



HAL
open science

SILIPOLYSALEN : étude du greffage par polymérisation contrôlée de complexes de salen sur silicium pour une application en catalyse asymétrique hétérogène

Nacim Zidelmal

► To cite this version:

Nacim Zidelmal. SILIPOLYSALEN : étude du greffage par polymérisation contrôlée de complexes de salen sur silicium pour une application en catalyse asymétrique hétérogène. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS058 . tel-02523970

HAL Id: tel-02523970

<https://theses.hal.science/tel-02523970v1>

Submitted on 30 Mar 2020

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.

SILIPOLYSALEN : Etude du greffage par polymérisation contrôlée de complexes de salen sur silicium pour une application en catalyse asymétrique hétérogène

Discipline : Chimie
Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris Sud & l'École polytechnique

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 14/03/2018, par

Nacim ZIDELMAL

Composition du Jury :

Éric MANOURY Directeur de Recherche CNRS, Université de Toulouse (UPR 8241)	Rapporteur
Sagrario PASCUAL Maitre de Conférences (HDR), Université du Maine (UMR6283)	Rapporteur
Bruno FABRE Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 (UMR 6226)	Président
Emmanuelle SCHULZ Directeur de Recherche CNRS, Université Paris Sud (UMR 8182)	Examineur
Philippe ROGER Professeur, Université Paris Sud (UMR 8182)	Directeur de thèse
Anne-Chantal GOUGET-LAEMMEL Chargé de Recherche CNRS, Ecole Polytechnique (UMR 7643)	Co-Directeur de thèse

Titre : SILIPOLYSALEN : Etude du greffage par polymérisation contrôlée de complexes de salen sur silicium pour une application en catalyse asymétrique hétérogène

Mots clés : Complexes métalliques chiraux, salen, polymérisation contrôlée, sélectivités, greffage, silicium.

Résumé : Les complexes métalliques chiraux de type salen sont connus pour la diversité de leur utilisation en catalyse conduisant à la préparation de nombreux synthons énantio-enrichis. Conformément au concept de chimie verte, l'un des principaux objectifs est d'établir une procédure efficace pour la récupération et la réutilisation de ces catalyseurs. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de fonctionnaliser la surface du silicium par greffage covalent de ces catalyseurs par polymérisation contrôlée notamment la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) pour leur récupération et leur réutilisation. Ainsi, des copolymères de styrène contenant 5 à 50 mol% d'un comonomère salen dissymétrique ont été synthétisés par ATRP en solution. Le caractère contrôlé des polymérisations n'est obtenu que lorsque l'incorporation du comonomère salen est inférieure ou égale à 10 mol %.

Après complexation au cobalt, les polymères correspondants se sont révélés capables de réaliser une activation coopérative efficace, conduisant au produit ciblé avec des rendements et des sélectivités élevés en tant que catalyseurs dans la réaction de dédoublement cinétique hydrolytique de l'épibromohydrine. Nous avons également réalisé la polymérisation du styrène sur la surface de silicium par ATRP après greffage de l'amorceur. Plusieurs méthodes de greffage de l'amorceur ont été utilisées soit d'une manière directe à partir de la surface hydrogénée, soit indirecte à partir d'une surface acide ou ester. Le styrène a été ensuite efficacement polymérisé en masse avec succès de façon contrôlée sur le silicium, avec des épaisseurs de couche comprise entre 9 et 29 nm déterminées par ellipsométrie et microscopie à force atomique.

Title : SILIPOLYSALEN: Grafting by controlled polymerization of salen complexes on silicon for heterogeneous asymmetric catalysis applications.

Keywords : Chiral metal complexes, salen, controlled polymerization, selectivities, grafting, silicon.

Abstract : Chiral metal complexes of salen type are known for their efficient catalytic activity leading to the preparation of enantioselective enriched synthons. In accordance with the concept of green chemistry, one of the main challenge is to establish a procedure for the recovery and reuse of these catalysts. In this context, the objective of this work is to functionalize the silicon surface by grafting these catalysts by controlled polymerization especially by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) to facilitate their recovery and reuse.

Thus, styrene copolymers containing 5 to 50 mol % of an dissymmetric salen comonomer were synthesized by ATRP in solution. The controlled nature of the polymerizations is obtained only when the incorporation of the salen comonomer is less than or equal to 10%.

After complexation with cobalt, these complexes are shown to be capable of effective cooperative activation, leading to the targeted product with high yields and selectivities as catalysts in Hydrolytic Kinetic Resolution (HKR) of epibromohydrin. Constantino Constantini fratre imperatoris, matreque Galla. We also reported the polymerization of styrene on the silicon surface by ATRP after grafting of the initiator. Several methods of initiator grafting have been used either directly from the hydrogenated surface or indirectly from an acid or ester surface. Styrene has been successfully mass polymerized in a controlled manner on silicon with thicknesses of 9-29 nm of the layer obtained by ellipsometry and Atomic Force Microscopy

SOMMAIRE

Introduction générale	11
Chapitre I: Etude bibliographique	18
I. Dédoublément cinétique des époxydes terminaux (HKR)	19
1. Mécanisme de la réaction HKR	19
2. Optimisation du système catalytique HKR	21
A. Catalyseurs oligomères binucléaires	22
B. Catalyseurs oligomères multinucléaires	23
C. Catalyseurs salen supportés	26
II. Modification de surfaces avec des brosses de polymère	33
1. Conformations du polymère sur la surface	34
2. Technique de greffage de polymères sur la surface	35
A. La physisorption	35
B. La chimisorption	35
a. Stratégie « grafting to »	36
b. Stratégie « grafting from »	36
3. La polymérisation vivante	37
4. Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC)	39
5. Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (ATRP)	40
A. Principe de l'ATRP	40
B. Composants et cinétique de l'ATRP	41
6. ATRP amorcée depuis la surface	45
A. Addition d'un amorceur sacrificiel	46
B. Addition d'espèces désactivantes	47
C. Détermination de la masse molaire du polymère greffé	47
Chapitre II: Synthèse, polymérisation et évaluation en catalyse des complexes salen	53
I. Partie synthèse : synthèse de nouveaux monomères salen dissymétriques	56

1.	Synthèse des aldéhydes	58
	A. Synthèse du 5-chlorométhylsalicylaldéhyde	58
	B. Synthèse du 2-(4-vinylbenzylloxy) éthanol	58
	C. Synthèse du 5-(2-(4-vinylbenzyloxy) éthoxy)méthyl)-2-hydroxybenzaldéhyde	59
	D. Synthèse du 3-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde	59
	E. Synthèse du 3-tert-butyl-5-(chlorométhyl)-2-hydroxybenzaldéhyde	61
	F. Synthèse du 3-tert-butyl-2-hydroxy-5-(4-hydroxybutyl)benzaldéhyde	61
	G. Synthèse du 3-tert-butyl-2-hydroxy-5-[6-(4-vinylphényl)-2,5-dioxaheptyl]benzaldéhyde	62
2.	Synthèse des salens dissymétriques	63
	A. Synthèse de la (1S,2S)-cyclohexanediamine monoprotégée	63
	B. Condensation du sel avec les deux aldéhydes	63
	C. Optimisation des conditions de synthèse du salen dissymétrique	64
3.	Caractérisation du monomère salen	65
II.	Partie polymérisation : polymérisation du monomère salen	67
1.	Polymérisation ATRP	67
	A. Choix des constituants de la polymérisation	67
	B. Polymérisation ATRP du styrène	68
	C. Copolymérisation du salen avec du styrène	70
	D. Caractérisation des copolymères	73
	E. Incorporation du salen dans le copolymère	74
	F. Caractère contrôlé de la copolymérisation ATRP	77
2.	Mise en évidence de la complexation du cuivre par le monomère salen	80
3.	Utilisation du TPMA	81
III.	Evaluation catalytique des complexes salen	83
1.	Synthèse des complexes salen-Co(OAc)	83
2.	Synthèse des complexes salen-Co(OTf) et Co(OTs)	86
3.	Dédoublage cinétique dynamique (HKR) de l'épibromohydrine	87
	A. Etude cinétique de la réaction d'HKR	89
	B. Recyclage des complexes salen	90
4.	Hydrolyse de l'oxyde de cyclohexène	91

Chapitre III : Fonctionnalisation de la surface de silicium par SI-ATRP	98
I. Etat de l'art	100
1. Fonctionnalisation de la surface de silicium	100
A. Fonctionnalisation à partir des surfaces de silicium oxydé	100
B. Fonctionnalisation à partir de la surface hydrogénée	101
C. Fonctionnalisation de la surface de silicium par des monocouches organiques	102
D. Formation de liaison amide au milieu physiologique	104
2. SI-ATRP sur la surface de silicium	107
II. Immobilisation de l'amorceur ATRP sur le silicium	108
1. Le greffage indirect à partir d'une surface acide	108
A. Préparation de la surface hydrogénée de silicium	109
B. Préparation de la surface de silicium modifiée par l'acide undécylénique	110
C. Préparation de la surface amidée	112
2. Greffage indirect à partir d'une surface ester	118
3. Greffage direct à partir d'une surface hydrogénée	120
A. Synthèse du 2-bromo-2-méthylpropanoate de 10-undécèn-1-yle	121
B. Analyse XPS	122
III. Homopolymérisation du styrène sur le silicium par SI-ATRP	123
1. SI-ATRP du styrène en solution	123
2. SI-ATRP du styrène en masse	124
A. Caractérisation de la surface Si-PS par IR-ATR et angle de contact	125
B. Caractérisation de la surface Si-PS par AFM et ellipsométrie	127
C. Caractérisation de la surface Si-PS par XPS	129
3. SI-ATRP du styrène en masse avec ajout d'amorceur sacrificiel	129
A. Caractérisation de la surface Si-PS par IR-ATR	131
B. Caractérisation de la surface Si-PS par XPS	132
4. Autres SI-ATRP du styrène en solution	133
5. SI-ATRP de HEMA	133
Conclusion générale	139
Chapitre IV : Partie expérimentale	144

1. Materials and methods	145
2. Molecules and macromolecules characterization	146
3. Surfaces characterization	146
4. Synthesis of precursors and salen monomers	148
5. Synthesis of polymeric salen ligands poly11a-c via ATRP Polymerization	155
6. General procedure: Synthesis of poly12a-c	156
7. Synthesis of initiators	159
8. Catalytic procedure for the HKR of epibromohydrin	161
9. Catalytic procedure for the HKR of meso epoxide	162
10. Fonctionnalization of silicon by SI-ATRP	162
Annexes	166

Remerciements

Je souhaite tout d'abord adresser mes premiers remerciements et ma reconnaissance profonde aux Pr. Philippe ROGER, Dr. Emmanuelle SCHULZ et Dr. Anne Chantal GOUGET-LAEMMEL de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectives SM₂B, LCM et PMC, de m'avoir guidé et supporté tout au long de mes années de recherche et de m'avoir introduit dans un travail excitant qui présente « l'organisation » et « la flexibilité » à la fois. Je tiens à les remercier pour leur disponibilité, leur patience, leur esprit critique et leurs conseils précieux qui m'ont beaucoup aidé à progresser aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. Merci pour les séances de réunion très formatrices où j'ai eu l'opportunité de découvrir différents aspects de la chimie.

Je souhaite aussi exprimer toute ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je pense tout d'abord le Dr. Bruno FABRE de l'Université de Rennes, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Par ailleurs, je remercie le Dr. Éric MANOURY de l'Université de Toulouse et le Dr. PASCUAL de l'Université de Maine pour avoir jugé mon travail de thèse en qualité de rapporteur.

Je souhaite particulièrement adresser un grand merci au Dr. François Ozanam pour son soutien et son aide lors des quantifications infrarouge, ses conseils et sa disponibilité.

Je remercie également le Dr. Mohamed Mellah pour son aide pendant ces trois années surtout la première année. Je le dois beaucoup dans mes connaissances pratiques à la paillasse. Merci, pour tes conseils et ta patience, ainsi que son soutien permanent et sa bonne humeur qui rend le travail plus facile et plus agréable. Merci beaucoup Momo

Je tiens à remercier le Dr. Bénédicte Lepoittevin, qui m'a fait profiter de sa riche expérience et de ses connaissances pratiques à la paillasse au début de mes polymérisations et sa rigueur.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude pour le Dr. Nadine Aubry - Barroca pour sa bonne humeur et sa façon d'aborder les difficultés que nous rencontrons et ses conseils avisés et les corrections minutieuses qu'elle a apportées à ce manuscrit, ainsi que le Dr. Hanène Salmi et le Dr. Caroline Aymes-Chodur pour leur gentillesse, leur disponibilité et leurs encouragements.

Je remercie également Anne Moraillon qui m'a transmis sa rigueur concernant la préparation des surfaces, pour ses conseils et disponibilité. Elle m'a grandement fait profiter de ses connaissances

Le travail de doctorat nous amène souvent à travailler avec plusieurs nouveaux instruments. Alors, mes remerciements s'adressent également à tous ces gens qui ont contribué à ma formation et à la caractérisation des produits: Emilie pour la GC, Ludo pour la SEC, Jean Pierre pour le RMN, Diana pour l'XPS, Catherine pour l'AFM...

L'environnement et l'ambiance dans lequel nous effectuons notre travail de recherche est parfois très important, particulièrement dans les périodes difficiles. Merci à tous mes collègues des trois laboratoires (anciens et présents) avec qui j'ai eu la chance de travailler. Un merci particulier à Hossein, Hiba, Sokna, Fatima, Mohammed, Thu, Lucile, Marie, Clément, Jean, Ibrahim, Stéfan, Cassiana, Céline... Je souhaite également remercier tous le personnel des trois laboratoires ainsi que tous mes collègues que j'ai côtoyés durant ces dernières années.

Enfin, je ne peux terminer sans remercier ma femme qui a su me supporter et m'encourager durant les moments plus difficiles ce qui m'a permis d'aller au bout de cette aventure et mes parents de m'avoir encouragée à continuer ces études supérieures.

La réalisation de ce projet a été rendue possible grâce à l'appui financier du CHARM3AT.

Abréviations et acronymes

AcOH	acide acétique
AFM	microscopie à force atomique
AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile
AM	acrylate de méthyle
ATRP	atom transfer radical polymerization
BBiB	α -bromoisobutyryle de bromure
Boc₂O	dicarbonate de di-tert butyle
Bpy	bipyridine
CaH₂	hydrure de calcium
Cat*	catalyseur
CDCl₃	chloroforme deutéré
CFC	cubique à faces centrées
CH₃Cl	chloroforme
Conv	conversion
CPG	chromatographie en phase gazeuse
CuBr	bromure de cuivre
Đ	dispersité
DCM	dichlorométhane
DMF	N,N-diméthyleformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DP_n	degré de polymérisation
EBiB	bromoisobutyrate d'éthyle
ee	excès énantiomérique
équiv	équivalent
Et₂O	diéthyl éther
EtN₃	triéthylamine
Ev	électro-volt
HKR	hydrolytic kinetic resolution
IR	infrarouge
IR-ATR	infrarouge à réflectance totale atténuée (Attenuated Total Reflectance)
k_{act}	constante d'activation
K_{ATRP}	constante d'équilibre ATRP
k_{désact}	constante de désactivation
k_p	constante de propagation
L_c	longueur de la chaîne
LiAlH₄	tétrahydruroaluminate de lithium
MCT	mercure-cadmium-tellure
MeOH	méthanol
MgCl₂	chlorure de magnésium
MgSO₄	sulfate de magnésium

MHz	mégahertz
MMA	méthacrylate de méthyle
Mn	masse molaire moyenne en nombre
Mn_{calc}	masse molaire moyenne calculée
Mn_{sec}	masse molaire moyenne sec
MS	monomère salen
M_w	masse molaire moyenne en poids
NMP	nitroxide-mediated polymerization
p	conversion
p4VP	poly(4-vinylpyridine)
PAMAM	polyamidoamine
PEG	polyéthylène glycol
PHEMA	poly(hydroxyéthylméthacrylate)
PMDETA	N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PS	polystyrène
RAFT	reversible addition-fragmentation chain transfer
Rdt	rendement
RMN	résonance magnétique nucléaire
SAM	self-assembled monolayer
SEC	Size exclusion chromatography
SI-ATRP	surface-initiated atom transfer radical polymerization
t.a.	température ambiante
TFA	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofurane
TOF	turnover frequency
TON	turnover number
TPMA	tris(2-pyridylméthyl)amine
tps	temps
TsCl	chlorure de tosyle
UV	ultra-violet
UV-vis	ultra-violet visible
XPS	spéctroscopie de photoélectrons X

Introduction générale

Introduction générale

La catalyse est un processus clé pour réaliser des transformations chimiques. La plupart des synthèses industrielles nécessitent des catalyseurs. Aujourd'hui, la catalyse est l'un des processus les plus importants dans la protection de l'environnement. Un exemple bien connu est le convertisseur catalytique pour automobiles utilisé pour prévenir les émissions de NO_x et de SO_x.^[1]

Le développement scientifique de la catalyse a commencé il y a environ 200 ans et son importance grandit de jour en jour.^[2,3] Le terme «catalyse» a été introduit dès 1836 par Berzelius^[4] pour expliquer diverses réactions de décompositions et de transformations. Il a supposé que les catalyseurs possèdent des pouvoirs particuliers qui peuvent influencer l'affinité des substances chimiques.

La catalyse demeure un domaine stratégique de la chimie en raison de son implication dans de nombreuses applications pour l'industrie, l'énergie, l'environnement... Qu'elle soit homogène ou hétérogène (voire enzymatique), la catalyse est avant tout un phénomène moléculaire qui implique la transformation chimique de molécules en d'autres molécules par l'augmentation de la vitesse de cette transformation.

Les composés énantiopurs disponibles dans la nature sont limités et la demande croissante de ces composés rend la catalyse asymétrique un outil indispensable pour leur synthèse.^[5,6] La catalyse asymétrique est définie comme une transformation énantiosélective contrôlée par un catalyseur chiral. Dans la plupart des cas, le catalyseur chiral est un complexe métallique possédant un ligand chiral. Cette catalyse est devenue un outil de choix pour la synthèse d'un unique énantiomère ce qui permet également de réduire les quantités de réactifs, d'économiser l'énergie et de faciliter les séparations des produits en augmentant la sélectivité.

Les ligands salen sont couramment utilisés en catalyse asymétrique en tant que ligands chiraux. Le terme salen est généralement utilisé pour décrire une famille de composés de bases de Schiff résultant d'une condensation entre un salicylaldéhyde et une diamine (**L1, figure 1**). Ce ligand est particulièrement intéressant car il présente une grande modularité de sa structure, en modifiant les groupements en **R₁**, **R₂**, **R₃** (**L2, figure 1**). Afin d'obtenir une meilleure sélectivité, les groupements **R₁** servent principalement pour l'introduction de la chiralité, tandis que les groupements **R₂** et **R₃** sont utilisés pour créer de l'encombrement stérique. Parmi ces ligands, le ligand le plus connu et le plus utilisé est le ligand décrit et utilisé par le groupe de Jacobsen (**L3, figure 1**).

Introduction générale

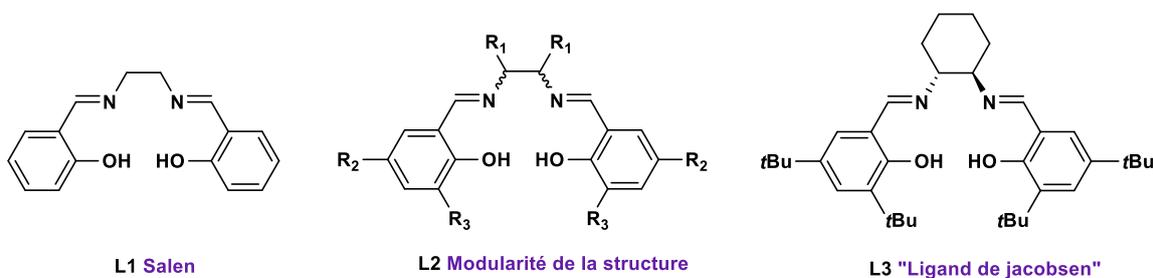


Fig. 1 : Les ligands de type salen.

Bien que la structure salen soit connue depuis 1933^[7] en chimie de coordination et en synthèse, l'intérêt porté à ces composés s'est intensifié dans les années 1990 lorsque les groupes de Jacobsen et Katsuki ont découvert que l'époxydation énantiosélective d'alcènes non fonctionnalisés pouvait être catalysée par des complexes chiraux de manganèse (**L2**).^[8] Depuis, les complexes correspondants préparés à partir d'une grande variété de métaux se sont révélés particulièrement actifs et énantiosélectifs dans des réactions variées (**Figure 2**).^[9] Ainsi, de très nombreuses réactions de formation de liaisons carbone-carbone ont été réalisées avec succès comme la réaction d'addition de cyanure sur des imides,^[10] la réaction de Strecker,^[11] la réaction d'addition du diéthylzinc sur des aldéhydes,^[12] mais également d'alcynes sur des groupements carbonyles,^[13] d'alkylation des acides aminés,^[14] de cyclopropanation^[15] et de cyanosilylation.^[16] Des réactions de formation de liaisons carbone-hétéroatome ont aussi été décrites comme la réaction d'ouverture d'époxydes,^[17] d'hétéro-Diels-Alder,^[18] d'époxydation d'alcènes,^[8] d'aziridination d'alcènes,^[19] le dédoublement cinétique hydrolytique des époxydes^[20] et la réaction de Bayer-Villiger.^[21] Ces complexes ont également été testés dans des réactions permettant la formation de liaisons hétéroatome-hétéroatome telles que les réactions de sulfimidation^[22] et de sulfoxydation.^[23]

Introduction générale

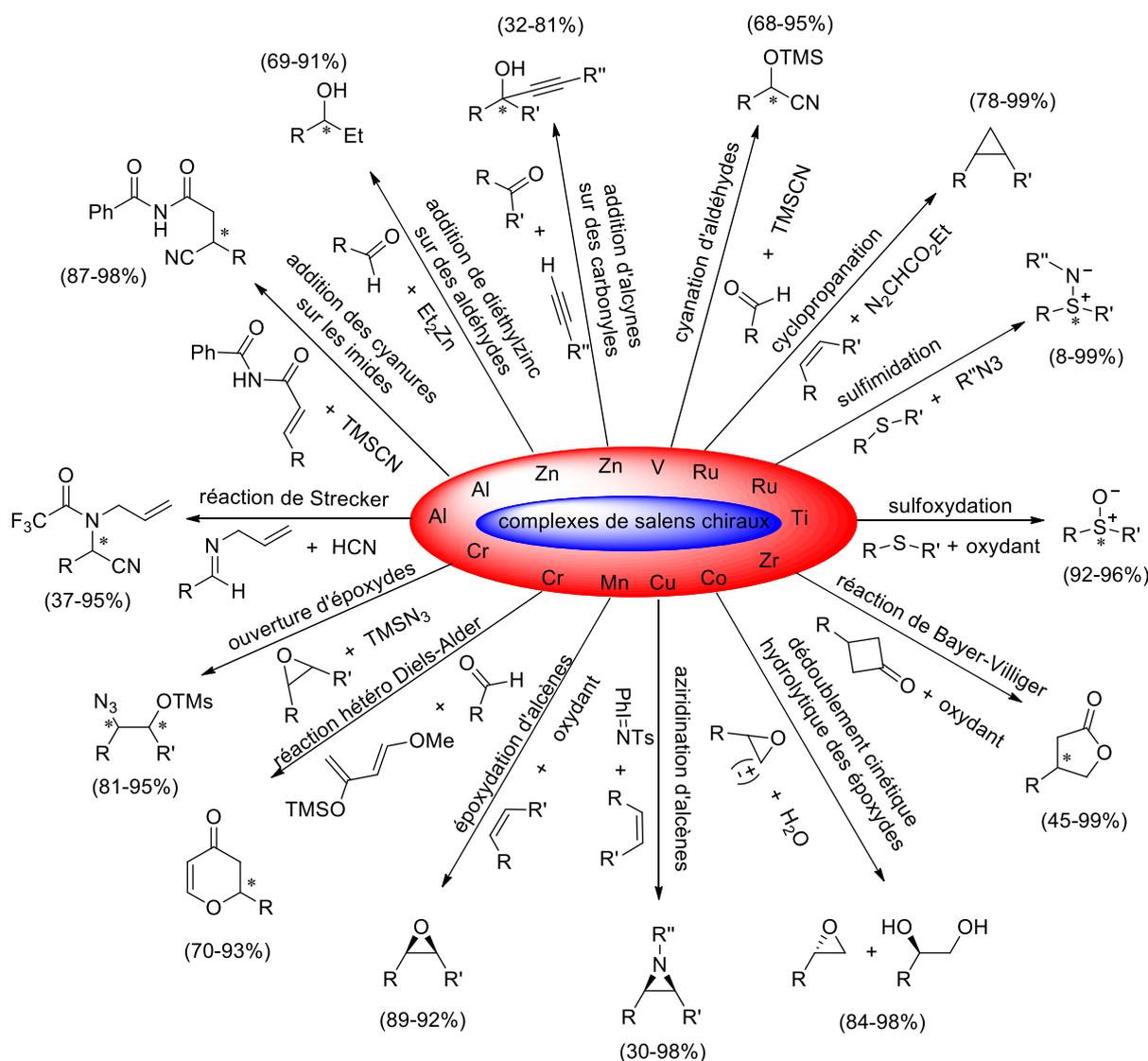


Fig. 2 : Types de réactions et excès énantiomères atteints (entre parenthèse) en utilisant des complexes chiraux de métal-salen comme catalyseurs.^[27]

La majorité des complexes de type salen est utilisée dans des conditions de catalyse homogène, dans lesquelles une grande efficacité en termes d'activité et d'énantiosélectivité a été démontrée.^[24,25] Ce type de réaction souffre cependant d'un problème majeur qui est la perte du catalyseur à la fin de la transformation. En revanche, si ces catalyseurs, généralement coûteux, peuvent être récupérés en fin de réaction et réutilisés, les pertes seront minimisées. C'est pourquoi un grand nombre d'analogues hétérogènes de ces complexes ont ainsi été imaginés et développés^[26-28] afin de séparer les catalyseurs et les produits plus facilement en fin de réaction.

Suite à la découverte par Jacobsen de la réaction de dédoublement cinétique hydrolytique des époxydes par des complexes cobalt-salen homogènes (salen-Co),^[20] les chercheurs ont étudié des méthodes d'immobilisation de ces catalyseurs sur des supports solides pour faciliter leur

Introduction générale

récupération et leur réutilisation. Des preuves expérimentales ont indiqué que le mécanisme de réaction suivait une voie bimétallique, indiquant que l'état de transition limitant la vitesse de la réaction impliquait deux catalyseurs de salen-Co à proximité l'un de l'autre.^[29] Par conséquent, des catalyseurs de salen-Co supportés ont été spécifiquement conçus pour promouvoir ces interactions et ont, dans certains cas, dépassé l'activité du catalyseur homogène.^[30–34]

C'est dans ce contexte d'optimisation de la coopérativité et de leur récupération que s'inscrit l'objectif initial de cette thèse qui est de greffer ces catalyseurs salen par une polymérisation contrôlée de type ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) sur une surface de silicium via des liaisons Si-C très robustes, avant d'utiliser finalement le silicium poreux qui offrira une grande surface spécifique. Ce greffage devrait permettre d'une part la récupération aisée de ces catalyseurs et leur réutilisation pour des applications en catalyse asymétrique mais également devrait favoriser les interactions bimétalliques. Ce greffage sera réalisé dans un premier temps sur le silicium cristallin permettant la caractérisation quantitative des différentes étapes de modifications de la surface par spectroscopie IR-ATR (InfraRed-Attenuated Total Reflectance), avec une sensibilité qui permet l'étude de la monocouche et l'obtention de surfaces fonctionnalisées bien maîtrisées (**Figure 3**). Tous les catalyseurs synthésés seront principalement testés dans une réaction modèle qui est le dédoublement cinétique hydrolytique d'époxydes terminaux (HKR).

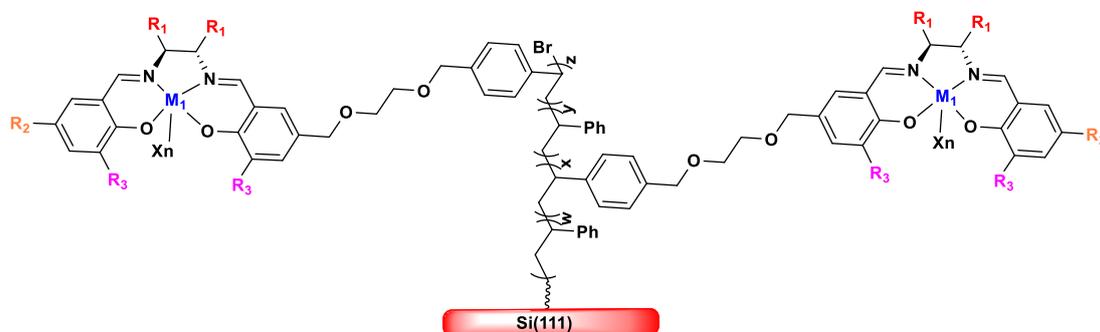


Fig. 3 : Schéma représentatif de complexes salen greffés sur le silicium par ATRP.

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire Synthèse de Molécules et Macromolécules Bioactives (SM2B-ICMMO-Paris-Sud) en collaboration avec le laboratoire de Catalyse Moléculaire (LCM- ICMMO-Paris-Sud) et le laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC-Ecole Polytechnique).

Ce manuscrit comportera dans une première partie une étude bibliographique présentant la réaction (Hydrolytic Kinetic Resolution-HKR) catalysée par différents complexes salen, suivie d'une étude de la fonctionnalisation de la surface par polymérisation contrôlée de type ATRP. En deuxième partie nous présenterons les résultats obtenus concernant la synthèse du

Introduction générale

monomère salen dissymétrique et sa copolymérisation en solution avec le styrène par ATRP pour obtenir des copolymères statistiques avec différents rapports styrène/salen allant de 1 à 9. Nous présenterons également les tests catalytiques effectués par ces complexes polymères après complexation avec le Co(III) pour promouvoir la réaction de dédoublement cinétique des époxydes (HKR) et la réaction d'hydrolyse du cyclohexène. Ce deuxième chapitre correspond à l'article publié en 2018 par notre groupe dans *Polymer*.^[35] Enfin, après une brève étude bibliographique sur les étapes de fonctionnalisation du silicium, les résultats concernant la polymérisation ATRP du styrène sur le silicium seront présentés, après immobilisation de l'amorceur via des liaisons Si-C en utilisant différentes méthodes (SI-ATRP, surface initiated ATRP).

Références

- [1] “Dépollution catalytique des gaz d’échappement automobiles - L’Actualité Chimique,” can be found under <https://www.lactualitechimique.org>
- [2] Berzelius, *Annl. Chim. Phys.* **1836**, 61, 146
- [3] J. Hagen, in *Ind. Catal.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, 99–222.
- [4] M. Pisarek, M. Janik-Czachor, A. Gebert, Á. Molnár, P. Kedzierzawski, *Appl. Catal. Gen.* **2004**, 267, 1–8.
- [5] H.U. Blaser, *Rendiconti Lincei* **2007**, 18, 281–304.
- [6] S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **2001**, 79, 79–97.
- [7] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, 503, 84–130.
- [8] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7063–7064.
- [9] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410–421.
- [10] G. M. Sammis, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4442–4443.
- [11] M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5315–5316.
- [12] E. F. DiMauro, M. C. Kozlowski, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3053–3056.
- [13] P. G. Cozzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2895–2898.
- [14] Y. N. Belokon, M. North, V. S. Kublitski, N. S. Ikonnikov, P. E. Krasik, V. I. Maleev, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6105–6108.
- [15] J. A. Miller, W. Jin, S. T. Nguyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2953–2956.
- [16] Y. N. Belokon, M. North, T. Parsons, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1617–1619.
- [17] L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5897–5898.
- [18] S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, K. B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1307–1315.
- [19] Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5326–5327.
- [20] M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, 277, 936–938.
- [21] A. Watanabe, T. Uchida, K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4481–4485.
- [22] Y. Tamura, T. Uchida, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3301–3303.
- [23] B. Saito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3873–3876.
- [24] Q. H. Xia, H. Q. Ge, C. P. Ye, Z. M. Liu, K. X. Su, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1603–1662.
- [25] L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 85–93.
- [26] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301–312.
- [27] C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3987–4043.
- [28] A. Zulauf, M. Mellah, X. Hong, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6911–6935.
- [29] L. P. C. Nielsen, C. P. Stevenson, D. G. Blackmond, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1360–1362.
- [30] D. A. Annis, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4147–4154.
- [31] R. Breinbauer, E.N.Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3604–3607.
- [32] X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 576–583.
- [33] X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1105–1112.
- [34] X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 255–261.
- [35] N. Zidelmal, N. Aubry-Barroca, B. Lepoittevin, M. Mellah, L. Costa, F. Ozanam, A.C. Gouget Laemmel, E. Schulz, P. Roger, *polymer* **2018**, 135, 261-270

Chapitre I: Etude bibliographique

I. Dédoubllement cinétique des époxydes terminaux (HKR)

Introduction

Les époxydes terminaux énantiopurs sont des intermédiaires précieux pour la synthèse de produits pharmaceutiques importants tels que (L-Dopa, (R)- levomilnacipran, (S)-levofloxacin, (S)-kétamine...). Bien qu'un certain nombre d'excellentes méthodes aient été développées pour l'époxydation énantiosélective catalytique des alcènes non fonctionnalisés,^[1-5] les alcènes terminaux sont restés en terme de sélectivité toujours des substrats très difficiles pour l'époxydation énantiosélective. Comme alternative, Jacobsen et ses collaborateurs ont développé la réaction de dédoubllement cinétique hydrolytique des époxydes racémiques, catalysée par des espèces salen-Co(III) (**Figure 4**).^[6,7] Cette réaction représente l'une des applications les plus efficaces de ce catalyseur salen chiral. Pour promouvoir cette réaction, le précatalyseur Co(II) doit être oxydé en l'espèce Co(III) active par l'air, par exemple en présence d'acide. Les complexes chiraux salen-Co(III) dédoublent efficacement ces époxydes terminaux avec des constantes de sélectivités élevées en utilisant de l'eau comme nucléophile dans des conditions particulièrement concentrées ou sans solvant. En outre, cette réaction génère des 1,2-diols optiquement purs qui sont également des intermédiaires de haute valeur synthétique. Parce que les époxydes racémiques sont relativement peu coûteux et que l'eau est le seul réactif dans cette réaction, le dédoubllement cinétique hydrolytique (HKR) est devenu la méthode la plus puissante et la plus utilisée pour obtenir des époxydes terminaux énantiopurs.

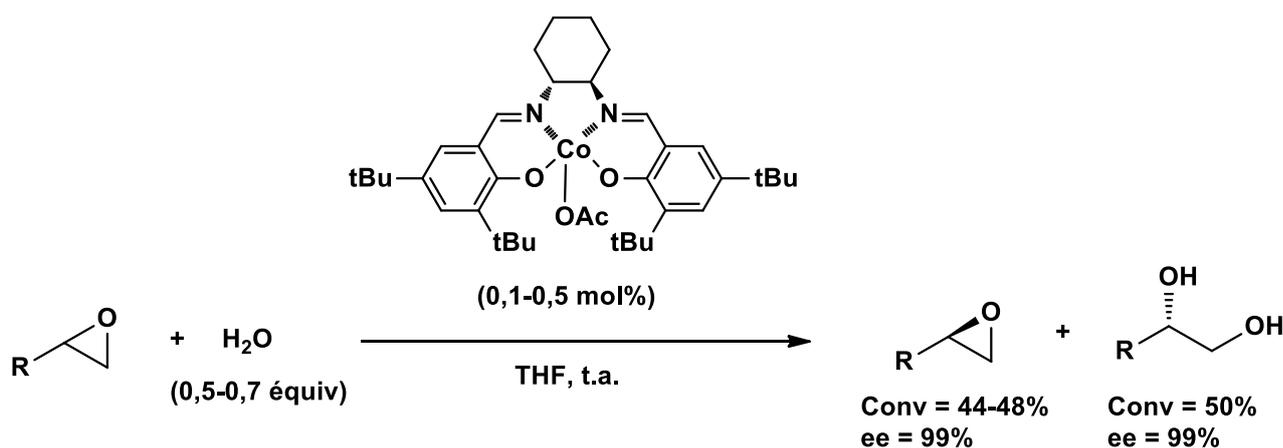


Fig. 4 : HKR catalysée par un complexe de salen Co(III).

1. Mécanisme de la réaction HKR

Les études mécanistiques et cinétiques réalisées par Jacobsen et ses collaborateurs ont révélé une dépendance du second ordre vis-à-vis de la concentration en cobalt, ce qui suggère que

deux centres métalliques sont impliqués de manière coopérative dans l'état de transition limitant la vitesse.^[6,7] Dans ce mécanisme d'activation bimétallique, le processus d'HKR est promu par la présence de deux complexes salen-Co(III) : le premier est le salen-Co-X ($X \neq \text{OH}$) introduit au début de la réaction, le deuxième est le salen-Co-OH généré *in situ* en présence d'eau, par addition du contre-ion X, à condition que celui-ci soit suffisamment nucléophile pour réagir sur l'époxyde terminal. Le complexe Co(III)-X, plus acide de Lewis, sert à activer l'époxyde, et le complexe Co(III)-OH sert à activer l'eau comme nucléophile. En outre, deux géométries limites ont été proposées, comme décrit dans la **Figure 5**. Parmi celles-ci, la géométrie dite «tête à queue» est responsable de l'excellente énantiosélectivité.

Récemment, une étude cinétique plus détaillée de la réaction d'HKR des époxydes conduite par Jacobsen et Blackmond, a révélé une dépendance significative de la nature de contre-ion sur la vitesse de HKR (**Figure 6**).^[8] Leurs études cinétiques révèlent que la vitesse maximale peut être obtenue quand $[\text{Co-OH}]_{\text{total}}$ est égal à $[\text{Co-X}]_{\text{total}}$. Ainsi, il est important de maintenir cette partition au cours de la réaction pour atteindre la vitesse de réaction maximale et également une meilleure sélectivité. La répartition de Co-OH (**B**) et de Co-X (**A**) dépend fortement de la nature du contre-ion. Bien que l'ion acétate puisse être un choix judicieux en tant que contre-ion, l'ion tosylate est également une bonne alternative. En effet, le complexe Co (OTs) affiche une meilleure efficacité catalytique dans HKR des époxydes par rapport à Co (OAc), dans la plupart des cas.^[8]

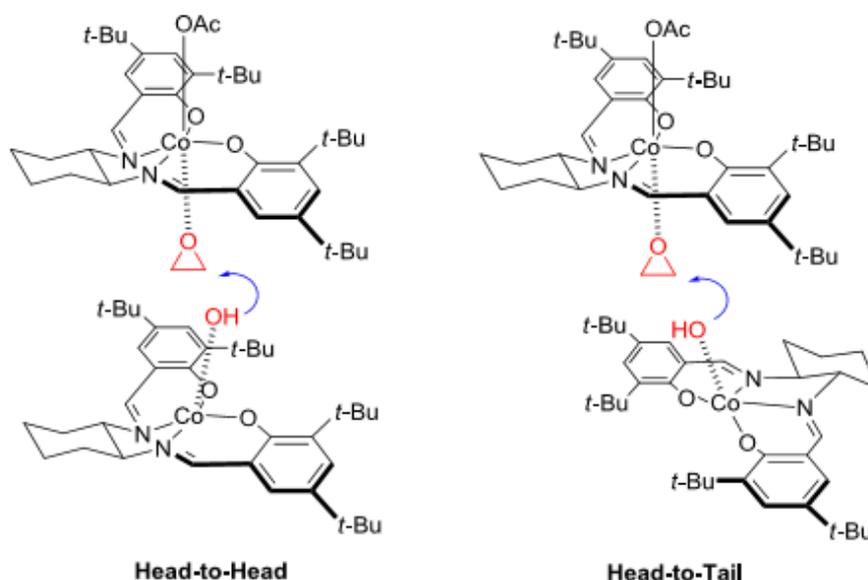


Fig. 5 : Deux géométries limitantes en HKR des époxydes.

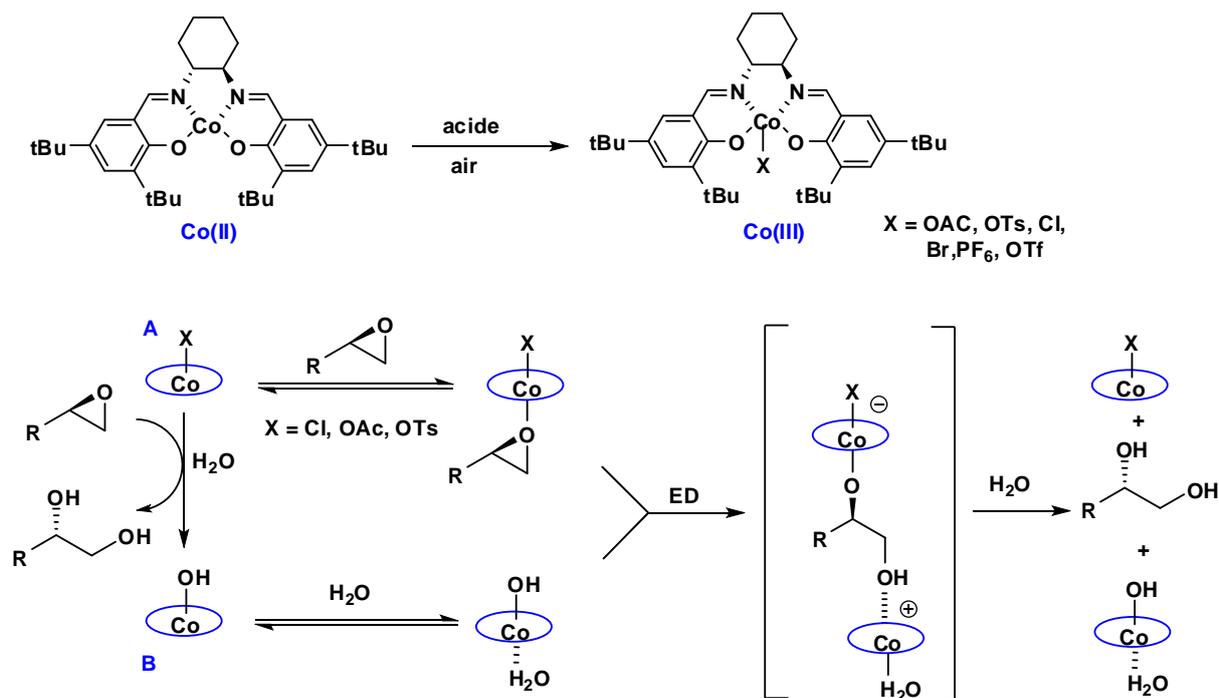


Fig. 6 : Mécanisme de la réaction HKR proposé par Jacobsen et Blackmond.

2. Optimisation du système catalytique HKR

Malgré les avantages cités précédemment, il existe également des inconvénients associés à cette réaction en catalyse homogène. Ces derniers sont liés à la possible perte d'activité observée à forte conversion de HKR d'une part et, d'autre part à la perte de catalyseur en fin de réaction qui est responsable des coûts importants dans des applications industrielles. De plus, les principes de la chimie verte^[9] exigent une minimisation des déchets contenant des métaux de transition souvent considérés comme toxiques. Dans ce contexte, il y a eu de nombreuses tentatives pour surmonter ces limitations au cours de la dernière décennie. L'approche générale pour répondre à cette problématique consiste en l'amélioration de l'efficacité catalytique de l'HKR en reliant plusieurs unités catalytiques et/ou en préparant des analogues recyclables. Plusieurs catalyseurs issus de ligands salen oligomères,^[10,11] dendritiques^[12] et polymères^[13-19] ont montré une réactivité et une sélectivité améliorées dans la réaction d'HKR en augmentant la concentration locale du site catalytique. Beaucoup d'entre eux se sont révélés plus performants que le catalyseur monomère dans l'HKR permettant l'utilisation d'une charge en catalyseur plus faible.

A. Catalyseurs oligomères binucléaires

Kleij et ses collaborateurs ont utilisé la métathèse d'oléfines comme outil de couplage pour la construction de complexes dinucléaires cobalt-salen.^[20] Ils ont testé le catalyseur dimère résultant pour l'HKR des époxydes, mais aucune amélioration importante n'a été obtenue. Le même groupe a également rapporté la préparation d'un catalyseur hybride de bis-salen-Co calix [4] arène utilisé pour cette même réaction (**Figure 7**).^[21]

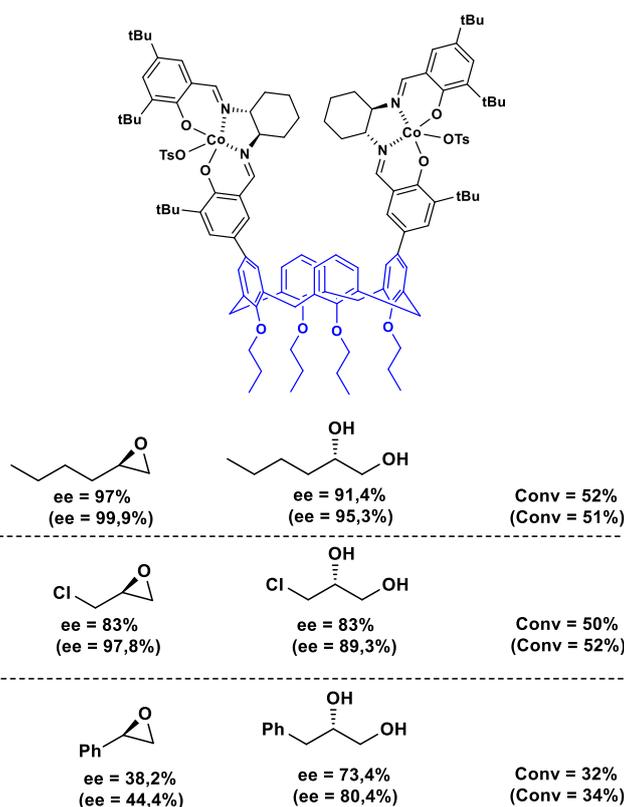


Fig. 7 : Résultats de l'HKR en présence du catalyseurs binucléaires basé sur du calix[4]arène (les résultats obtenus avec le complexe de Jacobsen sont présentés entre parenthèse).

Cependant, ce catalyseur dimère n'a pas non plus montré d'amélioration significative par rapport à l'utilisation du complexe monomère de Jacobsen. Les deux résultats suggèrent que le contrôle précis de l'orientation des unités catalytiques est difficile mais crucial pour réaliser une activation coopérative efficace.

Bajaj et ses collaborateurs ont aussi développé un catalyseur dimère cyclique binucléaire recyclable, par des réactions de polycondensation entre un disalicylaldéhyde séparé par des liens trigols flexibles et la 1,2-cyclohexanediamine.^[22] Ce catalyseur a montré une efficacité importante dans la réaction d'HKR pour une large variété d'époxydes terminaux avec une charge catalytique variant entre 0,008 à 0,075 mol% (**Figure 8**). Cette amélioration peut être expliquée par l'arrangement spatial plus efficace des centres catalytiques, dû à la flexibilité du dimère, par rapport à l'exemple précédent.

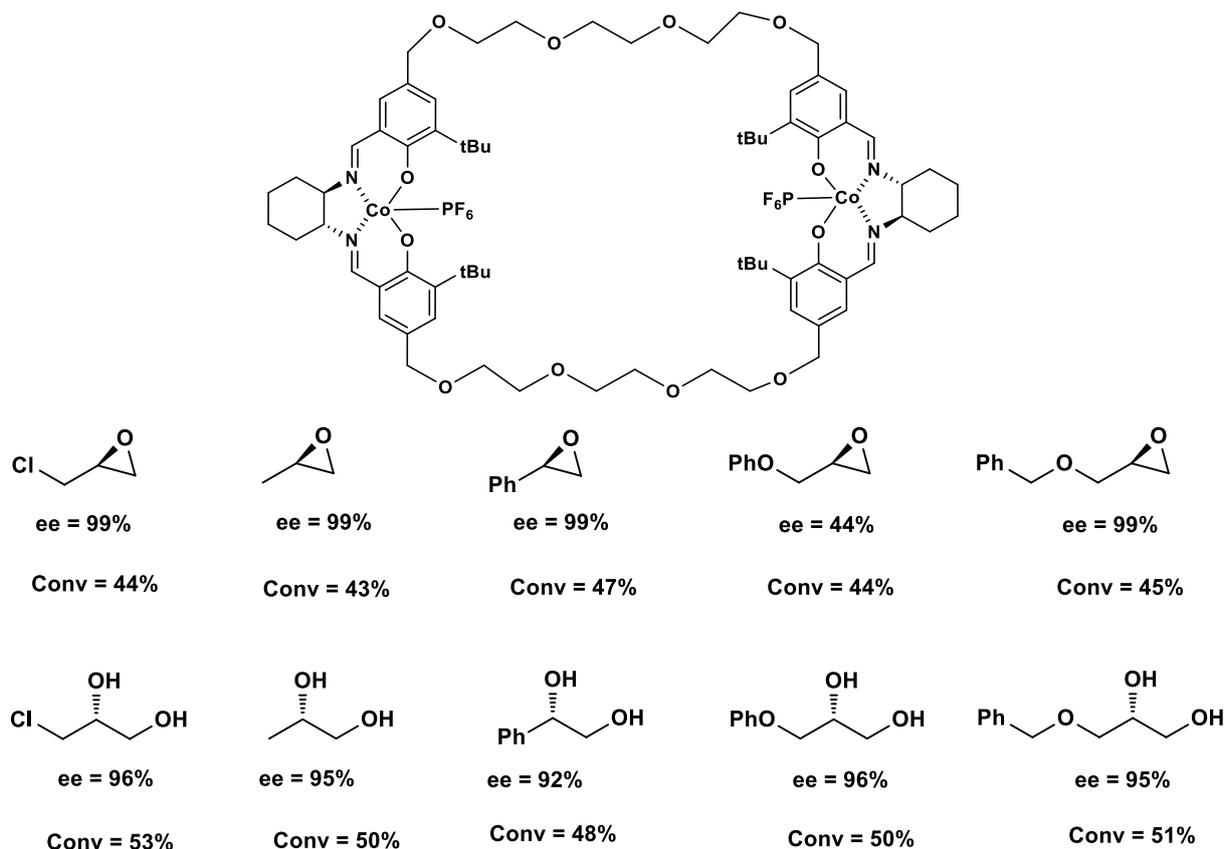


Fig. 8 : Résultats de l'HKR en présence du dimère cyclique salen.

B. Catalyseurs oligomères multinucléaires

Des oligomères cycliques ont également été synthétisés pour tenter d'améliorer l'activité coopérative entre les différentes unités catalytiques. Jacobsen et ses collaborateurs ont rapporté la préparation et l'utilisation de complexes d'oligomères salen cycliques très efficaces pour l'HKR des époxydes (**Figure 9**).^[10,11,23] Ces catalyseurs ont été préparés sous la forme d'un mélange de différentes tailles de cycle. Ces complexes ont pu être utilisés avec une charge catalytique plus faible (jusqu'à 50 fois) et des temps de réaction plus courts, comparés au catalyseur monomère. Cette efficacité catalytique remarquable a pu être attribuée à la formation aisée de la conformation « tête à queue » favorable pour la coopération bimétallique, dans ces structures macrocycliques flexibles. L'analyse cinétique de l'HKR a révélé une dépendance du premier ordre en catalyseur, en accord avec cette activation intramoléculaire.

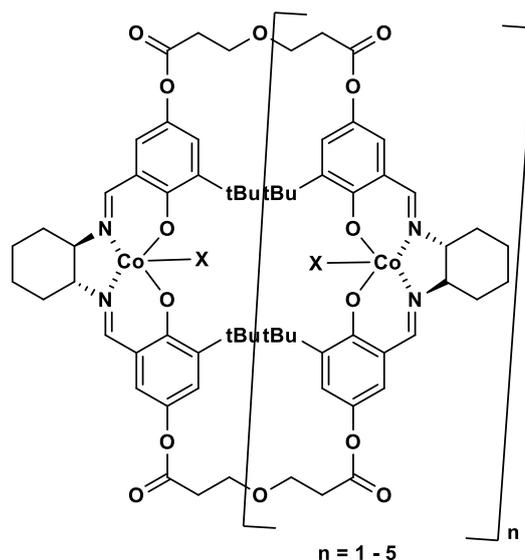
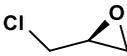
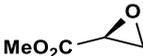


Fig. 9 : Catalyseur oligosalen cyclique de cobalt.

Tableau 1 : Résultats de l'HKR en présence du catalyseur oligosalen cyclique de cobalt.

Substrat	Rdt (%)	ee (%)
	44	>99
	40	>99
	44	>99

Weck et ses collaborateurs ont rapporté la synthèse de complexes oligomères macrocycliques salen-Co(III) dérivés de monomères de cycloheptène-salen en utilisant une stratégie de métathèse d'oléfines (**Figure 10**).^[24] Ces complexes oligomères salen-Co(III) qui ont été préparés en mélange d'oligomères cycliques de différentes tailles, ont également révélé une efficacité remarquable dans l'HKR des époxydes terminaux (ee >99 %). Plus tard, d'autres études ont prouvé que la taille des liens cycliques est cruciale pour obtenir un rendement élevé en HKR des époxydes terminaux.^[25] Ils ont découvert que le complexe dimère salen-Co était le catalyseur le moins réactif, alors que les macrocycles de plus grande taille (conduisant à un mélange tétramère-hexamère) ont une réactivité supérieure dans l'HKR des époxydes.

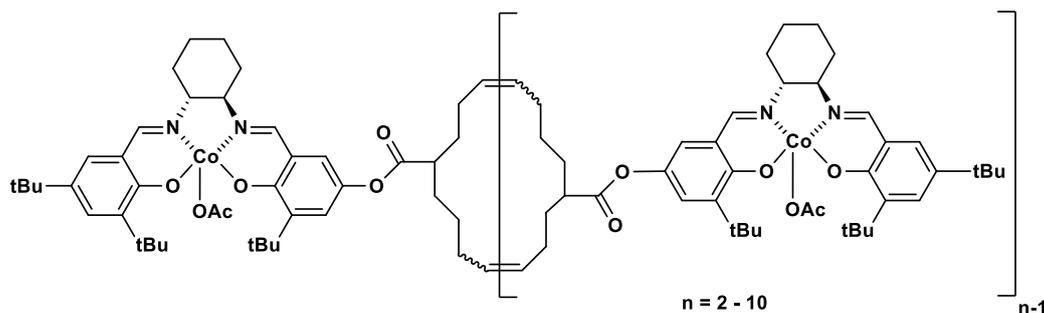


Fig. 10 : Catalyseur oligosalen cyclique de cobalt obtenu par métathèse.

Dans d'autres études, Schulz et ses collaborateurs^[26] ont conçu des entités cycliques de type calixsalen, de plusieurs tailles allant du dimère, trimère, tétramère jusqu'au pentamère (**Figure 11**). Pour cela, des complexes calixsalens de cobalt ont été préparés pour servir en tant que catalyseurs organométalliques insolubles. Ces catalyseurs hétérogènes ont été récupérés et réutilisés pendant plusieurs cycles sans perte de l'activité catalytique, dans la réaction de dédoublement cinétique dynamique hydrolytique de l'épibromohydrine. En outre, le complexe calixsalen tétramère de cobalt (III) s'est révélé le plus efficace durant 6 cycles avec des valeurs de l'énantiosélectivité variant de 89 à 95%. Cela a été expliqué par une conformation probablement idéale pour assurer une coopération bimétallique.

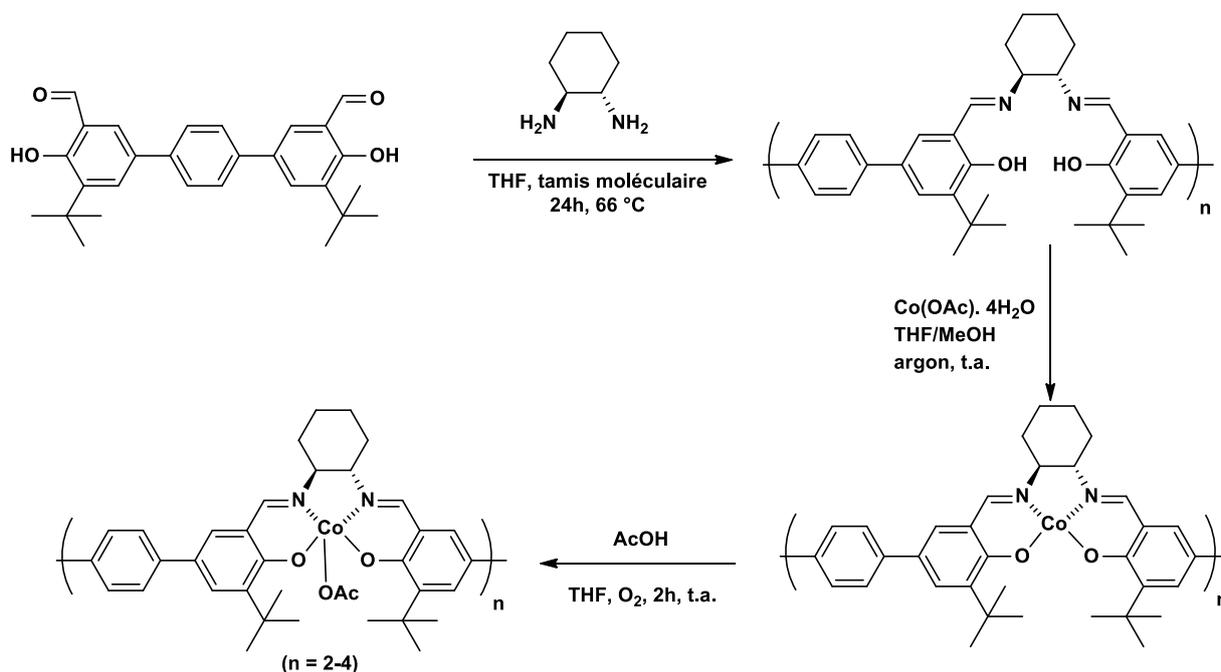


Fig. 11 : Complexes salen de type calixsalen obtenus par polycondensation.

La même équipe a démontré la présence d'un effet *match* lors de l'utilisation d'un mélange équimolaire de calixsalens hétérogènes de cobalt et de manganèse de même configuration dans

la réaction d'hydrolyse de l'oxyde de cyclohexène ainsi que de l'épibromohydrine (**Figure 12**).^[27] En effet, les complexes de manganèse sont incapables de catalyser cette réaction seuls mais leur présence en tant qu'additifs aux complexes de cobalt est d'un grand intérêt pour inhiber la voie monométallique moins sélective due à l'activation de l'époxyde par les complexes de cobalt. Ainsi, les complexes de manganèse remplaceraient les complexes de cobalt comme activateurs d'époxyde, et catalyseraient la réaction en présence des complexes Co-OH pour générer le diol avec une meilleure sélectivité. Ces catalyseurs recyclables ont prouvé leur efficacité en catalyse coopérative dans la réaction d'hydrolyse de l'oxyde de cyclohexène durant 6 cycles avec des ee compris entre 46 -78% et dans 8 cycles avec des ee compris entre 82-92% pour la réaction HKR de l'épibromohydrine.

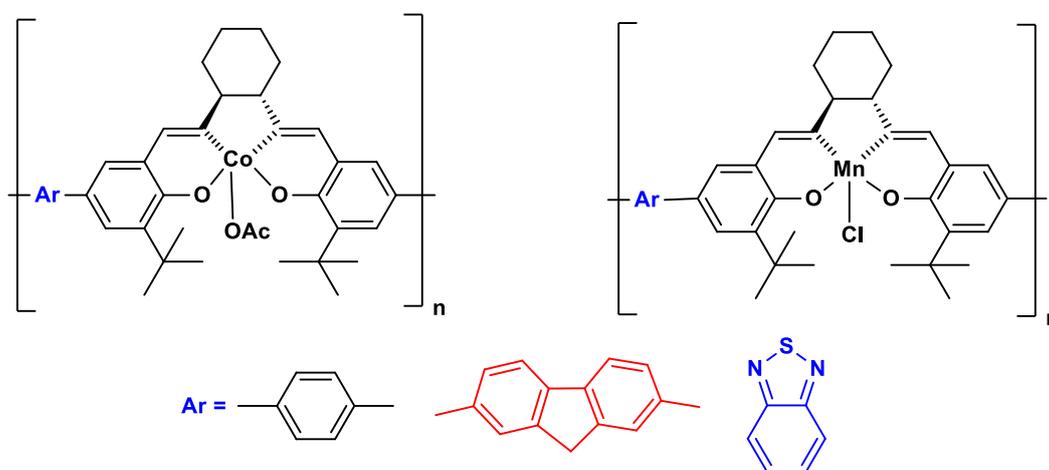


Fig.12 : Calixsalen hétérobimétalliques de cobalt et de manganèse.

C. Catalyseurs salen supportés

L'immobilisation de molécules de salen sur des squelettes polymères et des supports inorganiques est également une stratégie bien connue pour renforcer l'activation bimétallique ainsi que pour recycler ces catalyseurs. En 1999, Jacobsen et Annis ont préparé des complexes du salen-Co(III) supporté sur du polystyrène (**Figure 13a**) et de la silice (**Figure 13b**) pour atteindre cet objectif.^[14] Ce système supporté s'est avéré bénéfique particulièrement pour l'étape de purification et le recyclage répété sans perte de réactivité ni d'énantiosélectivité.

