (14), 2320–2322.
- (60) Zhang, Y.; Zhao, L.; Patra, P. K.; Hu, D.; Ying, J. Y. *Nano Today* **2009**, 4 (1), 13–20.
- (61) Fleckenstein, C.; Roy, S.; Leuthäuser, S.; Plenio, H. *Chem. Commun.* **2007**, No. 27, 2870–2872.
- (62) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20 (36), 3437–3440.
- (63) Liu, Y.; Ma, X.; Xie, J.; Liu, P.; Dai, B.; He, R. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, 27 (8), 494–498.
- (64) Miyaura, N. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653 (1–2), 54–57.

(65) Arduengo, III, A. J.; Iconaru, L. I. *Dalt. Trans.* **2009**, No. 35, 6903.

Partie expérimentale

(Experimental part)

Materials

Benzimidazole ($\geq 95\%$), 4-vinylbenzyl chloride (90%), ethyl bromide (99%), lithium bis(trifluoromethane)sulfonylimide and 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (CPAD, $\geq 97\%$) were obtained from Aldrich and used as received. The hydroxy-containing poly(ethylene oxide) monomethylester ($\text{CH}_3\text{O-PEO}_{16}\text{-OH}$, $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) was obtained from Aldrich and use as received. Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 99%) was received from Aldrich and was purified by recrystallization from methanol. Styrene and dimethylformamide were dried over CaH_2 and distilled prior to use. 1,3-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 99%) was obtained from Alfa Aesar and 4-dimethylaminopyridine (DMAP; 99%) was obtained from TCI and use as received. Tetrahydrofuran (THF) was distilled over Na/benzophenone. Ethyl acetate and acetonitrile (99.7%, Aldrich) were used without further purification. Methanol was distilled over metallic Na prior to use.

Instrumental analyses

^1H NMR, ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker AC-400 spectrometer in appropriate deuterated solvents. All ^{13}C measurements were performed at 298 K on a Bruker Avance III 400 spectrometer operating at 100.7 MHz and equipped with a 5 mm Bruker multinuclear direct cryoprobe. All DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)^{1,2} measurements were performed at 298K on a Bruker Avance III HD 400 spectrometer operating at 400.33 MHz and equipped with a 5mm Bruker multinuclear z-gradient direct cryoprobe-head capable of producing gradients in the z direction with strength 53.5 G cm^{-1} . For each sample, 3 mg was dissolved in 0.4 μl of DMSO-d6 for internal lock and spinning was used to minimize convection effects. The dosy spectra were acquired with the *ledbpgp2s* pulse program from Bruker topspin software. The duration of the pulse gradients and the diffusion time were adjusted in order to obtain full attenuation of the signals at 95 % of maximum gradient strength. The values were 2.0 ms for the duration of the gradient pulses and 300 ms for the diffusion time. The gradients strength was linearly incremented in 16 steps from 5% to 95% of the maximum gradient strength. A delay of 3 s between echoes was used. The data were

processed using 8192 points in the F2 dimension and 256 points in the F1 dimension with the Bruker topspin software. Field gradient calibration was accomplished at 25°C using the self-diffusion coefficient of H₂O+D₂O at $19.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.^{3,4}

(1) Johnson C.S., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1999, 34, 203

(2) Stilbs P., *Anal. Chem.*, 1981, 53, 2135-2137

(3) Holz M., Weingärtner M., *J. Magn. Reson.*, 1991, 92, 115-125

(4) Longswoth L. G., *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, 1914-1917

Synthesis of 4-vinylbenzylbenzimidazole 1. Benzimidazole (6 g, 51 mmol) was dissolved in DMF (50 mL) and 5.72 g of potassium hydroxide were added (2 eq., 102 mmol). The solution was stirred for 30 minutes and 7.75 mL (8.3 g, 55 mmol) of 4-vinylbenzylchloride were added drop-wise. After stirring at room temperature for 24h, the solution was diluted with 50 mL of water and extracted with chloroform (6 x 25 mL). Organic phases were combined, dried over MgSO₄ and evaporated, yielding a yellow viscous oil (11.9 g, 44 mmol, yield = 90 %), (**Figure 7**).

Synthesis of 4-vinylbenzyl-H-benzimidazolium 2. 4-vinylbenzylbenzimidazole 1 (11.8 g, 44 mmol) was dissolved in 20 mL of methanol and few drops of HCl were added slowly. After stirring 24h at room temperature, the solvent was removed leading to a white powder (11.3 g, 42 mmol, yield = 95%), (**Figure 8**).

Synthesis of 4-vinylbenzyl-PEO₁₆ 3. The hydroxy-containing poly(ethylene oxide) monomethylester (CH₃O-PEO₁₆-OH, 800 g.mol⁻¹) (10 g, 12.5 mmol) was dissolved in THF (30 mL) and a large excess of NaH (10 eq., 3 g, 125 mmol) was added slowly. After 30 min stirring, 1.80 mL (1.95 g, 13 mmol) of 4-vinylbenzylchloride were added drop-wise. The reaction was stirred at 50°C for 48h and then precipitated three times in a large excess of diethyl ether. The pure product was isolated as a yellow viscous oil (8.1 g, 9.3 mmol, yield = 75%), (**Figure 9**).

Synthesis of PS-co-PImH(Cl)-co-PS/PEO-co-PVBenzCl 5. The CTA (23 mg, 8.3.10⁻² mmol), styrene (300 mg, 2.9 mmol) 4-vinylbenzyl-H-benzimidazolium chloride (310 mg,

1.15 mmol), 4-vinylbenzylchloride (176 mg, 1.15 mmol), 4-vinylbenzyl-PEO₁₆ (500 mg, 0.58 mmol), and AIBN (6.0 mg, 4.0.10⁻² mmol) were dissolved in methanol. The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (1 kDa membrane) and obtained as a pink powder (m = 936 mg); conversion = 78 %, yield = 66 %, (**Figure 10a**).

Deprotection of PS-co-PImH(Cl)-co-PS/PEO-co-PVBenzCl 6. Polymer **4** was dissolved in methanol and a large excess of K₂CO₃ was added. after 24h stirring at 40°C, the solution was purified by dialysis against methanol (1 kDa membrane) and the targeted polymer **5** obtained as a pink powder (m = 890 mg); yield = 95 %, (**Figure 10b**).

Synthesis of SCNPs-Cl 7. Polymer **5** (50 mg) was dissolved in 100 mL of dry THF in a Schlenk tube. The solution was stirred at 80°C for 48h and then the solvent was evaporated leading to SCNPs-Cl **6** (712 mg, yield = 80%), (**Figure 10c**).

Synthesis of SCNPs-OAc 8. SCNPs-Cl **6** (712 mg) was dissolved in 5 mL of dry methanol and a large excess of dry potassium acetate was added. After 24h stirring at 40°C the solution was filtered under celite in order to remove inorganic salts and then dialysed against methanol (1 kDa membrane). The solvent was removed under reduced pressure. SCNPs-OAc **7** was obtained as a pink powder (570 mg, yield = 80%), (**Figure 15-16**).

Benzoin condensation. In a typical experiment, **7** was introduced in a Schlenk tube. The solid mixture was allowed to stir for 1 h under vacuum, and the flask was subjected to three freeze-thaw Ar/vacuum cycles. A 5 mL portion of solvent (THF or water) and then 0.5 mL (5 mmol) of benzaldehyde were then added. The reaction mixture was stirred for 24 h at 80 °C. The mixture was allowed to cool down to room temperature, and was filtered under vacuum. The filtrate was analyzed by ¹H NMR in CDCl₃. Benzoin conversion was determined by ¹H NMR in CDCl₃ by comparing the integral value of the aldehyde signal of benzaldehyde (*d*, 10 ppm) with that of the -CH- benzoin signal (*d*, 6 ppm). The recovered polymer was suspended in THF and reused for a next run of catalysis, (**Figure 17**).

Synthesis of N-ethylbenzimidazole 12. Benzimidazole (6 g, 51 mmol) was dissolved in DMF (50 mL) and 5.72 g of potassium hydroxide were added (2 eq., 102 mmol). The solution was stirred for 30 minutes and 4.17 mL (6.1 g, 55 mmol) of ethyl bromide were added dropwise. After stirring at room temperature for 24h, the solution was diluted with 50 mL of water and extracted with chloroform (6 x 25 mL). Organic phases were combined, dried over

MgSO₄ and evaporated, yielding a yellow viscous oil (6.28 g, 43 mmol, yield = 89 %), (Figure 21-22).

Synthesis of 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride 13. 1-vinyl-4-chloromethylstyrene (2.90 mL, 20.8 mmol) and 2 mL (20.8 mmol) of *N*-ethylbenzimidazole were dissolved in acetonitrile (20 mL) and heated to 80 °C for 18h, giving in a yellow solution. The solvent was evaporated and the resulting white powder was washed with ethyl acetate first, then with diethyl ether. The product was dried for three hours under vacuum, yielding a white powder (5.78 g, 19.3 mmol, yield = 93%), (Figure 23-24).

Synthesis of PS-co-PIL(Cl)-co-PS/PEO 14. The CTA (23 mg, 8.3.10⁻² mmol), styrene (360 mg, 3.5 mmol) 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride (520 mg, 1.73 mmol), 4-vinylbenzyl-PEO₁₆ (500 mg, 0.58 mmol), and AIBN (6.0 mg, 4.0.10⁻² mmol) were dissolved in methanol. The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (1 kDa membrane) and obtained as a pink powder (m = 938 mg); conversion = 81 %, yield = 68 %, (Figure 25, 26).

Synthesis of SCNPs-Pd 15. Polymer 13 (50 mg, 0.063 mmol) was dissolved in DMSO and 0.5 eq. of Pd(OAc)₂ (7 mg, 0.0315 mmol) was added to the solution. The mixture was stirred at 120°C for three days and then purified by dialysis against methanol (1 kDa membrane) and obtained as a yellowish powder (50 mg, 0,058 mmol, yield = 90%), (Figure 27).

DOSY measurement:

$$D = \frac{kT}{6. \pi. \eta. R. f(T)}$$

$$R = \frac{kT}{D. 6. \pi. \eta. f(T)}$$

f(T) = 1.

$$R = \frac{kT}{D. 6. \pi. \eta}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

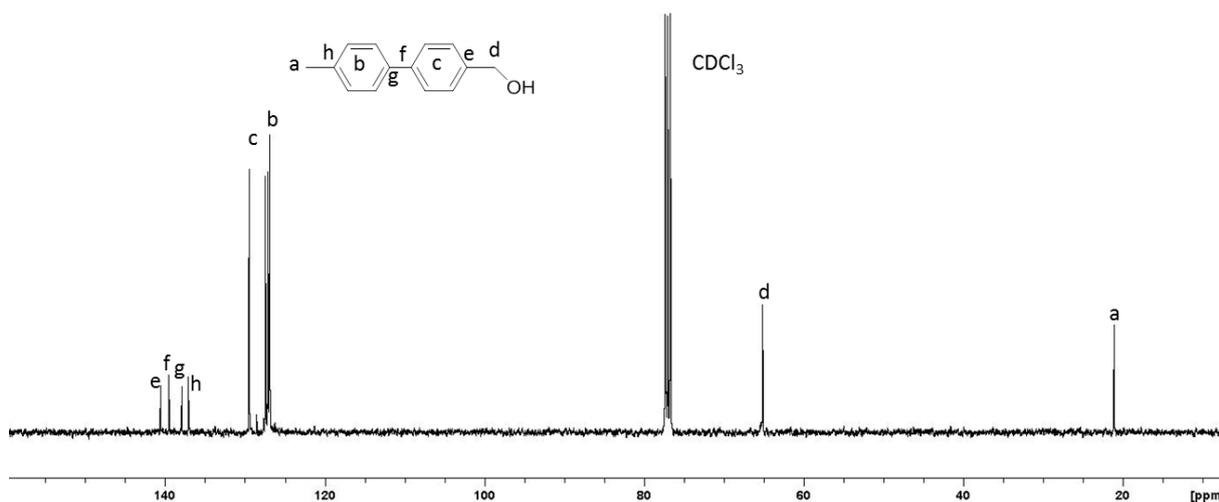
$$D = 1,28.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

T = 298K

η DMSO viscosity $\eta_{\text{DMSO}} = 1,99 \cdot 10^{-3}$ Pa.s

R = 3,8 nm D = 7,6 nm.

Suzuki coupling. In a typical experiment, **14** (0.88 mg, $3.41 \cdot 10^{-6}$ mol (Pd)) was introduced in a Schlenk tube. A 5 mL portion of water and then 480 mg (2.2 mmol) of iodotoluene and 401 mg (2.64mmol) of (4-hydroxyméthyl)phénylboronique were then added. The reaction mixture was degassed 20 minutes by argon and stirred for 24 h at 110 °C. The mixture was allowed to cool down to room temperature, and was extracted three times by 5mL of diethyl ether. Organic phases were combined, dried over MgSO_4 and then dried under vacuum. The white solid was analyzed by ^1H NMR in CD_2Cl_2 , (**Figure 31**).



^{13}C NMR spectra of Suzuki coupling resulting product.

**Chapitre IV: Catalyse micellaire en milieu aqueux à partir
de copolymères à blocs auto-assemblés et dotés d'unités
NHCs au cœur comme ligands du palladium : effet de
confinement sur l'activité catalytique**

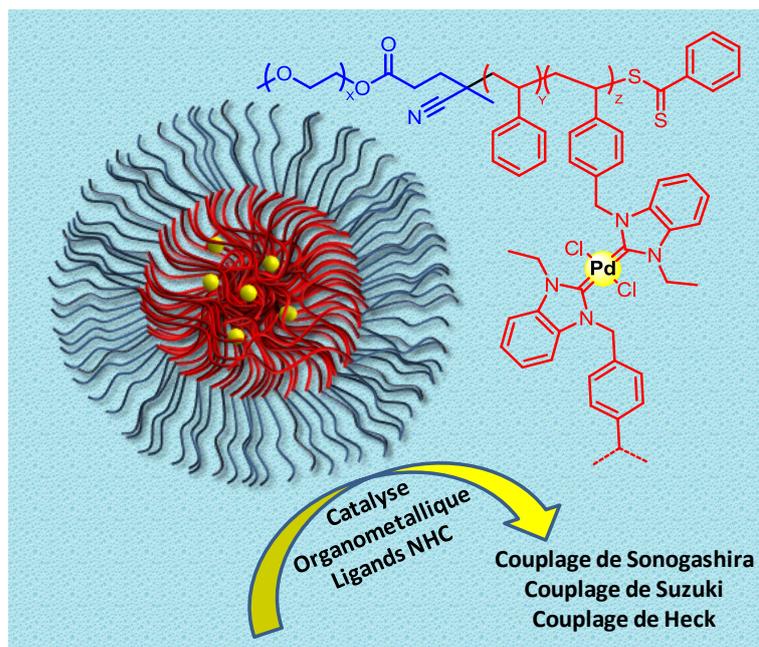
Table des matières

Résumé et illustration graphique.....	164
I. Introduction et objectifs du travail.....	165
1) Concept de catalyse micellaire.....	165
2) Catalyse organométallique appliquée aux couplages C-C.....	170
II. Synthèse du copolymère à blocs amphiphile : PEO- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PIL(Cl))	175
1) Introduction.....	175
2) Préparation de l'agent macro-RAFT PEO.....	175
3) Préparation du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium	177
4) Synthèse du polymère PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PIL(Cl)).....	179
5) Préparation du copolymère PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS ₂₄ - <i>co</i> -(NHC-Pd) ₁₁).....	182
6) Auto-assemblage en solution aqueuse du PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS ₂₄ - <i>co</i> -(NHC-Pd) ₁₁)	185
III. Caractérisation des structures micellaires PEO- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PS(NHC ₂ -Pd)	186
IV. Catalyse micellaire au palladium pour des réactions de couplages C-C en milieu aqueux	189
V. Conclusion et perspectives	196
Bibliographie.....	198
Partie expérimentale.....	202

Résumé et illustration graphique

L'auto-assemblage en milieu aqueux d'un nouveau copolymère diblocs, composé d'un premier bloc de poly(oxyéthylène) et d'un second bloc constitué d'unités liquides ioniques de type chlorure de 4-vinylbenzylethylimidazolium réparties statistiquement avec des unités styrènes et poly(styrène-co-4-vinylbenzylethylimidazolium), a pu être déclenché par addition d'acétate de palladium (PdOAc_2). Les fonctions imidazolium servant de précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs), l'introduction du PdOAc_2 provoque, en effet, la formation d'unités organométalliques où le Pd(II) est coordonné à deux ligands NHCs (= unités $\text{NHC}_2\text{-Pd}$), contribuant aussi *de facto* à la réticulation chimique du cœur des micelles en solution aqueuse. Ce copolymère à blocs a d'abord été synthétisé directement dans le méthanol par polymérisation radicalaire contrôlée procédant par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (reversible addition-fragmentation chain transfer, procédé RAFT), en utilisant un agent RAFT macromoléculaire (macro-RAFT) à base de PEO. Ce dernier a été obtenu par fonctionnalisation d'un PEO alpha-méthoxy, oméga-hydroxylé. Les micelles du copolymère à blocs amphiphiles auto-assemblés dans l'eau, à cœur hydrophobe styrénique stabilisé par une couronne de PEO, ont été caractérisées par diffusion dynamique de la lumière et par microscopie en transmission électronique, révélant des tailles de l'ordre de 7-8 nm en diamètre. Ces structures micellaires ont alors pu servir de nano-catalyseurs organométalliques micellaires pour des réactions de couplage C-C, incluant le couplage de Suzuki et la réaction de Heck.

Par rapport à des catalyseurs moléculaires homologues opérant en milieu homogène, ces nano-catalyseurs micellaires ont montré une activité catalytique nettement améliorée, en raison d'un effet de confinement des sites catalytiques $\text{NHC}_2\text{-Pd}$ au cœur des micelles. De plus, ils ont pu être aisément recyclés et réutilisés dans des cycles catalytiques successifs avec d'excellentes efficacités.



I. Introduction et objectifs du travail

1) Concept de catalyse micellaire

Dans la Nature, les processus catalytiques des réactions chimiques élémentaires ont lieu en milieu confiné, permettant des cinétiques réactionnelles élevées et un contrôle stéréochimique optimal. L'environnement chimique ultra-précis et la taille sub-nanométrique des cavités biocatalytiques des enzymes sont à l'origine de telles sélectivités et réactivités. Dans l'optique de mimer ces effets de confinement intervenant à l'état naturel, de très nombreux systèmes synthétiques ont été développés ces dernières décennies, incluant les nanoparticules composées de chaînes uniques (single chain nanoparticles), les dendrimères, les émulsions de Pickering ou encore les structures micellaires.¹⁻⁷

Les micelles résultent de l'assemblage de plusieurs molécules amphiphiles en solvant sélectif, généralement un milieu aqueux dans la perspective d'applications en catalyse ou en biologie. D'apparence homogènes au niveau macroscopique, les systèmes micellaires se structurent en réalité sous la forme de systèmes biphasiques au niveau mésoscopique, avec par exemple dans l'eau, un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile.

Le concept de « catalyse micellaire » (**Figure 1a**) *via* l'utilisation de tensio-actifs moléculaires a été décrit dès les années 1970 et l'effet dû au confinement des substrats sur la cinétique réactionnelle a été démontré.⁸ Ce domaine a depuis été largement étudié, et de très nombreux tensioactifs d'origine naturelle ou synthétique ont été employés à cette fin.^{1,9,10} Des exemples sont montrés dans la **Figure 2** et incluent le dodécyle sulfate de sodium (SDS), le chlorure de cetyltriméthylamonium (CTAC) et le polyoxyéthylènesorbitan monopalmitate (Tween 40). Le plus souvent, les auto-assemblages en milieu aqueux issus de ces tensioactifs moléculaires intègrent un « catalyseur indépendant » c'est à dire non lié à la molécule tensioactive.¹⁰

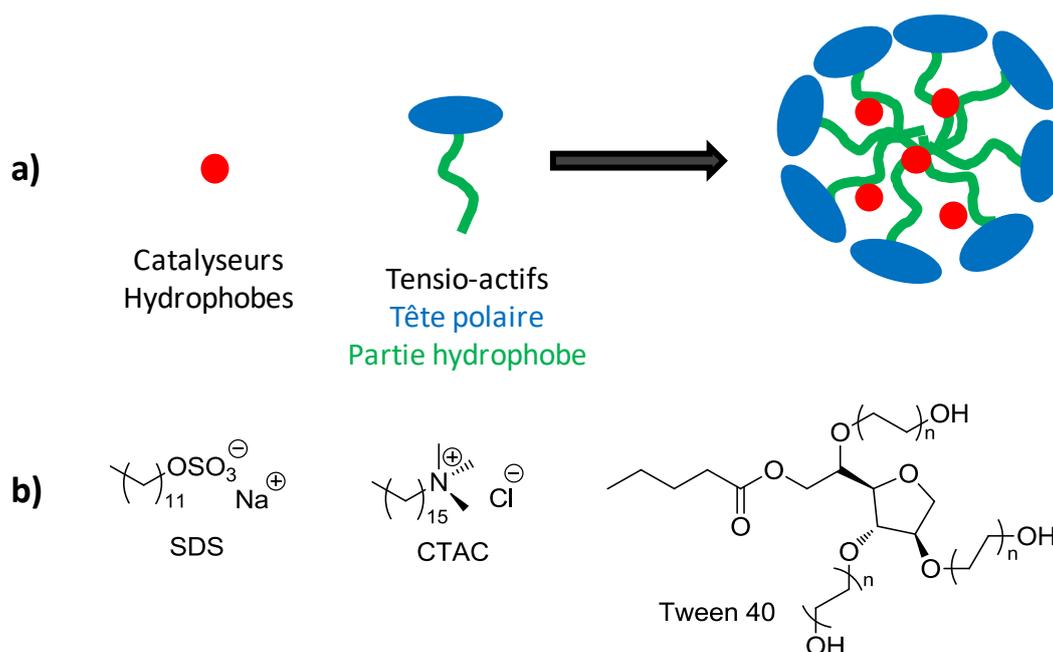


Figure 1 : (a) Schéma simplifié du principe de la catalyse micellaire et (b) exemples de tensioactifs moléculaire commerciaux utilisés en « catalyse micellaire ».

Ces nano-réacteurs catalytiques, à l'intérieur hydrophobe, contiennent à la fois les substrats et le catalyseur. Deux exemples de réactions sont illustrés dans la **Figure 2**, l'un concernant une réaction d'organocatalyse micellaire (**Figure 2a**), l'autre une réaction de catalyse organo-métallique en milieu confiné (**Figure 2b**). Dans le premier cas, il s'agit d'une réaction tri-composante entre une amine primaire, un aldéhyde et l'anhydride isoatoïque, formant le 2.3-dihydro/spiroquinazolin4(1H)-ones, catalysée par l'acide tartrique et réalisée en présence de SDS (**Figure 2a**).¹¹ Dans ces conditions, des conversions de l'ordre de 90% peuvent être atteintes en 2 minutes, alors qu'en l'absence de tensioactifs, une conversion de 55% seulement est obtenue après 16h de réaction, démontrant l'effet de confinement de la réaction catalytique au cœur des micelles. Dans le deuxième cas, il s'agit d'une réaction d'alkylation de Friedel-Crafts en milieu aqueux catalysée par le cuivre(II) en présence de SDS. La formation de micelles permet ici d'améliorer les performances catalytiques de quatre ordres de grandeur par rapport à une catalyse en solution (sans SDS).¹²

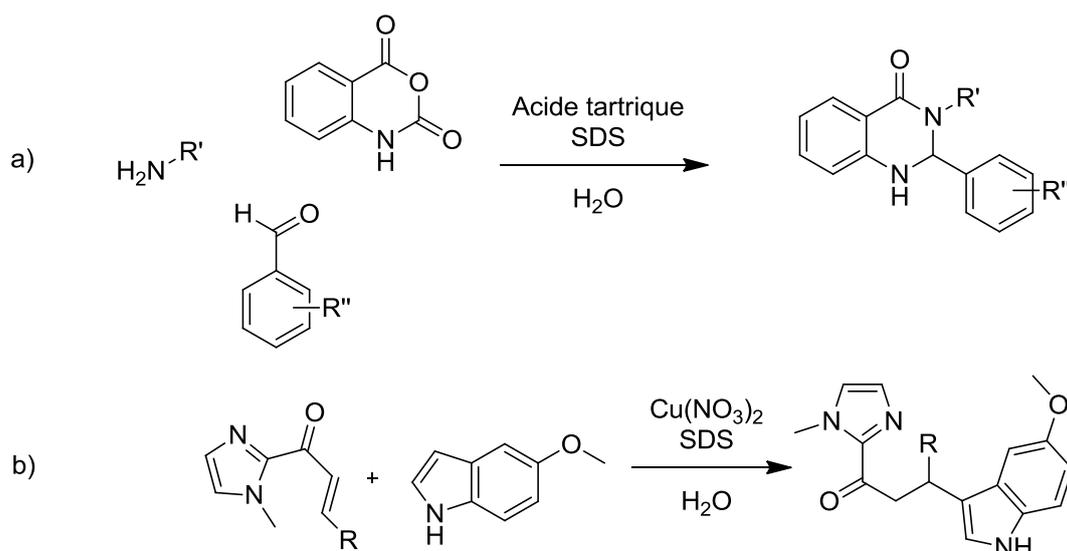


Figure 2 : Exemples de réaction réalisées suivant le procédé de catalyse micellaire.

En dépit des performances catalytiques qu'ils procurent, les nano-réacteurs micellaires à base de tensioactifs moléculaires sont difficiles à recycler, et leur utilisation peut conduire *ad fine* à la pollution des milieux aqueux. Des alternatives, en termes de structure micellaire, ont alors été proposées pour pallier cet inconvénient. Ainsi, des tensioactifs macromoléculaires à base de copolymères à blocs amphiphiles, plus robustes en raison d'une plus grande stabilité thermodynamique, constitués d'unités monomères permettant de supporter les espèces catalytiques sont apparues dans la littérature récente (**Figure 3**). Outre l'amélioration significative des cinétiques réactionnelles, les catalyseurs micellaires issus de copolymères à blocs peuvent être plus efficacement recyclés et réutilisés dans de nouveaux cycles catalytiques, permettant de fait de limiter à la fois la pollution de l'environnement et les coûts liés à leur utilisation.

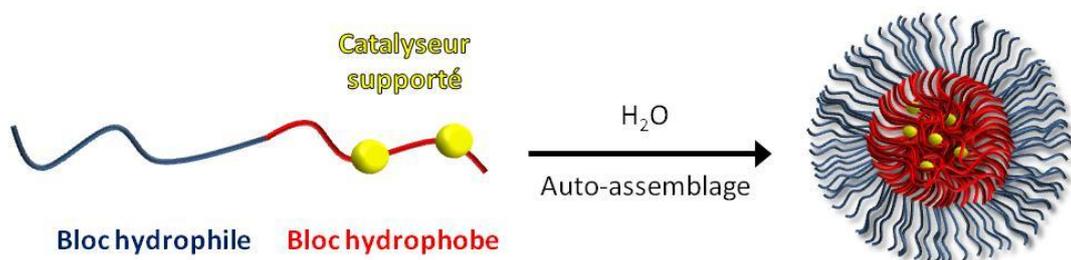


Figure 3 : Catalyseurs micellaires à base de copolymères à blocs¹³

Dans ce contexte, O'Reilly *et al.* ont élaboré des copolymères à blocs de type polyacrylate, avec un bloc supportant des groupements L-proline, servant ensuite de

catalyseurs organiques ségrégués au cœur, pour des réactions d'aldolisation en milieu aqueux (Entrée 1, **Tableau 1**).¹⁴

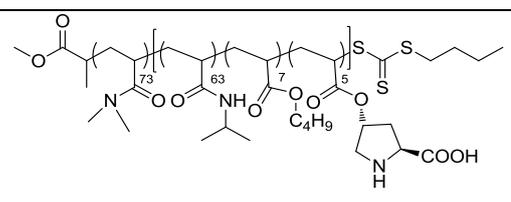
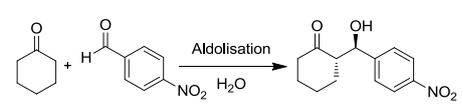
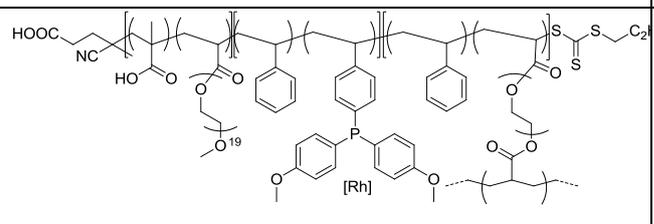
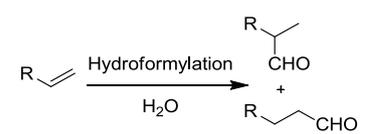
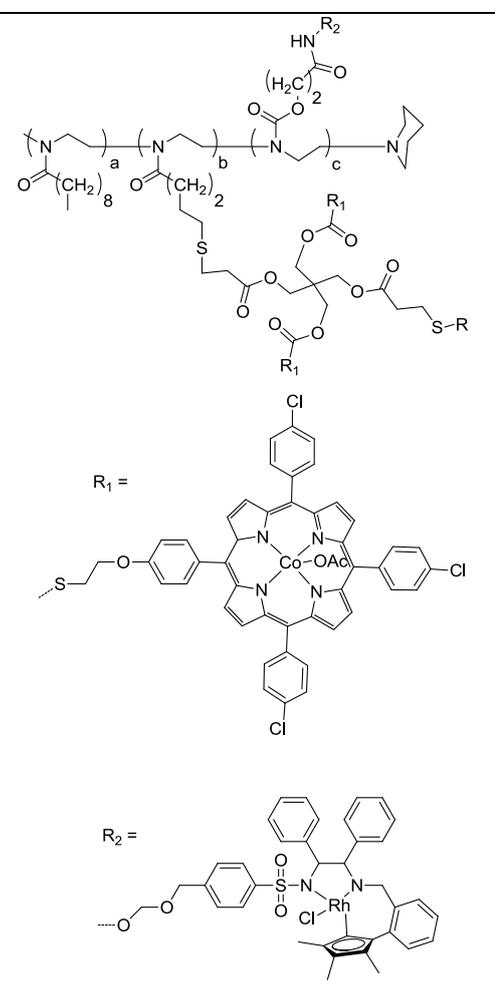
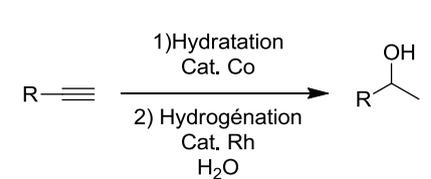
Un autre exemple de catalyseur micellaire copolymère a été récemment proposé par Lansalot, Poli *et al.*, en vue de réactions d'hydroformylation de l'octène par catalyse organométallique (Entrée 2, **Tableau 1**).¹⁵⁻¹⁷ Un copolymère triblocs amphiphile, avec des unités fonctionnalisées par des phosphines servant ultérieurement de supports du rhodium, a d'abord été synthétisé par « polymerization-induced self-assembly » (PISA) suivant la méthode RAFT. Dans ce cas, le bloc hydrophobe est formé *in situ* pour induire l'auto-assemblage en solution aqueuse pendant le processus de polymérisation.

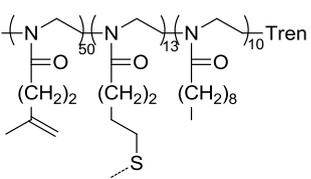
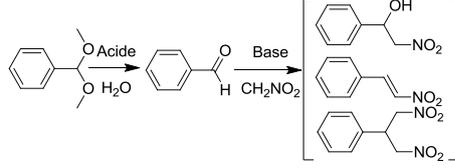
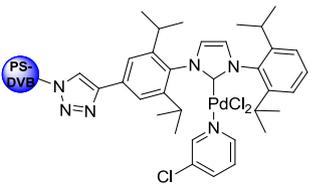
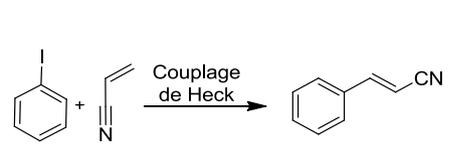
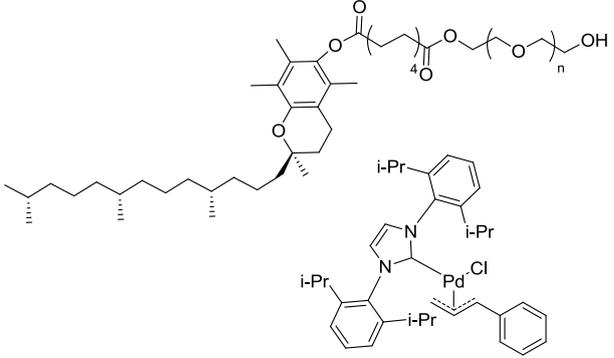
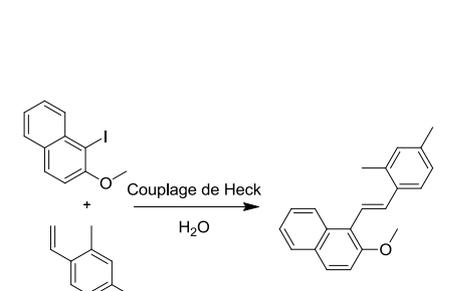
Très récemment, Weck *et al.* ont décrit un très bel exemple de catalyseur micellaire dual, à la fois à base de cobalt et de rhodium permettant la catalyse organométallique et synergique de réactions tandem (Entrée 3, **Tableau 1**).¹⁸ Le copolymère à blocs parent est constitué de chaînes de poly(2-alkyl-oxazoline) obtenues par polymérisation par ouverture de cycle cationique (cationic ring opening polymérisation = CROP) où chaque bloc permet de ségréger un type d'espèces métalliques se retrouvant, après auto-assemblage, dans différents domaines de la micelle. Le catalyseur au cobalt permet la réaction d'hydratation d'alcynes et est confiné dans le cœur hydrophobe de la micelle, tandis que le catalyseur au rhodium permet d'hydrogéner la cétone formée après la première étape en étant localisé dans la partie hydrophile des micelles.

Un autre système, permettant cette fois une catalyse organique séquentielle, a été développé par le même groupe de recherche.¹⁹ En effet, des groupements acides carboxyliques sur la couronne hydrophile permettent de catalyser une réaction de déacétalysation tandis que le cœur de la micelle est fonctionnalisé par une amine tertiaire, ici le tris(2-aminoethyl)amine (TREN), catalysant une réaction de nitro-aldole entre un nitroalcane et un aldéhyde (Entrée 4, **Tableau 1**). Ce système conduit à des rendements supérieurs à 80% pour la cascade déacétalisation/réaction nitroaldol.

Enfin, un système développé par Rodionov *et al.* basé sur une structure de polymère en étoile à base de polystyrène-*co*-poly(divinylbenzène) (PS/DVB) fonctionnalisé par des dérivés NHC-Pd au cœur conduit à des rendements élevés pour le couplage de Heck entre un alcène et un dérivé iodé dans le DMF (>99% en 1h) (Entrée 5, **Tableau 1**).²⁰

Tableau 1 : Catalyseurs micellaires décrits dans la littérature récente

	Système catalytique	Polym.	Réaction étudiée	Ref
1		RAFT		14
2		RAFT		15-17
3		CROP		18

4		ROP		19
5		NMP		20
6		Molec.		21,22

Ces exemples récents témoignent des avantages procurés par une catalyse micellaire à partir de copolymères à blocs amphiphiles : gain cinétique, mise en œuvre en milieu aqueux, robustesse et recyclabilité. Ce concept semble pouvoir être adapté à d'autres réactions catalytiques qui, lorsqu'elles sont réalisées en milieu homogène, peuvent présenter certains inconvénients. Par exemple, son application à des réactions de couplage formant des liaisons Carbone-Carbone peut être avantageuse pour pallier certaines des limitations de ces réactions. C'est ce que nous proposons de démontrer dans la suite de ce chapitre, avec la conception de nouveaux catalyseurs micellaires pour des réactions de Heck et de Suzuki. Nous donnons au préalable une brève introduction sur le sujet de ces réactions de couplage.