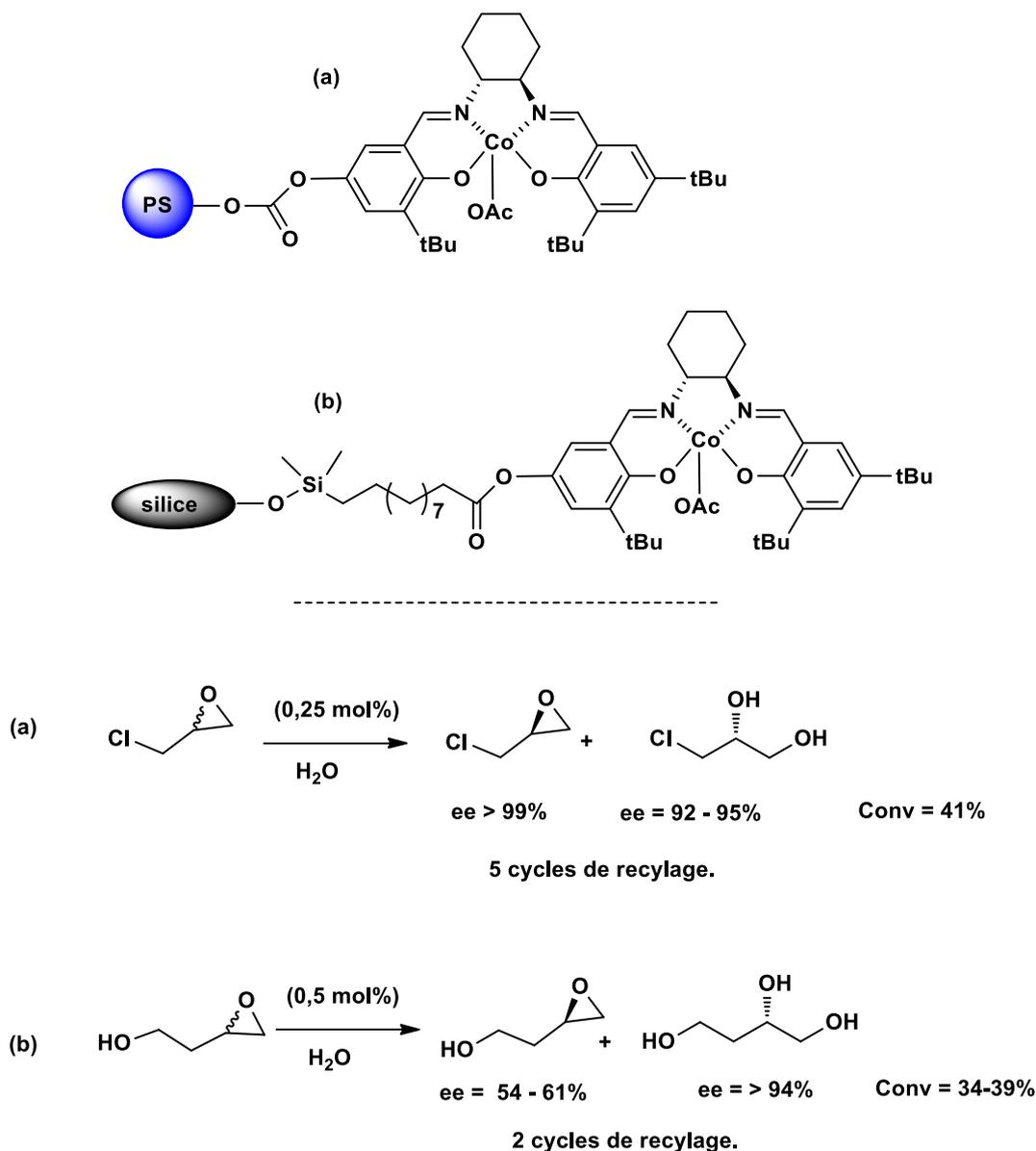


Fig. 13 : Résultats de la réaction HKR en présence de catalyseurs supportés sur le PS (a) et sur la silice (b).

Weberskirch et ses collaborateurs ont développé des nanoréacteurs auto-assemblés pour l'HKR des époxydes terminaux, et ils ont utilisé des copolymères à blocs amphiphiles comme support.^[17] L'agrégation micellaire de ce squelette polymère génère un noyau hydrophobe qui fournit une concentration locale élevée de catalyseurs dans des conditions homogènes. Ce catalyseur dédouble efficacement divers époxydes terminaux avec une très faible charge de catalyseur (0,02 – 0,06 mol%). De plus, ce catalyseur peut être facilement séparé et recyclé sans perte d'énantiosélectivité (**Figure 14**).

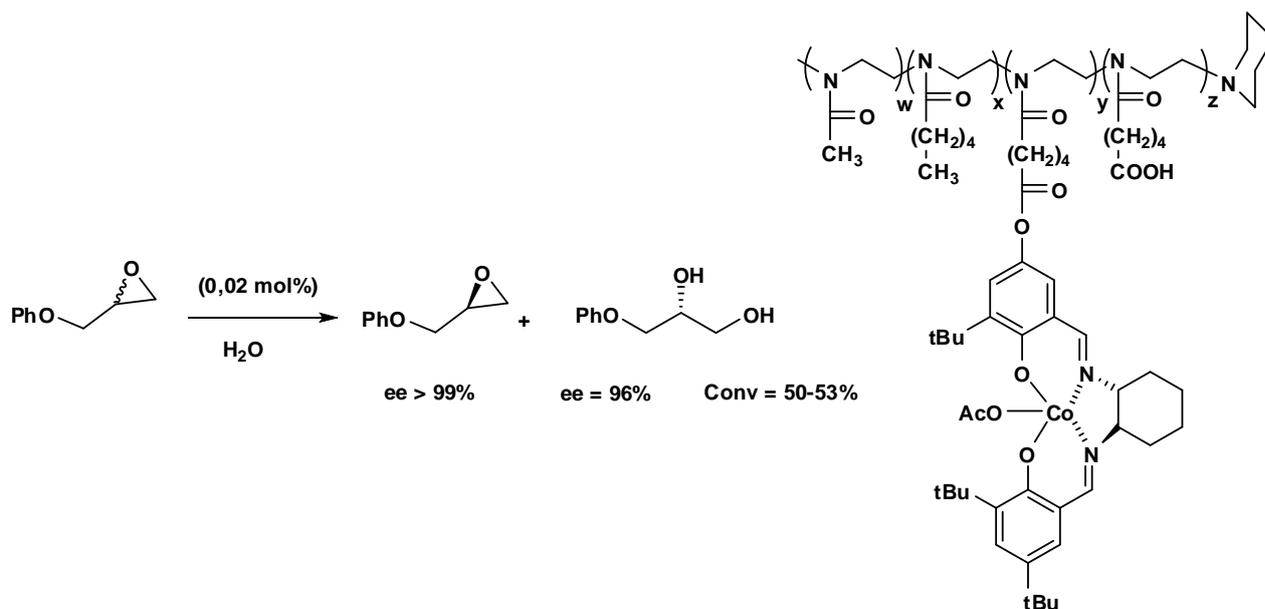


Fig.14 : HKR en présence d'un catalyseur copolymère amphiphile à bloc.

Schulz et ses collaborateurs^[28] ont également obtenu des polymères insolubles (**Figure 15**) par une électropolymérisation de complexes de cobalt-salen chiraux modifiés par le thiophène ou le pyrrole. Ces catalyseurs ont été testés pour promouvoir le dédoublement cinétique hydrolytique dynamique de l'épibromohydrine. Ces derniers ont permis la synthèse du diol attendu avec un rendement élevé et jusqu'à des ee de 85% (**Figure 15a**). En tant que poudre insoluble, il a été soit efficacement recyclé dans un réacteur discontinu par simple filtration soit dispersé dans un support de silice et réutilisé dans un réacteur de flux continu jusqu'à cinq cycles. Une stratégie de copolymérisation a généralement permis d'obtenir un complexe polymérisé (**Figure 15b**) encore plus fiable qui a été utilisé de façon répétée sans montrer de perte d'activité ou d'énantiosélectivité pour cinq réutilisations dans cette transformation.

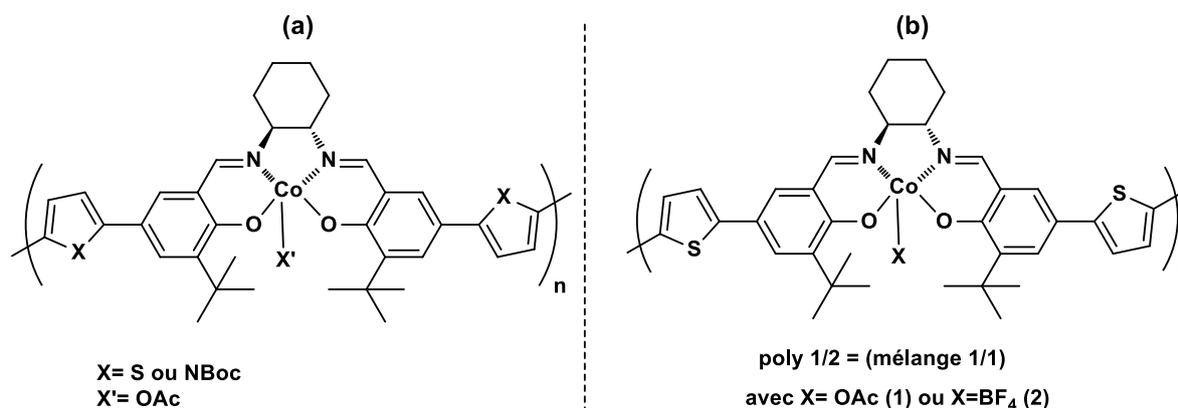


Fig. 15 : Complexes salen polymère et copolymère obtenus par électropolymérisation.

En général, il est plus difficile de contrôler précisément l'activation coopérative sur support

solide que sur support soluble. Pour surmonter cette limitation, Weck et ses collaborateurs ont développé des complexes de salen-Co liés de façon covalente au polymère portant un lien oligo-(éthylène glycol) (**Figure 16a**) ou un squelette de type dendron (**Figure 16b**).^[29,30]

Ces approches se sont révélées fournir une activation coopérative efficace par ce catalyseur et ce même après plusieurs recyclages. En conséquence, ces catalyseurs liés à ces polymères ont montré également un rendement élevé dans l'HKR des époxydes terminaux à de faibles charges catalytiques (0,01-0,06 mol%).

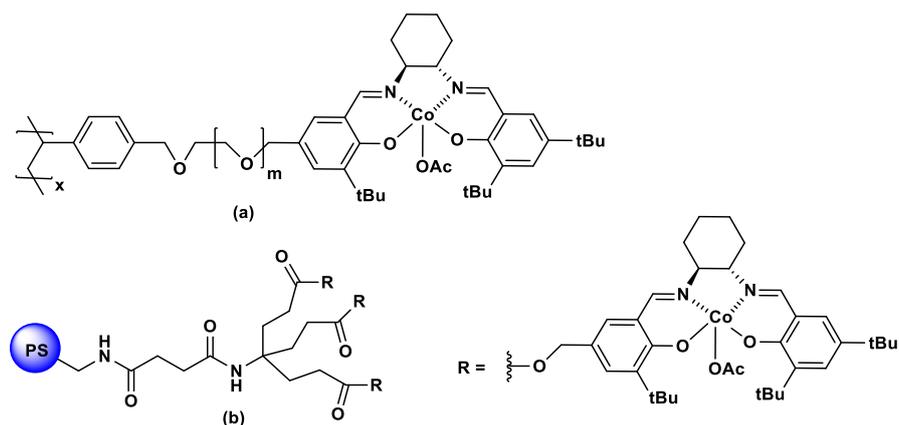


Fig. 16 : Complexes salen de cobalt de Weck supporté sur le polymère.

De la même manière, Jones et ses collaborateurs ont décrit un complexe multinucléaire salen-Co(III) supporté sur le polystyrène, où deux unités salen sont reliées par un pont styryl (**Figure 17**).^[31] Comme le complexe de Weck supporté sur le polystyrène, ce catalyseur polymère soluble a montré une réactivité supérieure à celle du catalyseur monomère. Par exemple, le 1,2-époxyhexane racémique peut être complètement dédoublé en 2 h avec seulement 0,02 % en moles de charge catalytique.

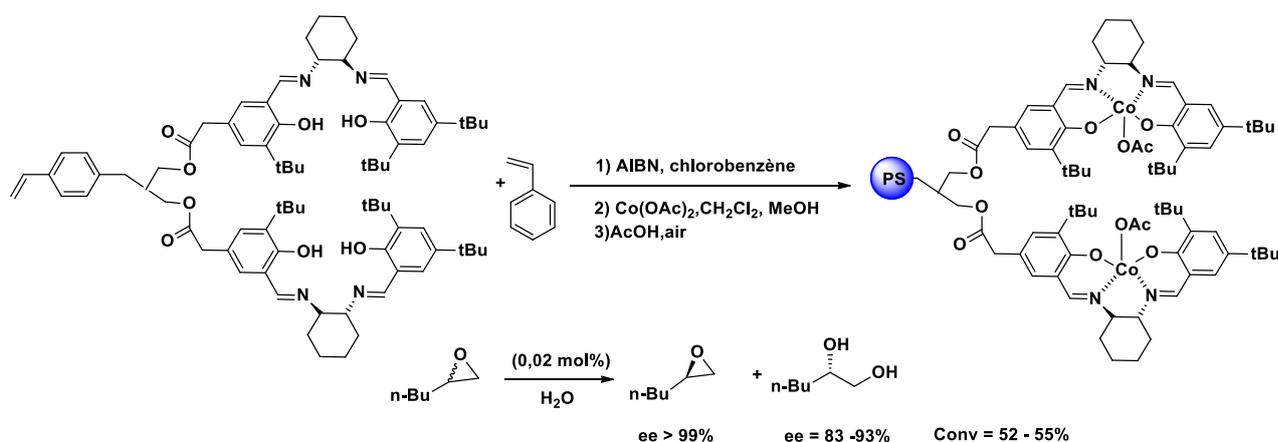


Fig. 17 : Complexe salen de cobalt de Jones supportés sur le PS.

Jones et ses collaborateurs ont aussi immobilisé un complexe de cobalt sur de la silice et sur des nanoparticules d'oxyde de fer, par la synthèse d'un ligand dissymétrique (**Figure 18**).^[32,33]

Chapitre I : Etude bibliographique

Le catalyseur hétérogène a été obtenu par copolymérisation contrôlée de type ATRP d'un monomère salen en présence de styrène qui joue le rôle d'un espaceur entre les unités catalytiques et le support modifié (les résultats de polymérisation seront détaillés dans le chapitre II). Ce catalyseur supporté sur silice a été utilisé dans l'HKR de l'épichlorohydrine. Il a fourni l'époxyde attendu avec une conversion de 55% en 45 min et un excès énantiomérique dépassant 99% tandis que dans les conditions catalytiques homogènes, le catalyseur de Jacobsen a conduit aux mêmes résultats mais avec un temps de réaction plus long (120 min). Ce catalyseur a été récupéré par centrifugation dans le THF. Tout au long de la procédure de recyclage (cinq cycles consécutifs), aucune diminution de la sélectivité n'a été observée, mais l'activité n'est pas restée stable même si les intervalles de réaction ont été augmentés à chaque recyclage (de 45 min à 420 min). Les auteurs ont prouvé que la désactivation du complexe était due à la décomposition du ligand.

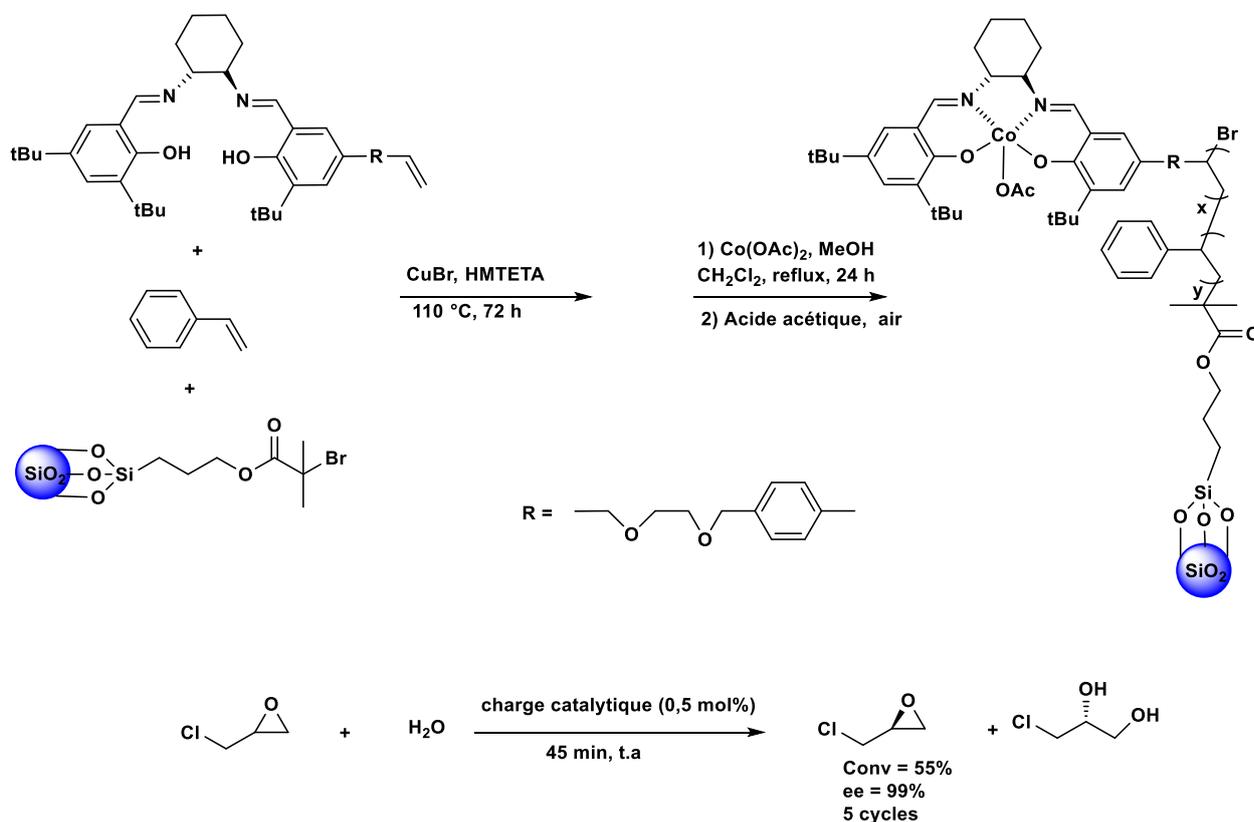


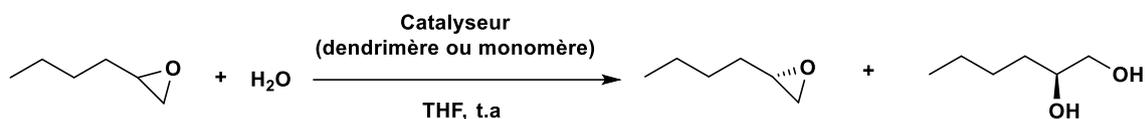
Fig. 18 : Complexes salen de cobalt supportés sur la silice pour la réaction d'HKR.

Jacobsen et ses collaborateurs ont développé des complexes salen multinucléaires dendritiques pour réaliser la réaction d'HKR et ces complexes ont montré une amélioration spectaculaire de l'efficacité catalytique 24 fois plus rapide par rapport au catalyseur monomère salen (**Figure 19**).^[12] Ils ont utilisé des dendrimères polyamidoamine (PAMAM) terminés par des fonctions NH₂ pour attacher plusieurs unités salen-Co(III) par des liaisons covalentes. Le catalyseur

Chapitre I : Etude bibliographique

dendritique a démontré une réactivité beaucoup plus élevée avec une charge catalytique plus faible dans l'HKR des époxydes résultant de la réactivité coopérative entre les unités catalytiques.

Tableau 2: Résultats de l'HKR en présence des complexes de salen cobalt dendrimères.



Catalyseur	Constante de vitesse ($M s^{-1}$)	Vitesse relative par unité de salen	Conversion (%)	ee diol (%)
Monomère	$5,6 \times 10^{-3}$	1	29,1	98,2
Dendrimère	$5,4 \times 10^{-1}$	24	42,8	99,2

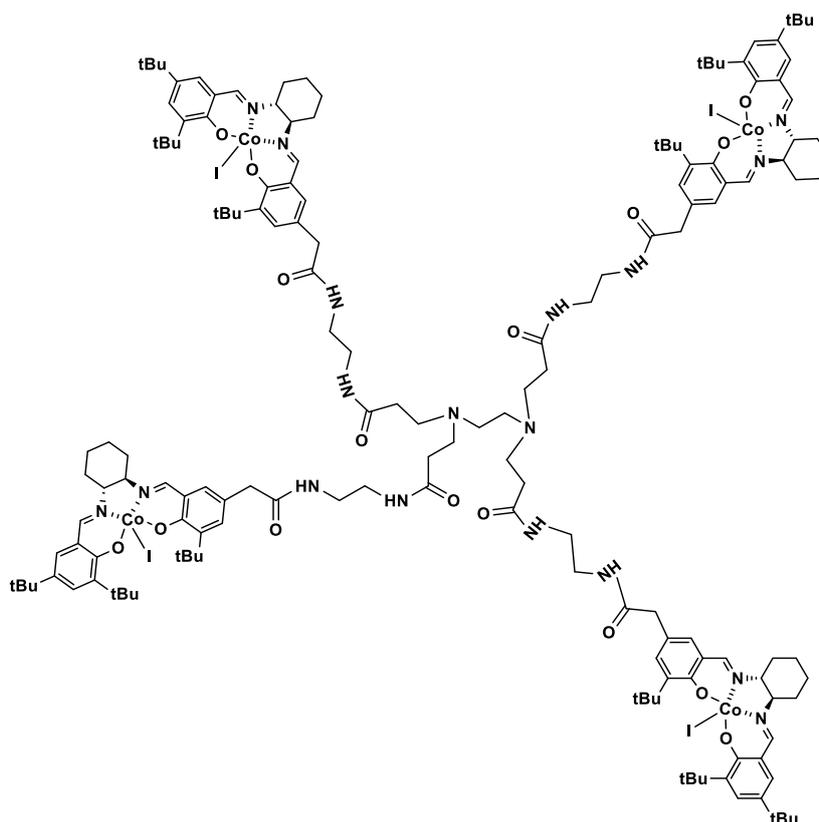


Fig. 19 : Complexe multinucléaire salen-Co(III) dendrimère.

En 2008, Jacobsen et Belser ont préparé des complexes (salen) Co (III) immobilisés sur des colloïdes d'or (**Figure 20**).^[34] Les monocouches de thiolates auto-assemblées (SAM - Self-Assembled Monolayer) ont montré une efficacité remarquable dans l'HKR du 1,2-

époxyhexane. Seulement 0,01 % molaire de catalyseur était nécessaire pour compléter le dédoublement en 4 h. Cette activité significative a pu être expliquée par la flexibilité du lien entre le complexe et la particule, qui favorise la coopération des centres métalliques. De plus, ce catalyseur a été récupéré par centrifugation et réutilisé dans sept nouveaux cycles après réactivation par l'acide acétique au sixième cycle.

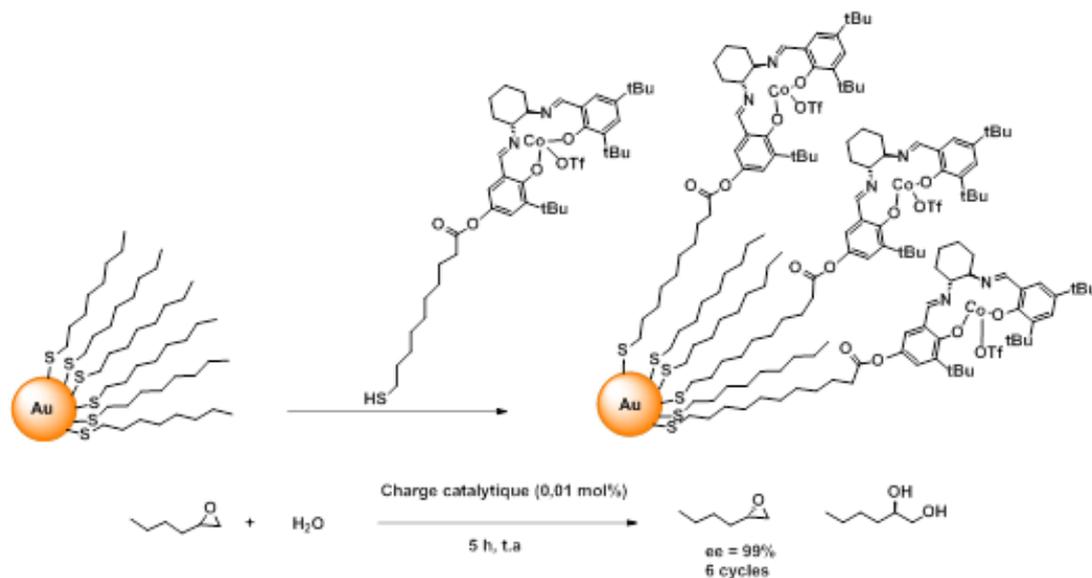


Fig. 20 : Complexe salen de cobalts supportés sur les nanoparticules d'or pour la réaction HKR.

Des nanocages de matériaux mésoporeux ont été utilisées pour cette réaction. Li et ses collègues ont développé des matériaux dans lesquels des complexes de salen-Co ont été logés dans une silice mésoporeuse proche d'une structure de type SBA-16 (**Figure 21**).^[35] En raison de la forte concentration locale d'unités catalytiques dans l'espace confiné, une augmentation de l'activité a été observée dans l'HKR de l'oxyde de propylène racémique avec une conversion de 49% et un ee de 96% par rapport à ceux obtenus par le monomère de Jacobsen (conv = 34%, ee = 52%). De plus, ce catalyseur solide peut être facilement recyclé par filtration sans perte significative d'efficacité catalytique. Un rendement de 43% et un ee de 58% ont été enregistrés même après l'engagement de ce catalyseur dans huit cycles consécutifs.

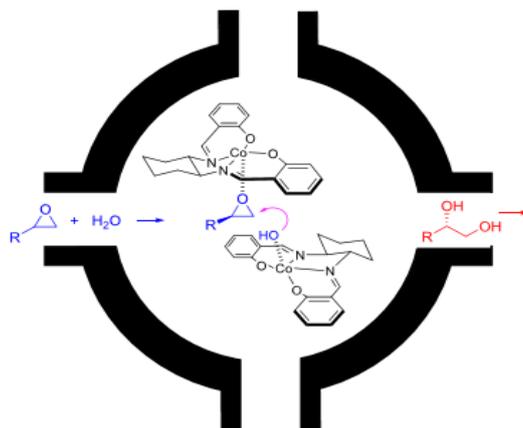


Fig. 21 : La réaction HKR en présence des catalyseurs salen-Cobalt confinés dans des nanocages.^[35]

Conclusion

De nombreuses stratégies ont été envisagées pour récupérer les complexes de type salen. Les principales techniques employées consistent soit à modifier ces complexes de manière à les récupérer par simple précipitation et filtration du milieu réactionnel, soit en les rendant insolubles par greffage sur des supports organiques ou inorganiques ou encore par polymérisation. Plusieurs méthodes de polymérisation ont été étudiées, basées sur la synthèse de catalyseurs modifiés par des fonctions polymérisables qui peuvent conduire à des polymères linéaires ou ramifiés, solubles ou insolubles. Le catalyseur correspondant peut être facilement récupéré par simple filtration ou centrifugation en fin de réaction catalytique. De plus, la géométrie du catalyseur doit être contrôlée pour avoir une distance optimale entre deux centres catalytiques pour tenter d'améliorer l'activité catalytique. Comme preuve de concept, la polymérisation radicalaire contrôlée a suscité un intérêt particulier pour le greffage de ce type de complexe dans le but d'obtenir des brosses de polymère avec des architectures macromoléculaires bien définies et un contrôle des masses molaires tout en améliorant l'activité et l'énantiosélectivité de ces catalyseurs.

II. Modification de surfaces avec des brosses de polymère

Le terme "brosses de polymère" désigne généralement un ensemble de chaînes de polymères avec une extrémité attachée à un substrat et une densité de greffage suffisamment élevée. Les polymères greffés à la surface d'un matériau connaissent actuellement un grand essor car, suivant leur nature chimique, ils ont la capacité de modifier les propriétés de surface. Ils peuvent par exemple réagir en réponse à des stimuli environnementaux (nature du solvant, température,

lumière) ouvrant ainsi la voie vers de nouvelles surfaces intelligentes (stimuli-responsive surfaces).^[36-39] Les propriétés de surface qui peuvent être ainsi modifiées sont par exemple, l'adhésion, la mouillabilité, la lubrification et la friction, si bien que leur utilisation est envisagée dans des domaines aussi divers que la microélectronique, les matériaux composites, les biomatériaux et la microfluidique,^[36,40] mais également les surfaces anti-salissures^[41,42] les surfaces autolubrifiantes,^[43,44] et les membranes sensibles au pH.^[45,46]

1. Conformations du polymère sur la surface

Selon la qualité du solvant, l'affinité des unités de la chaîne polymère greffée et la densité de greffage, la conformation des chaînes de polymères sur une surface peut être différente. La **figure 22** montre schématiquement les régimes conformationnels possibles pour les polymères aux interfaces. Si la distance entre les chaînes est plus grande que leur taille, on peut observer la conformation d'une seule chaîne puisqu'il n'y a pas d'interactions *interchaînes* (entre chaînes voisines). S'il y a une forte interaction entre la surface et les unités monomères de la chaîne, la chaîne reposera à plat sur la surface, une conformation appelée «crêpe» ou «pancake» (figure a). Si les unités de chaînes n'ont pas d'affinité avec la surface, la chaîne de polymère adoptera une conformation en champignon (Figure b), où une seule extrémité de la chaîne est attachée à la surface et le reste forme approximativement une pelote statistique. Lorsque la surface devient plus dense, les chaînes commencent à interagir mutuellement, entraînant finalement un étirement des chaînes individuelles loin de la surface conduisant à une forme dite "brosse" (Figure c).

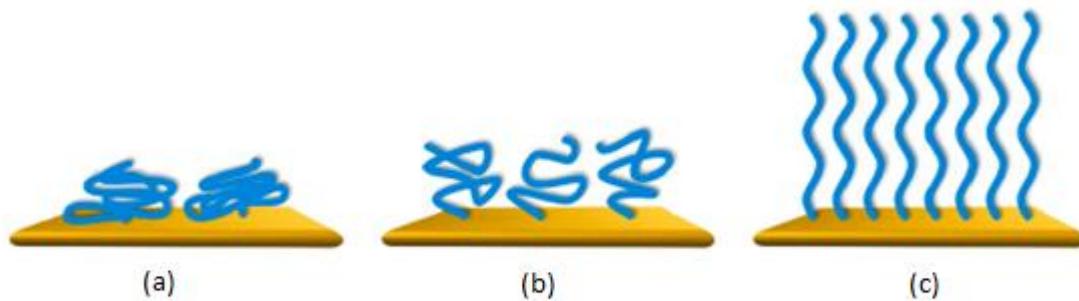


Fig. 22 : Illustration schématique de trois types différents de conformations de polymères fixés en surface: (a) des crêpes, (b) des champignons et (c) des brosses.^[47]

Chaque type de conformation possède des propriétés de surface qui lui sont spécifiques. Par exemple, la conformation brosse présente la propriété unique d'autophobicité qui empêchent les éventuelles chaînes de même polymère de se déposer sur la surface.^[48-50] La relation entre conformation et propriétés se reflète également dans les performances physiques d'un

revêtement. Une étude comparative a démontré que des polyélectrolytes en conformation brosse offraient de meilleures propriétés de lubrification que des brosses neutres plus flexibles ou des polymères physisorbés en conformation train-boucle queue (*i.e.* conformation constituée de plusieurs points de contact avec le substrat).^[44] Dans le domaine des surfaces bioactives, plusieurs études ont montré que la conformation brosse défavorise l'adhésion des cellules ou des protéines comparativement aux conformations champignon ou crêpe.^[51,52] L'utilisation de brosses de poly(éthylène glycol) (PEG) pour la préparation de surfaces antiadhésif en est un bon exemple.^[53,54]

2. Technique de greffage de polymères sur la surface

Les polymères greffés sur la surface peuvent être principalement obtenus soit par physisorption, ce qui implique des interactions faibles entre le polymère et la surface, soit par chimisorption, ce qui implique la formation de liaisons covalentes entre le polymère et la surface.

A. La physisorption

Des chaînes polymères peuvent être adsorbées spontanément sur une surface à partir d'une solution si les interactions polymère-substrat sont plus favorables que les interactions solvant-substrat. L'adsorption et l'organisation des chaînes à la surface du substrat sont régies par un équilibre thermodynamique qui tient compte d'une réduction d'entropie, due à l'immobilisation de la chaîne sur le substrat, et d'un gain énergétique grâce aux interactions polymère-substrat. Les macromolécules s'adsorbent et interagissent avec le substrat solide par des forces physiques (forces de Van der Waals, forces hydrophobes, forces électrostatiques, liaisons hydrogène).^[55,56] Le greffage par physisorption peut être problématique, c'est en effet un phénomène réversible car l'adhérence du film sur le substrat repose sur des interactions faibles.^[55] La déformation du film peut être causée par la désorption ou le déplacement des chaînes par le phénomène de démouillage ou par le phénomène de délamination.^[57]

Pour éviter la déstabilisation du film déposé et pour augmenter sa longévité, il est possible de former un lien covalent entre le polymère et le substrat. Cette modification de surface par greffage chimique est aussi appelée chimisorption.

B. La chimisorption

A l'inverse du greffage par physisorption, la chimisorption est un processus par lequel une chaîne polymère est greffée de façon covalente sur un substrat. Le film polymère ainsi greffé est robuste et plus résistant aux conditions chimiques et physiques environnementales. Cette stratégie permet de modifier les propriétés de surface d'un substrat de façon stable. Le greffage

chimique peut se faire soit par la méthode « grafting to », soit par la méthode « grafting from »

a. Stratégie « grafting to »

Comme le montre la **figure 23**, les polymères à fonctionnalités terminales peuvent réagir avec des groupements fonctionnels appropriés sur le substrat dans des conditions adéquates pour former une brosse polymère attachée.^[58] Des polymères fonctionnalisés en extrémité avec des distributions de masse molaire étroites peuvent être synthétisés par des polymérisations vivantes anioniques, cationiques, radicalaires, mais également par transfert de groupe ou de métathèse par ouverture de cycle. Le substrat peut être modifié pour contenir des groupes fonctionnels adaptés, des agents de couplage ou des SAM, etc.^[58] Cependant, quelques problèmes importants peuvent découler de l'utilisation de cette stratégie. Premièrement, il existe des limites strictes dans les groupes fonctionnels qui peuvent être présents dans le groupe d'ancrage et/ou dans la chaîne de polymère. Des groupes réactifs dans le polymère peuvent en effet conduire à des réactions concurrentes avec le substrat, qui peuvent générer de multiples points d'ancrage pour les chaînes polymères.^[57] Aussi, la quantité de polymère qui peut être immobilisée est limitée, à la fois en termes d'épaisseur de film et de densité de greffage. Au fur et à mesure du greffage des chaînes polymères sur la surface, la concentration en polymère au niveau du substrat devient rapidement plus élevée que la concentration en solution. Les chaînes supplémentaires doivent diffuser à travers ce gradient de concentration pour atteindre la surface. Par conséquent, la fixation d'un autre polymère devient stériquement gênée et donc très lente.^[57]

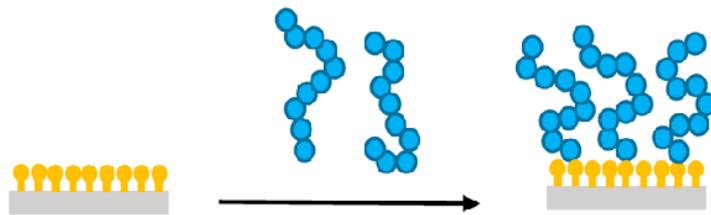


Fig.23 : Représentation schématique de la méthode « grafting to ».^[47]

b. Stratégie « grafting from »

Cette stratégie repose sur la synthèse du polymère directement depuis une surface.^[58-63] Cette méthode implique, tout d'abord, le greffage chimique d'amorceurs sur un substrat suivi de la réaction de polymérisation *in situ*, amorcée depuis la surface (**Figure 24**).

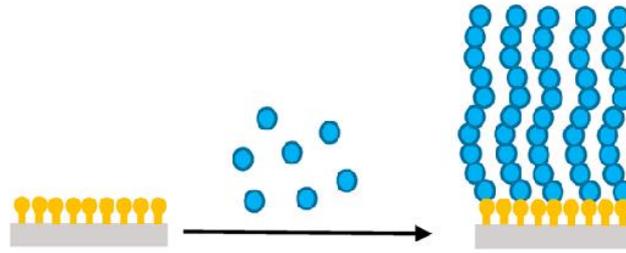


Fig. 24 : Représentation schématique de la méthode « grafting from ».^[47]

L'amorceur est généralement immobilisé sur le substrat par formation d'une monocouche. Dans ce cas, la molécule d'amorceur est fonctionnalisée à ses deux extrémités avec, d'un côté, un groupe terminal pouvant réagir avec le substrat et de l'autre, une fonction pouvant amorcer la polymérisation. La présence du groupe d'ancrage permet d'immobiliser l'amorceur sur des substrats de formes variées et ainsi d'obtenir des architectures diverses (**Figure 25**).^[39,64,65] Lorsque les sites d'amorçage sont introduits sur des composés polymères, on parle alors de macroamorceurs.^[45,66-68]

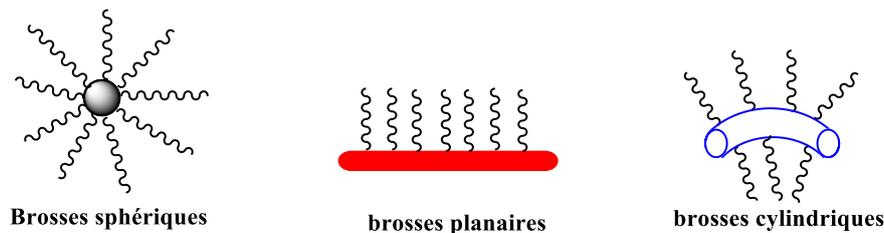


Fig. 25 : Exemples d'architectures de polymères greffés.

La méthode « grafting from » initialement appliquée à la polymérisation radicalaire conventionnelle,^[69-71] a rapidement été adaptée aux polymérisations vivantes et contrôlées (NMP,^[61] ATRP,^[62] RAFT,^[60] anionique et cationique^[72]). Le principal intérêt de la méthode «grafting from», associée aux polymérisations vivantes/contrôlées, est que les propriétés intrinsèques du polymère greffé (masse molaire, dispersité, composition chimique) peuvent être contrôlées, ce qui permet d'obtenir un film dont les propriétés de surface sont ajustables. De par la croissance des chaînes depuis la surface, une grande variabilité de l'épaisseur du film est possible et des épaisseurs contrôlées d'une centaine de nanomètres sont ainsi accessibles.^[73-75] Cependant, le fait de générer le polymère depuis une surface complique la détermination de la masse molaire. Différentes approches détaillées ultérieurement ont été développées pour caractériser la masse molaire du polymère greffé.

3. La polymérisation vivante

Une polymérisation est dite vivante lorsqu'elle se déroule en l'absence de réactions de transfert

Chapitre I : Etude bibliographique

et de terminaison de chaîne irréversibles.^[76-79] S'il y a amorçage complet et rapide et échange rapide entre espèces réactives, toutes les chaînes de polymère propagent essentiellement au même rythme, ce qui entraîne une augmentation linéaire de la masse molaire en fonction de la conversion et la production de polymères de faible dispersité (\bar{D}). Le degré de polymérisation peut être contrôlé en faisant varier la concentration du monomère par rapport à celle de l'amorceur. En l'absence de terminaison, les extrémités de chaînes sont toujours actives en fin de polymérisation. L'addition de monomère entraîne une polymérisation continue et une augmentation de la masse molaire (et la formation de copolymères à blocs si un comonomère différent est utilisé).^[77] Les polymérisations vivantes offrent une voie de synthèse de polymères à structures bien définies, comprenant des polymères à fonctionnalité terminale, des copolymères à blocs et des polymères en étoile et en peigne.

La première polymérisation vivante rapportée est la polymérisation anionique vivante, qui a été développée par Szwarc dans les années 50.^[78,79] Cette approche peut être utilisée pour produire des polymères bien définis et des copolymères séquencés ayant de très faibles dispersité ($\bar{D} < 1,1$). Dans cette réaction, les espèces en propagation sont des anions stabilisés. Dans des conditions strictement aprotiques, il n'y a pas d'étape de terminaison formelle, de sorte que les extrémités de la chaîne active persistent, même après la conversion complète du monomère. Cependant, la polymérisation anionique vivante ne peut être réalisée qu'avec une gamme limitée de monomères. Celui-ci doit contenir des substituants capables de stabiliser la charge négative (par délocalisation), et ne pas porter de groupes acides, protiques ou fortement électrophiles pouvant réagir avec des bases ou des nucléophiles. La polymérisation anionique vivante est également extrêmement sensible aux impuretés, nécessitant l'utilisation de verrerie spécialisée, de purifications rigoureuses et de séchage des réactifs.^[80] Ceci limite son utilisation pour la synthèse de brosses de polymère.

La polymérisation radicalaire dite « classique » est la principale méthode industrielle utilisée pour produire des polymères commerciaux en raison de sa relative facilité de mise en œuvre et de sa tolérance des groupes fonctionnels et des impuretés,^[76,77] mais elle ne permet pas de contrôler la structure macromoléculaire^[77] ou la masse molaire.^[81] La polymérisation radicalaire contrôlée le permet. Mais elle est difficile à réaliser car les radicaux peuvent subir des réactions de couplage et de dismutation très rapides.^[77] Depuis le milieu des années 1990, seules quelques polymérisations radicalaires contrôlées répondant à ces exigences ont pu être développées.

4. Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC)

Le principe d'une polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) repose sur l'établissement d'un équilibre dynamique d'activation/désactivation entre des espèces dormantes et des espèces actives propageantes permettant l'addition du monomère pour former les chaînes macromoléculaires. Un amorçage rapide par rapport à la propagation permet à toutes les chaînes de croître de façon quasi-simultanée. L'équilibre, fortement déplacé vers la formation des espèces dormantes, permet de diminuer l'impact des réactions de terminaison irréversibles afin d'obtenir des chaînes polymères bien contrôlées (**Figure 26**).

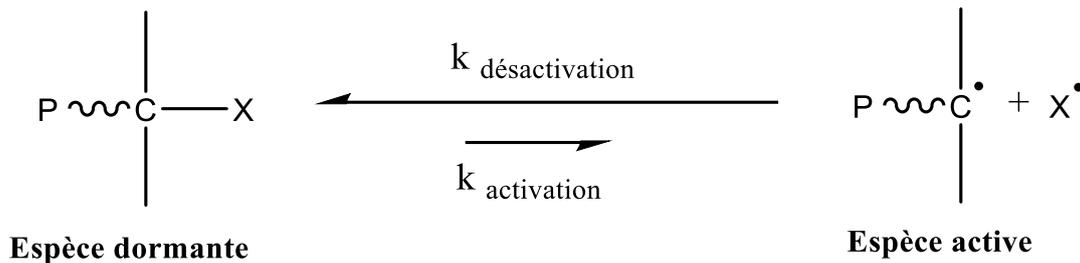


Fig. 26 : Schéma du principe de la polymérisation radicalaire contrôlée (**X** = agent désactivant)

Les critères d'une polymérisation vivante contrôlée sont:

- Une cinétique d'ordre 1 par rapport au monomère, soit une croissance linéaire de $\ln([M]/[M_0])$ en fonction du temps.
- Une augmentation linéaire de la masse molaire moyenne en nombre M_n en fonction de la conversion.
- Une dispersité \mathcal{D} qui doit être inférieure à 1,5 car idéalement la distribution des masses molaires est proche d'une distribution de Poisson ($\mathcal{D} \rightarrow 1 + (1/DP_n)$). Cette valeur n'est généralement pas obtenue étant donné les terminaisons inévitables en polymérisation radicalaire.

Trois principaux types de PRC font depuis la fin des années 90 l'objet de nombreuses études :

- La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)
- La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition fragmentation (RAFT)
- La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)

Comparée à d'autres techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, l'ATRP a été

largement utilisée pour produire des brosses en polymère. Cette polymérisation ATRP permet la formation de monocouches denses et contrôlées, de polymérisation d'un grand nombre de monomères, l'utilisation de nombreux types d'amorceurs en plus de ceux de faible masse molaire. Il est également possible d'utiliser des macroamorceurs comprenant des extrémités vivantes ce qui permet de synthétiser des copolymères à blocs ou des peignes. D'autre part, la majorité des réactifs nécessaires à la bonne conduite de la polymérisation ATRP sont disponibles dans le commerce et sont relativement peu onéreux (contrairement aux procédés NMP ou RAFT).

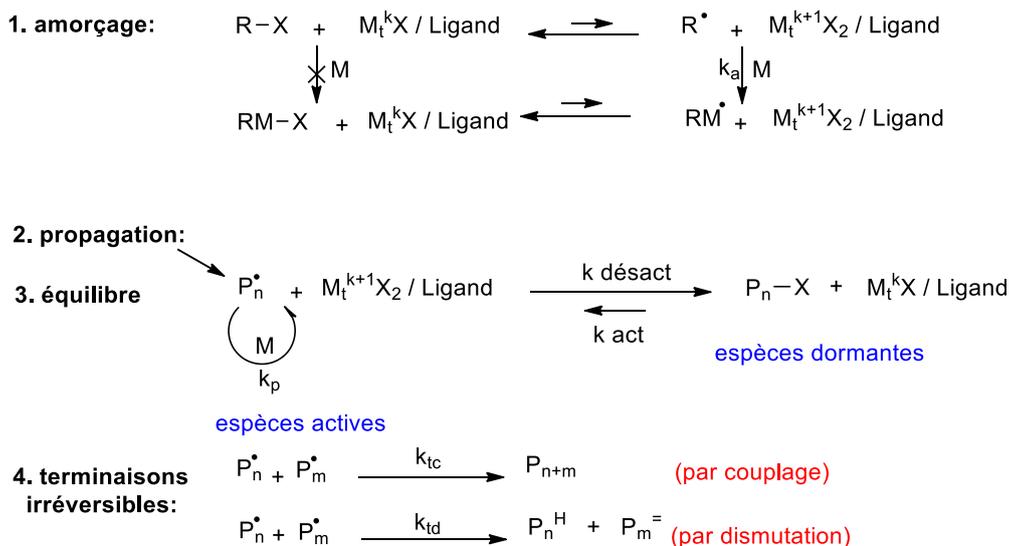
5. Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (ATRP)

A. Principe de l'ATRP

En 1995, Wang et Matyjaszewski^[82] et Kato et al.^[83] ont développé indépendamment l'addition radicalaire par transfert d'atome « effet karash » qui consiste à l'addition radicalaire par transfert d'atome est l'insertion catalysée par un métal de transition d'un alcène dans la liaison C-X d'un halogénure d'alkyle. Le complexe de métal de transition extrait de façon réversible l'atome d'halogène, générant un radical qui réagit ensuite avec l'alcène, formant une liaison C-C. Le rendement élevé de la réaction suggère que le procédé génère une faible concentration en radicaux libres.^[82] Les deux groupes ont modifié cette réaction pour permettre l'apparition de plus d'une étape d'addition supplémentaire, conduisant à une polymérisation radicalaire contrôlée produisant du PS bien défini, du poly(acrylate de méthyle)^[82] et du PMMA.^[82,84] La technique ATRP s'est avérée être très polyvalente pour synthétiser des polymères et des copolymères bien définis.^[76,85] Elle s'applique à une large gamme de monomères fonctionnels et peut être réalisée aussi bien en masse qu'en solution (milieu organique ou aqueux) ou dans des systèmes hétérogènes (suspension, émulsion). De plus, elle requière des conditions expérimentales moins drastiques que d'autres techniques de polymérisation (tolérante envers l'oxygène)

Le principe de ce système est donc la réduction par rupture homolytique d'un composé halogéné par un complexe métallique, ce qui donne lieu à la formation d'un radical et d'un nouveau complexe métallique oxydé et porteur de l'halogène. Cette réaction est réversible puisque le nouveau complexe métallique peut céder l'halogène et reprendre son degré d'oxydation initial : c'est une réaction d'oxydo-réduction. L'équilibre dynamique entre les espèces actives (radicaux propageants) et les espèces dormantes (chaînes polymères halogénées) permet ainsi le contrôle de la polymérisation. L'étape clé de ce mécanisme réside donc dans l'équilibre 3 (**Figure 27**).

Chapitre I : Etude bibliographique



Réactions contribuant au mécanisme de l'ATRP:

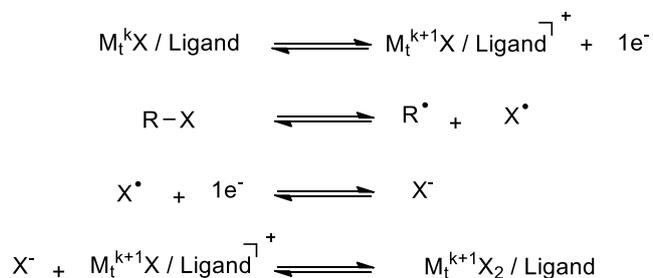


Fig. 27 : Mécanisme général de la polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP.

Cet échange rapide entre espèces dormantes et espèces actives permet l'obtention de polymères de distribution en masse molaire étroite. La constante d'équilibre $K_{ATRP} = k_{act}/k_{désact}$ pour ce type de système est faible, typiquement $K > 10^{-8}$ pour le styrène ou les acrylates. Dans le cas d'une ATRP contrôlée, un faible pourcentage ($\sim 5\%$) des chaînes actives se terminent par couplage ou dismutation, selon une constante de terminaison k_t . Lors de ce processus, ces terminaisons irréversibles ont principalement lieu en début de polymérisation afin de générer une quantité suffisante d'espèce désactivante ($M_t^{k+1} X_2 / \text{Ligand}$). Cette espèce sert à réduire le temps de vie des radicaux en croissance afin de garder une concentration faible et stable ($10^{-7} - 10^{-9}$ M) et ainsi minimiser les réactions de terminaisons irréversibles. Le bon contrôle de l'ATRP sera garanti par un amorçage rapide et quantitatif des chaînes, une étape rapide de désactivation et une faible contribution des réactions de terminaison. Le succès de l'ATRP se traduit par la croissance uniforme des chaînes et l'obtention de faibles dispersités.

B. Composants et cinétique de l'ATRP

Les principaux composants de l'ATRP comprennent un amorceur avec une liaison C-X faible, un complexe de métal de transition et un monomère. D'autres composants tels qu'un solvant,

des activateurs régénérateurs (par exemple AIBN ou agents réducteurs) et des désactivateurs (par exemple $M_r^{k+1}X_2$) sont parfois introduits à des fins spécifiques.

a. Système catalytique :

L'un des paramètres les plus importants en ATRP est le choix du catalyseur. L'efficacité du catalyseur d'ATRP est due à la capacité du métal de transition d'étendre sa sphère de coordination pour pouvoir capter un atome d'halogène et ainsi augmenter son degré d'oxydation. Des ATRP ont été menées avec succès en présence de complexes à base, par exemple, de nickel,^[86] de fer,^[87] ou de ruthénium,^[84]. Les systèmes catalytiques à base de cuivre^[88] sont néanmoins les plus utilisés. Concernant le ligand, il doit être en mesure de complexer le métal et de stabiliser ses différents états d'oxydation. D'une part, il permet d'augmenter la solubilité du catalyseur dans le milieu de polymérisation pour avoir un système homogène, donc une catalyse plus efficace et d'autre part, il permet d'ajuster le potentiel redox du centre métallique pour permettre une réactivité adaptée lors de la polymérisation.^[76] Les ligands généralement employés en ATRP sont des composés azotés ou phosphorés. Les ligands à base de phosphore sont les plus utilisés lors d'une ATRP contrôlée avec un complexe à base de fer ou de ruthénium mais sont moins efficaces pour l'ATRP avec un complexe à base cuivre. En revanche, les ligands azotés^[89] sont très employés avec les complexes à base de cuivre permettant un meilleur contrôle de l'ATRP. Les ligands peuvent être classés en trois catégories : bidenté, tridenté et tétradenté. Les facteurs à prendre en compte pour améliorer l'activité du catalyseur sont multiples : le nombre de groupements liés aux atomes d'azote, l'encombrement autour de l'atome métallique, la nature du ligand (cyclique \approx linéaire < ramifié) et la nature du substituant (aryle amine < aryle imine < alkyle imine < alkyle amine \approx pyridine). L'action d'un ligand sur un catalyseur peut être résumée par la constante d'activation k_{act} . La **figure 28** ci-dessous donne les valeurs de quelques constantes d'activation pour un amorceur spécifique, dans les conditions expérimentales décrites ci-après.

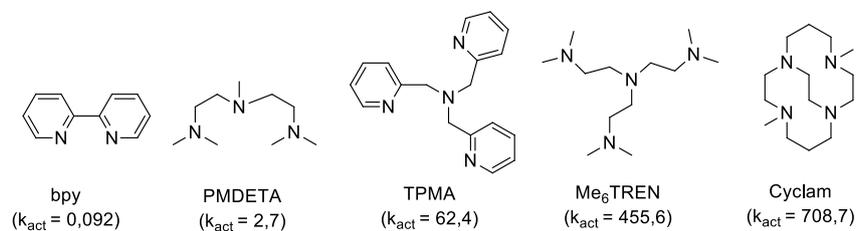


Fig. 28: Constantes de vitesse d'activation k_{act} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) en fonction des ligands. Cas des polymérisations amorcées par EBiB en présence d'éthyle CuBr dans l'acétonitrile à 35 °C

b. L'amorceur

Les halogénures d'alkyle ayant un substituant activant sur le carbone en α de l'halogène tels qu'un groupement phényle ou carbonyle, sont les plus employés en ATRP. L'halogène X doit rapidement migrer entre la chaîne en croissance et le complexe du métal de transition. Généralement, l'atome d'halogène utilisé est le même dans l'amorceur et le complexe. Les atomes de chlore et de brome sont les plus utilisés (l'énergie de la liaison R-Br est plus faible que celle de R-Cl).

Lorsque l'amorçage est rapide et quantitatif et que les réactions de transfert et de terminaison sont négligeables, alors le nombre de chaînes en croissance est constant et égal au nombre de molécules d'amorceur initialement introduit dans le milieu de polymérisation. Il existe différents paramètres qui influent sur la vitesse d'activation de l'amorceur. Comme montré sur la **figure 29**, l'efficacité de l'amorçage dépend du degré de substitution de l'halogénure (primaire < secondaire < tertiaire), de l'abilité de la liaison C-halogène (Cl < Br < I) et de la présence de groupes stabilisant le radical (Ph < C=O < CN).

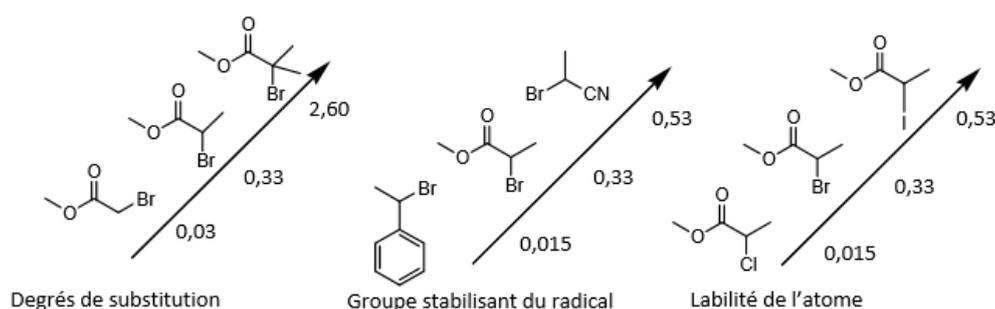


Fig. 29 : Valeurs de la constante de vitesse d'amorçage k_a (en $M^{-1}.s^{-1}$) pour l'ATRP avec Cu/X dans l'acétonitrile à 35 °C

c. Les monomères

Une très grande variété de monomères peut être polymérisée en ATRP : styrénique,^[90,91] (méth)acrylates,^[92] acrylonitrile.^[93] Cependant, cette méthode n'est pas très compatible avec la polymérisation des acides (méth)acryliques en particulier en raison de l'empoisonnement des catalyseurs par la coordination des monomères ou la protonation des ligands azotés utilisés.

d. Solvants

Une polymérisation ATRP peut être réalisée en masse ou en solution, en milieu homogène ou hétérogène (suspension ou émulsion). Lorsqu'un solvant est utilisé, il est nécessaire que la constante de transfert de ce solvant soit faible et qu'il n'engendre pas de réactions secondaires avec les autres composants du système. Les solvants utilisés sont soit des solvants non polaires

tels que le toluène ou le *p*-xylène, soit des solvants polaires tels que le DMSO ou le DMF.

La cinétique d'une ATRP dépend de la constante de vitesse de propagation, des concentrations de monomère et des concentrations de radicaux en croissance. La constante d'équilibre ATRP et la concentration des espèces dormantes, des activateurs et des désactivateurs déterminent la concentration des radicaux. Ainsi, la vitesse de propagation est illustré par l'Equation 1.1^[76], où k_p est la constante de vitesse de propagation, K_{ATRP} est la constante d'équilibre, $[M]$ est la concentration en monomère, $[P_nX]$ est la concentration d'amorceurs dormants.

$$R_p = k_p [P^\bullet] [M] = k_p K_{ATRP} \frac{[P_nX][M_t^{kX}/L]}{[M_t^{k+1}X_2/L]} [M] \quad (1.1)$$

La vitesse de polymérisation R_p peut être influencée par la constante d'équilibre K_{ATRP} et de la constante k_p qui est spécifique à chaque monomère. Si K_{ATRP} est trop faible, l'ATRP n'aura pas lieu ou sera très lente. Si K_{ATRP} est trop élevée, la concentration en radicaux sera aussi très élevée au début de la réaction et les réactions de terminaison irréversibles ne seront plus négligeables. Pour résoudre ce problème, une concentration suffisante en espèces désactivantes devra être atteinte *via* la consommation de l'amorceur et de l'espèce active, ce qui conduira à une vitesse de polymérisation plus lente. R_p dépend aussi de la quantité et de la réactivité du catalyseur employé.

Le degré de polymérisation DP_n et les masses molaires des polymères dans une ATRP idéale peuvent être déterminés à partir des concentrations initiales en amorceur $[A]_0$, en monomère $[M]_0$ et p la conversion selon l'expression suivante (équation 1.2), p est la conversion.

$$DP_n = \frac{[M]_0}{[A]_0} \times p \quad (1.2)$$

La distribution de masse molaire ou la dispersité ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) se réfère à la distribution de la longueur de chaîne du polymère. L'équation 1.3 montre que dans le cas idéal pour un amorçage rapide et sans terminaison ou transfert de chaîne, la dispersité (\mathcal{D}) des polymères préparés par ATRP est affectée par la concentration des espèces dormantes (P_nX) et du désactivateur ($M_t^{k+1}X_2$), les constantes de vitesse de propagation (k_p) et de désactivation ($k_{désact}$), et la conversion des monomères (p).^[94]

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} = \left(\frac{k_p [P_nX]}{k_{désact} [M_t^{k+1}X_2/L]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (1.3)$$

L'équation 1.3 montre que pour le même monomère, un catalyseur qui désactive les chaînes en croissance plus rapidement entraînera une valeur de \bar{D} plus faible et une distribution de masse molaire plus étroite. Cette valeur peut être diminuée en augmentant la concentration du désactivateur, en réduisant la concentration de l'espèce dormante et en augmentant la conversion.

Un bon contrôle de la polymérisation peut être obtenu en tenant compte de toutes les directives générales qui sont à considérer pour l'optimisation de chaque étape de polymérisation (amorçage, propagation). Cela commence par le choix de l'amorceur c'est-à-dire un amorceur qui va assurer un amorçage rapide et que la constante de vitesse d'amorçage k_a soit plus élevée ou au moins égale à la constante de vitesse de propagation k_p . En effet, si k_a est faible par rapport au k_p , les premières chaînes formées seront plus longues que les dernières chaînes formées, ce qui conduira à une dispersité et des masses molaires plus élevées que les valeurs théoriques. En revanche, un amorçage trop rapide, peut conduire à des terminaisons irréversibles et à la diminution de la concentration en amorceur à cause de la quantité importante de radicaux générés. Il est donc important de choisir un bon amorceur qui devrait avoir une réactivité similaire à celle de la chaîne en croissance une fois formée. D'une manière générale, si la structure chimique de l'amorceur est similaire à celle de l'espèce dormante, il est assuré que la vitesse d'amorçage sera comparable à la vitesse de propagation.^[76,95]

Ensuite, pour que l'équilibre réversible soit établi, il est crucial que le radical en croissance soit rapidement désactivé pour former l'espèce dormante afin d'obtenir des polymères bien définis. Plusieurs paramètres influencent les constantes d'activation et de désactivation tels que la structure chimique du monomère, de l'atome d'halogène et du complexe métallique. Typiquement les constantes d'activation sont de l'ordre de 10^{-1} à $10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ tandis que les constantes de désactivation sont de l'ordre de 10^6 à $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.^[76]

6. ATRP amorcée depuis la surface

L'ATRP a d'abord été utilisée pour synthétiser des brosses de polymère par Ejaz et ses collaborateurs,^[96] qui ont utilisé les techniques de Langmuir-Blodgett pour produire une monocouche d'un amorceur lié à la surface, qui a ensuite été utilisé pour la polymérisation en surface du MMA afin d'obtenir une couche de polymère de 70 nm d'épaisseur. L'ATRP est devenue la méthode la plus populaire pour la synthèse de brosses de polymère par polymérisation amorcée à partir de la surface, appelée SI-ATRP.^[97] L'ATRP permet aussi de préparer des polymères greffés d'architectures variées (brosses planaires,^[92] des nanoparticules de dimensions et de fonctionnalités précises,^[98,99] des polymères en étoile,^[100,101] des brosses

cylindriques).^[102] Elle est reconnue pour être tolérante vis-à-vis d'une large gamme de substrats (particules de silice et plaquettes de silicium,^[91,103] mica et montmorillonite,^[67,104] particules et nanotubes de carbone,^[103,105] cellulose,^[106] surfaces métalliques^[53,107,108]). Ces surfaces sont facilement fonctionnalisées par des amorceurs porteurs de divers groupes d'ancrage. Ces amorceurs sont généralement synthétisés à partir d' α -halogénure d'esters disponibles commercialement.