2) Catalyse organométallique appliquée aux couplages C-C

Les réactions de couplage C-C ont été parmi les plus étudiées en chimie depuis plusieurs décennies, en raison de leurs innombrables applications, non seulement en synthèse

moléculaire, par exemple pour la préparation d'intermédiaires pharmaceutiques, de pesticides, mais aussi en chimie des polymères pour la synthèse de polymères conducteurs.²³⁻²⁸ La plupart des réactions de couplage C-C utilisent un catalyseur organométallique, à base de nickel (couplage de Kumada, couplage de Negishi, couplage de Fukuyama, **Figure 4a**),²⁹ de cuivre (couplage de Glaser, réaction de Ullmann **Figure 4b**),³⁰ et surtout de palladium. Deux réactions emblématiques catalysées par des complexes de Pd sont discutées ci-après : couplage de Suzuki et couplage de Heck (**Figure 4c**).^{23,31}

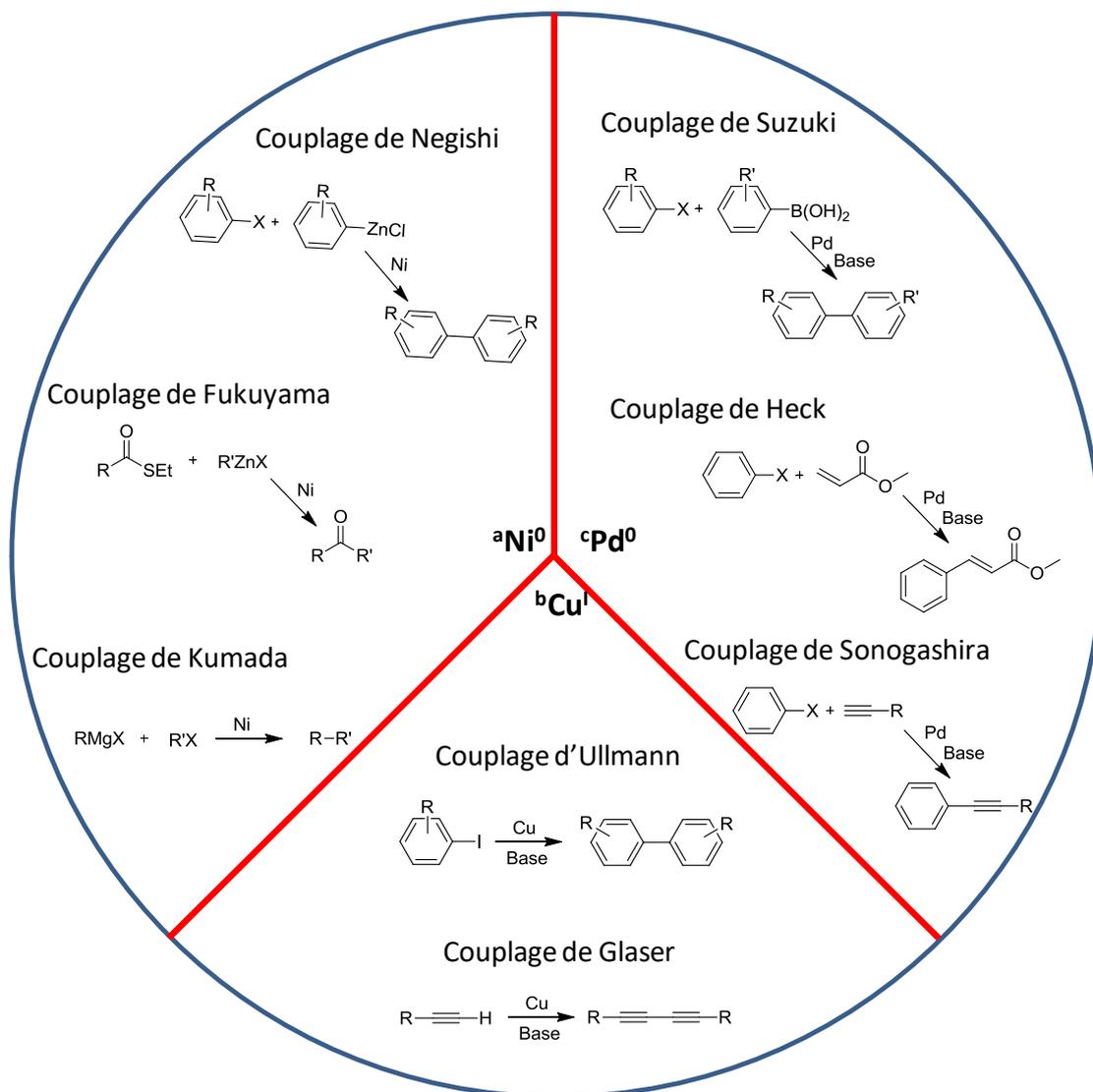


Figure 4 : Exemples types de réaction de couplage formant des liaisons C-C

Outre leur coût élevé dû à la rareté des métaux de transition, ces catalyseurs organométalliques sont cependant aussi connus pour leur toxicité. Il est souvent difficile de les éliminer complètement des produits formés et cette contamination reste un problème. Pour y remédier, de nombreuses équipes ont développé des moyens de fixer ces catalyseurs sur des

supports organiques ou inorganiques, dans le but de faciliter leur récupération et leur réutilisation, et ainsi limiter la contamination des produits de synthèse.³¹

D'un point de vue environnemental, le choix du solvant de réaction est également crucial. Or, les réactions de couplages C-C mettent généralement en jeu des substrats hydrophobes -de type aromatique- qui sont le plus souvent solubles dans les solvants organiques (xylène, benzène, toluène).³² Des milieux réactionnels biphasiques peuvent toutefois être mis en œuvre, avec un solvant organique (toluène, éthanol) et l'eau.³³ Les solvants organiques présentant pour la plupart une toxicité élevée et parfois un coût non négligeable, la mise au point des couplages C-C dans l'eau pure a aussi été envisagée.³⁴ Des exemples utilisant des catalyseurs moléculaires hydrosolubles ont ainsi été décrits. Par exemple, le complexe commercial Pd(OAc)₂ peut être directement utilisé en l'absence de ligands, mais son efficacité catalytique est restreinte. L'introduction de ligands de type NHC dotés de fonctions sulfonates sur l'atome d'azote offre une bonne solubilité dans l'eau des complexes de Pd(II) correspondants (**Schéma 1a**).³⁵⁻³⁷ Néanmoins, ces catalyseurs sont difficiles à récupérer et ils ne peuvent pas être recyclés.

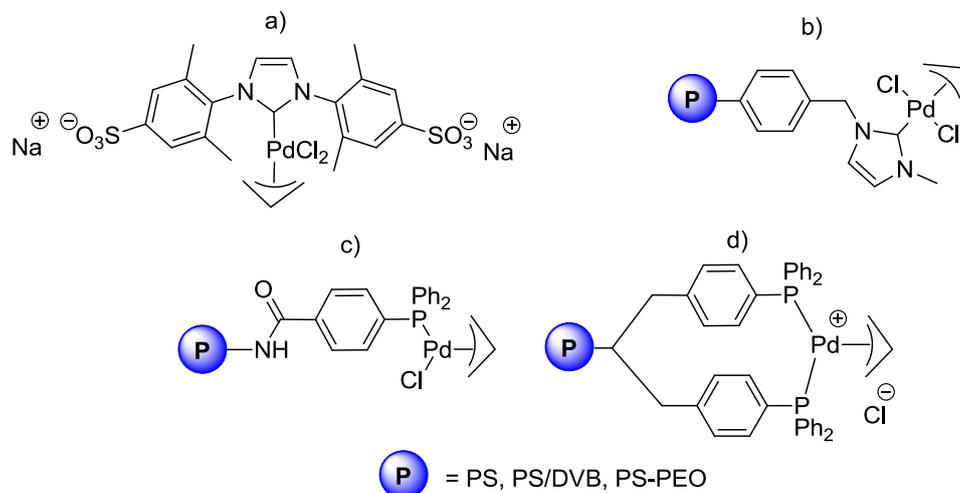


Schéma 1 : (a) Catalyseur moléculaire au Pd hydrosoluble et (b-d) catalyseurs au Pd supporté sur polymère fonctionnant dans l'eau.

Plus récemment, des supports polymères réticulés, à base de polystyrène ou de polystyrène et de polyoxyéthylène (PEO) pour des réactions de catalyse au palladium dans l'eau ont été décrits comme efficaces en conditions hétérogènes (**Schéma 1b-d**).³⁸⁻⁴⁰ Ces supports catalytiques conduisent à des conversions élevées concernant les réactions de Suzuki et de Heck dans l'eau. Ils ont pu aussi être recyclés avec succès. La présence d'une

composante hydrophile PEO permet un meilleur gonflement du support par l'eau et, par conséquent, une meilleure accessibilité des substrats aux sites actifs catalytiques.^{38,39}

Très récemment, Glorius *et al.* ont développé des systèmes catalytiques à base d'or utilisant un ligand de type NHC (**Schéma 2**) et un tensioactif moléculaire commercial, le dodecyle sulfate de sodium (SDS), pour la catalyse de réactions nécessitant l'activation d'alcynes.⁴¹ Le ligand précurseur de NHC est ainsi fonctionnalisé par des chaînes carbonées afin de le rendre plus hydrophobe et de le confiner au cœur de la micelle. Des conversions très élevées (>95%) ont été obtenues concernant la réaction d'hydratation du diphenylacétylène avec une charge catalytique de 1 mol%, à 50°C dans l'eau. Cependant, la recyclabilité de ce système n'a pas été évoquée.

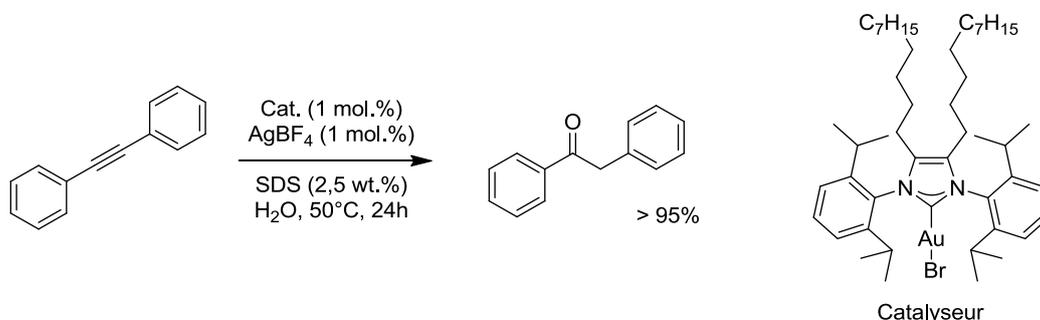


Schéma 2 : Réaction d'hydratation des alcynes développée par Glorius *et al.* et structure du catalyseur utilisé.⁴¹

A notre connaissance, les exemples de catalyse micellaire dans l'eau utilisant des complexes organométalliques à base de palladium sont rares. Les travaux correspondants concernent des catalyseurs confinés au cœur des micelles de tensio-actifs moléculaires.^{10,42,43} Lipshutz *et al.* ont eu recours à un tensioactif polymère commercial, en l'occurrence un polyoxyéthanyl α -tocophéryl sebacate composé d'une partie PEO₆₀₀ apportant la partie hydrophile, d'une part, couplée à une molécule de vitamine E (α -tocophérol) apportant la partie hydrophobe, d'autre part (**Tableau 1d**).^{21,22} Cependant, et malgré une excellente efficacité catalytique avec le palladium (Néolyst = (NHC)(allyl)Pd^{II}Cl), la recyclabilité des nano-réacteurs catalytiques micellaires générés par auto-assemblage n'a pas été discutée.

Dans cette partie du travail, nous proposons de mettre en œuvre une catalyse micellaire pour des réactions de couplage C-C, en tirant profit de nouveaux copolymères à blocs amphiphiles, capables de s'auto-assembler en milieu aqueux. Les copolymères à blocs précurseurs sont constitués d'un premier bloc hydrophile de PEO et d'un second bloc hydrophobe composé d'unités styrène et chlorure de 4-vinylbenzylethylimidazolium réparties

Les structures micellaires seront caractérisées par différentes techniques, incluant les spectrométries de RMN ^1H et ^{13}C , la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la microscopie à transmission électronique (TEM). Leur potentiel en catalyse organométallique dans l'eau pour les couplages de Suzuki et de Heck sera alors évalué.

II. Synthèse du copolymère à blocs amphiphile : PEO-*b*-(PS-*co*-PIL(Cl))

1) Introduction

Les travaux précédents menés dans notre équipe ont montré que des copolymères statistiques de type styrénique et à base d'imidazolium peuvent servir de précurseurs recyclables de carbènes NHCs pour des réactions d'organocatalyse.^{44,45} Ceci a été attribué à la présence d'un groupement espaceur -le noyau aromatique- entre la chaîne polymère et la partie imidazolium, permettant un accès plus facile du substrat au site actif. En s'inspirant de ces travaux, nous avons conçu nos copolymères à blocs amphiphiles avec un bloc hydrophobe constitué d'un copolymère statistique de styrène et d'unités de type benzimidazolium, celles-ci servant de précurseurs de ligands NHCs. Le choix de recourir à des motifs benzimidazolium plutôt qu'imidazolium se justifie à la fois par le caractère hydrophobe plus marqué de ce groupement, ce qui est déterminant dans la construction de nos micelles, mais aussi par le fait que les groupements benzimidazoles sont d'excellents ligands des métaux de transition, en générant des complexes où la liaison carbone-métal est plus robuste qu'avec des ligands NHCs dérivés d'imidazolium.⁴⁶

La stratégie de synthèse des copolymères à blocs amphiphiles, précurseurs des micelles catalytiques, utilise la méthode de copolymérisation par le procédé RAFT, à partir d'un agent de transfert dérivé du PEO commercial.

2) Préparation de l'agent macro-RAFT PEO

L'agent macro-RAFT à base de PEO (= PEO-CTA) a été préparé dans le toluène sec en couplant un PEO hydroxylé monométhyle éther ($5\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec l'acide 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoïque comme agent RAFT, en présence de 4-

diméthylaminopyridine (DMAP) et de 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) permettant la réaction d'estérification dans des conditions douces (**Schéma 4**).⁴⁷

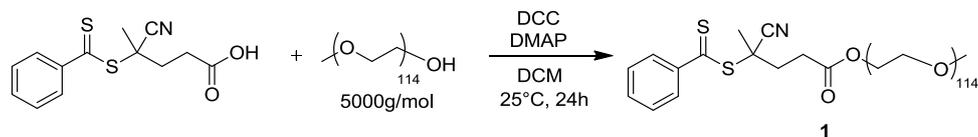


Schéma 4 : Synthèse de l'agent macro-RAFT **1**

Le composé **1** a été caractérisé par spectroscopie de RMN ^1H et ^{13}C . Les spectres correspondants sont conformes aux résultats de la littérature (**Figure 5-6**).⁴⁷ En particulier, la réaction de couplage est validée par la disparition des signaux de l'acide carboxylique de départ et la bonne stœchiométrie entre les protons a, b et c du groupement aromatique, d'une part, et le pic g à 3,4 ppm correspondant aux protons méthoxy des chaînes de PEO, d'autre part (**Figure 5**).

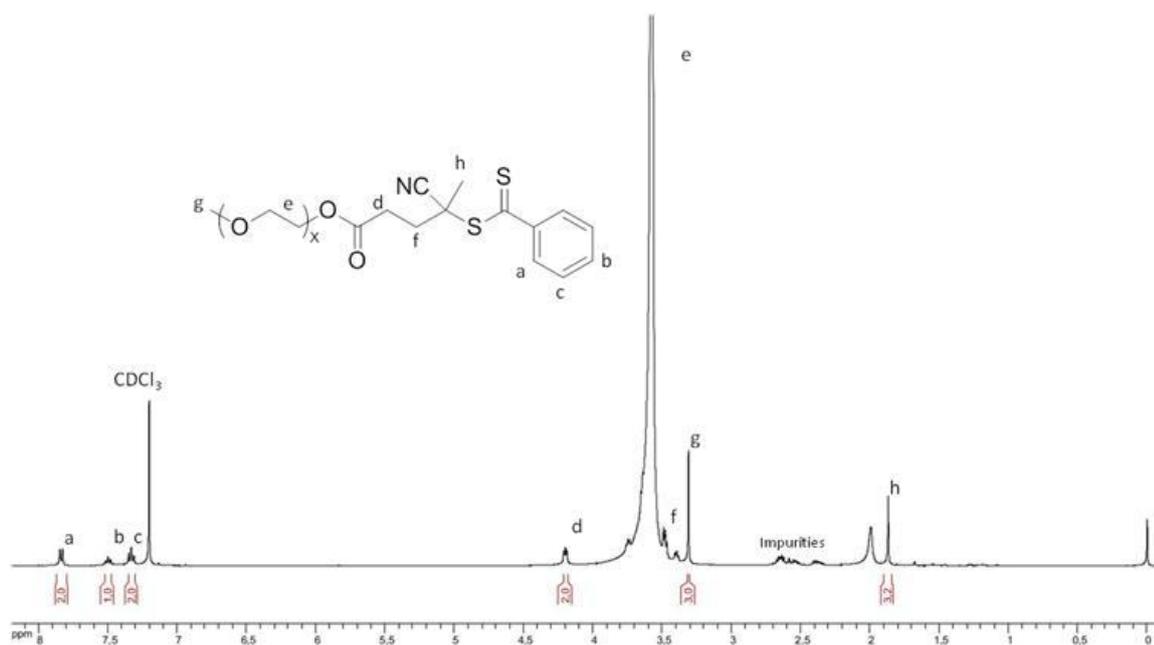


Figure 5 : Spectre de RMN ^1H de l'agent macro-RAFT **1** dans le CDCl₃.

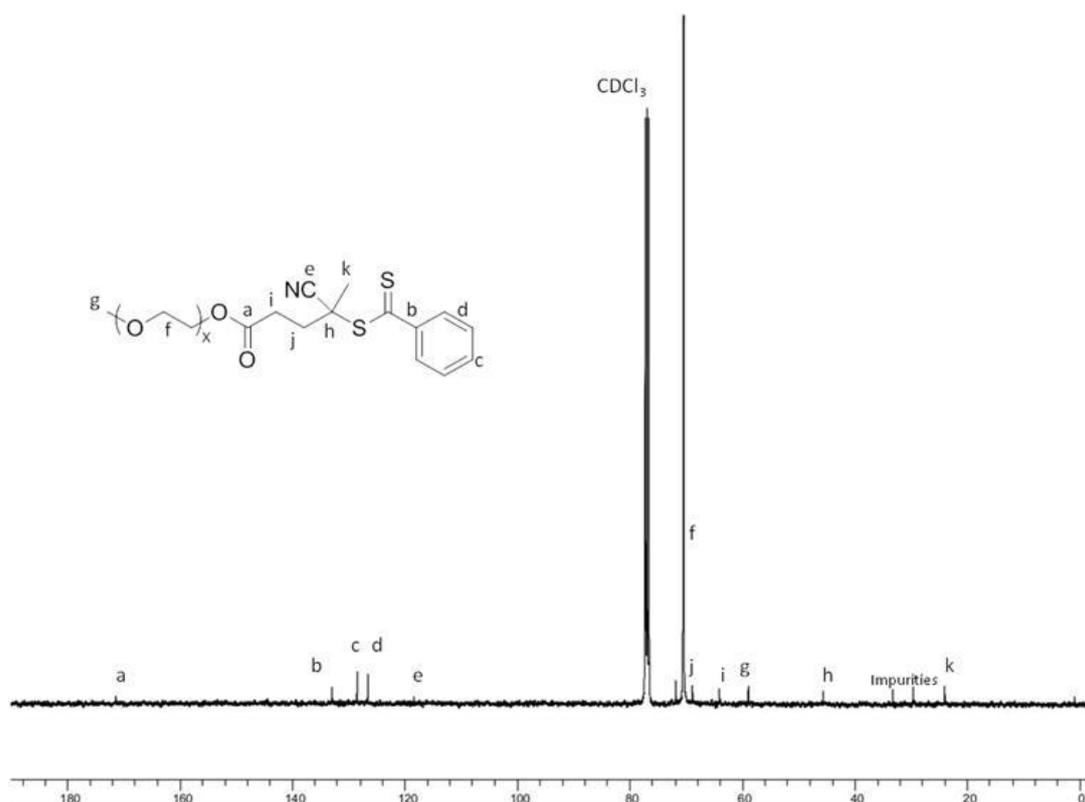


Figure 6 : Spectre de RMN ^{13}C de l'agent macro-RAFT **1** dans le CDCl_3 .

3) Préparation du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium

Le monomère de type liquide ionique **3** est obtenu en deux étapes incluant l'alkylation du benzimidazole avec le bromoéthane dans le DMF à 40°C en présence de KOH, pour former le *N*-éthylbenzimidazole, suivie de la quaternisation de cet intermédiaire par le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène. Cette deuxième étape est réalisée dans l'acétonitrile à 80°C (Schéma 3).

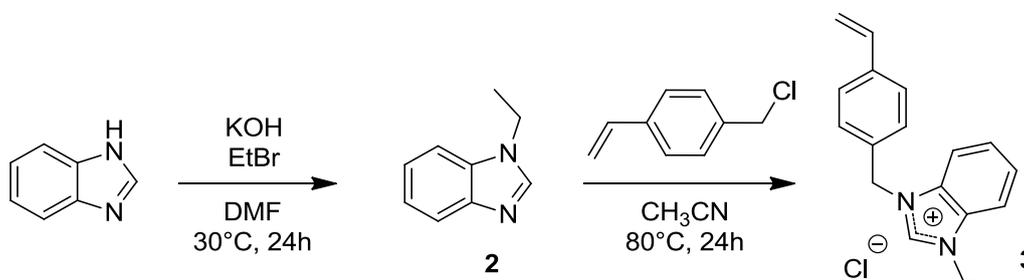


Schéma 3 : Synthèse du monomère 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium **3**

Le chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 93%. Le composé est insoluble dans l'eau mais soluble

dans la plupart des solvants polaires comme le DMSO, le méthanol, l'éthanol ou encore le DMF. L'intermédiaire *N*-éthylbenzimidazole, ainsi que le monomère liquide ionique, chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium, ont été caractérisés par RMN du proton et du carbone dans le DMSO-*d*₆ (Figure 7-10). L'analyse de ces quatre spectres montre tous les pics et intégrations attendus en RMN du proton. Une attribution complète du spectre de ¹³C permet de compléter la caractérisation. Hormis la présence de traces de solvants résiduels facilement identifiables, aucun pic parasite attribuable à l'un des réactifs ou bien à une impureté n'est visible, ce qui prouve la très bonne pureté chimique de ces produits de réaction.

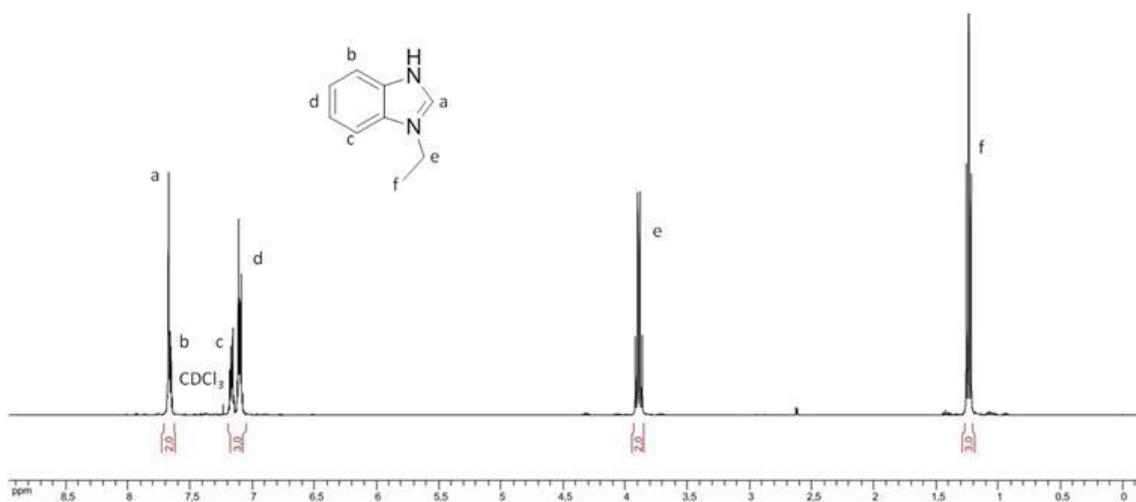


Figure 7 : Spectre de RMN ¹H du *N*-éthylbenzimidazole **2** dans le CDCl₃.

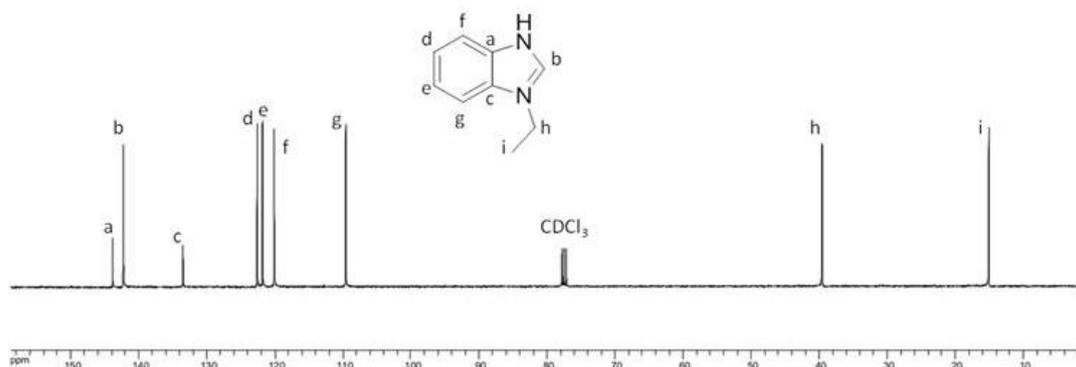


Figure 8 : Spectre de RMN ¹³C du *N*-éthylbenzimidazole **2** dans le CDCl₃.

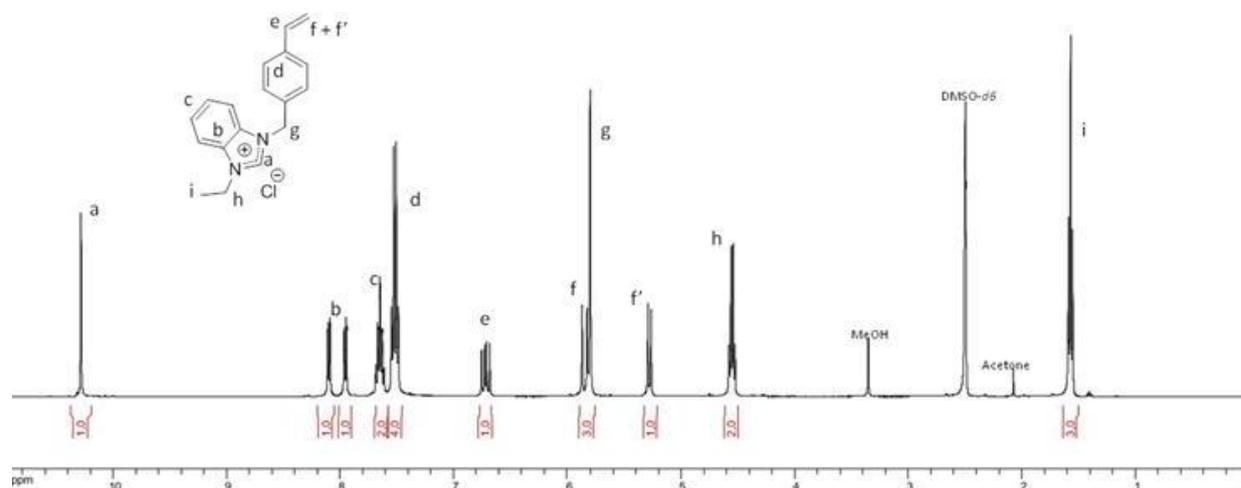


Figure 9 : Spectre de RMN ^1H du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium **3** dans DMSO- d_6 .

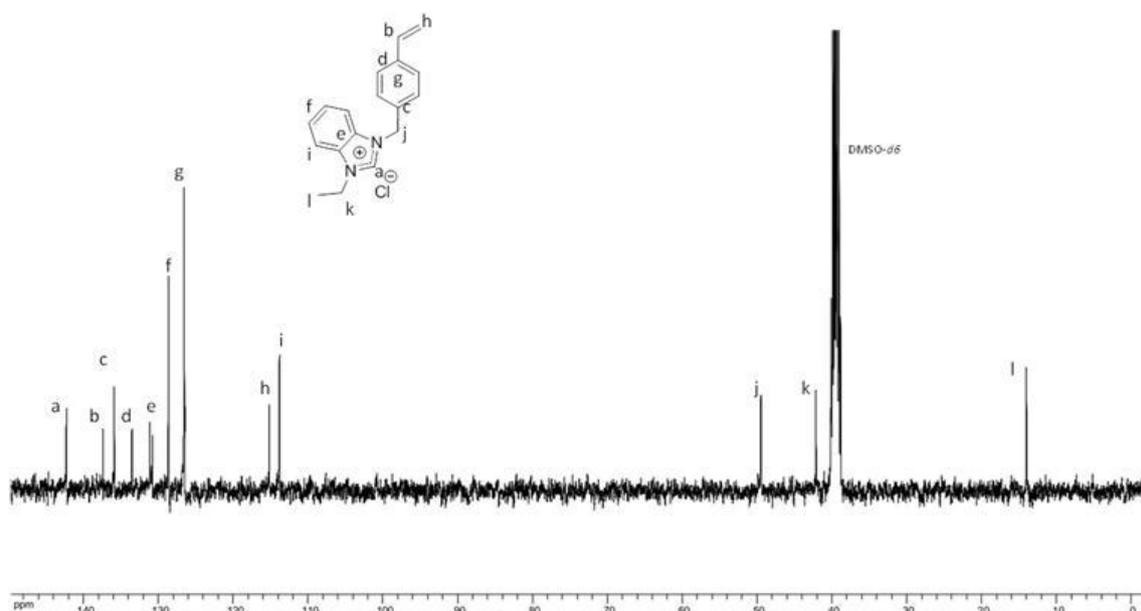


Figure 10 : Spectre de RMN ^{13}C du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium **3** dans DMSO- d_6 .

4) Synthèse du polymère PEO₁₁₄-b-(PS-co-PIL(Cl))

Le bloc statistique PS-*b*-PIL(Cl) a alors été synthétisé par copolymérisation RAFT du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium et du styrène, en utilisant l'agent macro-RAFT **1**. La polymérisation a été réalisée dans le méthanol à 80°C en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme source de radicaux (**Schéma 5**).

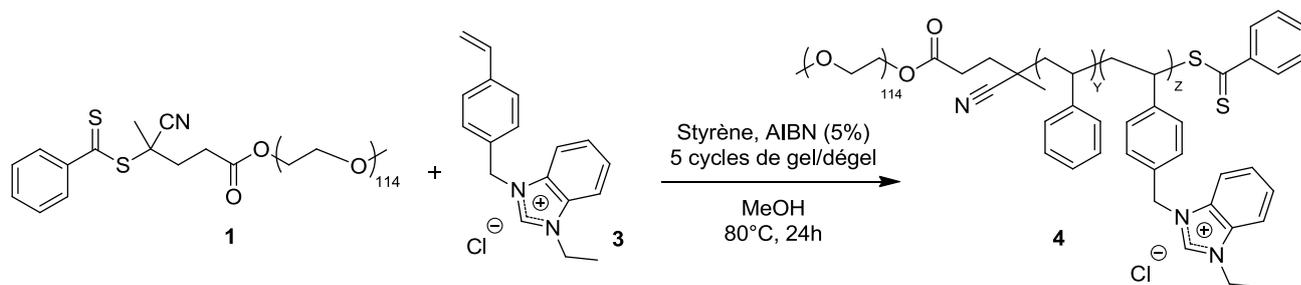


Schéma 5 : Synthèse du copolymère à blocs PEO₁₁₄-*b*-(PS-*co*-PIL(Cl)) **4** par copolymérisation RAFT

Nous avons visé une fraction massique égale à environ 35% pour le bloc hydrophile PEO, dans l'optique d'obtenir des structures micellaires sphériques, selon la règle empirique de Discher et Eisenberg, stipulant que si bloc hydrophile représente $35 \pm 10\%$, on obtient en effet ce type de micelles.⁴⁸ Par ailleurs, le ratio entre le monomère neutre et le monomère chargé au sein du bloc hydrophobe a été fixé égal à 0,66/0,33. Après copolymérisation RAFT, le composé est obtenu sous la forme d'une poudre de couleur légèrement rosée (due à la présence de la fonction dithioester en bout de chaîne). Sa caractérisation par RMN du proton est montrée dans la **Figure 11**.

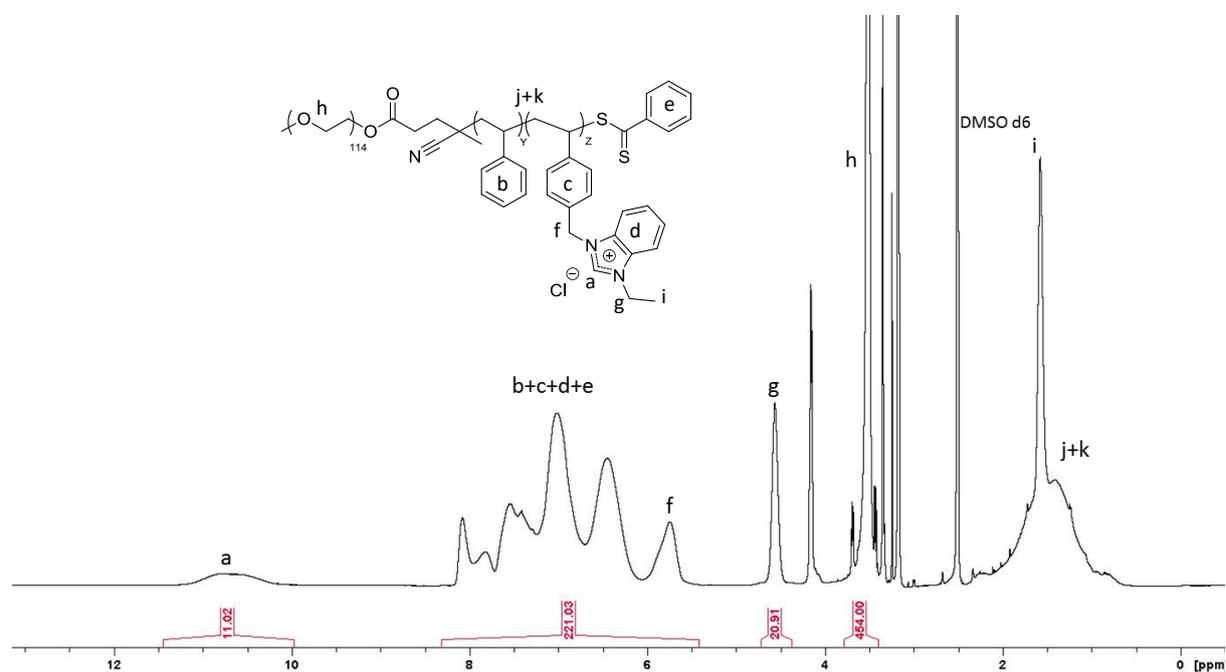


Figure 11 : Spectre de RMN ¹H du PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-PIL(Cl)₁₁) **4** dans le DMSO-*d*₆.

On note la présence du signal dû au proton en C₂ des groupements imidazolium entre 10,0 et 11,0 ppm, ainsi que les protons aromatiques des unités PIL(Cl) et styrènes et ceux

dérivés du PEO-CTA à 6,2-8,2 ppm. Les protons caractéristiques des chaînes de PEO apparaissent à 3,6 ppm, et les protons de la chaîne principale styrénique entre 0,9 et 2,0 ppm. La composition globale de ce copolymère à blocs, PEO₁₁₄-b-(PS₂₄-co-PIL(Cl)₁₁) a été déterminée en intégrant la totalité des signaux des protons imidazolium et des unités styréniques par rapport à la valeur de l'intégrale du signal du PEO. La copolymérisation RAFT a ainsi permis de former un bloc PS-co-PIL(Cl) hydrophobe de masse molaire égale à 5,8 kg.mol⁻¹, soit une fraction massique du bloc hydrophile PEO d'environ 45 % se situant ainsi dans la gamme ciblée.

Ce copolymère a aussi été caractérisé par SEC avec le THF comme éluant, en présence de LiTFSI suivant la procédure développée par Matyjaszewski *et al.*⁴⁹ et déjà mentionnée dans le chapitre précédent concernant l'élaboration des nanoparticules à chaîne PIL unique. Les chromatogrammes montrent des distributions de masses molaires relativement étroites, avec des valeurs de dispersité $\mathcal{D} = 1,15$ et $\mathcal{D} = 1,22$ pour le PEO-CTA et le copolymère à blocs **4**, respectivement. Ces valeurs et l'observation d'un déplacement très net du pic vers les masses molaires plus élevées, après la croissance du bloc PS-co-PIL(Cl) (trait noir, **Figure 12**), témoignent du caractère contrôlé de la copolymérisation RAFT à partir du PEO-CTA.

Le composé **4** s'est révélé très soluble dans les solvants polaires tels que le méthanol, le diméthylsulfoxyde et le tétrahydrofurane. Nous n'avons cependant pas évalué les propriétés d'auto-assemblage en milieu aqueux de ce copolymère qui, *a priori*, du fait de son caractère amphiphile pourrait conduire à la formation de micelles.

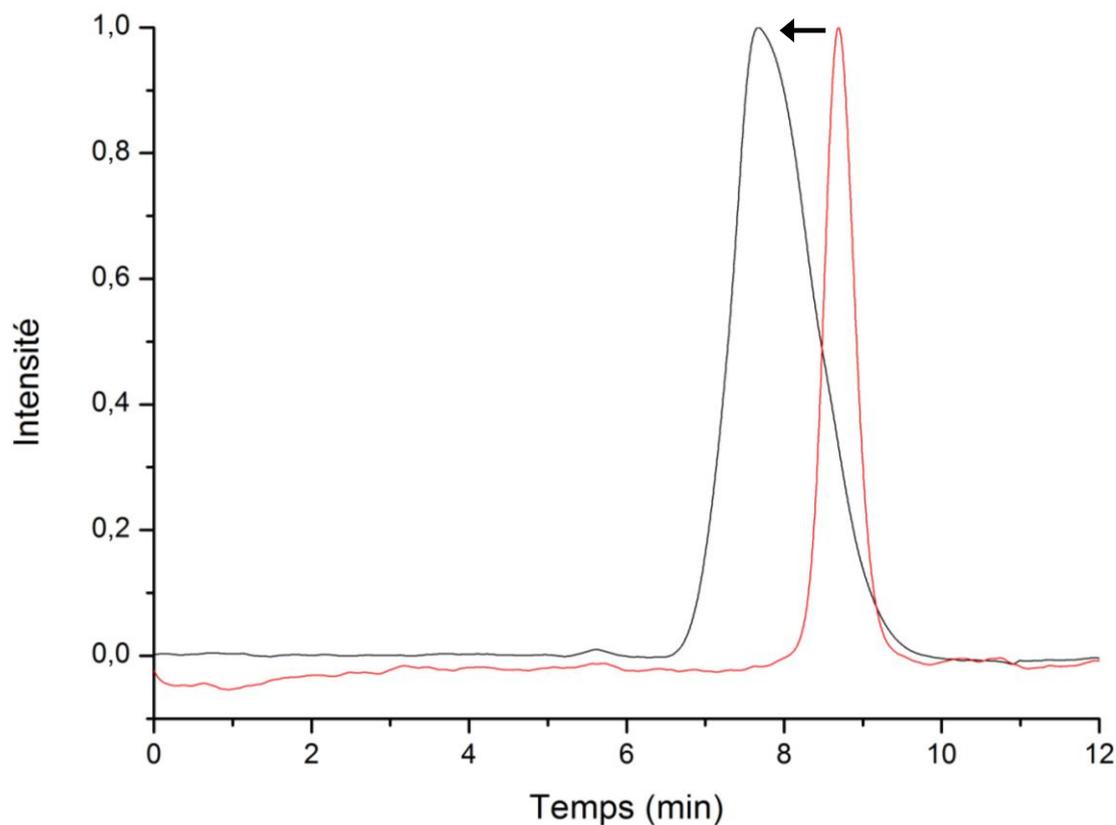


Figure 12 : Traces SEC du macro-agent RAFT PEO-CTA **1** (trait rouge), PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-PIL(Cl)₁₁) (trait noir) utilisant le THF en présence de LiTFSI (10mM) comme éluant.

5) Préparation du copolymère PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-(NHC-Pd)₁₁)

Comme mentionné, le PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-PIL(Cl)₁₁) **4** a servi de précurseur pour générer le composé fonctionnel, noté PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-(NHC-Pd)₁₁) **5**, après addition d'un demi équivalent d'acétate de palladium, par rapport aux unités imidazolium, celles-ci jouant le rôle de précurseurs de NHCs. Cette ultime modification chimique a été réalisée dans le DMSO à une concentration de 10 g/L, à 120°C pendant 24h (**Schéma 6**).

On pouvait s'attendre, dans ces conditions, à observer une réticulation macroscopique des chaînes copolymères par le palladium. Cependant, nous avons seulement noté une légère augmentation de la viscosité laissant penser à la formation d'une solution homogène. Ceci peut s'expliquer par le taux relativement faible de nœuds de réticulation au sein du copolymère, mais aussi par une certaine labilité de la liaison C-Pd qui peut vraisemblablement s'échanger dans un solvant aussi dissociant que le DMSO.

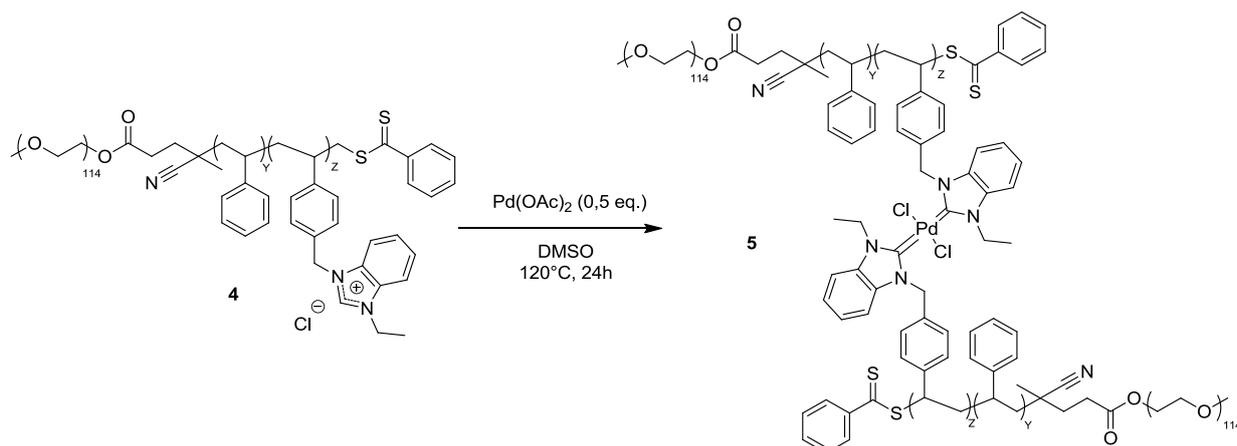


Schéma 6 : Synthèse du précurseur organométallique **5** : PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-(NHC-Pd)₁₁)

Le sel de palladium provoque ainsi deux effets : il permet non seulement de fonctionnaliser les chaînes copolymères et leur conférer des propriétés catalytiques, mais il permet aussi de coupler les unités monomères entre elles de par la coordination de deux ligands NHCs par atome de palladium (génération d'unités Pd-NHC₂).

La synthèse de composés moléculaires homologues montrés **Figure 13**, réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées dans notre travail, a été décrite par Tahir *et al.*⁵⁰ Il s'agit donc de dimères de benzimidazol-2-ylidène pontés par un atome de palladium, la neutralité du complexe étant assurée par la présence des deux anions chlorures. Dans ce cas, les deux protons libérés sont captés par les anions acétates, formant ainsi deux molécules d'acide acétique. Ces composés ont été isolés et caractérisés par diffraction des rayons X, donnant des images précises de leur structure et de leur conformation.

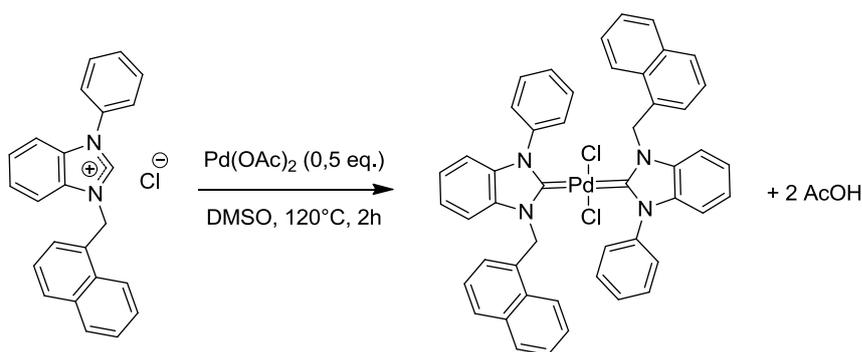


Figure 13 : Synthèse des composés (NHC)₂Pd proposé par Tahir *et al.*⁵⁰

Qualitativement, après évaporation complète des solvants, un solide jaune caractéristique de la présence de Pd^{II} a été obtenu dans ce cas. Une telle post-fonctionnalisation des unités imidazolium par le palladium peut être suivie par RMN du

proton dans le DMSO-*d*₆, en considérant la disparition du proton caractéristique du proton en C₂ (**Figure 14**). Dans la zone entre 10 et 11 ppm, on observe effectivement la disparition totale du pic de ces protons.

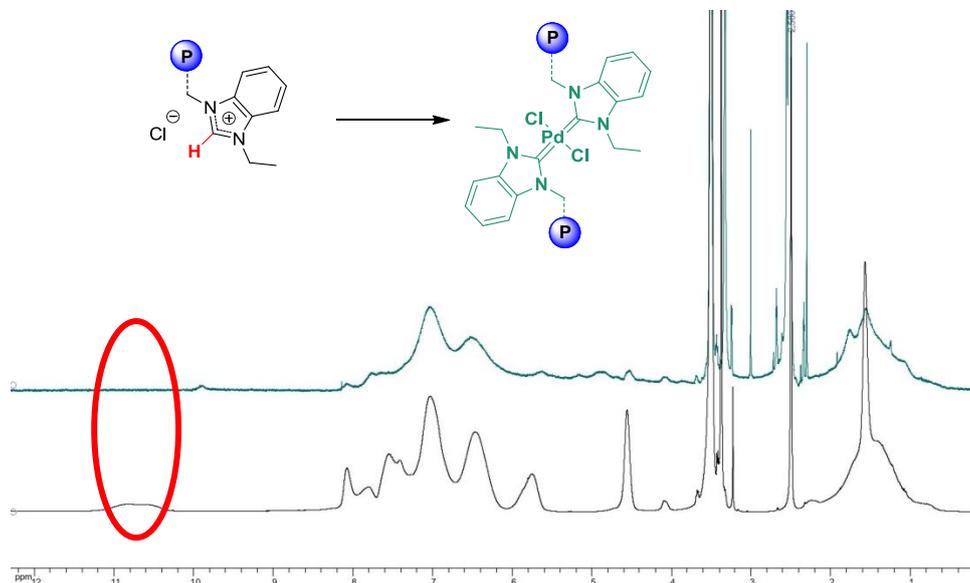


Figure 14 : Spectre de RMN ¹H du PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-PIL(Cl)₁₁) **4** (en noir) et du PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-NHC-Pd₁₁) **5** (en vert) dans le DMSO-*d*₆.

Les copolymères à blocs fonctionnalisés au palladium ont aussi été caractérisés par RMN Diffusion Ordered SpectroscopY (DOSY) dans le DMSO (**Figure 15**). Le principe de cette méthode d'analyse qui permet de déterminer le coefficient de diffusion a été expliqué dans le chapitre précédent.⁵¹⁻⁵⁴ Cette technique a été utilisée ici pour démontrer l'existence d'une seule et unique population correspondant au copolymère à blocs fonctionnalisé. Sur le spectre présenté **Figure 15**, trois populations sont observables, incluant celle correspondant *a priori* au copolymère **5** ciblé (la plus haute), celle correspondant au DMSO et celle due à l'eau dans le DMSO. La netteté de ce spectre de RMN DOSY rend donc compte de la présence d'une seule population de chaînes attribuable au composé **5** attendu.

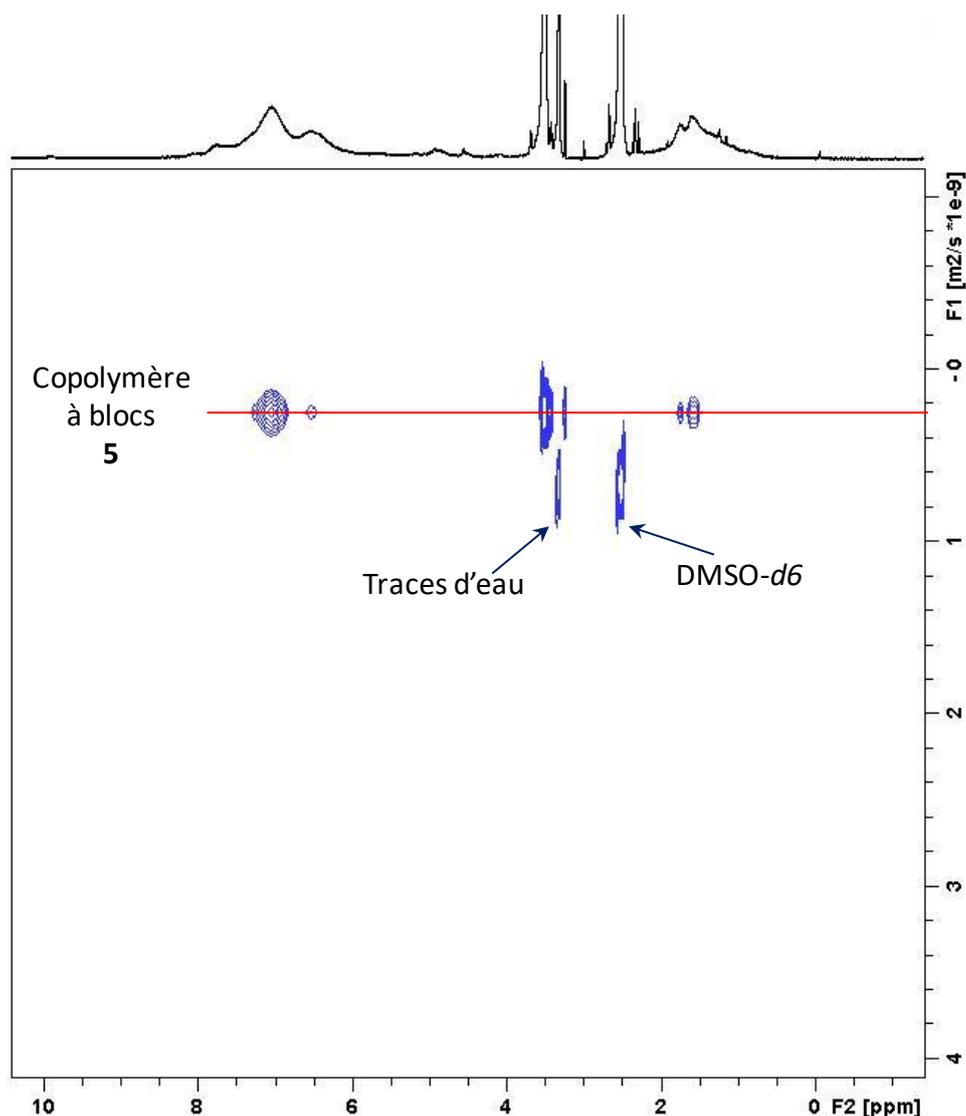


Figure 15 : Spectre de RMN DOSY du copolymère à blocs **5** dans le DMSO-*d*6

6) Auto-assemblage en solution aqueuse du PEO114-b-(PS24-co-(NHC-Pd)11)

Le copolymère **5** a ensuite été manipulé en milieu aqueux pour former les nano-réacteurs micellaires à cœur de Pd(II)-NHC₂. Ceux-ci ont été élaborés par un procédé de nano-précipitationnel que décrit dans le **Schéma 7**. Le copolymère **5** a ainsi été dissout dans un minimum de DMSO comme bon solvant des deux blocs (50g/L), puis la solution correspondante a été précipitée très lentement à la main dans un volume très important d'eau - mauvais solvant du bloc à base du copolymère statistique PS-*co*-PIL(Cl) - conduisant à une concentration en composé **5** égale à 1g/L. L'utilisation d'un pousse-seringue automatique a été envisagée, mais compte-tenu des résultats équivalents obtenus et des contraintes liés à son

utilisation, cette option a été abandonnée au profit d'une addition manuelle goutte à goutte (environ 5 mL/h). La solution jaune ainsi formée a été agitée à 30°C pendant 24h, puis traité 15 minutes par les ultrasons afin d'éliminer d'éventuels agrégats.

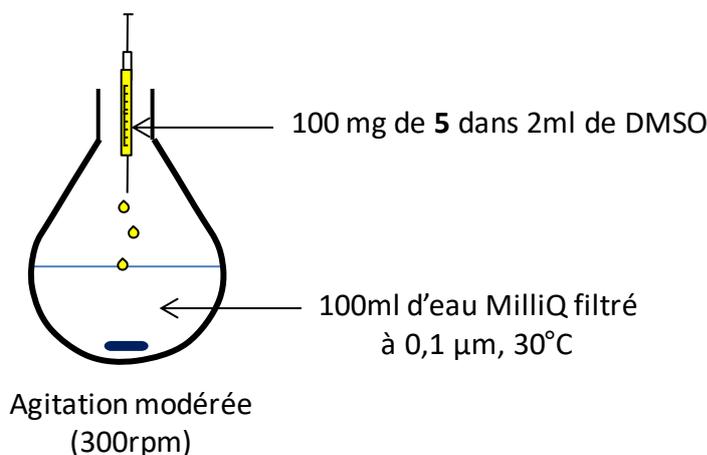


Schéma 7 : Procédé de nano-précipitation dans l'eau du copolymère **5**.

III. Caractérisation des structures micellaires PEO-*b*-(PS-*co*-PS(NHC₂-Pd))

Les composés obtenus avant et après nanoprecipitation ont été d'abord caractérisés par RMN du proton dans le DMSO, ce qui est illustré dans la **Figure 16**. Le DMSO étant un bon solvant des deux blocs, on note avant le processus la présence des pics caractéristiques du bloc hydrophile PEO, d'une part, notamment les protons méthyléniques -CH₂-CH₂-O à 3,6 ppm, et ceux caractéristiques du bloc hydrophobe, d'autre part, en particulier les massifs dus aux protons aromatiques entre 6 et 8 ppm et aux protons -CH₂- de la chaîne principale entre 1 et 2 ppm. Après nanoprecipitation du composé **5** dans le D₂O (on considérera ici que les effets isotopiques H₂O/D₂O sont négligeables pour les aspects considérés), les pics représentatifs du bloc hydrophobe ont alors disparu sur le spectre correspondant (**Figure 16b**). Seuls les protons caractéristiques du bloc PEO à 4,8 ppm, confondus avec le pic de solvant, sont encore détectés, l'eau solvatant sélectivement les chaînes de PEO.

Cette expérience simple rend ainsi compte, de manière qualitative, du phénomène de micellisation dans l'eau du copolymère à blocs amphiphile **5**, avec une partie hydrophile PEO à l'extérieur et une partie hydrophobe constituée des chaînes styréniques à l'intérieur.

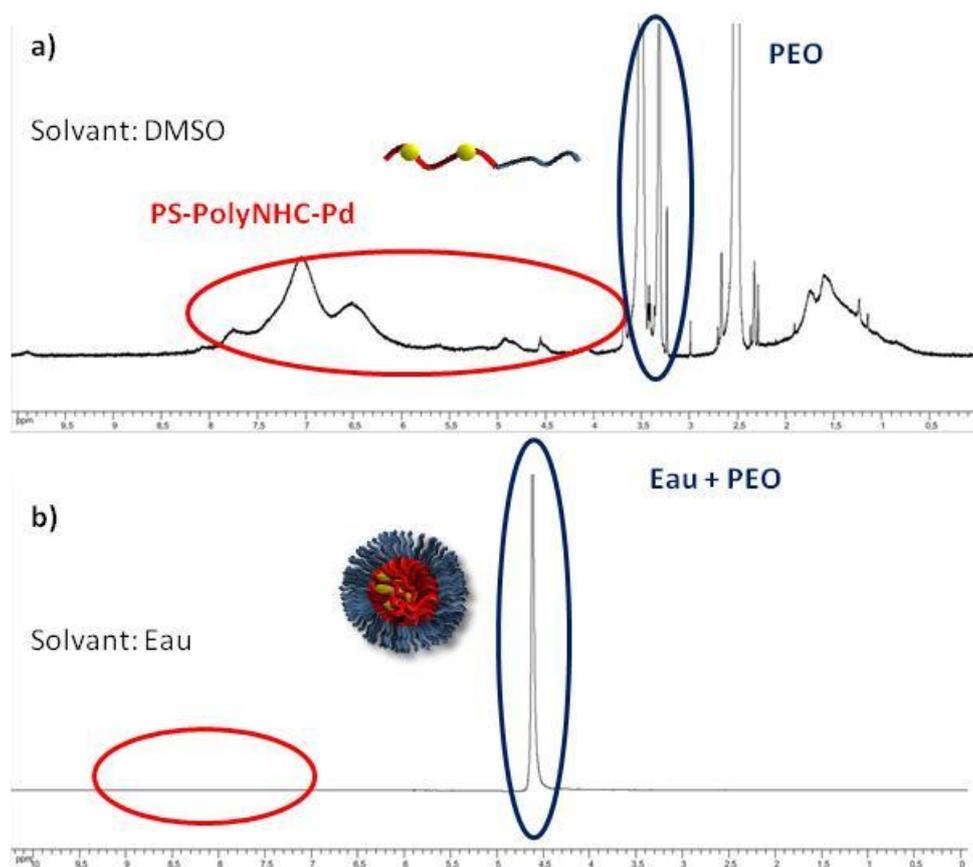


Figure 16 : Spectre RMN ¹H du PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-NHC-Pd₁₁) **5** dans le DMSO-*d*₆ (a) et dans le D₂O (b).

Les structures micellaires ainsi obtenues ont ensuite été analysées par diffusion dynamique de la lumière à 90° (DLS) dans l'eau. La **Figure 17** correspondante montre une population unique de diamètre moyen de 7,8 nm. Cette étude en solution a été complétée en variant l'angle d'incidence de 30° à 110°. Une droite linéaire répondant à une fonction affine de type $y = ax + b$ a été obtenue rendant compte du caractère sphérique des objets étudiés (**Figure 18**). Le coefficient directeur de cette droite permet par ailleurs, en utilisant la loi de Stokes Einstein, de retrouver une taille moyenne de 7,2 nm.

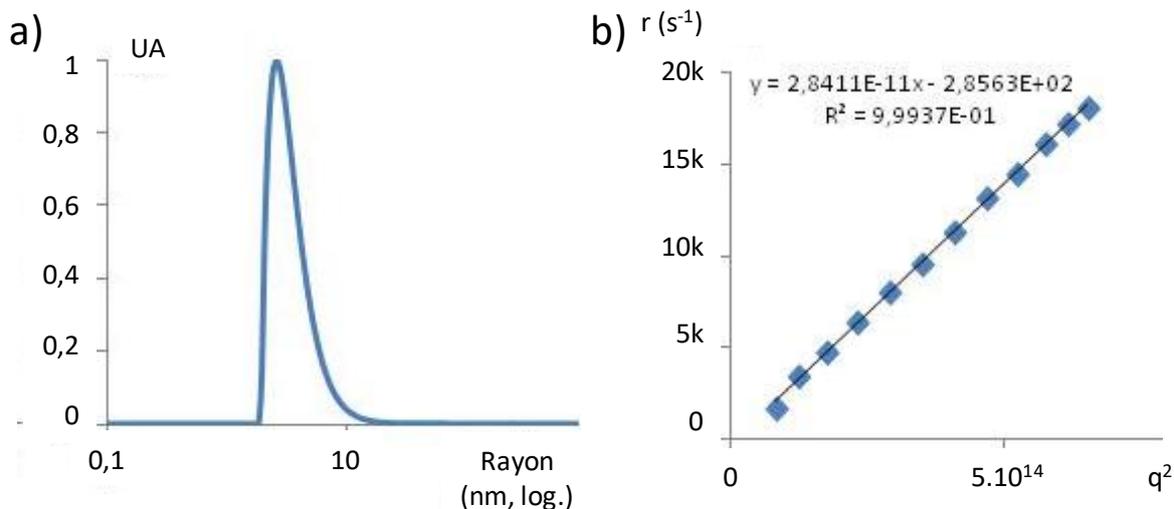


Figure 17 : (a) Mesure du diamètre moyen des micelles issues du copolymère **5** par DLS à un angle de 90° dans l'eau à 25°C, puis (b) à un angle compris entre 30° et 110°C. D'après la loi de Stokes Einstein : $d = 7,2$ nm

Ces micelles ont aussi été caractérisées par microscopie électronique en transmission (TEM) à partir d'une solution aqueuse évaporée directement sur la grille de TEM. Les images obtenues présentées **Figure 18** montrent des objets relativement circulaires de diamètre compris entre 7 et 8 nm, ce qui est très proche des tailles observées par DLS.

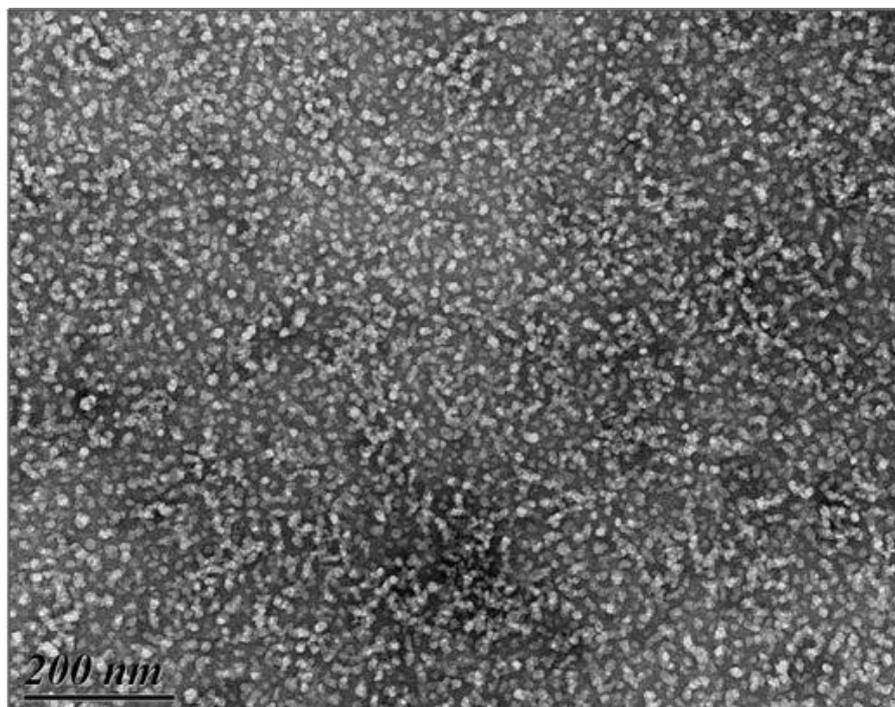


Figure 18 : Image TEM des micelles obtenues après nanopréciipitation du copolymère à blocs amphiphile **5**.

En conclusion sur cette partie, un copolymère à blocs amphiphile un bloc PEO hydrophile et un bloc statistique hydrophobe de type PS-co-poly(NHC-Pd) a été synthétisé par polymérisation RAFT dans le méthanol. Ce copolymère a ensuite été auto-assemblé dans l'eau sous forme de micelles au cœur hydrophobe confinant les unités catalytiques de palladium et protégées par une écorce hydrophile de PEO. Ces structures ont été caractérisées par RMN ^1H , ^{13}C et DOSY ainsi que par diffusion dynamique de lumière et microscopie électronique à transmission. Toutes ces techniques concordent et permettent de déterminer un diamètre des objets comprise entre 7 et 9 nm. Ces systèmes nanoparticulaires rappellent les SCNPs étudiées au chapitre précédent puisque la structure recherchée, constitué d'un cœur hydrophobe de poly(NHC-Pd) protégé par une écorce de PEO, conduit à des tailles d'objets similaires. Les propriétés catalytiques de ces systèmes micellaires seront par la suite étudiées, comme les SCNP-Pd, sur différentes réactions issus de la catalyse organométallique, à savoir les couplages de Suzuki et de Heck.

IV. Catalyse micellaire au palladium pour des réactions de couplages C-C en milieu aqueux

Les micelles sphériques obtenues à partir du copolymère **5** ont donc été utilisées comme supports polymère micellaires du palladium (II) pour les réactions de couplage de Suzuki et de Heck.^{23,31,55,56} Comme discuté dans le chapitre précédent, ces réactions chimiques sont connues pour être catalysées par des complexes organométalliques à base de palladium portant des ligands organiques généralement azotés, aussi bien en version moléculaire³⁷ qu'en version supportée sur des polymères organiques.²⁷ Des conditions expérimentales similaires à celles décrites dans la littérature ont été mises en œuvre : les réactions ont été réalisées dans l'eau, à 110°C, sous atmosphère d'argon, en présence de 0,1% molaire de pré-catalyseur (basé sur la quantité de palladium) et de 2 équivalents de base (ici K_2CO_3) permettant à la fois la réduction du Pd^{II} en Pd^0 et entrant dans le mécanisme réactionnel de la réaction de Suzuki (présenté au chapitre précédent).

A titre de comparaison, en terme de performances catalytiques, un catalyseur moléculaire homologue, en l'occurrence dérivé du chlorure de 1-méthyl-2-éthylbenzimidazolium après complexation à du palladium dans le DMSO pour former le complexe de bischlorure-bisbenzimidazol-2-ylidene palladium (II) **6**, a été préparé séparément (**Schéma 8b**). De plus, un autre type de support dérivé d'un copolymère

statistique a été synthétisé par copolymérisation - non contrôlée - dans le méthanol (voir partie « matériel et méthode »). Il s'agit donc du copolymère de styrène et de bisbenzimidazol-2-ylidene palladium (II) sans la partie PEO hydrophile. Ce « simple » copolymère statistique **7** ne peut donc pas, *a priori*, former de structures micellaires dans l'eau (**Schéma 8c**).

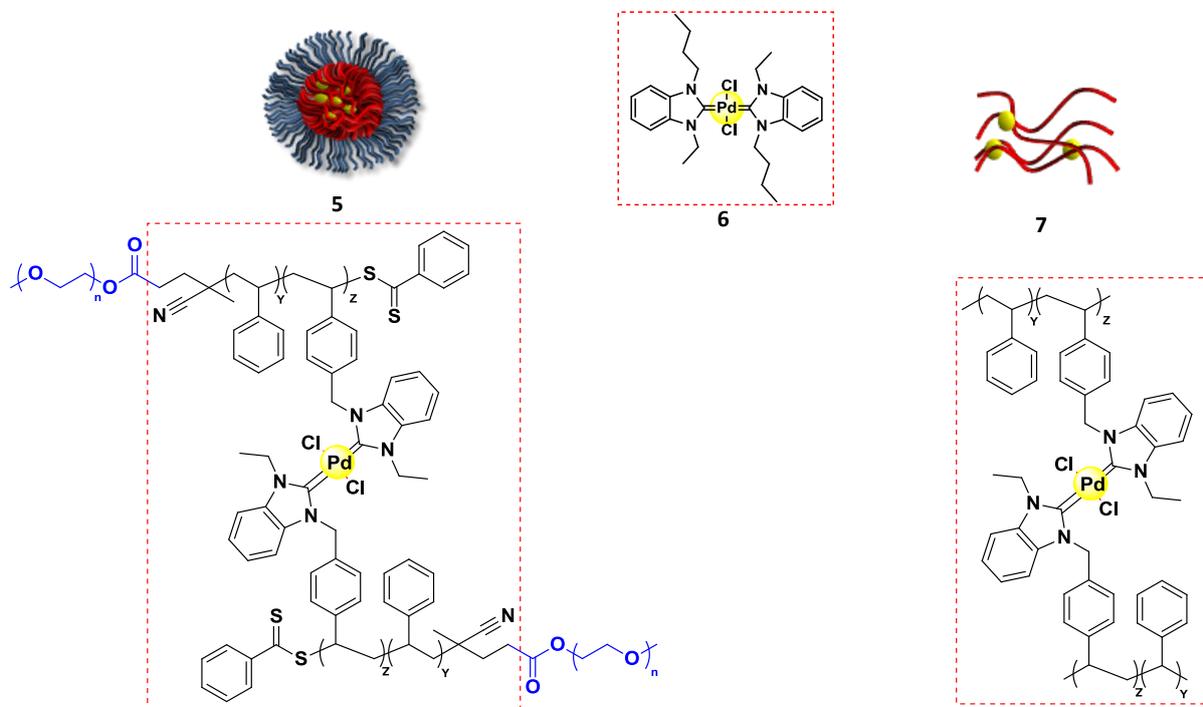


Schéma 8 : Représentation schématique des systèmes catalytiques utilisés pour cette étude comparative avec le système micellaire (**5**), le système moléculaire correspondant (**6**) ainsi que le système copolymère statistique correspondant sans le bloc PEO hydrophile (**7**)

Dans un premier temps, des réactions de couplage de Suzuki impliquant des halogénures aromatiques et un dérivé d'acide boronique aromatique ont été testées en présence de base.^{55,57} Pour rappel, le rôle de la base est de non seulement aider à la réduction du palladium par élimination réductrice, mais elle entre aussi dans le cycle catalytique (voir **Schéma 3** dans le chapitre III consacré à l'étude des SCNPs).