La quantité de matière présente dans la couche d'amorceur greffé à la surface est très faible, ce qui a des conséquences pour l'ATRP amorcée en surface. Comme discuté ci-dessus, la terminaison au début de la polymérisation conduit à l'accumulation de Cu(II), ce qui réduit la concentration de radicaux jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint. Cet effet désigne l'effet de « radical persistant » qui aboutit à la terminaison d'environ 5% des chaînes de polymère au cours du processus initial non stationnaire. Dans les réactions en solution, la concentration de l'amorceur est relativement élevée (généralement équimolaire au catalyseur), de sorte que la terminaison peut produire suffisamment de désactivateur en solution pour donner une polymérisation contrôlée.^[73] Pour la croissance des brosses de polymère, la concentration efficace de l'amorceur lié à la surface est trop faible pour que ce mécanisme fonctionne efficacement. Par conséquent, pour obtenir une croissance contrôlée des brosses polymères, il est nécessaire d'ajouter soit de l'amorceur libre,^[96] soit du cuivre(II) supplémentaire^[73,109] pour réduire suffisamment la concentration de radicaux actifs et supprimer la réaction de terminaison.

A. Addition d'un amorceur sacrificiel

Cette approche consiste à ajouter un amorceur libre au début de la réaction, de sorte que l'ATRP se produise simultanément en solution et à partir de la surface. L'amorceur libre en solution est chargé de fournir une quantité appropriée de désactivateur (complexe Cu (II)). Le contrôle de l'ATRP initiée à la surface en présence de cet amorceur libre se traduit par une croissance linéaire de l'épaisseur du film en fonction du taux de conversion du monomère et de la masse molaire du polymère formé en solution.^[96,108,110] Le polymère en solution peut être facilement analysé par les techniques usuelles telles que la SEC et la RMN pour déterminer sa masse molaire et le taux de conversion du monomère. Ainsi l'épaisseur du film, et donc la masse molaire du polymère greffé, sont proportionnelles à la masse molaire du polymère formé en solution. En effet des brosses de polymère préalablement dégreffées ont montré des masses molaires et des dispersités comparables aux polymères synthétisés en solution.^[63] Une dépendance de l'épaisseur du film par rapport à la concentration de l'amorceur libre ajouté a

été constatée^[96] car pour une même durée de polymérisation ou taux de conversion, plus la concentration en amorceur libre est faible, plus l'épaisseur du film est grande. En effet, la valeur de l'épaisseur du film correspond à une augmentation de la masse molaire similaire à celle du polymère en solution. Cette masse molaire est inversement proportionnelle à la concentration de l'amorceur. L'inconvénient de cette approche est que le polymère libre a tendance à s'adsorber sur la surface, ce qui nécessite un traitement de solvant étendu, une extraction au soxhlet, une sonication, etc, pour assurer son élimination.

B. Addition d'espèces désactivantes

La concentration en radicaux de surface, après l'établissement de l'équilibre d'échange d'halogène, est directement proportionnelle au rapport molaire CuX/CuX_2 ,^[64] donc l'ajout de Cu (II) réduit directement la concentration des radicaux actifs, inhibant la terminaison.

L'ATRP, conduite en présence d'un complexe de Cu(II) ajouté en quantité suffisante, donne lieu à une croissance linéaire de l'épaisseur du film en fonction du temps de polymérisation.^[73,111,112] Cependant, la vitesse de polymérisation risque d'être ralentie en présence d'une plus grande quantité d'espèces désactivantes. Les radicaux immobilisés peuvent subir des terminaisons, notamment si la concentration en catalyseur Cu(I) est trop élevée.^[112,113] Pour cela, des concentrations faibles en Cu(I) peuvent être la solution afin de réduire la concentration en radicaux et permettre un meilleur contrôle sur la croissance du film qui se traduit par l'augmentation progressive de l'épaisseur en fonction du temps de polymérisation. Mais, pour éviter la diminution de la cinétique de la polymérisation, une concentration optimale en catalyseur Cu(I) doit être respectée.^[112] Il est à noter, que l'utilisation de cette approche facilite la purification des échantillons: un simple rinçage par un solvant permet d'éliminer les réactifs en excès. Cependant, sans polymère libre généré, il est impossible de mesurer directement la masse molaire et la dispersité.

C. Détermination de la masse molaire du polymère greffé

La caractérisation du polymère greffé sur la surface est plus difficile lors de l'utilisation de la stratégie « grafting from ». Pour résoudre cet inconvénient, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. La première consiste à utiliser la masse molaire des polymères générés par un amorceur libre et de l'assimiler à la masse molaire du polymère greffé comme susmentionné. Le deuxième procédé possible consiste à détacher les brosses de polymère lorsque la situation le permet et à caractériser leur masse molaire par SEC.^[114,115] Cependant, dans le cas des surfaces planes, la quantité de polymère récupérée est souvent trop faible pour pouvoir les analyser après clivage (50 nm d'épaisseur équivaut à $\sim 5\mu\text{g}$ pour une surface de 1cm^2). Quelques

rare études rapportent cependant la caractérisation du polymère par SEC après décrochage sur des surfaces planes.^[107,116–118]

Pour contourner ces obstacles de détachement de polymères, une troisième méthode est utilisée. Elle consiste en la mesure de la longueur d'étirement d'une chaîne L_c en utilisant la microscopie à force atomique (AFM).^[119,120] Le principe de cette méthode repose sur l'étirement d'une chaîne greffée de polymère adsorbée sur la pointe AFM, suite au contact entre la pointe et la surface. La force d'interaction entre la pointe et le polymère en fonction de la distance de séparation est enregistrée lorsque la pointe s'éloigne de la surface. La force et la distance de rupture auxquelles la chaîne se détache de la pointe sont déterminées à partir de la courbe force-distance et la longueur L_c est déduite d'un modèle empirique.^[120,121] Une fois la valeur L_c connue, la masse molaire et la dispersité peuvent être calculées.^[119–121]

Conclusion

Nous avons pu relever un certain nombre d'articles traitant de la récupération de catalyseurs de type salen agissant aussi bien dans les conditions homogènes qu'hétérogènes. Plusieurs méthodes d'hétérogénéisation des catalyseurs ont été décrites. De nombreuses méthodes ont été testées en catalyse (HKR). Tous ces catalyseurs se sont montrés plus ou moins actifs et énantiosélectifs. De nombreux recyclages ont pu être effectués. Cependant, le catalyseur est souvent désactivé au cours des recyclages.

Nous avons aussi décrit la polymérisation contrôlée de type « ATRP » pour la synthèse de brosses de polymère avec la stratégie « grafting from » largement utilisée en raison des nombreux avantages qu'elle offre pour la synthèse de (co)polymères à architecture et composition contrôlées. Compte tenu de ces nombreux avantages, c'est sur cette technique de polymérisation contrôlée que notre choix s'est porté pour réaliser l'objectif de cette thèse.

Références

- [1] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801–2803.
- [2] E. N. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Guler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6703–6704.
- [3] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.
- [4] B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4378–4380.
- [5] B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5123–5126.
- [6] M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, *277*, 936–938.
- [7] S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, K. B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1307–1315.
- [8] L. P. C. Nielsen, C. P. Stevenson, D. G. Blackmond, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1360–1362.
- [9] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312.
- [10] J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2687–2688.
- [11] J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1374–1377.
- [12] R. Breinbauer, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3604–3607.
- [13] X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 576–583.
- [14] D. A. Annis, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4147–4154.
- [15] M. Holbach, M. Weck, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1825–1836.
- [16] B. M. Rossbach, K. Leopold, R. Weberskirch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1331–1335.
- [17] B. M. Rossbach, K. Leopold, R. Weberskirch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1309–1312.
- [18] Y. Song, H. Chen, X. Hu, C. Bai, Z. Zheng, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7081–7085.
- [19] Y. Song, X. Yao, H. Chen, C. Bai, X. Hu, Z. Zheng, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6625–6627.
- [20] R. M. Haak, M. M. Belmonte, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Dalton Trans.* **2009**, *39*, 593–602.
- [21] S. J. Wezenberg, A. W. Kleij, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 85–91.
- [22] A. Sadhukhan, N. H. Khan, T. Roy, R. I. Kureshy, S. H. R. Abdi, H. C. Bajaj, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5256–5260.
- [23] D. E. White, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Asymmetry* **2003**, *14*, 3633–3638.
- [24] X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1105–1112.
- [25] Y. Liu, J. Rawlston, A. T. Swann, T. Takatani, C. Sherrill, P. Ludovice, M. Weck, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 429.
- [26] H. Dandachi, H. Nasrallah, F. Ibrahim, X. Hong, M. Mellah, N. Jaber, E. Schulz, *J. Mol. Catal. Chem.* **2014**, *395*, 457–462.
- [27] H. Dandachi, E. Zaborova, E. Kolodziej, O. R. P. David, J. Hannedouche, M. Mellah, N. Jaber, E. Schulz, *Tetrahedron Asymmetry* **2016**, *27*, 246–253.
- [28] X. Hong, L. Billon, M. Mellah, E. Schulz, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 723–729.
- [29] X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 255–261.
- [30] P. Goyal, X. Zheng, M. Weck, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1816–1822.
- [31] K. Venkatasubbaiah, C. S. Gill, T. Takatani, C. D. Sherrill, C. W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3951–3955.
- [32] C. S. Gill, K. Venkatasubbaiah, N. T. S. Phan, M. Weck, C. W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7306–7313.
- [33] C. S. Gill, W. Long, C. W. Jones, *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 425–431.

- [34] T. Belser, E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 967–971.
- [35] H. Yang, L. Zhang, L. Zhong, Q. Yang, C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6861–6865.
- [36] P. Uhlmann, H. Merlitz, J.U. Sommer, M. Stamm, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 732–740.
- [37] S. Santer, A. Kopyshchev, J. Donges, H.K. Yang, J. Rühle, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2359–2362.
- [38] J. E. Comrie, W. T. S. Huck, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 539–546.
- [39] S. Minko, *J. Macromol. Sci.* **2006**, *46*, 397–420.
- [40] T. M. Fulghum, P. Taranekar, R. C. Advincula, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5681–5687.
- [41] O. Hollmann, T. Gutberlet, C. Czeslik, *Langmuir* **2007**, *23*, 1347–1353.
- [42] C. Rodriguez Emmenegger, E. Brynda, T. Riedel, Z. Sedlakova, M. Houska, A. B. Alles, *Langmuir* **2009**, *25*, 6328–6333.
- [43] M. Chen, W. H. Briscoe, S. P. Armes, J. Klein, *Scienc.* **2009**, *323*, 1698–1701.
- [44] U. Raviv, S. Giasson, N. Kampf, J. F. Gohy, R. Jérôme, J. Klein, *Nature.* **2003**, *425*, 163.
- [45] Y. Ito, Y. S. Park, Y. Imanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2739–2740.
- [46] Y. S. Park, Y. Ito, Y. Imanishi, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2755–2758.
- [47] J. O. Zoppe, N. C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, H.-A. Klok, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1105–1318.
- [48] G. Reiter, P. Auroy, L. Auvray, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2150–2157.
- [49] G. Reiter, R. Khanna, *Langmuir* **2000**, *16*, 6351–6357.
- [50] T. H. Epps, D. M. DeLongchamp, M. J. Fasolka, D. A. Fischer, E. L. Jablonski, *Langmuir.* **2007**, *23*, 3355–3362.
- [51] Y. Mei, T. Wu, C. Xu, K. J. Langenbach, J. T. Elliott, B. D. Vogt, K. L. Beers, E. J. Amis, N. R. Washburn, *Langmuir* **2005**, *21*, 12309–12314.
- [52] C. G. P. H. Schroen, M. A. C. Stuart, K. van der Voort Maarschalk, A. van der Padt, K. van't Riet, *Langmuir* **1995**, *11*, 3068–3074.
- [53] H. Ma, M. Wells, T. P. Beebe, A. Chilkoti, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 640–648.
- [54] F. J. Xu, K. G. Neoh, E. T. Kang, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 719–761.
- [55] T. A. M. Ferenczi, P. Cicuta, *J. Phys. Condens. Matter.* **2005**, *17*, S3445.
- [56] R. Netz, D. Andelman, *Phys. Rep.* **2003**, *380*, 1–95.
- [57] E. Eastwood, S. Viswanathan, C. P. O'Brien, D. Kumar, M. D. Dadmun, *Polymer* **2005**, *46*, 3957–3970.
- [58] B. Zhao, W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677–710.
- [59] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14–22.
- [60] A. Favier, M.-T. Charreyre, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 653–692.
- [61] L. Ghannam, J. Parvole, G. Laruelle, J. Francois, L. Billon, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 1199–1207.
- [62] J. Pyun, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 1043–1059.
- [63] Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, in *Surf.-Initiat. Polym. I*, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–45.
- [64] J. Pyun, K. Matyjaszewski, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3436–3448.
- [65] M. Zhang, A. H. E. Müller, *J. Polym. Sci.* **2005**, *43*, 3461–3481.
- [66] S. Edmondson, S. P. Armes, *Polym. Int.* **2009**, *58*, 307–316.
- [67] M. Chen, W. H. Briscoe, S. P. Armes, H. Cohen, J. Klein, *ChemPhysChem.* **2007**, *8*, 1303–1306.
- [68] Y. Liu, V. Klep, B. Zdyrko, I. Luzinov, *Langmuir* **2004**, *20*, 6710–6718.
- [69] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, *31*, 592–601.

- [70] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, *31*, 602–613.
- [71] O. Prucker, J. Rühle, *Langmuir* **1998**, *14*, 6893–6898.
- [72] R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1016–1022.
- [73] W. Huang, J. B. Kim, M. L. Bruening, G. L. Baker, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1175–1179.
- [74] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 895–903.
- [75] Z. Bao, M. L. Bruening, G. L. Baker, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5251–5258.
- [76] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [77] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901–915.
- [78] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- [79] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656–2657.
- [80] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14–22.
- [81] T. L. Wang, Y. Z. Liu, B. C. Jeng, Y. C. Cai, *J. Polym. Res.* **2005**, *12*, 67–75.
- [82] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901–7910.
- [83] K. Kato, E. Uchida, E. T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 209–259.
- [84] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*. **1995**, *28*, DOI 10.1021/ma00109a056.
- [85] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- [86] C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576–8582.
- [87] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825–3830.
- [88] P. Al, L. Chen, D. Hu, Y. Chen, D. Li, B. Zhang, K. Sha, J. Wang, *Chin. Sci. Bull.* **2006**, *51*, 2706–2709.
- [89] J. Huang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3577–3583.
- [90] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6746–6751.
- [91] K. A. Davis, H. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1767–1776.
- [92] K. L. Beers, S. Boo, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5772–5776.
- [93] C. Hou, C. Ji, R. Qu, C. Wang, C. Sun, W. Zhou, M. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 1575–1580.
- [94] K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **1996**, *111*, 47–61.
- [95] O. W. Webster, *Science* **1991**, *251*, 887–893.
- [96] M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5934–5936.
- [97] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14–22.
- [98] T. von Werne, T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497–7505.
- [99] J. N. Kizhakkedathu, K. R. Kumar, D. Goodman, D. E. Brooks, *Polymer*. **2004**, *45*, 7471–7489.
- [100] B. Zhao, T. He, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8599–8602.
- [101] H. Mori, A. Böker, G. Krausch, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6871–6882.
- [102] S. S. Sheiko, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 759–785.
- [103] X. Kong, T. Kawai, J. Abe, T. Iyoda, *Macromolecule* **2001**, *34*, 1837–1844.
- [104] I. E. Dunlop, W. H. Briscoe, S. Titmuss, R. M. J. Jacobs, V. L. Osborne, S. Edmondson, W. T. S. Huck, J. Klein, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 3947–3956.
- [105] T. Liu, R. Casado-Portilla, J. Belmont, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci.* **2005**, *43*, 4695–4709.
- [106] A. Carlmark, E. Malmström, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 900–901.
- [107] D. M. Jones, A. A. Brown, W. T. S. Huck, *Langmuir* **2002**, *18*, 1265–1269.
- [108] R. Chen, S. Zhu, S. Maclaughlin, *Langmuir* **2008**, *24*, 6889–6896.

- [109] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716–8724.
- [110] M. Husseman, E. E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424–1431.
- [111] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, et al, *Macromolecules*. **1999**, *32*, 8716–8724.
- [112] J.-B. Kim, W. Huang, M. D. Miller, G. L. Baker, M. L. Bruening, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, *41*, 386–394.
- [113] R. Chen, W. Feng, S. Zhu, G. Botton, B. Ong, Y. Wu, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1252–1262.
- [114] M. Ignatova, S. Voccia, B. Gilbert, N. Markova, D. Cossement, R. Gouttebaron, R. Jérôme, C. Jérôme, *Langmuir* **2006**, *22*, 255–262.
- [115] D. Li, X. Sheng, B. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6248–6256.
- [116] C. Devaux, J. P. Chapel, E. Beyou, P. Chaumont, *Eur. Phys. J.* **2002**, *7*, 345–352.
- [117] J.B. Kim, M. L. Bruening, G. L. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7616–7617.
- [118] L. Bech, T. Elzein, T. Meylheuc, A. Ponche, M. Brogly, B. Lepoittevin, P. Roger, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 246–255.
- [119] D. Goodman, J. N. Kizhakkedathu, D. E. Brooks, *Langmuir* **2004**, *20*, 2333–2340.
- [120] S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5995–5998.
- [121] A. J. Parnell, S. J. Martin, C. C. Dang, M. Geoghegan, R. A. L. Jones, C. J. Crook, J. R. Howse, A. J. Ryan, *Polymer*. **2009**, *50*, 1005–1014.

Chapitre II: Synthèse, polymérisation et évaluation en catalyse des complexes salen

Introduction

La préparation efficace de synthons fonctionnalisés fortement énantioenrichis reste un challenge pour les chimistes organiciens de nos jours. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles procédures suivant au mieux les concepts de la chimie verte, qui exigent la minimisation des déchets contenant des métaux de transition souvent considérés comme toxiques.^[1]

Dans ce contexte, la catalyse asymétrique a pris une place très importante et l'utilisation de complexes à base de ligands salen a déjà fourni des solutions majeures pour la préparation sélective d'une variété de nouvelles liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome.^[2] Pour une utilisation optimisée dans la catalyse des complexes salen chiraux, ces espèces ont par exemple été immobilisées sur différents supports et réutilisées efficacement, conduisant aux produits ciblés avec des valeurs de TON et de TOF élevées.^[3,4] Le cas spécifique des époxydes s'ouvrant avec différents nucléophiles^[5] est d'un grand intérêt et le dédoublement cinétique hydrolytique des époxydes terminaux est un accès très pratique aux époxydes terminaux énantio purs et aux diols énantioenrichis. Jacobsen et son groupe ont mis au point des complexes de cobalt à base de salen chiraux, qui se sont avérés être d'excellents catalyseurs pour ces réactions.^[6-8] Ils ont en outre étudié en détail le mécanisme de cette transformation mettant en évidence une catalyse bimétallique coopérative désormais bien établie, indispensable pour assurer une sélectivité élevée.^[9] Sur la base de ce concept, de nombreux exemples ont émergé visant à favoriser une disposition optimisée des deux sites catalytiques soit par formation de macrocycles^[10-15] soit par immobilisation de catalyseurs homogènes sur des supports insolubles.^[16-19]

D'autres procédés ont impliqué la polymérisation radicalaire libre de monomères salens fonctionnalisés par des groupements styryles conduisant à la préparation de complexes de cobalt-salen supportés par du polystyrène avec contrôle de la charge de catalyseur en fonction de la quantité de styrène utilisé en tant que monomère de copolymérisation.^[20,21] Dans ce contexte, l'utilisation de méthodes d'ingénierie des polymères devrait être très utile pour cibler au mieux une distribution voire localisation idéale des entités catalytiques. Le groupe de Jones a étudié la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)^[22] pour la préparation de brosses de polymères contenant des complexes cobalt-salen greffés soit sur silice^[23], soit sur des nanoparticules d'oxyde de fer super-paramagnétique.^[24] Cependant, dans ces travaux, le caractère contrôlé attendu de l'ATRP en termes de masse molaire moyenne en nombre (Mn) bien définie, de distribution de la masse molaire et de cinétique n'a pas été définitivement

obtenu.

Sur la base de ces connaissances et en recherchant un contrôle précis de la polymérisation et du taux d'incorporation du ligand, nous décrivons dans ce chapitre nos résultats concernant les différentes étapes de synthèse d'un monomère salen en première partie ; celle-ci sera suivie d'une deuxième partie consacrée aux synthèses des polymères contenant ce dérivé salen obtenus par polymérisation ATRP en solution ; finalement, l'évaluation des polymères préparés après complexation avec des sels de cobalt sera réalisée pour la catalyse de dédoublement cinétique hydrolytique de l'épibromohydrine et la réaction d'hydrolyse du cyclohexène.

I. Partie synthèse : synthèse de nouveaux monomères salen dissymétriques

Pour cette synthèse, la condensation de la diamine considérée avec deux équivalents de salicyaldéhyde est généralement réalisée par les méthodes standards pour la préparation des ligands salens symétriques avec de très bons rendements.^[2,25] Cependant, la synthèse des ligands salens dissymétrique est plus délicate,^[26,27] bien que cette condensation directe avec une diamine non protégée ait été décrite dans la littérature avec des rendements acceptables sur plusieurs exemples (**Figure 30**).^[28,29] En effet, l'obtention d'un mélange statistique du salen dissymétrique visé avec de faibles rendements, en mélange avec les deux salens symétriques indésirables a été aussi souvent rapporté.^[7,30]

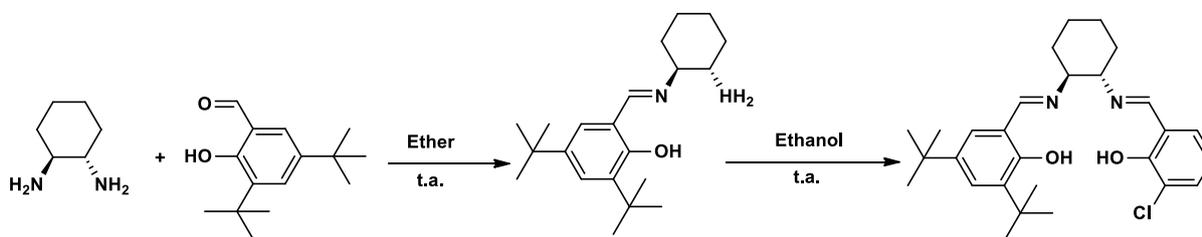


Fig. 30 : Synthèse de ligands salen dissymétriques à partir d'une diamine non protégée.

Une autre approche pour la préparation de dérivés salen dissymétriques via l'utilisation de groupe protecteur a été également réalisée qui se traduit par la protection sélective d'un des deux groupements amine de la diamine énantiopure. Le réactif protégé est ensuite soumis à une condensation par étapes avec des salicyaldéhydes distincts pour donner les ligands salen dissymétriques; en effet, la seconde base de Schiff est introduite après déprotection (*in situ*) du groupe aminé protégé. Actuellement, de nombreux réactifs protégés basés sur des diamines (chirales) ont été étudiés. Jusqu'à présent, la plupart des réactifs de diamine protégés décrits sont chiraux et sont basés sur le squelette de la 1,2-cyclohexanediamine.

Nguyen et ses collaborateurs ont décrit une synthèse générale de dérivés salen dissymétriques avec de très bons rendements, en utilisant un sel de mono-ammonium dérivé de diamines et d'acide chlorhydrique anhydre.^[26] Les sels d'ammonium sont plutôt insolubles dans l'éther et peuvent être isolés et traités avec un équivalent de salicyaldéhyde pour donner des réactifs mono-imine avec des rendements très élevés. Le sel de mono-ammonium, après avoir été isolé, peut à son tour être ajouté à un second salicyaldéhyde en présence de triéthylamine pour produire les ligands salen dissymétriques désirés avec des rendements très élevés de 60% à 87% (**Figure 31**).^[26]

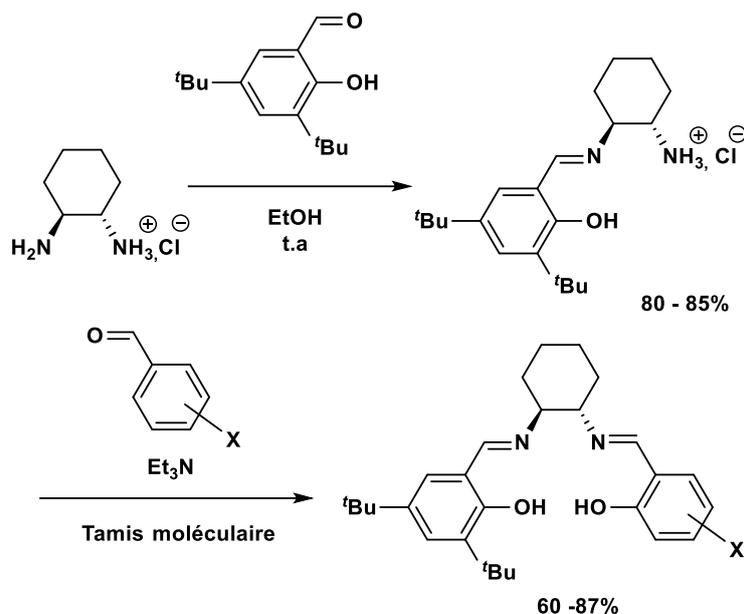


Fig. 31 : Synthèse en deux étapes de ligands salens dissymétriques.

Le principal avantage de cette procédure est que les synthèses à grande échelle peuvent être effectuées sans avoir recours à la procédure fastidieuse de la chromatographie et/ou de cristallisation. Cette méthodologie a été encore améliorée par Weck et ses collaborateurs.^[31] Ils ont en effet montré qu'une procédure monotopé (one pot) est largement applicable en utilisant le sel mono-ammonium pour la synthèse de salen dissymétrique avec des rendements élevés, sans avoir à isoler le composé mono-imine intermédiaire (**Figure 32**).

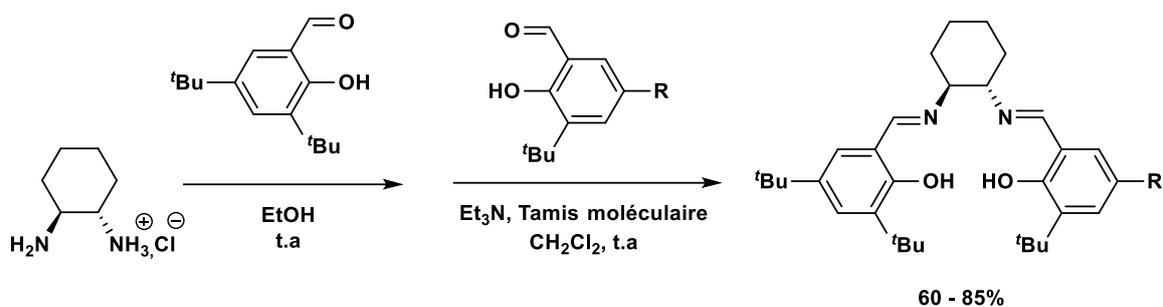


Fig. 32 : Synthèse en une seule étape de ligands salens dissymétriques.

Dans ce contexte, l'objectif de cette première partie est consacré à la synthèse des salens dissymétriques chiraux issus de la condensation entre différents aldéhydes et la (1S,2S) – cyclohexanediamine, faisant varier les groupements R_x sur la structure des aldéhydes (**Figure 33**). Ces composés devront également porter sur leur squelette une fonction polymérisable comme le styrène. En effet l'accrochage du styrène comme groupe polymérisable sur le salen mène, à priori, à une réactivité similaire lors de la copolymérisation, ce qui permet d'espérer l'incorporation du monomère salen avec les rapports salen/styrène attendus.

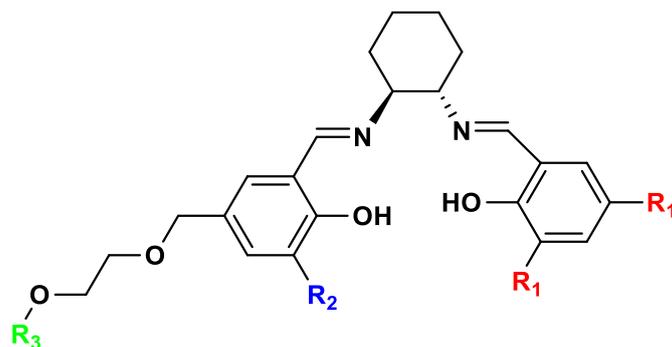


Fig. 33 : Schéma général de préparation de salen dissymétriques.

1. Synthèse des aldéhydes

A. Synthèse du 5-chlorométhylsalicylaldéhyde

La stratégie de synthèse élaborée est basée sur une étape de chlorométhylation sélective en position *para* du phénol en se basant sur un travail de Dalla Cort et ses collaborateurs.^[32] La chlorométhylation du salicylaldéhyde a été réalisée en utilisant le formaldéhyde aqueux, par un mécanisme de type Friedel-Crafts en présence d'acide chlorhydrique (37%) pour donner le 5-chlorométhylsalicylaldéhyde (**1**) avec un rendement de 70% (**Figure 34**).

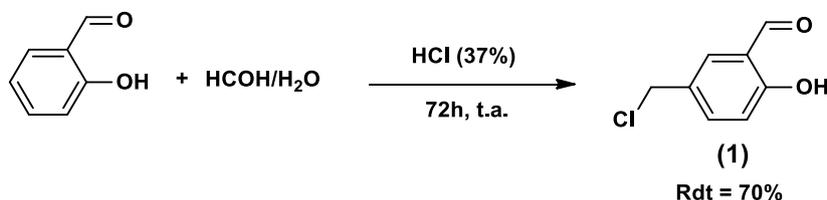


Fig. 34 : Synthèse du 5-chlorométhylsalicylaldéhyde (**1**).

B. Synthèse du 2-(4-vinylbenzylloxy) éthanol

Le composé (**2**) a été obtenu par une réaction de substitution nucléophile entre le 4-chlorométhylstyrène commercialement disponible et un grand excès du diol approprié (éthylène glycol), en présence de quantités stœchiométriques de soude et d'eau, en suivant le protocole de Pregolato et ses collaborateurs.^[33] La réaction a été menée à 70 °C afin d'éviter la possible polymérisation thermique du dérivé styrénique ; le grand excès de diol a pu être éliminé par simple extraction dans un mélange Et₂O/H₂O, le diol étant beaucoup plus soluble dans la phase aqueuse. Après purification par chromatographie sur colonne, le composé (**2**) a été isolé avec un rendement de 90% (**Figure 35**).

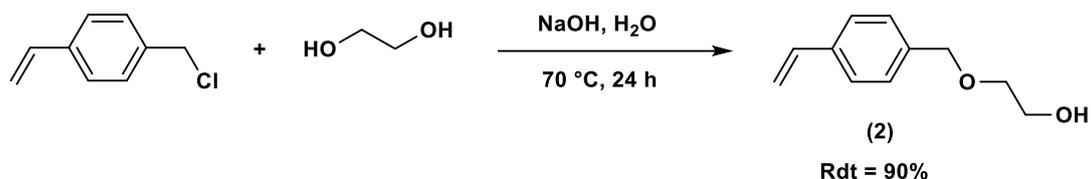


Fig. 35 : Synthèse du 2-(4-vinylbenzyloxy) éthanol (2).

C. Synthèse du 5-(2-(4-vinylbenzyloxy)éthoxy)méthyl)-2-hydroxybenzaldéhyde

Une réaction d'éthérisation est alors réalisée entre les substrats (1) et (2) en utilisant une base faible, le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) à 90°C , sans aucun solvant, en se basant sur la référence de Weck et al.^[21] Après purification sur colonne de silice, le composé (3) a été isolé avec un rendement de 80 à 95%. (Figure 36)

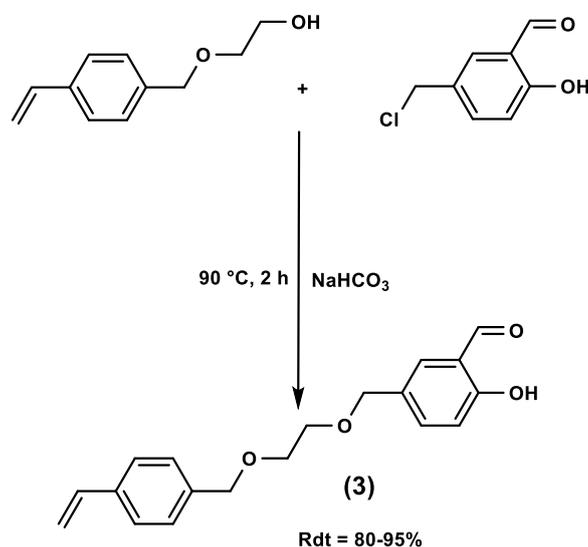


Fig. 36 : Synthèse du 5-(2-(4-vinylbenzyloxy)éthoxy)méthyl)-2-hydroxybenzaldéhyde (3).

D. Synthèse du 3-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde

Les travaux préliminaires d'Umani-Ronchi,^[34,35] confirmés par les travaux de thèse d'Arnaud Voituriez^[36] sur la réaction de Nozaki-Hiyama-Kishi, ont mis en évidence le rôle prépondérant des groupements *tert*-butyles présents sur le ligand salen pour l'énantiosélectivité du catalyseur. En effet, ces groupements jouent un rôle à la fois stérique et électronique sur la structure du salen, ce qui conduit à une bonne énantiométrie du catalyseur. Pour toutes ces raisons, nous avons décidé de synthétiser le ligand (11) portant les groupements *tert*-butyles.

Pour cette synthèse, le composé (4) est synthétisé par formylation sélective en *ortho* du 2-*tert*-butylphénol. Le salicylaldéhyde (4) a été obtenu en suivant la procédure de Hansen et ses collaborateurs^[37] avec 2,2 équivalents de paraformaldéhyde, deux équivalents de chlorure de

magnésium et deux équivalents de triéthylamine (**Figure 37**) mais cette synthèse est limitée en termes de conversion et de rendement (Tableau 3, entrées 1 et 2) (Rdt = 5-16 %). Les conditions de formylation ont donc dû être optimisées en augmentant notamment les quantités de chacun des réactifs pendant 24h.^[38] Les meilleures conditions trouvées ont permis l'amélioration de la conversion (100%) et des rendements en produit ciblé (55-60%) (Tableau 3, entrée 3)

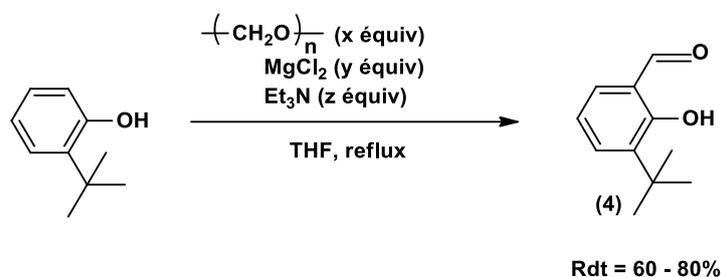


Fig. 37 : Synthèse du 3-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde (**4**).

Tableau 3: Optimisation de la réaction d'*ortho*-formylation du 2-*tert*-butylphénol

Entrée	x	y	z	Temps (h)	Rdt (%)
1	2,2	2	2	2	5
2	2,2	2	2	24	16
3	6,75	1,5	3,75	24	58

Le mécanisme de cette réaction est décrit sur la **figure 38**. La réaction est initiée par le système de base triéthylamine/chlorure de magnésium pour donner le phénolate de magnésium ou le diphenolate de magnésium. La réaction ne se produit pas sans MgCl₂ ou sans triéthylamine. Le phénolate de magnésium réagit avec le formaldéhyde via un intermédiaire de type cyclohexadiènone conduisant au sel de magnésium de l'alcool salicylique. Cet intermédiaire réagit avec un second équivalent de formaldéhyde pour former le salicylaldéhyde et du méthanol.

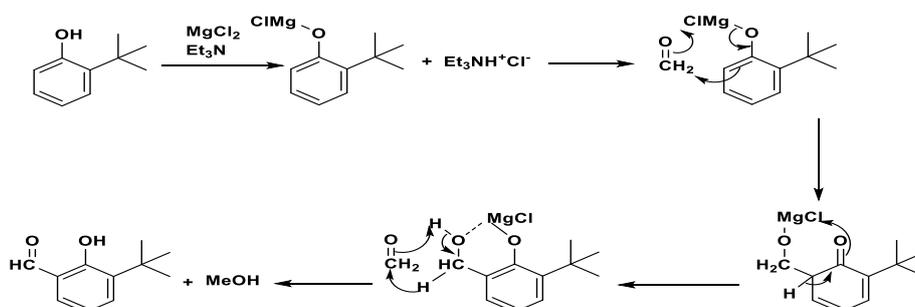


Fig. 38 : Mécanisme de la réaction d'*ortho*-formylation du 2-*tert*-butylphénol.

E. Synthèse du 3-*tert*-butyl-5-(chlorométhyl)-2-hydroxybenzaldéhyde (5)

La synthèse du composé (5) est réalisée par réaction du 3-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde avec du 1,3,5-trioxane (2 équivalents) en présence d'un excès d'acide chlorhydrique (HCl 37%) à 55°C pendant 2 jours selon la procédure de Chen et ses collaborateurs.^[39] Après plusieurs extractions au diéthyléther, le produit (5) est isolé sans purification supplémentaire avec un rendement de 92% (**Figure 39**).

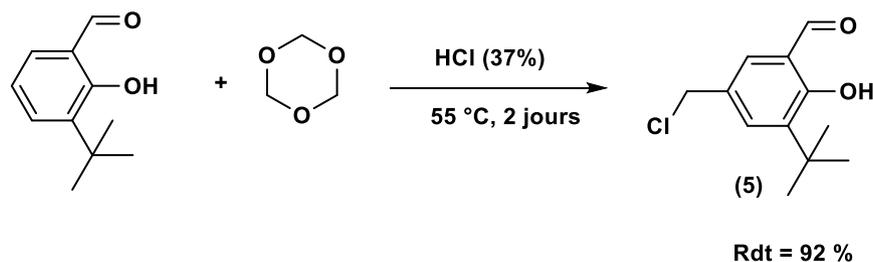


Fig. 39: Synthèse du 3-*tert*-butyl-5-(chlorométhyl)-2-hydroxybenzaldéhyde (5).

F. Synthèse du 3-*tert*-butyl-2-hydroxy-5-(4-hydroxybutyl)benzaldéhyde (6)

Le composé (6) a été obtenu par une réaction de substitution nucléophile en utilisant le 3-*tert*-butyl-5-(chlorométhyl)-2-hydroxybenzaldéhyde (5) avec un grand excès d'éthylène glycol, en présence de quantités stœchiométriques de soude et d'eau. La réaction a été conduite à 70°C pendant 24 h et la purification a été réalisée de manière analogue à ce qui a été décrit précédemment pour le composé (2). Après purification sur colonne de silice, le composé (6) a été isolé avec un rendement de 55% (**Figure 40**).

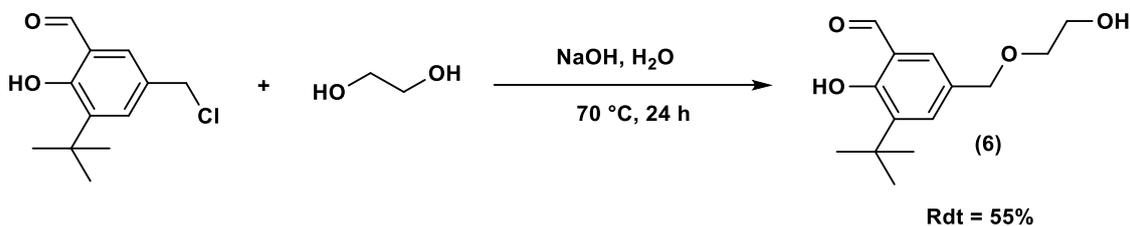


Fig. 40: Synthèse du 3-*tert*-butyl-2-hydroxy-5-(4-hydroxybutyl)benzaldéhyde (6).

G. Synthèse du 3-*tert*-butyl-2-hydroxy-5-[6-(4-vinylphényl)-2,5-dioxahexyl]benzaldéhyde

La synthèse du composé (7) a été effectuée par deux voies, soit en utilisant le 3-*tert*-butyl-2-hydroxy-5-(4-hydroxybutyl)benzaldéhyde (6) avec le 4-chlorométhylstyrène commercial (voie 1), soit en utilisant le 3-*tert*-butyl-5-(chlorométhyl)-2-hydroxybenzaldéhyde (5) avec le 2-(4-vinylbenzyloxy)éthanol (2) (voie 2) en présence de bicarbonate de sodium (2 équivalents) comme base faible sans solvant à 90°C pendant 2h. La réaction de substitution nucléophile par la voie 1 n'a pas permis d'obtenir le produit voulu avec un bon rendement (25%), malgré tous les essais d'optimisation (augmentation de la température ou de la quantité de bicarbonate de sodium, utilisation de solvants). En revanche, la voie 2 a permis d'obtenir le produit attendu avec un rendement de 80% après purification sur silice. Cette meilleure réactivité peut être expliquée par une meilleure stabilité du carbocation benzylique issu du 3-*tert*-butyl-5-(chlorométhyl)-2-hydroxybenzaldéhyde (5) par rapport à celui du 4-chlorométhylstyrène du fait de l'effet mésomère donneur du phénol (**Figure 41**).

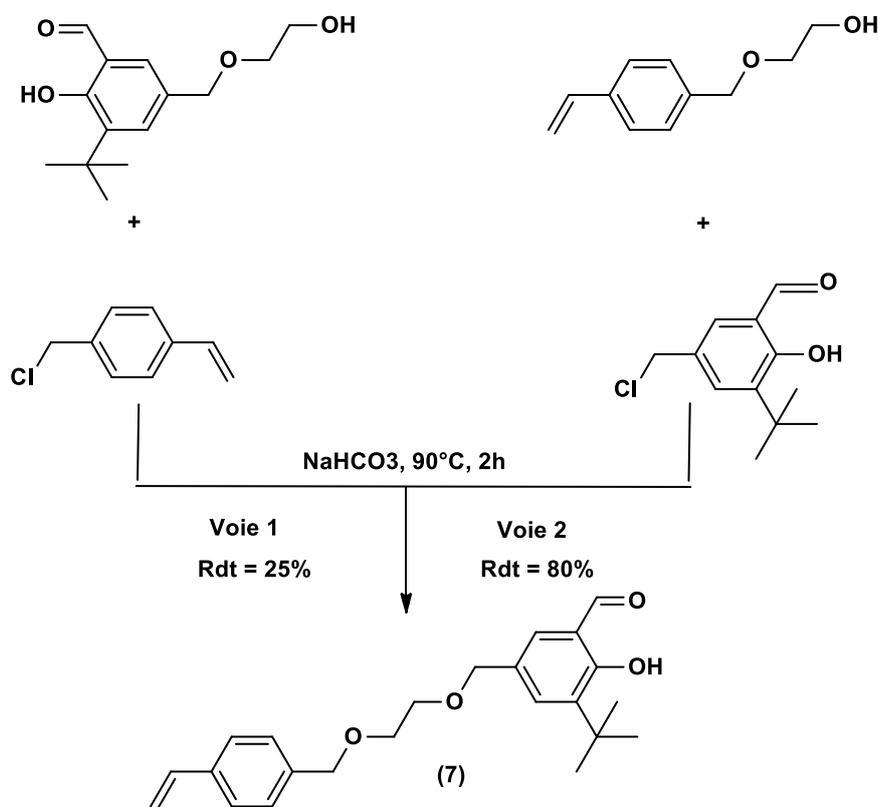


Fig. 41 : Synthèse du 3-*tert*-butyl-2-hydroxy-5-[6-(4-vinylphényl)-2,5-dioxahexyl]benzaldéhyde (7).

2. Synthèse des salens dissymétriques

La synthèse du ligand salen dissymétrique a été envisagée selon la procédure one-pot décrite par Weck et ses collaborateurs.^[31] Cette nouvelle stratégie de synthèse directe nécessite une monoprotection *in-situ* préalable de la (1*S*,2*S*)-cyclohexanediamine.

A. Synthèse de la (1*S*,2*S*)-cyclohexanediamine monoprotégée

Le chlorure d'hydrogène (1 équiv) a été choisi comme acide pour protéger sélectivement un seul groupement amine de la diamine engagée, selon la procédure décrite par Weck.^[31] Le sel de monoammonium (**8**) a été préparé avec un rendement de 80-92% à partir d'un rapport molaire 1:1 de la (1*S*,2*S*)-cyclohexanediamine et du chlorure d'hydrogène en solution dans l'éther diéthylique à 2M (**Figure 42**).^[26]

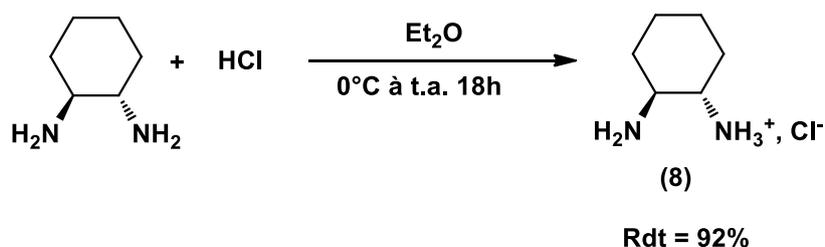


Fig. 42 : Synthèse de la (1*S*,2*S*)-cyclohexanediamine monoprotégée (**8**).

B. Condensation du sel avec les deux aldéhydes

Les ligands salen incorporant deux fractions différentes de salicylaldéhyde et une diamine ont été synthétisés dans des conditions douces par condensation suivant la procédure de Weck.^[31] La première condensation entre le sel d'ammonium résultant (**8**) et le premier salicylaldéhyde désiré a été effectuée avec un rapport molaire de 1:1 dans le méthanol à température ambiante en présence de tamis moléculaire afin d'éliminer l'eau qui se forme pendant la réaction. Après 4h d'agitation, une solution du deuxième salicylaldéhyde dans du dichlorométhane est ajoutée au système réactionnel, suivie de l'addition lente d'un excès de triéthylamine anhydre (3 équivalents) pour déprotéger l'ammonium; le mélange est laissé sous agitation pendant 4h supplémentaires. Selon cette procédure les ligands salen dissymétriques cibles ont été isolés avec des rendements de 35 à 45% selon les lots, sous forme d'un solide jaune clair après purification par chromatographie sur colonne de silice ou sur plaques de silice préparatives. Ces faibles rendements sont dûs principalement à la formation des salens symétriques

Chapitre II: Synthèse, polymérisation et évaluation en catalyse des complexes salen

correspondants aux deux aldéhydes utilisés. Cette méthode a été optimisée en faisant varier la nature du tamis moléculaire et le temps de la réaction (**Figure 43**). Des optimisations ont aussi été faites au niveau de la purification en faisant un prétraitement basique de la silice avec de la triéthylamine, (ajout de 10 gouttes à 1L d'éluant) pour éviter l'hydrolyse des imines et la dégradation du squelette salen.

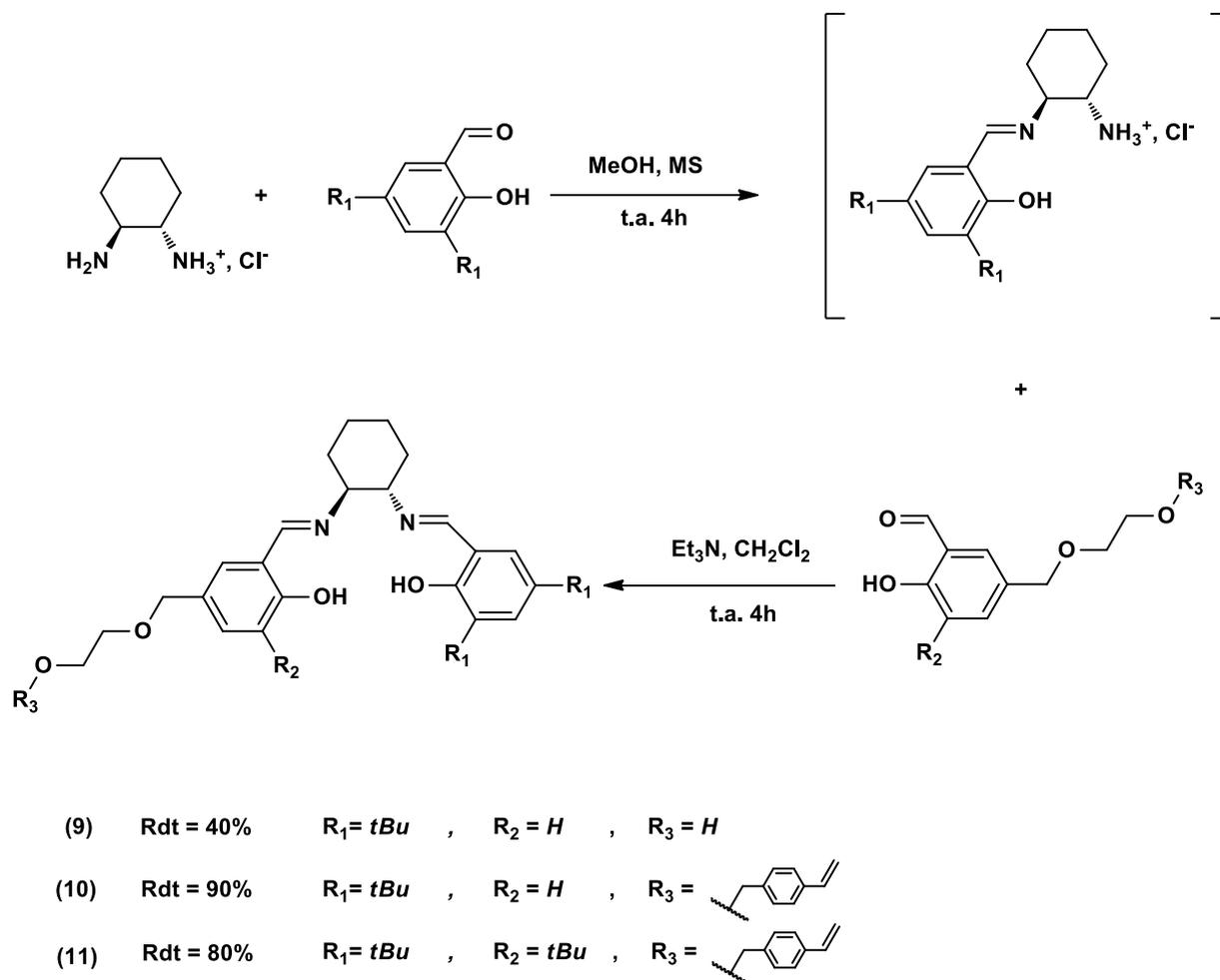


Fig. 43: Condensation du sel avec les deux aldéhydes.

C. Optimisation des conditions de synthèse du salen dissymétrique

Tableau 4 : Optimisation de la réaction de condensation pour la synthèse du produit (11)

Entrée	Temps (h)	MS (4 Å)	Rdt (%)
1	4	classique	45
2	8	classique	40
3	4	acide	80

En présence de tamis moléculaire classique, l'allongement du temps de réaction n'a pas permis l'augmentation des rendements qui restent autour de 40 à 45% (tableau 4, entrées 1 et 2). En revanche, l'utilisation d'un tamis moléculaire acide a amélioré de façon significative le rendement passant de 45 à 80% (tableau 4, entrée 3). Cette amélioration peut être expliquée par la nécessité d'une activation acide quantitative et rapide de l'aldéhyde par la quantité catalytique acide présente dans le tamis moléculaire et qui permet la formation des imines. Il est également envisageable que l'introduction d'un tamis moléculaire classique au pH souvent basique, provoque la déprotection *in situ* de l'ammonium préformé, générant ainsi le salen symétrique non-désiré. L'utilisation d'un tamis moléculaire acide maintient la protection sous forme ammonium de l'intermédiaire, aidant ainsi à la dissymétrisation du salen.

3. Caractérisation du monomère salen

Tous ces ligands salen ont été analysés principalement par RMN ^1H . L'analyse par RMN s'est révélée une méthode simple et rapide pour vérifier la condensation entre les deux aldéhydes et la diamine du ligand (**11**) en suivant la disparition totale des pics correspondant à l'aldéhyde à 9,89 ppm et l'apparition en parallèle d'un dédoublement des pics caractéristiques de la fonction imine et alcool vers 8,23-8,31 ppm et vers 13,50-14,00 ppm respectivement. Les pics caractéristiques de la fonction vinyle du styrène sont aussi présents vers 5,26- 6,73 ppm (**Figure 44**). Ces composés ont aussi été caractérisés par d'autres techniques telles que la spectroscopie Infra-Rouge, la spectrométrie de masse (haute résolution). Enfin, les pouvoirs rotatoires ont été déterminés par polarimétrie (voir partie expérimentale chapitre 4).

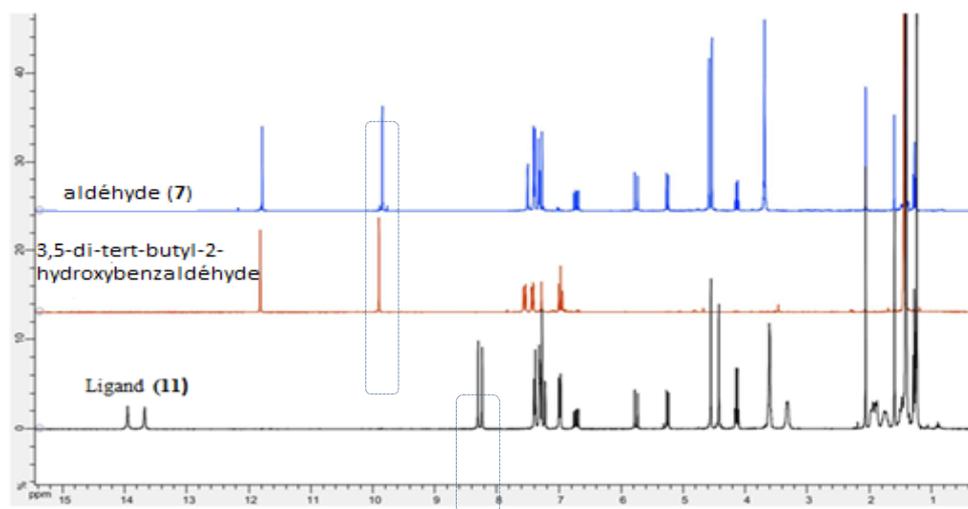


Fig. 44: spectres RMN ^1H du ligand salen (**11**), aldéhyde (**7**) et du 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde.

Conclusion

Pour conclure, la synthèse des différents précurseurs a été réalisée et elle conduit à de nouveaux aldéhydes substitués ou non par des groupements *tert*-butyles avec des rendements modérés à élevés. Ces derniers ont été engagés dans la réaction de condensation. La synthèse des ligands par condensation a été satisfaisante en termes de nombre d'étapes et de rendement après optimisation des conditions en utilisant le tamis moléculaire acide comme catalyseur pour la formation des imines. Des difficultés de purification ont été également rencontrées, liées principalement à la dégradation du ligand salen par protonation de la fonction imine sur la silice. Cette étape de purification a été optimisée par l'utilisation de quelques gouttes de triéthylamine. Enfin, tous les ligands ont été identifiés et caractérisés par plusieurs méthodes d'analyse telles que la RMN ^1H , la spectrométrie de masse, l'IR et la polarimétrie.

II. Partie polymérisation : polymérisation du monomère salen

Introduction

Au cours des dernières décennies, un grand nombre de catalyseurs ont été supportés sur une variété de matériaux allant des polymères à la silice mésoporeuse.^[3,23,24] En particulier, les supports de polymères solubles sont avantageux en raison du développement de la polymérisation contrôlée et vivante, qui tolère une grande variété de groupements fonctionnels. Parmi ces polymérisations contrôlées, les polymérisations radicalaires par transfert d'atomes (ATRP),^[40,41] les polymérisations en présence de nitroxydes (NMP)^[42] et les polymérisations radicalaires par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT),^[43] ainsi que la polymérisation par métathèse à ouverture de cycle,^[44] ont permis la maîtrise de la structure (compositions, architectures et masses molaires). Par conséquent, grâce à des considérations précises de la structure et des propriétés du polymère et en tenant compte du mécanisme de la catalyse et des voies possibles de décomposition du catalyseur, il est possible de concevoir des supports qui améliorent l'activité catalytique des complexes métalliques.

Dans ce contexte, l'objectif spécifique de cette partie est donc d'étudier l'effet de la teneur en salen dans le copolymère sur l'activité catalytique globale du copolymère. Une série de dérivés aléatoires du polystyrène a donc été obtenue par copolymérisation ATRP du monomère salen (**11**) et du styrène en faisant varier la quantité relative des deux espèces de monomères (**Figure 45**).

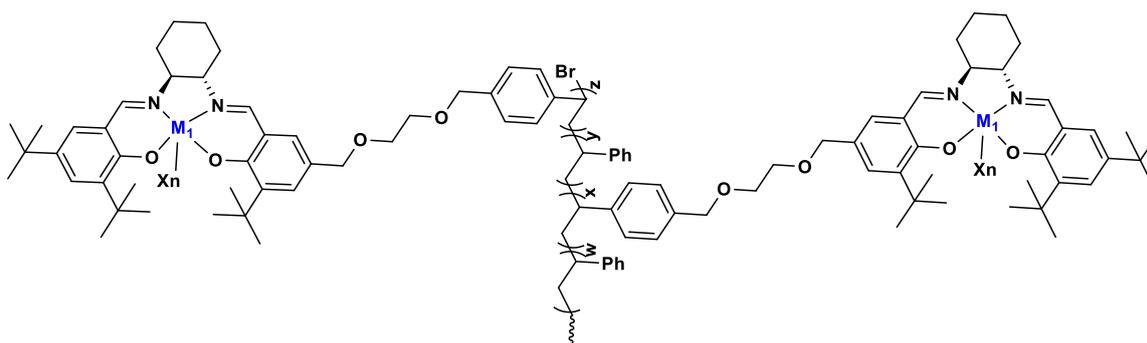


Fig. 45 : Structure générale du copolymère salen/styrène attendu par ATRP.

1. Polymérisation ATRP

A. Choix des constituants de la polymérisation

Lors du processus de polymérisation radicalaire contrôlé par transfert d'atome, le complexe métallique $M_r^n X$ /ligand capte un atome d'halogène X de l'espèce dormante P-X pour former

l'espèce active P^\bullet (**Figure 46**).^[22] Les espèces actives ainsi formées peuvent ensuite s'additionner sur le monomère (propagation), capturer l'atome d'halogène de l'espèce $M_t^{n+1}X_2$ /ligand (désactivation réversible) ou se combiner avec d'autres radicaux, cette dernière réaction devait être négligeable.

Le contrôle de la polymérisation ATRP d'un monomère dépend du choix :

1. De l'amorceur halogéné susceptible de céder rapidement son halogène permettant un amorçage rapide et efficace.
2. Du système catalytique composé d'un métal de transition et d'un ligand,
3. et d'un solvant adéquat.

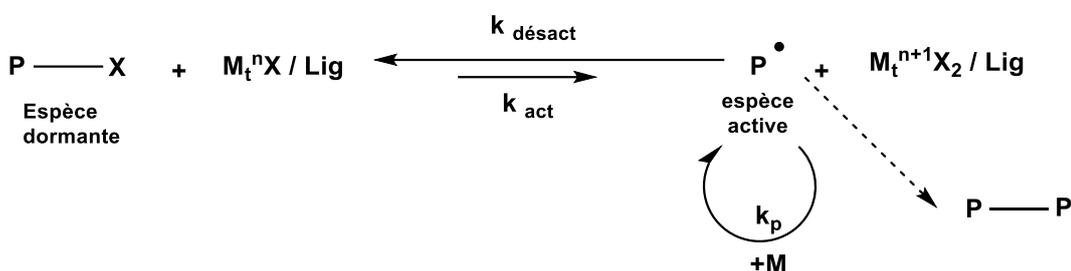


Fig. 46 : Principe de la polymérisation ATRP.

Le choix de l'amorceur s'est donc porté sur le 2-bromoisobutyrate d'éthyle (EBIB) qui est un amorceur efficace pour la polymérisation du styrène. Les complexes de métaux de transition employés pour l'ATRP du styrène sont habituellement à base de cuivre car les sels utilisés sont commerciaux et moins onéreux que les autres complexes à base de ruthénium par exemple. A l'halogénure de cuivre est associé un ligand. Dans la littérature, de nombreux travaux ont montré le rôle primordial du ligand azoté qui permet à la fois une meilleure solubilisation du système catalytique et un échange d'halogène efficace. Dans notre étude, le choix s'est porté sur la *N,N,N',N'',N'''*-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) qui s'est déjà révélée très efficace pour la polymérisation du styrène.^[45,46]

Un solvant relativement peu polaire comme le toluène peut être utilisé car il minimise les interactions entre le solvant et le polymère. Ainsi, il permet la diminution de la viscosité du milieu réactionnel afin de faciliter les études cinétiques.

B. Polymérisation ATRP du styrène

Avant d'effectuer la copolymérisation ATRP du monomère de salen MS (**11**) avec du styrène, une étude cinétique avec un monomère modèle, le styrène, a été effectuée afin de vérifier le caractère contrôlé de la polymérisation. En effet, la polymérisation du styrène a été largement

décrite en solution.^[22] Pour cette polymérisation, le bromure de cuivre (CuBr) associé à la PMDETA a été utilisé comme système catalytique avec le 2-bromoisobutyrate d'éthyle comme amorceur de polymérisation à 100°C dans le toluène, en fixant le rapport $[\text{monomère}]_0 : [\text{EBiB}]_0 : [\text{CuBr}]_0 : [\text{PMDETA}]_0 = 100 / 1/1/1,2$ et des temps de polymérisation de 4 h, 9 h et 17 h. (**Figure 47**)

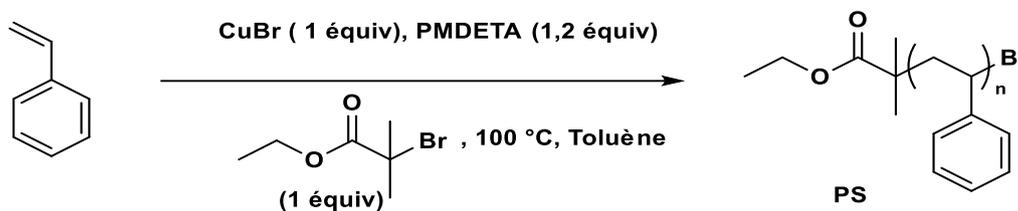


Fig. 47 : Polymérisation ATRP en solution du styrène.

Tableau 5 : Conditions et résultats de la cinétique ATRP du styrène dans le toluène à 100°C

Entrée	Temps (h)	Conv (%) ^[a]	Mn _{calc} (g/mol) ^[b]	Mn _{sec} (g/mol) ^[c]	Đ ^[d]
1	4	29	3211	3382	1,1
2	9	53	5707	5678	1,09
3	17	74	7891	8317	1,07

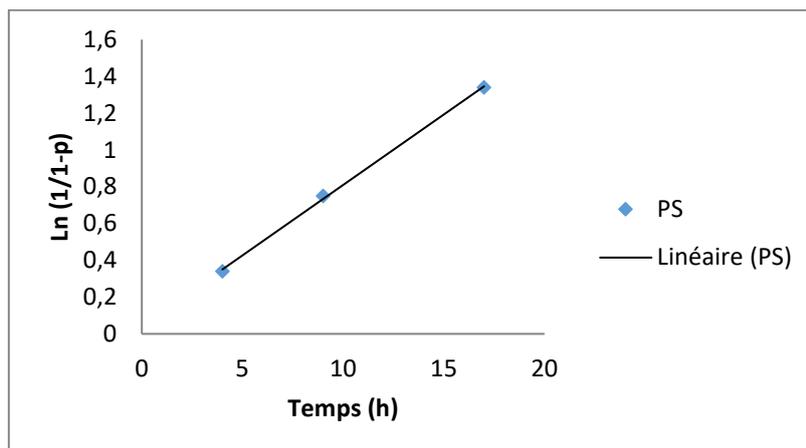
^[a]Conversions et compositions déterminées par RMN ¹H

^[b] $M_{n\text{ calc}} = [\text{styrene}]_0 \times M_{\text{styrene}} / [A]_0 + M_{\text{amorceur}}$

^[c]M_n et Đ déterminées par SEC (THF comme éluant, standards polystyrène, 30 °C)

Pour montrer que la polymérisation est contrôlée, les graphiques $\ln(1/(1-p))$ en fonction du temps et Mn en fonction de la conversion ont été tracés (**Figure 48**).

a)



b)

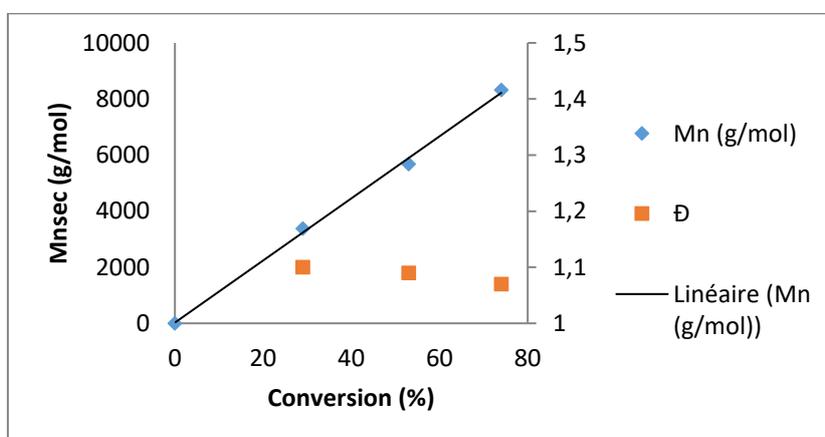


Fig. 48 : a) Evolution de $\ln (1/(1-p))$ en fonction du temps et b) M_n et \bar{D} en fonction du taux de conversion pour la polymérisation ATRP du styrène en solution.

Une cinétique du premier ordre a été obtenue car l'évolution de $\ln (1/(1-p))$ est linéaire en fonction du temps ; la masse molaire est également linéaire en fonction du taux de conversion et \bar{D} est inférieure ou égale à 1,1 quelle que soit la conversion. Ces résultats signifient que l'amorçage a été rapide et quantitatif.

La polymérisation ATRP du styrène a bien été contrôlée en utilisant CuBr/PMDETA comme système catalytique et l'EBIB comme amorceur en solution dans le toluène à 100 °C. Ces conditions sont donc retenues pour la copolymérisation ATRP du styrène avec le salen.

C. Copolymérisation du salen avec du styrène

La possibilité de polymériser les salens fonctionnalisés avec du styrène par ATRP d'une façon contrôlée nous permet d'envisager la synthèse de nouvelles structures de copolymères salen possédant des fonctions réactives. La présence d'unités de styrène au sein du copolymère

permettrait d'éloigner les unités de monomère salen les unes par rapport aux autres (copolymère statistique), entraînant une meilleure accessibilité des sites catalytiques ; la quantité de styrène doit d'autre part être optimisée pour cibler une bonne coopérativité.

La synthèse de copolymères à base de salen en solution en utilisant un amorceur conventionnel d'ATRP n'a pas été décrite dans la littérature. Néanmoins, l'équipe de Jones^[23,24] a obtenu des copolymères à base de salen greffés sur la silice ou sur des nanoparticules d'oxyde de fer mais aucun contrôle n'a été observé pour ces polymérisations. Les polymérisations sur silice ont généré une distribution multimodale et large des masses molaires ($\bar{M}_w = 3,9$), et aucune information sur le caractère contrôlé de ces polymérisations sur les nanoparticules d'oxyde de fer n'a été mentionnée. En revanche, la polymérisation radicalaire classique en utilisant l'AIBN comme amorceur ou la métathèse a été largement décrite par Weck en synthétisant une variété d'homopolymères et de copolymères fonctionnalisés par des métallo-salens.^[20,21,47-49] D'après leurs études sur l'influence de la teneur en salen, les copolymères possédant une teneur en salen $\geq 20\%$ améliorent d'une façon significative l'activité et la sélectivité.

Dans ce travail, des rapports initiaux (**11**)/styrène de 10/90, 20/80 et 50/50 ont été utilisés pour la synthèse des copolymères à base de salen ; les copolymères résultants ont été nommés respectivement poly**11a**, poly**11b** et poly**11c**. Un degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) théorique a été fixé à 100 pour une conversion complète. La croissance uniforme des chaînes en utilisant la technique ATRP qui consiste en une désactivation réversible de la polymérisation radicalaire (RDRP), devrait aboutir à des polymères avec des masses molaires bien définies (selon la conversion) et des distributions de masse molaire étroites. Les compositions des copolymères synthétisés devraient normalement respecter les rapports initialement fixés puisque le monomère de salen porte le même groupe polymérisable que le styrène, menant, à priori, à une réactivité identique.

Toutes ces copolymérisations ont été conduites à 100°C dans le toluène en utilisant les mêmes conditions de polymérisation du styrène avec un rapport $[monomère]_0/[EBiB]_0/[CuBr]_0/[PMDETA]_0 = 100/1/1/1,2$ (**Figure 49**)

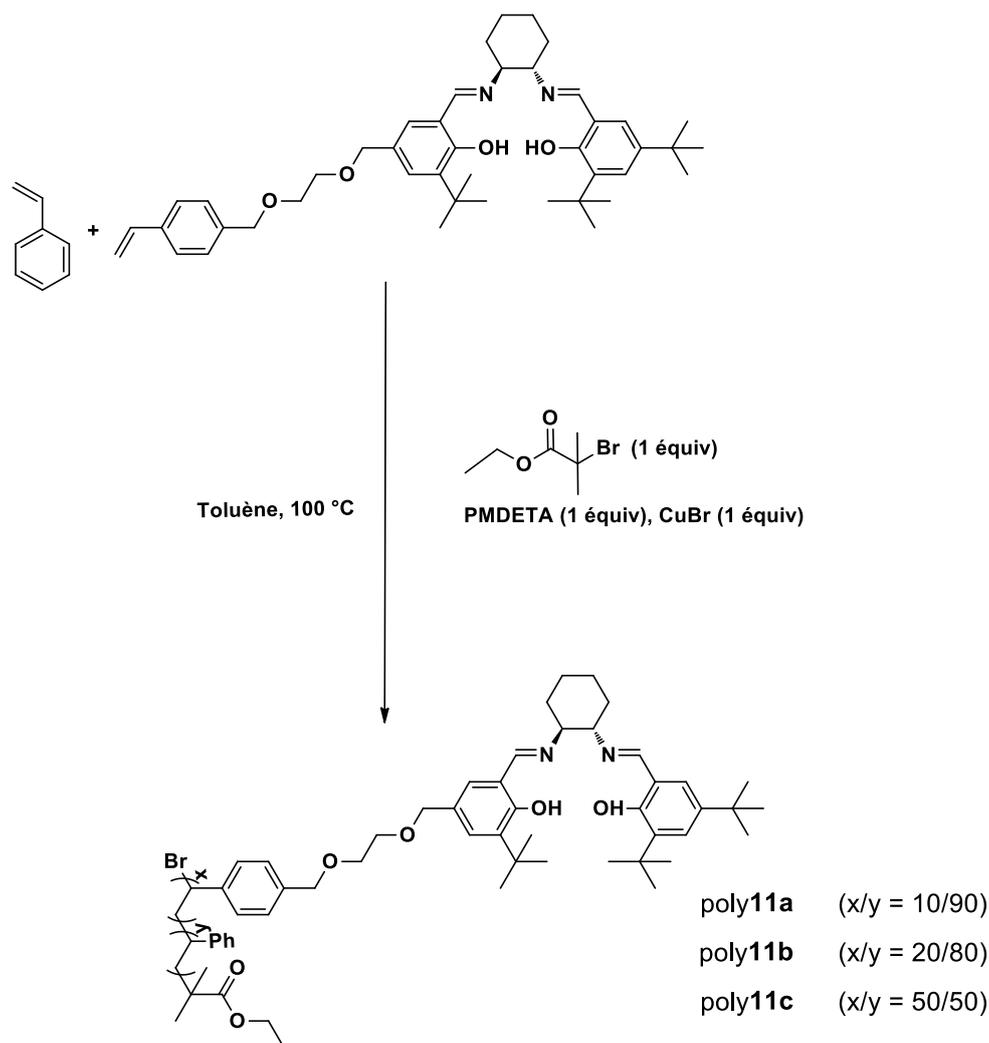


Fig. 49 : Copolymérisation du monomère salen avec le styrène par polymérisation ATRP.

Le tableau 6 illustre les différentes synthèses des copolymères salen selon les rapports molaires de salen/styrène en visant un degré de polymérisation de 100. La conversion et la composition des copolymères ont été déterminées par RMN ^1H et la masse molaire ainsi que la dispersité (Đ) par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à un détecteur réfractométrique. La courbe de calibration de la SEC est déterminée avec des standards de PS.

Tableau 6 : Conditions et résultats de la copolymérisation ATRP du salen et du styrène avec différents rapports dans le toluène à 100°C.

Entrées	Monomère (11)/styrène (mol %)	Tps (h)	p (%) ^[a]	Copolymère (11)/styrène (mol %) ^[a]	M _{n calc} (g/mol) ^[b]	M _{n SEC} (g/mol) ^[c]	Đ ^[c]
1	10/90	2	14	10/90	2500	5300	1,28
2	10/90	4	25	11/89	4200	5900	1,29
3	10/90	6	37	11/89	6200	7300	1,29
4	10/90	17	70	11/89	11500	14200	1,33
5	20/80	6	30	21/79	6800	9700	1,69
6	20/80	9	39	20/80	8750	10500	1,58
7	20/80	17	60	19/81	13300	13300	1,39
8	50/50	3	40	43/57	15900	19500	1,60
9	50/50	6	50	46/54	19800	19600	1,72
10	50/50	9	50	42/58	19800	22200	1,58

^[a]Conversions et compositions déterminées par RMN ¹H (cf. annexe, figure 113)

^[b] $M_{n \text{ calc}} = p \times ([(\mathbf{11})]_0 \times M_{(\mathbf{11})} + [\text{styrene}]_0 \times M_{\text{styrene}}) / [A]_0 + M_{\text{amorceur}}$

^[c]M_n et Đ déterminées par SEC (THF comme éluant, standards polystyrène, 30 °C)

D. Caractérisation des copolymères

Les copolymères poly **11a-c** ont été isolés après précipitation dans le méthanol. Tous les copolymères ont été caractérisés par RMN ¹H, IR-ATR et analyse SEC. Comme le montre la **figure 50**, les signaux correspondant aux spectres RMN ¹H des poly **11a-c** ont montré des caractéristiques d'élargissement associées aux polymères. Aucun signal résiduel correspondant aux protons vinyliques des deux monomères n'est détectable, indiquant que tout le monomère restant a été éliminé lors du traitement après polymérisation.

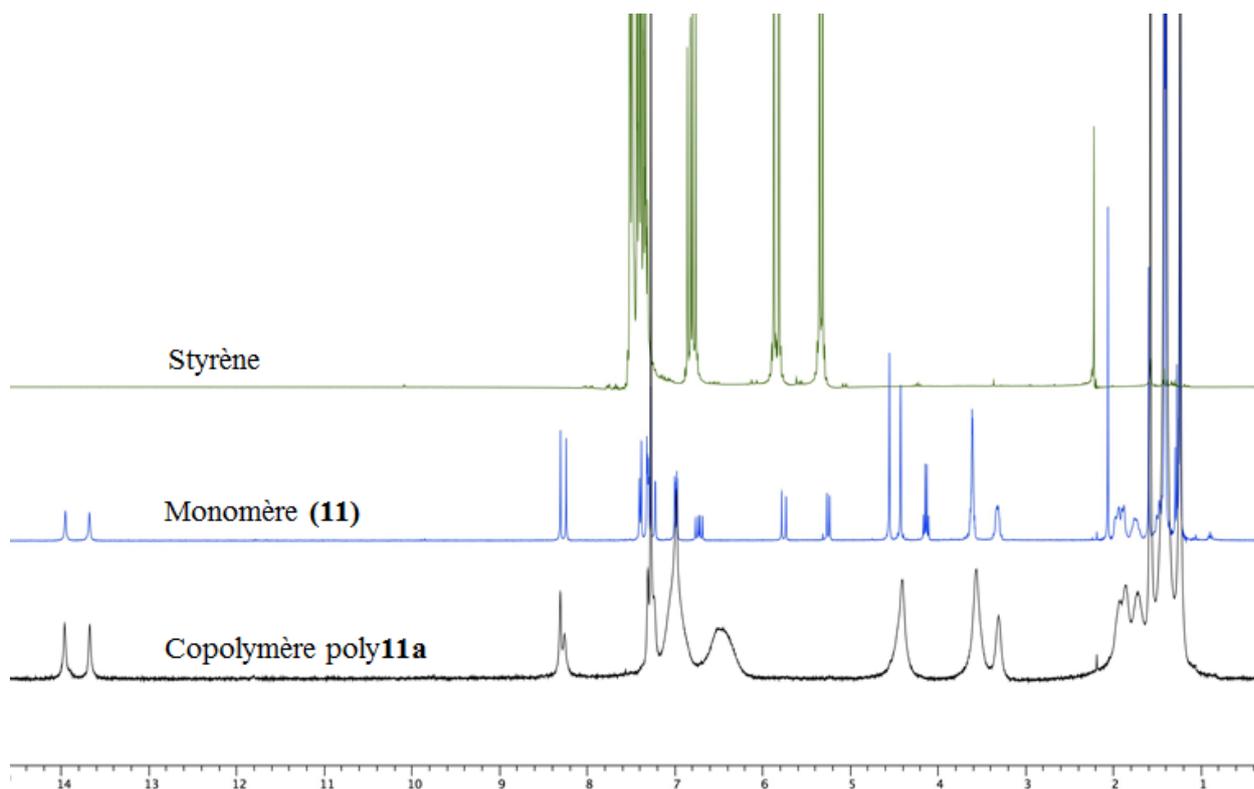


Fig. 50 : Spectres RMN ^1H du styrène, du monomère salen (**11**) et du copolymère poly **11a**

E. Incorporation du salen dans le copolymère

a. Analyse RMN ^1H

Le RMN ^1H a permis de vérifier l'incorporation du monomère de salen (**11**) dans le copolymère en suivant simplement l'apparition des pics caractéristiques de la fonction imine avec un déplacement chimique de 8,2 ppm, qui est particulièrement visible ainsi que les signaux caractéristiques des fonctions $-\text{OH}$ vers 13,5-14,0 ppm. D'autre part, les compositions des copolymères ont été déterminées par RMN ^1H (Tableau 6, cf. annexe, les figures 114 à 116 pour plus de détails). Il est à noter que leurs compositions sont très proches des rapports visés initialement, avec une différence de 1% pour poly**11a** et poly**11b** (entrées 1 à 7, Tableau 6). Poly**11c** montre, quant à lui, une différence dans la gamme de 4-8% en excès de l'unité styrène (entrées 8-10 dans le tableau 6). A titre d'illustration, le spectre RMN ^1H représenté pour la préparation de poly**11a** est donné sur la **figure 51**, avec l'indication des intégrales représentant les signaux des groupes imines à 8,2 ppm et les protons aromatiques, comme référence pour le calcul du rapport de distribution des deux monomères. Ces résultats indiquent que les deux comonomères ont été consommés à des taux presque similaires depuis la phase initiale jusqu'à la fin de la polymérisation étant données les réactivités supposées identiques des deux comonomères et que la copolymérisation s'est déroulée de manière aléatoire, ce qui exclut sans

ambiguïté la possibilité de générer des copolymères à blocs.

b. Analyse IR-ATR

Les spectres IR-ATR confirment aussi l'incorporation de **(11)** dans le copolymère, comme le montre le spectre (**Figure 52**) dans la gamme $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ pour le polystyrène (**PS**) et tous les copolymères préparés. L'incorporation de la fraction salen est clairement démontrée par l'apparition de la vibration d'élongation ($\nu\text{C}=\text{N}$) des imines à 1629 cm^{-1} , dont l'intensité augmente incontestablement avec la proportion de salen dans le copolymère. Il en va de même pour les signaux dans la plage de $3240\text{-}3265\text{ cm}^{-1}$ affectés aux vibrations d'élongation des liaisons -OH . D'autres signaux significatifs sont également détectés, notamment attribués aux vibrations d'élongation aliphatiques C-H_x entre 2860 à 2950 cm^{-1} qui augmentent largement en fonction de l'introduction du salen, alors que les modes de vibration C-H_x aromatiques caractéristiques du polystyrène ($3010\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$) ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la fraction salen incorporée dans le copolymère. D'autres signaux significatifs sont aussi identifiés tels que les modes de déformation ($\text{C}=\text{C}$) du cycle aromatique à 1444 , 1471 et 1514 cm^{-1} .

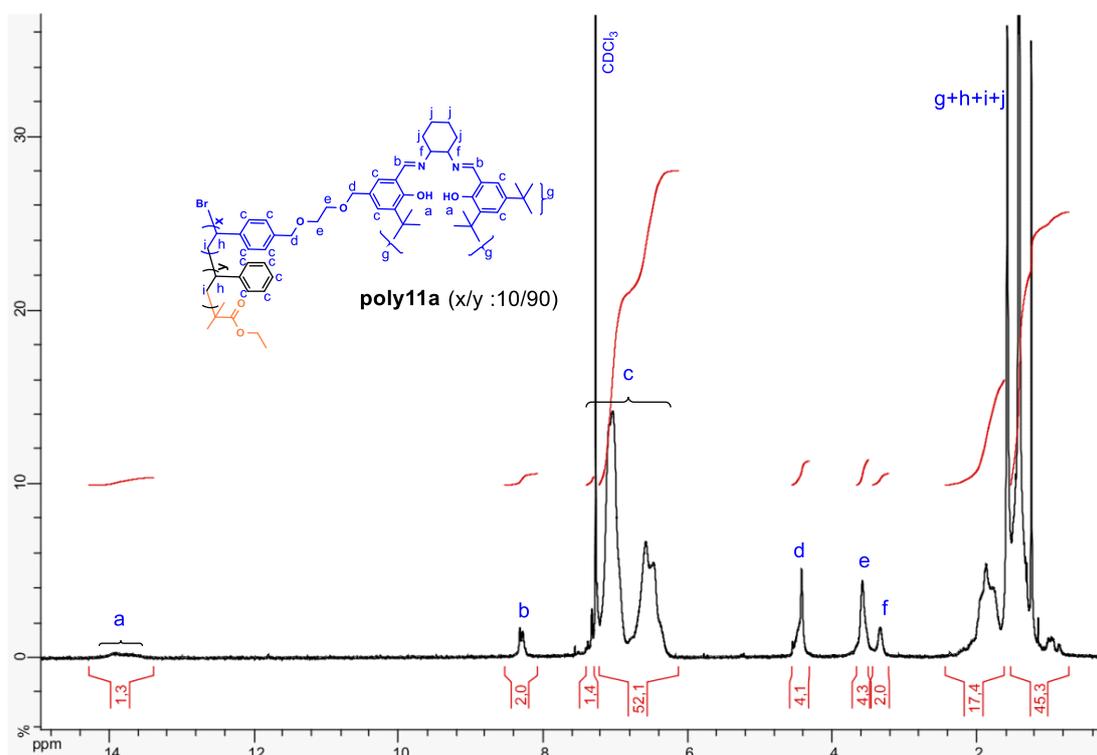


Fig. 51 : RMN ^1H du poly**11a** dans le CDCl_3 - 250 MHz

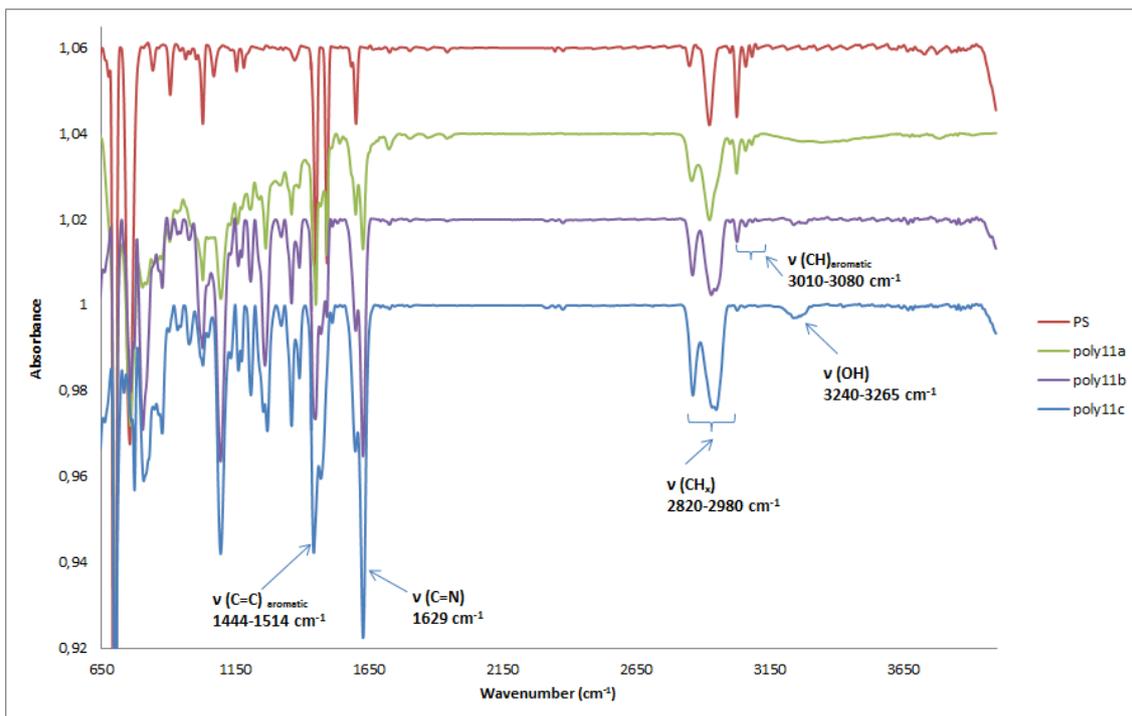


Fig. 52 : Spectres IR-ATR (de haut en bas) du polystyrène (rouge), poly11a (vert), poly11b (violet) et poly11c (bleu)

c. Analyses UV-Vis

Enfin, la signature de l'incorporation du salen dans le copolymère est également obtenue par des analyses UV-visible effectuées dans le dichlorométhane, avec la présence de deux bandes à 261 et 330 nm correspondant à des bandes typiques enregistrées à partir du monomère salen (**11**) (257 et 329 nm) (**Figure 53**)

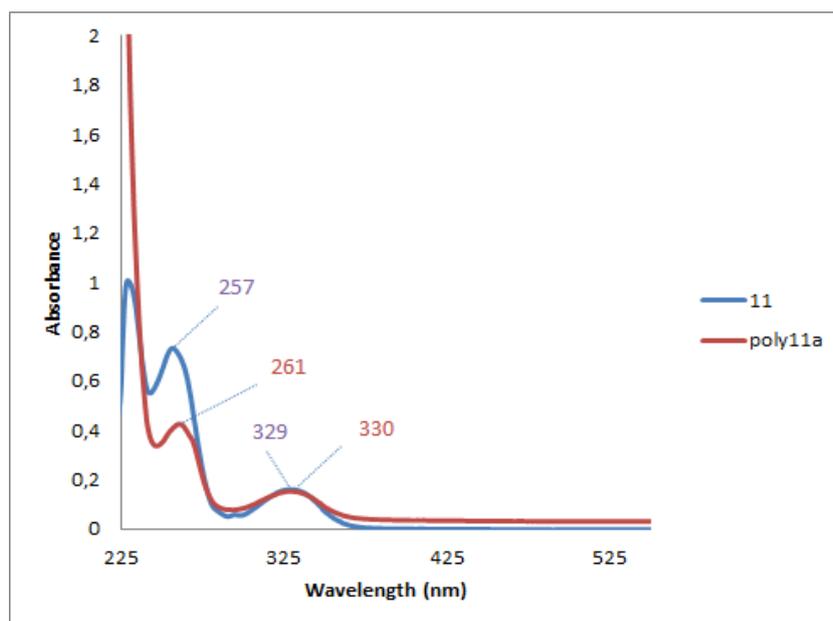


Fig. 53 : UV-visible du monomère salen (**11**) et du copolymère (poly11a).

F. Caractère contrôlé de la copolymérisation ATRP

a. ATRP de poly11a

La **figure 54** montre la cinétique de la conversion des monomères, de l'évolution de la masse molaire et des traces de SEC obtenues pour un rapport comonomère **11**/styrène de 10/90 (% molaire) (entrées 1, 2, 3 et 4, tableau 6). La courbe correspondant au $\ln [M]_0/[M]$ en fonction du temps représentée sur la **figure 54a** est linéaire, ce qui indique que la cinétique de la conversion de monomère est de premier ordre impliquant une initiation rapide et une terminaison irréversible insignifiante. La masse molaire moyenne en nombre, dans la gamme de 5300 à 14200 g/mol, augmente de façon monotone avec la conversion globale du styrène et du monomère (**11**), ce qui indique une contribution négligeable des réactions de transferts et de terminaisons irréversibles dans ces conditions. La surestimation de la masse molaire moyenne en nombre M_n SEC par rapport à la M_n calculée (**Figure 54b**) est probablement due à la différence des volumes hydrodynamiques des copolymères par rapport aux polystyrènes utilisés pour l'étalonnage. L'addition du comonomère (**11**) de masse molaire bien supérieure dans la composition du copolymère devrait entraîner une augmentation de la masse molaire absolue des copolymères par rapport au polystyrène, ce qui est effectivement observé dans la **figure 54b**. L'analyse par SEC présente des profils monomodaux des distributions de masse molaire (**Figure 54c**). Les valeurs de dispersité relativement faibles ($\mathcal{D} = 1,28 - 1,33$) indiquent le caractère contrôlé de la polymérisation dans ces conditions.

b. ATRP du poly 11b

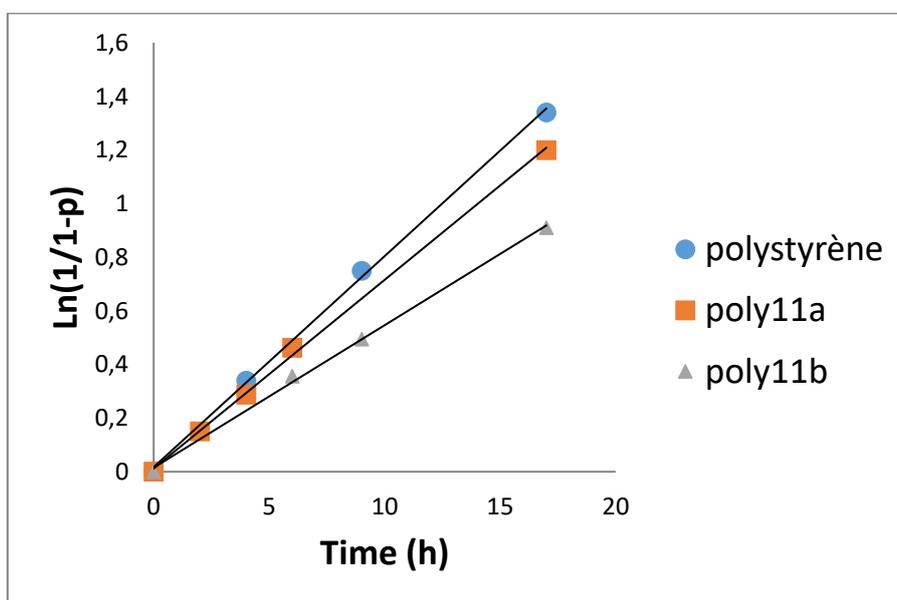
Ensuite, une cinétique de la synthèse des copolymères poly**11b** avec un rapport molaire supérieur (**11**)/styrène de 20/80 (entrées 5-7 dans le tableau 6) a été réalisée. La conversion est passée de 30 à 60% pour des temps de réaction de 6 à 17 h. La cinétique correspondante, c'est-à-dire l'évolution de $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps (**Figure 54a**) indique une cinétique du premier ordre de la conversion du monomère mais avec une diminution de la constante de vitesse de propagation apparente, comparée au polystyrène et au poly**11a**. Cette tendance est probablement due à la constante de diffusion inférieure du monomère (**11**), impliquant la diminution de la valeur de k_p . En outre, le niveau d'incorporation plus élevé de l'unité monomère (**11**) devrait entraîner une augmentation de la valeur M_n SEC mesurée à la même conversion, ce qui est effectivement observé (**Figure 54b**) en comparant le poly**11a** avec le poly**11b**. Les valeurs de dispersité ont également augmenté par rapport à poly**11a** : $\mathcal{D} = 1,69, 1,58$ et $1,39$ pour des taux de conversion de 30, 39 et 60%, respectivement. De manière inattendue, les valeurs de dispersité ont diminué avec l'augmentation de la masse molaire. Ainsi, malgré le contrôle cinétique, l'incorporation de 20% en mole de monomère (**11**) ne

permet plus de maintenir un caractère contrôlé de la polymérisation ATRP. Une expérience supplémentaire a été effectuée impliquant un rapport molaire (**11**)/styrène de 5/95 et un temps de réaction de 17h. La conversion a atteint 71% et l'incorporation du monomère salen (**11**) est satisfaisante puisque un rapport molaire de (**11**)/styrène de 4/96 est obtenu au lieu du rapport 5/95 visé initialement. Le profil SEC est monomodal et la valeur de dispersité $\bar{D} = 1,28$, est conforme au caractère contrôlé de la réaction, et de même ordre de grandeur que les données obtenues pour poly**11a**. Pour cet échantillon, la valeur de M_n SEC de 10040 g/mol ($M_{calc} = 9600$ g/mol) est conforme à une incorporation plus faible de l'unité comonomère (**11**) qui devrait entraîner une diminution de la valeur M_n SEC obtenue à la même conversion : pour poly**11a** (entrée 4, tableau 6), la valeur M_n SEC est en effet de 14200 g/mol.

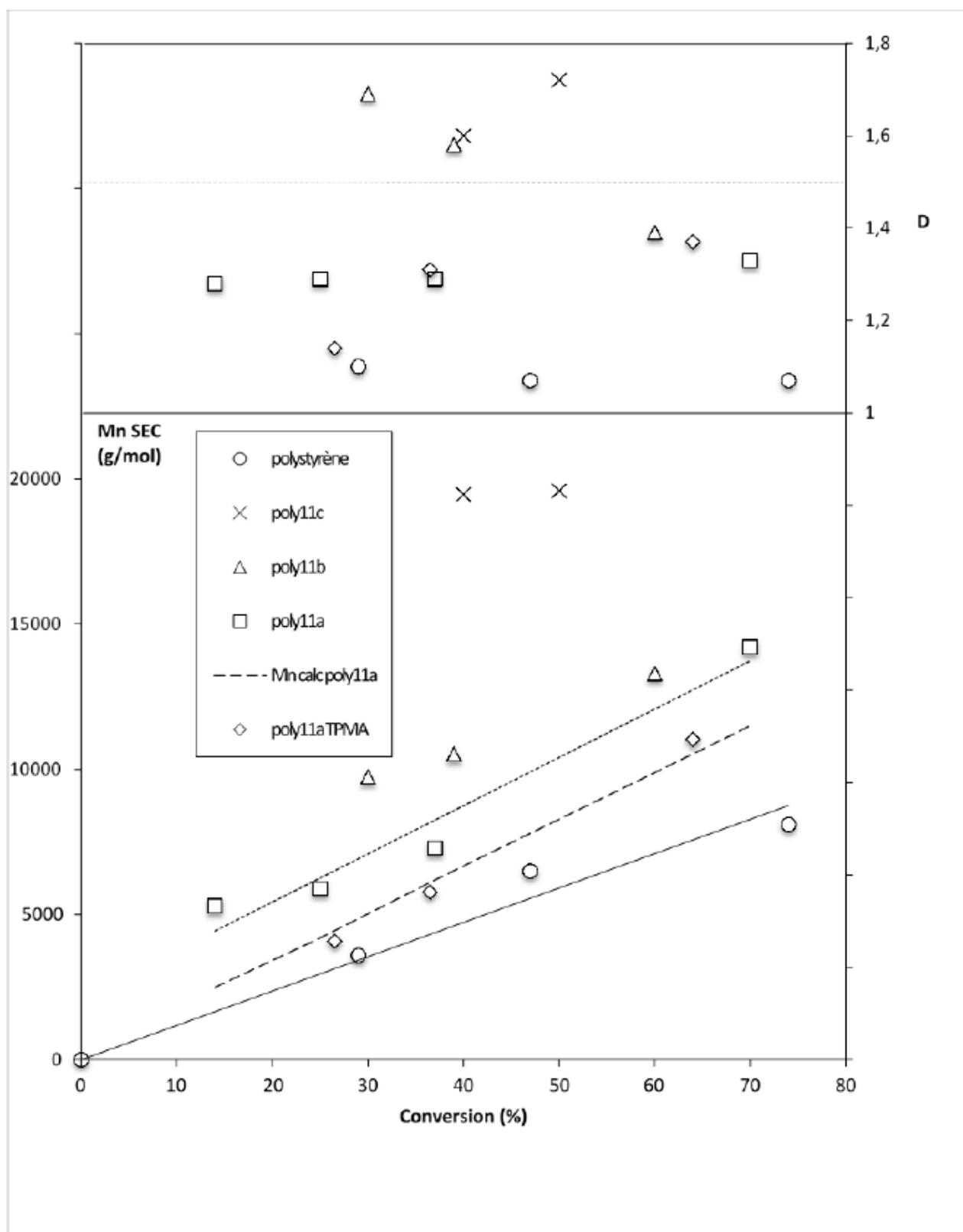
c. ATRP du poly **11c**

Enfin, pour le rapport molaire le plus élevé (**11**)/styrène de 50/50 (entrées 8-10, tableau 6), le contrôle cinétique a été perdu avec des conversions stabilisées à 50% pour des temps de réaction de 6h et 9h. La distribution de masse molaire n'est plus contrôlée non plus, avec des valeurs de dispersité \bar{D} allant de 1,6 à 1,7. Les valeurs de M_n SEC dans la gamme 19500 – 22200 g/mole reflètent l'incorporation maximale des unités de salen parmi tous les copolymères synthétisés dans ce travail (Figure **54b**).

54a)



54b



54c)

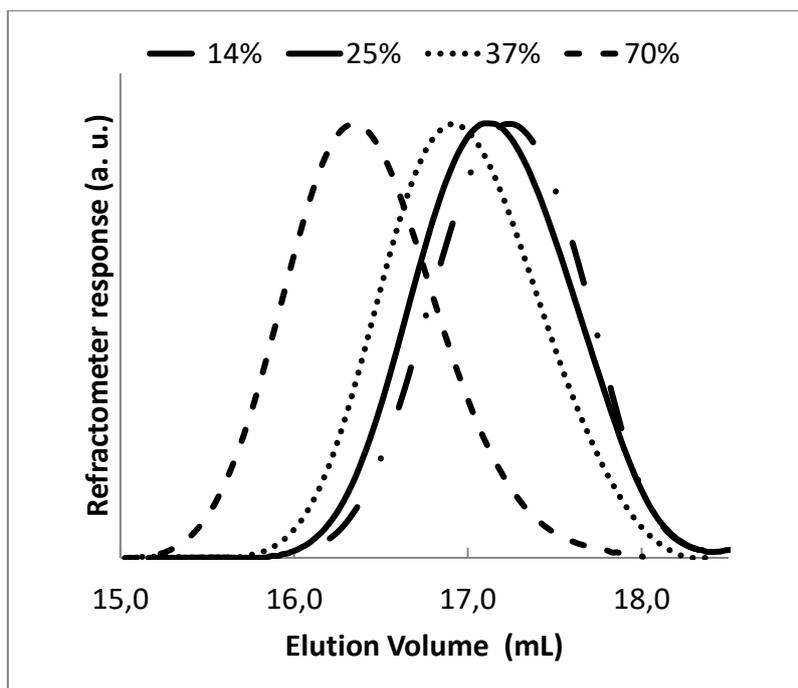


Fig. 54 : Synthèse de copolymères avec un rapport (11)/styrène différent: (a) cinétique; (b) évolution de la masse molaire et de la dispersité \bar{D} avec la conversion et (c) évolution des traces SEC pour poly11a avec la conversion. Conditions de réaction: $[M]_0$: $[EBIB]_0$: $[Cu(I)]_0$: $[PMDETA]_0 = 100$: 1: 1: 1,2 dans le toluène à 100 ° C.

2. Mise en évidence de la complexation du cuivre par le monomère salen

L'hypothèse de la complexation du cuivre par le monomère ou le polymère formé à l'origine de la perte de contrôle de la polymérisation ATRP peut être mise en évidence par l'étude de l'influence de l'ajout du salen de Jacobsen dans le milieu réactionnel. Pour cela, une expérience de polymérisation du styrène a été effectuée en substituant le monomère salen (11) par le salen de Jacobsen avec une teneur de 10% en salen comme utilisée précédemment pour la synthèse des copolymères: Salen de Jacobsen /styrène = 10/90 (**Figure 55**).

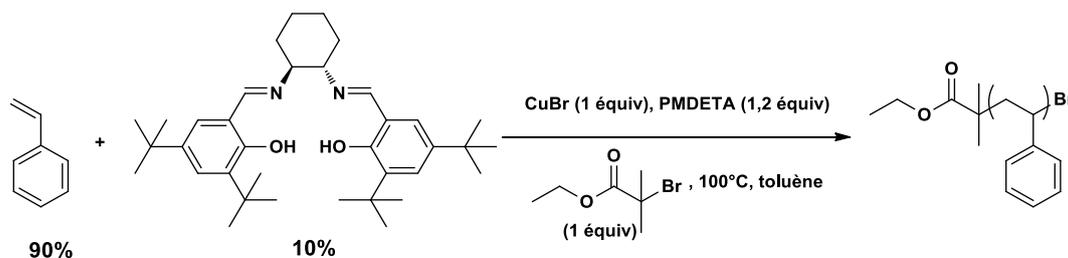


Fig. 55 : ATRP de styrène en présence de salen de Jacobsen.

Cette polymérisation du styrène en présence de 10% du salen de jacobsen nous a permis

d'obtenir une masse molaire M_n de 6781 g/mol et une dispersité de 1,29. Ce résultat est similaire à celui obtenu pour la synthèse du copolymère en utilisant une teneur de 10% du monomère salen (**11**) avec une dispersité comprise entre 1,28 et 1,33. Ceci met en évidence l'existence d'une compétition de complexation de Cu(II) entre la PMDETA et le salen utilisé.

Le groupe de Matyjaszewski^[50] a également montré que l'ajout de poly(*N*-tert-butyl acrylamide) lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle (AM) influence la cinétique de polymérisation. Sans ajout de poly(*N*-tert-butyl acrylamide), la conversion de l'AM atteint 90%, la dispersité est de 1,07. Lorsque 10% en masse de poly(*N*-tert-butyl acrylamide) sont ajoutés, la conversion de l'AM est que de 68% après un même temps de polymérisation (20h) et les masses molaires sont moins bien contrôlées.

3. Utilisation du TPMA

Grâce à sa structure polyazotée flexible (**Figure 56**), le ligand tris(2-pyridylméthyl) amine (TPMA) possède une constante de complexation du cuivre plus importante que les ligands à chaîne linéaire.^[51,52] De ce fait, la complexation du cuivre par ce ligand est forte et devrait réduire la complexation compétitive du cuivre par les salens présents dans le milieu réactionnel.

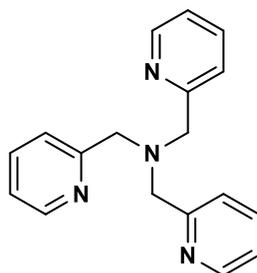


Fig. 56 : Structure du ligand tris (2-pyridylméthyl) amine (TPMA).

Des tests de polymérisation en utilisant ce ligand ont été effectués. Malheureusement, les résultats n'ont pas été convaincants avec des valeurs de dispersité \bar{D} obtenues autour de 1,3-1,4, pour des conversions les plus élevées de 36 et 64%, comparables aux valeurs mesurées avec la PMDETA (**Figure 54b**). En outre, un épaulement est observé sur les profils des chromatogrammes enregistrés en SEC (**Figure 57**) lorsque la masse molaire est élevée, ce qui peut être attribué au couplage irréversible des radicaux actifs.

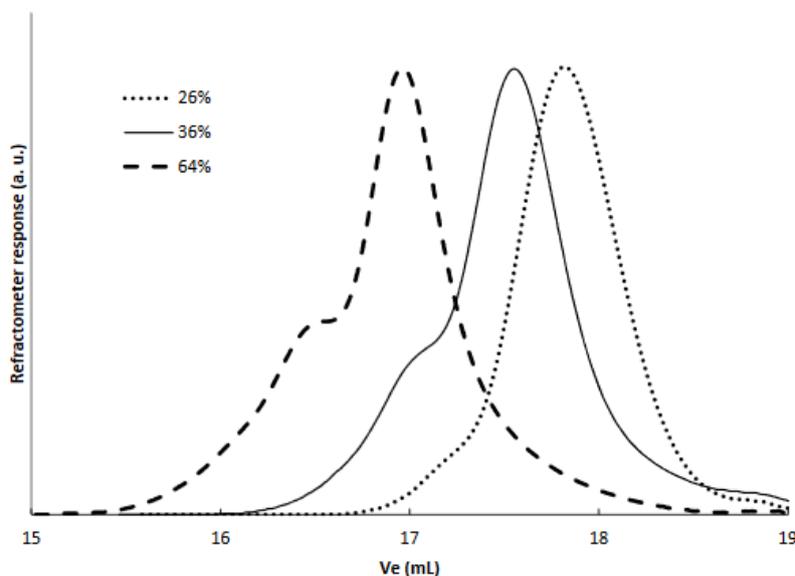


Fig. 57: Chromatogrammes SEC pour poly**11a**. ATRP copolymérisation de (**11**) / styrène avec un rapport salen/styrène de 10/90 et TPMA comme ligand. Conditions de réaction: $[M]_0$: $[I]_0$: $[Cu(I)]_0$: $[TPMA]_0 = 100$: 1: 1: 1,2 dans le toluène à 100 ° C.

Compte tenu des résultats obtenus, le ligand PMDETA semble être le plus efficace pour polymériser par ATRP le monomère salen de manière plus contrôlée par rapport au ligand TPMA.

Conclusion

Ces résultats mettent en évidence la perte progressive du caractère contrôlé de la polymérisation ATRP avec l'augmentation du rapport d'incorporation de l'unité monomère salen/styrène de 5/95 à 50/50. Ce résultat pourrait s'expliquer par une augmentation de la complexation du Cu(II) par les unités salen lorsque leur teneur dans le copolymère croît. Cette complexation peut donc conduire à la réduction de la concentration en Cu(II), entité qui est essentielle pour établir l'équilibre réversible entre les espèces dormantes et actives dans le milieu réactionnel afin d'assurer une polymérisation contrôlée et efficace. Le contrôle de la polymérisation est régi principalement par cet équilibre qui se traduit par la réduction de Cu(II) en Cu(I) en déplaçant l'équilibre en faveur de l'espèce dormante. Ce mécanisme peut expliquer l'augmentation de la dispersité observée pour un rapport supérieur à 10/90 et enfin la perte complète du contrôle pour le ratio le plus élevé de 50/50.

III. Evaluation catalytique des complexes salen

Comme déjà indiqué, la réaction HKR s'est révélée être une méthode très efficace, simple et largement utilisée pour la synthèse des époxydes terminaux et des diols correspondants énantiomériquement enrichis. D'après les études mécanistiques de la réaction HKR effectuées par Jacobsen, cette réaction est régie par un mécanisme d'activation bimétallique.^[5]

Ainsi, les catalyseurs salen-Co supportés sur des polymères peuvent d'une part être recyclables et d'autre part, posséder une concentration locale plus élevée en centres actifs. En effet, la proximité des centres actifs les uns par rapport aux autres sur la chaîne polymère peut améliorer la sélectivité et ainsi permettre de diminuer le taux catalytique utilisé. Plusieurs analogues polymères,^[7,20,49] oligomères^[10,11] et dendrimères^[53] du complexe de salen ont été préparés pour tenter de favoriser ce mécanisme bimétallique et/ou améliorer la récupération et la réutilisation.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette partie qui est consacrée aux étapes de métallation du monomère salen et des différents copolymères synthétisés et à l'évaluation de leurs activités catalytiques dans la réaction de dédoublement cinétique dynamique de l'épibromohydrine en étudiant l'effet de la concentration et de la teneur en salen dans les copolymères sur l'activité coopérative bimétallique.

1. Synthèse des complexes salen-Co(OAc)

Le complexe salen de Co(III) doit être préparé en deux étapes à partir du ligand comme décrit par Jacobsen.^[6] Selon cette méthode, différents complexes salen cobalt(III) ont pu être obtenus par une métallation avec Co(OAc)_2 suivie d'une oxydation en présence de différentes sources de ligands axiaux (**Figure 58**).

En effet, la synthèse des complexes salen-Co(OAc) est réalisée sous atmosphère inerte à l'aide de l'acétate de cobalt(II) tétrahydraté ($\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) pour former le complexe polymère de cobalt(II). Un changement de la couleur de la solution, de jaune à rouge foncé, peut être observé indiquant la formation du complexe polymère Co(II). Plusieurs tentatives de purification par précipitation de ce complexe Co(II) ont été réalisées mais se sont avérées vaines. En conséquence, le complexe Co(II) a été engagé directement sans purification dans la synthèse du complexe Co(III)-OAc qui a été préparé en utilisant l'acide acétique en excès et l'air comme oxydant. Cette oxydation est accompagnée par un changement de la couleur de la solution de rouge foncé à noire.

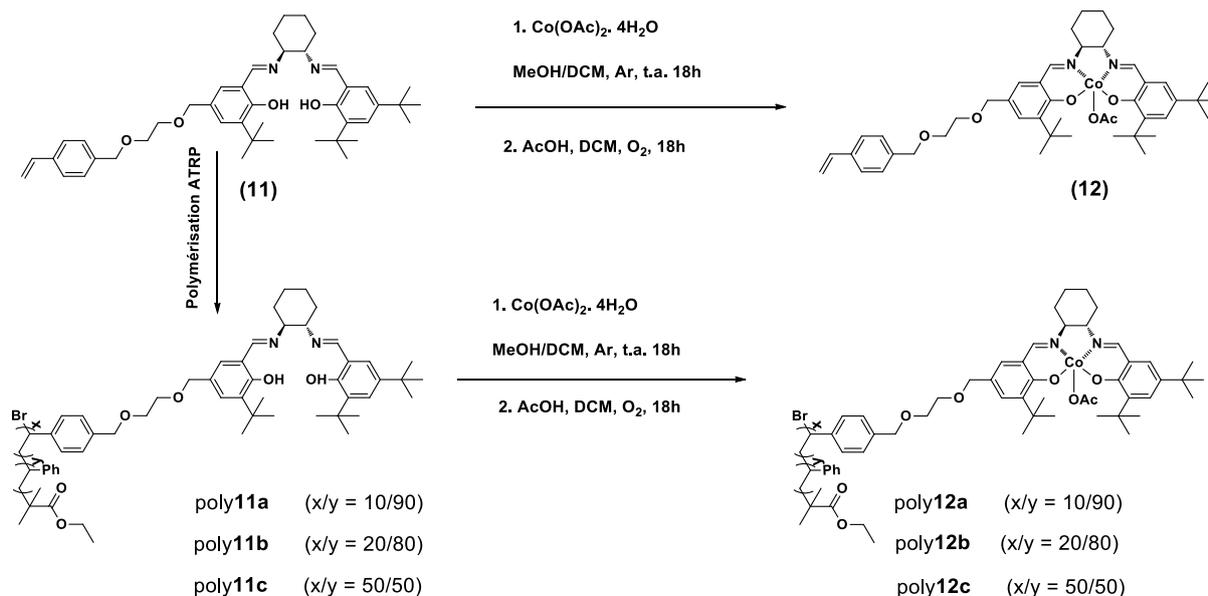


Fig. 58: Synthèse des complexes de salen-cobalt.

Les complexes de cobalt du monomère **(12)** et des polymères **poly12a**, **poly12b** et **poly12c** sont obtenus respectivement à partir du monomère **(11)** et des polymères **poly11a**, **poly11b** et **poly11c**. Les polymères utilisés correspondent aux entrées (4,7 et 10, tableau 6) et sont récupérés avec des rendements quantitatifs sous forme de poudres brunes après filtration et multiples lavages avec du méthanol afin de se débarrasser de l'excès d'acétate de cobalt (II) tétrahydraté.

Des analyses UV-visible et IR-ATR ont été réalisées pour chacun des complexes de cobalt, les **figures 59 et 60** ci-dessous sont représentatives des résultats obtenus en analyse UV-visible et IR-ATR de **(12)** et de **poly 12a**. Par exemple, lorsque le monomère **(11)** est transformé en complexe Co(III) **(12)**, une nouvelle bande apparaît à 410 nm dans le spectre UV-visible, qui peut être attribuée à la bande de transition $d-d^*$ du métal dans le complexe. Un épaulement apparaît également à 282 nm. Les mêmes changements sont observés pour **poly12a** (apparition d'une bande large à 387 nm et d'un épaulement à 270 nm).^[20] La spectroscopie IR-ATR témoigne également de différences évidentes pour la vibration d'étirement $\nu(\text{C}=\text{N})$. Cette bande est observée à 1629 cm^{-1} pour **poly11a** et elle passe à 1616 cm^{-1} lors de l'incorporation du cobalt dans le ligand, dans **poly12a** (voir les spectres UV (**Figure 59**) et IR (**Figure 60**)).^[21,24]

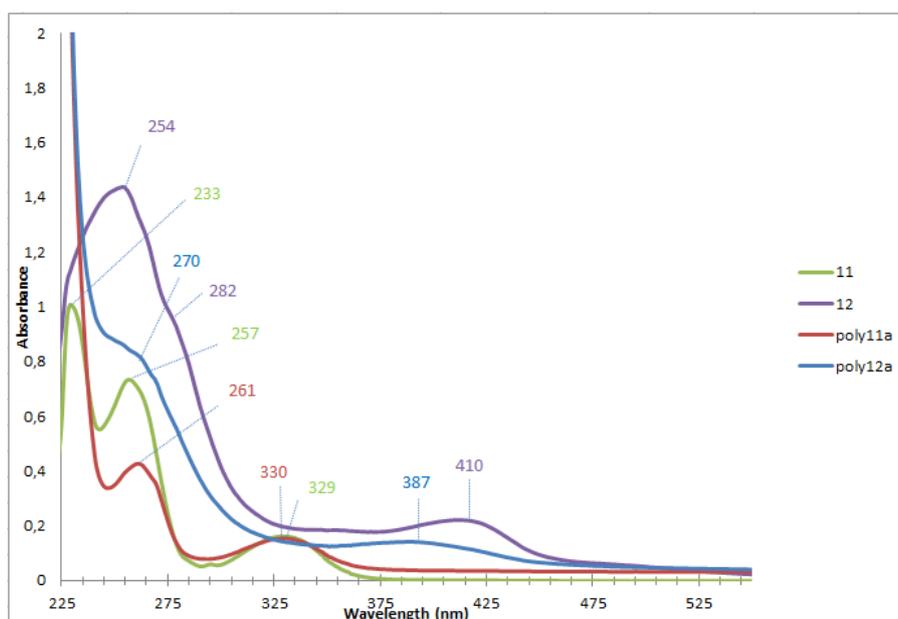


Fig. 59 : Spectres UV-Vis de (11), (12), poly11a et poly12a

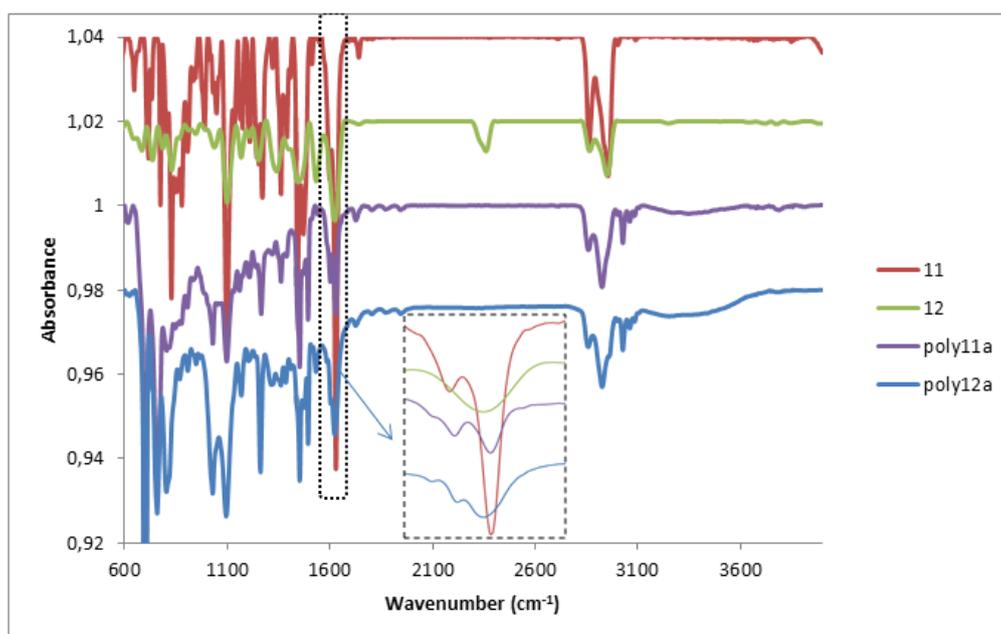


Fig. 60 : Spectres IR-ATR de (11), (12), poly11a et poly12a

2. Synthèse des complexes salen-Co(OTf) et Co(OTs)

Selon la même procédure que celle décrite précédemment pour la complexation des copolymères avec du Co(III)-OAc, les complexes Co(III) portant un groupement triflate (OTf) ou tosylate (OTs) comme contre anion ont été préparés en utilisant un excès de l'acide correspondant. Ces derniers ont été obtenus avec des rendements quantitatifs (**Figure 61**).

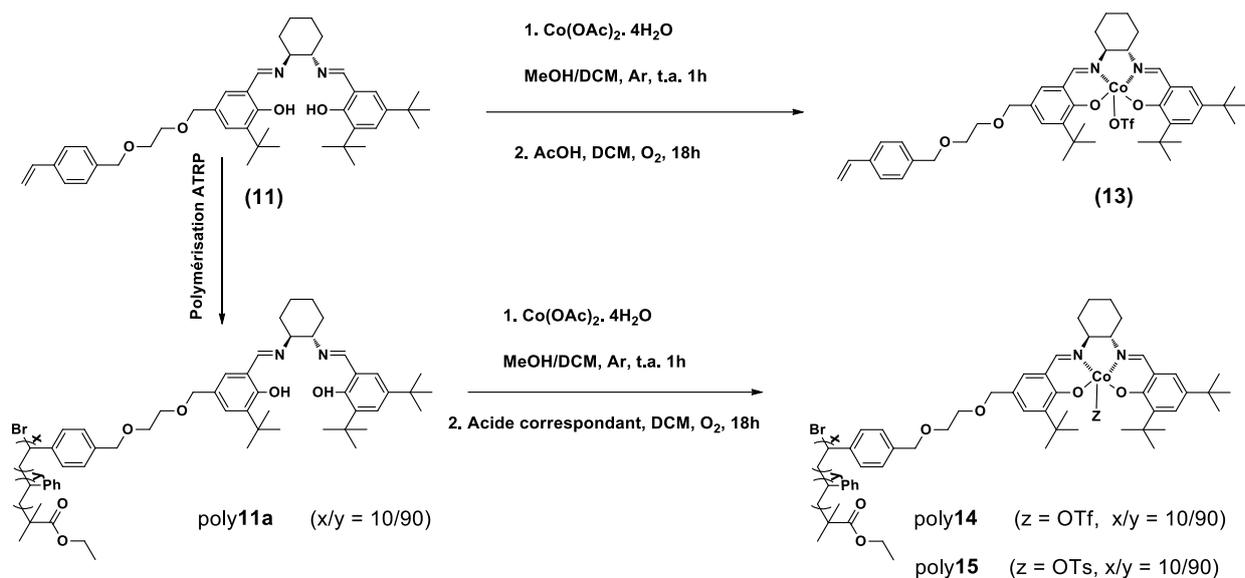


Fig. 61 : Synthèse des complexes de salen-Co-OTf et Co-OTs.

Des analyses IR-ATR ont été réalisées pour chacun des ligands poly11a et des complexes polymères poly14 et poly15. Il a été remarqué que la bande vibrationnelle d'élongation correspondante à la fonction imine $\nu(\text{C}=\text{N})$ se trouve entre $1630 - 1628 \text{ cm}^{-1}$ pour les ligands polymères poly11a avant complexation. Après complexation, les spectres IR-ATR des complexes montrent une bande caractéristique de la fonction imine coordonnée au Co(III) à $1615 - 1614 \text{ cm}^{-1}$ pour les complexes poly14 et poly15 respectivement.

Les mesures UV-visible (**Figure 62**) confirment aussi cette complexation avec l'apparition d'une nouvelle bande à 398 nm dans le spectre UV-visible, qui peut être attribuée à la bande de transition $d-d^*$ du métal dans le complexe et un épaulement également à 270 nm pour poly14. Les mêmes changements sont observés pour poly15 (apparition d'une bande large à 384 nm et un épaulement à 268 nm).

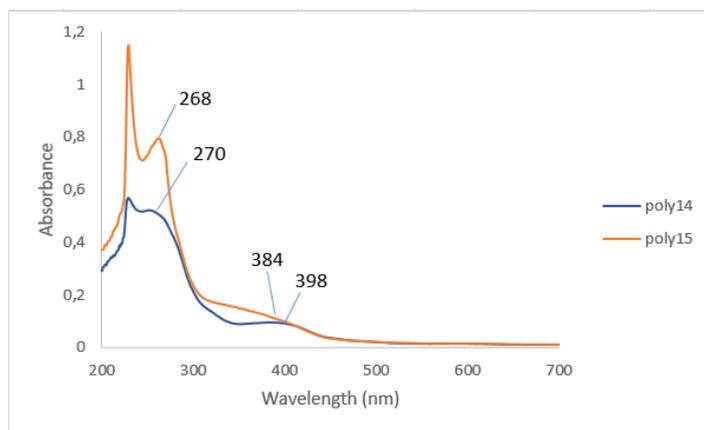


Fig. 62 : Spectres UV-Vis de poly14 et poly15

Nous avons appliqué avec succès la voie de synthèse décrite par Jacobsen pour la préparation de ces complexes salen chiraux. En effet, toutes les caractérisations IR-ATR et UV-Vis montrent l'insertion du cobalt et la formation des différents complexes cobalts. Ces complexes ont été utilisés directement en catalyse asymétrique.

3. Dédoubléement cinétique dynamique (HKR) de l'épibromohydrine

Pour évaluer l'activité catalytique des complexes salen-cobalt dans la réaction de dédoublement cinétique (HKR), notre choix s'est porté sur l'épibromohydrine car c'est un substrat qui peut subir un dédoublement dynamique grâce à sa racémisation rapide dans les conditions normales de la réaction (**Figure 63**).^[54]

Tous les complexes polymères salen-Co(III)-OAc préparés précédemment ont été testés dans la réaction d'HKR dynamique de l'épibromohydrine, en présence de 2 mol % des complexes avec 1,2 équivalent d'eau à température ambiante et le tétrahydrofurane comme solvant. Le milieu réactionnel est agité pendant un temps t.

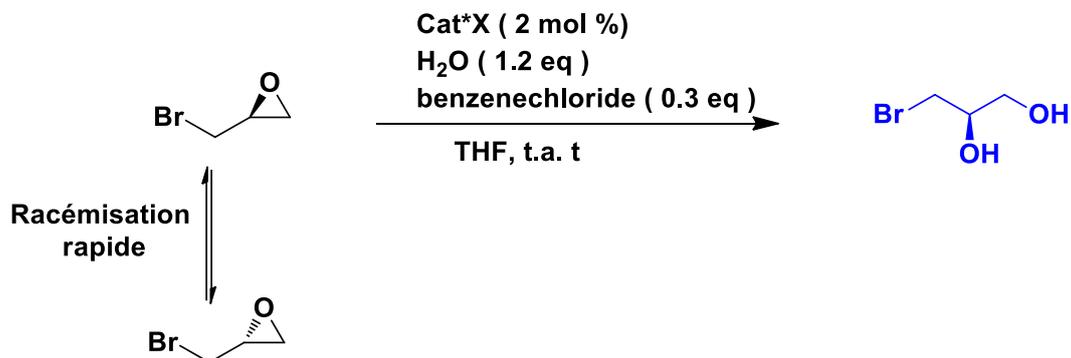


Fig. 63 : HKR dynamique de l'épibromohydrine.