Le 4-iodotoluène, le 4-bromotoluène et le 4-chlorotoluène ont été sélectionnés ici pour réagir avec l'acide (4-hydroxyméthyl)phénylboronique en présence de 2 équivalents de carbonate de potassium (**Schéma 9**). Le choix de ces trois substrats halogénés permet de comparer l'efficacité du catalyseur sur des réactions de plus en plus difficiles. En effet, plus l'halogène considéré est petit ($I > Br > Cl$), plus l'étape d'addition oxydante va être compliquée et donc l'efficacité du catalyseur déterminante.²⁸

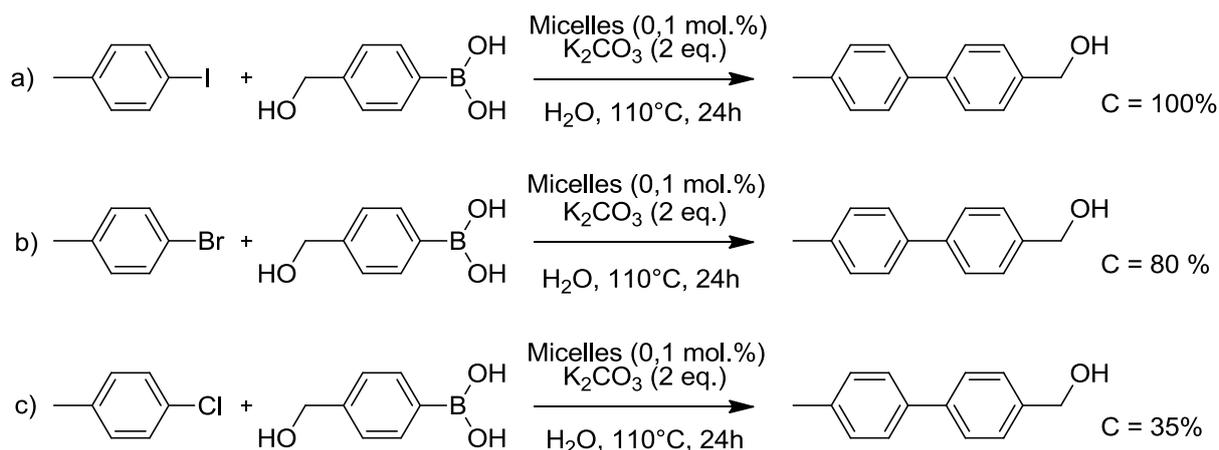


Schéma 9 : Réactions de couplage de Suzuki catalysées par les micelles de copolymère **14**.

Avec le dérivé iodé, des conversions complètes ont été atteintes (**Schéma 9**). Le spectre du produit brut de couplage (**Figure 19**) montre, en effet, tous les pics caractéristiques, avec notamment les 4 types de protons aromatiques entre 7 et 7,5 ppm (*a-c*), le $-\text{CH}_2-$ *e* à 4,5 ppm et enfin le $-\text{CH}_3$ *f* à 2,3 ppm. Il faut noter que, comme il s'agit de la RMN ^1H réalisée sur le produit brut, l'excès d'acide boronique est visible à travers les pics apparaissant à 7,2 ppm et 4,5 ppm.

En revanche, les tests réalisés avec les dérivés bromés et chlorés (**Schéma 9b** et **c**, respectivement) ont conduit à des conversions plus faibles (80% et 35%, respectivement), comme on pouvait s'y attendre avec ces substrats halogénés bien moins réactifs que leur homologue iodé.⁵⁸ Ceci est probablement dû au fait que ces atomes sont plus "durs" et par conséquent rendent l'étape d'addition oxydante plus compliquée. En d'autres termes, le catalyseur micellaire au palladium ne permet pas de pallier ce manque de réactivité des substrats chlorés et bromés.

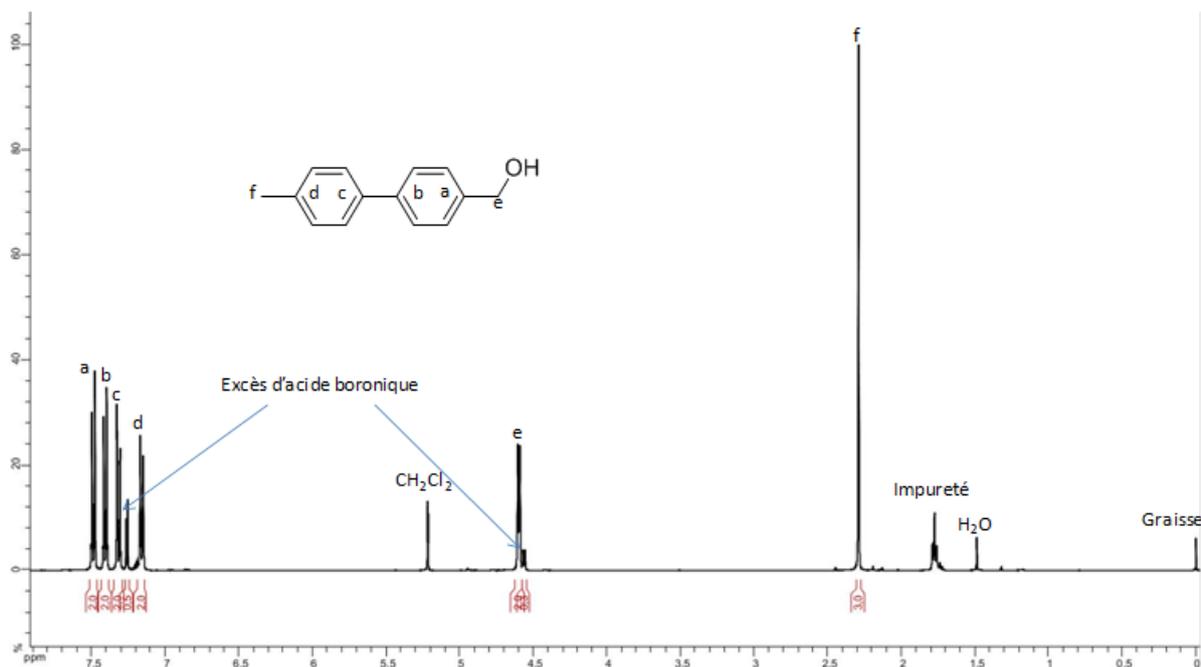


Figure 19: Spectre de RMN ^1H brut du produit de couplage de Suzuki dans le CDCl_3

Le principe d'une catalyse de la réaction de couplage de Suzuki ayant été montré, l'étape suivante a consisté à démontrer que ce système catalytique est plus efficace que d'autres homologues non micellaires et que son élaboration plutôt complexe est justifiée par une efficacité catalytique exacerbée et des propriétés de recyclage plus avantageuses. L'activité catalytique des trois composés **5**, **6** et **7** (Schéma 8) a par conséquent été comparée dans l'eau pure, en considérant la réaction de couplage de Suzuki entre le iodotoluène et un dérivé d'acide boronique aromatique, réalisée en présence de base K_2CO_3 (Figure 20).^{55,57} L'idée était de mettre en évidence un effet bénéfique d'une catalyse micellaire par rapport aux autres systèmes catalytiques testés. Dans chaque cas, le système catalytique a été récupéré dans la phase aqueuse après extraction du produit de couplage par du dichlorométhane pour les micelles **5** ou bien après filtration pour les composés **6** et **7**. Le pré-catalyseur a alors été réutilisé tel quel dans un nouveau cycle réactionnel.

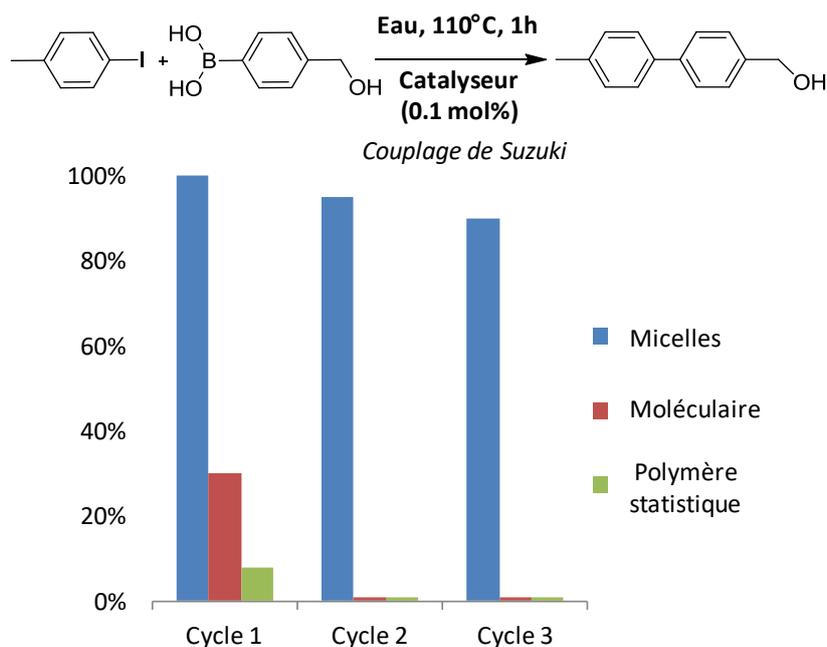


Figure 20 : Résultats de catalyse de la réaction de Suzuki avec différents systèmes catalytiques (les graphes montrent la conversion pour les trois premiers cycles catalytiques pour chaque système).

Les résultats du premier cycle catalytique présentés **Figure 20** montrent une conversion complète, uniquement dans le cas du catalyseur micellaire, avec une amélioration très nette par rapport aux deux autres systèmes (35% et 10% de conversion dans le cas du catalyseur moléculaire et du support dérivé du copolymère statistique, respectivement). Ces résultats sont très prometteurs et peuvent être expliqués par un effet de confinement des sites catalytiques $\text{NHC}_2\text{-Pd}$ au cœur de la structure micellaire issue du copolymère à blocs. Ces nano-réacteurs semblent ainsi bien favoriser la diffusion des substrats hydrophobes et les confiner au cœur des réacteurs, en exerçant un effet de concentration locale en réactifs et en catalyseurs, améliorant très nettement l'activité catalytique par rapport aux homologues non-micellisés.

En outre, le catalyseur micellaire peut être facilement recyclé puisque le procédé utilisé consiste simplement à réutiliser directement la phase aqueuse liée à l'extraction du produit de couplage. Après recyclage et réutilisation dans deux autres cycles catalytiques successifs, les résultats résumés dans la **Figure 20** montrent que seul le catalyseur micellaire maintient des conversions de réaction de couplage très élevées (supérieures à 90%), celles obtenues avec les deux autres systèmes catalytiques (homologue moléculaire et copolymères statistique sans partie PEO) étant quasi-nulles.

Une seconde réaction de couplage C-C, en l'occurrence le couplage de Heck entre un halogénure aromatique et un dérivé acrylique, a été étudiée afin de démontrer la polyvalence du catalyseur micellaire **5**.^{56,59} Le mécanisme du cycle catalytique de cette réaction est présenté **Schéma 10** : il implique une addition oxydante de l'halogénure aromatique sur le palladium, suivie de la formation d'un complexe π avec la double liaison du composé acrylique. L'étape suivante est une insertion de l'alcène sur la liaison C-Pd^{II} selon une conformation *syn*. Vient ensuite une étape d'élimination avec formation d'un nouveau complexe π Pd-alcène. Enfin une élimination réductrice permet de libérer le Pd⁰ de départ et le produit de couplage.

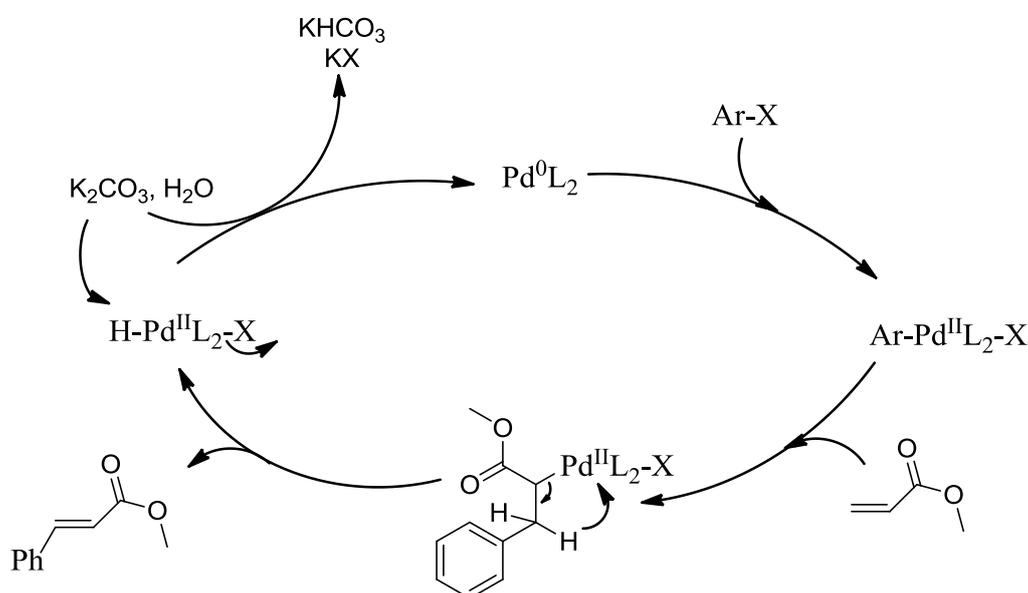


Schéma 10 : Mécanisme de la réaction de couplage de Heck

Cette réaction a été testée en milieu aqueux à partir du 4-iodotoluène et de l'acrylate de méthyle en présence des micelles catalytiques et de K_2CO_3 (**Figure 21**). Cette réaction modèle a été utilisée par Ortega-Alfaro *et al.* afin de démontrer l'efficacité de ligands aminés dérivés d'hydrazone et de $Pd(OAc)_2$. Des conversions de l'ordre de 90% ont été obtenues dans le DMF à 140°C en utilisant une charge catalytique de 1 mol.% de palladium.

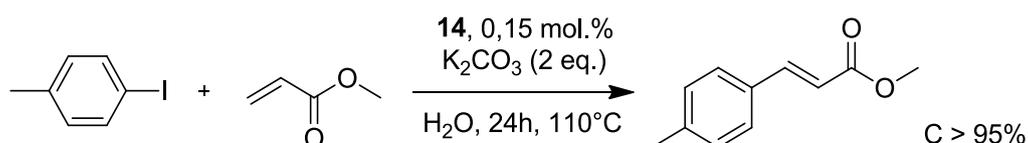


Figure 21: Couplage de Heck catalysé par catalyse micellaire au palladium.

Dans notre cas, des conversions supérieures à 95% après 24h de réaction ont été obtenues pour cette réaction, démontrant la polyvalence de notre catalyseur micellaire. La réaction de couplage de Heck a pu être suivie par RMN du proton dans le chloroforme deutéré. Sur la **Figure 22** correspondante, on note la disparition complète des pics caractéristiques des réactifs. Le produit isolé a été parfaitement identifié, avec notamment les pics distinctifs des protons aromatiques *d* et *e* à 7,4 ppm et 7,1 ppm, respectivement, les protons *b* et *c* caractéristiques de la double liaison à 7,6 ppm et 6,8 ppm, respectivement, ainsi que les protons correspondant aux -CH₃ *a* et *f* à 3,1 ppm et 2,3 ppm, respectivement. Le spectre RMN ¹³C est présenté en annexe et correspond en tout point au spectre attendu.⁶⁰

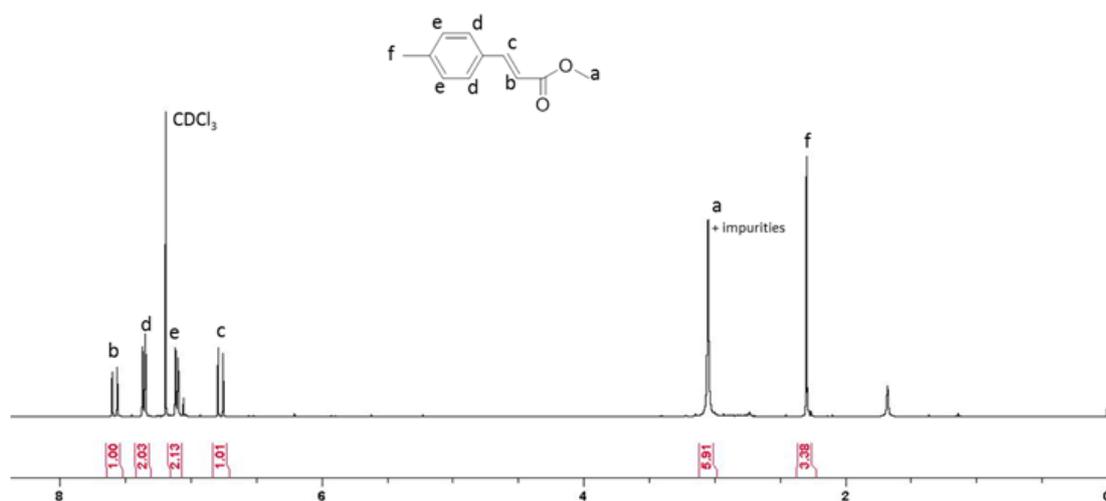


Figure 22 : Spectre de RMN ¹H du produit de couplage de Heck dans le CDCl₃

Cette étude démontre donc clairement la très grande efficacité d'une catalyse micellaire dans l'eau à partir d'un nouveau copolymère à blocs amphiphiles précurseur à base de chaîne PIL. Les micelles catalytiques sont, en effet, non seulement plus efficaces en terme de cinétique grâce à l'effet de confinement, mais aussi plus facilement et plus efficacement recyclables que des composés moléculaires ou copolymères statistiques « plus simples » ne formant pas de micelles. Ces propriétés particulières sont aussi liées à l'activité du palladium (II) coordonné aux ligands de type benzimidazol-2-ylidène.

V. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, un nouveau copolymère à blocs amphiphiles, composé d'un bloc hydrophile de PEO linéaire et d'un bloc hydrophobe composé d'un copolymère statistique à base d'unités styrène et d'unités chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium a été exploité en catalyse micellaire organométallique. Ce copolymère à blocs précurseur a été conçu spécifiquement et synthétisé « sur mesure » par copolymérisation RAFT afin de s'auto-assembler en milieu aqueux sous la forme de micelles sphériques de diamètre moyen < 10 nm à cœur hydrophobe réticulé et supportant les sites catalytiques de palladium(II) stabilisées par une écorce hydrophile à base de PEO. La post-fonctionnalisation du copolymère par le palladium(II) est réalisée dans le DMSO à l'aide de l'acétate de palladium (PdOAc_2), ce qui génère des complexes organométalliques Pd-NHC₂ où le Pd(II) est coordonné à deux ligands NHCs issues des unités benzimidazolium. La manipulation en milieu aqueux des composés résultants conduit à des micelles catalytiques réticulées au cœur, ce qui renforce leur cohésion.

Le principe d'une catalyse micellaire dans l'eau a alors pu être mis en évidence à partir de ces nouvelles nanostructures, à travers deux réactions de couplage catalysées par le palladium, à savoir les couplages de Suzuki et de Heck impliquant des substrats hydrophobes. D'excellents résultats en catalyse ont ainsi été obtenus, témoignant de la polyvalence de ce nouveau système par rapport à un catalyseur moléculaire homologue ou bien par rapport à un support catalytique de structure assez proche mais dépourvu de partie hydrophile, empêchant ainsi la formation de micelles.

En outre, nos micelles catalytiques s'avèrent bien plus faciles à recycler –en l'occurrence en récupérant simplement la phase aqueuse résultante de l'extraction du produit de couplage– que les deux autres systèmes qui nécessitent une étape de filtration.

Globalement, la stratégie proposée dans cette partie du travail permet de combiner les effets de cinétique d'un catalyseur opérant en milieu homogène au cœur de la micelle avec les avantages, en termes de recyclage, d'une catalyse hétérogène. Elle permet également d'induire un effet de confinement au cœur de la micelle qui rend possible des réactions en milieu concentré, procurant ainsi de meilleures cinétiques.

Ces systèmes catalytiques micellaires montrant une très grande efficacité pour la catalyse organométallique au palladium pourraient être appliqués à d'autres métaux de

transition ayant une bonne affinité pour les NHCs, tels que l'or par exemple pour l'activation d'alcyne, ou encore le cuivre pour d'autres réactions de couplage de Glaser ou d'Ullmann. Des systèmes équivalents utilisant directement la réactivité des centres carbéniques pourraient aussi être imaginés permettant ainsi de rendre compatibles les NHCs, qui nécessitent des conditions anhydres strictes, avec un solvant de réaction aqueux en protégeant le centre actif au cœur d'une structure micellaire. La principale limitation actuelle pour des systèmes de catalyseurs NHCs dans l'eau demeure « l'étanchéité » du système, c'est-à-dire sa capacité à protéger le site actif du milieu aqueux. Les systèmes nanoparticulaires, micelles ou SNCPs, semblent prometteurs à ce titre de par les phénomènes de confinement induits par leur structure. En effet, ces deux approches du confinement à l'échelle nanométrique connaissent de nombreux points communs avec en premier lieu le confinement des réactifs dans une cavité hydrophobe au cœur de leur structure, une taille de particule relativement proches (entre 7 et 9 nm) et une stabilité durable dans les milieux aqueux, pour un effort de synthèse relativement comparable et des applications visées identiques, à savoir le développement de systèmes synthétiques capables de mimer le fonctionnement catalytique des enzymes, grâce à un effet de confinement.

Bibliographie

- (1) Vriezema, D. M.; Comellas Aragonès, M.; Elemans, J. A. A. W.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1445–1490.
- (2) Gao, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (9), 722–734.
- (3) Bosman, a W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (7), 1665–1688.
- (4) Hanlon, A. M.; Lyon, C. K.; Berda, E. B. *Macromolecules* **2016**, *49* (1), 2–14.
- (5) Altintas, O.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (1), 29–46.
- (6) Deraedt, C.; Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *324*, 106–122.
- (7) Pera-Titus, M.; Leclercq, L.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Nardello-Rataj, V. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (7), 2006–2021.
- (8) Morawetz, H. In *Advances in Catalysis*; **1969**, *20*, 341–371.
- (9) Dwars, T.; Paetzold, E.; Oehme, G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44* (44), 7174–7199.
- (10) La Sorella, G.; Strukul, G.; Scarso, A. *Green Chem.* **2015**, *17* (2), 644–683.
- (11) Sharma, R.; Pandey, A.; Chauhan, P. *Synlett* **2012**, *23* (15), 2209–2214.
- (12) Rosati, F.; Oelerich, J.; Roelfes, G. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (41), 7804.
- (13) Letchford, K.; Burt, H. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2007**, *65* (3), 259–269.
- (14) Zayas, H. A.; Lu, A.; Valade, D.; Amir, F.; Jia, Z.; O'Reilly, R. K.; Monteiro, M. J. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (4), 327–331.
- (15) Zhang, X.; Cardozo, A. F.; Chen, S.; Zhang, W.; Julcour, C.; Lansalot, M.; Blanco, J. F.; Gayet, F.; Delmas, H.; Charleux, B.; Manoury, E.; D'Agosto, F.; Poli, R. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (47), 15505–15517.
- (16) Cardozo, A. F.; Julcour, C.; Barthe, L.; Blanco, J.-F.; Chen, S.; Gayet, F.; Manoury, E.; Zhang, X.; Lansalot, M.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Poli, R.; Delmas, H. *J. Catal.* **2015**, *324*, 1–8.
- (17) Chen, S.; Cardozo, A. F.; Julcour, C.; Blanco, J.-F.; Barthe, L.; Gayet, F.; Lansalot, M.;

- D'Agosto, F.; Delmas, H.; Manoury, E.; Poli, R. *Polymer*. **2015**, *72*, 327–335.
- (18) Lu, J.; Dimroth, J.; Weck, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (40), 12984–12989.
- (19) Lee, L.-C.; Lu, J.; Weck, M.; Jones, C. W. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 784–787.
- (20) Bukhryakov, K. V.; Mugemana, C.; Vu, K. B.; Rodionov, V. O. *Org. Lett.* **2015**, *17* (19), 4826–4829.
- (21) Lipshutz, B. H.; Chung, D. W.; Rich, B. *Org. Lett.* **2008**, *10* (17), 3793–3796.
- (22) Lipshutz, B. H.; Taft, B. R. *Org. Lett.* **2008**, *10* (7), 1329–1332.
- (23) Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (1), 133–173.
- (24) Zhang, Q.; Li, Y.; Lu, Y.; Zhang, H.; Li, M.; Yang, Y.; Wang, J.; Chen, Y.; Li, C. *Polymer*. **2015**, *68*, 227–233.
- (25) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5868–5923.
- (26) Liu, S.; Li, H.-Y.; Shi, M.; Jiang, H.; Hu, X.; Li, W.; Fu, L.; Chen, H. *Macromolecules* **2012**, *45* (22), 9004–9009.
- (27) Uozumi, Y. In *Topics in Current Chemistry*; Springer Berlin Heidelberg, 2004; Vol. 242, 77–112.
- (28) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (7), 2457–2483.
- (29) Hu, X. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (10), 1867.
- (30) Sambigiagio, C.; Marsden, S. P.; Blacker, A. J.; McGowan, P. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (10), 3525.
- (31) Molnár, Á. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (3), 2251–2320.
- (32) Kondolff, I.; Doucet, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2004**, *60* (17), 3813–3818.
- (33) Li, L.; Zhao, S.; Joshi-Pangu, A.; Diane, M.; Biscoe, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14027–14030.
- (34) Li, C.-J.; Chen, L. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (1), 68–82.
- (35) Li, C.-J. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (8), 3095–3166.

- (36) Venkatraman, S.; Li, C.-J. *Org. Lett.* **1999**, *1* (7), 1133–1135.
- (37) Fleckenstein, C.; Roy, S.; Leuthäuser, S.; Plenio, H. *Chem. Commun.* **2007**, No. 27, 2870–2872.
- (38) Uozumi, Y.; Kimura, T. *Synlett* **2002**, No. 12, 2045–2048.
- (39) Uozumi, Y.; Danjo, H.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (9), 3384–3388.
- (40) Byun, J.-W.; Lee, Y.-S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (9), 1837–1840.
- (41) Rühling, A.; Galla, H.-J.; Glorius, F. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (35), 12291–12294.
- (42) Nishikata, T.; Lipshutz, B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (34), 12103–12105.
- (43) Lipshutz, B. H.; Ghorai, S.; Leong, W. W. Y.; Taft, B. R.; Krogstad, D. V. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (12), 5061–5073.
- (44) Coupillaud, P.; Vignolle, J.; Mecerreyes, D.; Taton, D. *Polymer.* **2014**, *55* (16), 3404–3414.
- (45) Kuzmicz, D.; Coupillaud, P.; Men, Y.; Vignolle, J.; Vendraminetto, G.; Ambrogi, M.; Taton, D.; Yuan, J. *Polymer.* **2014**, *55* (16), 3423–3430.
- (46) Huang, W.; Guo, J.; Xiao, Y.; Zhu, M.; Zou, G.; Tang, J. *Tetrahedron* **2005**, *61* (41), 9783–9790.
- (47) Li, J.; Liang, J.; Wu, W.; Zhang, S.; Zhang, K.; Zhou, H. *New J. Chem.* **2014**, *38* (6), 2508–2513.
- (48) Discher, D. E.; Eisenberg, A. *Science* (80-.). **2002**, *297* (5583), 967–973.
- (49) He, H.; Zhong, M.; Adzima, B.; Luebke, D.; Nulwala, H.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (11), 4227–4230.
- (50) Akkoç, S.; Gök, Y.; Akkurt, M.; Tahir, M. N. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, *413*, 221–230.
- (51) Altintas, O.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (11), 958–971.
- (52) Stilbs, P. *Anal. Chem.* **1981**, *53* (13), 2135–2137.

- (53) Johnson, C. S. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, 34 (3–4), 203–256.
- (54) Holz, M.; Weingartner, H. *J. Magn. Reson.* **1991**, 92 (1), 115–125.
- (55) Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, No. 19, 866.
- (56) Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, 37 (14), 2320–2322.
- (57) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20 (36), 3437–3440.
- (58) Li, S.; Lin, Y.; Cao, J.; Zhang, S. *J. Org. Chem.* **2007**, 72 (11), 4067–4072.
- (59) de Meijere, A.; Meyer, F. E. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, 33 (2324), 2379–2411.
- (60) Ortega-Jiménez, F.; Penieres-Carrillo, J. G.; Lagunas-Rivera, S.; López-Cortés, J. G.; Álvarez-Toledano, C.; Ortega-Alfaro, M. C. *RSC Adv.* **2015**, 5 (99), 80911–80918.

Partie expérimentale

(Experimental part)

Materials

Benzimidazole (>95%), ethyl bromide (99%), 1-chlorobutane (99%), 4-vinylbenzyl chloride (90%), 4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (CPAD; $\geq 97\%$), were obtained from Aldrich and used as received. Poly(ethylene oxide) monomethylester ($\text{CH}_3\text{O-PEG}_{114}\text{-OH}$; $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) was obtained from Fluka and used as received. Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 99%) was received from Aldrich and was purified by recrystallization from methanol. Styrene was dried over CaH_2 and distilled prior to use. 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (99%) was obtained from Alfa Aesar and 4-dimethylaminopyridine (99%) was obtained from TCI and use as received. Palladium (II) acetate (99%) was obtained from Aldrich and used as received. Iodotoluene and 4-hydroxymethyl-phenyl boronic acid was received from Alfa Aesar and used as received. Chlorotoluene, Bromotoluene, phenylacetylene and methylacrylate were obtained from Aldrich and used as received. Tetrahydrofuran (THF) was distilled over Na/benzophenone. Ethyl acetate, Dimethylsulfoxide, dimethylformamide and acetonitrile (99.7%, Aldrich) were used without further purification. Methanol was distilled over metallic Na prior to use. Dichloromethane was distilled over CaH_2 before use.

Instrumental analyses

^1H NMR, ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker AC-400 spectrometer in appropriate deuterated solvents. All ^{13}C measurements were performed at 298 K on a Bruker Avance III 400 spectrometer operating at 100.7 MHz and equipped with a 5 mm Bruker multinuclear direct cryoprobe. Transmission Electron Microscopy (TEM) images were recorded at Bordeaux Imaging center (BIC) on a Hitachi H7650 microscope working at 80 kV. Samples of micelles nanoprecipitated in water were prepared by dropping 0.4 mL of the micelles solution in water onto a copper grid (200 mesh coated with carbon) and removing the excess after 3 minutes. Uranyl acetate was used as contrast agent. Dynamic light scattering (DLS) experiments of the micelles prepared in water were performed using an ALV CGS-3 Compact Goniometer System, equipped with a 35 mW HeNe linear polarized laser with a wavelength

of 632.8 nm and an ALV/LSE-5004 light scattering electronic and Multiple Tau Digital correlator. The accessible scattering angles ranged from 30° to 150°.

Synthesis of PEO-CTA macro-RAFT agent, CH₃O-PEO₁₁₄-OH (5.0 g, 1.0 mmol) was dissolved in 100 mL of tetrahydrofuran and added in a three-neck round-bottom flask equipped with a magnetic stirring bar. After azeotropic distillation of tetrahydrofuran at reduced pressure to remove water traces, 559 mg (2.0 mmol) of CPAD and 61.7 mg (0.5 eq., 0.50 mmol) of 4-dimethylaminopyridine (DMAP) were added. After homogenization by stirring, 1.03 g (5 eq., 5 mmol) of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) were added in portions. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 days. The precipitated urea was filtered. The resulting pinkish compound was recovered by precipitation into a large excess of diethyl ether, and this procedure was repeated three times. The solid compound was dried under vacuum at room temperature: 4.2 g (yield = 84 %) (**Figure 5-6**).

Synthesis of *N*-ethylbenzimidazole, Benzimidazole (6 g, 51 mmol) was dissolved in DMF (50 mL) and 5.72 g of potassium hydroxide were added (2 eq., 102 mmol). The solution was stirred for 30 minutes and 4.17 mL of ethyl bromide were added drop-wise. After stirring at room temperature for 24h, the solution was diluted with 50 mL of water and extracted with chloroform (6 x 25 mL). Organic phases were combined, dried over MgSO₄ and evaporated, yielding a yellow viscous oil (6.62 g, 45 mmol, yield = 89 %) (**Figure 7-8**).

Synthesis of 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride by quaternization, 1-Vinyl-4-chloromethylstyrene (6.34 mL, 45 mmol) and 2 mL (45 mmol) of *N*-ethylbenzimidazole were dissolved in acetonitrile (10 mL) and heated to 80 °C for 24h, resulting in a yellow solution. The solvent was evaporated and the resulting oil was washed with ethyl acetate and diethyl ether. The product was dried for three hours under vacuum, yielding yellow viscous oil (**Figure 9-10**).

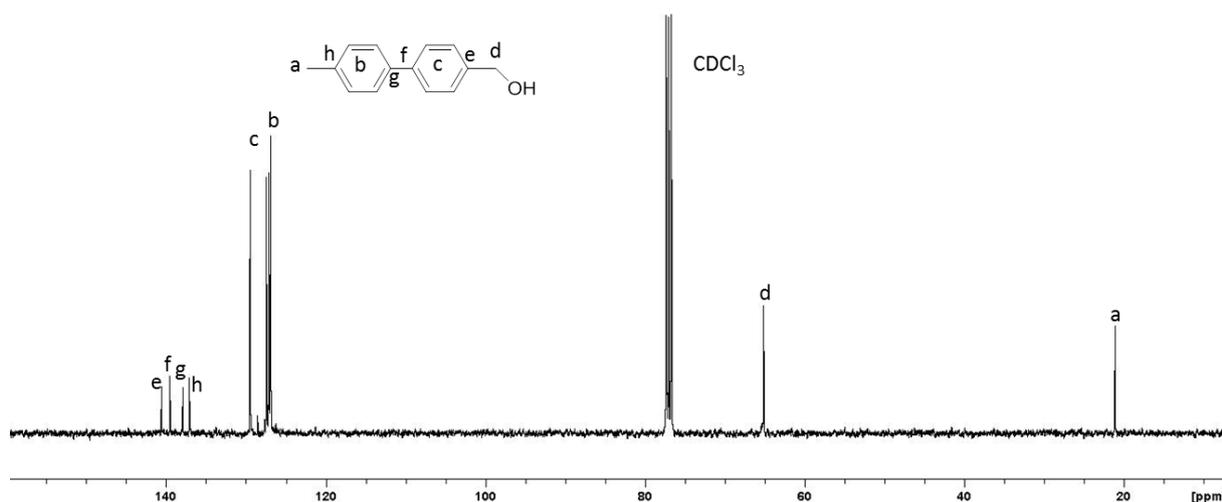
Synthesis of PEO₁₁₄-*b*-(PS-*co*-PIL(Cl)), PEO-CTA, 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride, styrene and AIBN were dissolved in methanol. The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (1 KDa membrane); yield = 55 - 65 % (**Figure 11**).

Palladium insertion, PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-PIL(Cl)₁₁) (500 mg, 6.88mmol) and palladium acetate (0.5 eq., 57 mg, 0.25 mmol) were dissolved in DMSO (5 mL). The solution was

stirred 1h at 120°C and for 24h at 100 °C. The as-obtained copolymer was purified by precipitation in diethylether and was dried for three hours under vacuum (**Figure 14**).