L'avancement de la réaction est suivi par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) avec une phase stationnaire achirale (Colonne VF 1MS) en utilisant le chlorobenzène comme étalon

interne ; l'énantiosélectivité est déterminée par CPG chirale (Colonne Chiraldex B-PM), après avoir protégé les diols formés sous forme d'acétone à cause de leur polarité élevée. (**Figure 64**).

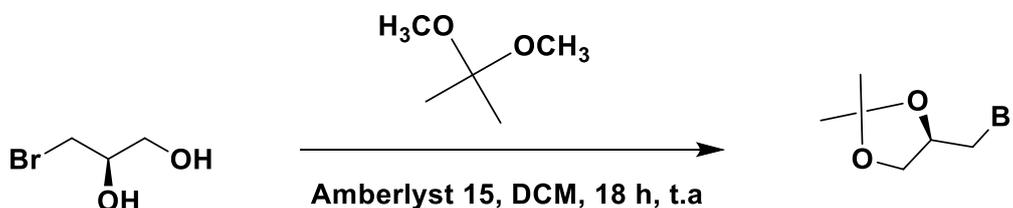


Fig. 64 : Protection des diols sous forme d'acétone.

Afin d'évaluer leur stabilité et leur efficacité durant le recyclage, ces catalyseurs sont récupérés par une simple précipitation dans un solvant apolaire, filtrés, lavés et séchés avant de les réengager dans des cycles similaires ultérieurs. Tous les résultats de la catalyse en utilisant les différents complexes polymères de salen cobalt sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Hydrolyse de l'épibromohydrine promue par poly**12a**, poly**12b** et poly**12c**.^[a]

Cat* X Cycles	poly 12a			poly12b			poly12c		
	tps(h)	Conv (%) ^[b]	ee (%) ^[c]	tps(h)	Conv (%) ^[b]	ee (%) ^[c]	tps(h)	Conv (%) ^[b]	ee (%) ^[c]
1	4	59	>95	4	80	>95	4	96	>95
2	18	78	>95	18	86	>95	18	88	>95
3	22	79	>95	18	80	>95	18	71	>95
4	24	61	90	18	44	92	18	42	89
5	120	54	61	120	20	78	120	41	79

^[a] Substrat 0,6 mmol, 2% en moles de catalyseur, 1,2 équiv. H₂O, THF (65 µL), t.a.

^[b] Conversion déterminée par analyse GPC achirale avec du chlorure de benzène (0,3 équivalent) comme étalon interne (cf ; annexe, figure 117)

^[c] Enantiosélectivité déterminée par analyse GPC chirale (cf. annexe, figure 118)

Tous les polymères salen-cobalt se sont révélés actifs à hauteur de 2 mol% pour produire le produit ciblé à partir de l'épibromohydrine. Ces polymères recyclables ont montré leurs efficacités catalytiques lors de 5 réutilisations sans activation intermédiaire. Le produit désiré a été obtenu dès le premier cycle avec des conversions de 59-96% et d'excellentes énantiométries (> 95%) (Entrée 1, Tableau 7).

Les catalyseurs ont prouvé leurs efficacités catalytiques pour la réaction d'HKR dynamique de

l'épibromohydrine pendant 5 cycles, même si les activités et énantiosélectivités diminuent après chaque réutilisation. Après le 5^{ème} cycle, la conversion de 54% n'a pas pu être dépassée pour tous les catalyseurs même avec un prolongement du temps de réaction allant jusqu'à 120 h (entrée 5, Tableau 7). En revanche, les sélectivités restent importantes (78% et 79%) pour les catalyseurs poly**12b** et poly**12c**, respectivement.

A. Etude cinétique de la réaction d'HKR

La cinétique de ces transformations a été comparée pour le premier cycle de chaque catalyseur polymère. Les données obtenues sont rapportées dans la **figure 65**, et les vitesses initiales de chaque catalyseur sont obtenues à partir du calcul de la pente des courbes de la conversion en fonction temps.

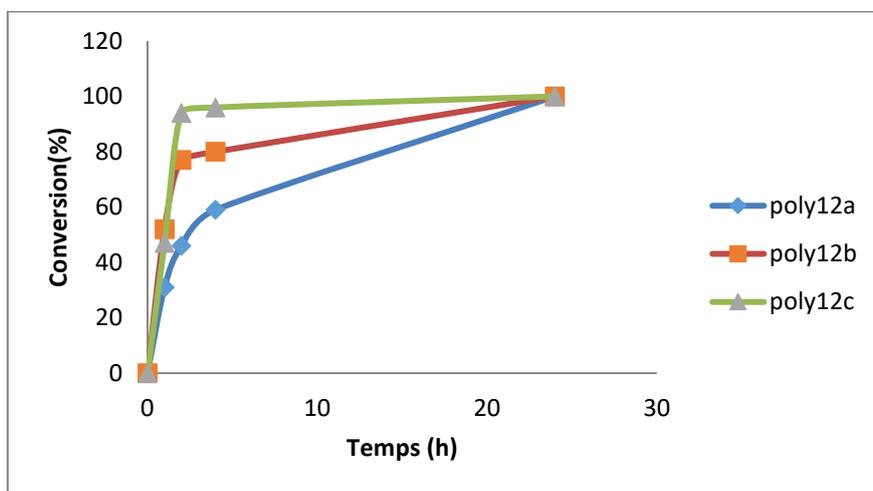


Fig. 65 : Cinétique de la réaction HKR dynamique de l'épibromohydrine avec poly**12a**, poly**12b** et poly**12c**

Les résultats montrent une amélioration significative de la vitesse initiale en fonction de la quantité de la fraction de salen incorporée dans le polymère. En effet, poly**12c** et poly**12b** sont les catalyseurs les plus efficaces avec une vitesse initiale de 0,25 mmol.h⁻¹, alors que cette valeur n'atteint seulement que 0,18 mmol.h⁻¹ pour poly**12a**. Une amélioration de la vitesse est ainsi obtenue en utilisant poly**12c** par rapport à poly**12a** qui porte des fractions de salen plus diluées : la forte concentration en sites catalytiques de cobalt rend la présence d'espèces de Co(III) adjacentes plus susceptibles d'activer à la fois l'époxyde et le nucléophile, formant un complexe bimétallique (**Figure 66**) responsable de l'activité accrue et d'une meilleure énantiosélectivité.^[9,55,56]

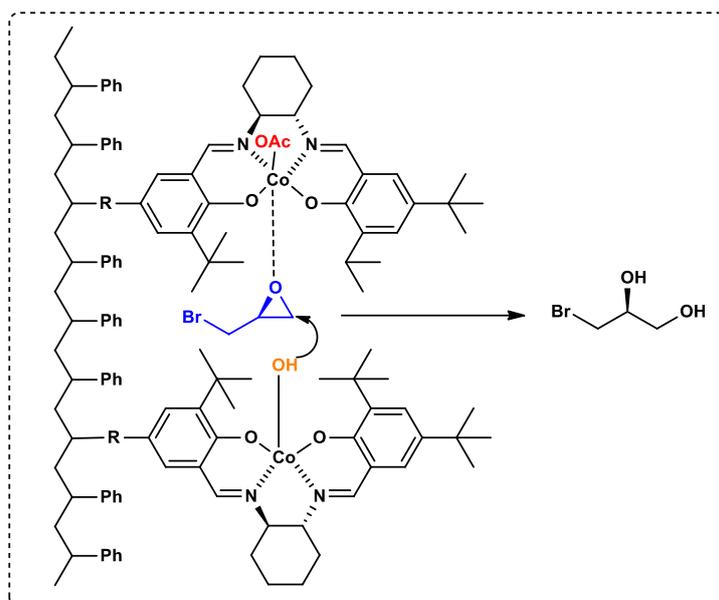


Fig. 66 : Activation bimétallique de l'épibromohydrine.

B. Recyclage des complexes salen

Après leur première utilisation, chaque catalyseur poly**12a-c** est récupéré et engagé à nouveau dans une nouvelle hydrolyse catalytique de l'épibromohydrine (tableau 7). Cinq cycles sont réalisés avec chaque catalyseur polymère et l'acétonide est récupéré sous une forme presque énantiopure au cours des trois premiers cycles pour chaque polymère. La sélectivité diminue ensuite, et en particulier pour les réactions promues par poly**12a**. Une perte importante d'activité est également observée pour chaque catalyseur lors de sa réutilisation (**Figure 67**). Il faut noter que pendant les cinq cycles de recyclage du polymère, aucune réactivation du catalyseur avec de l'acide acétique n'a été faite jusqu'à l'observation d'une diminution d'activité importante du catalyseur dans le cinquième cycle. Une telle désactivation est bien décrite dans la littérature, en raison de la transformation des sites Co(III)-OAc en espèces Co(III)-OH, en conséquence de la nucléophilie du contre-ion acétate.^[9,16,17,20,57]

Un traitement de réactivation est généralement nécessaire pour récupérer une bonne activité ; par exemple, poly**12a** a été traité avec de l'acide acétique avant sa réutilisation dans un sixième cycle. Cette procédure a permis la récupération d'une conversion élevée (87%) et la formation du dérivé acétonide ciblé avec 94% d'ee confirmant le non relargage du cobalt durant le recyclage.

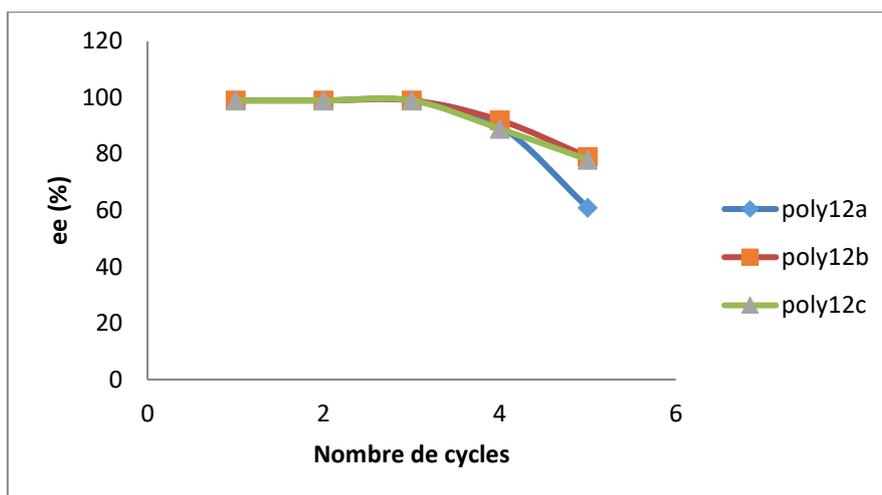


Fig. 67: Suivi de la sélectivité en fonction de nombre de cycles de recyclage

En conclusion, tous les catalyseurs testés ont prouvé leur efficacité comme catalyseurs pour la réaction d'HKR dynamique de l'épibromohydrine durant 5 cycles en termes d'activité et de sélectivité, en les comparant avec les autres catalyseurs homogènes de Jacobsen. Ces résultats satisfaisants nous ont encouragés pour les tester dans la réaction de l'hydrolyse de l'oxyde de cyclohexène.

4. Hydrolyse de l'oxyde de cyclohexène

Les complexes polymères ont été évalués dans l'hydrolyse asymétrique de l'oxyde de cyclohexène. Cette réaction a été sélectionnée par Jacobsen^[10] comme une réaction « défi » vu les résultats modestes obtenus par le complexe salen-Co classique. Jacobsen a développé des macrocycles de cobalt (**Figure 68**) pour améliorer l'activité et l'énantiosélectivité de l'hydrolyse grâce à la catalyse coopérative avec des ee atteignant 94% et une charge catalytique de 1 à 1,5 mol %.^[10,11,14]

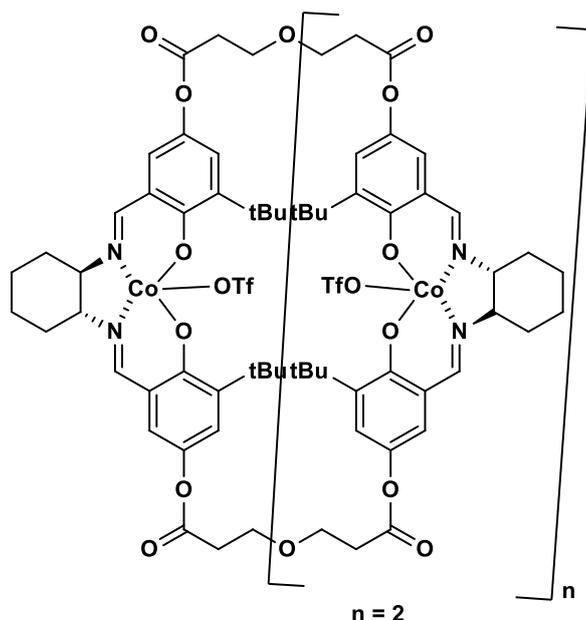


Fig. 68 : Structure du meilleur catalyseur de Jacobsen pour l'hydrolyse de l'oxyde de cyclohexène.

L'efficacité des complexes polymères salen-Co (III) synthétisés va également être testée dans l'hydrolyse de l'oxyde de cyclohexène, en appliquant les conditions expérimentales décrites dans la bibliographie par le groupe de Jacobsen (**Figure 69**).

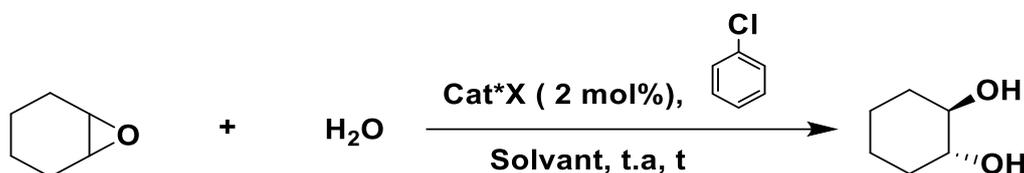


Fig. 69 : Hydrolyse de l'oxyde de cyclohexène en présence de complexes polymères et monomères.

Chaque monomère ou polymère cobalt préparé a été engagé comme catalyseur avec une charge catalytique de 0,5 à 2 mol%, en présence d'eau et de différents solvants à température ambiante. Le suivi de l'avancement de la conversion est similaire au précédent avec l'épibromohydrine. Les excès énantiomériques des diols obtenus sont déterminés par analyse CPG sur colonne chirale.

Pour pouvoir évaluer l'efficacité de nos catalyseurs de cobalt, monomères et polymères, les complexes synthétisés porteurs des contre-ions acétate (OAc), triflate (OTf) ou tosylate (OTs) ont été utilisés (Figure). Les résultats sont illustrés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Conditions et résultats de l'hydrolyse de l'oxyde du cyclohexène.

Entrées	Catalyseurs	Contre-ion X	Charge catalytique	Solvants	tps(h)	Conv (%)	ee (%)
1	Jacobsen	Co(OAc)	2 mol%	CH ₃ CN	120	7	n.d
			6 mol% à 50°C		120	20	
2	Jacobsen	Co(OTf)	2 mol%	CH ₃ CN	3	84	21
					19	100	
3	13	Co(OTf)	2 mol%	CH ₃ CN	4	60	5
					32	72	
4	Poly 14	Co(OTf)	2 mol%	CH ₃ CN	24	85	22
5	Poly 14			THF	19	89	6
6	Poly 14			CH ₂ Cl ₂	16	56	27
7	Poly 14			CH ₃ CN+	19	40	29
8	Poly 15			CH ₂ Cl ₂	24	5	1
9	Poly 14	Co(OTf)	0.5 mol%	CH ₃ CN+ CH ₂ Cl ₂	96	25	30
10	Poly 14	Co(OTf)	1 mol%	CH ₂ Cl ₂ + THF	19	28	16

Les réactions réalisées avec le catalyseur salen Co-OAc de Jacobsen n'ont pas excédé 20 % de conversion malgré l'augmentation de la charge catalytique de 2 à 6 mol% et l'augmentation de la température à 50°C pendant 5 jours (entrée 1, Tableau 8). Cependant Jacobsen a pu obtenir les diols désirés avec un ee = 70% mais avec une conversion de 20% en utilisant le salen monomère Co-OAc. Cette activité s'est révélée beaucoup plus importante avec le monomère salen Co-OTs qui permet l'obtention d'une conversion de 80% et un excès énantiomérique de 64%.^[10]

L'utilisation du monomère salen Co-OTf (**13**) synthétisé n'a pas permis l'amélioration de l'activité et de la sélectivité des diols obtenus par rapport au monomère salen Co-OTf de Jacobsen (entrées 2 et 3, Tableau 8). Pour surmonter cette difficulté, Jacobsen a développé un catalyseur macrocyclique contenant 2 à 6 unités métalliques. L'utilisation de ce catalyseur Co-OTs avec une charge catalytique de 1,5%, génère après 11h les diols avec une conversion de 98% et un ee de 96%. En revanche l'utilisation de -OTf comme contre-ion avec une charge catalytique de 1%, génère les diols après seulement 2h avec une conversion de 99% et un ee de 94%. Au vu de ces résultats, le triflate a été utilisé dans la suite des expériences comme contre-ion.^[10,14]

Dans ce contexte, nous avons décidé de tester les polymères salen-Co-OTf préparés avec le rapport salen/styrène = 10/90 pour favoriser l'activité bimétallique. Tous les tests avec le

Chapitre II: Synthèse, polymérisation et évaluation en catalyse des complexes salen

complexe polymère salen-Co-OTf poly(**14**) réalisés dans l'acétonitrile sont similaires en terme de sélectivité par rapport au salen de Jacobsen testé précédemment dans les mêmes conditions (entrées 4, à comparer avec l'entrée 2 Tableau 8).

Plusieurs solvants ont été testés pour étudier leur influence sur la réaction ; ainsi, une augmentation de la sélectivité est observée avec l'utilisation du dichlorométhane ou d'un mélange acétonitrile/dichlorométhane (v/v = 1/1) comme solvant avec 40 à 56% de conversion et des ee atteignant 29% (entrées 6 et 7, Tableau 8), même en diminuant la charge catalytique à 0,5 mol% (entrée 9, Tableau 8). En revanche, le THF améliore la conversion (89% après 19h) mais au détriment de la sélectivité qui diminue jusqu'à un ee de 6 % (entrée 5, Tableau 8).

Un mélange (CH₂Cl₂/THF, v/v = 1/1) a été testé pour tenter d'améliorer à la fois la conversion et la sélectivité, mais sans succès (entrées 10, Tableau 8).

Après tous ces tests, une synthèse du complexe poly(**15**) contenant un contre-anion tosylate à la place du triflate a été effectuée. Malheureusement, aucune amélioration n'a été constatée (entrée 8, Tableau 8). Une hypothèse pourrait être attribuée à des possibles contraintes au cours de la complexation avec le cobalt vu les petites quantités que nous utilisons pour nos tests. En effet l'oxydation du Co(II) en Co(III), avant l'ajout de l'acide triflique, peut avoir lieu (un changement de couleur de la solution de rouge foncé à noir a en effet été observé) ce qui peut engendrer l'insertion des ions acétates (OAc) du milieu comme contre-ions sur le métal au lieu des contres-ions OTf ou OTs. Ce possible mélange de complexes avec deux contre-ions différents (acétate avec triflate ou tosylate) se révèle peu efficace pour l'hydrolyse du substrat oxyde de cyclohexène. Des optimisations de la synthèse des complexes et les conditions de cette hydrolyse restent à étudier.

En conclusion, le complexe polymère salen-Co-OTf poly**14** a prouvé son efficacité comme catalyseur pour la réaction d'hydrolyse de l'oxyde de cyclohexène en améliorant légèrement la sélectivité par rapport au complexe monomère salen-OTf de Jacobsen. En revanche son activité en termes de conversion et de sélectivité reste faible par rapport aux complexes macrocycliques salen synthétisés par Jacobsen.^[10]

Conclusion

Pour conclure, nous avons synthétisé des monomères salen dissymétriques par des voies de synthèses satisfaisantes en termes de nombre d'étapes et de rendement après optimisations à la fois des conditions opératoires et de purifications.

Des copolymères de styrène contenant 5 à 50% en mole d'un comonomère avec un fragment catalytique actif salen ont été synthétisés en utilisant la polymérisation ATRP en solution. Le contrôle de la polymérisation n'est observé que lorsque l'incorporation du comonomère salen est inférieure ou égale à 10% molaire. Dans ces conditions, la cinétique de la polymérisation est de premier ordre, l'augmentation linéaire de M_n en fonction du temps et les distributions de masse molaire étroites et monomodales avec des dispersités de masses molaires \mathcal{D} comprises entre 1,28 et 1,33 sont obtenues de manière satisfaisante. Pour les copolymères avec un taux de salen incorporé plus élevé, le contrôle de la réaction disparaît progressivement avec des dispersités qui augmentent avec l'incorporation du comonomère salen jusqu'à $\mathcal{D} = 1,72$. Après complexation au cobalt des copolymères, un rendement et une sélectivité élevés sont obtenus dans la catalyse de dédoublement cinétique hydrolytique dynamique de l'épibromohydrine. La perte progressive de contrôle de la polymérisation n'empêche pas d'obtenir de meilleurs résultats de catalyse quand le taux d'incorporation en salen est le plus élevée (50% en mole). Dans ces conditions de concentration élevée en sites catalytiques de cobalt, la formation d'un complexe bimétallique peut être favorisée et rendre compte d'une activité et d'une énantiosélectivité élevées, comme indiqué dans la littérature.^[21] Les catalyseurs polymères ont été facilement récupérés par simple filtration et réutilisés avec succès dans des études de recyclage, bien que les vitesses de réaction diminuent après chaque passage. Une simple réactivation du complexe dans l'acide acétique a permis de restaurer l'activité initiale avec un excellent rendement.

Pour l'hydrolyse du cyclohexène, des optimisations concernant la synthèse des complexes et le choix des conditions de cette hydrolyse restent à étudier.

Références

- [1] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312.
- [2] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410–421.
- [3] C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987–4043.
- [4] A. Zulauf, M. Mellah, X. Hong, E. Schulz, *Dalton Trans. Camb. Engl.* **2010**, *39*, 6911–6935.
- [5] E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421–431.
- [6] M. E. Furrow, S. E. Schaus, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6776–6777.
- [7] D. A. Annis, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4147–4154.
- [8] S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, K. B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1307–1315.
- [9] L. P. C. Nielsen, C. P. Stevenson, D. G. Blackmond, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1360–1362.
- [10] J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2687–2688.
- [11] J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1432–1435.
- [12] Y. Liu, J. Rawlston, A. T. Swann, T. Takatani, C. Sherrill, P. Ludovice, M. Weck, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 429.
- [13] A. Sadhukhan, N. H. Khan, T. Roy, R. I. Kureshy, S. H. R. Abdi, H. C. Bajaj, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* **2012**, *18*, 5256–5260.
- [14] D. E. White, P. M. Tadross, Z. Lu, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4165–4180.
- [15] H. Dandachi, E. Zaborova, E. Kolodziej, O. R. P. David, J. Hannedouche, M. Mellah, N. Jaber, E. Schulz, *Tetrahedron Asymmetry* **2016**, *27*, 246–253.
- [16] H. Yang, L. Zhang, L. Zhong, Q. Yang, C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6861–6865.
- [17] T. Belser, E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 967–971.
- [18] Y.S. Kim, X.F. Guo, G.J. Kim, *Chem. Commun.* **2009**, *0*, 4296–4298.
- [19] G. Yuan, X. Chen, Z. Yang, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8058–8061.
- [20] X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 576–583.
- [21] X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 255–261.
- [22] J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901–7910.
- [23] C. S. Gill, K. Venkatasubbaiah, N. T. S. Phan, M. Weck, C. W. Jones, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* **2008**, *14*, 7306–7313.
- [24] C. S. Gill, W. Long, C. W. Jones, *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 425–431.
- [25] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, Y. Gao, Y. Hong, X. Nie, C. M. Zepp, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939–1942.
- [26] E. J. Campbell, S. T. Nguyen, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1221–1225.
- [27] Q. H. Xia, H. Q. Ge, C.P. Ye, Z. M. Liu, K. X. Su, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1603–1662.
- [28] A. M. Daly, T. C. Dalton, M. F. Renehan, D. G. Gilheany, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3617–3620.
- [29] R. I. Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, S. T. Patel, R. V. Jasra, *Tetrahedron Asymmetry* **2001**, *12*, 433–437.
- [30] R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780–10781.
- [31] M. Holbach, X. Zheng, C. Burd, C. W. Jones, M. Weck, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2903–2906.
- [32] A. Dalla Cort, L. Mandolini, C. Pasquini, L. Schiaffino, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4543–4546.
- [33] D. Pasini, M. Filippini, I. Pianetti, M. Pregnotato, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 971–978.
- [34] M. Bandini, P. G. Cozzi, P. Melchiorre, R. Tino, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron*

Asymmetry **2001**, *12*, 1063–1069.

- [35] M. Bandini, P. G. Cozzi, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 835–843.
- [36] A. Voituriez, *Nouveaux Ligands Soufrés Chiraux Pour La Catalyse Asymétrique Homogène : Vers l'électrocatalyse Asymétrique Hétérogène*, Paris 11, **2004**.
- [37] T. V. Hansen, L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3829–3830.
- [38] Z. Jin, R. Yang, Y. Du, B. Tiwari, R. Ganguly, Y. R. Chi, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3226–3229.
- [39] S. B. Salunke, N. S. Babu, C. T. Chen, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1234–1240.
- [40] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270–2299.
- [41] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 895–903.
- [42] V. Sciannamea, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1104–1126.
- [43] C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, *41*, 365–375.
- [44] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [45] B. P. Koiry, N. K. Singha, *Front. Chem.* **2014**, *2*, DOI 10.3389/fchem.2014.00091.
- [46] R. Francis, B. Lepoittevin, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9001–9008.
- [47] X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1105–1112.
- [48] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035–4037.
- [49] M. Holbach, M. Weck, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1825–1836.
- [50] M. Teodorescu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4826–4831.
- [51] J. T. Rademacher, M. Baum, M. E. Pallack, W. J. Brittain, W. J. Simonsick, *Macromolecules* **2000**, *33*, 284–288.
- [52] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [53] R. Breinbauer, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2000**, *39*, 3604–3607.
- [54] R. Noyori, M. Tokunaga, M. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 36–55.
- [55] L. P. C. Nielsen, S. J. Zuend, D. D. Ford, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2486–2495.
- [56] D. D. Ford, L. P. C. Nielsen, S. J. Zuend, C. B. Musgrave, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15595–15608.
- [57] S. Jain, X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, R. J. Davis, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8887–8896.

Chapitre III : Fonctionnalisation de la surface de silicium par SI-ATRP

Introduction

Alors que le chapitre II traitait la synthèse et l'évaluation catalytique des complexes polymères de salen en catalyse asymétrique, l'objectif principal de ce chapitre est la conception d'un nouveau type de catalyseur salen supporté, pour promouvoir les interactions site-site comme requis dans le mécanisme bimétallique.

La réaction de dédoublement cinétique dynamique des époxydes par l'eau catalysée par des complexes de type Co(III)-salen (HKR) est apparue comme une méthode très efficace et simple pour la synthèse des époxydes terminaux et des diols correspondants énantio-enrichis. L'étude cinétique de cette réaction a montré qu'elle impliquait un mécanisme bimétallique.^[1] En effet, deux molécules du complexe salen cobalt sont nécessaires pour catalyser sélectivement cette réaction en activant l'époxyde et le nucléophile simultanément. En conséquence, une augmentation significative de l'activité a pu être observée lors de l'utilisation de plusieurs catalyseurs multi-sites homogènes, cependant ils sont difficiles à recycler. A cette fin, de nombreux chercheurs ont étudié l'hétérogénéisation de ces catalyseurs Co(III)-salen à la fois pour favoriser la coopérativité et pour faciliter leur récupération et leur réutilisation.^[2-5]

Le greffage des brosses de polymères sur des surfaces solides a fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années dans plusieurs domaines notamment celui de la catalyse. La conception des différentes structures de brosses de polymères avec des sites Co(III)-salen supportés serait un atout pour promouvoir les interactions bimétalliques requises pour la réaction d'HKR, visant à résoudre les problèmes de proximité accrue des sites catalytiques et de récupération facile du catalyseur. En effet, le greffage des chaînes polymères avec des sites Co(III)-salen sur support solide peut améliorer la flexibilité et la proximité des centres catalytiques conduisant à une meilleure activité, tout en permettant une récupération et réutilisation simple via le support insoluble. Cependant, la polymérisation contrôlée du monomère salen reste limitée à des exemples isolés comme cités dans le chapitre I.^[2,3]

C'est dans cette optique que s'inscrit notre projet qui est le greffage de complexes de type salen sur un support solide. Nous avons choisi les surfaces hydrogénées du silicium qui présentent un intérêt particulier grâce au greffage possible de molécules ou polymères via des liaisons Si-C extrêmement robustes. Lorsqu'il est sous sa forme poreuse, le silicium présente une grande surface spécifique rendant possible un accrochage d'un grand nombre de molécules ou de polymères, ainsi théoriquement augmenter l'activité catalytique des complexes salen greffés. A notre connaissance, aucun greffage de polymère n'a été effectué sur le silicium dans le but d'obtenir une activité catalytique. Comme preuve de concept, nous nous sommes intéressés au

silicium cristallin d'orientation (111) car il permet le suivi quantitatif par spectroscopie infrarouge à réflectance totale atténuée (IR-ATR) à chaque étape des modifications chimiques de la surface. Cette fonctionnalisation sera faite en deux étapes principales montrées sur la **figure 70**. La première étape consiste à greffer un amorceur de polymérisation ATRP par plusieurs méthodes, directe ou indirecte. La seconde étape consiste à effectuer une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) de type « grafting from », c'est-à-dire que le polymère croît à partir de la surface de silicium. Par cette méthode, des densités de greffage élevées en chaînes polymères et un bon contrôle de la longueur des chaînes polymères sur la surface de silicium peuvent être obtenues.

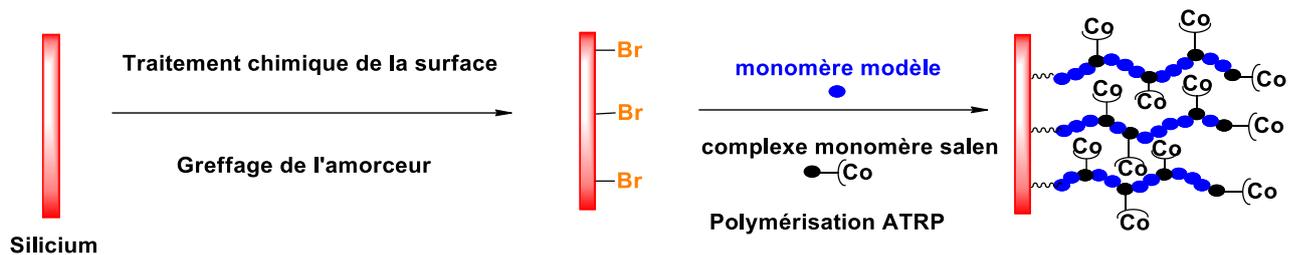


Fig. 70 : Polymérisation de complexes de Salen par ATRP sur Si(111) cristallin.

I. Etat de l'art

1. Fonctionnalisation de la surface de silicium

La fonctionnalisation des surfaces de silicium s'effectue généralement par l'utilisation de deux approches principales, soit directement sur les surfaces de silicium oxydées natives (SiO_x), soit sur les surfaces de silicium à terminaisons hydrogénées (Si-H_x).

A. Fonctionnalisation à partir des surfaces de silicium oxydé

Il existe deux méthodes principales pour la fonctionnalisation de la surface de silicium native avec des molécules organiques. La première méthode développée est la silanisation, où des molécules alcoxysilane ($\text{R}_m\text{-Si}(\text{OR}')_n$) ou chlorosilane ($\text{R}_m\text{-Si-Cl}$) sont attachées à la surface par des liaisons Si-O-Si covalentes.^[6] Malgré le fait que cette méthode soit relativement simple à effectuer, elle présente des inconvénients majeurs tels que la difficulté de formation de monocouches reproductibles bien définies, et l'hydrolyse facilitée des liaisons Si-O près de la surface dans des tampons physiologiques.^[7,8] La seconde méthode souvent utilisée est la fixation de molécules de phosphonate où des liaisons Si-O-P sont formées.^[9] Les couches ainsi formées sont facilement reproductibles, possédant des couvertures de surface plus élevées et ne présentent pas le risque intrinsèque de formation de multicouches.^[9] Bien qu'elles conduisent à

des couches organiques plus stables que celles obtenues par silanisation, elles sont encore trop facilement hydrolysables.^[10]

B. Fonctionnalisation à partir de la surface hydrogénée

Au cours de ces dernières années, plusieurs fonctionnalisations de la surface de silicium monocristallin ont été réalisées à partir de surfaces hydrogénées pour former des monocouches à travers des liaisons covalentes Si-C. Le silicium monocristallin a une structure cubique à face centrée (CFC) dite structure diamant où chaque atome est positionné au centre d'un tétraèdre et attaché à ses quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Les plaquettes de silicium sont obtenues par découpe dans des monocristaux de haute pureté. La découpe s'effectue suivant deux plans cristallins (100) ou (111). L'étude en surface réalisée ici nécessite le choix d'un plan de coupe le long du plan dense (111), présenté au niveau de la maille (**Figure 71a**) et en surface sur la figure .b, car ce plan permet l'obtention de terrasses planes à l'échelle atomique.^[11] Chaque atome de silicium du plan (111) en surface possède une liaison perpendiculaire au plan de la surface. Ces liaisons, pendantes dans le vide (**Figure 71b**), forment des liaisons Si-H lors de la passivation du silicium dans les conditions présentées dans la suite de ce chapitre et ultérieurement des liaisons covalentes Si-C extrêmement robustes entre la surface et la couche greffée.^[12] Ces surfaces Si-H une fois formées peuvent alors être considérées comme modèles pour le greffage de monocouches alkyles autorisant un contrôle de la qualité de la surface aux différentes étapes de préparation et de modification.^[13]

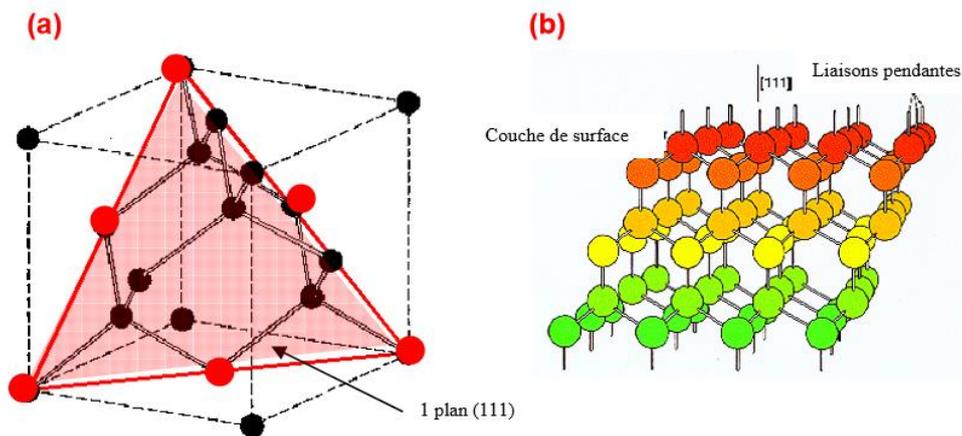


Fig. 71 : Structure diamant du silicium. Maille cubique (a) et arrangement des atomes au voisinage d'une surface (111) (b). (Thèse Damien AUREAU, 2009, Ecole polytechnique)

Les surfaces hydrogénées sont relativement faciles à préparer et peuvent être obtenues par décapage chimique de la couche d'oxyde native du silicium dans des solutions contenant du fluorure à différents pH. A pH acide (dans le HF) le silicium est passivé par une monocouche

contenant des liaisons hydrures Si-H_x et non pas Si-F comme on le pensait à l'origine.^[14] Au début des années 1980, la formation de silicium hydrogéné a été étudiée par plusieurs équipes de recherche comme Ubara et al,^[15] Higashi et al, Chabal et al.^[16-19] Ils ont démontré que la liaison Si-F fortement polaire est formée après la dissolution de l'oxyde interfacial et polarise ainsi la liaison silicium-silicium voisine $\text{Si}^{\delta-}-\text{Si}^{\delta+}-\text{F}$. En raison de la forte électronégativité du fluor, la liaison Si-Si est affaiblie et favorise l'enlèvement de l'atome de Si (sur lequel F est attaché) sous la forme de molécules SiF_x à la surface. En conséquence, la première couche de Si-fluor est enlevée, laissant la couche sous-jacente de Si hydrogénée (**Figure 72**).

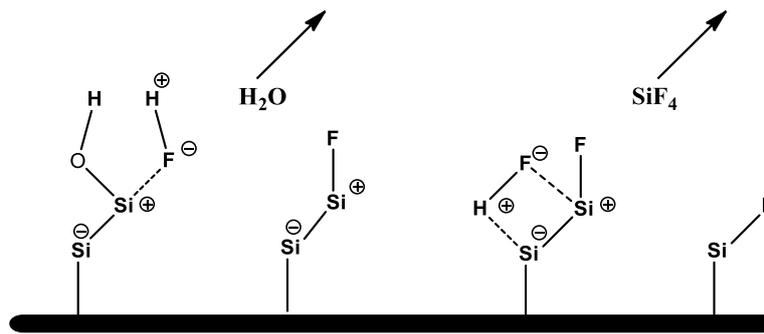


Fig. 72 : Mécanisme de formation des surfaces de silicium hydrogénées.

Par la suite, Higashi ainsi que Chabal et leurs collaborateurs ont montré en utilisant l'analyse IR-ATR que la structure de la surface du silicium hydrogénée est dépendante du pH de la solution.^[20,21] Le décapage dans le HF à pH acide donne des surfaces Si-H_x atomiquement rugueuses avec la formation de liaisons mono, di et trihydrures, tandis qu'à pH 8 en présence du fluorure d'ammonium NH_4F , les modes dihydrures et trihydrures disparaissent au profit des modes monohydrures dont la bande d'absorption est centrée sur 2083 cm^{-1} uniquement visible en polarisation p. Nous obtenons dans ce cas une structure atomiquement plane.^[22]

Les surfaces hydrogénées obtenues sont stables à l'air pendant quelques temps (1h), ce qui permet de les manipuler pour les modifier chimiquement, par exemple pour y greffer des monocouches organiques.

C. Fonctionnalisation de la surface de silicium par des monocouches organiques

En 1993, Linford et Chidsey ont rapporté le premier greffage de monocouches alkyles sur des surfaces de silicium non oxydées par des liaisons Si-C covalentes, qui ont été préparées par pyrolyse de peroxydes de diacycle ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}]_2\text{O}_2$).^[23] Depuis, différentes méthodes ont été développées pour greffer des monocouches organiques via des liaisons Si-C sur différentes morphologies de surfaces de silicium hydrogénées. La réaction peut être conduite de deux

manières différentes:

- électrochimiquement avec des réactifs de Grignard,^[24,25] des diazonium^[26] et d'autres sels d'onium (ammoniums et phosphoniums).^[27]
- ou par hydrosilylation chimique initiée thermiquement,^[23,28] photochimiquement^[29-31] ou catalytiquement.^[32,33]

La réaction d'hydrosilylation photochimique du 1-alcène est particulièrement intéressante car elle est relativement rapide et facile à manipuler et conduit à la formation de monocouches denses et stables avec une faible oxydation de surface. Les monocouches peuvent être fonctionnalisées permettant d'accrocher ensuite d'autres structures moléculaires à leur extrémité.^[34,35] Le choix des groupes terminaux fonctionnels R (**Figure 73**) est relativement limité en raison de leur réactivité éventuelle vis-à-vis de la surface du silicium. Par exemple, les groupements hydroxyles (R-OH), amines (R-NH₂) et aldéhydes (R-CHO) doivent être protégés au préalable afin d'éviter toute compétition entre la réaction d'addition de la double liaison et la formation de liaisons Si-O-C ou Si-N-C.^[36] Dans ce contexte, le laboratoire de Physique de la matière condensée (PMC) s'est intéressé au greffage de chaînes alkyles terminées par un groupement d'acide carboxylique en une ou deux étapes (avec ou sans protection, respectivement). Notamment le greffage photochimique direct de l'acide undécylénique à 312 nm a été étudié. Il a été démontré que le greffage s'effectue bien par la liaison C=C et que le groupement carboxyle ne réagit pas avec la surface (aucune formation de siloxane R-Si-O). On obtient des monocouches acides relativement denses avec une concentration surfacique proche de $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. De plus ces surfaces ne sont pas oxydées, ce qui donne d'excellentes propriétés électroniques de l'interface.^[29]

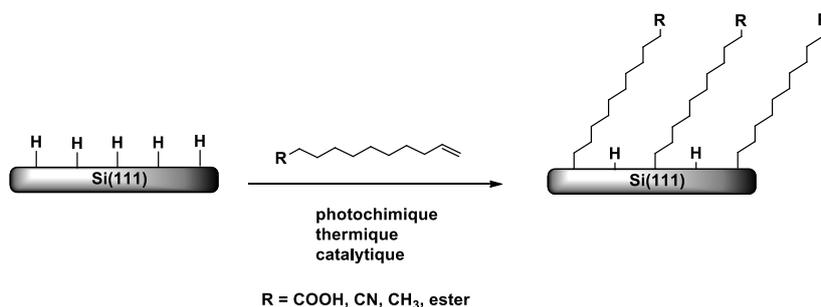


Fig. 73 : Schéma de la formation de monocouches organiques via des liaisons Si-C covalentes.

Linford et al. ont proposé un mécanisme de réaction de propagation de chaînes pour le greffage induit par les UV (**Figure 74a**).^[23] La lumière UV rompt la liaison Si-H et crée ainsi un radical de surface. Ce radical de surface va attaquer le carbone α de l'insaturation terminale de l'alcène.

Il en résulte un radical sur le carbone en β de la molécule greffée, qui capte ensuite un atome d'hydrogène sur un site voisin de Si-H, donnant un nouveau radical de surface pour une fixation supplémentaire de l'alcène.^[23]

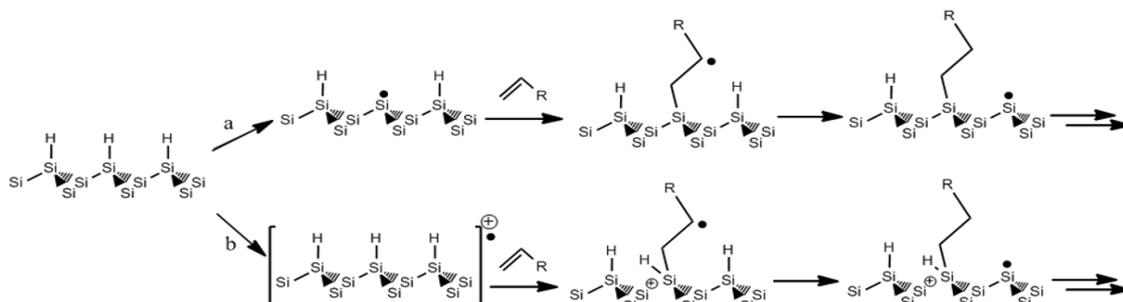


Fig. 74 : Mécanisme de réaction du greffage des 1-alcènes sur des surfaces hydrogénées : **a**) induit par activation photochimique (UV).^[28,37], **b**) activation par exciton de surface (paire électron/trou) par activation photochimique (lumière visible).^[31]

Le greffage de monocouches organiques sur des surfaces de silicium est également possible par la lumière visible.^[38,39] Dans ce cas, le mécanisme n'est pas radicalaire car la lumière visible n'est pas assez énergétique pour casser les liaisons Si-H (3,5 eV). Les auteurs ont montré que la lumière favorise la formation d'une paire électron-trou sur la surface qui subit une attaque nucléophile de l'alcène pour former un β -carbocation qui réagit ensuite avec un hydruure adjacent (**Figure 74b**).

Les monocouches d'acides carboxyliques ainsi obtenues par la réaction d'hydrosilylation photochimique sont très intéressantes car elles peuvent servir de point d'ancrage pour accrocher des molécules de façon covalente.

D. Formation de liaison amide au milieu physiologique

Au laboratoire PMC, Gouget et al, ont étudié la réaction d'amidation de (bio) molécules en milieu physiologique en deux étapes.^{[29][34]} Les groupements acides peuvent être activés avec des agents de couplage peptidiques comme des carbodiimides,^[40] des sels d'uronium,^[41,42] ou des sels de phosphonium,^[43,44] permettant l'immobilisation de groupements fonctionnels avec des amines primaires par une réaction d'aminolyse dans des conditions douces.^[45]

Le carbodiimide EDC a été largement utilisé en tant qu'agent de couplage, car il est soluble dans l'eau (donc facile à manipuler et à éliminer), non toxique et relativement peu coûteux. Il est généralement utilisé avec le succinimide NHS (N-hydroxysuccinimide) pour former un intermédiaire stable, l'ester de succinimidyle, qui peut réagir avec les groupes amines pour former des liaisons peptidiques stables (**Figure 75**).

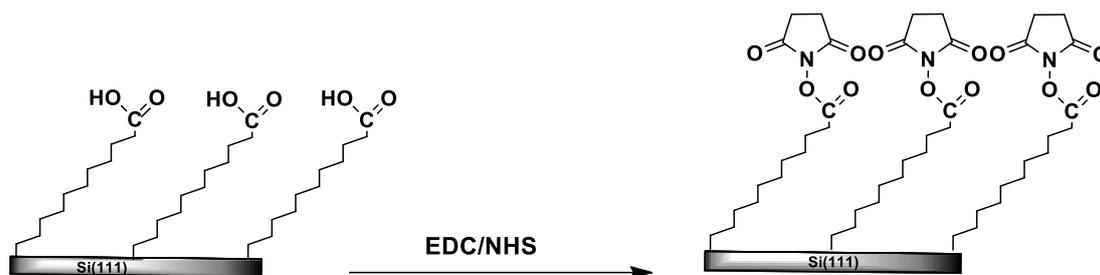


Fig. 75 : Représentation schématique de l'activation.

Le mécanisme réactionnel a été longuement étudié en solution.^[40,46,47] Le mécanisme de réaction sur les surfaces à terminaison acide carboxylique est présenté **Figure 76**.^[34,48,49] Dans la première étape, le groupe OH de l'acide de surface réagit avec l'une des doubles liaisons de l'EDC pour former la O-acylurée (réaction 1). Celle-ci réagit en suivant trois voies de réaction compétitives:

- La réaction directe avec NHS pour former un ester activé ester-NHS (réaction 2);
- Une réaction avec un groupe carboxyle voisin pour former un anhydride de surface (réaction 3) qui peut réagir avec NHS pour conduire au produit cible ester-NHS (réaction 4)
- Le réarrangement de l'O-acylurée par un transfert d'acyle intramoléculaire pour conduire à la formation de la N-acylurée à la surface (réaction 5).

Sam et al, ont montré que la concentration d'EDC et de NHS détermine laquelle des trois réactions compétitives domine en testant une grande série de concentrations et en faisant varier le rapport EDC/NHS.^[48] Ces études ont montré que lorsqu'un large excès de NHS est utilisé, un grand nombre des groupements acides de surface ne réagit pas, ce qui conduit à un faible rendement d'activation. D'autre part, un grand excès d'EDC entraîne la présence de N-acylurée à la surface. Lorsque les concentrations d'EDC et de NHS sont égales mais supérieures à 10 mM, la réaction donne également de la N-acylurée à la surface, tandis que des concentrations inférieures à 5 mM conduisent à la formation d'anhydride. La température de réaction est également importante. Pour des températures inférieures à 5 °C, le rendement de la réaction chute, tandis que des températures élevées (température ambiante, 25 °C) conduisent à la formation d'urée à la surface. Touahir et al, ont obtenu des rendements d'activation de $\eta = 85-95\%$ dans des études cinétiques sur des surfaces hydrogénées de silicium obtenues avec le HF.^[49] Le rendement d'activation sur des surfaces atomiquement planes obtenues avec NH_4F chute à $\eta = 60-80\%$. Cette différence est vraisemblablement due à l'encombrement stérique car la couche acide présente une densité plus élevée sur les surfaces Si-H atomiquement planes que

Chapitre III : Fonctionnalisation de la surface de silicium par SI-ATRP

sur les surfaces Si-H_x rugueuses. Une température de 15 °C et une concentration comprise entre 5 mM et 10 Mm en réactifs sont nécessaires pour favoriser le contrôle de la chimie de surface et prévenir la formation d'urée.

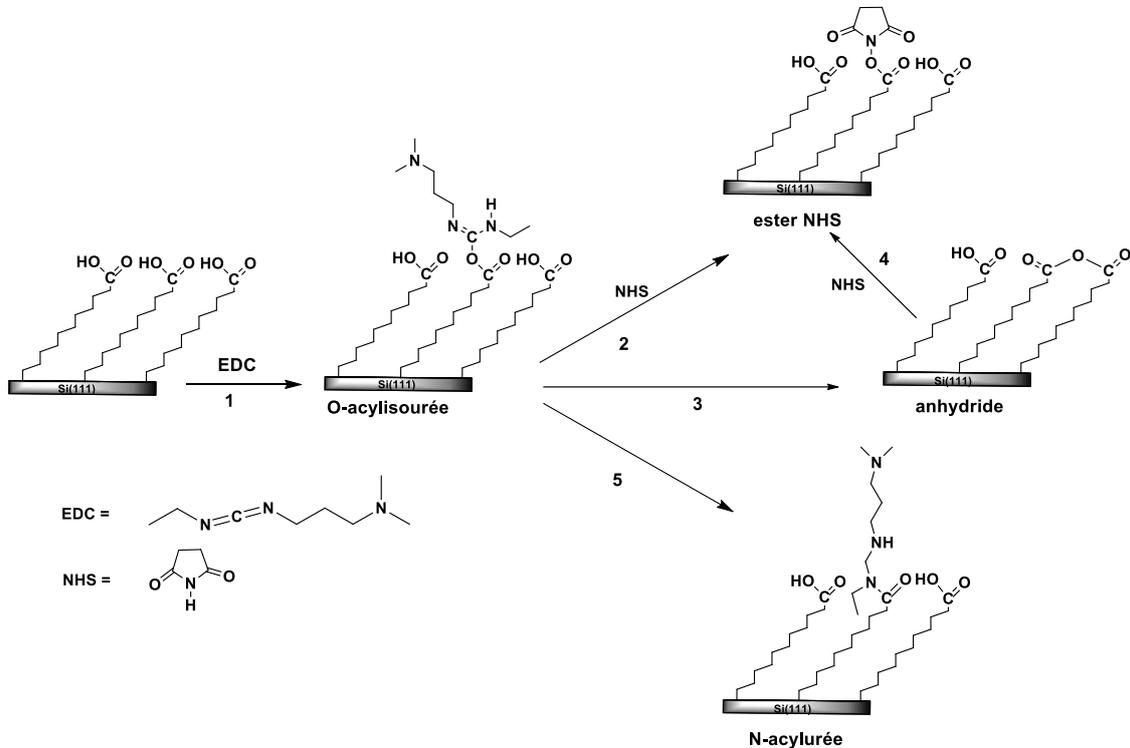


Fig. 76 : Schéma réactionnel de l'étape d'activation. L'EDC réagit sur la surface acide pour former l'O-acylisourée (1) ; différents chemins réactionnels sont en compétition pour former l'ester NHS (2;4), l'anhydride (3) ou l'urée (5). [48],[49]

Les surfaces de silicium activées ester-NHS permettent l'immobilisation des molécules contenant des groupements terminaux amines NH₂ par une réaction d'aminolyse.^[40] Les molécules sont ainsi liées de manière covalente à la couche organique par la formation de liaison amide, ce qui entraîne une immobilisation forte et stable (**Figure 77**). Morailon et al, ont constaté que le pH de la solution d'amine joue un rôle crucial au cours de la réaction d'aminolyse.^[34] Le pH de la solution aminée doit être inférieur au pKa de l'amine correspondante (<10) pour que la réaction ait lieu. Cette réaction d'aminolyse permet par exemple l'immobilisation stable de sondes biologiques pour la conception de biocapteurs^[29] ou la fixation de couches antibiofouling pour éviter l'adsorption non spécifique de protéines indésirables ou encore elle permettrait l'immobilisation d'amorceurs ATRP pour former de brosses de polymères en surface.^[35,51]

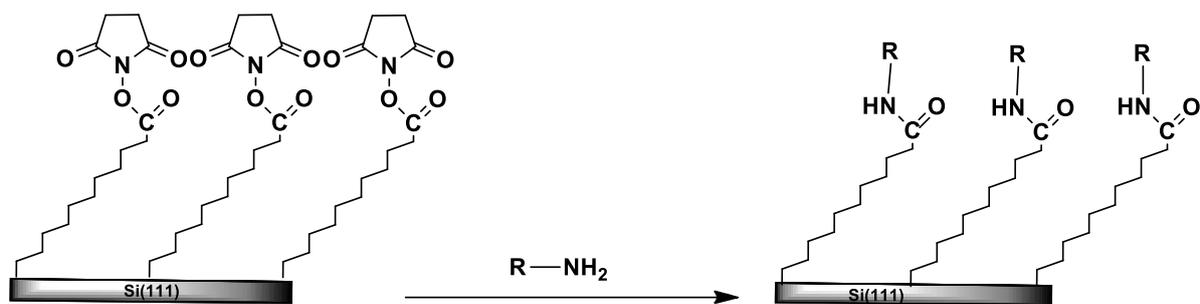


Fig. 77 : Représentation schématique de la réaction d'aminolyse sur le silicium activé.

2. SI-ATRP sur la surface de silicium

Récemment, la fonctionnalisation du silicium cristallin avec des polymères a suscité un intérêt croissant.^[52,53] La motivation pour immobiliser des polymères sur une surface semi-conductrice inorganique provient du désir de conférer de nouvelles fonctionnalités et de nouvelles propriétés moléculaires, telles que la chiralité, la reconnaissance moléculaire et la biocompatibilité.^[54,55] La polymérisation initiée en surface SI-ATRP s'est révélée le moyen efficace pour atteindre cet objectif.^[56,57]

Plusieurs polymérisations SI-ATRP amorcées à partir de l'amorceur greffé sur la surface oxydée de silicium via des Si-O-C ont été rapportées dans la littérature. Ejaz et ses collaborateurs ont décrit les premiers exemples de la synthèse de brosses de polymère sur la surface par SI-ATRP.^[58] La technique Langmuir-Blodgett (LB) a été utilisée pour déposer une couche d'amorceur bien organisée sur un substrat de silicium suivi de SI-ATRP du méthacrylate de méthyle (MMA). L'amorceur libre du chlorure de *p*-toluènesulfonyl (TsCl) a été ajouté pour contrôler la polymérisation en raison de la concentration extrêmement faible de l'amorceur sur la surface.^[58] Matyjaszewski et ses collaborateurs ont rapporté la synthèse de brosses de copolymères ou homopolymères à base de styrène et de *tert*-butylacrylate en l'absence d'amorceur libre.^[59] Pour cela, CuBr₂ a été ajouté au début de la réaction pour assurer une concentration suffisante des espèces Cu (II) désactivantes. Jones et al ont observé l'effet accélérateur de l'eau par SI-ATRP sur le silicium permettant une formation beaucoup plus rapide de brosses épaisses de PMMA ou de poly (méthacrylate de méthyle)-*b*-poly(2-hydroxyéthylméthacrylate) (PMMA-*b*-PHEMA).^[60] Huang et al ont également confirmé l'effet accélérateur de l'eau sur la SI-ATRP, une couche de polymère PHEMA de 700 nm d'épaisseur ayant été observée dans des milieux aqueux alors qu'elle ne mesurait que 6 nm en l'absence d'eau.^[61]

L'utilisation de surfaces Si-H, au lieu de surfaces Si/SiO₂, permet aussi la préparation de brosses de polymères greffées par des liaisons Si-C robustes même s'il existe moins d'exemples

dans la littérature. Neoh et al ont rapporté le greffage photochimique de l'amorceur 4-chlorométhylstyrène sur le silicium pour la synthèse par SI-ATRP de poly(hydroxyéthyl)méthacrylate, de poly(éthylèneglycol) méthacrylate et de poly(2-diméthylamine)éthyl méthacrylate pour des applications biologiques.^[62-64] Le 2-bromo-2-méthylpropanoate de undécène-10-yle a aussi été utilisé pour la synthèse des homopolymères PHEMA ou copolymères (PS-b-P4VP) après son greffage par micro-onde en une seule étape.^[65] Zuilhof et ses collaborateurs ont également synthétisé des brosses de polymère à partir d'une surface alcool.^[66] Cette méthode consiste au greffage de 10-undécyn-1-ol induit par les UV pour avoir des terminaisons alcool, suivi d'une substitution nucléophile en utilisant le bromure de 2-bromoisobutyryle, ce qui conduit à des surfaces recouvertes d'un amorceur ATRP. Ensuite, les brosses de poly(2-perfluorooctyléthyle de méthacrylate) ont été greffées via ATRP avec une épaisseur soigneusement contrôlée (75 nm) sur la surface pour des applications antifouling. Zuilhof a aussi pu greffer des brosses de poly(sulfobetaine acrylamide) zwitterioniques à partir de surfaces de nitrure de silicium Si_xN_4 par ATRP. Dans ce but, les amorceurs ATRP ont été immobilisés sur Si_xN_4 par des liaisons Si-C stables via trois réactions consécutives : ^[67] une réaction induite par les UV pour obtenir des surfaces fonctionnalisées par des groupements 1,2-époxy, suivie d'une ouverture de cycle avec la 1,2-éthylènediamine, ce qui conduit à des surfaces amines et enfin, une réaction avec le bromure de 2-bromoisobutyryle. Ces surfaces ont été étudiées dans des expériences d'adsorption protéique pour vérifier leurs propriétés antibiofouling.

II. Immobilisation de l'amorceur ATRP sur le silicium

Après analyse de l'état de l'art sur la fonctionnalisation de la surface de silicium par des brosses de polymère, une immobilisation préalable de l'amorceur ATRP est indispensable pour la polymérisation avec la stratégie « grafting from ». Plusieurs méthodes de greffage de l'amorceur sur le silicium hydrogéné ont été envisagées soit par greffage direct ou indirect:

- **Le greffage indirect** consiste à greffer l'amorceur à partir d'une monocouche acide ou ester en plusieurs étapes.
- **Le greffage direct** consiste à greffer l'amorceur directement sur la surface Si-H via des liaisons Si-C en une seule étape.

1. Le greffage indirect à partir d'une surface acide

Les surfaces acides sont de bonnes candidates pour greffer un amorceur de polymérisation par une réaction de formation de liaison amide à la surface du silicium (**Figure 78**). Notre stratégie

consiste en l'hydrogénation des surfaces de silicium, pour permettre le greffage de l'acide undécylénique via des liaisons Si-C. Puis les fonctions acides sont activées en présence de EDC/NHS permettant l'immobilisation covalente de l'amorceur à terminaison NH₂ sous sa forme chlorhydrate (N-(2-aminoéthyl)-2-bromo-2-méthylpropanamide dans des conditions douces.

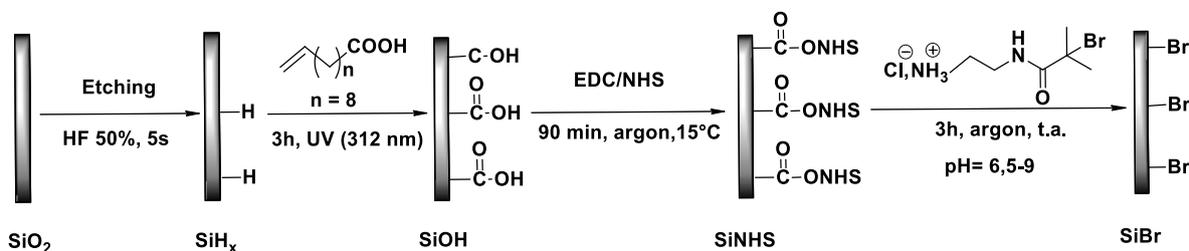


Fig. 78 : Les différentes étapes d'immobilisation de l'amorceur N-(2-aminoéthyl)-2-bromo-2-méthylpropanamide sur la surface Si(111).

A. Préparation de la surface hydrogénée de silicium

Après avoir éliminé la couche d'oxyde native du Si(111) dans une solution HF à 50%, le spectre infrarouge de la surface fraîchement hydrogénée dans HF est présenté sur la **Figure 79**, la référence étant la surface oxydée obtenue après nettoyage dans le piranha ($v\text{H}_2\text{O}_2/v\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/3$). Le signal obtenu est visible pour les deux polarisations p et s. Les pics négatifs correspondent à une perte, tandis que les pics positifs indiquent le gain des composés sur la surface.

Les bandes négatives ($900 - 1350 \text{ cm}^{-1}$) correspondent aux modes vibrationnels du silicium oxydé. La vibration optique transverse (TO) Si-O-Si est clairement visible pour les deux polarisations à 1058 cm^{-1} , tandis que la vibration optique longitudinale (LO) n'est visible que dans la polarisation p.^[68,69] Le triplet des bandes positives dans la région $2079 - 2130 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la formation de liaisons hydruure (Si-H_x). Trois formes de silicium hydrogéné sont visibles: monohydrure Si-H à $\sim 2079 \text{ cm}^{-1}$, dihydrure Si-H₂ à 2103 cm^{-1} et trihydrure Si-H₃ à 2129 cm^{-1} . Les bandes de Si-O_x négatives intenses et de Si-H_x positives indiquent que le décapage dans le HF a éliminé le silicium oxydé et formé une surface de silicium hydrogénée. Le fait que les trois hydrures soient visibles dans les deux polarisations indique une surface hydrogénée rugueuse.

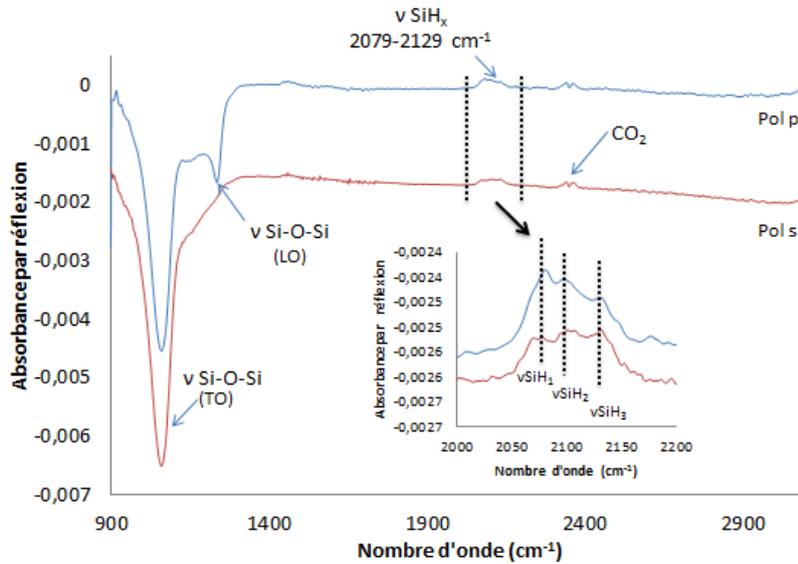


Fig. 79 : Spectres infrarouges en polarisation p et s des surfaces de Si(111) hydrogénées dans HF. La référence est la surface oxydée.

La surface Si-H a été caractérisée par une mesure d'angle de contact à l'eau et une valeur égale à $77^\circ \pm 1$ a été obtenue. Ceci montre que la surface est recouverte de liaisons hydrures (Si-H_x) hydrophobes (**Figure 80**).

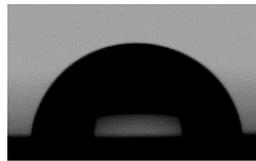


Fig. 80 : Photographie d'une goutte d'eau déposée en surface Si-H.

B. Préparation de la surface de silicium modifiée par l'acide undécylénique

Pour la formation de la couche acide sur le silicium, les surfaces hydrogénées ont été modifiées par hydrosilylation photochimique du 10-acide undécylénique (**Figure 81**)

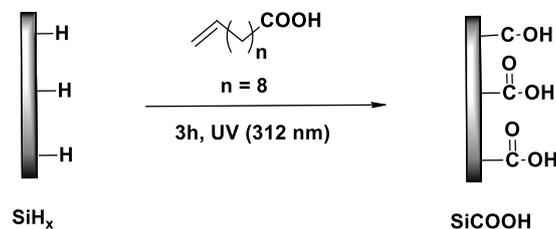


Fig. 81 : préparation de la surface acide.

Après le greffage, un rinçage à l'acide acétique chaud est nécessaire. En effet, le rinçage s'effectue dans les solvants usuels (THF, CH₂Cl₂), des molécules de réactifs peuvent rester adsorbées. Il a été démontré que les molécules d'acide undécylénique en solution n'ayant pas

réagi forment des dimères avec les chaînes acides greffées en surface via des liaisons H entre leurs groupements terminaux carboxyliques respectifs. L'acide acétique a cette capacité à casser ces liaisons hydrogènes (**Figure 82**). [29]

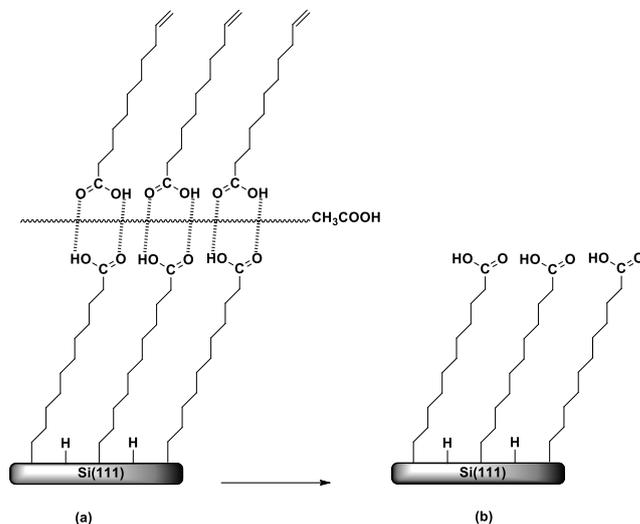


Fig. 82 : surfaces de silicium modifiées par l'acide undécylénique. **(a)** après rinçage avec CH_2Cl_2 . **(b)** après rinçage avec de l'acide acétique chaud.

La **Figure 83** présente les spectres infrarouges d'une surface hydrogénée (**Figure 83a**) et d'une surface greffée à l'acide undécylénique (**Figure 83b**), la référence étant la surface hydrogénée. La figure (**83a**) montre trois pics négatifs autour de 2080, 2103 et 2129 cm^{-1} , attribués aux modes de vibration d'élongation des liaisons Si-H, Si-H₂ et Si-H₃ ce qui indique la disparition de ces liaisons. Par rapport à la surface fraîchement hydrogénée, une diminution de moitié de la bande Si-H_x peut être observée, supposant la formation de la couche acide greffée via Si-C. La fonctionnalisation de la surface est confirmée par la présence des pics associés aux vibrations des différentes liaisons du groupement $-\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{COOH}$ (**Figure 83b**). Le pic intense à 1711 cm^{-1} est caractéristique du mode de vibration de valence de la liaison C=O. Les pics situés à 2854 et 2928 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements CH_2 .

Il est par ailleurs possible de déterminer quantitativement la composition de la couche, comme l'ont montré Faucheux et al. [29] et d'en déduire le taux de greffage à partir de l'analyse de l'aire du pic d'absorption du carbonyle C=O. L'idée est de mesurer l'aire de pics d'absorption de molécules similaires à celles greffées dans des solutions de concentration connue et de la comparer à celles des chaînes acides greffées. Il est ainsi possible de calculer le nombre de

groupement acide $N_{C=O}$ (cf.annexe, pages 180 - 185). En intégrant l'intensité du pic $C=O$, nous trouvons que les surfaces acides greffées sur des $Si-H_x$ présentent une densité égale à $2,07 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, ce qui correspond à un taux de recouvrement de 27%. Sachant que le taux maximal de substitution de liaisons $Si-H$ est de 50% (soit un $Si-H$ sur deux), une monocouche assez dense est formée.^[29]

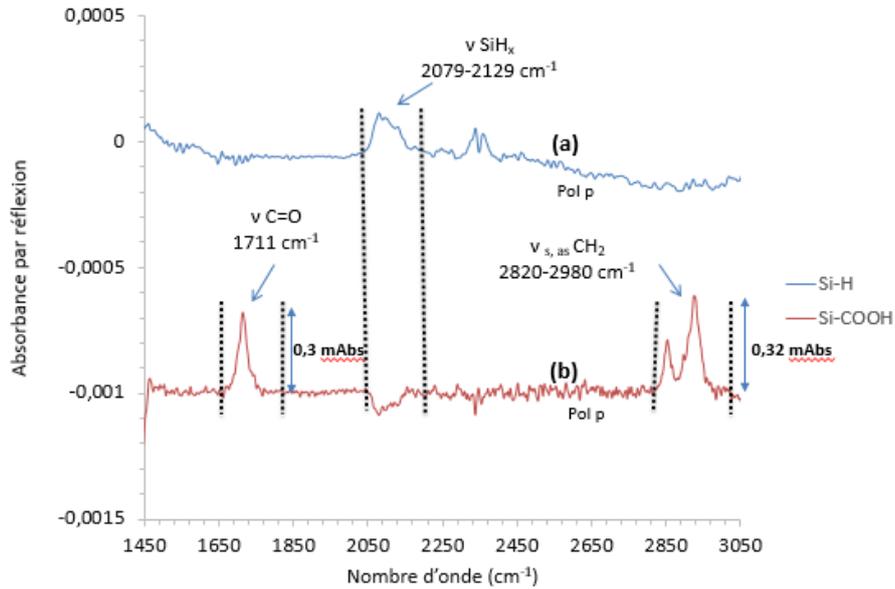


Fig. 83 : Spectres IR-ATR de la surface hydrogénée (a) et de la surface acide (b).

Une diminution de la valeur de l'angle de contact à l'eau à $61^\circ \pm 1$ est obtenue par rapport à celle de la surface $Si-H_x$ fraîchement préparée (77°), ce qui confirme le greffage du composé ciblé sur la surface de silicium avec des groupements acides qui sont des terminaisons polaires.

C. Préparation de la surface amide

La préparation de la surface amidée s'effectue en deux étapes principales qui sont l'étape d'activation et l'étape d'aminolyse. La première étape consiste en l'activation de la fonction acide pour former un ester activé (ester-NHS) en utilisant le mélange équimolaire EDC/NHS à $15^\circ C$ (**Figure 84**).

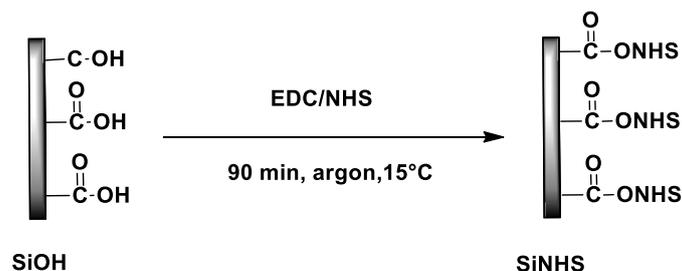


Fig. 84 : préparation de la surface activée.

La **Figure 85** présente les spectres infrarouges correspondant à la surface acide (**Figure 85a**) et à la surface activée (**Figure 85b**). Le spectre de référence est la surface de silicium hydrogénée. La formation de l'ester de succinimidyle est évidente par l'apparition d'un triplet caractéristique dans la région du spectre qui correspond aux vibrations d'élongation des carbonyles (C=O) (**Figure 85b**). La bande la plus intense de ce triplet, vers 1740 cm^{-1} est attribuée au mode antisymétrique des deux carbonyles du cycle NHS, et la bande vers 1786 cm^{-1} est attribuée au mode symétrique correspondant. La troisième bande vers 1816 cm^{-1} correspond au mode de vibration d'élongation du carbonyle de l'ester. Deux bandes à 2930 et 2850 cm^{-1} sont associées aux modes de vibration CH_2 de la chaîne alkyle. La forte atténuation de la bande caractéristique de l'acide vers 1711 cm^{-1} (**Figure 85a**), montre que la majorité des fonctions acides a été transformée en ester de succinimidyle.

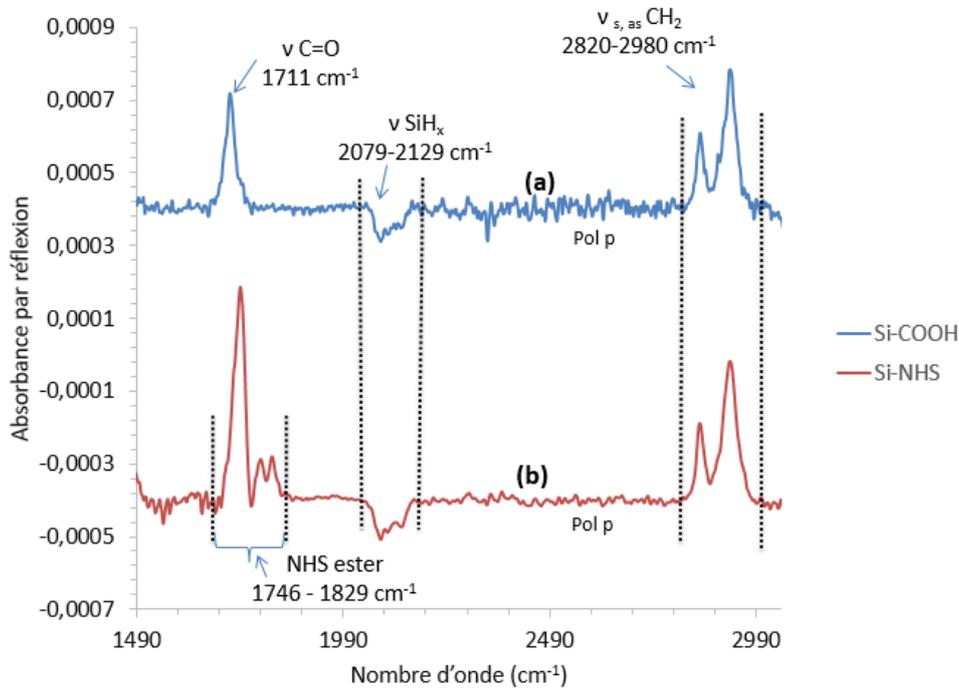


Fig. 85 : Spectres IR-ATR d'une surface acide (a) et d'une surface activée (b)

Après l'activation, l'angle de contact augmente à nouveau jusqu'à $67^\circ \pm 1$ attestant de la transformation de l'acide en ester de succinimidyle, moins polaire.

La seconde étape de notre stratégie avant polymérisation est le greffage d'un amorceur de polymérisation ATRP sur la surface de silicium activée par aminolyse. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi d'étudier l'aminolyse des fonctions ester-NHS dans un milieu aqueux en présence de l'amorceur N-(2-aminoéthyl)-2-bromo-2-méthylpropanamide sous sa forme chlorhydrate que nous avons synthétisé au préalable.

La synthèse du N-(2-aminoéthyl)-2-bromo-2-méthylpropanamide sous sa forme chlorhydrate est réalisée en trois étapes (**Figure 86**)^[70] :

La première consiste en la synthèse de la diamine monoprotégée sous forme d'un *tert*-butyl carbamate (NBoc) en faisant réagir le dicarbonate de di-*tert*-butyle (Boc₂O) sur l'éthylènediamine en large excès. Le composé (**16**) a été obtenu sous forme d'une huile claire avec un rendement de 48%. Sa réaction avec le bromure de α -bromoisobutyryle (BBIB) en présence de triéthylamine conduit à la formation d'un amide (**17**) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 56%. La dernière étape consiste en la déprotection du groupement protecteur Boc de l'amine en utilisant l'acide trifluoroacétique (TFA). Le produit (**18**) désiré est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 41%. Afin d'éviter la dégradation du produit et ainsi de faciliter sa conservation, le groupement amine terminal a été protonné en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) dans l'éther (1M). Le produit final (**19**) est récupéré sous la forme chlorhydrate, un solide blanc avec un rendement quantitatif.

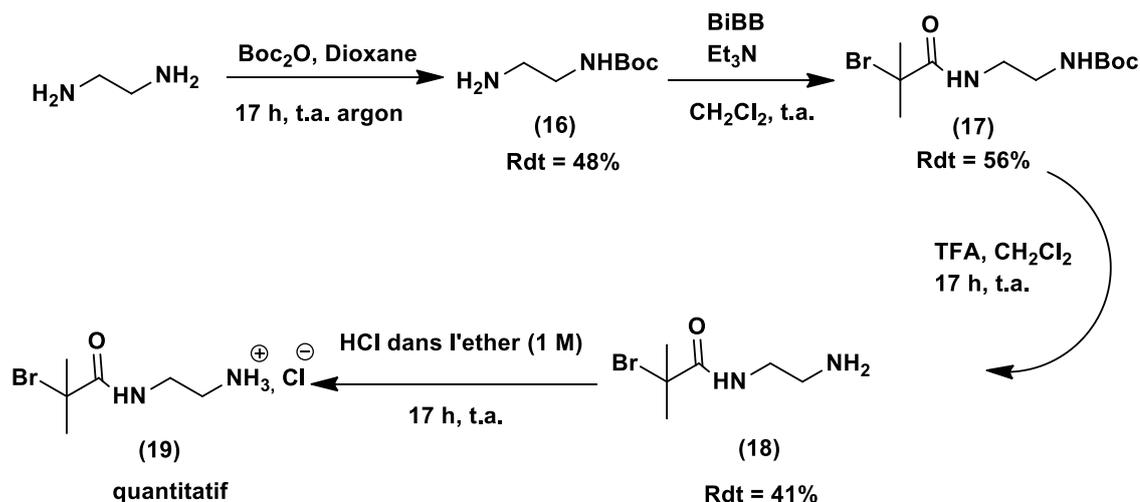


Fig. 86 : Synthèse du composé (19).

L'immobilisation de l'amorceur ATRP sur la surface de silicium a été effectuée en milieu aqueux. Les conditions de cette réaction ont été optimisées en jouant sur le temps de la réaction et sur le pH du milieu réactionnel afin d'améliorer les rendements (**Figure 87**).

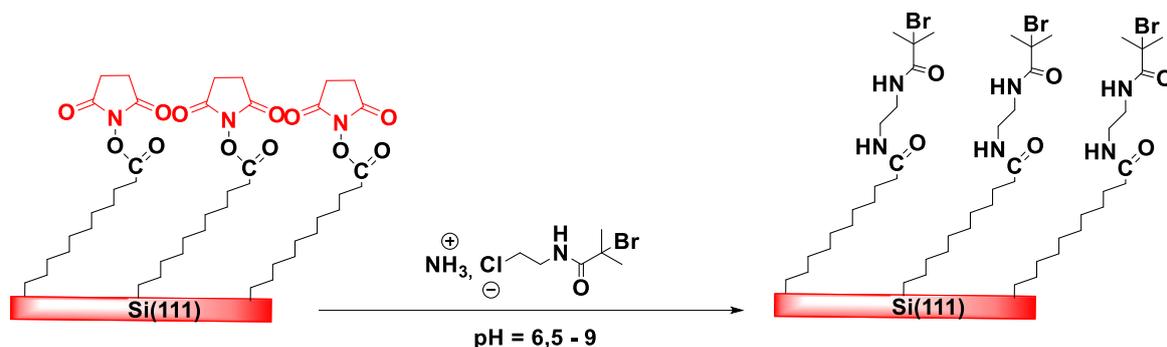


Fig. 87: Représentation schématique de la réaction d'aminolyse.

La **Figure 88** montre les spectres d'une surface activée (**Figure 88a**) et amidée (**Figure 88b et c**) à différents pH et à différents temps de réaction. Le spectre de référence est une surface hydrogénée. Par comparaison entre les deux surfaces avant et après aminolyse, la disparition progressive des bandes caractéristiques de l'ester NHS ($1746, 1786, 1816 \text{ cm}^{-1}$) (**Figure 88a**) en faveur de l'apparition de deux bandes larges à $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ (amide I) et à $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ (amide II) sur le spectre de la surface amidée (**Figure 88b,c**) indique clairement la présence de l'amorceur sur la surface. La bande de vibration de la liaison d'amide I est attribuée aux vibrations d'élongation $\nu\text{C}=\text{O}$, et la bande d'amide II résulte essentiellement de la combinaison de la liaison $\delta\text{N}-\text{H}$ et $\nu\text{C}-\text{N}$. Par contre, une formation partielle d'amide est observée après 24 h de réaction à $\text{pH} = 6.5-7$ (**Figure 88b**).

L'augmentation du temps de la réaction de 24 h à 48 h à un $\text{pH} = 6,5 - 7$ a permis l'obtention d'une amidation totale. Ce résultat peut être expliqué par une déprotonation lente de l'amorceur à ce pH du milieu réactionnel. Pour réduire ce temps de réaction trop long, le pH du milieu réactionnel a été augmenté de 7 à 9 par ajout d'une solution de soude (0.1M). Cette optimisation a permis une disparition complète des bandes caractéristiques de l'ester NHS après seulement 4h (**Figure 88c**) avec un rendement quantitatif.

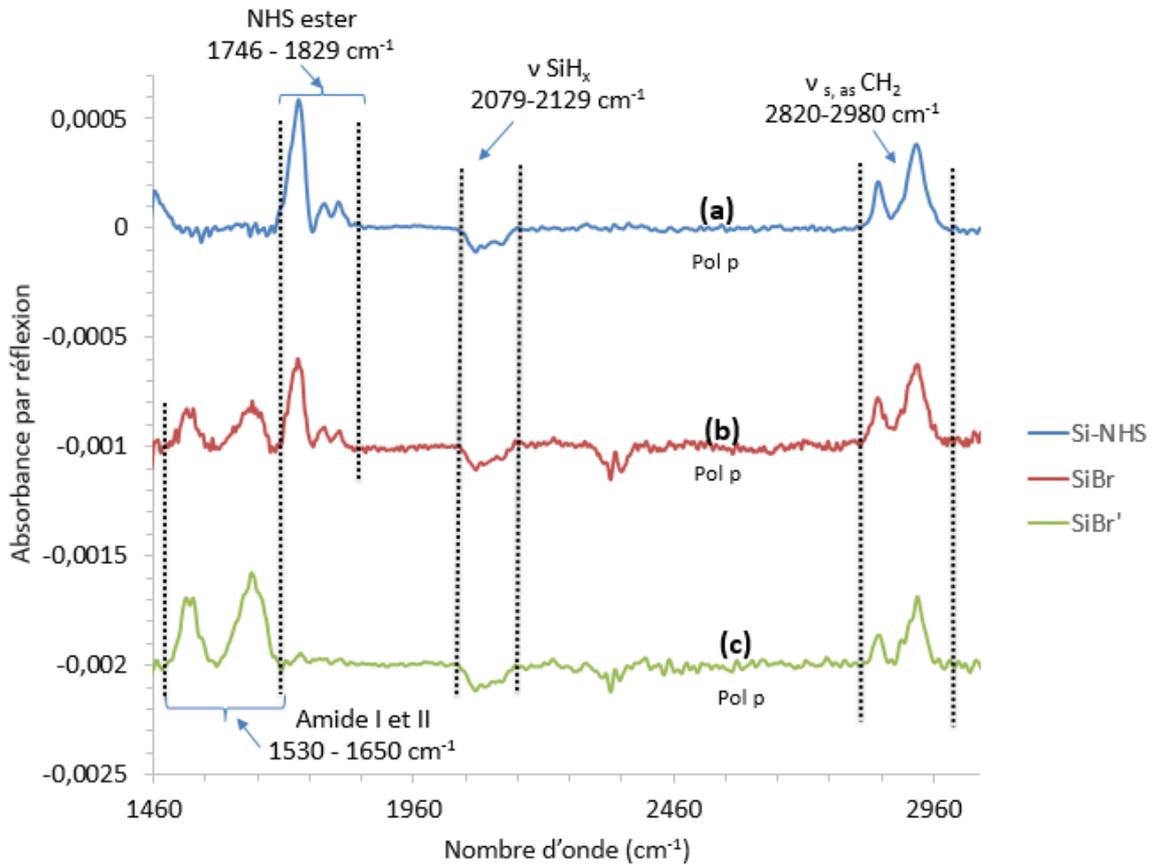


Fig. 88 : Spectres IR-ATR d'une surface activée (a), amidée avant (b) et après optimisation (c).

Après la réaction de formation de l'amide, la valeur de l'angle de contact à l'eau est de $74^\circ \pm 1$, elle a augmenté par rapport à celle obtenue pour le Si-NHS. Ceci confirme le greffage de l'amorceur avec la formation de liaisons non polaires sur la surface de silicium.

L'analyse XPS du spectre de la surface contenant l'amorceur (**Figure 89**) montre la présence d'un signal vers 71 eV de Br3d sur la surface qui n'était pas initialement présent, ce qui confirme le greffage de l'amorceur sur la surface et la non-dégradation du Br dans ces conditions expérimentales.

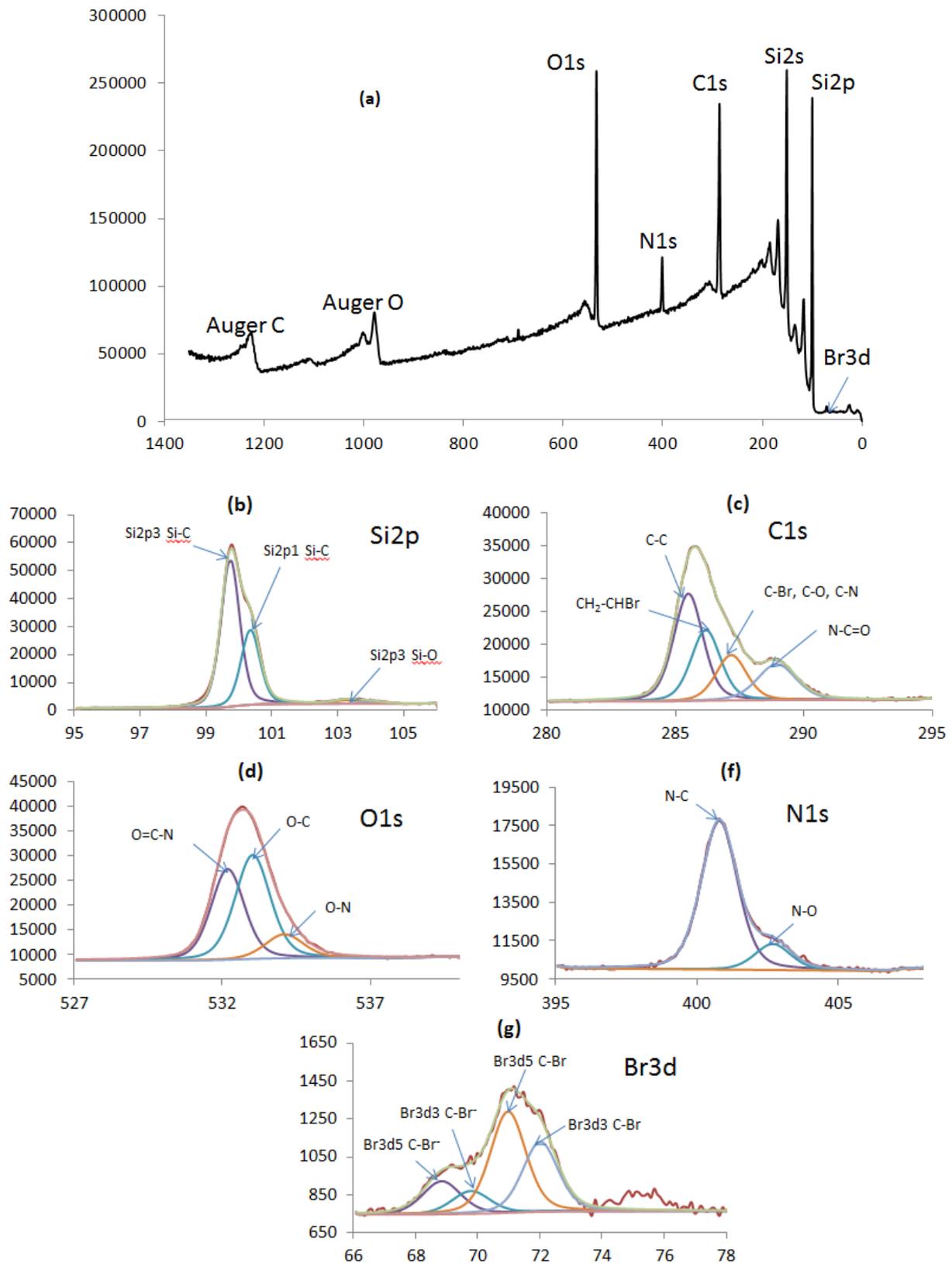


Fig. 89 : Analyse XPS d'une surface de silicium greffée par l'amorceur **a)** spectre global **b)** spectre XPS dans la zone de Si2p **c)** dans la zone C1s **d)** dans la zone O1s **f)** dans la zone N1s **g)** dans la zone Br3d.

2. Greffage indirect à partir d'une surface ester

Pour permettre le greffage d'un amorceur commercial efficace en polymérisation ATRP, une autre méthode d'immobilisation de l'amorceur sur le silicium a été effectuée à partir d'une surface modifiée par une fonction ester. L'immobilisation a été réalisée selon les trois étapes suivantes :

- greffage par UV de l'ester 10-undécénoate de méthyle sur la surface Si-H,
- réduction des fonctions esters de la monocouche par LiAlH_4 ,
- estérification des groupements hydroxyles avec le bromure α -bromoisobutyryle.

Le processus d'immobilisation en trois étapes est représenté sur la **figure 90**.

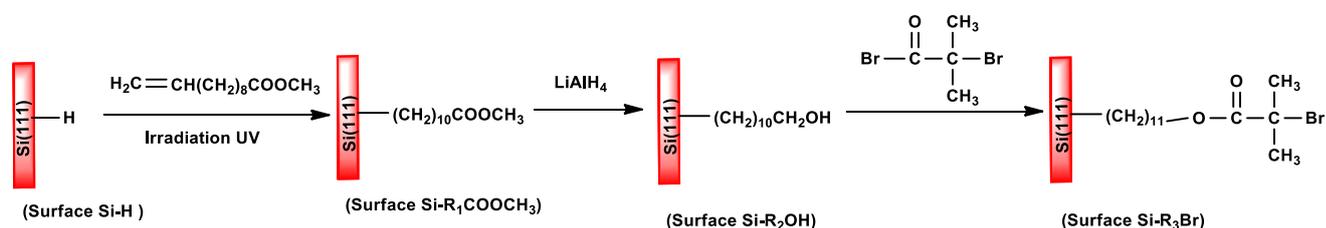


Fig. 90 : Schéma illustrant les processus d'immobilisation de l'amorceur ATRP à partir d'une surface ester.

La composition chimique de la surface Si(111) à diverses étapes de la modification de surface a été déterminée par IR-ATR en polarisation p.

Le spectre (**Figure 91b**) correspond à la surface ester Si-COOCH₃, la référence étant la surface hydrogénée de silicium. Ce greffage est confirmé par les bandes à 2820 et 2980 cm⁻¹ associées respectivement aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements méthylène des chaînes carbonées (CH₂). La bande intense vers 1746 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupe ester.

L'analyse IR quantitative du pic carbonyle de l'ester à 1746 cm⁻¹ nous a permis de déterminer une concentration surfacique de $2,56 \cdot 10^{14}$ cm⁻², ce qui correspond à un taux de recouvrement de 33% et donc une monocouche bien dense.

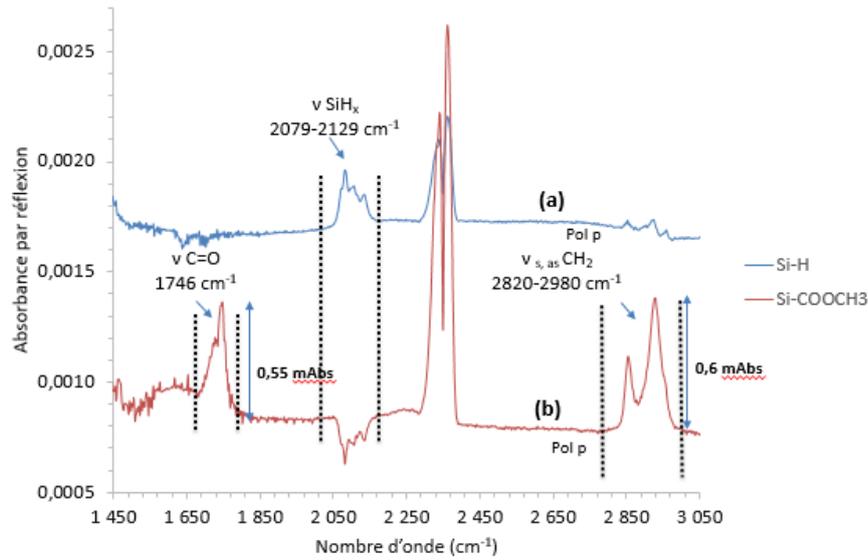


Fig. 91 : Spectres IR-ATR d'une surface hydrogénée (a) et d'une surface Si-COOCH₃(b).

Les fonctions ester sont ensuite réduites en alcool par LiAlH_4 dans de l'éther anhydre pour conduire à des terminaisons hydroxyles à la surface du silicium (surfaces Si-OH). Une surface très hydrophile a été obtenue après rinçage dans plusieurs solvants usuels (CH_2Cl_2 , THF, Eau milli-Q) et une solution diluée de HCl. La disparition des pics de l'ester dans le spectre de la surface Si-OH indique que le groupe ester est réduit en groupe hydroxyle avec un rendement quantitatif. Un autre pic à 1654 cm^{-1} est attribué à l'eau adsorbée sur la surface pendant les rinçages et cette bande persiste malgré le séchage sous vide même après une période de 24h (Figure 92b).

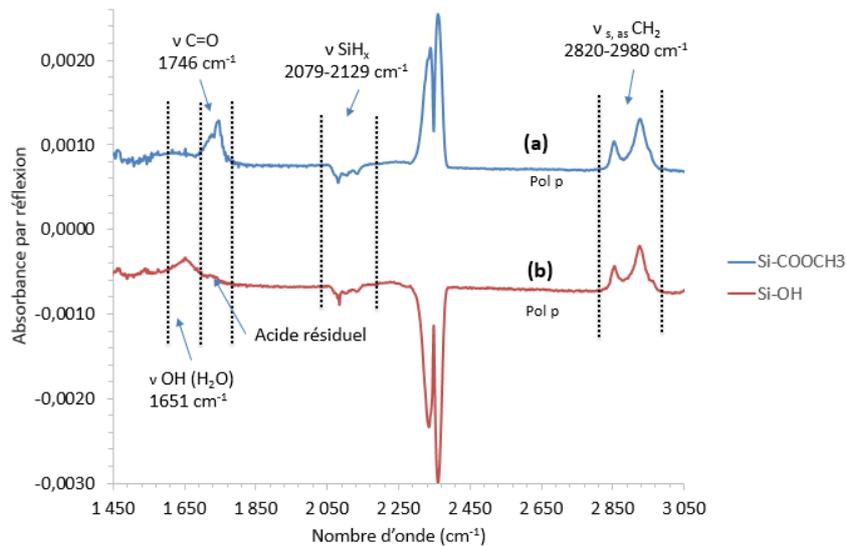


Fig. 92 : Spectres IR-ATR d'une surface Si-COOCH₃ (a) et d'une surface Si-OH(b)

L'étape de greffage de l'amorceur sur la surface Si-OH a été effectuée suivant une réaction d'estérification en utilisant comme base la pyridine. Le spectre infrarouge (**Figure 93b**) présente la surface Si-Br. La réapparition du pic de l'ester à 1734 cm^{-1} confirme que l'espèce 2-bromoisobutyrate a été immobilisée avec succès sur la surface du silicium avec une densité de $2 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$, ce qui correspond à un rendement $= 2 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2} / 2,56 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2} = 78\%$ par rapport à la surface de départ ester.

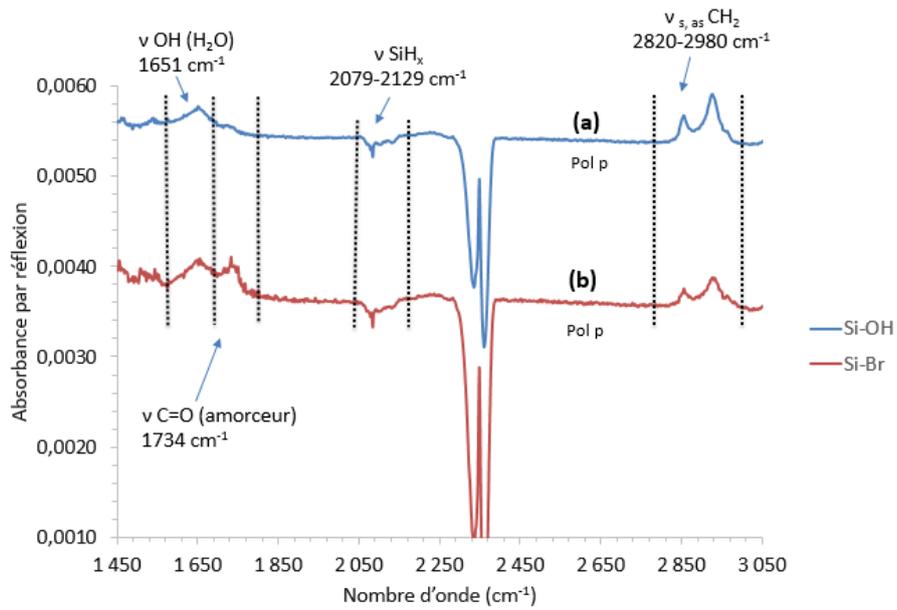


Fig. 93 : Spectres IR-ATR d'une surface Si-OH(a) et d'une surface Si-Br (b).

Les mesures d'épaisseur ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre en mesurant le changement de l'état de polarisation de la lumière lorsqu'il est réfléchi sur la surface à différents angles. D'après cette analyse ellipsométrique, l'épaisseur de la couche de l'amorceur greffée a été estimée à environ 1,4 nm, ce qui est proche de l'épaisseur estimée par ChemDraw. En effet la molécule greffée à un atome de Si a une longueur de chaîne de 1,7 nm. En considérant que les chaînes greffées présentent un angle d'inclinaison de 30° (tilt angle), nous obtenons une épaisseur théorique de 1,27 nm.

3. Greffage direct à partir d'une surface hydrogénée

Pour éviter l'utilisation de ces méthodes d'immobilisation indirectes qui nécessitent plusieurs étapes de greffage, une autre voie d'immobilisation directe de l'amorceur ATRP sur le silicium a été envisagée.

A. Synthèse du 2-bromo-2-méthylpropanoate de 10-undécèn-1-yle

Pour cette étude, nous avons d'abord synthétisé le 2-Bromo-2-méthylpropanoate de 10-undécèn-1-yle et ensuite réalisé la réaction d'hydrosilylation pour introduire la monocouche d'amorceur sur la surface silicium (**Figure 94**).

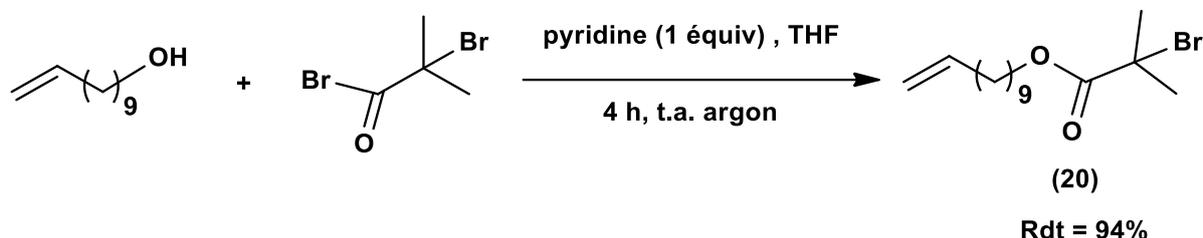


Fig. 94 : synthèse de 2-Bromo-2-méthylpropanoate de 10-undécèn-1-yle.

L'amorceur 2-bromo-2-méthylpropanoate de 10-undécèn-1-yle a été obtenu par une réaction d'estérification entre le 10-undécèn-ol et le bromure de α - bromoisobutyrate (BBIb) en utilisant le protocole de Xiao Lu et ses collaborateurs.^[65] Après extraction et purification sur la silice, le produit (20) a été isolé avec un rendement de 94% sous forme d'un liquide transparent.

Le greffage de cet amorceur a été effectué directement sur la surface Si-H via des liaisons Si-C par une réaction d'hydrosilylation (**Figure 95**). Jusqu'à présent, la voie photochimique a toujours été privilégiée pour le greffage de l'alcène sur la surface de silicium hydrogénée. Ici, le greffage photochimique de l'amorceur halogéné peut conduire à une rupture homolytique de la liaison C-Br.^[71] Pour éviter ce problème, le greffage a été effectué par voie thermique qui est aussi largement utilisée pour le greffage d'alcènes sur une surface hydrogénée.^[28,72-75]

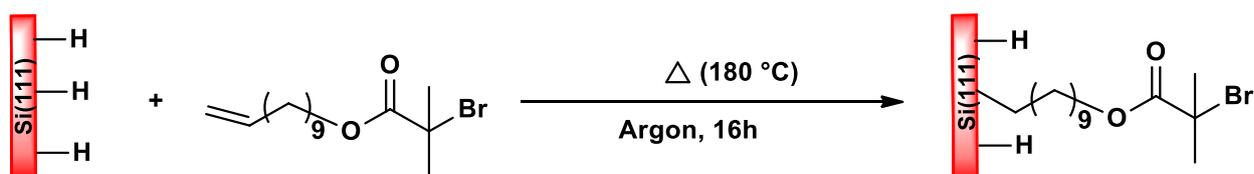


Fig. 95 : Schéma de greffage thermique de l'amorceur 2-bromo-2-méthylpropanoate de 10-undécèn-1-yle.

Les spectres IR-ATR sur la **figure 96** présentent la surface Si-Br obtenue en utilisant l'amorceur dilué à 0,1M dans le mésitylène (**Figure 96a**) ou utilisé pur (**Figure 96b**) en polarisation p. L'apparition du pic de vibration du carbonyle $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ à 1734 cm^{-1} et les pics vers 2820 et 2980 cm^{-1} associés respectivement aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique des

groupements méthylène des chaînes carbonées (CH₂) confirme le greffage de l'amorçeur sur la surface de silicium. En comparant l'intensité des pics carbonyle C=O et méthylène (CH₂) de l'amorçeur des spectres **a** et **b**, nous constatons que le greffage est nettement plus efficace quand l'amorçeur est utilisé pur. L'analyse quantitative du pic carbonyle de l'ester à 1734 cm⁻¹ nous a permis de déterminer une densité de $1,23 \cdot 10^{14}$ molécules d'amorçeur greffées par cm², ce qui représente un taux de recouvrement de la surface de 16% qui est relativement faible.

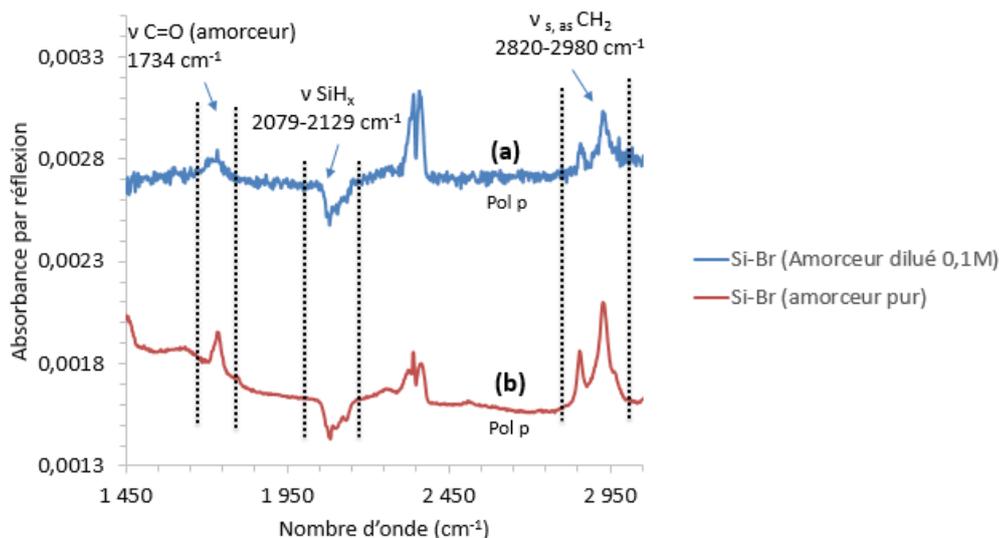


Fig. 96 : Spectres IR-ATR d'une surface Si-Br obtenue avec l'amorçeur dilué (0,1M) **(a)** ou avec l'amorçeur pur **(b)**.

L'épaisseur des monocouches d'amorçeur formées sur la surface de silicium est de $1,7 \pm 0,2$ nm mesurée par ellipsométrie, ce qui est proche de l'épaisseur rapportée pour une monocouche de ce type d'amorçeur.^[59,65] L'angle de contact de l'eau est de $75^\circ \pm 1$.

B. Analyse XPS

Le tracé de la **figure 97** affiche le spectre XPS de la couche d'amorçeur. Le spectre montre le signal de carbone à 285 eV associé à la partie organique de l'amorçeur greffée avec le signal de brome à 70 eV. En l'absence d'impuretés déposées sur la surface lors de la préparation, les seules sources de carbone et de brome proviennent de la couche d'amorçage, ce qui confirme le greffage de l'amorçeur sur la surface.

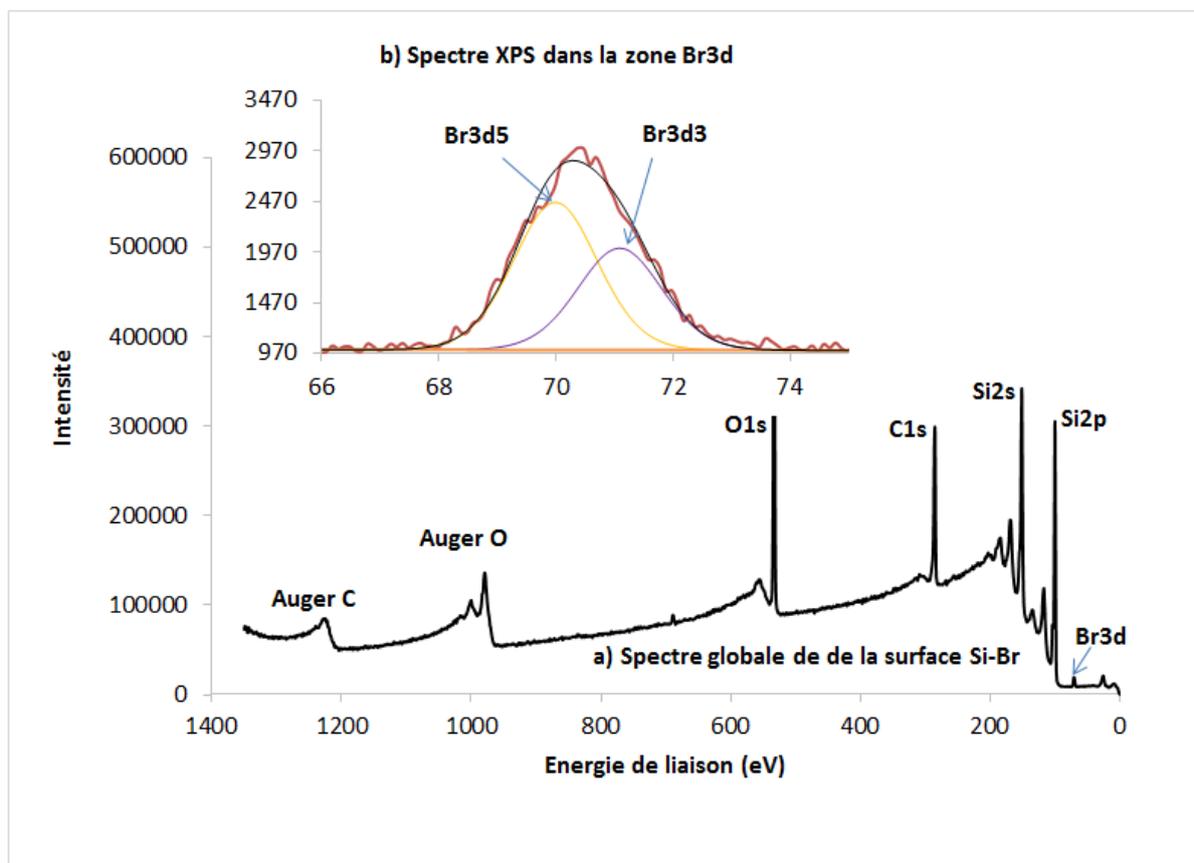


Fig. 97 : Analyse XPS d'une surface SiBr obtenue par greffage direct **a)** spectre global
b) Spectre XPS dans la zone Br3d.

III. Homopolymérisation du styrène sur le silicium par SI-ATRP

Avant d'effectuer la copolymérisation SI-ATRP avec le monomère salen, des tests ont été effectués avec un monomère modèle, le styrène, afin de vérifier la faisabilité de la stratégie de fonctionnalisation envisagée. En raison des bons résultats obtenus avec les conditions précédentes lors de l'ATRP du styrène en solution, des polymérisations en masse et en solution du styrène sur les différentes surfaces Si-Br ont donc été effectuées dans les mêmes conditions.

1. SI-ATRP du styrène en solution

La polymérisation SI-ATRP du styrène en solution a été menée sur des surfaces de silicium greffées avec un amorceur de polymérisation ATRP à partir de la surface acide dans les conditions mises en évidence en solution, soit dans un mélange composé de styrène/CuBr/CuBr₂/PMDETA dans les rapports molaires 100/1/0,05/1,2 dans le toluène à 100°C (**Figure 98**).

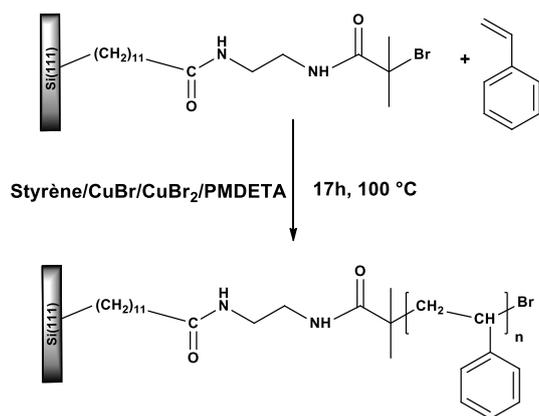


Fig. 98 : Si-ATRP du styrène en solution à partir de la surface Si-Br.

Aucune polymérisation n'a été observée par IR-ATR sur la surface de silicium. Suite à ces résultats, nous avons vérifié l'efficacité de l'amorceur synthétisé (**17**) dans la polymérisation du styrène. Pour cela, deux polymérisations du styrène en solution ont été effectuées avec les mêmes conditions dans le toluène. Une polymérisation a été effectuée en utilisant l'amorceur (**17**) et l'autre un amorceur commercial α -bromoisobutyrate d'éthyle. L'amorceur commercial sert ici de référence.

Toutes les polymérisations avec l'amorceur commercial ont été réalisées avec succès. En revanche, les polymérisations avec l'amorceur synthétisé (**17**) ont toutes échouées, ce qui confirme l'inefficacité de cet amorceur pour la polymérisation ATRP. Une hypothèse peut être émise, à savoir que les doublets électroniques de l'azote et de l'oxygène doivent probablement intervenir dans la complexation du cuivre utilisé comme catalyseur, inhibant la polymérisation ATRP. Même si la stratégie de greffage de l'amorceur est très efficace, elle ne permet pas la polymérisation en surface.

2. SI-ATRP du styrène en masse

La polymérisation SI-ATRP du styrène en masse a ensuite été menée sur des surfaces de silicium greffées avec un amorceur de polymérisation ATRP. Deux surfaces d'amorçage sont utilisées : la surface Si-Br préparée par le greffage indirect à partir de la surface ester et la surface Si-Br préparée par greffage direct à partir de la surface hydrogénée. Un système composé de styrène /CuBr/CuBr₂/PMDETA dans les rapports molaires 100/1/0,05/1,2 à 100 °C a été utilisé (**Figure 99**).

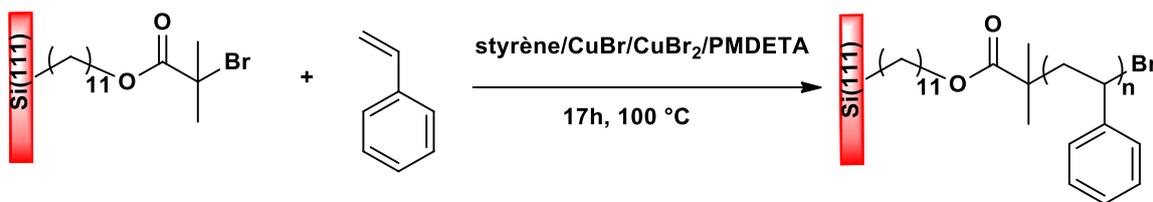


Fig. 99 : Si-ATRP du styrène en masse.

Pour enlever toutes traces de réactifs physisorbés à la surface, les prismes sont rincés avec plusieurs solvants (THF, CH₂Cl₂, CH₃CN) de façon classique suivie de l'utilisation d'un soxhlet avec le dichlorométhane.

A. Caractérisation de la surface Si-PS par IR-ATR et angle de contact

Les **Figures 100 et 101** montrent les spectres d'une surface de l'amorceur Si-Br obtenues par greffage indirecte à partir de la surface ester (**Figure 100a**) ou par greffage direct (**Figure 101a**), suivi de leur polymérisation respective avec le monomère styrène en polarisation p (**Figure 100b, 101b**). La référence est la surface hydrogénée. Dans les deux cas, la fonctionnalisation de la surface par le polystyrène est confirmée par la présence des pics associés aux vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques entre 3000 à 3100 cm⁻¹. Les pics intenses vers 1412 à 1634 cm⁻¹ sont caractéristiques des modes de vibration de déformation des liaisons δC=C aromatiques, alors que les petits pics vers 1638 à 1930 cm⁻¹ sont associés aux harmoniques de C-H aromatique de PS. L'augmentation de l'intensité des pics de CH₂ vers 2820 à 2980 cm⁻¹ par rapport à la surface Si-Br est liée à la présence des CH₂ aliphatiques du polystyrène.

La densité surfacique du polymère préparé d'une façon indirecte à partir de la surface ester a été déterminée par l'analyse quantitative des ajustements du pic δC=C_{Ar} à 1493 cm⁻¹. Pour cela, une division du spectre de la surface Si-PS sur la surface Si-Br est effectuée pour quantifier uniquement la contribution du polymère sur la surface. Dans cette analyse, les intensités intégrées de ces ajustements sont $A_{1493p} = 0.027412$, $A_{1493s} = 0.023706$. A partir de ces valeurs, la densité de groupements aromatiques est calculé comme étant $N_{C=C} = 3,83 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. En supposant que toutes les chaînes d'amorceur de densité de $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ se sont polymérisées, on obtient un degré de polymérisation (DP_n) = $3,83 \cdot 10^{15} / 2 \cdot 10^{14} = 19$. En utilisant l'ajustement du pic CH₂ de la chaîne carbonée à 2850 cm⁻¹, la densité de surface peut également être calculée, cela permet d'obtenir un DP_n de 24.

La même procédure peut être appliquée pour calculer la densité de la couche polymère sur la surface préparée à partir du greffage direct, ce qui a permis d'obtenir un DP_n de 65 et de 67 à

Chapitre III : Fonctionnalisation de la surface de silicium par SI-ATRP

partir de l'ajustement des pics $C=C_{Ar}$ et CH_2 , respectivement. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que les deux modes de calcul de DP_n en utilisant les ajustements $C=C_{Ar}$ ou les CH_2 sont cohérents pour les deux surfaces. En revanche le degré de polymérisation obtenu pour la surface préparé d'une manière directe est plus élevé par rapport à celle préparée par greffage indirect, ce qui peut être expliqué par la concentration en amorceur moins importante ($1.23 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-1}$ vs $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-1}$ pour la surface préparée d'une manière indirecte). La formation de brosses de polymère est ainsi facilitée sur la surface plus diluée en amorceur en raison de gênes stériques moins importantes.

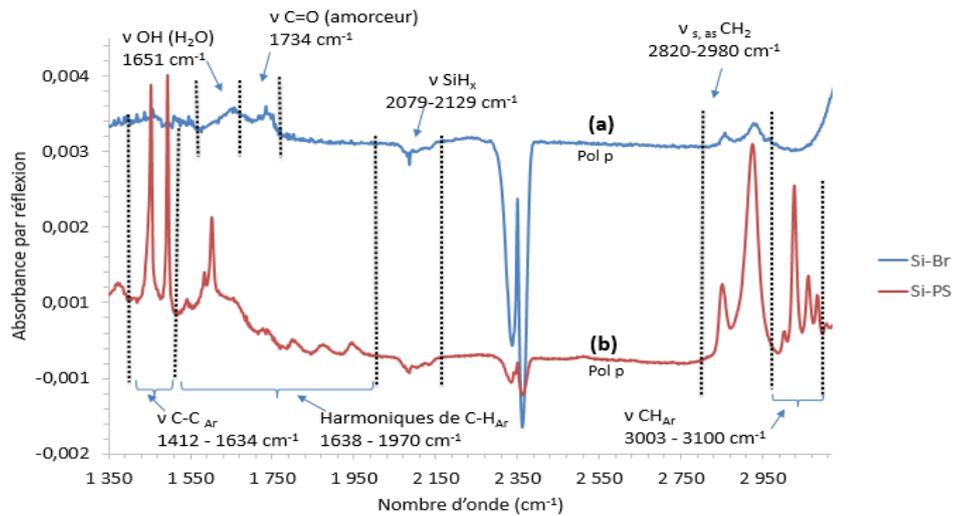


Fig. 100 : Spectres IR-ATR d'une surface Si-Br préparée par greffage indirect à partir d'une surface ester (a) et d'une surface Si-PS (b).

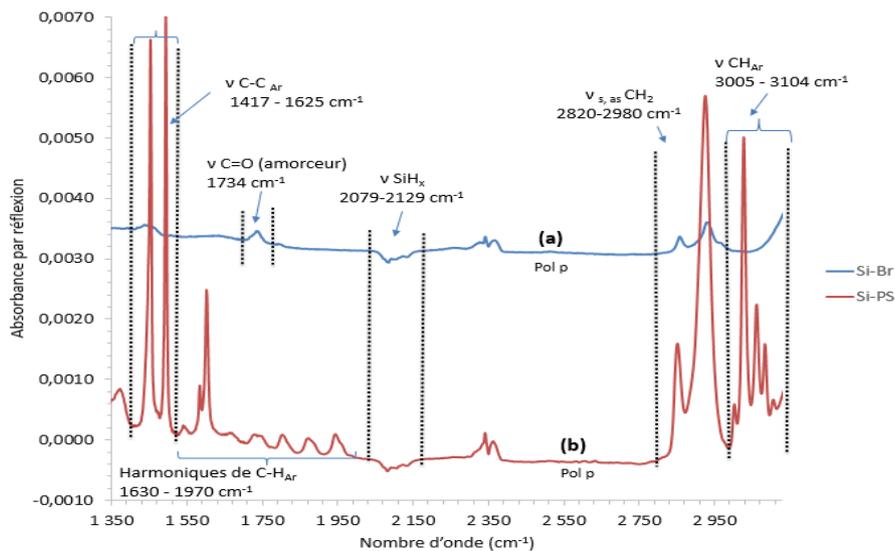


Fig. 101 : Spectres IR-ATR d'une surface Si-Br préparée par greffage direct à partir d'une surface hydrogénée (a) et d'une surface Si-PS (b).

La polymérisation du styrène sur le silicium a conduit à une surface avec un angle de contact de $89^\circ \pm 1$ pour la surface obtenue par greffage indirect et de $96^\circ \pm 2$ pour la surface obtenue par greffage direct. Ces valeurs correspondent bien aux valeurs de référence trouvées dans la littérature pour des surfaces polystyrène.^[59,76,77]

B. Caractérisation de la surface Si-PS par AFM et ellipsométrie

Une étude par microscopie AFM a été réalisée sur les deux surfaces de silicium modifiées par du styrène à partir de la surface Si-Br préparée par greffage indirect (**Figure 102a**) et greffage direct (**Figure 102b**). L'analyse de l'image AFM (**Figure 102a**) montre une surface rugueuse et relativement homogène sur l'échelle du micron. Des îlots avec un diamètre de 37 nm et des trous sont observés sur la surface. En revanche, l'image AFM de la surface Si-Br préparée par greffage direct (**Figure 102b**) présente une surface plus homogène.

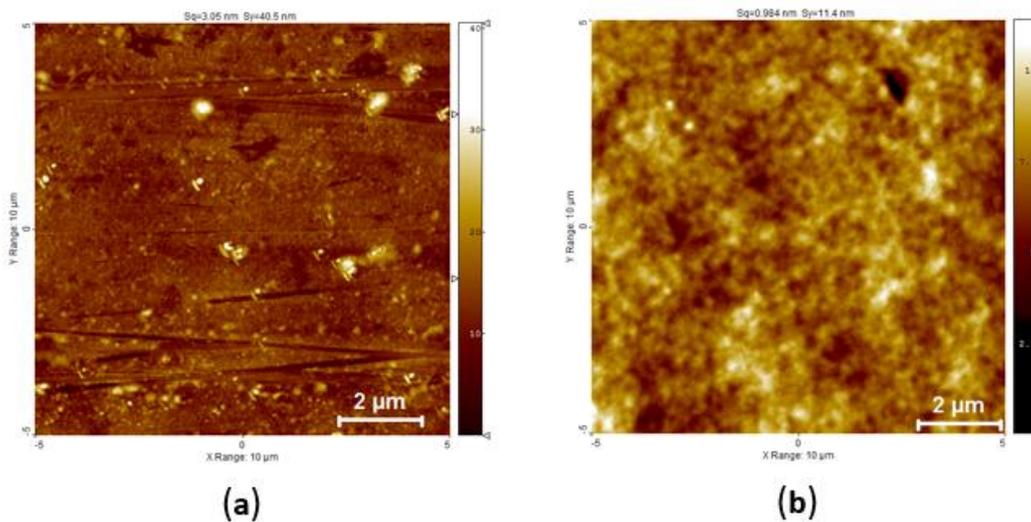


Fig. 102 : Images AFM des surfaces Si-PS obtenues à partir des surfaces Si-Br **a**) surface préparée par greffage indirect **b**) surface préparée par greffage direct.

Afin de déterminer l'épaisseur de la couche polymère par AFM, une rayure a été réalisée sur la couche à l'aide d'une petite aiguille permettant de mesurer la différence de hauteur entre deux zones distinctes du substrat : une zone de référence de silicium vierge et une zone de silicium fonctionnalisée par le polymère. Ces analyses ont permis de calculer une épaisseur de 9 nm pour la surface Si-Br préparée par greffage indirecte à partir de la surface ester (**Figure 103a**) et une épaisseur de 29 nm pour la surface préparée par greffage direct à partir de la surface hydrogénée (**Figure 103b**).