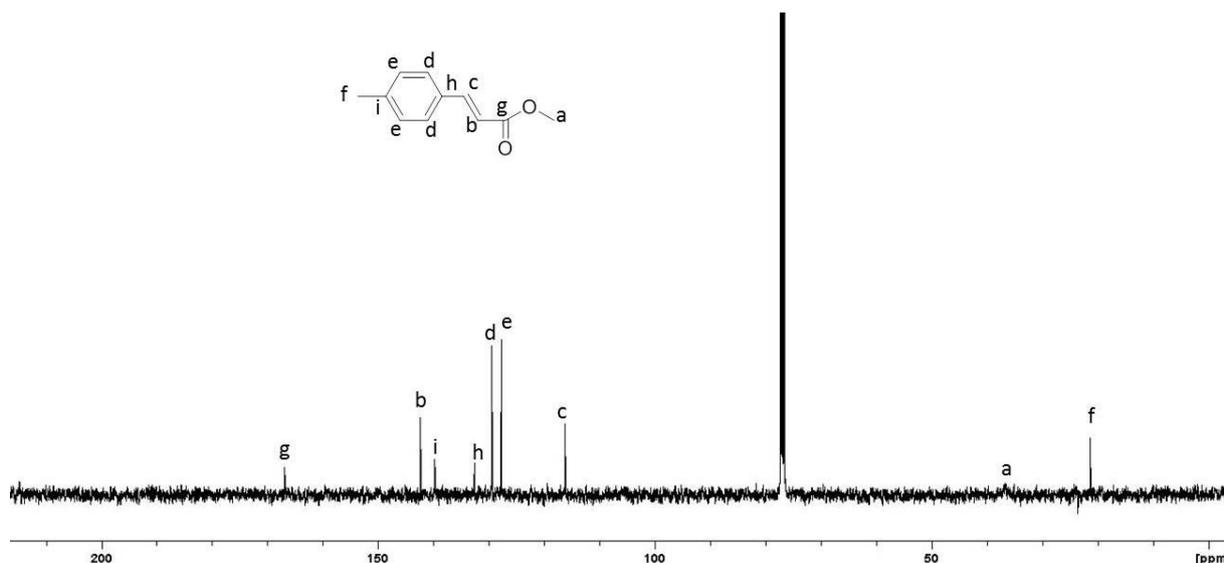
Nanoprecipitation process, 100 mg of PEO-b-PS-co-NHC-Pd was dissolved in 2 mL of DMSO-d6 and nanoprecipitated in water under 300 rpm stirring at 30°C (**Scheme 7**).

Suzuki coupling, In a typical experiment, iodotoluene (480 mg, 2.2 mmol), 4-hydroxymethyl-phenyl boronic acid (1.2 eq., 401 mg, 2.6 mmol) and potassium carbonate (3 eq., 912 mg, 6.6 mmol) were introduced in a Schlenk tube. 5 mL of micelles were added (cat. 0.1 mol%) and solution was stirred under argon during 20 minutes. The solution was stirred for 1 h at 110 °C. After cooling down to room temperature, the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 20 mL). Organic phases were combined, dried on MgSO4 and evaporated under vacuum during 1h. Product was analyzed by ¹H NMR in CDCl₃. A total conversion was observed by ¹H NMR in CDCl₃ without any iodotoluene residue (**Figure 20**).



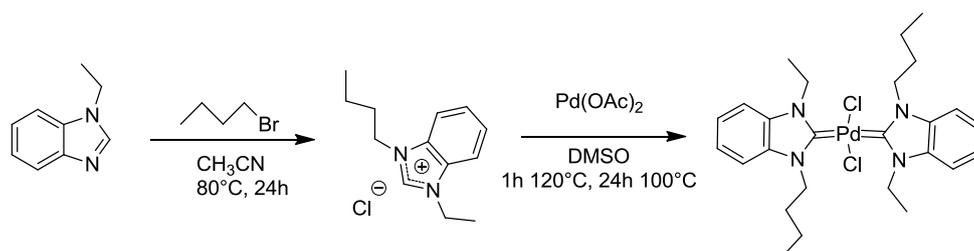
¹³C NMR spectra of Suzuki coupling product

Heck coupling, In a typical experiment, iodotoluene (480 mg, 2.2 mmol), methyl acrylate (1.5 eq., 299 μL, 3.3 mmol) and potassium carbonate (2 eq., 608 mg, 4.4 mmol) were introduced in a Schlenk tube. 5 mL of micelles were added (cat. 0.1 mol%) and solution was stirred under argon during 20 minutes. The solution was stirred for 24 h at 110 °C. After cooling down to room temperature, the mixture was washed by ethylacetate three times, dried on MgSO4 and evaporated under vacuum during 1h. Product was analyzed by ¹H NMR in CDCl₃. A total conversion was calculated by ¹H NMR in CDCl₃ without any residual iodotoluene (**Figure 23**).



^{13}C NMR spectra of Heck coupling product

Synthesis of the molecular model: bis(1-butyl-3-ethyl-1H-benzo[d]imidazol-2(3H)-ylidene)palladium(VI) chloride 6.



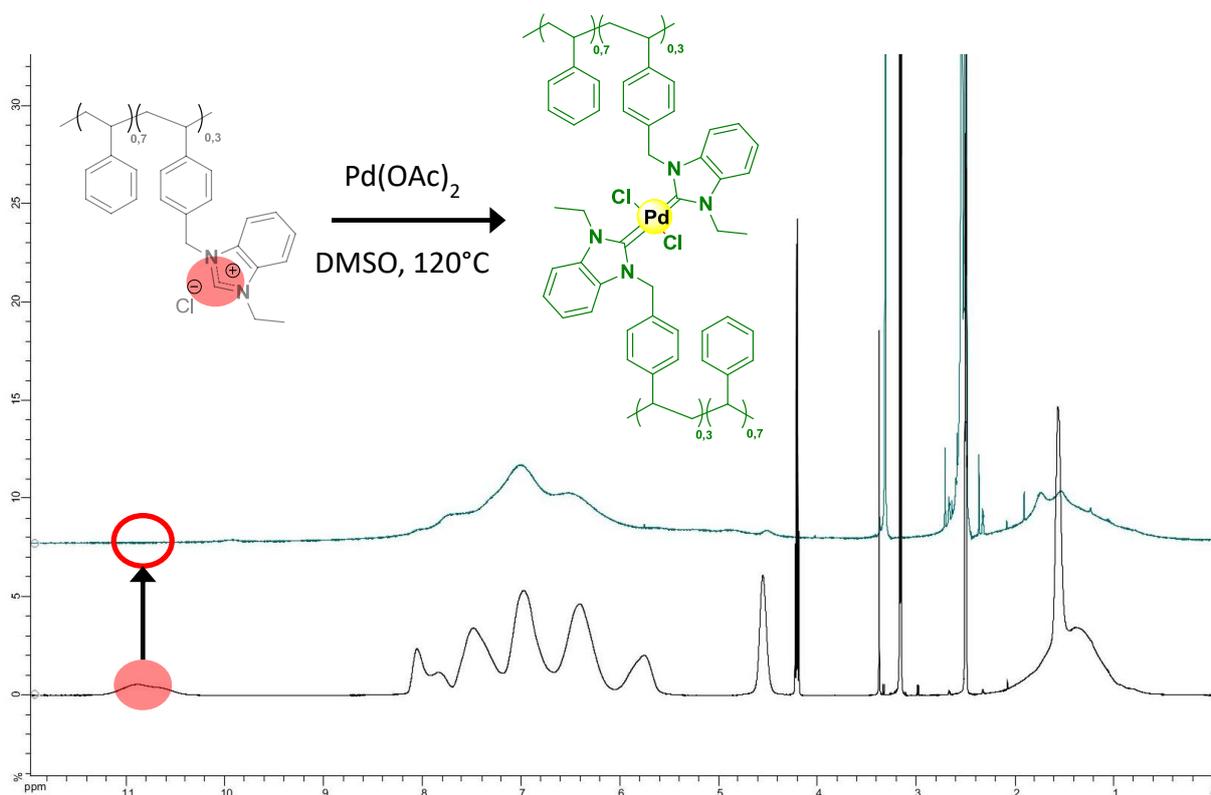
N-ethyl-benzimidazole (2 g, 14 mmol) was dissolved in acetonitrile (10 mL) and 1.72 mL of 1-chlorobutane (1.2 eq., 16 mmol) was added drop-wise. After stirring at 80°C for 24h, the solution was precipitated in ethyl acetate and diethylether and dried under vacuum. A white powder was obtained (0.673 g, 2.8 mmol, yield= 34%).

The next step consists to the addition of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.5 eq., 313 mg, 1,4 mmol) on *N*-ethyl-*N*-methylbenzimidazolium chloride (0.673 g, 2.8 mmol) in DMSO (5mL). After stirring 24h at 120°C, the resulting yellow powder was purified by successive precipitation in Et_2O . (0.574 g, 1.7 mmol, yield= 62%)

Synthesis of PS-co-P(NHC-Pd), 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride (2.3g, 7.6 mmol), styrene (1.59g, 15 mmol) and AIBN (0,5 mol.%) were dissolved in methanol (12 mL). The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C.

The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (1 KDa membrane). 2.70 g, yield = 70 % (NMR ^1H , black line).

In the second step, the PS-*co*-Poly(4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride) (241 mg, 1.5 mmol) was dissolved in DMSO (2 mL) and Pd(OAc)₂ (0.5 eq compared to benzimidazolium units, 50 mg, 0.22 mmol) was added. The reaction was stirred at 120°C for 48h and then precipitated three times in a large excess of Et₂O and the desired product obtained as a yellow powder. 230 g, yield = 83 % (NMR ^1H , green line).



^1H NMR spectra of PS-*co*-P(NHC-Pd)

Chapitre V: Films nanostructurés à partir de mélanges entre un copolymère à blocs de type poly(liquide ionique) et une matrice structurante à base de copolymère à blocs.

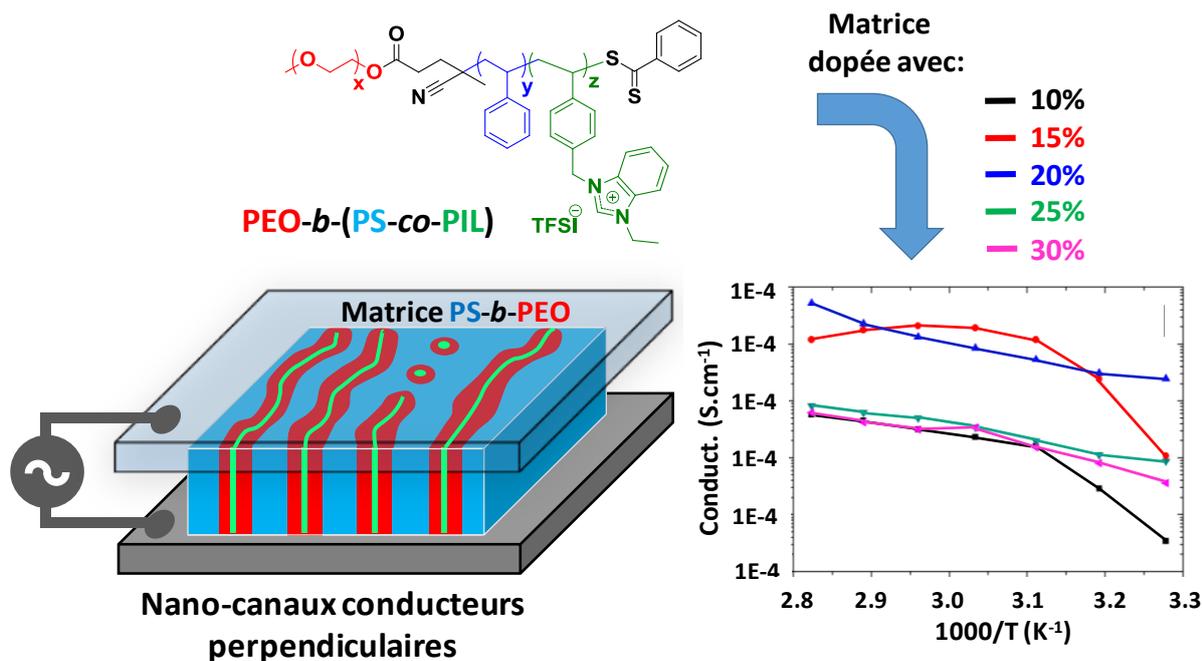
Table des matières

Résumé et illustration graphique.....	210
I. Introduction.....	211
II. Synthèse et caractérisations de l'agent dopant PEO ₄₅ - <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PIL(TFSI)).....	216
III. Auto-assemblage et mesures de conductivité ionique.....	225
IV. Conclusion	236
Bibliographie.....	239
Partie expérimentale.....	243

Résumé et illustration graphique

Des films minces formant des morphologies de type lamellaire ont été réalisés à partir de mélanges entre une matrice structurante d'un copolymère à blocs polystyrene-*b*-poly(oxyde d'éthylène) (PS-*b*-PEO) et un copolymère à blocs à base de PEO et d'un second bloc constitué d'un copolymère statistique à base de polystyrène et de poly(liquide ionique) à anion mobile bis(trifluorométhane)sulfonylimide (= PS-*co*-PIL(TFSI)). Les propriétés de conductivité de ces films minces ont été étudiées par spectroscopie d'impédance. Les copolymères à blocs PEO₄₅-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)) ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT), en utilisant un dérivé de PEO fonctionnalisé par un agent RAFT, en visant de faibles masses molaires. Les mélanges formés comprennent différentes proportions d'additifs PEO₄₅-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)) (10 - 30% en masse) dans la matrice PS-*b*-PEO, de telle sorte que le taux d'unités PILs dans le mélange final reste relativement faible (5 - 18 % en masse). Les films minces formés à partir de ces mélanges ont été caractérisés par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à balayage par transmission (STEM). Une conductivité optimale des ions TFSI a été obtenue pour un film montrant une nanostructuration à longue distance de ses phases lamellaires, avec une valeur de 0,05 mS.cm⁻¹ à 80°C.

Illustration graphique :



I. Introduction

Cette partie du travail est le fruit d'une collaboration avec le Dr. Karim Aissou au LCPO, et a permis de tirer profit de l'expertise de l'équipe "Catalyse et Ingénierie de Polymérisation" animé par Daniel Taton et celle de l'équipe "Matériaux polymères et dispositifs électroniques" de George Hadziioannou.

La consommation d'énergie croissante du monde actuel, due notamment à une croissance démographique importante et au développement des pays émergents, tend à épuiser les ressources d'énergie fossiles. Malgré l'utilisation, le transport et la production facile de ces dernières, le développement d'énergies alternatives est inévitable. Les énergies renouvelables représentent une très bonne alternative parce qu'elles viennent de processus naturels permanents. Toutefois, la plupart de ces énergies telles que l'énergie éolienne ou l'énergie solaire fluctuent indépendamment de la consommation. De ce fait, l'utilisation d'énergies renouvelables nécessite le développement de capacités de stockage et donc de batteries à la fois performantes, d'un prix abordable et sûres. Les batteries actuelles à base d'électrolytes liquides présentent des capacités de stockage très élevées mais se révèlent trop dangereuses pour des applications dans des véhicules par exemple, principalement à cause des risques de fuite de liquides corrosifs et d'explosion. Le remplacement de cet électrolyte liquide par un électrolyte solide qui permettrait de rendre ces systèmes plus sûres est un enjeu crucial pour le développement des prochaines générations de batteries et présentent un potentiel économique considérable.¹

Dans cette optique, des électrolytes solides constitués de polymère ont été développées dans un premier temps par les groupes de Bouchet et de Balsara à base de polymères neutres dopés par des liquides ioniques moléculaires assurant le transport des charges.^{2,3} Les ILs ont des propriétés physico-chimiques particulières telles qu'une pression de vapeur négligeable, une stabilité thermique et chimique importante ainsi qu'une excellente conductivité ionique.² Cette dernière propriété présente un intérêt particulier pour des applications dans le domaine de l'énergie, avec notamment des utilisations dans des batteries ou des cellules solaires.⁴ Les premiers systèmes, développés par Bouchet *et al.*, basés sur des dérivés de PEO de différentes masses molaires ($200-100\,000\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) dopés par des sels de bis(trifluorométhane)-sulfonylimide de lithium (LiTFSI), conduisent à des conductivités ioniques de l'ordre de $10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 60°C . Malgré ces valeurs élevées, une des limitations de ce système est la formation de zones cristallines dans le PEO qui interfèrent avec la mobilité des charges. Cela

affecte la conductivité ionique à des températures inférieures à la température de fusion du PEO (environ 65°C). Lorsque cette température de fusion est dépassée, la conductivité ionique augmente significativement mais le polymère devient visqueux et ses propriétés mécaniques se dégradent fortement.

Dans l'optique de surpasser ces limitations, de nombreuses investigations ont été menées ces dernières années pour développer des polyélectrolytes solides (solid copolymer electrolytes = SCE's). En particulier, des systèmes constitués d'une matrice d'un copolymère à blocs (block copolymers = BCP) isolant, neutre et structurant dopée par des sels moléculaires (« petits électrolytes ») ont émergés. Un exemple représentatif de ce type de SCE consiste à mélanger un copolymère à blocs de type polystyrene-*b*-(poly-oxyde d'éthylène) (PS-*b*-POE) et un sel tel que le LiTFSI. Grâce aux propriétés d'auto-assemblage en morphologies ordonnées des copolymères à blocs (BCP), cette stratégie de dopage produit un effet synergique entre une conductivité ionique (ionic conductivity = IC) élevée et des propriétés mécaniques adaptées pour des applications comme des membranes transporteuses d'ions.⁵⁻¹³

Cependant, la conductivité ionique étant assurée par la migration à la fois des espèces cationiques et des espèces anioniques des « petits » électrolytes, un phénomène de polarisation due à la concentration des charges peut intervenir. Pour dépasser cette limite rencontrée avec les électrolytes moléculaires classiques, des versions polymères sur lesquels sont greffées des unités chargées immobiles associées à des contre-ions qui sont, eux, mobiles représentent une alternative intéressante. Dans ce contexte, les versions polymérisées des liquides ioniques, appelées "poly(liquide ionique)s (poly(ionic liquid)s = PILs)", où chaque unité monomère chargée est attachée à la chaîne polymère avec un contre-ion mobile, ont été proposées comme polymères conducteurs mono-ioniques (single-ion conductive polymers en anglais).^{4,14-16} Ceci est lié, en particulier, à la possibilité de promouvoir le transport d'ion à l'aide de PILs présentant une faible température de transition vitreuse T_g (inférieure à la température ambiante, en combinant judicieusement les cations (imidazolium, pyridinium, phosphonium) et les anions (Cl^- , Br^- , BF_4^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^- = \text{TFSI}$). De nombreux exemples ont été développés dans la littérature récente des PILs dont la chaîne principale peut être du type styrène, acrylate ou *N*-vinyle et la partie chargée soit anionique, portant alors des fonctions imides (a), soit cationique lorsqu'elle est constituée d'un ammonium tertiaire (b), d'un phosphonium (c, d, f) ou d'un imidazolium (e) (voir **Figure 1**).

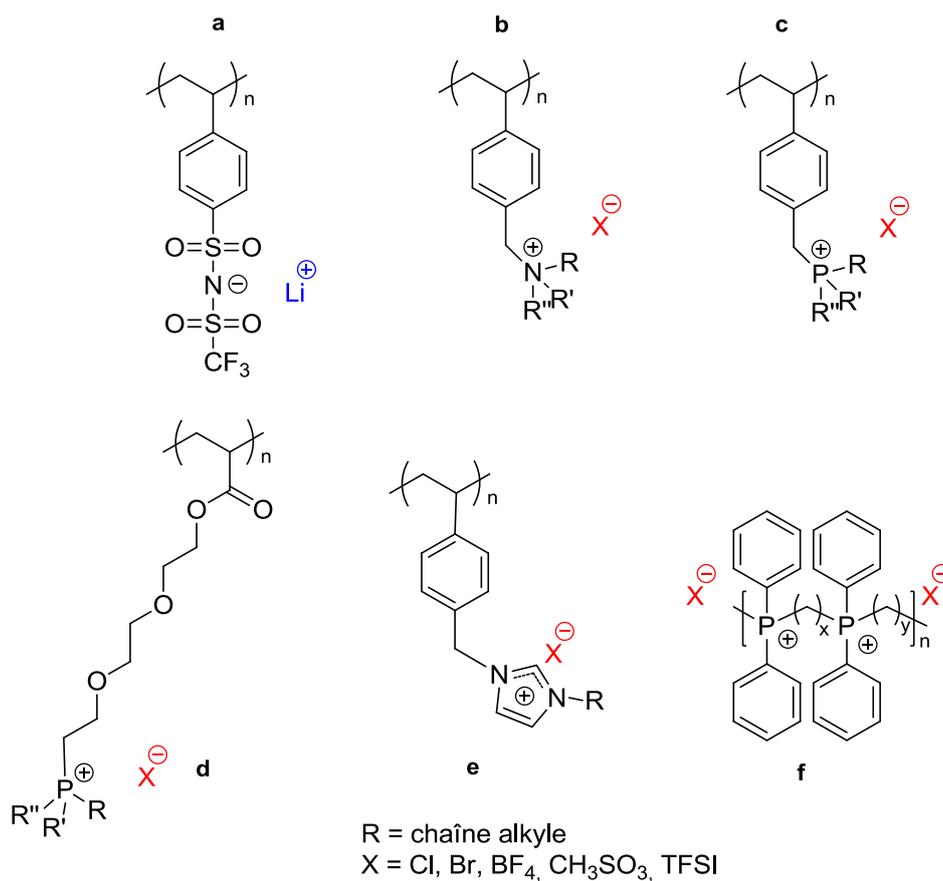


Figure 1 : Exemples de PILs utilisés à des fins de conductivité ionique.¹⁶

Plus récemment, des PILs dérivés des 1,2,3 triazoliums obtenus par chimie click/ quaternisation et utilisant différents anions (TFSI, PF₆, BF₄) ont été développés par Drockenmuller *et al.* Des conductivités ioniques relativement élevées (jusqu'à $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ dès 30°C) ont été rapportées dans certains cas.¹⁷⁻²⁰

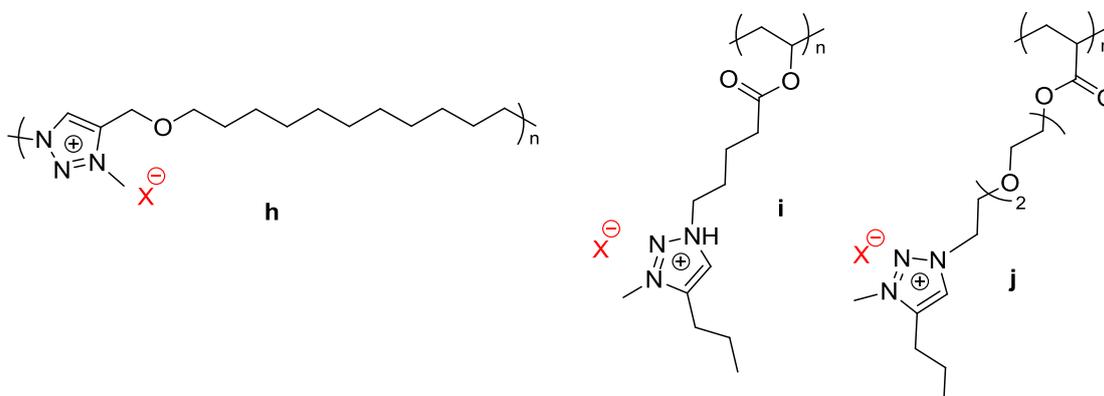


Figure 2: Exemples de PILs à chaîne principale et latérale à base de groupements 1,2,3 triazolium décrits par Drockenmuller *et al.*¹⁷⁻²⁰

Dans le but d'obtenir des valeurs optimales de conductivité ionique, des copolymères à blocs composés d'un bloc PIL assurant une conductivité ionique stable et durable, et d'un bloc neutre présentant un module élastique élevé, ont été développés.²¹⁻²⁴ Une telle association entre un bloc PIL et un bloc de module élevé correspond aux PIL BCPs (= PIL block copolymers). Ces matériaux combinent à la fois les propriétés de conductivité ioniques des PILs avec celles d'auto-assemblage et de nano-structuration des BCPs.^{10,24-26,25-43,45}

Des PIL BCPs composés d'un bloc PIL cationique à anion halogénure et d'un deuxième bloc neutre à base, soit de polystyrène, soit de poly(méthacrylate de méthyle), ont ainsi été décrits par plusieurs équipes.^{24,25,27,28} Les propriétés de mobilité des ions dans ces composés ont alors été corrélées aux nanostructures générées par auto-assemblage. Il a par exemple été démontré que le confinement d'espèces ioniques à l'intérieur des nanodomains formés par les micro-séparations de phases des BCP, nano-canaux conducteurs, permet d'augmenter les conductivités ioniques d'un à deux ordres de grandeurs, par comparaison avec des copolymères statistiques homologues.^{15,21,24,25,29-34}

Des résultats similaires ont été décrits pour des PIL BCP's dans lesquels un bloc PIL anionique comportant des ions Li^+ mobiles comme contre-anions est associé à un bloc POE neutre.^{28,34-37} Bouchet, Gigmes *et al.*³⁸ ont récemment décrit un bel exemple de cette stratégie en synthétisant un SCE de type PS(LiTFSI)-*b*-PEO-*b*-PS(LiTFSI) combinant une excellente conductivité de l'ion Li^+ ($1,3 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 60°C) et une tenue mécanique nettement améliorée (**Figure 3m**).

La formation de structures ordonnées issues de copolymères à blocs de type PS(LiTFSI)-*b*-PEO peut toutefois être néfaste à l'obtention d'une conductivité ionique efficace en raison d'un phénomène de séquestration des ions Li^+ dans des domaines qui ne sont pas interconnectés au sein de la phase PIL.^{34,35}

Dans une récente contribution de Aissou *et al.* au LCPO, des copolymères à blocs anioniques de type PS-*b*-PSLiTFSI (**Figure 3n**), configurés en films minces d'épaisseur $< 100 \text{ nm}$ et nanostructurés, ont abouti à des valeurs élevées de conductivité ionique de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 160°C .³⁷ Ces résultats ont été expliqués par la formation de nano-domaines alignés perpendiculairement aux électrodes, favorisant une conductivité ionique directe. De plus, des mélanges de films minces de PS-*b*-PS(LiTFSI) avec un homopolymère de poly(oxyde d'éthylène) (= hPEO) ont permis d'augmenter significativement le transport ionique des ions Li^+ à l'intérieur des nano-domaines alignés.^{28,37,39,40} Ainsi, la

nanostructuration de PIL BCPs semble, dans certaines conditions, une voie intéressante pour optimiser la conductivité des membranes polymères.

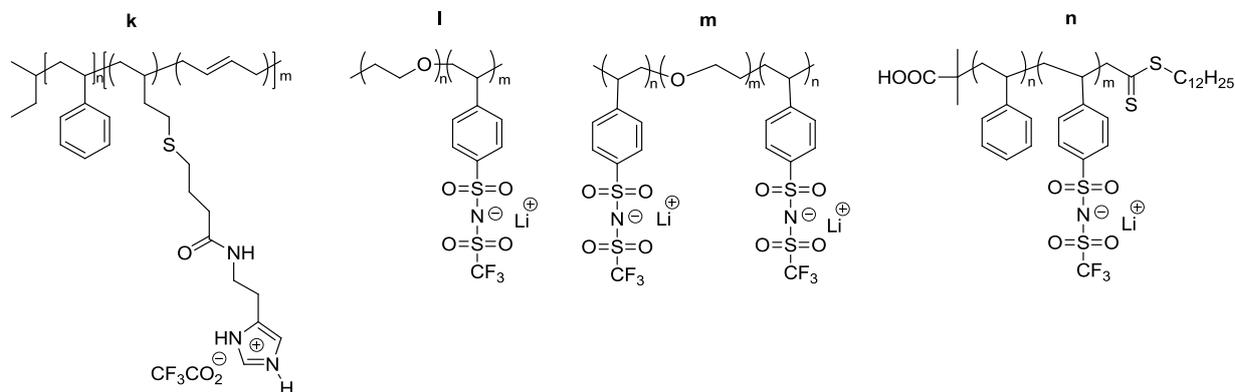


Figure 3 : PIL BCPs utilisés comme matériaux conducteurs issus de la littérature récente

A notre connaissance, l'élaboration de membranes nanostructurées résultant d'un mélange entre un BCP neutre, d'une part, et un BCP mono-ionique d'autre part, n'a jamais été décrite. Dans ce chapitre, nous allons montrer qu'un tel mélange, constitué d'une matrice PS-*b*-POE dopée par un PIL BCP mono-ionique très particulier, peut induire la formation de lamelles bien définies avec des nano-canaux ioniques conducteurs.

Les PIL BCPs élaborés dans ce chapitre par polymérisation RAFT mettent en jeu la même famille de composés que celle utilisée dans le chapitre précédent concernant la catalyse micellaire. Seule la taille des deux blocs a été réduite dans cette partie du travail afin d'éviter les risques de démixtion de l'additif dans la matrice. La matrice neutre à base de PEO sert ici à nanostructurer les films minces, tandis que le copolymère à blocs mono-ionique PIL-BCP de type $\text{PEO-}b\text{-poly(styrène-}b\text{-4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium bis(trifluorométhane)sulfonylimide)}$, noté PS-*b*-PIL(TFSI), apporte la conduction ionique. La masse molaire du bloc PEO de ce PIL BCP est égale à $2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quant au bloc PIL, il est constitué d'unités ILs réparties de manière statistique le long d'une chaîne de type polystyrène (**Figure 4**). La synthèse précise de ces PEO-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)) BCP a été réalisée par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation polymérisation (RAFT).^{28,41-43}

La caractéristique essentielle de ces mélanges tient à la présence d'un bloc PEO dans chaque type de BCP. Cette stratégie offre la possibilité de séquestrer l'additif PEO-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)) à l'intérieur des canaux de PEO de la matrice PS-*b*-PEO, tandis que le bloc PIL

devrait contribuer à la conductivité ionique des mélanges. Nous montrerons ainsi que la valeur de la conductivité ionique dans ces films minces nanostructurés peut être maximisée, *via* la formation de lamelles orientées perpendiculairement à la surface de l'électrode et sur toute l'épaisseur du film mince.

L'effet de la taille du bloc statistique, PS-*co*-PIL(TFSI), sur les performances de transport d'ions uniques sera discuté également *via* la synthèse de PIL BCPs de différentes compositions. Ce type de matériaux orientés avec une épaisseur de film inférieure à 100 nm est attractif pour la formation de membranes présentant une intégrité mécanique et une conductivité ionique anisotropique élevée.

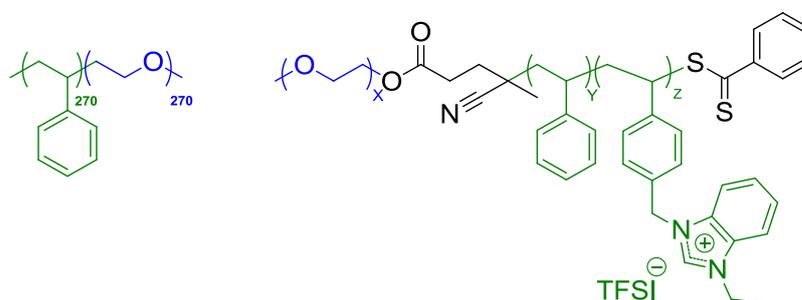


Figure 4 : Structure chimique des copolymères à blocs PS-*b*-PEO et PEO-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)) utilisés dans cette partie du travail.

II. Synthèse et caractérisations de l'agent dopant PEO₄₅-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI))

La synthèse de notre nouvel agent dopant PEO₄₅-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)) a été effectuée par polymérisation RAFT, telle que décrite dans le **Schéma 1**. L'agent macro-RAFT à base de PEO (noté PEO-CTA pour control agent transfert) a été préparé dans le toluène en couplant un PEO hydroxylé monométhyle éther (PEO; 2kg.mol⁻¹) avec un agent RAFT commercial portant une fonction acide carboxylique, à savoir l'acide 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoïque, en présence de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et de 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC).⁴⁴ Le composé formé a été caractérisé par RMN ¹H et ¹³C et les spectres observés sont conformes aux résultats de la littérature ayant décrits le même produit (**Figure 5-6**).⁴⁴ En particulier, la réaction de couplage est validée par la disparition des signaux de l'acide carboxylique de départ et la bonne stœchiométrie entre les

protons *a*, *b* et *c* du groupement phényle, d'une part, et le proton *b* correspondant au méthoxy du PEO, d'autre part (**Figure 5**).

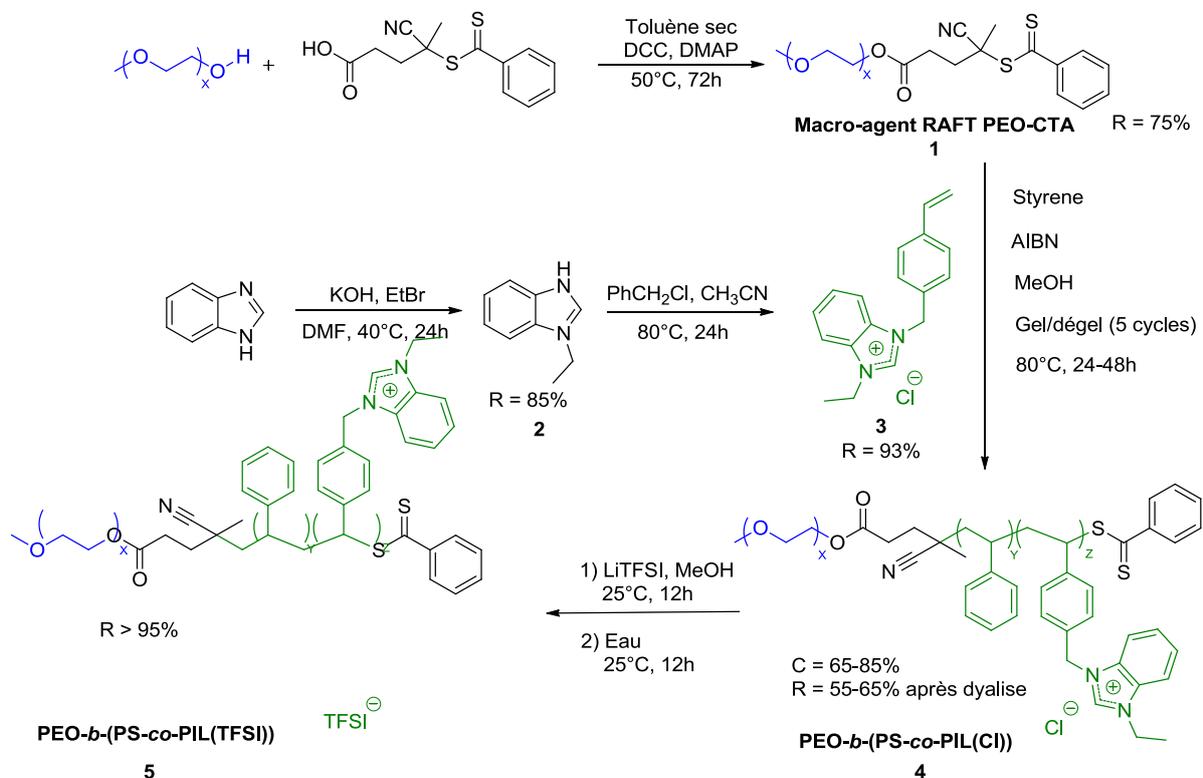


Schéma 1 : Stratégie utilisée pour la synthèse des BCP PEO₄₅-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)):

$[\text{M}_{\text{sty}}/\text{M}_{\text{IL}}/\text{PEO-CTA}/\text{AIBN}] = [12/6/1/0.05]$ pour PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆),
 $[26/12/1/0.05]$ for PEO₄₅-*b*-(PS₂₇-*co*-PIL(TFSI)₁₅) et $[35/15/1/0.05]$ for PEO₄₅-*b*-(PS₃₇-*co*-PIL(TFSI)₂₀), respectivement

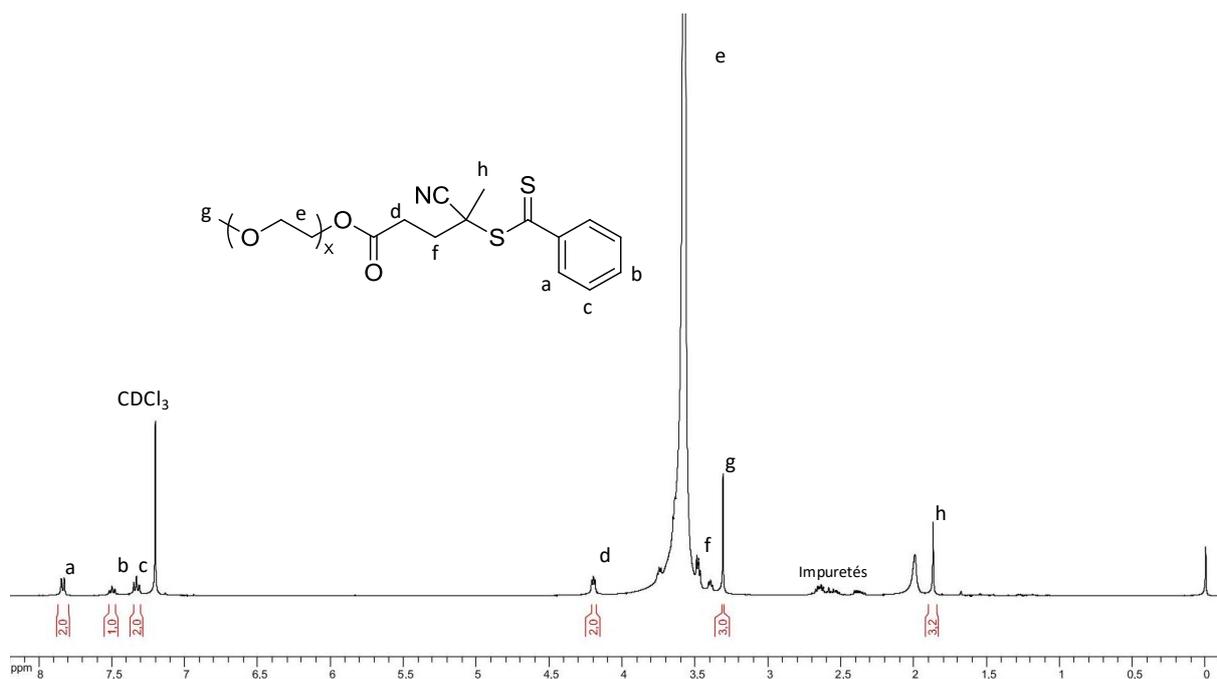


Figure 5 : Spectre de RMN ^1H du macro-agent RAFT PEO-CTA dans le CDCl_3 .

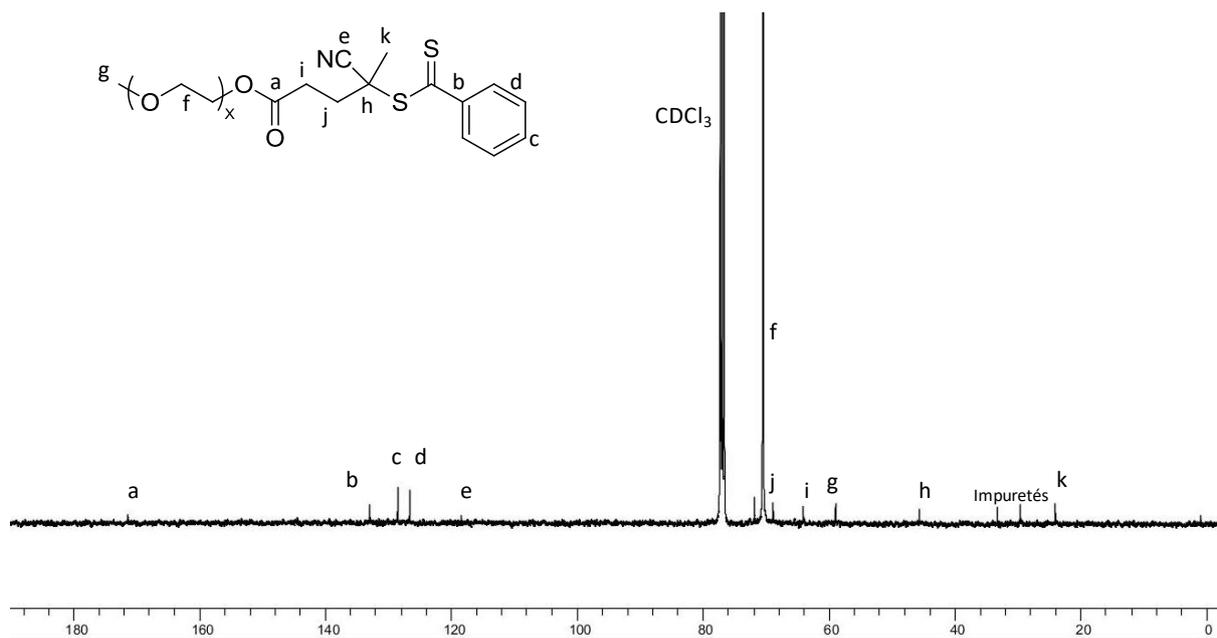


Figure 6 : Spectre de RMN ^{13}C NMR de l'agent macro-RAFT PEO-CTA **1** dans le CDCl_3 .

Le monomère liquide ionique est obtenu en deux étapes incluant l'alkylation du benzimidazole avec le bromoéthane, dans le DMF à 40°C en présence de KOH, pour former le *N*-éthylbenzimidazole, suivie de la quaternisation de cet intermédiaire par le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène, dans l'acétonitrile, à 80°C. Le chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium est finalement obtenu sous la forme d'une poudre blanche

avec un rendement de 93%. Ce composé est soluble dans les solvants polaires comme le DMSO, le méthanol, l'éthanol ou encore le DMF. L'intermédiaire *N*-éthylbenzimidazole ainsi que le monomère liquide ionique, chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium, ont été caractérisés par RMN du proton et du carbone (**Figure 7-10**) dans le DMSO-*d*₆. L'analyse de ces quatre spectres montre tous les pics et intégrations attendus. Une attribution complète du spectre carbone permet de compléter la caractérisation. Hormis la présence de traces de solvants résiduels facilement identifiables, aucun pic parasite attribuable à l'un des réactifs de départ ou bien à une impureté n'est visible, ce qui prouve la très bonne pureté chimique de nos produits de réaction.

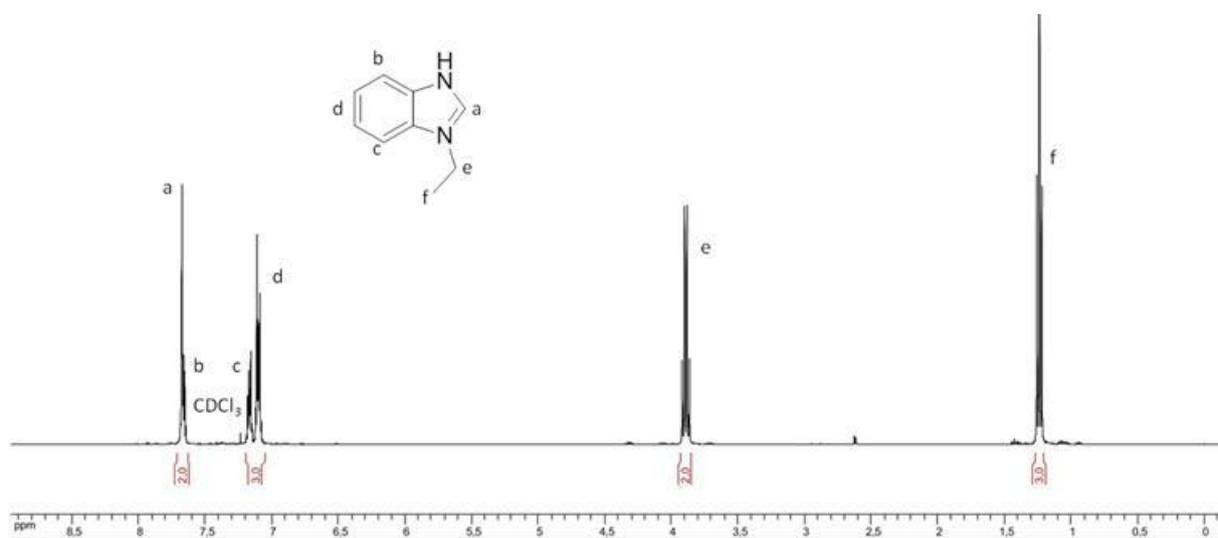


Figure 7 : Spectre de RMN ¹H du *N*-éthylbenzimidazole dans le CDCl₃.

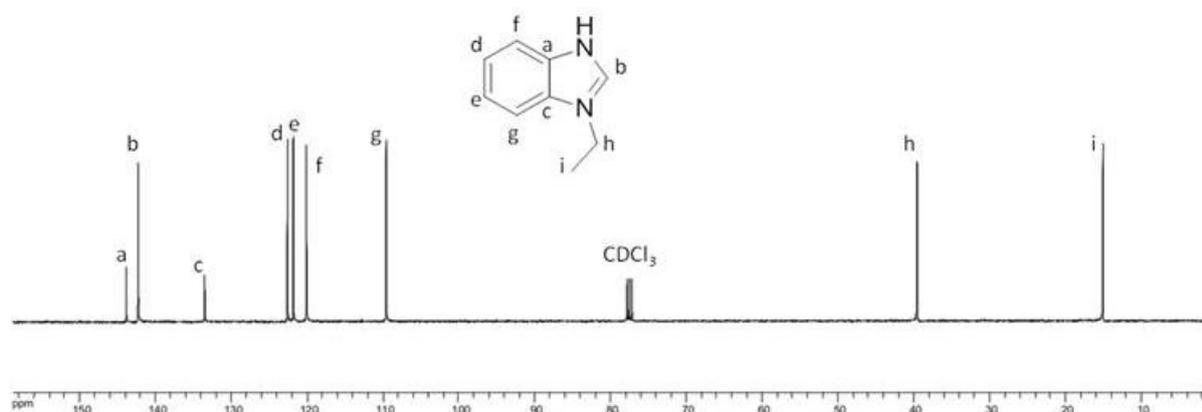


Figure 8 : Spectre de RMN ¹³C du *N*-éthylbenzimidazole dans le CDCl₃.

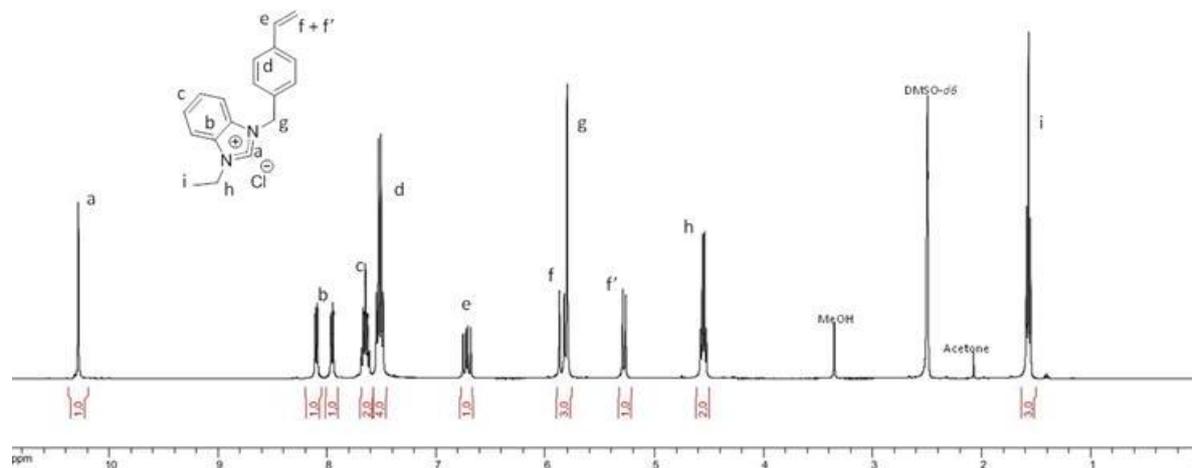


Figure 9 : Spectre de RMN ^1H du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium dans DMSO- d_6 .

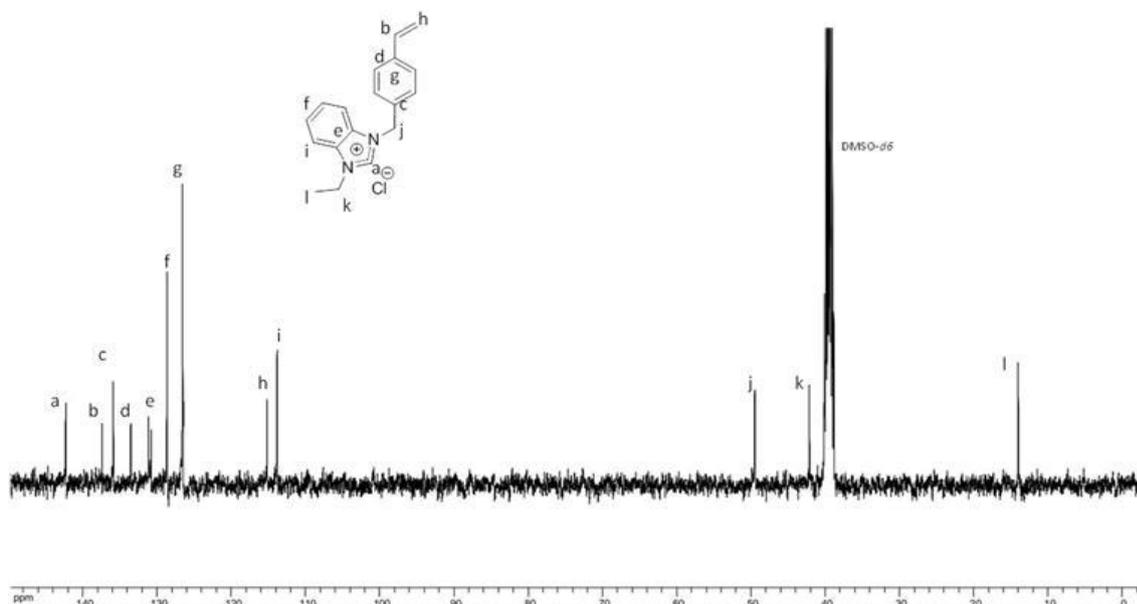


Figure 10 : Spectre de RMN ^{13}C du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium dans DMSO- d_6 .

Le bloc statistique à contre-anions chlorures, PS-*b*-PIL(Cl), a été synthétisé par copolymérisation RAFT du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium et du styrène en utilisant l'agent macro-RAFT dérivé du PEO. La polymérisation a été conduite dans du méthanol à 80°C en utilisant l'azo-bisisobutyronitrile (AIBN) comme source de radicaux. Un ratio constant entre le monomère neutre et le monomère chargé a été utilisé ($y/z \approx 1,75$, voir **Tableau 1**), tout en gardant un degré de polymérisation total relativement faible, ceci dans le but d'éviter une macro-séparation de phase dans les mélanges obtenus avec la matrice PEO-*b*-PS (**Figure 9-10**).

La dernière étape implique une réaction de métathèse d'anion entre le chlorure et le bis(trifluorométhane)sulfonylimide (Tf_2N^- aussi noté TFSI), conduisant aux copolymères à blocs ciblés, PEO-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)) (**Figure 11**). Cette dernière étape a été réalisée dans le méthanol en présence d'un excès de LiTFSI (5 eq.) par rapport aux unités monomères chlorures de 4-vinylbenzimidazolium.^{45,46}

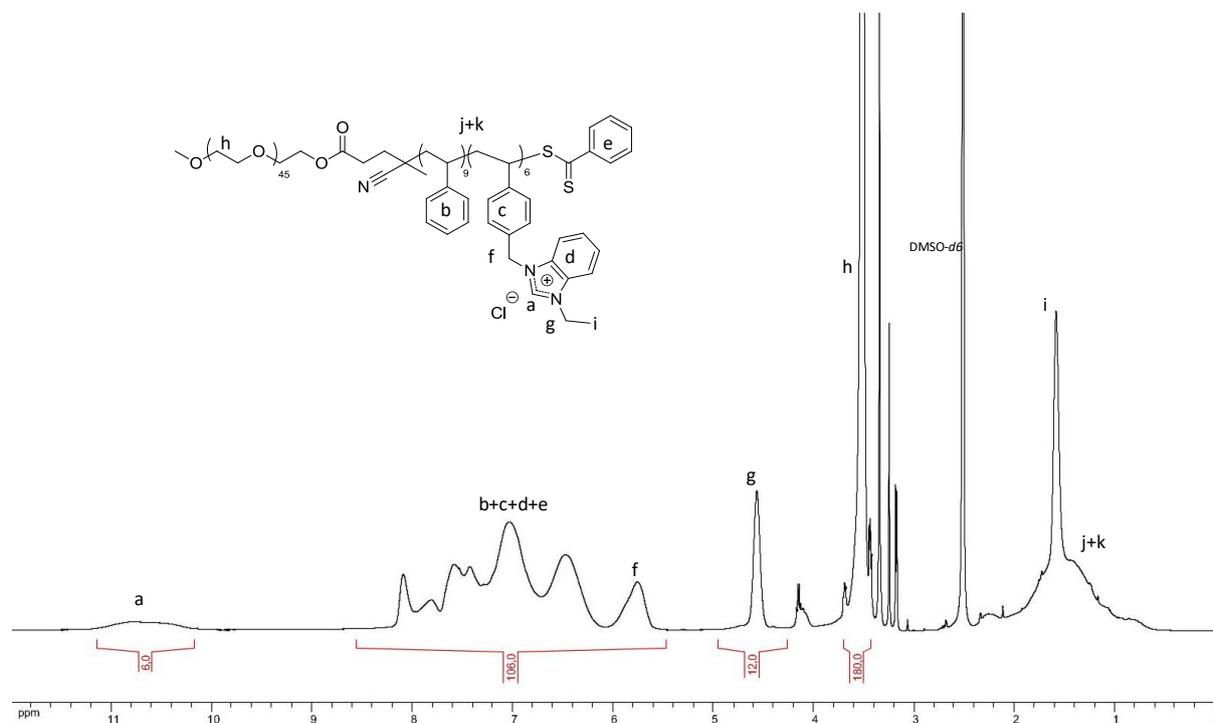


Figure 11 : Spectre de RMN ^1H du $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS}_9\text{-}co\text{-PIL(Cl)}_6)$ dans le $\text{DMSO-}d_6$.

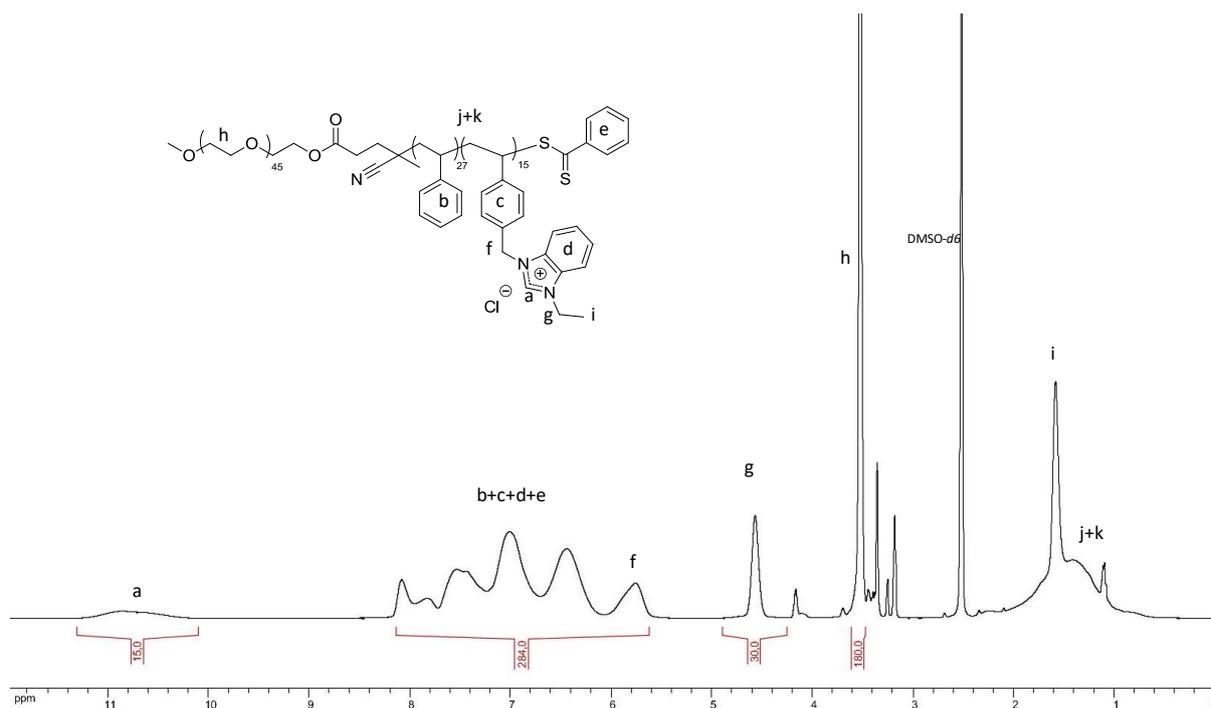


Figure 12 : Spectre de RMN ^1H du $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-}(\text{PS}_{27}\text{-}co\text{-}\text{PIL}(\text{Cl})_{15})$ dans le $\text{DMSO-}d_6$.

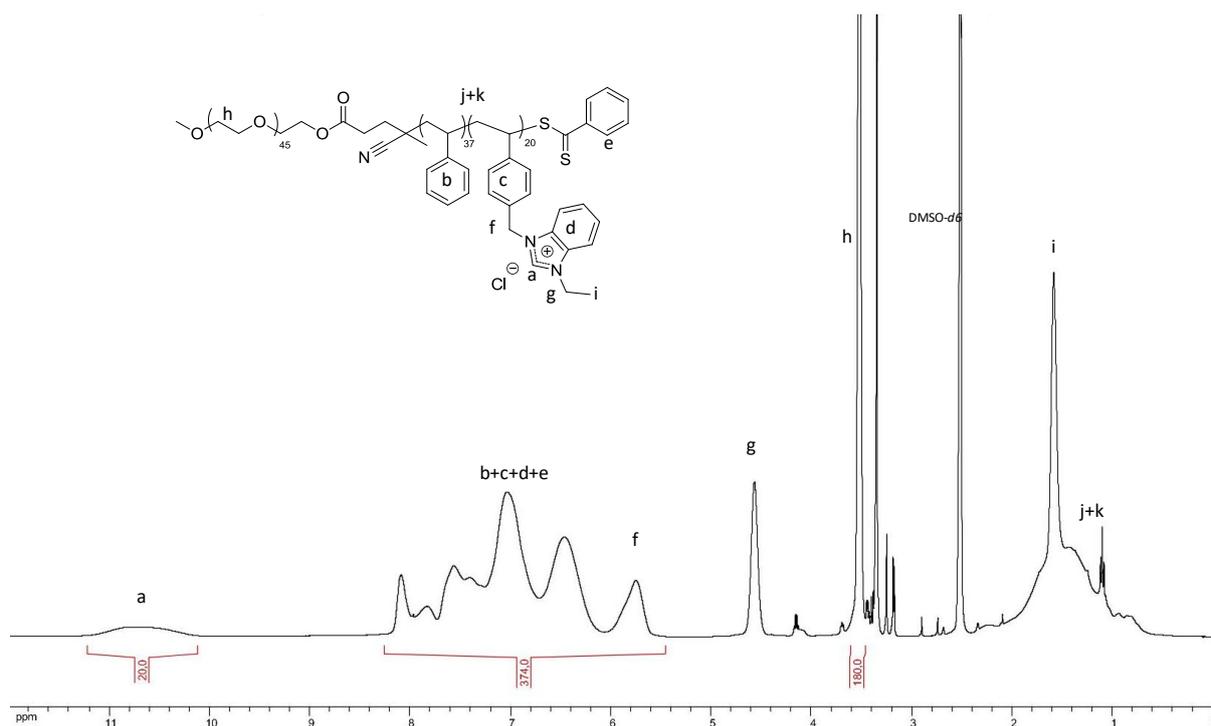


Figure 13 : Spectre de RMN ^1H du $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-}(\text{PS}_{37}\text{-}co\text{-}\text{PIL}(\text{Cl})_{20})$ dans le $\text{DMSO-}d_6$.

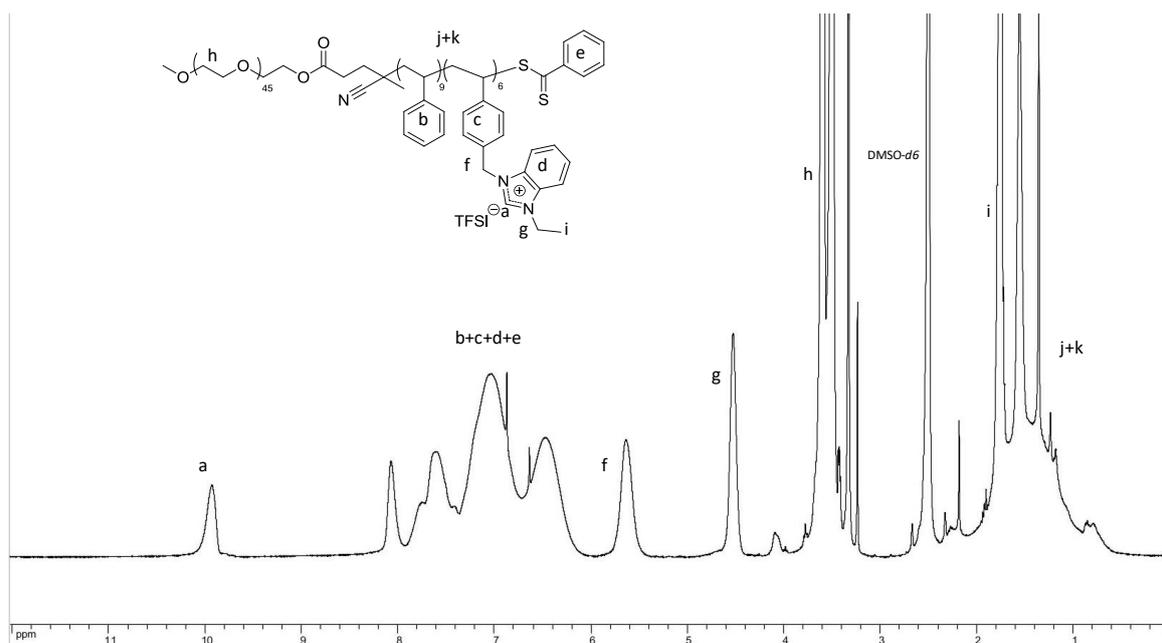


Figure 14 : Spectre de RMN ^1H du $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS}_9\text{-}co\text{-PIL(TFSI)}_6)$ dans le $\text{DMSO-}d_6$.

Les produits ainsi obtenus ont été caractérisés par RMN du proton. Tous les pics attendus sont observés, en particulier le signal du proton de l'imidazolium entre 10,0 et 11,0 ppm, les protons aromatiques de la partie PIL, des unités styrènes et du PEO-CTA (6,2-8,2 ppm), les protons caractéristiques du PEO à 3,6 ppm, ainsi que les protons de la chaîne polymère entre 0,9 et 2,0 ppm. La composition globale du copolymère à bloc $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS-co-PIL(TFSI))}$ a aussi été déterminée par RMN ^1H en intégrant les signaux de l'imidazolium et des protons aromatiques styréniques en fonction de la valeur de l'intégrale du signal du PEO (voir **Figure 14** et **Tableau 1**). La polymérisation RAFT a ainsi permis d'ajuster avec précision la masse du bloc PIL entre 2,9 et 9,6 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tableau 1. Caractéristiques moléculaires des copolymères à blocs $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS-co-PIL(TFSI))}$ utilisés dans ce travail.

BCP	M_n PEO ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_n PS ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_n PIL ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Total M_n^a ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Fraction PIL (% en masse)	Fraction de PIL dans le mélange pour 20 % en masse de PS-co-PIL(TFSI) (% en masse)
$\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS}_9\text{-}co\text{-PIL(TFSI)}_6)$	2,000	900	2,900	5,800	50	10
$\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS}_{27}\text{-}co\text{-PIL(TFSI)}_{15})$	2,000	2,800	7,200	12,000	60	12
$\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS}_{37}\text{-}co\text{-PIL(TFSI)}_{20})$	2,000	3,850	9,600	15,450	60	12

^{a)} Les masses molaires ont été déterminées par ^1H NMR.

Le caractère quantitatif de la réaction d'échange d'anion a été confirmé par le déplacement du pic dû au carbone C_2 qui passe, en RMN ^{13}C , de 142,4 à 142,0 ppm avant et après la réaction de métathèse (**Figure 15**). Ces PIL BCPs ont aussi été analysés par SEC avec le THF comme éluant en présence de LiTFSI, suivant la procédure développée par Matyjaszewski *et al.*⁴⁷ Les chromatogrammes montrent des distributions de masses molaires relativement étroites avec des dispersités (D) inférieures à 1,28 avec un déplacement net vers les hautes masses lorsque le bloc PS-*co*-PIL(TFSI) augmente (**Figure 16**).

Tous les PIL BCPs composés se sont révélés très solubles dans les solvants polaires tels que le méthanol, le diméthylsulfoxyde et le tétrahydrofurane.

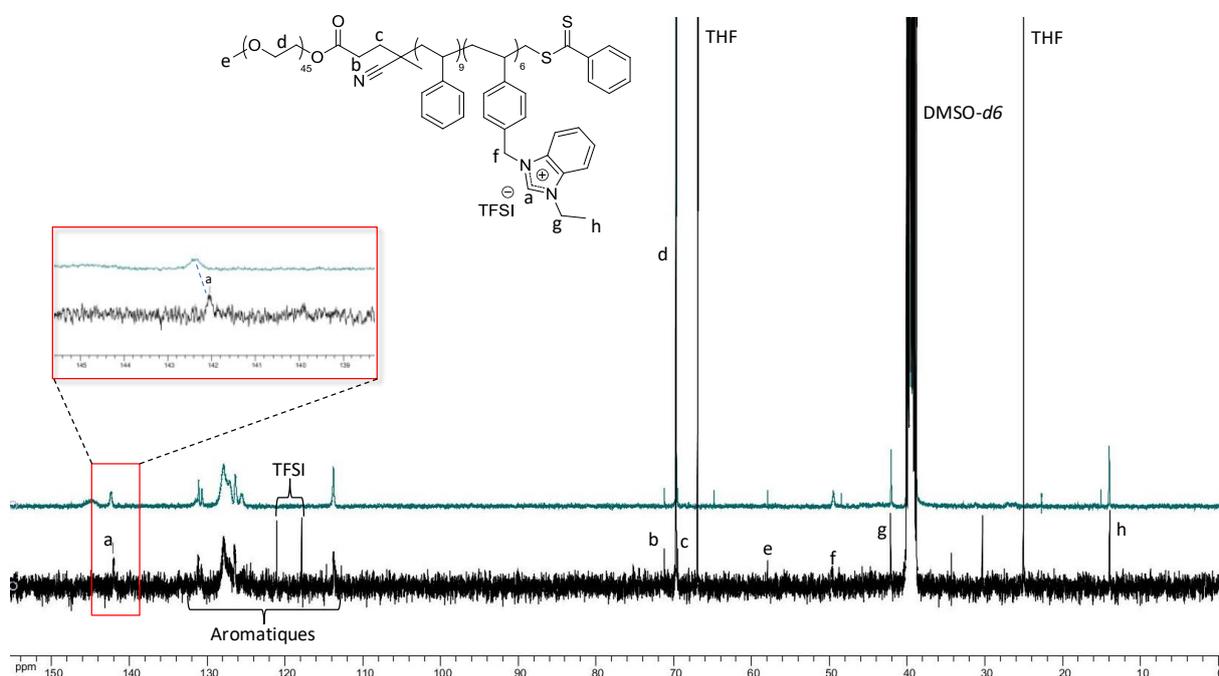


Figure 15 : Spectre de RMN ^{13}C du $PEO_{45}-b-(PS_9-co-PIL(TFSI)_6)$ (en noir) et $PEO_{45}-b-(PS_9-co-PIL(Cl)_6)$ (en vert) dans le DMSO- d_6 .

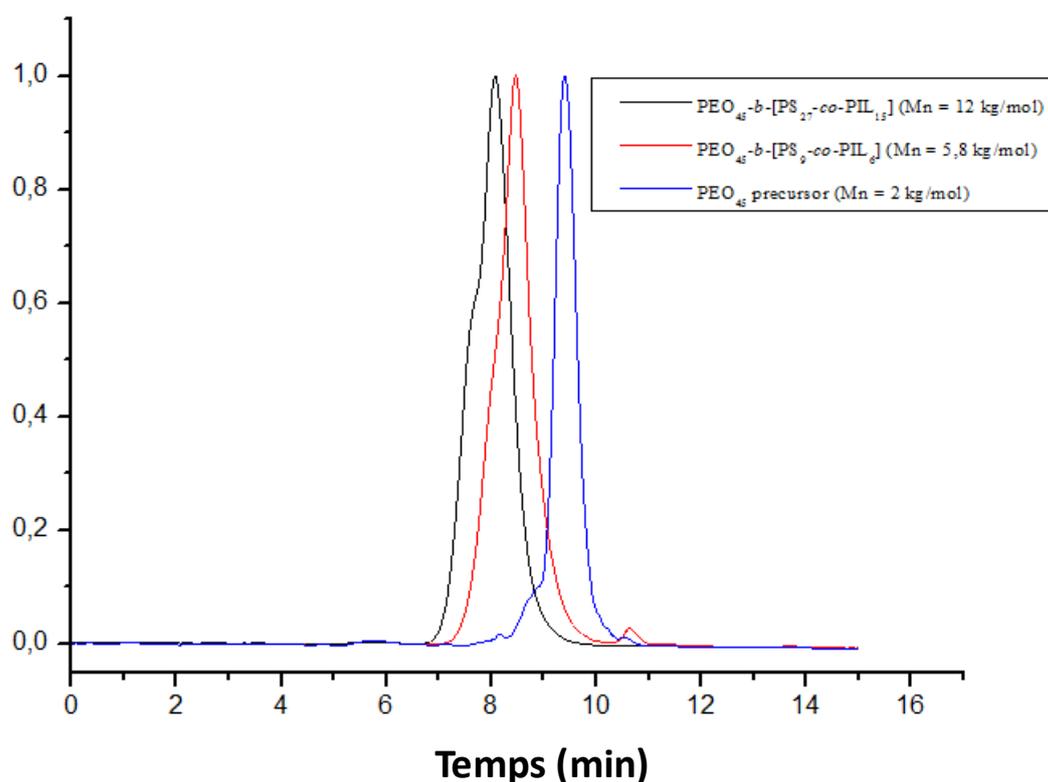


Figure 16 : Traces SEC du agent macro-RAFT PEO-CTA (ligne bleue), $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-}(\text{PS}_9\text{-}co\text{-}\text{PIL}(\text{Cl})_6)$ (ligne rouge) and $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-}(\text{PS}_{27}\text{-}co\text{-}\text{PIL}(\text{Cl})_{15})$ (ligne noire) en utilisant THF / LiTFSI (10mM) comme éluant.