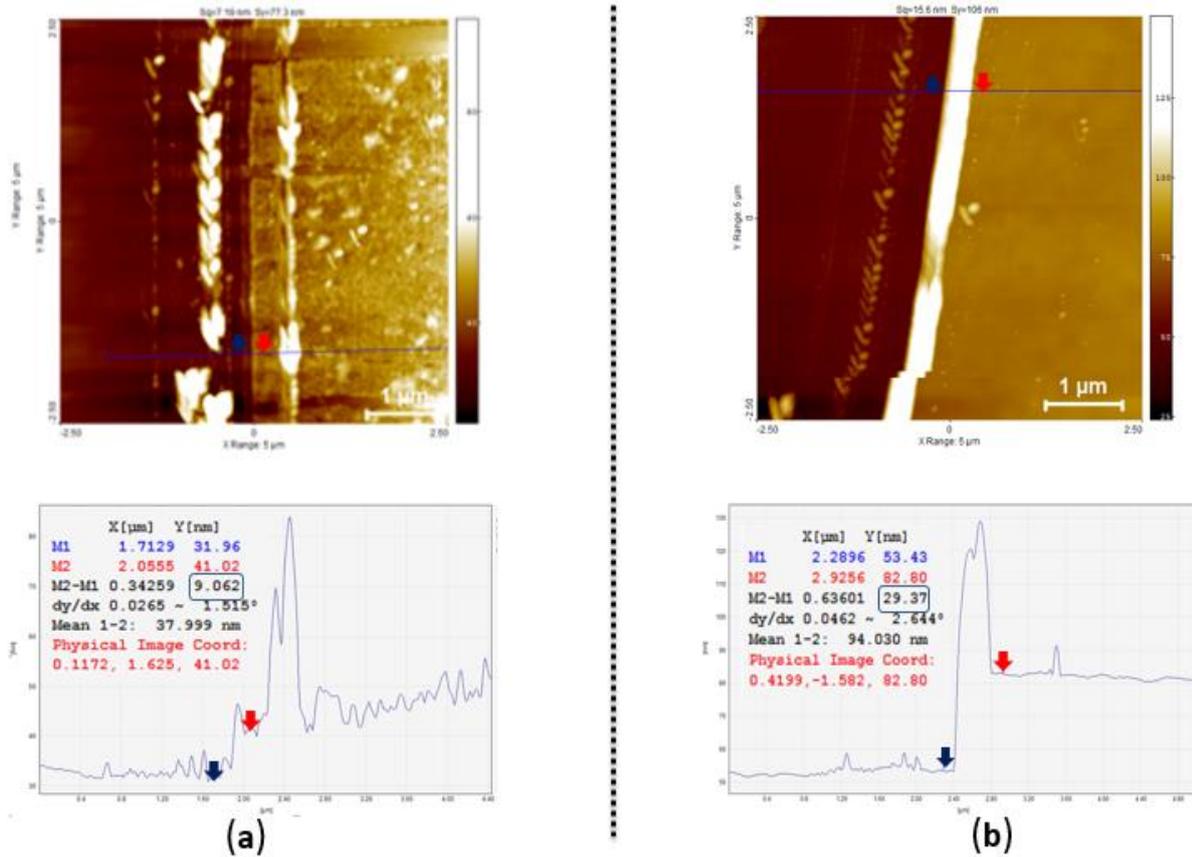


Fig. 103 : Images AFM illustrant la méthode de calcul de l'épaisseur des surfaces Si-PS obtenues à partir des surfaces Si-Br préparées **a)** par greffage indirect **b)** par greffage direct.

L'analyse par ellipsométrie, confirme les résultats obtenus par AFM avec des épaisseurs de 9 nm et de 27 nm pour les surfaces préparées par greffage indirect et direct respectivement.

L'épaisseur de ces couches de polymères permet de déterminer la longueur de chaînes du polystyrène. En effet, en considérant l'épaisseur de la couche amorceur de 1.27 nm et une distance moyenne de 0.25 nm entre deux unités monomère, on obtient des longueurs de 7.7 et 25.7 nm, ce qui conduit à un DP_n de 31 et un DP_n de 103 pour les deux surfaces respectivement. Ces degrés de polymérisations sont supérieurs à ceux obtenus à partir de la quantification IR pour lesquels nous avons supposé que tous les sites amorceurs se sont polymérisés.

Cela revient à dire que pour une concentration en chaînes aromatiques donnée et pour une épaisseur donnée, on peut remonter au nombre de sites d'amorceurs qui ont réagi. Dans le cas de la surface Si-PS obtenue à partir de la couche ester, nous avons une densité en chaînes aromatiques de $3,83 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ sur une épaisseur de 9 nm avec un dp de 31, ce qui signifie que le nombre de sites d'amorceur qui a réagi est de $3,83 \cdot 10^{15} / 31 = 1,22 \cdot 10^{14}$ soit 61% des sites d'amorceur de départ ($2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) se sont polymérisés. De la même façon pour la surface Si-PS obtenue par greffage direct, on obtient 63% de sites d'amorceur qui ont réagi. Dans les deux

cas, les groupements volumineux des aromatiques limitent la polymérisation de l'ensemble des sites amorceurs présents à la surface.

C. Caractérisation de la surface Si-PS par XPS

Après polymérisation, une étude par XPS a été effectuée sur la surface Si-PS préparée à partir du greffage direct de l'amorceur et les résultats sont présentés sur la **figure 104**. Une modification sensible du spectre XPS de la surface Si-PS (**Figure 104**) est observée par rapport au spectre XPS de la surface Si-Br (**Figure 97**). Cette analyse montre bien une augmentation de l'intensité du pic correspondant aux carbones du noyau aromatique (284,6 eV) et l'apparition d'un nouveau pic sur le spectre XPS C1s correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ (292 eV). En revanche une diminution d'intensité des pics d'oxygène (533 eV) et celle de silicium (102 eV) est aussi observée confirmant donc la polymérisation sur la surface. La zone de brome est analysée mais cet élément n'est pas détecté par l'XPS. En effet le brome est présent en très faible quantité par rapport aux autres éléments.

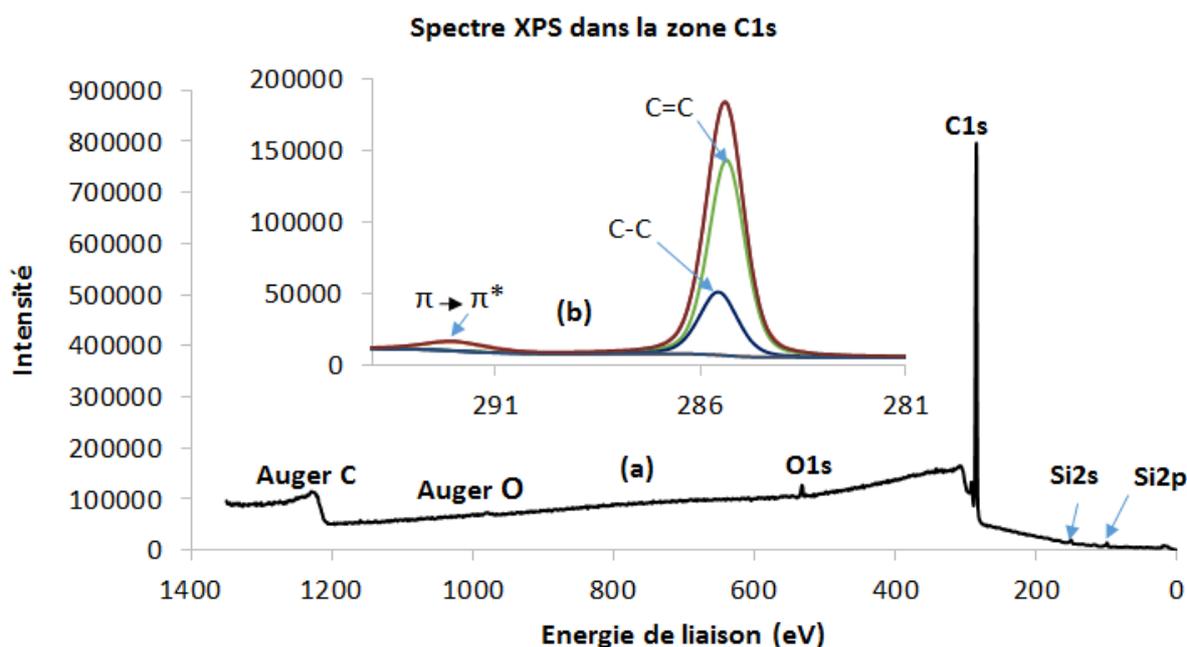


Fig. 104 : Analyse XPS de la surface Si-PS. a) spectre global, b) spectre dans la zone C1s.

3. SI-ATRP du styrène en masse avec ajout d'amorceur sacrificiel

Comme susmentionné dans le chapitre I, l'un des problèmes majeurs de cette polymérisation radicalaire contrôlée de type « grafting from » est la difficulté d'obtenir des informations sur les masses molaires moyennes en nombre et la dispersité des polymères greffés sur la surface pour confirmer le caractère contrôlé de la polymérisation. Une solution à ce problème est l'ajout dans le milieu réactionnel d'un amorceur sacrificiel soluble qui conduit à la formation d'un

polymère en solution qui peut être ensuite aisément caractérisé. En effet, il a été montré que le polymère en solution et le polymère dégreffé en utilisant une base forte ou acide fort ont des masses molaires et des dispersités presque similaires, bien que la dispersité du polymère greffé soit supérieure (**Figure 105**).^[59,76]

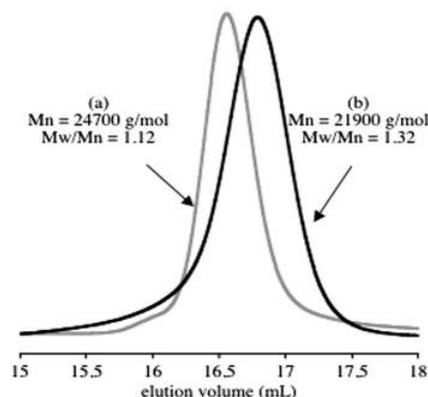


Fig. 105 : Comparaison des analyses SEC du PS en solution et du PS dégreffé de la surface.^[76]

Cette bonne corrélation entre les masses molaires et la dispersité du polymère greffé et en solution nous a conduit à introduire un amorceur sacrificiel en solution lors de la SI-ATRP du styrène.

L' α -bromoisobutyrate d'éthyle (EBiB), de structure similaire à l'amorceur greffé à la surface du silicium a été ajouté au milieu réactionnel au début de la polymérisation du styrène pendant 17 h à 100 °C avec un système composé de styrène/amorceur/CuBr/PMDETA dans les proportions 100/1/1/1,2 en utilisant une surface Si-Br préparée par greffage direct (**Figure 106**).

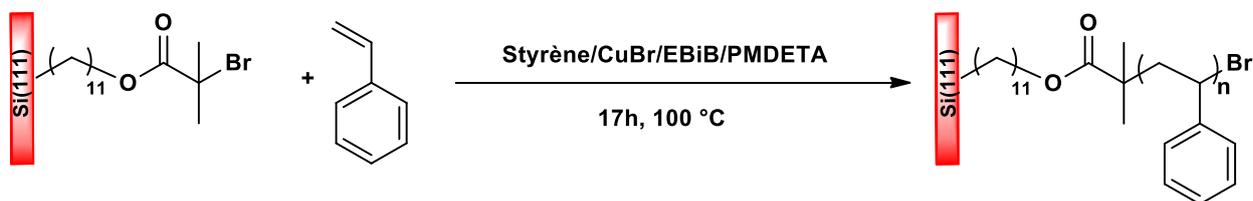


Fig. 106 : SI-ATRP du styrène en masse avec ajout d'amorceur en solution.

La polymérisation amorcée simultanément grâce à l'amorceur greffé et l'amorceur en solution nous a permis d'obtenir de la polymérisation en surface et en solution. Les résultats d'analyse par RMN ^1H et par SEC du polymère obtenu en solution sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Analyse du polystyrène en solution après polymérisation par ATRP.

DPn(visé) =	Taux de conversion (%)	Mn théo	Mn sec	Đ
100	71	7579	9334	1,29

Ces résultats montrent une conversion de 71% du monomère, une masse molaire de 9334 g/mol et une dispersité de 1,29, ce qui confirme le caractère contrôlé de la polymérisation. L'angle de contact mesuré est de $91^\circ \pm 1$.

A. Caractérisation de la surface Si-PS par IR-ATR

La **figure 107** montre le spectre d'une surface Si-Br et une surface fonctionnalisée par le polystyrène Si-PS en polarisation p. Le spectre de référence est la surface hydrogénée. Sur le spectre (**Figure 107b**) le greffage du polymère sur la surface est vérifié par l'observation des pics correspondant aux modes de vibrations de la liaison C-H aromatique vers 3005 à 3104 cm^{-1} et les pics à 2820 cm^{-1} et à 2980 cm^{-1} associées respectivement aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements méthylène des chaînes carbonées (CH_2). La présence des deux pics à 1412 cm^{-1} et à 1634 cm^{-1} caractéristiques du mode de vibration de déformation de la liaison $\delta\text{C}=\text{C}$ aromatique constitue une preuve supplémentaire en faveur du greffage du polymère à la surface, alors que les pics vers 1638 à 1930 cm^{-1} sont associés aux harmoniques de C-H aromatique de PS. Après l'ajustement des pics $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ et CH_2 , nous obtenons une densité en chaînes aromatiques de $3.74 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. D'après le spectre IR de la surface amorceur, nous constatons la formation d'une tricouche en surface avec une densité en chaînes amorceurs de $6.04 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Afin d'estimer le degré de polymérisation, nous partons d'une densité de $6.04 \cdot 10^{14}/3$ soit de $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, ce qui conduit à un dp de 18. Cette valeur reste néanmoins inférieure à la valeur obtenue en solution (DPn = 71), ce qui peut être expliqué par la concentration élevée en amorceur sacrificiel ajouté et de la surestimation du nombre de sites amorceur qui ont réagi.

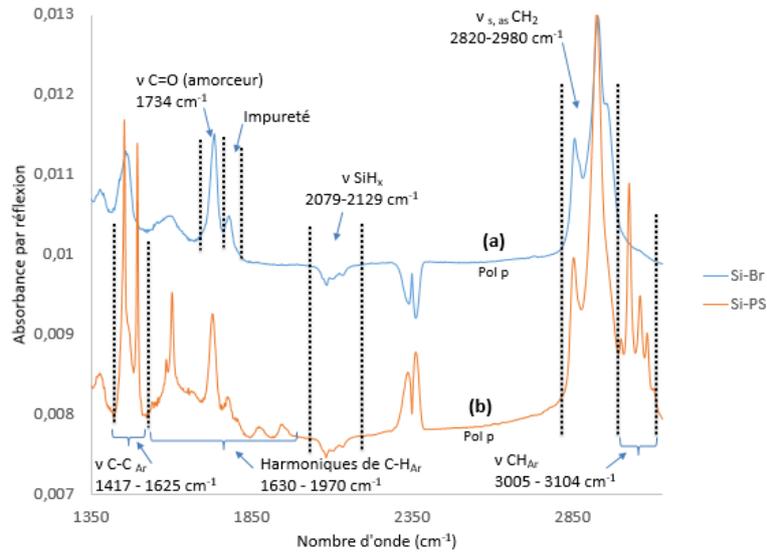


Fig. 107 : Spectres IR-ATR des surfaces (a) Si-Br, (b) Si-PS en polarisation p.

B. Caractérisation de la surface Si-PS par XPS

Pour confirmer la polymérisation du styrène sur la surface, des analyses XPS ont été effectuées. Le spectre global et le spectre dans la zone C1s (**Figure 108**) montrent une diminution importante de l'intensité des pics d'oxygène et de silicium par rapport à celui de la surface amorceur Si-Br (**Figure 97**), confirmant ainsi le greffage d'une chaîne carbonée sur le silicium.

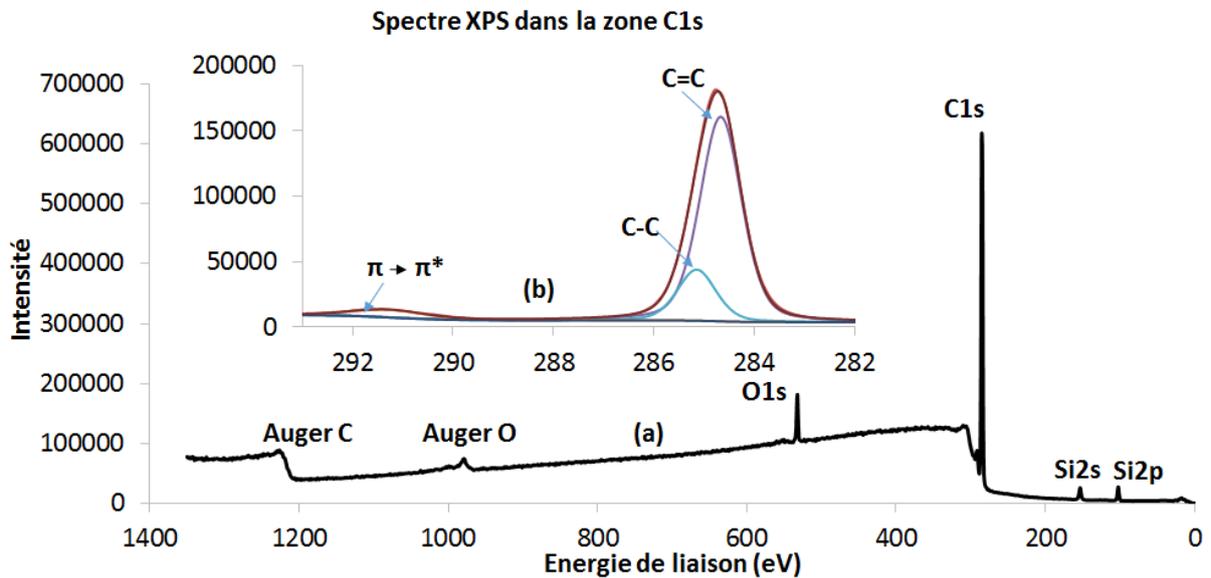


Fig. 108 : Analyse XPS de la surface Si-PS. a) spectre global, b) spectre de la zone C1s.

Même si cette polymérisation en masse du styrène est très efficace afin de greffer des polymères sur la surface de silicium, elle demeure très consommatrice en monomère. En tenant compte de la difficulté de synthèse de monomère salen dissymétrique (MS), une diminution de la quantité de monomère à utiliser est nécessaire pour pouvoir reproduire la copolymérisation du salen

avec du styrène sur la surface en visant les rapports salen/styrène obtenus dans le chapitre 2. Donc, une optimisation de la polymérisation en solution a été envisagée pour minimiser l'utilisation de ce monomère salen (MS).

4. Autres SI-ATRP du styrène en solution

La polymérisation par SI-ATRP du styrène en solution a été effectuée avec un système composé de styrène /CuBr/CuBr₂/PMDETA dans les rapports molaires 100/1/0,05/1,2 dans le toluène à 100 °C. Malheureusement aucun signal de la présence du polymère PS sur la surface n'a été détecté par IR-ATR. Plusieurs optimisations qui ont impliqué l'augmentation de la concentration en monomère de 1M à 5 M, la prolongation du temps de la réaction de 17 h à 4 jours et le changement de solvants (anisole, dioxane, DMF, DMSO) n'ont pas abouti au résultat désiré, probablement due aux concentrations faibles en monomère.

Suite à ces résultats de polymérisation en solution peu encourageants, qui ont été réalisées dans le but de minimiser la quantité du monomère salen consommée, l'utilisation d'un autre monomère plus réactif l'(hydroxyéthyl)méthacrylate (HEMA) a été envisagée. Cette substitution du styrène par ce monomère méthacrylate peut confirmer à la fois importance de la réactivité du monomère utilisé et l'efficacité de l'amorceur greffé sur la surface par greffage direct sur la polymérisation ATRP.

Une caractéristique importante des films de PHEMA est que leurs groupes hydroxyles peuvent servir de sites réactifs pour l'insertion de divers groupes fonctionnels comme par exemple l'insertion des complexes salens.

5. SI-ATRP de HEMA

La polymérisation ATRP en solution de l'HEMA a été effectuée avec un système composé de HEMA /CuBr/CuBr₂/bpy dans les rapports molaires 100/1/0,05/2 dans le méthanol à température ambiante en utilisant une surface Si-Br préparée par greffage direct (**Figure 109**).

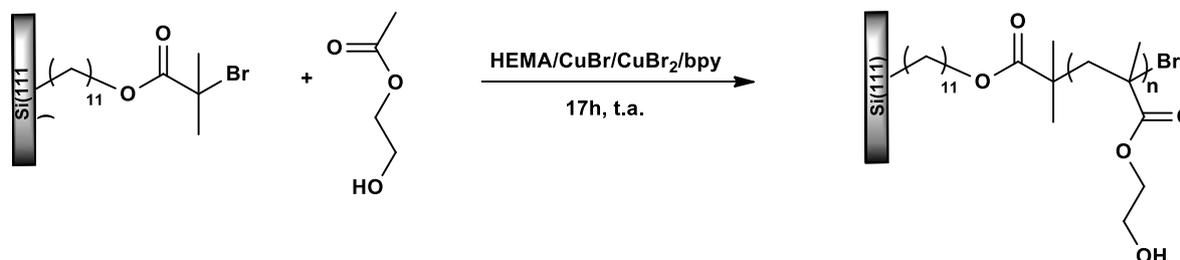


Fig. 109 : SI-ATRP de l'HEMA en solution.

Après polymérisation, le prisme a été retiré et rincé avec de l'eau Milli-Q, du MeOH et du DMF (+10 min aux ultrasons), puis séché sous un flux d'azote.

Les spectres IR-ATR sur la **figure 110** montrent l'apparition d'un pic carbonyle à 1732 cm^{-1} (spectre a), confirmant la fixation de la couche d'amorceur. Après polymérisation, un large pic d'hydroxyle à $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ et une forte augmentation du pic carbonyle à 1732 cm^{-1} dans le spectre IR-ATR de ce film reflètent la formation d'une couche de PHEMA (**110b**).

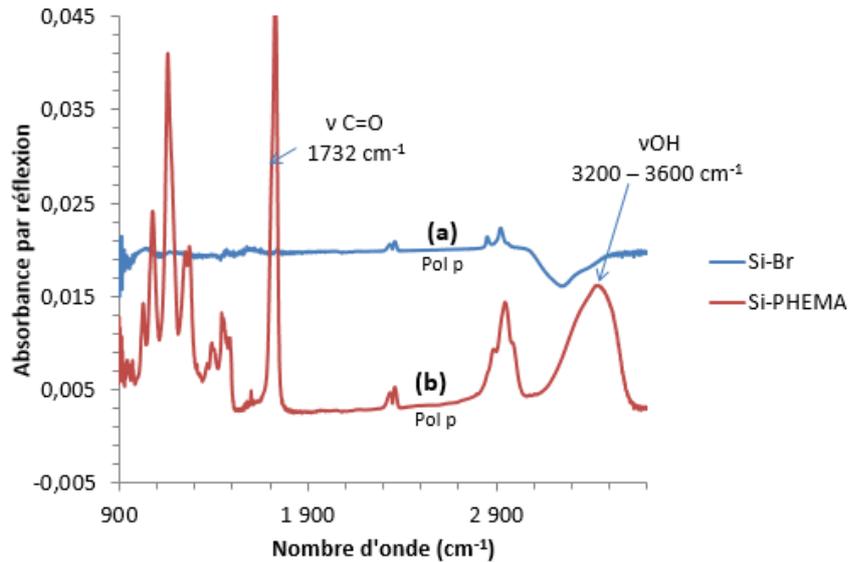


Fig. 110 : Spectres IR-ATR d'une surface Si-Br (a) et d'une surface Si-PHEMA (b) en polarisation p.

L'analyse quantitative du pic carbonyle de l'ester donne une concentration en groupements méthacrylate de $2.46 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ avec un DPn compris entre 85 et 130, ce qui montre l'excellente réactivité du méthacrylate par rapport au monomère styrène en solution pour la SI-ATRP sur silicium. La formation du polymère PHEMA confirme aussi que la méthode d'immobilisation directe de l'amorceur conduit au greffage d'une concentration suffisante pour assurer un amorçage efficace depuis la surface à partir d'un monomère en solution.

Conclusion

Dans cette étude, la polymérisation ATRP du styrène en masse suivant la stratégie « grafting from » a été étudiée avec succès. Plusieurs méthodes de fonctionnalisation de la surface par l'amorceur ont été réalisées. Un protocole qui permet le greffage facile de l'amorceur ATRP a été développé en utilisant un greffage en une seule étape par une réaction d'hydrosilylation thermique de l'amorceur 2-bromo-2-méthylpropanoate de 10-undécén-1-yle sur la surface hydrogénée de silicium. Les caractérisations IR-ATR et angle de contact et XPS confirment le greffage de l'amorceur ATRP sur les surfaces. La SI-ATRP de styrène a été réalisée en masse avec ou sans amorceur sacrificiel en utilisant le système catalytique CuBr/PMDETA à 100°C .

Chapitre III : Fonctionnalisation de la surface de silicium par SI-ATRP

Un bon contrôle de la polymérisation est obtenu par analyse des masses molaires des chaînes formées en solution à partir de l'amorceur sacrificiel. De plus, la fonctionnalisation de la surface par le polymère et les changements des propriétés de surface ont été caractérisés par ATR-ATR, XPS et angles de contact confirmant la formation d'une couche polymère d'une épaisseur comprise entre 9 et 29 nm obtenue par ellipsométrie et AFM. Une quantification par IR-ATR a été aussi mise au point permettant de déterminer des valeurs de DP_n comprises entre 18 et 67. En revanche, toutes les polymérisations SI-ATRP du styrène en solution n'ont pas donné de résultats satisfaisants. D'autres stratégies de greffage peuvent être envisagées pour l'obtention de ces catalyseurs sur le silicium, soit en utilisant des monomères plus réactifs comme les monomères méthacrylates soit en utilisant la polymérisation RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer pour éviter l'oxydation du cuivre ou sa complexation par le monomère ou le polymère salen.

Références

- [1] E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421–431.
- [2] C. S. Gill, K. Venkatasubbaiah, N. T. S. Phan, M. Weck, C. W. Jones, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* **2008**, *14*, 7306–7313.
- [3] C. S. Gill, W. Long, C. W. Jones, *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 425–431.
- [4] D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615–3640.
- [5] N. E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217–3274.
- [6] M. L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2372–2378.
- [7] R. Tian, O. Seitz, M. Li, W. (Walter) Hu, Y. J. Chabal, J. Gao, *Langmuir* **2010**, *26*, 4563–4566.
- [8] J. D. Le Grange, J. L. Markham, C. R. Kurkjian, *Langmuir* **1993**, *9*, 1749–1753.
- [9] T. V. Hansen, L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3829–3830.
- [10] M. Dubey, T. Weidner, L. J. Gamble, D. G. Castner, *Langmuir* **2010**, *26*, 14747–14754.
- [11] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 656–658.
- [12] J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2704–2718.
- [13] A. C. Gouget-Laemmel, J. Yang, M. A. Lodhi, A. Siriwardena, D. Aureau, R. Boukherroub, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, S. Szunerits, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 368–375.
- [14] B. R. Weinberger, H. W. Deckman, E. Yablonovitch, T. Gmitter, W. Kobasz, S. Garoff, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **1985**, *3*, 887–891.
- [15] H. Ubara, T. Imura, A. Hiraki, *Solid State Commun.* **1984**, *50*, 673–675.
- [16] Y. J. Chabal, *Surf. Sci.* **1986**, *168*, 594–608.
- [17] G. S. Higashi, R. S. Becker, Y. J. Chabal, A. J. Becker, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1656–1658.
- [18] G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 504–507.
- [19] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, S. B. Christman, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 998–1000.
- [20] P. Jakob, Y. J. Chabal, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2897–2909.
- [21] P. Jakob, Y. J. Chabal, K. Raghavachari, R. S. Becker, A. J. Becker, *Surf. Sci.* **1992**, *275*, 407–413.
- [22] P. Allongue, V. Kieling, H. Gerischer, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 1353–1360.
- [23] M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631–12632.
- [24] A. Fidélis, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Surf. Sci.* **2000**, *444*, L7–L10.
- [25] S. Fellah, R. Boukherroub, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Langmuir* **2004**, *20*, 6359–6364.
- [26] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.
- [27] D. Wang, J. M. Buriak, *Surf. Sci.* **2005**, *590*, 154–161.
- [28] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145–3155.
- [29] A. Faucheux, A. C. Gouget-Laemmel, C. Henry de Villeneuve, R. Boukherroub, F. Ozanam, P. Allongue, J.-N. Chazalviel, *Langmuir ACS J.* **2006**, *22*, 153–162.
- [30] R. L. Cicero, M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2000**, *16*, 5688–5695.
- [31] Q.-Y. Sun, L. C. P. M. de Smet, B. van Lagen, M. Giesbers, P. C. Thüne, J. van Engelenburg, F. A. de Wolf, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2514–2523.
- [32] R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, D. D. M. Wayner, *Langmuir* **1999**, *15*, 3831–3835.

- [33] J. M. Buriak, M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1339–1340.
- [34] A. Moraillon, A. C. Gouget-Laemmel, F. Ozanam, J. N. Chazalviel, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7158–7167.
- [35] A. C. Gouget-Laemmel, J. Yang, M. A. Lodhi, A. Siriwardena, D. Aureau, R. Boukherroub, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, S. Szunerits, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 368–375.
- [36] R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D. D. M. Wayner, P. Allongue, *Langmuir* **2000**, *16*, 7429–7434.
- [37] S. Ciampi, J. B. Harper, J. J. Gooding, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2158–2183.
- [38] Q.-Y. Sun, L. C. P. M. de Smet, B. van Lagen, A. Wright, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1352–1355.
- [39] M. P. Stewart, J. M. Buriak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7821–7830.
- [40] D. Sehgal, I. K. Vijay, *Anal. Biochem.* **1994**, *218*, 87–91.
- [41] L. A. Carpino, H. Imazumi, A. El-Faham, F. J. Ferrer, C. Zhang, Y. Lee, B. M. Foxman, P. Henklein, C. Hanay, C. Mügge, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 441–445.
- [42] J. Hiebl, D. P. Alberts, A. F. Banyard, K. Baresch, H. Baumgartner, I. Bernwieser, P. K. Bhatnagar, M. Blanka, M. Bodenteich, T. Chen, et al., *J. Pept. Res. Off. J. Am. Pept. Soc.* **1999**, *54*, 54–65.
- [43] B. Castro, J. R. Dormoy, G. Evin, C. Selve, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 1219–1222.
- [44] B. Castro, J. R. Dormoy, B. Dourtoglou, G. Evin, C. Selve, J. C. Ziegler, *Synthesis* **1976**, *1976*, 751–752.
- [45] E. Valeur, M. Bradley, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 606–631.
- [46] H. G. Khorana, *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 145–166.
- [47] N. Nakajima, Y. Ikada, *Bioconjug. Chem.* **1995**, *6*, 123–130.
- [48] S. Sam, L. Touahir, J. Salvador Andresa, P. Allongue, J.-N. Chazalviel, A. C. Gouget-Laemmel, C. Henry de Villeneuve, A. Moraillon, F. Ozanam, N. Gabouze, et al., *Langmuir* **2010**, *26*, 809–814.
- [49] L. Touahir, J.-N. Chazalviel, S. Sam, A. Moraillon, C. Henry de Villeneuve, P. Allongue, F. Ozanam, A. C. Gouget-Laemmel, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6782–6787.
- [51] A. S. Anderson, A. M. Dattelbaum, G. A. Montaña, D. N. Price, J. G. Schmidt, J. S. Martinez, W. K. Grace, K. M. Grace, B. I. Swanson, *Langmuir* **2008**, *24*, 2240–2247.
- [52] J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271–1308.
- [53] R. A. Wolkow, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 413–441.
- [54] J. T. Yates, *Science* **1998**, *279*, 335–336.
- [55] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *293*, 1289–1292.
- [56] B. Zhao, W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677–710.
- [57] K. Kato, E. Uchida, E.-T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 209–259.
- [58] M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5934–5936.
- [59] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, et al., *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716–8724.
- [60] D. M. Jones, A. A. Brown, W. T. S. Huck, *Langmuir* **2002**, *18*, 1265–1269.
- [61] W. Huang, J.-B. Kim, M. L. Bruening, G. L. Baker, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1175–1179.
- [62] F. J. Xu, S. P. Zhong, L. Y. L. Yung, Y. Tong, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Tissue Eng.* **2005**, *11*, 1736–48.
- [63] F. J. Xu, S. P. Zhong, L. Y. L. Yung, Y. W. Tong, E.-T. Kang, K. G. Neoh, *Biomaterials* **2006**, *27*, 1236–1245.

- [64] F. J. Xu, S. J. Yuan, S. O. Pehkonen, E. T. Kang, K. G. Neoh, *NanoBiotechnology* **2006**, 2, 123–134.
- [65] X. Lu, Q. Yan, Y. Ma, X. Guo, S.-J. Xiao, *Sci. Rep.* **2016**, 6, srep20291.
- [66] Z. Wang, H. Zuilhof, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 2408–2412.
- [67] A. T. Nguyen, J. Baggerman, J. M. J. Paulusse, C. J. M. van Rijn, H. Zuilhof, *Langmuir* **2011**, 27, 2587–2594.
- [68] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta, R. L. Opila, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 1322–1330.
- [69] T. Ohwaki, M. Takeda, Y. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, 36, 5507.
- [70] Y. Xu, X. Sui, S. Guan, J. Zhai, L. Gao, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1851–1855.
- [71] W. McGimpsey, J. C. Scaiano, *Can. J. Chem.* **2011**, 66, 1474–1478.
- [72] A. B. Sieval, A. L. Demirel, J. W. M. Nissink, M. R. Linford, J. H. van der Maas, W. H. de Jeu, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **1998**, 14, 1759–1768.
- [73] A. B. Sieval, V. Vleeming, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **1999**, 15, 8288–8291.
- [74] A. B. Sieval, R. Opitz, H. P. A. Maas, M. G. Schoeman, G. Meijer, F. J. Vergeldt, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **2000**, 16, 10359–10368.
- [75] J. E. Bateman, R. D. Eagling, D. R. Worrall, B. R. Horrocks, A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2683–2685.
- [76] L. Bech, T. Elzein, T. Meylheuc, A. Ponche, M. Brogly, B. Lepoittevin, P. Roger, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 246–255.
- [77] B. Liberelle, S. Giasson, *Langmuir* **2007**, 23, 9263–9270.

Conclusion générale

Conclusion générale

La double activation bimétallique est apparue particulièrement efficace pour optimiser les réactions de dédoublement cinétique. Dans l'une de ces approches, des catalyseurs bimétalliques chiraux reliés par une liaison covalente ont été largement décrits et étudiés pour conduire à une efficacité et une énantiosélectivité améliorées. Récemment, l'association de la chimie des polymères à la catalyse a été envisagée comme une nouvelle stratégie puissante pour réaliser des catalyseurs recyclables et multifonctionnels en raison de la construction facile de systèmes complexes à travers la synthèse de polymères ou de brosses polymères portant des sites catalytiques pendants. Sur la base de ce concept, nous avons envisagé un nouveau système catalytique multinucléaire recyclable, basé sur la copolymérisation d'un monomère salen avec du styrène en solution par une polymérisation contrôlée de type ATRP, et abordé leur greffage sur le silicium par la stratégie « grafting from ». La clé du succès de cette approche est l'identification d'interactions intermoléculaires adéquates qui sont suffisamment fortes pour maintenir deux centres métalliques à proximité et qui sont encore compatibles avec les interactions métal-substrat. En outre, l'orientation et la géométrie du catalyseur synthétisé doivent être contrôlées pour positionner deux centres métalliques dans la distance optimale pour une activation coopérative.

Au cours de cette thèse, nous avons dans un premier temps conçu et synthétisé un monomère de type salen dissymétrique par une réaction de condensation en faisant intervenir une diamine chirale et différents aldéhydes avec de très bons rendements.

Ainsi, des copolymères de styrène contenant 5 à 50% en mole de comonomère salen dissymétrique ont été synthétisés en solution par polymérisation ATRP. Le contrôle de la polymérisation n'est observé que lorsque le taux d'incorporation est inférieur ou égale à 10% molaire avec des dispersités comprises entre 1,28 et 1,33. En revanche le contrôle de la polymérisation disparaît progressivement avec l'augmentation du taux d'incorporation du comonomère salen jusqu'à $\bar{D} = 1,72$. Après complexation au cobalt, tous ces complexes polymères se sont révélés très efficaces en tant que catalyseurs dans la réaction de dédoublement cinétique hydrolytique de l'épibromohydrine. Ces catalyseurs ont été facilement récupérés et réutilisés dans plusieurs cycles de recyclage.

L'étude de l'effet du taux d'incorporation sur les interactions coopératives dans cette réaction a révélé que le complexe possédant un taux d'incorporation de 50% est le plus efficace. Ceci peut s'expliquer par une conformation des sites catalytiques probablement plus favorable pour une coopération bimétallique.

Conclusion générale

Pour la fonctionnalisation de la surface de silicium par les brosses polymères amorcée à partir de la surface, une immobilisation de l'amorceur ATRP via des liaisons Si-C très robustes est nécessaire. Pour cela, deux stratégies indirectes ont permis le greffage de l'amorceur en plusieurs étapes en partant d'une surface acide ou d'une surface ester. Un autre protocole permettant le greffage direct de l'amorceur sur le silicium en une seule étape a été aussi utilisé. Ce greffage consiste en une réaction d'hydrosilylation thermique de l'amorceur 2-bromo-2-méthylpropanoate de 10-undécén-1-yle sur la surface hydrogénée de silicium. Toutes les caractérisations confirment le greffage de l'amorceur ATRP sur les surfaces de silicium. Après l'immobilisation de l'amorceur, des polymérisations SI-ATRP du styrène en masse ont été effectuées conduisant à la synthèse de brosses polymère par la stratégie « grafting from » en utilisant un système avec les rapports molaires de styrène/CuBr/CuBr₂/PMDETA = 100/1/0,05/1,2 à 100°C sans ajout d'amorceur sacrificiel. Une autre SI-ATRP du styrène en masse a été étudiée avec ajout d'un amorceur sacrificiel, ce qui a permis de confirmer le caractère contrôlé de cette polymérisation après analyse de la dispersité des chaînes formées en solution par SEC. La fonctionnalisation de la surface par le polymère a été aussi caractérisée par ATR-FTIR, XPS et mesure des angles de contact, confirmant la formation d'une couche polymère d'une épaisseur comprise entre 10 et 27 nm, obtenue également par ellipsométrie et AFM. De plus, une procédure de quantification des chaînes polymère sur la surface a été mise au point permettant la détermination des valeurs de DP_n comprise entre 18 et 67. Pour réduire la quantité du monomère utilisé, des tests de polymérisation SI-ATRP du styrène en solution ont été réalisés mais les résultats ne sont pas révélés concluants. D'autres optimisations des conditions de polymérisation doivent encore donc être mises au point. L'étude du greffage des salens sur le silicium peut s'envisager par l'utilisation de monomères plus réactifs tels que le méthacrylate de méthyle (MMA) par copolymérisation avec le comonomère salen dissymétrique styrénique (**Figure 111a**). On peut également envisager de préparer un autre comonomère salen dissymétrique méthacrylate (**Figure 111b**). L'autre avantage de l'utilisation du méthacrylate de méthyle est de faciliter la quantification par IR-ATR par ajustement de pics plus intenses et significatifs de carbonyle.

Conclusion générale

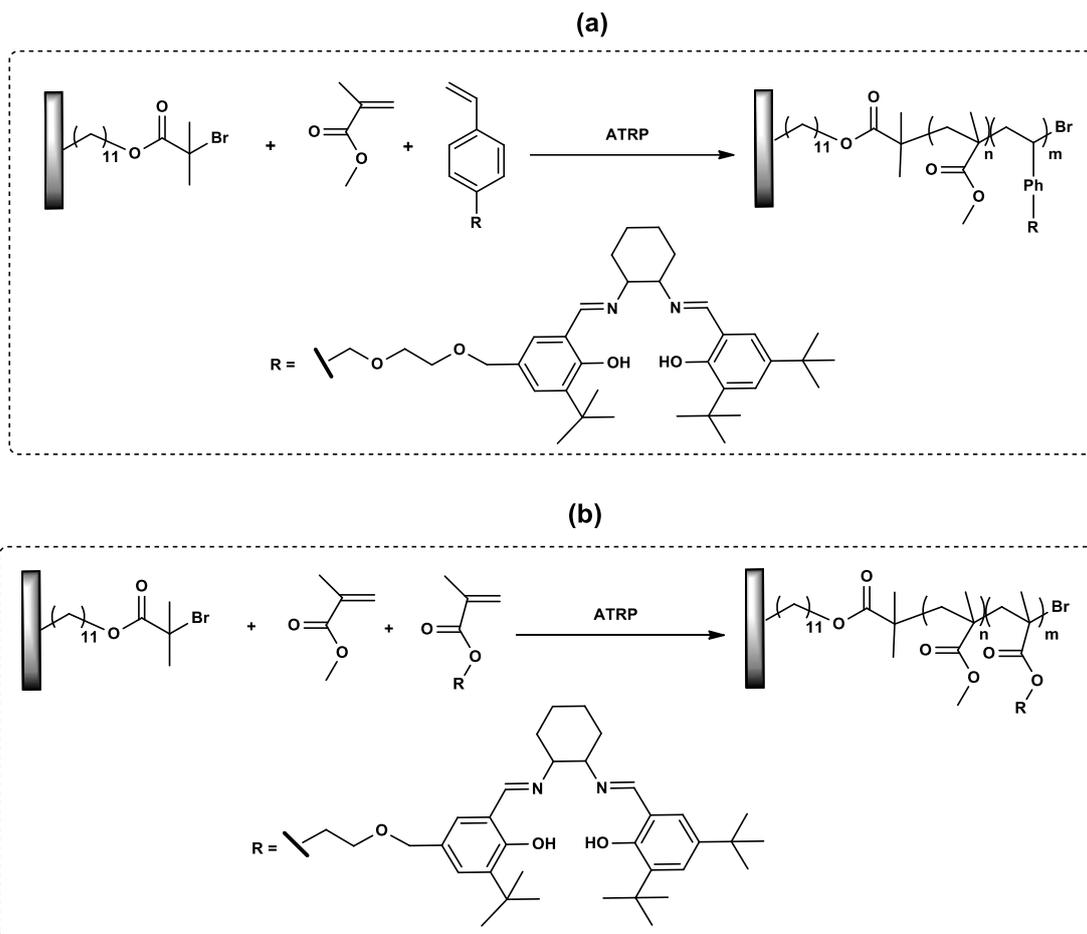


Fig. 111 : Stratégie de greffage du salen en utilisant la copolymérisation ATRP de MMA avec **a)** le comonomère salen styrénique, **b)** le comonomère salen méthacrylate. .

D'autre part, on peut envisager une post-fonctionnalisation de ses groupements hydroxyles qui peuvent servir comme sites d'ancrage pour l'insertion de divers groupes fonctionnels, et en particulier des complexes salen (**Figure 112**),

Conclusion générale

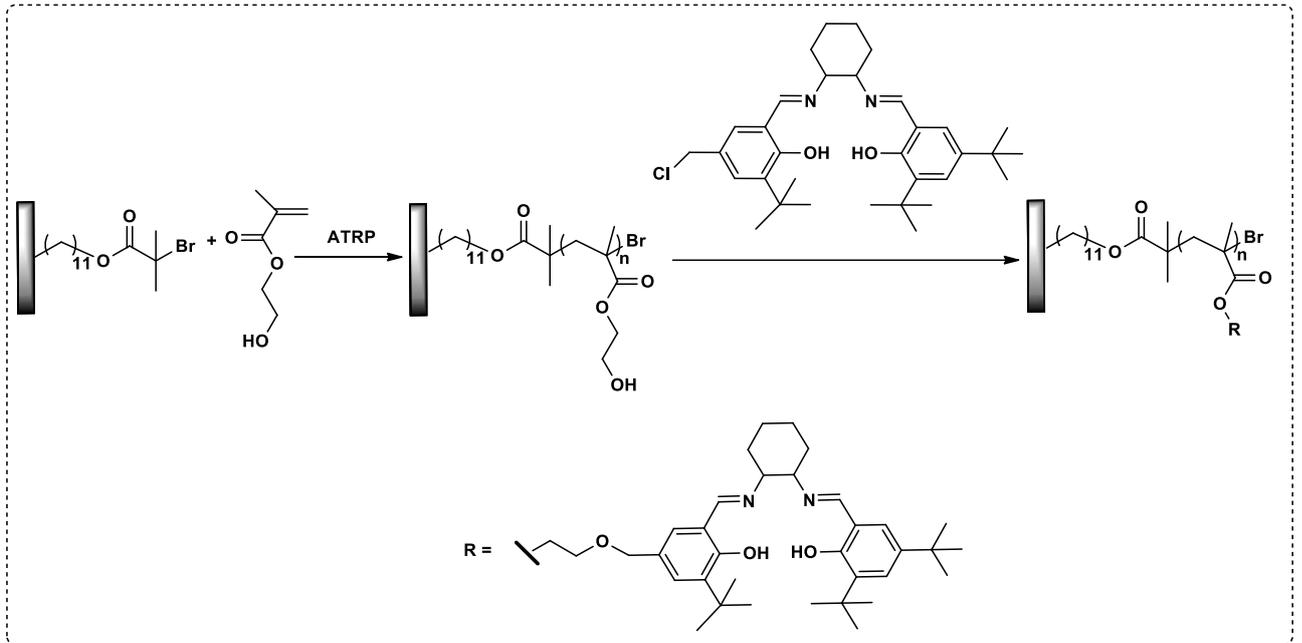


Fig. 112 : Stratégie de greffage de salen en utilisant le PHEMA.

Une autre stratégie de greffage de salen par une polymérisation contrôlée est d'utiliser la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation RAFT pour éviter l'oxydation du cuivre ou sa complexation par le monomère ou le polymère salen.

Chapitre IV: Partie expérimentale

1. Materials and methods

All reactions were conducted in glassware with magnetic stirring.

All purchased chemicals were of reagent grade or higher and if not mentioned explicitly used without further purification. The cleaning agents (hydrogen peroxide, H₂O₂, 30%; sulfuric acid, H₂SO₄ 96%; glacial acetic acid, THF, CH₂Cl₂, acetonitrile) and etching agent (hydrofluoric acid, HF, 50%) were of RS grade and supplied by Carlo-Erba. Diethyl ether was distilled over LiAlH₄, and Methanol was distilled from Mg and ethanol from zinc iodide, THF from sodium/benzophenone and DCM, hexane, toluene, and triethylamine from CaH₂ before use. Molecular sieves 4Å used in reaction were dried overnight at 500°C then placed in a Schlenk tube under argon. Undecylenic acid (99%) and undecylenic acid methyl ester (99%) were purchased from Acros Organics. The coupling agent EDC (N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide 98%) and the activating reagent NHS (N-hydroxysuccinimide commercial grade), Di-*tert*-butyl dicarbonate (BOC₂O), trifluoroacetic (TFA) acid, ethyl-2-bromoisobutyrate (99%), α-bromoisobutyryl bromide (98%), *N,N,N',N'',N''* pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, 98%) and 2,2'-bipyridyl and pyridine, and copper(II) bromide were purchased from Sigma Aldrich and use without purification. Copper bromide (CuBr, 98%) was purified with glacial acetic acid, washed with ethanol and diethyl ether, and stored under argon. Styrene and hydroxyethylmethacrylate (HEMA) were passed through alumina gel column to remove the inhibitor. All other reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification. Ultrapure water (MilliQ, 18.2 MΩ·cm, at 25°C) was used to prepare solutions and for rinsing.

The silicon samples were cleaved from double-side polished n-type silicon ((111), FZ, 30-40 Ωcm, Siltronix, France). For ATR-IR characterization, the pieces of silicon wafer are glued to the specifically manufactured aluminium support by wax and they are then polished by different steps using abrasive papers of five decreasing grain sizes and then with diamond pastes (grain size 6 to 1 μm) on a flat felt. After recovery of the polished samples, the grease, the wax residues and the dust particles are removed by rinsing in acetone, trichlorethylene, ethanol and finally MilliQ water. Bevel angle and dimensions are carefully measured after polishing to calculate the actual number of internal reflections. The prism size was generally around 20x16x0.5 mm, resulting about 26 internal reflections.

2. Molecules and macromolecules characterization

¹H NMR spectra and ¹³C NMR spectra were recorded on either a Bruker (AM 360 MHz and 90 MHz, respectively), AM 300 (75 MHz) or AM 250 (63 MHz) instrument with samples dissolved in CDCl₃ and data are reported in ppm with the solvent signal as reference (7.24 ppm for ¹H NMR and 77 ppm for ¹³C NMR).

IR: spectra: FTIR spectra were measured on a vertex 70 Bruker spectrometer with a germanium gate ATR accessory.

Mass spectra were measured at 70eV (EI) with a Trace DSQ Thermo Electron spectrometer.

Optical rotations: were measured on a Perkin-Elmer 241 digital polarimeter with a sodium (489 nm) lamp. $[\alpha]_D^{20} = \alpha / l \cdot c$ where α is the measured rotation in degrees, l is the path length in decimeters, c is the concentration in g / mL.

GC: Achiral gas chromatography analyses were performed on a Varian 430-GC chromatograph using helium as a carrier gas. Chiral gas chromatography analyses were performed on a GC Shimadzu 2010 Plus, FID, SSL using hydrogen as a carrier gas.

For the HKR of epibromohydrin, the conversion was determined by using the column VF1-MS 15 m x 0.25 mm x 0.25 μ m (110°C, 10 min to 250°C, 2 min). The enantioselectivity was determined with a Chiraldex column B-PM 50 m x 0.25 mm x 0.12 μ m, isotherm, 110 °C.

For the hydrolysis of cyclohexene oxide, the conversion was determined by using the column VF1-MS 15 m x 0.25 mm x 0.25 μ m (50 °C, 5 min to 250°C, 2 min). The enantioselectivity was determined with a Chiraldex column B-PM 50 m x 0.25 mm x 0.12 μ m, isotherm, 130 °C.

SEC: The polymer molar masses were determined using SEC with THF as eluent (1 mL / min) at room temperature. This apparatus was equipped with a refractive index detector (Waters 410) and two mixed-bed ViscoGEL™ columns (7.8 x 300 mm, type GMHH R-H) provided by Viscotek. The molar masses were determined using a calibration curve based on polystyrene standards. The hardware and software for data acquisition and treatment were supplied from GmbH Ober- Hilbersheim (Germany).

3. Surfaces characterization

ATR-IR

The ATR-IR spectra are recorded in the PMC laboratory on a Bruker Equinox FTIR spectrometer or on a Bomem MB100 FTIR spectrometer, coupled to a nitrogen purged external ATR compartment, including a liquid nitrogen cooled MCT detector. All spectra are recorded

in s and p polarization in the spectral range of 900 to 4000 cm^{-1} (100 or 4×100 scans, 4 cm^{-1} resolution). The spectra are presented in absorbance, are normalized by the reflection number and use as a reference a spectrum recorded before the surface modification. For the calibration experiments of styrene in-situ, infrared spectroscopy was performed with an in-house built PTFE in-situ cell (cf. annex).

Water contact angle

Water contact angle measurements were carried out by the Young-Laplace method using a DS100 Krüss goniometer with high purity water (Millipore, milliQ). The water contact angle was measured within 10 s of placing the drop (3 mL) on the surfaces and an average of four measurements was reported.

XPS

These measurements were performed on a K-Alpha spectrometer from ThermoFisher, equipped with a monochromated X-ray Source (Al Ka, 1486.6 eV). For all measurements a spot size of 400 μm was employed. The hemispherical analyzer was operated in CAE (Constant Analyzer Energy) mode, with a pass energy of 200 eV and a step of 1 eV for the acquisition of survey spectra, and a pass energy of 50 eV and a step of 0.1 eV for the acquisition of high-resolution spectra. A “dual beam” flood gun was used to neutralize the charge build-up. The spectra obtained were treated by means of the “Avantage” software provided by ThermoFisher. A Shirley-type background subtraction was used and the peak areas were normalized using the Scofield sensitivity factors in the calculation of elemental compositions.

Contact-Mode AFM Imaging

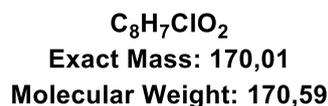
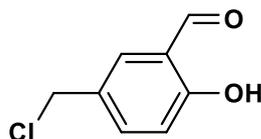
AFM image were obtained using a Pico SPM microscope (Molecular Imaging, Phoenix, AZ) in contact mode, with silicon nitride cantilevers (Nano-probe, spring constant 0.2 Nm^{-1}) and in N_2 atmosphere.

Ellipsometry:

Thickness measurements were carried out using an Accurion nanofilm EP3 ellipsometer. The thickness is obtained by measuring the change in the light polarization state when reflected off the surface over a range angles. This microscope offers a vertical resolution up to a fraction of nanometer.

4. Synthesis of precursors and salen monomers

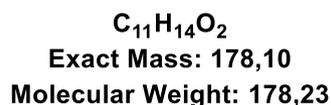
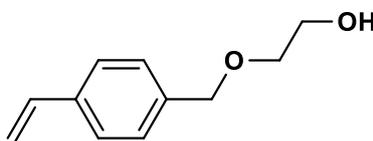
Synthesis of 5-chloromethylsalicylaldehyde (1)



In a 100 ml flask, salicylaldehyde (5.0 mL, 0.047 mmol), paraformaldehyde 37 wt % in H₂O (3.6 mL) and concentrated hydrochloric acid (48 mL) were mixed and stirred for 72 h at room temperature. The solid that separated from the reaction mixture was filtered, rinsed with water, dissolved in dichloromethane, and dried over MgSO₄. Recrystallization from petroleum ether afforded the product as a yellow powder (4.0 g, 70%).

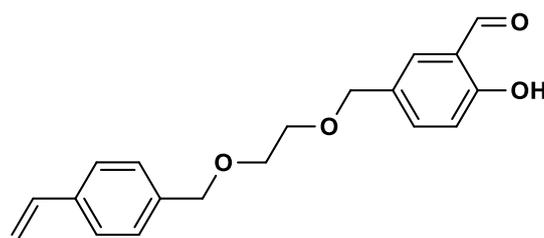
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 4.61 (s, 2H, CH₂ Cl), 7.00-7.04 (m, 1H, Ar-CH), 7.56-7.62 (m, 2H, Ar-CH), 9.92 (s, 1H, CHO), 11.09 (s, 1H, OH).

Synthesis of 2-(4-vinylbenzyloxy) ethanol (2)



Ethylene glycol (33.1 g, 0.53 mol) was added to a mixture of 4-vinylbenzyl chloride (3.0 g, 0.02 mol), NaOH (0.8 g, 0.02 mol) and H₂O (0.36 mL, 0.02 mol). The suspension was stirred with a magnetic stir bar at 70°C in a thermostated oil bath for 24 h. After cooling to room temperature, H₂O (100 mL) was added and the solution was extracted with Et₂O (3 x 100 mL). The organic solution was dried (Na₂SO₄), the suspension filtered and the organic solvent removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂; Pentane/AcOEt 9/1). The product was obtained as a yellow oil (3.2 g, 90%).

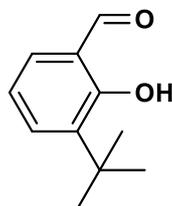
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.44 (bs, 1H, OH), 3.59-3.61 (m, 2H, O-(CH₂)₂-O), 3.73-3.77 (m, 2H, O-(CH₂)₂-O), 4.57 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 5.27 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H, -CH=CH₂), 5.78 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H, -CH=CH₂), 6.72 (dd, *J* = 17.6 Hz, 10.9 Hz, 1H, -CH=CH₂), 7.29-7.44 (m, 4H, Ar-H).

Synthesis of 5-((2-(4-vinylbenzyloxy)ethoxy)methyl)-2-hydroxybenzaldehyde (3)

C₁₉H₂₀O₄
Exact Mass: 312,14
Molecular Weight: 312,37

5-(Chloromethyl)-2-hydroxybenzaldehyde (0.24 g, 1.42 mmol), 2-(4-vinylbenzyloxy)-ethanol (1.5 equiv., 2.13 mmol), and a fine powder of anhydrous sodium bicarbonate (4.0 equiv., 0.48 g, 5.68 mmol) were charged into a Schlenk tube connected to a bubbler. The reaction mixture was stirred as slurry at 90 °C for 2 h till no further carbon dioxide evolved from the system. Chromatography of the reaction residue on silica gel with a mixture of ethyl acetate and pentane gave the desired product as anyellow oil (421 mg, 97%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.69 (s, 4H, -O-CH₂-CH₂-O), 4.55 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 4.58 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 5.26 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H, -CH=CH₂), 5.77 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H, -CH=CH₂), 6.73 (dd, *J* = 17.6 Hz, 10.9 Hz, 1H, -CH=CH₂), 6.99 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-CH), 7.27–7.57 (m, 6H, ArH), 9.87 (s, 1H, CHO), 11.00 (s, 1H, Ar-OH). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 69.60 (CH₂), 69.70 (CH₂), 72.13 (CH₂), 73.03 (CH₂), 113.87 (CH=CH₂), 117.66 (CH=CH₂), 120.32 (Cq-Ar), 126.24 (2CH-Ar), 127.93 (2CH-Ar), 130.02 (Cq-Ar), 132.83 (CH-Ar), 136.50 (CH-Ar), 136.64 (CH-Ar), 137.08 (Cq-Ar), 137.78 (Cq-Ar), 161.15 (C=O), 196.53 (Cq-OH). **IR** (ATR, ν cm⁻¹): 3913, 3878, 3838, 1656, 1591, 1483, 1454, 1360, 1320, 1279, 1206, 1096, 993. **HRMS (ESI⁺)**: calcd for C₁₉H₂₀NaO₄ (M+Na⁺) 335.1259, found 335.1261.

Synthesis of 3-tert-Butyl-2-hydroxybenzaldehyde (4)

C₁₁H₁₄O₂
Exact Mass: 178,10
Molecular Weight: 178,23

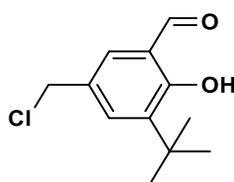
Under argon, to a mixture of 2-*tert*-butylphenol (11.64 g, 77.5 mmol) in 385 mL of dry THF were added paraformaldehyde (15.70 g, 6.75 equiv), magnesium dichloride (11.06 g, 1.50

Chapitre IV : Partie expérimentale

equiv), and triethylamine (40.4 mL, 3.75 equiv). The reaction mixture was refluxed and stirred for 24 h. The mixture was then cooled to room temperature, and 5% aqueous HCl was added, and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ three times. The combined organic layers were dried with sodium sulfate and concentrated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography on silica gel (pentane/AcOEt 90:10), and isolated as a yellow oil (8.00 g, 58%).

¹H NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (s, 9H, *t*-Bu), 6.98-7.60 (m, 3H, ArH), 9.90 (s, 1H, CHO), 11.82 (s, 1H, Ar-OH).

Synthesis of 3-*tert*-butyl-5-(chloromethyl)-2-hydroxybenzaldehyde (5)

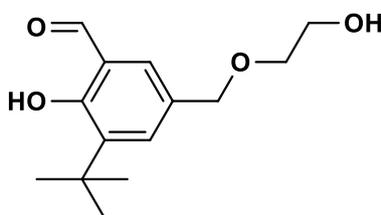


C₁₂H₁₅ClO₂
Exact Mass: 226,08
Molecular Weight: 226,70

3-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzaldehyde (3.5 g, 19.66 mmol) reacted with 1,3,5-trioxane (3.5 g, 2 equiv) in 75 mL of concentrated HCl (37%) under vigorous stirring at 55 °C for 2 days. The reaction mixture was diluted with H₂O (50mL) and extracted several times with diethyl ether (3x50 mL). The organic phase was separated and washed with a saturated NaHCO₃ solution (2x50 mL) and brine (3x50 mL). After drying on MgSO₄, the evaporation of the solvents afforded the product (4,1 g, 92 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 (s, 9H, *t*Bu), 4.60 (s, 2H, CH₂Cl), 7.45-7.57 (m, 2H, Ar H), 9.89 (s, 1H, CHO), 11.88 (s, 1H, Ar-OH).

Synthesis of 3-(*tert*-butyl)-2-hydroxy-5-(4-hydroxybutyl)benzaldehyde (6)



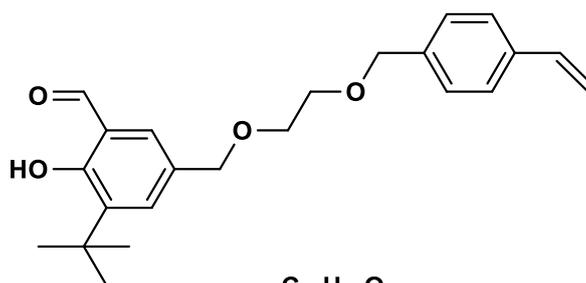
C₁₄H₂₀O₄
Exact Mass: 252,14
Molecular Weight: 252,31

The appropriate diol (14.8 g, 240 mmol) was added to a mixture of 3-*tert*-butyl-5-(chloromethyl)-2-hydroxybenzaldehyde (2 g, 8,84 mmol), NaOH (0.4 g,1.1 equiv) and H₂O

(0.2 mL). The suspension was stirred at 70°C in a thermostated oil bath for 24 h. After cooling to room temperature, H₂O (100 mL) was added and the solution was extracted with Et₂O (3 x 100 mL). The organic solution was dried (Na₂SO₄), the suspension filtered and the organic solvent removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (Pentane/AcOEt 80/20). The product was obtained as an yellow oil (1.2 g, 55%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 (s, 9H, *t*Bu), 3.83-3.63 (4H, m, -O-(CH₂)₂-O), 4.53 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 7.42-7.51 (m, 2H, Ar H), 9.89 (s, 1H, CHO), 11.81(s, 1H, Ar-OH).

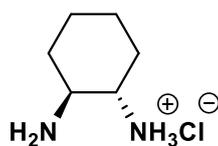
3-*tert*-Butyl-2-hydroxy-5-[6-(4-vinylphenyl)-2,5-dioxahexyl]benzaldehyde(7)



C₂₃H₂₈O₄
Exact Mass: 368,20
Molecular Weight: 368,47

5-(Chloromethyl)-2-hydroxybenzaldehyde (2.6 g, 11.50 mmol), 2-(4-vinylbenzyloxy)ethanol (2.0 g, 1 equiv), and a fine powder of anhydrous sodium bicarbonate (4.0 equiv, 3.9 g) were charged into a Schlenk tube connected to a bubbler. The reaction mixture was stirred as slurry at 90 °C for 2 h till no further carbon dioxide evolved from the system. Chromatography of the reaction residue on silica gel with a mixture of ethyl acetate and pentane (15/85) gave the desired product (3.4 g, 80 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.43 (s, 9H, *t*Bu), 3.69 (s, 4H, -O-(CH₂)₂-O), 4.54 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 4.59 (s, 2H, Ar-CH₂-O-) 5.26 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H, -CH=CH₂), 5.76 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H, -CH=CH₂), 6.73 (dd, *J* = 17.6 Hz, 10.6 Hz, 1H, -CH=CH₂), 7.31-7.51 (m, 6H, Ar-CH), 9.86 (s, 1H, CHO), 11.79 (s, 1H, Ar-OH). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 29.46 (3CH₃), 34.93 (C_q-*t*Bu), 65.41(2CH₂), 71.36 (2O-CH₂-Ar), 104.48 (CH-Ar), 107.76 (CH=CH₂), 114.63 (CH=CH₂), 118.39 (CH-Ar), 126.70 (2CH-Ar), 127.89 (C_q-Ar), 128.43 (2CH-Ar), 135.67 (C_q-Ar), 135.97 (C_q-Ar), 136.51 (CH=O), 137.96 (C_q-Ar), 145.51 (C_q-Ar), 146.14 (C_q-OH). **IR** (ATR, ν cm⁻¹): 3879, 2957, 2863, 1649, 1515, 1443, 1378, 1321, 1267, 1216, 1149, 1099, 1027, 986, 906. **HRMS (ESI⁺)**: calcd for C₂₃H₂₈NaO₄ (M+Na⁺) 391.1880, found 391.1880.