III. Auto-assemblage et mesures de conductivité ionique

L'auto-assemblage à l'état massique de la matrice $\text{PS-}b\text{-}\text{PEO}$ conduit à une phase hexagonale à empilement compact (HPC) de structure cylindrique présentant une période d'équilibre théorique, p , de 29,2 nm, estimée par calculs de forte ségrégation (voir partie expérimentale). Le diamètre des cylindres PEO, R_{PEO} , d'environ 7,9 nm avec $R_{\text{PEO}} = p ((f_{\text{PEO}} \sqrt{3})/2\pi)^{1/2}$.

Les copolymères à blocs mono-ioniques $\text{PEO-}b\text{-}(\text{PS-}co\text{-}\text{PIL}(\text{TFSI}))$ ont ensuite été mélangés avec cette matrice $\text{PS-}b\text{-}\text{PEO}$. Des films minces de ces mélanges ont alors été réalisés. Les mélanges sont constitués de moins de 30% massique de l'additif $\text{PS-}co\text{-}\text{PIL}(\text{TFSI})$ dans la matrice $\text{PS-}b\text{-}\text{PEO}$, de telle sorte que la fraction massique de PIL dans le mélange final soit comprise entre 5 et 18%. Le **Tableau 1** ne montre que les proportions pour le mélange contenant 20% de PIL BCP. Les mélanges donnés ont ensuite été déposés par la technique du "spin-coating" sur une surface d'oxyde d'indium-étain (Indium tin oxide = ITO)

en utilisant un mélange de THF et d'acétate de propylène glycol méthyle ether (PGMEA) (THF/PGMEA:2/1). Comme l'ont montré Aissou *et al.* dans plusieurs articles, le recours à ce mélange de solvants permet de former un fil mince d'environ 85 nm d'épaisseur.^{28,37,48} Une étape de recuit à 80°C pendant 15 minutes est alors nécessaire pour promouvoir l'auto-assemblage en films minces des mélanges de copolymères à blocs.

La **Figure 17** montre les images topographiques obtenues par AFM de la matrice PS-*b*-POE dopée avec différentes proportions de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆), après 15 minutes de recuit à 80°. Une structure faiblement ordonnée, avec une période *p* d'environ 36,5 nm peut être observée après recuit avec du PS-*b*-POE pur déposé sur une surface d'ITO. Cependant, la présence de 10 % massiques de l'additif PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) (équivalent à 5,0 % en masse d'unités PIL dans le mélange) induit la formation de régions coexistantes, incluant non seulement des couches perpendiculaires aux électrodes (*p* = 36nm) avec des domaines de tailles symétriques, mais aussi des nano-domaines moins bien organisés.

Les couches fines dopées avec plus de 30% massique de BCP mono-ionique conduisent à la formation de films désordonnés. A contrario, des lamelles perpendiculaires aux électrodes et bien ordonnées sont obtenues pour un film contenant 20 % en masse de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆), soit 10 % en masse d'unités PIL dans le mélange final. Il est important de préciser que les lamelles sont en réalité formées durant le procédé de "spin-coating", c'est à dire lorsque la teneur en solvant est élevée et donc pour les différences de tension de surface entre les deux blocs faibles, ce qui conduit à l'orientation perpendiculaire des phases. Dans certaines régions du dernier film, cependant, les lamelles adoptent une forme ondulée et des ruptures dans les pores sont observables avec des espaces entre domaines d'environ 43,2 nm. (**Figure 18a**). Une analyse plus poussée, par microscope électronique à balayage par transmission (scanning transmission electron microscopy = STEM), de cette couche mince (**Figure 18b**) a révélée la continuité des perforations à travers toute l'épaisseur du film et la transformation de Fourier (fast Fourier transform = FFT) correspondante montre une intensité maximale à $q = 0,148 \text{ nm}^{-1}$, soit 42,5 nm, ce qui est tout à fait conforme aux données obtenues par AFM.

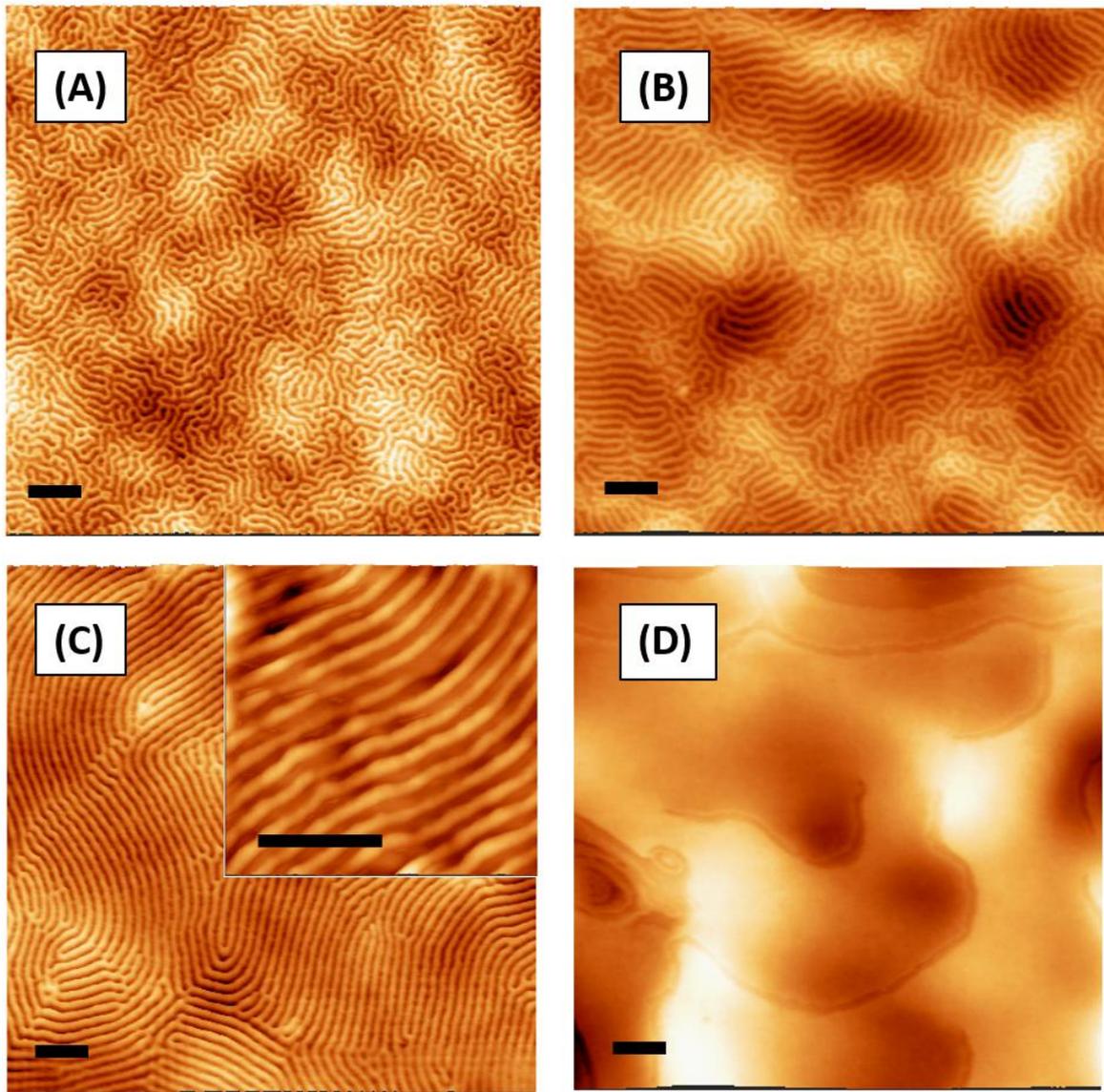


Figure 17 : Vues topographiques obtenues par AFM des films minces de PS-*b*-PEO après traitement thermique (80 °C, 15 min) dopés avec différentes proportions de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆): (a) 0 % en masse, (b) 10 % en masse, (c) 20 % en masse, and (d) 30 % en masse. Le mélange, avec une épaisseur de film d'environ 85 nm, a été déposé sur une surface d'ITO. Inset: phase lamellaire avec des tailles de domaines symétriques. Barre d'échelle : 200 nm.

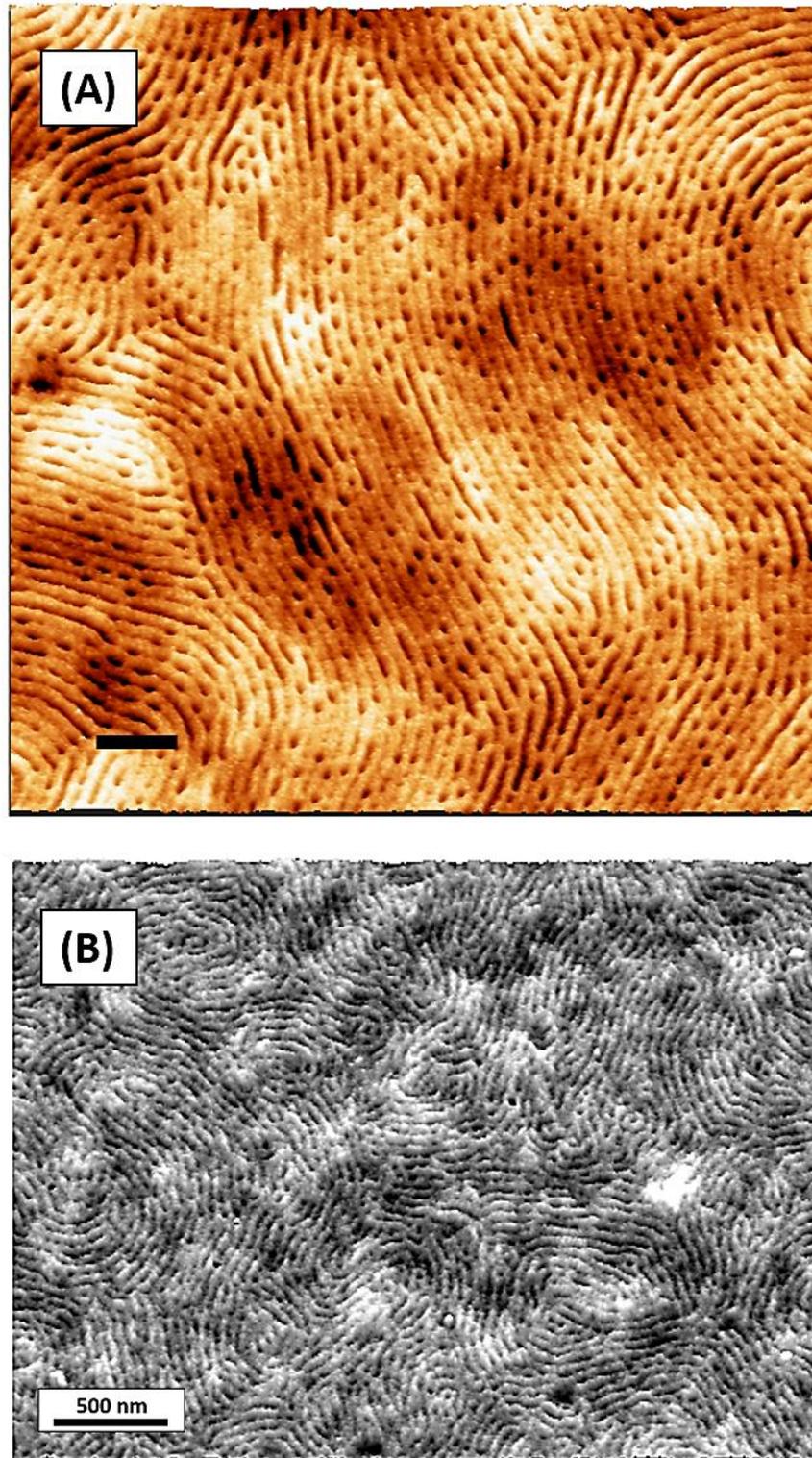


Figure 18 : (a) Vues topographiques obtenues par AFM des films minces ($t \sim 85$ nm) de PS-*b*-PEO/PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) déposés sur une surface d'ITO après traitement thermique (80 °C, 15 min). Les perforations du domaine de PEO sont clairement visibles sur le film de PS-*b*-PEO mélangé à 20 % en masse de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆). (b) Images de STEM d'un mélange similaire montrant la formation de pores dans la phase lamellaire. Barre d'échelle AFM : 200 nm.

Les morphologies et orientations des domaines ont été évaluées sur toute l'épaisseur des couches, en photographiant plusieurs échantillons par AFM après des gravures successives du film polymère (< 35 nm restant) par un plasma à attaque d'ion réactifs (RIE, conditions : 90 W, 10 sccm O₂). En accord avec les résultats obtenus par STEM, cette technique révèle une orientation du domaine uniforme sur toute l'épaisseur du film de PS-*b*-PEO dopé par 20 % en masse de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆). En effet, les lamelles alignées restent intactes après le processus d'érosion (**Figure 19**).

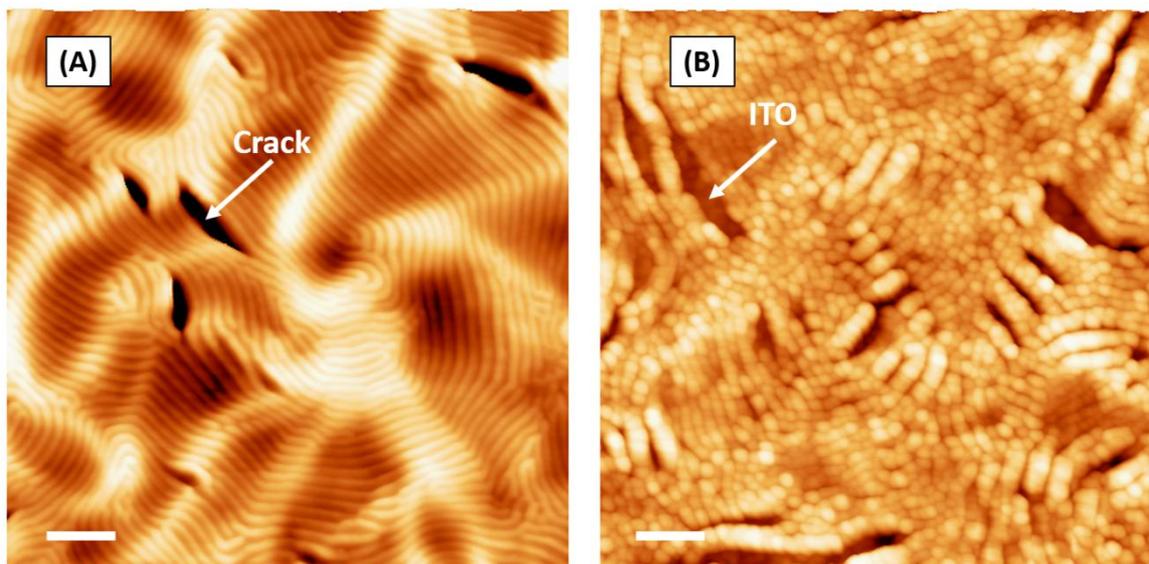


Figure 19 : Vues topographiques obtenues par AFM des films minces de PS-*b*-PEO mélangés à 20 % en masse de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) (a) avant et (b) après le traitement thermique (80°C, 15 min) suivi par plasma. Barre d'échelle : 200 nm.

En revanche, l'érosion des couches SCE ayant été dopées avec 30 % en masse de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) révèle la présence de lamelles perpendiculaires ($p \approx 38$ nm). Ceci suggère que l'excès de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) migre à la surface du film durant le traitement thermique, formant une couche uniforme au-dessus du mélange.

Un comportement similaire a été observé en mélangeant la matrice de PS-*b*-PEO à de l'homopolymère POE₄₅ (= hPOE₄₅). Une phase lamellaire bien organisée avec une période d'environ 34,5 nm et un film uniforme sont en effet observés lorsque la matrice PS-*b*-PEO est mélangée à 10, 20 et 30 % en masse de hPOE₄₅, respectivement (**Figure 20**).⁴⁸

Nous pouvons donc conclure à ce stade de l'étude que l'additif PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) peut être séquestré à l'intérieur des structures lamellaires des phases PEO de la matrice PS-*b*-PEO en gonflant les domaines de PEO. Un tel comportement est confirmé par le

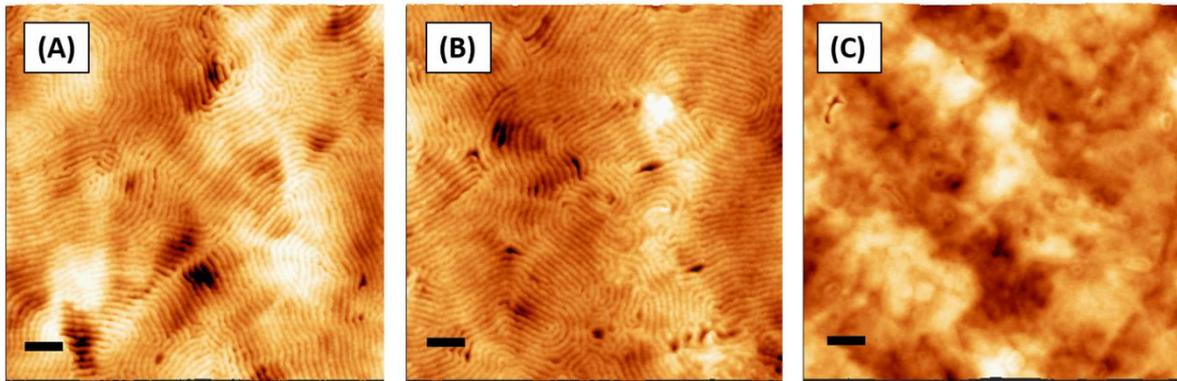


Figure 20 : Vues topographiques obtenues par AFM des films fins de PS-*b*-PEO traités thermiquement (80°C, 15 min) dopés avec différents taux de hPEO: (a) 10 % en masse, (b) 20 % en masse, and (c) 30 % en masse. Barre d'échelle : 200 nm.

fait qu'une meilleure stabilité de la phase lamellaire par rapport à la phase cylindrique a été observée à l'intérieur du mélange comme le prouve les calculs réalisés par K. Aissou à partir de la théorie de forte ségrégation (voir protocoles en partie expérimentale). Ces résultats sont illustrés par la **Figure 21**.

De manière intéressante, les chaînes PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) agissent aussi comme plastifiant au sein des couches minces. Leur structuration à longue distance est, en effet, aussi améliorée par rapport aux couches de PS-*b*-PEO pures.

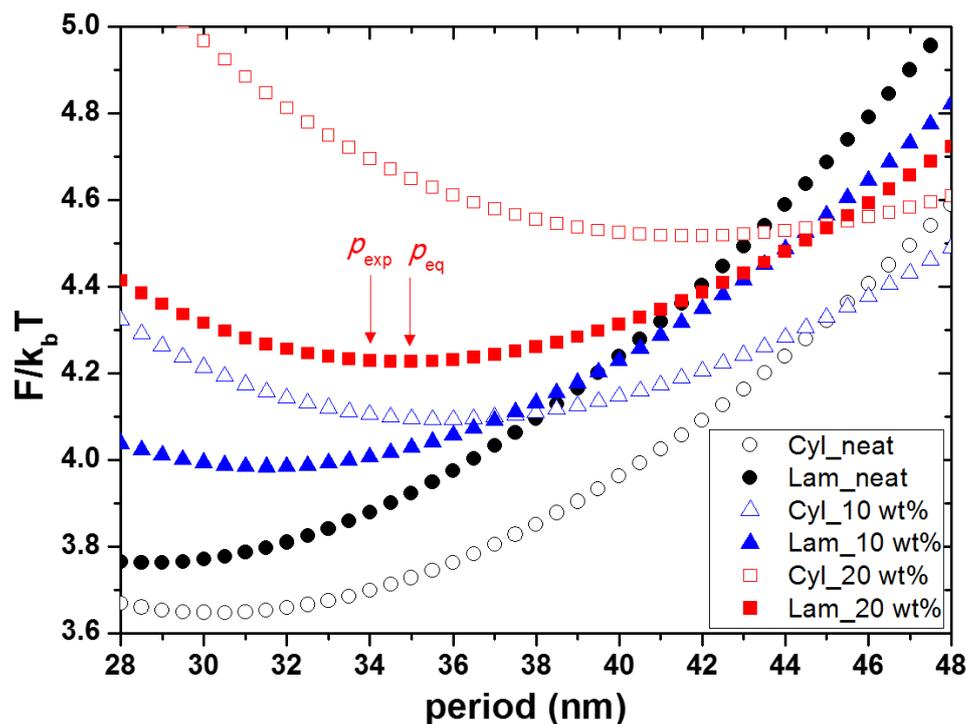


Figure 21 : Energie libre du PS-*b*-PEO pur et mélangé aux copolymères à blocs PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) en fonction de p . Les symboles vides et pleins correspondent, respectivement, aux courbes d'énergie libre des phases cylindriques et lamellaires.

Les mesures de conductivité ionique des films de PS-*b*-PEO dopés par différentes proportions (10, 15, 20, 25 et 30 % en masse) par le PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) sont présentées dans la **Figure 22a**. Les mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées en atmosphère inerte (O₂ et H₂O < 1 ppm) avec une amplitude de 20 mV et une gamme de fréquence allant de 100 à 10⁶ Hz.

On peut observer une baisse significative, de plusieurs ordres de grandeurs, de la conductivité des ions TFSI aux environs de 50°C pour les mélanges contenant moins de 15 % en masse de l'additif du bloc PIL le plus court, à savoir, le PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆). Ce résultat peut être expliqué par la cristallisation du PEO. A l'opposé, une diminution plus linéaire est observée dans le cas des mélanges contenant plus de 20 % en masse de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆), signe que la cristallinité à l'intérieur des phases PEO est empêchée avec cette proportion d'additif. Une valeur d'IC élevée, de 5,2.10⁻⁵ S.cm⁻¹ à 80°C, est atteinte pour le PS-*b*-PEO dopé par une quantité optimale correspondante à 20 % en masse de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆). Les valeurs atteintes à partir des films correspondants aux mélanges avec 10, 25 et 30 % en masse d'additif sont d'environ 6.10⁻⁷ S.cm⁻¹ à la même température.

Un transport d'ions optimal est donc atteint pour un film mince présentant des phases lamellaires avec le plus haut degré d'alignement des domaines à longue distance, pour un mélange contenant 20 % en masse de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆), ce qui correspond à seulement 10 % en masse d'unités PIL conductrices dans le mélange final. Ce résultat met donc clairement en évidence la corrélation entre conductivité ionique et morphologie des BCPs. Par comparaison, les mélanges avec 15 et 25 % en masse de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) sont moins conducteurs. Les mélanges correspondants montrent en effet des phases alignées mais avec un ordre à longue distance plus faible. Quant au mélange contenant 25 % en masse d'additif, il conduit à la formation d'un mélange de phases perpendiculaires mais coexistent avec des régions non structurées (**Figure 22b-c**).

En résumé, les valeurs d'IC augmentent significativement avec le taux d'additif dans le film fin, et l'ordre à longue distance est d'autant amélioré avec une valeur optimale de conductivité de 20 % en masse de l'additif PIL BCP. Ces résultats sont confirmés par la chute d'IC observée pour les mélanges contenant des taux d'additifs supérieurs, 25 et 30 % en masse, ce qui est cohérent avec l'obtention de zones non structurées visibles sur les films minces correspondants.

Une représentation schématique de la conductivité ionique induite par les chaînes de coPIL dans les nano canaux lamellaires est illustrée dans la **Figure 23**. Les nano canaux, orientés perpendiculairement aux deux électrodes résultent de l'auto-assemblage de la matrice PS-*b*-PEO dopée par le PIL BCP de faible masse molaire, le PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆).

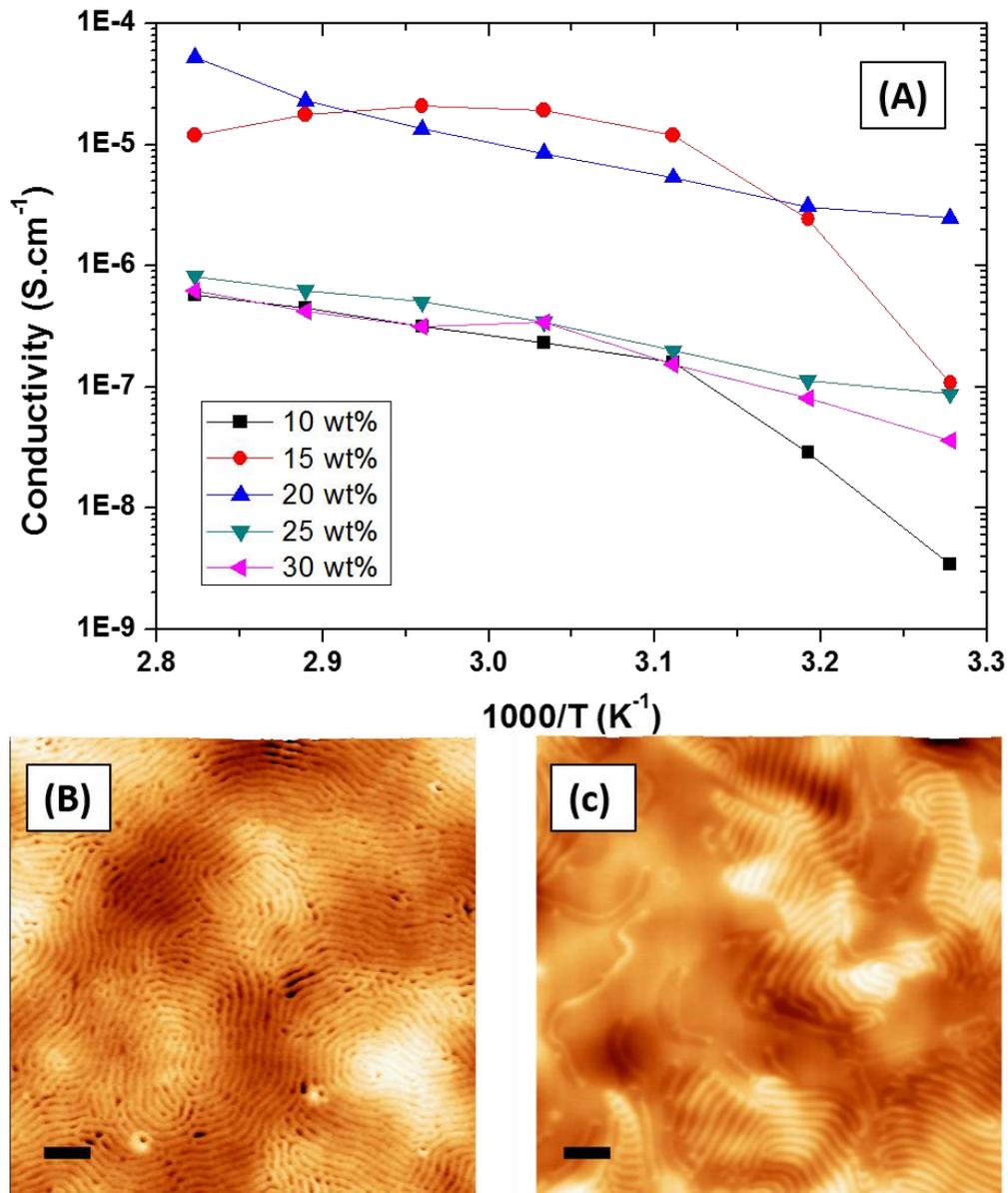


Figure 22 : (a) Courbes de conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les films minces correspondants aux mélanges de PS-*b*-PEO/PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) ($t \sim 85$ nm), déposés sur une couche d'ITO, après traitement thermique (80 °C, 15 min). (b) et (c) Images topographiques d'AFM de la matrice PS-*b*-PEO dopée avec, respectivement, 15 et 2 % en masse de PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆). Barre d'échelle : 200 nm.

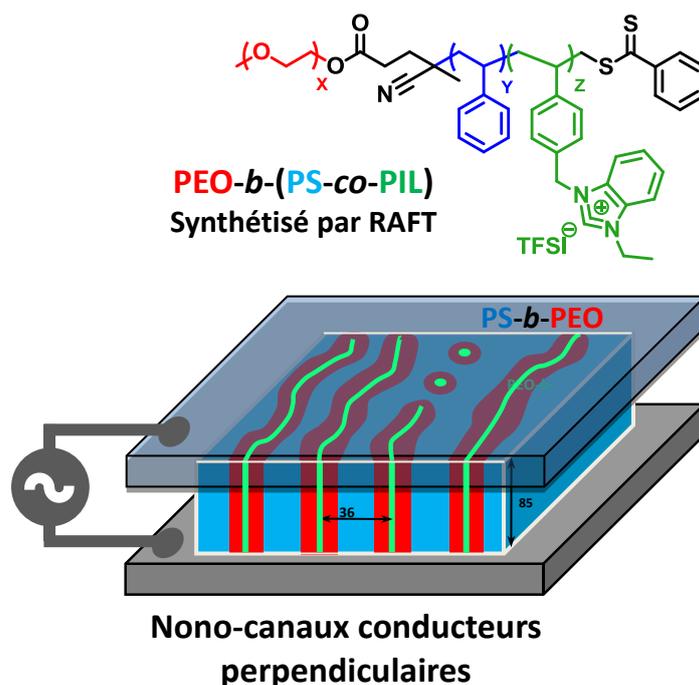


Figure 23 : Représentation schématique de la conductivité ionique dans la matrice PS-*b*-PEO dopée par un copolymère à blocs comportant un bloc PIL de faible masse molaire, permettant la formation de nano canaux ioniques perpendiculaires aux électrodes.

Les effets de la taille du bloc PIL sur les valeurs d'IC ont aussi été étudiés. Pour ce faire, un copolymère à blocs avec une partie PIL de masse molaire un peu plus élevée PEO₄₅-*b*-(PS₂₇-co-PIL(TFSI)₁₅) a été synthétisé (10 kg.mol⁻¹), la taille du bloc POE restant inchangée (**Tableau 1**).

La **Figure 24** montre les images topographiques d'AFM de la matrice PS-*b*-PEO dopée avec différents taux de ce PEO₄₅-*b*-(PS₂₇-co-PIL(TFSI)₁₅) après traitement thermique (80°C, 15 min). L'addition de 10 % en masse, soit 1,96 % en masse d'unités PIL au final, induit la formation de différents domaines, avec notamment des cylindres coexistant avec des lamelles perpendiculaires aux électrodes, dans une maille HPC de période $p \approx 36,5$ nm avec un arrangement sur de courtes distances. Une structuration longue distance est obtenue pour un taux d'additif de 25 % en masse, bien que les images AFM révèlent quelques ondulations et une perforation de la structure lamellaire.

La dépendance avec la température des valeurs d'IC pour les films résultant de mélanges PS-*b*-PEO/PEO₄₅-*b*-(PS₂₇-co-PIL(TFSI)₁₅) est montrée dans la **Figure 22**. L'IC des films minces montrant une morphologie bien résolue par AFM montre une nette augmentation, en fonction de l'augmentation du taux de PIL dans le mélange. Une valeur maximale d'IC a été obtenue à $1,9 \cdot 10^{-5}$ S.cm⁻¹ à 80°C, pour le film présentant la structuration à

longue distance la plus importante, c'est à dire celui contenant le mélange avec 25 % en masse de $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS}_{27}\text{-}co\text{-PIL(TFSI)}_{15})$. A l'opposé, les films ne montrant pas de structuration illustrent à nouveau la corrélation entre nanostructuration et conductivité ionique en conduisant à des valeurs d'IC bien plus faibles ($5,1 \cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 80°C) malgré la présence d'un taux élevé d'additif conducteur dans le mélange.

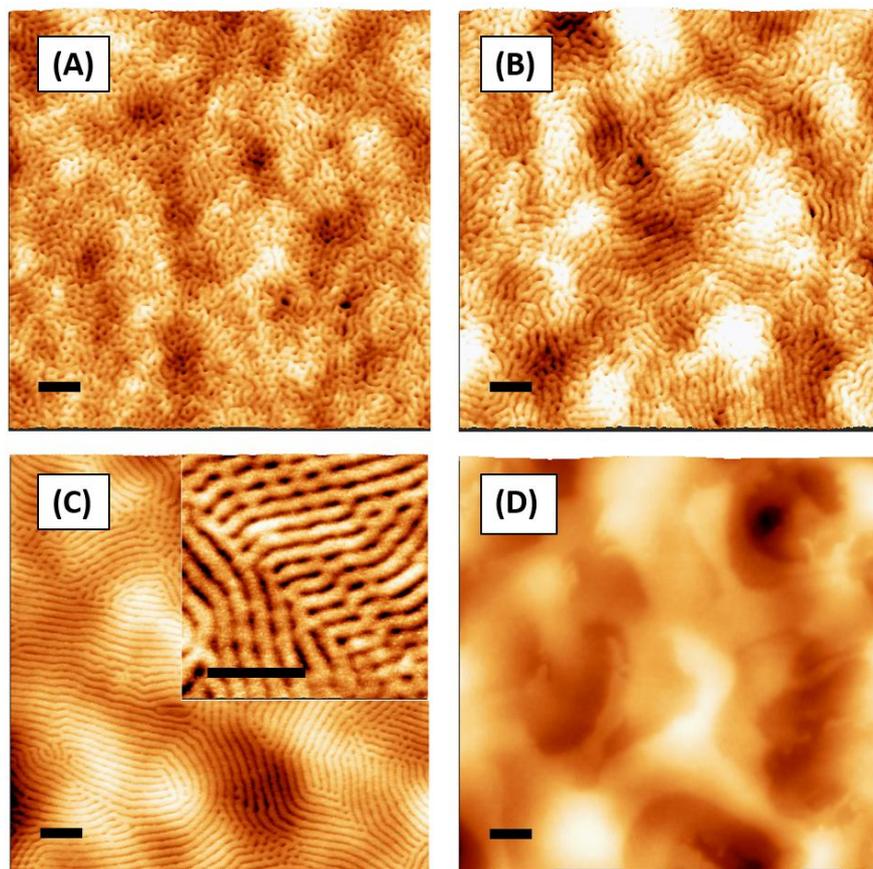


Figure 24 : Images topographiques d'AFM de la matrice $\text{PS-}b\text{-PEO}$ traitée thermiquement (80°C , 15 min) et dopée par différents taux de $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS}_{27}\text{-}co\text{-PIL(TFSI)}_{15})$: (a) 10 % en masse, (b) 20 % en masse, (c) 25 % en masse, et (d) 30 % en masse. Tous les mélanges sont déposés sur une couche d'ITO et présentent une épaisseur de film d'environ 85 nm. Barre d'échelle : 200 nm.

Pour finir, le mélange de la matrice $\text{PS-}b\text{-PEO}$ avec le PIL BCP présentant la masse molaire la plus élevée, en l'occurrence le $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS}_{37}\text{-}co\text{-PIL(TFSI)}_{20})$ ($13,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) a également été évalué. Cependant ce mélange conduit à la formation de films instables sur la surface d'ITO après traitement thermique. Ceci est dû à un phénomène de démouillage, même avec un très faible taux d'additif ($< 15\%$ en masse). Ce résultat démontre bien qu'une synthèse macromoléculaire adaptée est cruciale pour obtenir, via cette stratégie de mélanges de copolymères à blocs, des hautes valeurs d'IC.

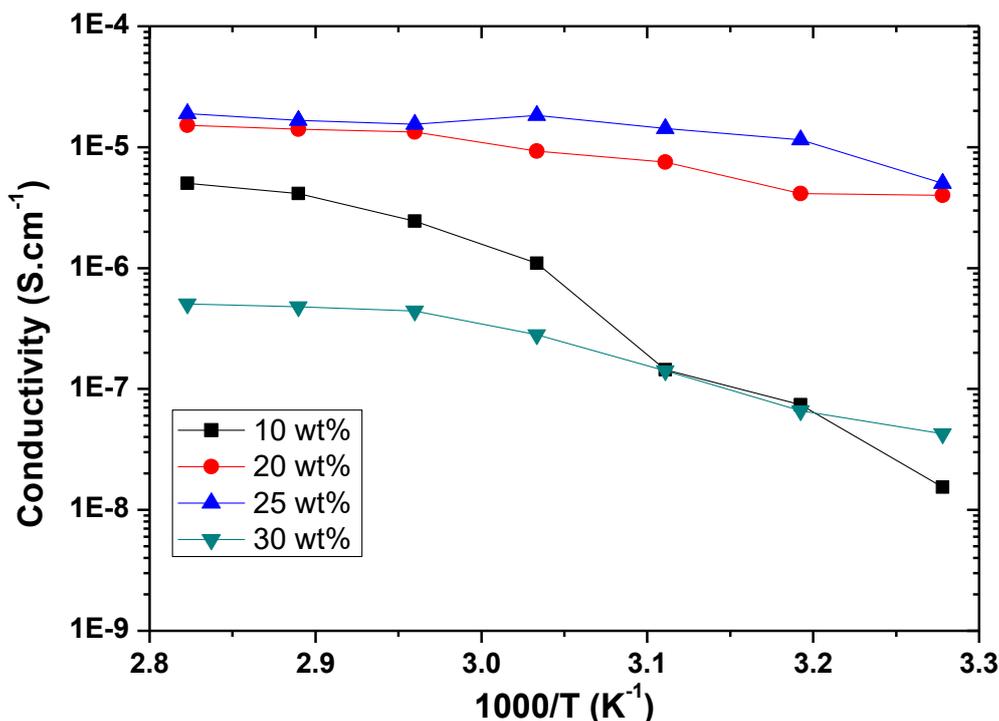


Figure 25 : Courbes de conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différents films minces de PS-*b*-PEO/PEO₄₅-*b*-(PS₂₇-*co*-PIL(TFSI)₁₅) (*t* ~ 85 nm) déposés sur une surface d'ITO après traitement thermique (80 °C, 15 min)

IV. Conclusion

Dans ce travail, le même type de copolymères à blocs que ceux développés au chapitre précédent concernant la formation de structures micellaires a été utilisé dans une application différente à celle de la catalyse. En effet, ces structures ont été adaptées chimiquement pour servir d'additifs pour une application comme membranes conductrices d'ions combinant à la fois de bonnes propriétés mécaniques et des conductivités ioniques élevées.

La nouvelle stratégie développée dans ce chapitre repose sur un concept simple fondé sur le mélange de deux copolymères à blocs, entre une matrice structurante et un additif de type PIL. La compatibilité entre les deux espèces est assurée par la présence d'un bloc PEO dans chacun des deux copolymères engagés permettant des interactions fortes et évitant ainsi un phénomène de démouillage.

La nanostructuration de films minces en phases lamellaires avec des domaines ordonnés perpendiculairement sur de longues distances permet d'améliorer de façon significative la conductivité anionique d'une matrice PS-*b*-PEO à l'aide d'un copolymère à

blocs à base de PIL spécialement conçus en l'occurrence de faible masse ($< 10 \text{ kg.mol}^{-1}$). L'additif $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS-}co\text{-PIL(TFSI))}$, doit être composé d'unités conductrices ioniques réparties de manière statistique le long de chaînes de type polystyrène. Ces copolymères à blocs à base de PIL ont été synthétisés de manière précise par polymérisation RAFT dans le méthanol.

Une conductivité ionique maximale, de l'ordre de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, peut être atteinte *via* une configuration en films minces à partir de mélanges contenant 20 % en masse de $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS}_9\text{-}co\text{-PIL(TFSI))}_6$. Ceci correspond à seulement 10 % en masse d'unités conductrices dans le mélange final et s'explique par un très grand degré d'arrangement sur de longue distance du système. A l'opposé, un phénomène de démouillage est observé quand la matrice $\text{PS-}b\text{-PEO}$ est dopée par un additif de masse molaire plus élevée, $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-(PS}_{27}\text{-}co\text{-PIL(TFSI))}_{15}$, même pour de faibles taux de dopage. Par conséquent, la combinaison d'un copolymère à bloc $\text{PS-}b\text{-PEO}$, qui permet la nanostructuration de la matrice par auto-assemblage, avec un PIL BCP présentant un petit bloc PIL de manière à éviter la ségrégation de phase, est une technique à la fois nouvelle et polyvalente pour l'élaboration de nano-canaux conducteurs de TFSI. Cette stratégie de mélange permet de maximiser la conductivité ionique avec un taux de PIL BCP conducteur minimal.

Dans cette étude, nous avons montré une corrélation directe entre la nanostructuration des couches minces des mélanges formés et les valeurs de conductivité ionique. Puis, nous avons tenté de minimiser le taux d'unités liquide ionique dans la matrice afin d'améliorer cette nanostructuration. Nous avons donc démontré qu'un petit copolymère conducteur à base de PIL peut être utilisé pour pallier les problèmes de polarisations dus à la concentration des sels moléculaires fréquemment rencontrés dans les mélanges de copolymères à bloc dopés par des sels de lithiums. Nous avons démontré que la taille de la chaîne du copolymère dopant est un paramètre clé dans le but de produire des films structurés et ainsi obtenir de valeurs élevées de conductivité ionique. Grâce à la formation de domaines alignés nous avons aussi montré que le confinement des espèces conductrices à l'intérieur de la phase PEO augmente de manière conséquente le transport des ions grâce aux excellentes propriétés de solvatation du PEO.

Bien que ces systèmes se soient avérés très efficaces, il serait intéressant de développer, par exemple, de nouvelles structures PIL BCPs basées notamment sur un bloc PEO présentant une structure en peigne (brush polymers) qui devraient permettre des

interactions avec le bloc PEO de la matrice encore plus forte, et par conséquent permettre une meilleure ségrégation de phases.

Bibliographie

- (1) Bouchet, R.; N.T. Phan, T. *Tech. l'ingénieur* **2015**, 33 (234), 1–10.
- (2) Devaux, D.; Bouchet, R.; Glé, D.; Denoyel, R. *Solid State Ionics* **2012**, 227, 119–127.
- (3) Timachova, K.; Watanabe, H.; Balsara, N. P. *Macromolecules* **2015**, 48 (21), 7882–7888.
- (4) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (8), 621–629.
- (5) Lodge, T. P. *Science*. **2008**, 321 (5885), 50–51.
- (6) Gu, Y.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2011**, 44 (16), 1732–1736.
- (7) Tang, B.; White, S. P.; Frisbie, C. D.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2015**, 48 (14), 4942–4950.
- (8) Kim, S. Y.; Kim, S.; Park, M. J. *Nat. Commun.* **2010**, 1 (7), 88.
- (9) Kim, S. Y.; Yoon, E.; Joo, T.; Park, M. J. *Macromolecules* **2011**, 44 (13), 5289–5298.
- (10) Gwee, L.; Choi, J.-H.; Winey, K. I.; Elabd, Y. A. *Polymer*. **2010**, 51, 5516–5524.
- (11) Hoarfrost, M. L.; Segalman, R. A. *Macromolecules* **2011**, 44 (13), 5281–5288.
- (12) Hoarfrost, M. L.; Tyagi, M. S.; Segalman, R. A.; Reimer, J. A. *Macromolecules* **2012**, 45 (7), 3112–3120.
- (13) Chintapalli, M.; Le, T. N. P.; Venkatesan, N. R.; Mackay, N. G.; Rojas, A. A.; Thelen, J. L.; Chen, X. C.; Devaux, D.; Balsara, N. P. *Macromolecules* **2016**, 49 (5), 1770–1780.
- (14) Yuan, J.; Antonietti, M. *Polymer*. **2011**, 52 (7), 1469–1482.
- (15) Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38 (7), 1009–1036.
- (16) Jangu, C.; Long, T. E. *Polymer*. **2014**, 55 (16), 3298–3304.
- (17) Dimitrov-Raytchev, P.; Beghdadi, S.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, 51 (1), 34–38.

- (18) Abdelhedi-Miladi, I.; Obadia, M. M.; Allaoua, I.; Serghei, A.; Romdhane, H. Ben; Drockenmuller, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215* (22), 2229–2236.
- (19) Sood, R.; Zhang, B.; Serghei, A.; Bernard, J.; Drockenmuller, E. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (18), 3521–3528.
- (20) Obadia, M. M.; Colliat-Dangus, G.; Debuigne, A.; Serghei, A.; Detrembleur, C.; Drockenmuller, E. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (16), 3332–3335.
- (21) Young, W. S.; Kuan, W. F.; Epps, T. H. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2014**, *52* (1), 1–16.
- (22) Meek, K. M.; Elabd, Y. A. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (48), 24568–24568.
- (23) Ryu, S.-W.; Trapa, P. E.; Olugebefola, S. C.; Gonzalez-Leon, J. A.; Sadoway, D. R.; Mayes, A. M. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (1), A158.
- (24) Ye, Y.; Sharick, S.; Davis, E. M.; Winey, K. I.; Elabd, Y. A. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (7), 575–580.
- (25) Weber, R. L.; Ye, Y.; Schmitt, A. L.; Banik, S. M.; Elabd, Y. A.; Mahanthappa, M. K. *Macromolecules* **2011**, *44* (14), 5727–5735.
- (26) Coupillaud, P.; Taton, D. In *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*; Mecerreyes, D., Ed.; Editions Springer: Berlin, **2015**, 69–102.
- (27) Sanoja, G. E.; Popere, B. C.; Beckingham, B. S.; Evans, C. M.; Lynd, N. A.; Segalman, R. A. *Macromolecules* **2016**, *49* (6), 2216–2223.
- (28) Mumtaz, M.; Aissou, K.; Katsigiannopoulos, D.; Brochon, C.; Cloutet, E.; Hadziioannou, G. *RSC Adv.* **2015**, *5* (119), 98559–98565.
- (29) Sudre, G.; Inceoglu, S.; Cotanda, P.; Balsara, N. P. *Macromolecules* **2013**, *46* (4), 1519–1527.
- (30) Green, M. D.; Choi, J. H.; Winey, K. I.; Long, T. E. *Macromolecules* **2012**, *45* (11), 4749–4757.
- (31) Choi, J. H.; Ye, Y.; Elabd, Y. A.; Winey, K. I. *Macromolecules* **2013**, *46* (13), 5290–5300.

- (32) Schneider, Y.; Modestino, M. A.; McCulloch, B. L.; Hoarfrost, M. L.; Hess, R. W.; Segalman, R. A. *Macromolecules* **2013**, *46* (4), 1543–1548.
- (33) Bartels, J.; Hess, A.; Shiau, H. S.; Allcock, H. R.; Colby, R. H.; Runt, J. *Macromolecules* **2015**, *48* (1), 111–118.
- (34) Inceoglu, S.; Rojas, A. A.; Devaux, D.; Chen, X. C.; Stone, G. M.; Balsara, N. P. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (6), 510–514.
- (35) Rojas, A. A.; Inceoglu, S.; Mackay, N. G.; Thelen, J. L.; Devaux, D.; Stone, G. M.; Balsara, N. P. *Macromolecules* **2015**, *48* (18), 6589–6595.
- (36) Bouchet, R.; Maria, S.; Meziane, R.; Aboulaich, A.; Lienafa, L.; Bonnet, J.-P.; Phan, T. N. T.; Bertin, D.; Gignes, D.; Devaux, D.; Denoyel, R.; Armand, M. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (5), 452–457.
- (37) Aissou, K.; Mumtaz, M.; Usluer, Ö.; Pécastaings, G.; Portale, G.; Fleury, G.; Cloutet, E.; Hadziioannou, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (3), 221–226.
- (38) Bouchet, R.; Maria, S.; Meziane, R.; Aboulaich, A.; Lienafa, L.; Bonnet, J.-P.; Phan, T. N. T.; Bertin, D.; Gignes, D.; Devaux, D.; Denoyel, R.; Armand, M. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (5), 452–457.
- (39) Majewski, P. W.; Gopinadhan, M.; Jang, W. S.; Lutkenhaus, J. L.; Osuji, C. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (49), 17516–17522.
- (40) Li, J.; Kamata, K.; Komura, M.; Yamada, T.; Yoshida, H.; Iyoda, T. *Macromolecules* **2007**, *40* (23), 8125–8128.
- (41) Jiang, Y.; Freyer, J. L.; Cotanda, P.; Brucks, S. D.; Killops, K. L.; Bandar, J. S.; Torsitano, C.; Balsara, N. P.; Lambert, T. H.; Campos, L. M. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5950.
- (42) Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; South, C. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559–5562.
- (43) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (11), 1402.
- (44) Li, J.; Liang, J.; Wu, W.; Zhang, S.; Zhang, K.; Zhou, H. *New J. Chem.* **2014**, *38* (6),

2508–2513.

- (45) Coupillaud, P.; Fèvre, M.; Wirotius, A. L.; Aissou, K.; Fleury, G.; Debuigne, A.; Detrembleur, C.; Mecerreyes, D.; Vignolle, J.; Taton, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (4), 422–430.
- (46) Pinaud, J.; Vignolle, J.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 1900–1908.
- (47) He, H.; Zhong, M.; Adzima, B.; Luebke, D.; Nulwala, H.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (11), 4227–4230.
- (48) Aissou, K.; Nunns, A.; Manners, I.; Ross, C. A. *Small* **2013**, *9* (23), 4077–4084.

Partie expérimentale

(Experimental part)

Materials.

Benzimidazole ($\geq 95\%$), 4-vinylbenzyl chloride (90%), ethyl bromide (99%), lithium bis(trifluoromethane)sulfonylimide and 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (CPAD, $\geq 97\%$) were obtained from Aldrich and used as received. The hydroxy-containing poly(ethylene oxide) monomethylester ($\text{CH}_3\text{O-PEO}_{45}\text{-OH}$, $2,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) was obtained from Fluka and use as received. Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 99%) was received from Aldrich and was purified by recrystallization from methanol. Styrene and dimethylformamide were dried over CaH_2 and distilled prior to use. 1,3-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 99%) was obtained from Alfa Aesar and 4-dimethylaminopyridine (DMAP; 99%) was obtained from TCI and use as received. Tetrahydrofuran (THF) was distilled over Na/benzophenone. Ethyl acetate and acetonitrile (99.7%, Aldrich) were used without further purification. Methanol was distilled over metallic Na prior to use. The PS-*b*-PEO diblock copolymer matrix ($M_{\text{PS}} = 28 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{PEO}} = 11 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $f_{\text{PEO}} = 0.27$, and $M_w/M_n = 1.11$) used in this work was purchased from Polymer Source, Inc.

Instruments and methods.

^1H NMR, ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker AC-400 spectrometer in appropriate deuterated solvents. All ^{13}C measurements were performed at 298 K on a Bruker Advance III 400 spectrometer operating at 100.7 MHz and equipped with a 5 mm Bruker multinuclear direct cryoprobe.

Molecular weights were determined by size exclusion chromatography (SEC) in THF/LiTFSI (10 mM) as the eluent (1 mL/min) at 36 °C, using a refractometric (RI), a light scattering (LS) and a viscometer (VS) detector. Analyses were performed using a PSS SDV linear S column 500 Å without calibration.

Synthesis of PEO-CTA macro-RAFT agent. $\text{CH}_3\text{O-PEO}_{45}\text{-OH}$ (7.16 g, 3.57 mmol) was dissolved in 100 mL of dry toluene and this solution was added in a three-neck round-bottom flask equipped with a magnetic stirring bar. After azeotropic distillation of 30 mL of toluene

at reduced pressure to remove water traces, 1 g (3.57 mmol) of CPAD and 110 mg (0.25 eq., 0.89 mmol) of 4-dimethylaminopyridine were added. After stirring, 2.22 g (3 eq., 11 mmol) of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) were added in portions. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 days and the precipitated urea was filtered off. The resulting pinkish compound was recovered by precipitation into a large excess of diethyl ether, and this procedure was repeated three times. The solid compound was dried under vacuum at room temperature: 6 g (yield = 75 %), (**Figure 5-6**).

Synthesis of *N*-ethylbenzimidazole. Benzimidazole (6 g, 51 mmol) was dissolved in DMF (50 mL) and 5.72 g of potassium hydroxide were added (2 eq., 102 mmol). The solution was stirred for 30 minutes and 4.17 mL (6.1 g, 55 mmol) of ethyl bromide were added drop-wise. After stirring at room temperature for 24h, the solution was diluted with 50 mL of water and extracted with chloroform (6 x 25 mL). Organic phases were combined, dried over MgSO₄ and evaporated, yielding a yellow viscous oil (6.28 g, 43 mmol, yield = 89 %), (**Figure 7-8**).

Synthesis of 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride. 1-vinyl-4-chloromethylstyrene (2.90 mL, 20.8 mmol) and 2 mL (20.8 mmol) of *N*-ethylbenzimidazole were dissolved in acetonitrile (20 mL) and heated to 80 °C for 18h, giving in a yellow solution. The solvent was evaporated and the resulting white powder was washed with ethyl acetate first, then with diethyl ether. The product was dried for three hours under vacuum, yielding a white powder (5.78 g, 19.3 mmol, yield = 93%), (**Figure 9-10**).

Synthesis of PEO₄₅-*b*-(PS-*co*-PIL(Cl)). In a typical experiment, the PEO-CTA (1 g, 0.44 mmol), 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride (denoted as IL; 800 mg, 2.65 mmol), styrene (denoted as sty 550 mg, 5.30 mol) and AIBN (0.72 mg, 0.044 mol) were dissolved in methanol. Reaction parameters were thus as follows: [M_{sty}/M_{IL}/PEO-CTA/AIBN] = [12/6/1/0.05] for PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI₆)); [M_{sty}/M_{IL}/PEO-CTA/AIBN] = [26/12/1/0.05] for PEO₄₅-*b*-(PS₂₇-*co*-PIL(TFSI₁₅)); [M_{sty}/M_{IL}/PEO-CTA/AIBN] = [35/15/1/0.05] for PEO₄₅-*b*-(PS₃₇-*co*-PIL(TFSI₂₀)). The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (1 kDa membrane); conversion = 72-80 %, yield = 55 - 65 %, (**Figure 11-13**).

Synthesis of PEO₄₅-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)) by anion metathesis. In a typical experiment, the PEO₄₅-*b*-(PS-*co*-PIL(Cl)) was dissolved in methanol and 5 eq. of LiTFSI were dissolved in a separate vial. The two solutions were combined and a pink precipitate formed after a few minutes. The mixture was stirred at room temperature for 2h and a large excess of water was added to precipitate the resulting PEO₄₅-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)). After 12h at room temperature

the polymer was isolated by filtration and dried under vacuum for two days, yielding a pink powder (yield > 95 %), (**Figure 14-15**).

Preparation of blend thin films. Blends of PS-*b*-PEO and PEO-*b*-(PS-*co*-PIL(TFSI)) were spin-coated onto commercial ITO coated polished glass substrates ($R_{\text{rms}}(\text{ITO}) = 4.96 \text{ nm}$, Kintec company), using a 2 % en masse copolymer solution in a mixture of tetrahydrofuran and *propylene glycol monomethyl ether acetate* (THF/PGMEA: 2/1). By using a spin-coating speed of 2 krpm, the SCE film thickness was ~85 nm as measured by a Filmetrics F20-UV instrument. To promote the self-assembly of blend thin films, samples were annealed at 80 °C during 15 min on a hot plate.

Characterization by AFM and STEM. Atomic force microscopy (AFM) (Dimension FastScan, Bruker) using silicon cantilevers (Fastscan-A) having a typical tip radius of ~5 nm and a cantilever resonance frequency of about 1.25 kHz was used to image the different blend thin films. STEM samples were prepared by inserting a 100 nm poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) sacrificial layer between the silicon substrate and the blend thin film then annealing at 80 °C during 15 min before dissolving the PEDOT:PSS layer in deionized water and transferring the blend thin film onto the TEM grid.⁴⁸ Scanning electron microscopy (SEM) (JSM 7800F, Jeol) was used in STEM mode at an accelerating voltage of 30 kV to take blend thin film images.

AC impedance spectroscopy measurements. A 100 nm aluminum thick top electrode with a 2 mm² active area was deposited on self-assembled blend thin films spin-coated onto ITO coated substrates with a rate of ~1 nm.s⁻¹ at 10⁻⁶ mBar by a Plassys ME400B tool (deposition temperature ~ 50 °C). In order to remove any residual solvent trapped within SCE thin films, samples were annealed at 100 °C for 1h under an inert-atmosphere of argon (O₂ and H₂O < 1 ppm), then cooled down to 30 °C before probing their ionic conductivity by AC impedance spectroscopy. Ionic conductivity measurements were conducted by mounting samples on a thermostated two-electrode stage connected to a Solartron 1260 analyzer (20 mV amplitude, 10²-10⁶ Hz frequency range).

In **Figure 21**, unblended and blended polystyrene-*block*-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO) film free energies (in $k_{\text{b}}T$ units) are plotted as a function of p . For the neat PS-*b*-PEO film, the lamellar phase is less stable than the cylindrical one which has been found to be at equilibrium when the value of p is 29.2 nm. In contrast, the lamellar phase becomes more stable than the cylindrical one for the PS-*b*-PEO composites blended with 10 and 20 % en

masse of PEO homopolymer (hPEO, $2\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). For instance, the PS-*b*-PEO film blended with 20 % en masse of hPEO is found to be at equilibrium when the lamellar period, p_{eq} , is 35 nm ($F/k_{\text{b}}T = 4.227$) while the equilibrium period relative to the more energetic cylindrical phase is found to be 41.5 nm ($F/k_{\text{b}}T = 4.517$). Interestingly, the theoretical equilibrium period of the lamellar phase is found to be very close to the experimental one ($p_{\text{exp}} = 34.5$ nm, see also **Figure 24**).

Morphologies of a blended PS-*b*-PEO thin film at different process steps, Figure 19 shows AFM topographic images of a PS-*b*-PEO thin film blended with 20 % en masse of PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆) at different process steps. After the spin-coating process, a well-developed lamellar phase is formed within the blend thin film ($t \sim 85$ nm) (**Figure 24a**). This lamellar structure adopts an out-of-plane orientation may be due to the fact that it is formed at high solvent content (in the film) when the difference in surface tensions of the two blocks is low. Importantly, at this stage, some small cracks could appear within the blend thin film and are totally removed from the film free surface after the thermal annealing treatment (80 °C, 15 min). To know more about the domain orientation throughout the entire blend layer thickness, the sample was imaged by AFM after removing almost the polymer films (< 35 nm remaining) with an oxygen reactive ion etch (RIE) plasma (plasma conditions: 90 W, 10 sccm O₂) (**Figure 24b**). The domain orientation is found to be uniform throughout the entire film thickness of the PS-*b*-PEO layer doped with 20 % en masse of the PEO₄₅-*b*-(PS₉-*co*-PIL(TFSI)₆); aligned lamellae are indeed still observed after the etching process. Additionally, the AFM topographic image reveals after the etching process that some small cracks are still present within the film (far from the free-surface) through which the ITO substrate is clearly visible when the film thickness is ~ 33 nm.

Free energy calculations for different blends, In the strong segregation theory, the free energy F per chain of the melt takes the form^[1]

$$\frac{F}{k_{\text{b}}T} = (\alpha_A + \alpha_B) \left(\frac{R}{aN^{1/2}} \right)^2 + \beta \frac{aN^{1/2} \sqrt{\chi N}}{R} \quad (1)$$

where χ is the Flory-Huggins parameter, N is the degree of polymerization, R is a measure of the domain size, and the coefficients, α_A , α_B and β , are quantities that depend on the volume fraction f and the geometry of the microstructure. Furthermore, the average statistical segment

length, a , is defined as $a = \sqrt{f a_{\text{PEO}}^2 + (1-f)a_{\text{PS}}^2}$ where a_{PEO} and a_{PS} are the statistical segment length of the PEO and PS, respectively. Minimizing these free energy amounts to balancing entropic stretching energy against interfacial energy allows to determine the equilibrium domain size, R^* , which exhibits the scaling form:

$$R^* = a \left(\frac{\beta}{2(\alpha_A + \alpha_B)} \right)^{1/3} N^{2/3} \chi^{1/6} \quad (2)$$

and so, the the free energy expression (1) reduces to:

$$\frac{F}{k_b T} = \frac{3}{2} (2(\alpha_A + \alpha_B) \beta^2 N \chi)^{1/3} \quad (3)$$

Replacing the Wigner-Seitz cell of the cylinder phase by an approximate circular unit cell of a radius R , the coefficients are found to be^[1]

$$\alpha_A = \frac{\pi^2}{16}, \alpha_B = \frac{\pi^2 (1-f^{1/2})^3 (3+f^{1/2})}{16(1-f)^2} \text{ and } \beta = \frac{2f^{1/2}}{\sqrt{6}} \text{ for the cylinder phase}$$

$$\text{while } \alpha_A = \frac{\pi^2}{8} f, \alpha_B = \frac{\pi^2 (1-f)}{8} \text{ and } \beta = \frac{1}{\sqrt{6}} \text{ for the lamellar phase.}$$

By equating the volumes of the approximate and the actual Wigner-Seitz, the inter-domain spacing, p , is found to be:

$$p = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \right)^{1/2} R \text{ for the HCP cylinder phase while } p = 2R \text{ for the lamellar phase.}$$

Conclusion Générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour objectif principal d'étendre le champ d'applications des PILs, en apportant notamment des solutions pour faciliter la manipulation des catalyseurs –organiques et organométalliques- dérivés de carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs). Ce sont des espèces divalentes neutres dotées de six électrons périphériques, pouvant servir de bases de Lewis et de Brønsted. Depuis l'isolation des premiers carbènes stables dans les années 90, leur utilisation en chimie a été largement exploitée ces 20 dernières années, non seulement comme ligands pour les métaux de transition, mais comme véritables catalyseurs organiques en chimie moléculaire et, plus récemment, pour la synthèse macromoléculaire. Malgré leur énorme potentiel en catalyse en général, certains défis restent à relever pour que les NHCs soient adoptés plus largement en chimie (macro)moléculaire. Par exemple, leur sensibilité à l'air et à l'humidité limite encore leur utilisation/manipulation.

Dans ce contexte, nous avons conçu dans ce travail de nouveaux précurseurs de NHCs supportés sur polymères, stables à l'air, faciles à manipuler, recyclables, mais aussi capables de générer *in situ* les espèces carbéniques de manière autonome, *i.e.* sans recourir à un aucun additif chimique.

Diverses structures issues de liquides ioniques polymérisés -ou poly(liquides ioniques) (PILs)- à base de groupements imidazolium ont été spécialement conçues et fonctionnalisées pour introduire des anions d'intérêt : anions acétate, d'une part, et anion triflimide (TFSI), d'autre part. Dans tous les cas, les unités imidazolium ont été réparties sur des chaînes polymère de type styrénique de manière statistique.

Les contre-anions acétates, de par leur caractère basique, permettent de générer les unités NHCs *in situ* grâce à l'établissement d'un équilibre acido-basique entre groupements acétates et imidazolium, modulable par simple variation de température et sans ajout d'aucun réactif externe (chapitre II). Le caractère thermo-latent a été mis en évidence sur une réaction modèle de condensation de la benzoïne. Des cycles « on/off » peuvent ainsi être mis en œuvre par simple augmentation/abaissement de la température et permettent, par ailleurs, de recycler facilement les précurseurs sous leur forme imidazolium. La polyvalence d'un tel système catalytique a par la suite été exploitée à travers d'autres réactions de chimie moléculaire : transestérification et cyanosilylation catalysées dans le THF.

Des méthodes originales de synthèse de PILs nanostructurés ont par ailleurs été développées, avec comme objectif principal de confiner les unités imidazolium -et des NHCs

dérivés- au cœur de ces nanostructures. Dans un premier temps (chapitre III), des nanoparticules inédites à chaîne unique de PIL (SCNPs) ont été synthétisées par une nouvelle méthodologie utilisant une réaction d'auto-quaternisation intramoléculaire entre groupements antagonistes au sein de la chaîne copolymère parente. Ceci induit le repliement des chaînes copolymères sur elles-mêmes en milieu dilué. En lien avec le chapitre précédent, des contre-anions acétates ont ensuite été introduits sur les unités imidazolium ainsi formées et les SCNPs résultantes ont été utilisées avec succès comme précurseurs de NHCs en milieu organique. Cependant, nous n'avons pas à ce stade pu mettre en évidence d'effet de confinement des sites catalytiques avec ces SCNPs. Un travail d'optimisation est donc encore nécessaire pour exploiter ces nanoparticules comme nanoréacteurs catalytiques de diverses réactions dans différents milieux, notamment en milieu aqueux.

Dans le même chapitre, une autre famille de SCNPs a été élaborée, en tirant cette fois profit de l'affinité des ligands NHCs pour le palladium par complexation. Cette méthodologie a permis la réticulation intramoléculaire par formation d'unités de type Pd-NHC₂ dérivées de PILs. Les SCNPs organométalliques ainsi obtenues ont alors servi comme supports de catalyseurs au palladium pour la réaction de couplage de Suzuki directement dans l'eau. Les résultats de catalyse avec ces SCNPs se comparent à ceux obtenus en catalyse homogène avec des équivalents moléculaires opérant dans des mélanges eau/solvant organique.

Des micelles catalytiques ont également été conçues, à nouveau dans l'idée de confiner les espèces catalytiques dans un cœur hydrophobe (chapitre IV). Pour ce faire, des copolymères à blocs amphiphiles composés d'un bloc hydrophile PEO et d'un bloc statistique hydrophobe intégrant des unités imidazolium ont été spécialement synthétisés « sur mesure » par polymérisation RAFT. La dérivatisation des groupements imidazolium pour former des unités Pd-NHC₂ provoque la réticulation du cœur des micelles en milieu aqueux et permet l'introduction des espèces catalytiques au cœur de ces nanostructures. D'excellents résultats ont été observés lors de l'utilisation de tels catalyseurs micellaires pour des réactions de couplage de Suzuki et de Heck directement dans l'eau. Un véritable effet de confinement des sites catalytiques a cette fois été clairement mis en évidence, avec notamment un gain cinétique notable par rapport à des équivalents (macro)moléculaires non micellisés. Un procédé de recyclage des catalyseurs micellaires, simple mais efficace, a pu être mis en œuvre jusqu'à cinq cycles catalytiques.

Les mêmes copolymères à blocs amphiphiles à base de PIL décrits dans le chapitre IV ont été manipulés cette fois en masse et leur composition a été adaptée pour une utilisation comme agents dopants d'une matrice nanostructurée. Celle-ci résulte de l'auto-assemblage d'un copolymère à blocs commerciale à base de polystyrène (PS) et de poly(oxyde d'éthylène) (PEO). Des conductivités ioniques optimales ont été obtenues en mélangeant nos copolymères à blocs à base de PIL conducteur et ce copolymère PS/PEO neutre, sous la forme de films minces. Une corrélation entre conductivité ionique et nanostructuration à l'état solide en phases lamellaires a dans ce cas été clairement démontrée.

Ce travail de thèse a donc permis d'étendre le potentiel des PILs à la fois en catalyse et pour des applications dans des membranes conductrices ioniques. Des innovations méthodologiques ont ainsi été proposées pour accéder notamment à des PILs thermolatents générant des carbènes supportés ainsi qu'à diverses nanostructures de PIL. Un travail d'optimisation est cependant encore nécessaire et des pistes doivent être explorées, en jouant notamment sur la composition des chaînes (co)polymères, pour, par exemple, développer des mimes synthétiques des enzymes catalytiques ou bien pour fabriquer des membranes conductrices ioniques aux propriétés mécaniques adaptées.

Titre : Nouveaux copolymères et nanostructures dérivés de liquides ioniques à base d'imidazoliums : applications en catalyse et comme additifs conducteurs ioniques

Résumé : Des poly(liquides ioniques) (PILs) arrangés sous la forme de copolymères statistiques, de nanoparticules à chaîne unique ou bien sous la forme de copolymères à blocs auto-assemblés ont été employés comme précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques (NHC)s à des fins de catalyses organiques ou organométalliques. L'introduction d'anions acétate dans des unités PIL dérivés d'imidazolium permet la génération *in situ* de NHCs actifs en catalyse. Les nanoparticules composées d'une chaîne unique polymère repliée sur elle-même (SCNP) ont été spécialement conçues selon deux stratégies impliquant, d'une part, une réaction d'autoquaternisation entre groupements fonctionnels antagonistes portés par la chaîne et, d'autre part, une réaction de complexation organométallique à l'aide d'un sel de palladium. Dans les deux cas, les chaînes polymères ont été obtenues par polymérisation contrôlée (méthode RAFT). Les copolymères à blocs amphiphiles comportant un bloc PIL fonctionnalisé par du palladium ont été synthétisés par polymérisation RAFT et auto-assemblés dans l'eau sous forme de micelles. Un effet de confinement des sites catalytiques a clairement été démontré à travers des réactions de catalyse pour les couplages de Suzuki et de Heck dans l'eau, avec un gain cinétique très net par rapport à des homologues non micellisés, en plus d'une grande facilité de recyclage de ces supports micellaires.

Enfin, des copolymères à blocs à base de PIL-benzimidazolium à contre anion bis(trifluorométhane)-sulfonylimide de lithium ont été développés comme agents dopants conducteurs ioniques de matrices structurantes PS-*b*-PEO. Des mélanges configurés en films minces avec une quantité minimale d'agent dopant ont conduit dans certaines conditions à des valeurs optimales de conductivité ionique grâce à une nanostructuration des films à longue distance.

Mots clés : Poly(liquides ioniques), imidazolium, *N*-hétérocyclique carbènes, catalyse supportée, catalyse organique, catalyse organométallique, copolymères à blocs, nanoparticules, micelles, conductivité, nano-structuration, catalyse dans l'eau

Title: New copolymers and nanostructures derived from imidazolium based ionic liquids: applications in catalysis and as ionic conductor additive.

Abstract: Poly(ionic liquid)s (PILs) in the form of random copolymers, single chain nanoparticles (SCNPs), or self assembled block copolymers have been used as *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) precursors for the purpose of organic and organometallic catalysis. Introducing acetate derivative counter anion in imidazolium based PIL units enable *in situ* generation of catalytically active NHC. SCNPs have been specially designed along two strategies including, firstly, a self quaternization reaction involving two antagonists groups supported onto the polymer chain and, secondly, an organometallic complexation featuring palladium salt. Both polymeric precursors were obtained using RAFT as controlled polymerization method.

Amphiphilic block copolymers composed of a PIL block functionalized by palladium have been synthesized by RAFT and self-assembled in water, leading to micellar structures. Confinement effect has been demonstrated through Suzuki and Heck coupling in water showing kinetic gain compared to molecular homologue in addition to an easier recycling method.

Finally, PIL-benzimidazolium based block copolymers with lithium bis(trifluorométhane)-sulfonylimide anion have been developed as ionic conductor doping agent for PS-PEO matrix. Thin films blends with minimum doping agent amount led to optimum ionic conductivity owing to long range order.

Keywords: Poly(ionic liquid)s, imidazoliums, *N*-heterocyclic carbenes, polymer supported catalysts, organic catalysis, organometallic catalysis, block copolymers, single chain nanoparticles, micelles, conductivity, nano-structuration, catalysis in water.