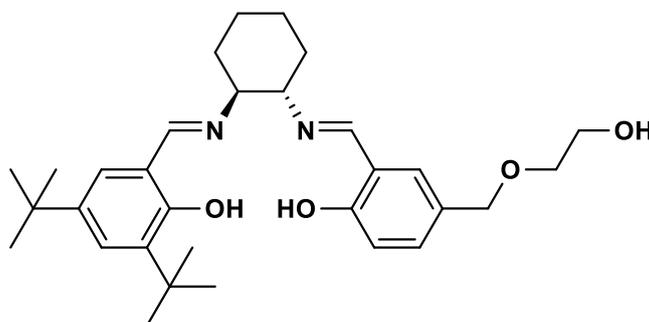
Synthesis of (1S,2S) -cyclohexanediamine mono(hydrogen chloride) (8)

Exact Mass: 150,09

Molecular Weight: 150,65

(1S,2S)-C cyclohexanediamine (1.5 g, 13.3 mmol) was dissolved in anhydrous ethanol (40 mL) under argon in a 100 mL three-necked flask equipped with a magnetic stir bar, an addition funnel, and a gas inlet. After cooling the solution to 0 °C with an ice/water bath, a solution of hydrogen chloride in ether (1M, 13.3 mmol) was added dropwise through the addition funnel over a period of 45 min. The reaction was exothermic and a white precipitate formed immediately. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and stirring was continued overnight. The precipitate was collected by filtration, washed with dry Et₂O (70 mL), and dried *in vacuo* to afford the product as a colorless powder (1.2 g, 92 %).

¹H NMR (300 MHz, D₂O): δ = 1.16-1.19 (m, 4H, -CH₂-), 1.63-1.64 (m, 2H, -CH₂-CH-(NH₂), 1.86-1.89 (m, 2H, -CH₂-CH-NH₃⁺), 2.69-2.70 (m, 2H, -CH-).

(S,S)-N-(3,5-Di-*tert*-butylsalicylidene)-N'-[5-(4-vinylbenzyloxy)ethanol]-1,2-cyclohexanediamine (9)

Exact Mass: 508,33

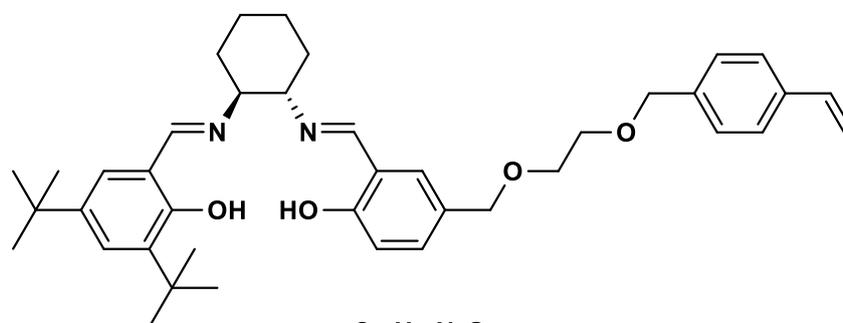
Molecular Weight: 508,70

(1S,2S)-Cyclohexanediamine mono(hydrogen chloride) (387 mg, 2.58 mmol), 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (603 mg, 2.58 mmol), and 4 Å molecular sieves (1.5 g) were charged into a 100 mL flask equipped with a magnetic stir bar and a septum. Anhydrous methanol (25 mL) was added, and the bright yellow solution was stirred at room temperature for 4 h. A solution of 2-(4-vinylbenzyloxy)ethanol (500 mg, 2.58 mmol) in anhydrous CH₂Cl₂ (25 mL) and anhydrous NEt₃ (1.1 mL, 3 equiv) was added. The solution was stirred at room

temperature for an additional 4 h. The reaction mixture was filtered through a short pad of celite, and the celite was flushed with CH₂Cl₂. The solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (ethyl acetate/pentane = 2/3) to afford a product (1.2 g, 90 %) as a yellow-orange powder.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 9H, *t*Bu), 1.42 (s, 9H, *t*Bu), 1.60–2.00 (m, 8H, -(CH₂)₄-), 3.26-3.40 (m, 2H, 2NCH), 3.60 (s, 4H, O-(CH₂)₂-O), 4.42 (s, 2 H, Ar-CH₂-O-), 6.87-7.32 (m, 5H, Ar-H), 8.27(s, 1H, N=CH), 8.30 (s, 1H, N=CH), 13.43 (s,1 H, Ar-OH), 13.63 (s,1 H, Ar-OH). **¹³C NMR** (250MHz, CDCl₃): δ = 24.25 (CH₂), 29.40 (*t*Bu), 31.44 (*t*Bu), 33.02 (CH₂), 34.07 (C_q,*t*Bu), 34.96 (C_q,*t*Bu), 61.89 (CH₂), 71.02 (CH₂), 72.35 (NCH), 72.73 (NCH), 116.96 (CH-Ar), 117.73 (C_q-Ar), 118.38 (C_q-Ar), 126.05 (CH-Ar), 126.88 (CH-Ar), 127.96 (C_q-Ar), 131.29 (CH-Ar), 132.22 (CH-Ar), 136.36 (C_q-Ar), 140.01 (C_q-Ar), 157.91 (C_q-OH), 160.90 (C_q-OH), 164.58 (CH=N), 165.77 (CH=N), **IR** (ATR, ν cm⁻¹): 3876, 3846, 2951, 2862, 2355, 2315, 1630, 1592, 1482, 1450, 1361, 1276, 1210, 1167, 1100, 1059, 343, 877, 823, 676, 595. **HRMS (ESI+)**: calcd for C₃₁H₄₄N₂O₄ 508.3301 found 509.3396. [α]_D²⁰ = +221° (c 0.0014, DCM)

(S,S)-N-(3,5-Di-*tert*-butylsalicylidene)-N'-(5-(4-vinylbenzyloxy)methyl)-salicylidene]-1,2-cyclohexanediamine (10)



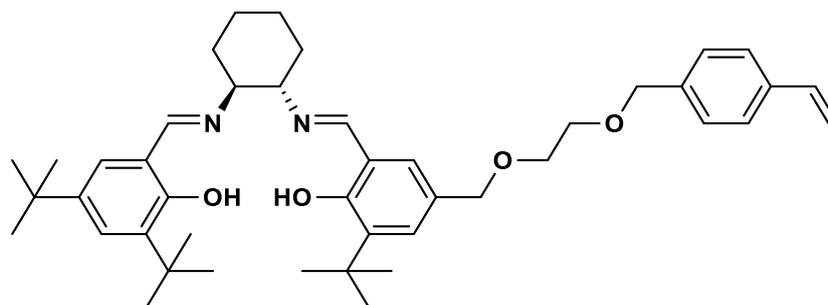
C₄₀H₅₂N₂O₄
Exact Mass: 624,39
Molecular Weight: 624,87

(*1S,2S*)-Cyclohexanediamine mono(hydrogen chloride) (375 mg, 2.5 mmol), 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (585 mg, 2.5 mmol), and 4 Å molecular sieves (2 g) were charged into a 100 mL flask equipped with a magnetic stir bar and a septum. Anhydrous methanol (30 mL) was added, and the bright yellow solution was stirred at room temperature for 4 h. A solution of 5-((2-(4-vinylbenzyloxy)ethoxy)methyl)-2-hydroxybenzaldehyde (815 mg, 2.5 mmol) in anhydrous CH₂Cl₂ (30 mL) and anhydrous NEt₃ (1.05 mL, 7.5 mmol) was added. The red solution was stirred at room temperature for an additional 4 h. The reaction mixture was filtered through a short pad of celite, and the celite was flushed with CH₂Cl₂. The solvent was removed

under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (ethyl acetate/pentane = 1/5) to afford the product (618 mg, 40 %) as a yellow-orange powder.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 9H, *t*Bu), 1.42 (s, 9H, *t*Bu), 1.50–2.00 (m, 8H, -(CH₂)₄-), 3.28-3.35 (m, 2H, 2CH), 3.56-3.64 (m, 4H, O-(CH₂)-O), 4.44 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 4.55 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 5.26 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.76 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H, CH=CH₂), 6.73 (dd, *J* = 17.6, 10.9 Hz, 1H, CH=CH₂), 6.86-7.42 (m, 9H, Ar-H), 8.24 (s, 1H, N=CH), 8.27 (s, 1H, N=CH), 13.43 (bs, 1H, Ar-OH), 13.63 (bs, 1H, Ar-OH). **¹³C NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 24.42 (2CH₂), 29.63 (3CH₃), 31.61 (3CH₃), 33.25 (CH₂), 33.46 (CH₂), 34.23 (Cq, *t*Bu), 35.14 (Cq, *t*Bu), 69.32 (OCH₂), 69.73 (OCH₂), 72.59 (CHN), 72.78 (O-CH₂-Ar), 72.89 (CHN), 73.15 (O-CH₂-Ar), 113.92 (CH₂=CH), 116.95 (CH₂=CH), 117.96 (Cq-Ar), 118.60 (Cq-Ar), 126.21 (CH-Ar), 126.40 (2CH-Ar), 127.02 (CH-Ar), 128.11 (2CH-Ar), 128.43 (Cq-Ar), 131.30 (CH-Ar), 132.17 (CH-Ar), 136.54 (Cq-Ar), 136.78 (CH-Ar), 137.14 (Cq-Ar), 138.11 (Cq-Ar), 140.14 (Cq-Ar), 158.11 (N=CH), 160.88 (N=CH), 164.82 (Cq-OH), 165.90 (Cq-OH). **IR** (ATR, ν cm⁻¹): 3834, 3735, 2948, 2862, 1738, 1630, 1593, 1481, 1452, 1361, 1277, 1245, 1167, 1097, 1047, 986. **HRMS (ESI⁺)**: calcd for C₄₀H₅₃N₂O₄ (M+H⁺) 625,4000, found 625.3992; calcd for C₄₀H₅₂N₂NaO₄ (M+Na⁺) 647.3819, found 647.3807. [α]_D²⁰ = +230 (c 0.0015, CH₂Cl₂).

(*S,S*)-*N*-(3,5-Di-*tert*-butylsalicylidene)-*N'*-[3-*tert*-Butyl-5-(4-vinylbenzyloxy)methyl]-salicylidene]-1,2-cyclohexanediamine(11)



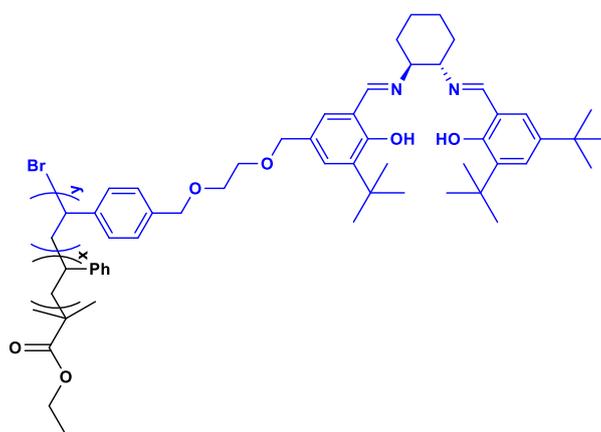
C₄₄H₆₀N₂O₄
Exact Mass: 680,46
Molecular Weight: 680,97

To a solution of (*1S,2S*)-cyclohexanediamine mono(hydrogenchloride) (300 mg, 2 mmol) in anhydrous methanol (30 mL) was added 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (468 mg, 2 mmol) and AW-300, a 4Å activated acid molecular sieves (1.5 g). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 4 h till the salicylaldehyde was completely consumed according to TLC analysis. A solution of styryl-substituted salicylaldehyde (630 mg, 2 mmol) in anhydrous dichloromethane (20 mL) was added to the reaction system, followed by the slow

addition of triethylamine (835 μL , 3 equiv). After the reaction mixture was stirred at room temperature for an additional 4 h, filtered through a short pad of celite, and the celite was flushed with CH_2Cl_2 ; all solvents and the excessive triethylamine were removed under vacuum. Chromatography of the residue on silica gel with a mixture of ethyl acetate and n-pentane (5/95) gave the desired product (1.1 g, 80 %).

$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.24 (s, 9H, *t*Bu), 1.41 (s, 9H, *t*Bu), 1.42 (s, 9H, *t*Bu), 1.50–1.96 (m, 8H, $-(\text{CH}_2)_4-$), 3.32–2.33 (m, 2H, 2CH), 3.61–3.62 (m, 4H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$), 4.43 (s, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 4.56 (s, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 5.26 (d, J = 10.9 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.76 (d, J = 17.6 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.73 (dd, J = 10.9 Hz, 17.6 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.98–7.41 (m, 8H, Ar-H), 8.24 (s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 8.31 (s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 13.68 (s, 1H, Ar-OH), 13.95 (s, 1H, Ar-OH); **$^{13}\text{C NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): δ = 24.33 (2 CH_2), 29.35 (*t*Bu), 29.45 (*t*Bu), 31.42 (*t*Bu), 33.20 (2Cq), 34.04 (Cq), 34.77 (CH_2), 34.96 (CH_2), 69.15 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 69.58 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 72.34 (CHN), 72.47 (CHN), 72.97 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 73.46 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 113.73 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 117.81 (Cq-Ar), 118.30 (Cq-Ar), 125.97 (CH-Ar), 126.22 (2CH-Ar), 126.81 (CH-Ar), 127.07 (Cq-Ar), 127.93 (2CH-Ar), 129.37 (CH-Ar), 129.51 (CH-Ar), 136.37 (Cq-Ar), 136.61 (Cq-Ar), 136.94 (Cq-Ar), 137.17 (Cq-Ar), 137.98 (CH-Ar), 139.92 (Cq-Ar), 157.96 ($\text{CH}=\text{N}$), 160.05 ($\text{CH}=\text{N}$), 165.33 (Cq-OH), 165.86 (Cq-OH). **IR** (ATR, v cm^{-1}): 2952, 2862, 1628, 1597, 1469, 1441, 1390, 1360, 1270, 1209, 1173, 1133, 1097, 1047, 988, 905. **HRMS (ESI+)**: calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_4$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 681.4626, found 681.4606; calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{NaO}_4$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 703.4445, found 703.4428; **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) 229, 257, 329. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +211$ (c 0.008, CH_2Cl_2).

5. Synthesis of polymeric salen ligands poly11a-c via ATRP Polymerization

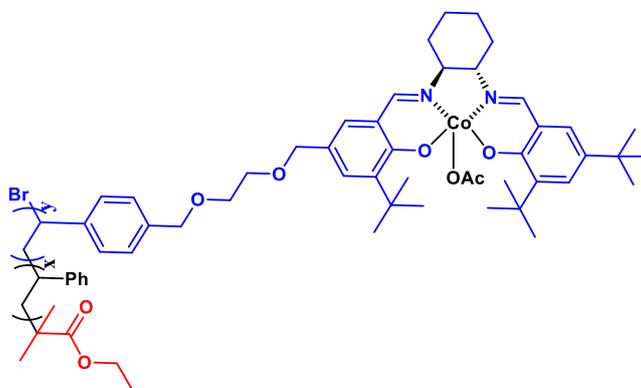


Polymerization were performed using (monomer)/(EBiB)/(CuBr)/(PMDETA) = 100/1/1/1.2 molar ratio in a Schlenk tube at 100°C . Before polymerizations, the solutions were degassed (three freeze-pump thaw cycles) and back-filled with argon. The reactions were stopped at the desired time. For the preparation of poly11a, the following amounts were used: salen monomer

(100 mg, 0.147 mmol, 10 equiv) and styrene (151 μL , 90 equiv), solution of ethyl 2-bromoisobutyrate (2.16 μL , 1 equiv) and PMDETA (3.38 μL , 1.2 equiv) in toluene and CuBr (2.1 mg, 1 equiv). After polymerization, the reaction medium was dissolved in CH_2Cl_2 and passed through a column of neutral alumina to remove the copper salts. Polymer was precipitated from cold methanol, filtered, washed with cold methanol, and dried under vacuum. The desired polymer poly**11a** was afforded as a green powder in 50-65 % yields.

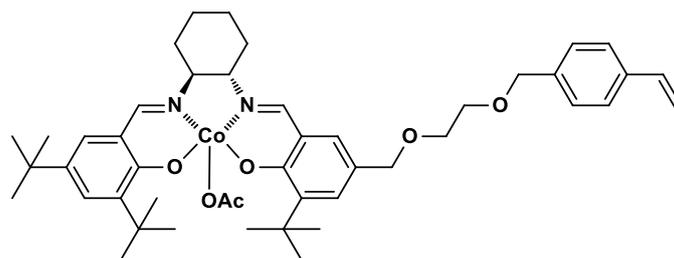
IR (ATR, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3027, 2932, 2861, 1629, 1600, 1492, 1449, 1390, 1360, 1322, 1261, 1207, 1161, 1095, 1028, 977, 934, 905, 876, 804, 758, 700, 605. **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) 261, 330.

6. General procedure: Synthesis of poly**12a-c**



In a typical experiment for the preparation of poly**12a**: to a solution of poly**11a** (50 mg, 0.03 mmol) in degassed DCM (0.2 mL), a solution of $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7.7 mg, 1.2 equiv) in degassed MeOH (0.2 mL) was added with continuous stirring. The resulting mixture was stirred for 1h at room temperature. Then, acetic acid (262 μL , 4.30 mmol) in 1 mL DCM was added with continuous stirring under O_2 atmosphere. The solution was stirred vigorously for additional 18h at room temperature before the solvents were removed under reduced pressure. Finally 3*10 mL of toluene were added and then removed under reduced pressure to afford the product poly**12a**, which was precipitated in pentane (46.6 mg, 93 %) as a dark brown powder.

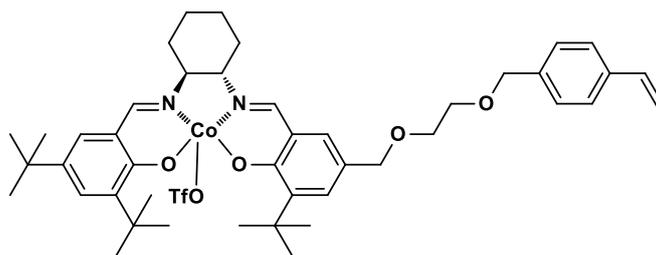
IR (ATR, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3298, 3256, 3144, 2963, 2919, 2889, 2777, 2734, 2681, 2637, 2375, 2338, 2130, 1677, 1616, 1261, 1198, 1102, 1020, 900, 806, 737, 638. **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) 270, 387.

Synthesis of salen-Co(III) acetate (12)

$C_{47}H_{64}CoN_2O_6$
 Exact Mass: 811,41
 Molecular Weight: 811,97

To the solution of salen ligand (140 mg, 0.2 mmol) in degassed DCM (1.2 mL), a solution of $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (56.4 mg, 1.1 equiv) in degassed MeOH (1.2 mL) was added with continuous stirring. The resulting mixture was stirred for 18 h at room temperature. Then, acetic acid (262 μ L, 4.3 mmol) and DCM (10 mL) were added with continuous stirring under O_2 atmosphere. The solution was stirred vigorously for additional 18 hours at room temperature before the solvents were removed under reduced pressure. Finally 3*10 mL of toluene were added and then removed under reduced pressure to afford the product which was precipitated in pentane (153.4 mg, 99 %) as a dark brown powder.

IR (ATR, ν cm^{-1}): 3249, 2949, 2863, 1629, 1613, 1530, 1461, 1438, 1387, 1340, 1323, 1256, 1238, 1204, 1167, 1097, 1047, 1030, 990, 948. **HRMS (ESI+)**: calcd for $C_{44}H_{58}CoN_2O_4$ (M-OAc) 737.3723, found 737.3724. **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) 201, 254, 410.

Synthesis of salen- Co(III) triflate (13)

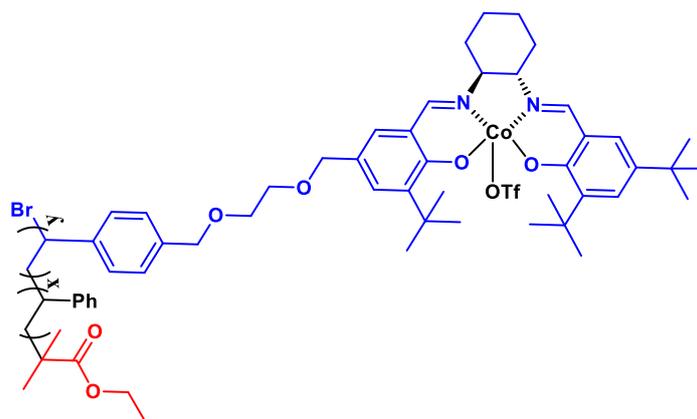
$C_{45}H_{58}CoF_3N_2O_7S$
 Exact Mass: 886,32
 Molecular Weight: 886,95

To the solution of salen ligand (300 mg, 0.44 mmol) in degassed DCM (5 mL), a solution of $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (131 mg, 1.2 equiv) in degassed MeOH (5 mL) was added with continuous stirring. The resulting mixture was stirred for 1 h at room temperature. After 1 h, trifluoromethanesulfonic acid (43 μ L, 0.49 mmol) and DCM (10 mL) were added with continuous stirring under O_2 atmosphere. The solution was stirred vigorously for 18 hours in air at room temperature before the solvents were removed under reduced pressure. Finally 3*10

mL of toluene were added and then removed under reduced pressure. The obtained residue was suspended in pentane and filtrated under reduced pressure to afford the product (350 mg, 99 %) as a black powder.

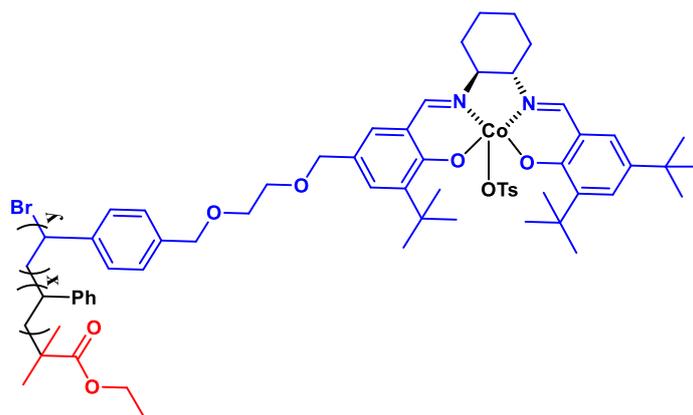
IR (ATR, ν cm^{-1}): 2952, 2867, 1636, 1610, 1528, 1462, 1439, 1389, 1359, 1314, 1285, 1240, 1168, 1102, 1030, 992, 929. **HRMS (ESI+)**: calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{CoN}_2\text{O}_4$ (M-OTf) 737.3723 found 737.3721, calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{62}\text{CoN}_2\text{O}_5$ (M-OTf-MeOH) 769.3985 found 769.4030. **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) 228, 267, 368. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +300$ (c 0.0003, DCM)

Synthesis of polymeric salen Co(III)-OTf complex (poly14)



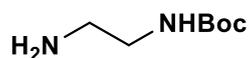
To the solution of salen polymer ligand poly**11a** (200 mg, 0.29 mmol) in degassed DCM (3 mL), a solution of $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (153 mg, 0.61 mmol) in degassed MeOH (3 mL) was added with continuous stirring. The resulting mixture was stirred for 1 h at room temperature. After 1 h, trifluoromethanesulfonic acid (28 μL , 0.32 mmol) and DCM (4 mL) were added with continuous stirring under O_2 atmosphere. The solution was stirred vigorously for 18 hours in air at room temperature before the solvents were removed under reduced pressure. Finally 3*10 mL of toluene were added and then removed under reduced pressure. The obtained residue was suspended in pentane and filtrated under reduced pressure to afford the product with quantitative yield as a black powder.

IR (ATR, ν cm^{-1}): 3783, 3254, 3027, 2924, 2861, 1730, 1615, 1534, 1491, 1450, 1353, 1261, 1200, 1164, 1092, 1026, 806, 757. **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) 270, 398.

Synthesis of polymeric salen Co(III)-OTs complex (poly15)

To the solution of salen polymer ligand poly**11a** (200 mg, 0.124 mmol) in degassed DCM (1 mL), a solution of $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (62 mg, 0.25 mmol) in degassed MeOH (1 mL) was added with continuous stirring. The resulted mixture was stirred for 1 h at room temperature. After 1 h, paratoluene sulfonic acid (0.024 mL, 0.126 mmol) and DCM (2 mL) were added with continuous stirring under O_2 atmosphere. The solution was stirred vigorously for 18 hours in air at room temperature before the solvents were removed under reduced pressure. Finally 3*10 mL of toluene were added and then removed under reduced pressure. The obtained residue was suspended in pentane and filtrated under reduced pressure to afford the product with quantitative yield as a dark green powder.

IR (ATR, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3783, 3257, 3026, 2921, 2855, 1730, 1614, 1540, 1485, 1454, 1355, 1318, 1262, 1227, 1167, 1093, 1028, 817, 757. **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) 268, 384.

7. Synthesis of initiators**Synthesis of *N*-tert-Butyl (2-Aminothyl)carbamate (16)**

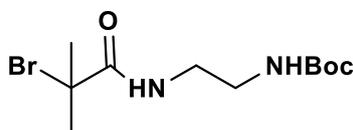
Exact Mass: 160,12

Molecular Weight: 160,22

A solution of di-*tert*-butyl dicarbonate (5.45 g, 25 mmol) in 1,4-dioxane (7 mL) was added dropwise into a solution of ethylenediamine (5 mL, 74.8 mmol) in 50 mL of 1,4-dioxane. The solution was stirred at room temperature for 17 h. A white precipitate was filtered and the solution was concentrate under reduced pressure. The solid was solubilized in water (110 mL) and the white precipitate was filtered. The solution was saturated with NaCl and extracted with DCM (3 x 60 mL). The compound was isolated as pale yellow oil (1.9 g, 48%).

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 1.43 (s, 9H, *t*Bu), 2.77 (q, *J* = 6 Hz, 2H, CH₂NH₂), 3.16 (m, 2H, CH₂NH), 3.70 (s, 2H, NH₂), 4.99 (brs, 1H, NH).

Synthesis of *N*-*tert*-butyl 2-(2-bromo-2-methylpropanamido)ethylcarbamate (17)

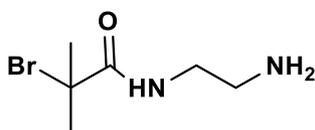


C₁₁H₂₁BrN₂O₃
Exact Mass: 308,07
Molecular Weight: 309,20

A solution of *N*-*tert*-butyl-(2-aminoethyl) carbamate (1.57 g, 9.8 mmol) in 25 mL CH₂Cl₂ was added triethylamine (5.8 mL). The solution was cooled at 0°C. Then 2-bromo-2-methylpropanoyl bromide (1.8 g, 14.6 mmol) was added dropwise. The reaction solution was stirred at room temperature overnight. White precipitate was filtered and white solid was obtained by column separation with ethyl acetate/petroleum ether (1/2.5) as elution solvent and the product was isolated as orange powder (2 g, 56%).

¹H NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (s, 9H, *t*Bu), 1.86 (s, 6H, BrC(CH₃)₂), 3.26 (m, 4H, CH₂CH₂), 5.42 (br, 2H, NH).

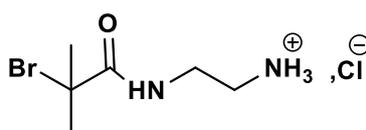
Synthesis of *N*-(2-aminoethyl)-2-bromo-2-methylpropanamide (18)



C₆H₁₃BrN₂O
Exact Mass: 208,02
Molecular Weight: 209,09

A solution of *tert*-butyl 2-(2-bromo-2-methylpropanamido)ethylcarbamate (500 mg, 1.62 mmol) in CH₂Cl₂ (17 mL) was added trifluoroacetic acid (0.42 mL). The solution was stirred at room temperature overnight. The mixture was poured into NaOH 1M solution (8 mL) and extracted by CH₂Cl₂ and H₂O. Colorless oil was obtained after solvent evaporation (139 mg, 41%).

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 1.69 (s, 2H, NH₂), 1.97(s, 6H, BrC(CH₃)₂), 2.89 (q, 2H, CH₂NH₂), 3.34 (m, 2H, CH₂NH), 7.17 (br, 1H, NH).

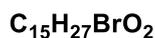
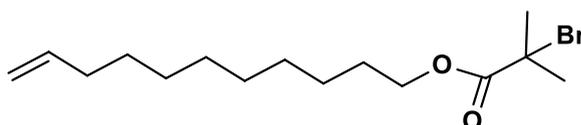
Synthesis of 2-(2-bromo-2-methylpropanamido)ethylamonium chloride (19)

Exact Mass: 244,00

Molecular Weight: 245,55

A solution of N-(2-aminoethyl)-2-bromo-2-methylpropanamide (139 mg, 0.66 mmol) in ether (1mL) was added HCl in ether 1M (1.2 mL) and stirred 1h at room temperature. The resulting mixture was filtered and the product was isolated as a white powder with quantitative yield.

¹H NMR (300MHz, D₂O): δ = 1.86 (s, 6H, BrC(CH₃)₂), 3.10 (m, 2H, CH₂NH₃⁺), 3.47 (m, 2H, CH₂NH).

Synthesis of 10-undecen-1-yl-2-bromo-2-methylpropionate (20)

Exact Mass: 318,12

Molecular Weight: 319,28

A solution of 10-undecen-1-ol (8.3 mL, 41 mmol in 41 mL dry THF), 2-bromo-2-methylpropionate bromide (5.1 mL, 41 mmol) and pyridine (3.5 mL, 43 mmol) was stirred for 3h under argon at 0°C. Then n-hexane (25 mL) was added to the reaction. The resulting solution was washed with HCl (2M) (2 x 50 mL) and H₂O (2 x 50 mL), passed through a small plug of silica gel, and dried over anhydrous Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure to give the product as a colorless liquid (13.0g, 94%)

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.20-1.44 (br, m, 9H); 1.62-1.75 (m, 2H); 1.94 (s 6H); 2.05 (q, J = 7 Hz, 2H); 4.17 (t, J = 7 Hz, 2H); 4.9-5.05 (m, 2H); 5.72-5.9 (m, 1H).

8. Catalytic procedure for the HKR of epibromohydrin

Racemic epibromohydrin (51 μ L, 0.6 mmol) and chlorobenzene (20 μ L, 0.3 equiv) were added to a suspension of poly**12a** (20 mg, 2 mol % for Co) in THF (65 μ L). Deionized water (16 μ L, 1.5 equiv) was injected into the system to start the reaction. Samples were taken from the reaction mixture at designed time and diluted with DCM (2 mL) for GC analysis. The conversion of epibromohydrin was calculated with chlorobenzene as internal standard (cf. annexe, figure 117). To stop the reaction, the product solution was then removed by filtration

after precipitation of the catalyst with pentane. The recovered catalyst in the Schlenk tube was repeatedly rinsed with DCM and dried under vacuum before being reused for the next run.

To the combined product solutions, DCM (2.7 mL), Amberlyst 15 (8 mg) and 2,2-dimethoxypropane (147 μ L, 1.2 mmol) were added. The resulting mixture was stirred at RT for another 18 h, then filtrated on a celite pad and the solvents removed under reduced pressure. The residue was used for the determination of the enantiomeric excess of the product.

9. Catalytic procedure for the HKR of meso epoxide

Meso epoxide (27.7 μ L, 0.28 mmol), chlorobenzene (28 μ L, 0.28 mmol), and a mixture of dichloromethane and acetonitrile (v/v = 1) were introduced into a screw-capped vial. A reference sample was prepared by adding a small drop of the solution to CH_2Cl_2 . On the other hand, the solution was introduced in a tube containing salen catalyst (0.5 – 2 mol %), then H_2O (6 μ L, 0.32 mmol) was added into the system to start the reaction. Samples were taken from the reaction mixture at designed time and diluted with DCM (2 mL) for GC analysis. The conversion of meso epoxide was calculated with chlorobenzene as internal standard (cf. annexe, figure 118).

10. Fonctionnalization of silicon by SI-ATRP

Hydrogenated silicon surfaces

The etching is conducted in two steps:

- Preliminary cleaning: the silicon wafer is immersed in Piranha solution at 100°C. The solution consists of a 1:3 mixture of H_2O_2 with H_2SO_4 . This procedure is applied because Piranha solution is a strong oxidizing agent and removes all organic pollutions on the surface. Afterwards the wafer is very carefully rinsed with ultra-pure water to avoid any possible contaminations during the etching.
- HF-etching: Removal of oxide layer on silicon surfaces is done by immersing the sample for 5 seconds in a polytetrafluoroethylene (PTFE) beaker filled with 50% hydrofluoric acid solution. Afterwards the wafer is cleaned with ultra-pure water and dried in a flow of N_2 before further handling.

Photochemical hydrosilylation of undecylenic acid

Undecylenic acid is outgassed under argon in a Schlenk tube at 100°C for 30 minutes and then cooled to room temperature. The freshly HF-etched silicon sample is then transferred into the Schlenk tube with continuous argon bubbling for 15 min. The Schlenk tube is closed hermetically and irradiated for 3 h in a UV reactor (6 mW cm^{-2} , 312 nm). The functionalized

surface is finally cleaned twice with glacial acetic acid under argon bubbling at 75°C for 15 min in a Schlenk tube and subsequently in a beaker with acetic acid for 5 min. The sample is rinsed with ultrapure MilliQ water and dried under N₂.

Activation with EDC/NHS of acid-terminated surfaces

Two solutions of 10 mM EDC and NHS are separately prepared in ultrapure MilliQ water at 0°C. A Schlenk tube is immersed in a water bath with a temperature between 15 and 18°C. An equal volume (5 mL) of EDC and NHS are added into the Schlenk and flushed with argon for 10 min before adding the acid terminated silicon surface. For 90 min the Schlenk tube with the sample is bubbled with argon, while the temperature is controlled to remain in the range mentioned above. Next the sample is cleaned for 5 min in a beaker with MilliQ water, then rinsed copiously with MilliQ water and dried under a nitrogen flow.

Aminolysis of initiator on activated silicon surfaces

A fresh solution of initiator 2-(2-bromo-2-methylpropanamided)ethylammonium chloride at a concentration of 20 mM in MilliQ water is prepared; the pH is adjusted to pH= 8.5-9. The solution is then bubbled in a Schlenk with argon for 5 min, before the freshly activated sample is added. The argon bubbling is continued for 10 more minutes before the valves of the Schlenk are closed. After the desired time, the sample is cleaned 2 min with THF and 2 min with CH₂Cl₂ and a final, short rinse in ultrapure water before drying the sample under a flow of nitrogen.

Photochemical hydrosilylation of undecylenic acid methyl ester

10-undecylenic acid methyl ester is outgassed under argon in a Schlenk tube at 100°C for 30 minutes and then cooled to room temperature. The freshly HF-etched silicon sample is then transferred into the Schlenk tube with continuous argon bubbling for 15 min. The Schlenk is closed hermetically and irradiated for 3 h in a UV reactor (6 mW cm⁻², 312 nm). The functionalized surface is finally washed thoroughly with copious amounts of acetone to remove the residual ω-unsaturated alkyl ester and dried under N₂.

Reduction of ester to alcohol

For the reduction of the ester terminated monolayer on the silicon surface, 100 mL of diethylether was added to a dry flask, followed by degassing with argon. About 5.0 g of LiAlH₄ powder was added slowly into the flask under stirring. The Si-R₁COOCH₃ substrate was then immersed in the solution. The reaction mixture was kept at room temperature for 2 h. The modified substrate was taken out from the reaction mixture and washed thoroughly with acetone, 0.5 M HCl solution, acetone, and water, in the order. The substrate was then dried by

pumping under reduced pressure for about 10 h.

Esterification of hydroxyl groups with 2-bromoisobutyryl bromide

For the esterification reaction, the Si-R₂OH substrate was placed in a solution of 1.5 mL pyridine in 50 mL dry diethylether, followed by dropwise addition of 2 ml of 2-bromoisobutyryl bromide in 30 ml of dry ether over a period of 30 min. The reaction mixture was gently stirred at 0°C for 2 h, and then at room temperature overnight. The substrate was taken out and washed with ethanol, and water. The substrate was then dried under N₂.

Grafting initiator 10-undecen-1-yl-2-bromo-2-methylpropionate on silicon surface

The freshly HF-etched silicon sample is transferred into the Schlenk containing a neat 10-undecen-1-yl-2-bromo-2-methylpropionate or a solution of 10-undecen-1-yl-2-bromo-2-methylpropionate (300 µL, 0.1M in mesitylene), after outgassed under argon in a Schlenk tube for 30 minutes tube with continuous argon bubbling for 15 min. The Schlenk is closed hermetically and heated at 180°C overnight. After reaction, the samples was washed ultrasonically with CH₂Cl₂, anhydrous alcohol, and water sequentially, each with 60 mL solution for 3 min respectively, and dried with nitrogen.

Bulk polymerization of styrene on silicon surface

Polymerization were performed using (monomer)/(CuBr)/(CuBr₂)(PMDETA) = 100/1/0,05/1.2 molar ratio in a schlenk tube at 100 °C. In a typical experiment for the preparation of PS brushes, the following amounts were used: styrene (4.36 mL, 38 mmol, 100 equiv), PMDETA (91 µL, 1.2 equiv) and CuBr (55 mg, 1 equiv) and CuBr₂ (4.25 mg, 5 mol%), then the initiator-modified surface (Si-Br) was immersed into the medium and the solutions were degassed (three freeze-pump thaw cycles) and back-filled with argon and the reaction was allowed to proceed for 17 h. After polymerization, the silicon film was purified by multiple washings with toluene, acetonitrile, CH₂Cl₂ and a soxhlet is carried out for 24 hours in dichloromethane, then the film is dried under nitrogen.

Bulk polymerization of styrene on silicon surface with free initiator

Polymerization were performed using (monomer)/(EBiB)/(CuBr)/(PMDETA) = 100/1/1/1.2 molar ratio in a Schlenk tube at 100 °C. In a typical experiment for the preparation of PS brushes, the following amounts were used: styrene (4.36 mL, 38 mmol, 100 equiv)), ethyl 2-bromoisobutyrate (56 µL, 1 equiv), PMDETA (91 µL, 1.2 equiv) and CuBr (55 mg, 1 equiv), then the initiator-modified surface (Si-Br) was immersed into the medium and the solutions were degassed (three freeze-pump thaw cycles) and back-filled with argon and the reaction was

allowed to proceed for 17 h . After polymerization, the reaction medium was dissolved in CH_2Cl_2 and passed through a column of neutral alumina to remove the copper salts. Polymer was precipitated from cold methanol, filtered, washed with cold methanol, and dried under vacuum. The silicon film was purified by multiple washings with toluene, acetonitrile CH_2Cl_2 and a soxhlet is carried out for 24 h in dichloromethane, then the film is dried under nitrogen.

Polymerization of styrene on the silicon surface in solution

Polymerization were performed using (monomer)/(CuBr)/(CuBr₂)(PMDETA) = 100/1/0,05/1.2 molar ratio in a Schlenk tube at 100 °C in toluene with monomer concentration equal to (1M). In a typical experiment for the preparation of PS brushes, the following amounts were used: styrene (344 μL , 3 mmol, 100 equiv), PMDETA (8 μL , 1.2 equiv) and CuBr (4.3 mg, 1 equiv) and CuBr₂ (0.3 mg, 5 mol%) in toluene (3mL), then the initiator-modified surface (Si-Br) was immersed into the medium and the solutions were degassed (three freeze-pump thaw cycles) and back-filled with argon and the reaction was allowed to proceed for 17 h. After polymerization, the silicon film was purified by multiple washings with toluene, acetonitrile CH_2Cl_2 and a soxhlet is carried out for 24 hours in dichloromethane, then the film is dried under nitrogen.

Preparation of PHEMA brushes

For the preparation of HEMA polymer PHEMA brushes on the Si-Br surface, surface-initiated ATRP was carried out at a [HEMA]:[CuBr]:[CuBr₂]:[Bpy] feed ratio of 100:1:0.05:2 in 3 mL of methanol at room temperature in a Schlenk tube containing the Si-Br surface. The reaction was allowed to proceed for 4 h to give rise to the Si-PHEMA surface. After the reaction, the Si-PHEMA was washed thoroughly with ethanol and doubly distilled water. Finally, a soxhlet of ethanol for about 24 hours was achieved to ensure complete removal of the adhered and physically adsorbed polymer and dried under nitrogen.

Annexes

Calculation the monomers conversion (styrene + **11):**

To calculate the overall conversion in monomers (styrene + **11**), $p = ([M]_0 - [M]) / [M]_0$ we use the following equation :

$$p = (A^H_{\text{vinyl } t=0} - A^H_{\text{vinyl } t}) / A^H_{\text{vinyl } t=0}$$

where $A^H_{\text{vinyl } t}$ is either one of the area multiplied by 3 of one of the vinylic protons of both styrene and **11** located at $\delta = 5.2$ ppm or $\delta = 5.8$ ppm obtained by fixing to 2 the area of the imine peak at $\delta = 8.2$ ppm and $A^H_{\text{vinyl } t=0} = 30, 15$ and 6 for a styrene/**11** ratio of 9.4 and 1 , respectively

As an example for poly**11a** (Figure 113):

$$p = (A^H_{\text{vinyl } t=0} - A^H_{\text{vinyl } t}) / A^H_{\text{vinyl } t=0} = 10 - 3 / 10 = 0.7$$

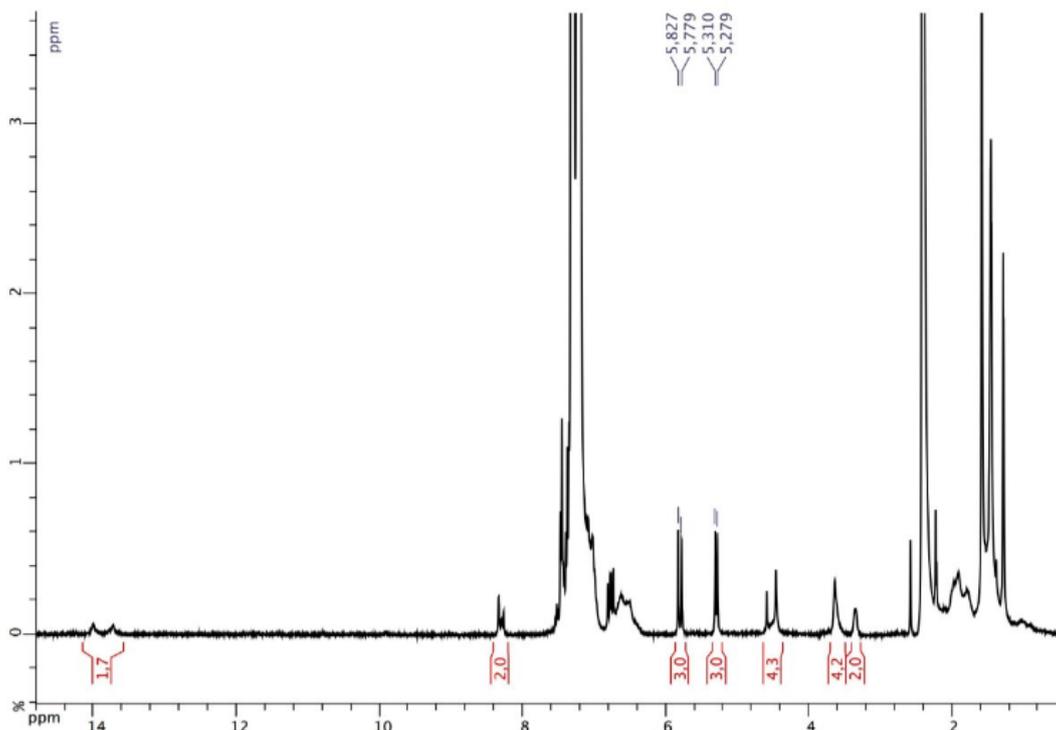


Fig. 113: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of a reaction mixture.

Calculation the % of monomer **11 in the copolymer:**

Firstly the ratio $A^H_{\text{sty}} / A^H_{\text{11}}$ is defined: with A^H_{sty} = the normalized area per proton corresponding to the styrene unit and A^H_{11} = the normalized area per proton corresponding to the salen monomer unit **11**.

$$A^H_{\text{sty}} = [(Total\ area\ of\ region\ from\ 6.2\ to\ 7.2\ ppm\ corresponding\ to\ the\ aromatic\ protons\ of\ both$$

styrene and **11**) – 8 A^H₁₁]/5

By fixing A^H₁₁ = 1 (imine peak at δ = 8.2 ppm) for the integration, the molar ratio styrene/**11** is simply equal to A^H_{sty} and the mol% of incorporation of **11** is: A^H₁₁ / (A^H₁₁ + A^H_{sty}) x 100.

As an examples:

- For poly**11a** (Figure 114): A^H_{sty} = (A^H_{11 + sty} – 8 A^H₁₁)/5 = 52.2 + 1.4 – 8 / 5 = **9.12**
- For poly**11b** (Figure 115): A^H_{sty} = (A^H_{11 + sty} – 8 A^H₁₁)/5 = 25+ 2.9 – 8 / 5 = **3.98**
- For poly**11c** (Figure 116): A^H_{sty} = (A^H_{11 + sty} – 8 A^H₁₁)/5 = 13.4 + 1.2 – 8 / 5 = **1.32**

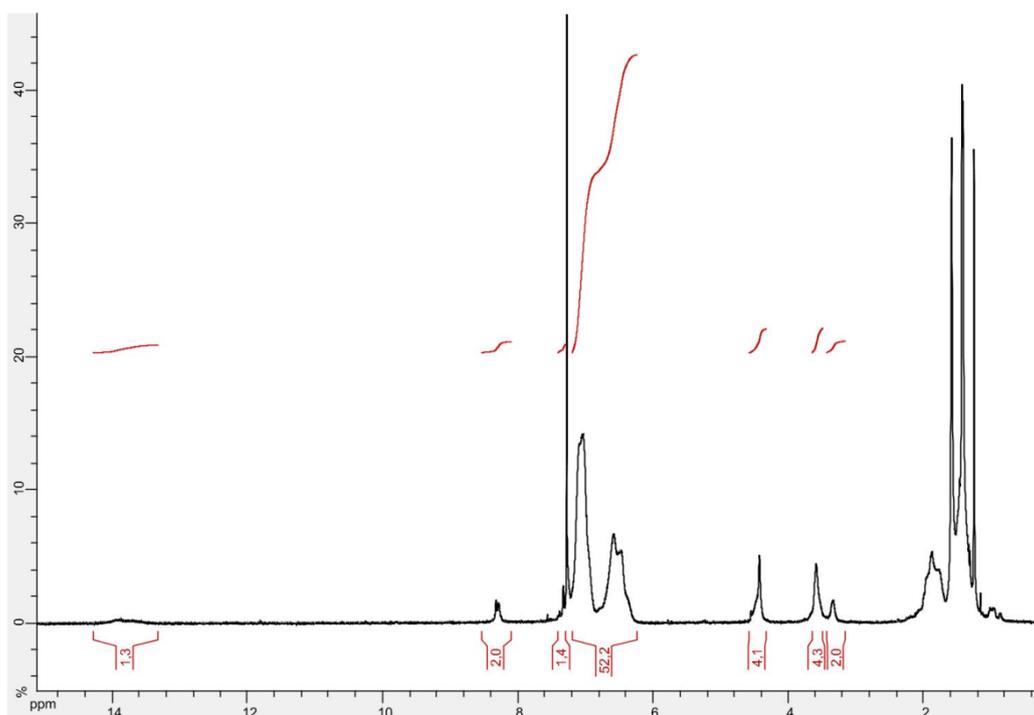


Fig. 114: ¹H-NMR spectrum of poly**11a** in CDCl₃

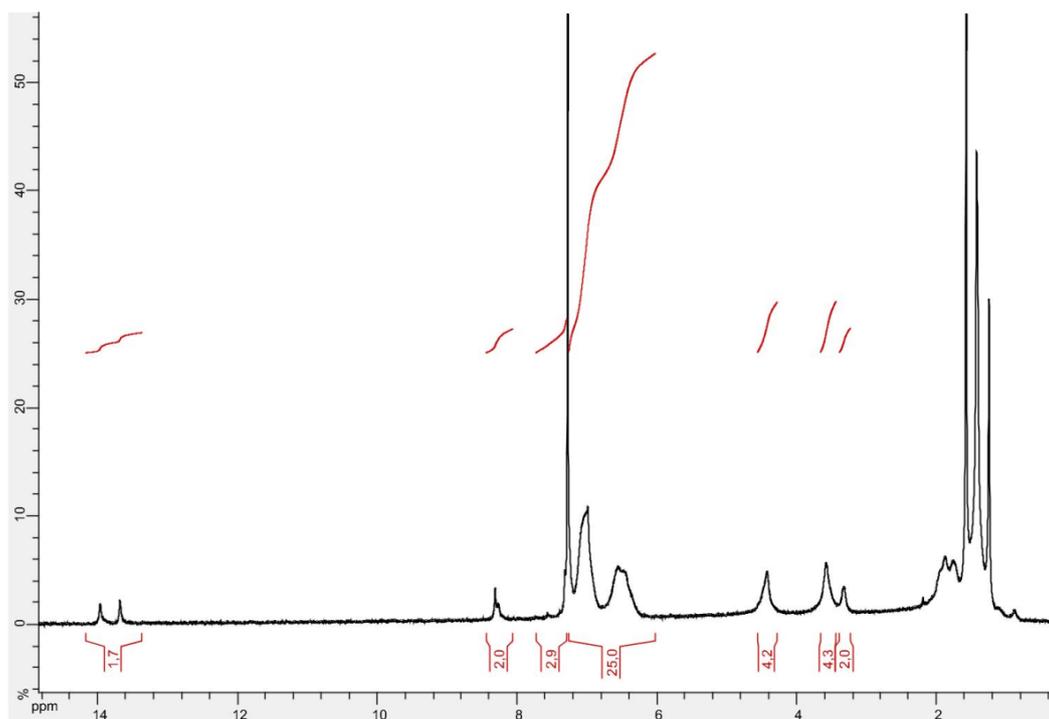


Fig. 115: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of poly**11b** in CDCl_3

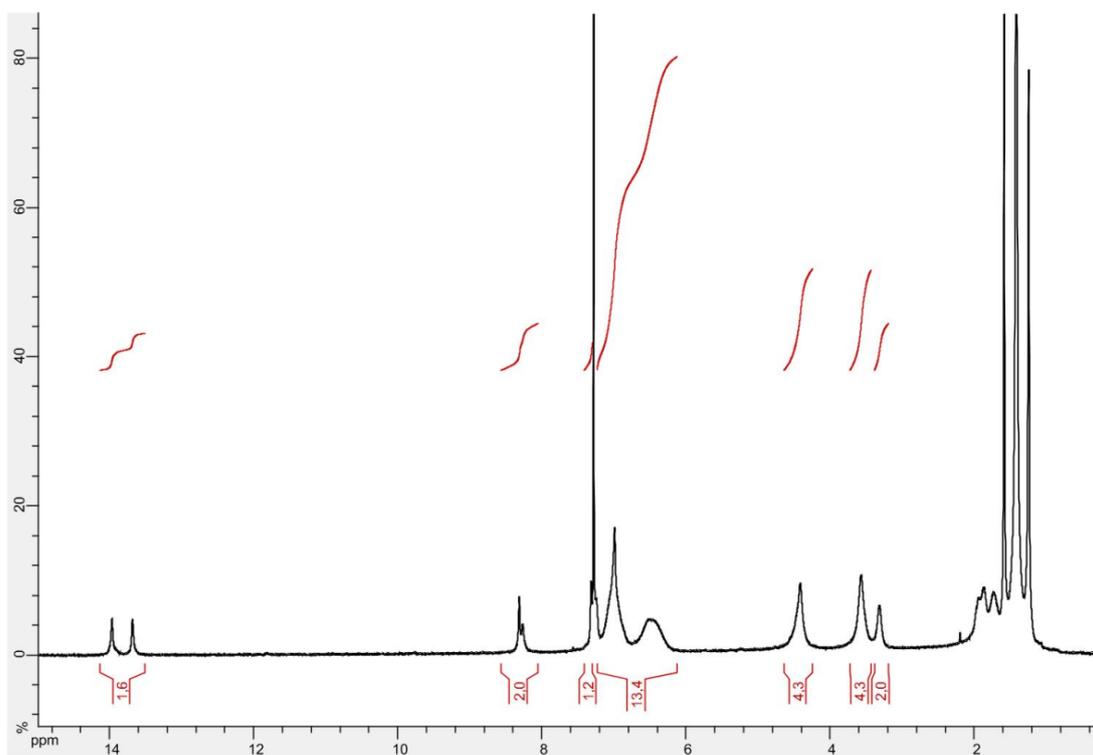
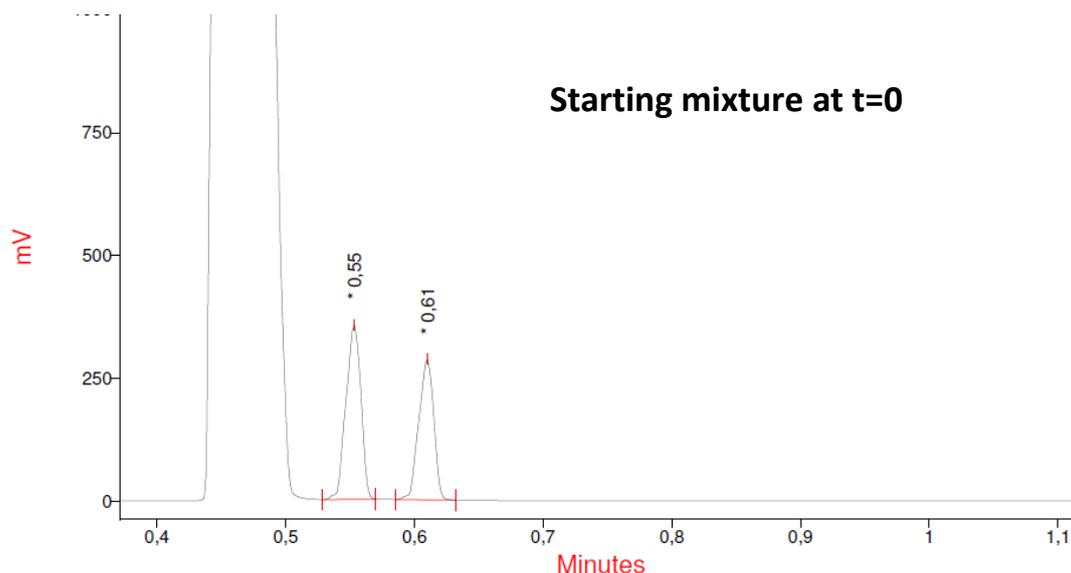
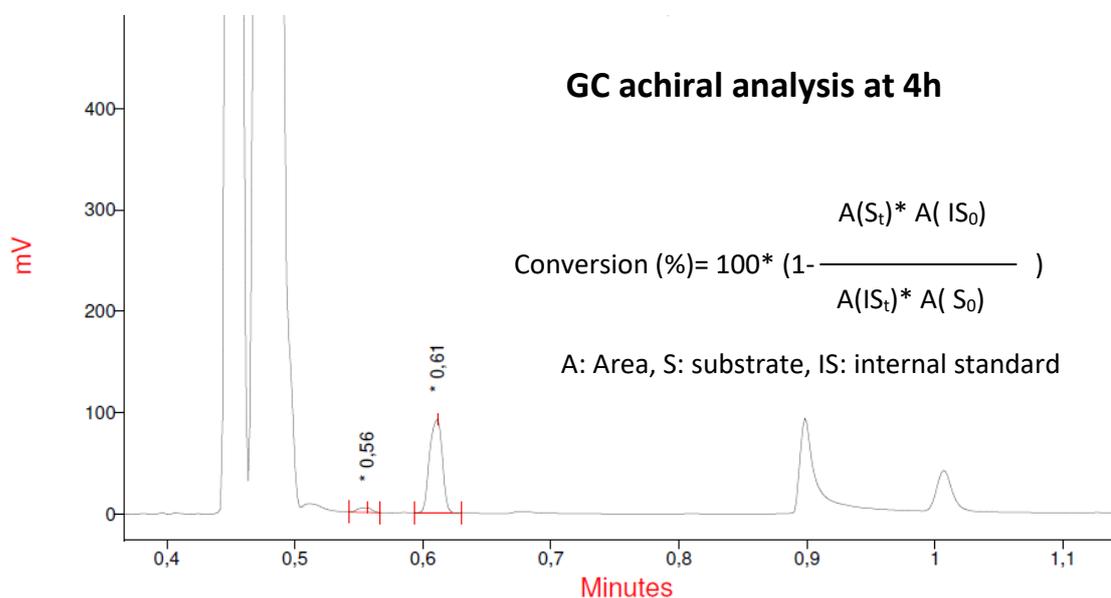


Fig. 116: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of poly**11c** in CDCl_3 .



Résultats d'intégration

#	Nom du pic	Tr.	Aire	% Aire	Hauteur	Largeur (50%)	Plateaux (EP)
1		0,55	287,69	55,40	355,72	0,01	9441,27
2		0,61	231,58	44,60	286,05	0,01	11721,35
SOMME			519,27	100,00	641,77		



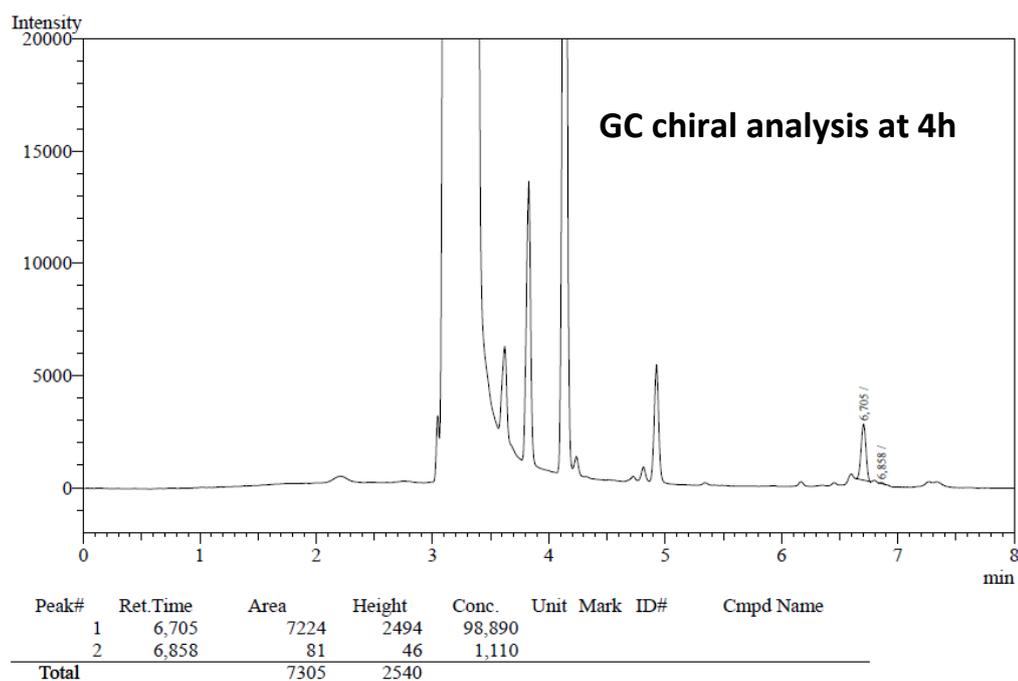
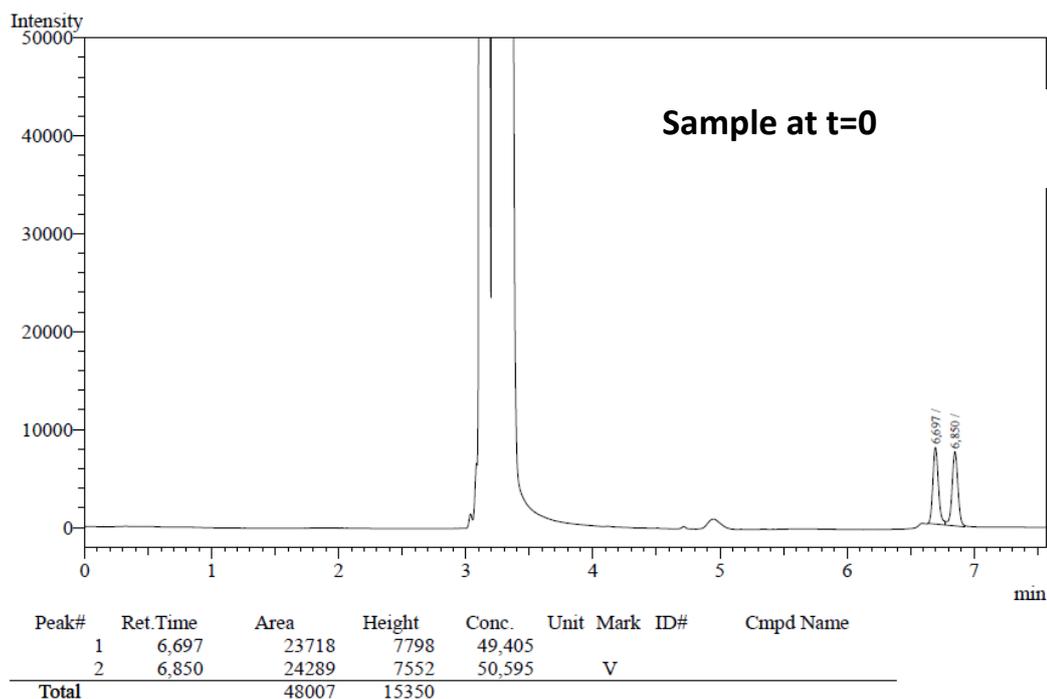
Résultats d'intégration

#	Nom du pic	Tr.	Aire	% Aire	Hauteur	Largeur (50%)	Plateaux (EP)
1		0,56	3,33	4,95	4,53	0,01	10899,94
2		0,61	63,93	95,05	92,61	0,01	15926,73
SOMME			67,26	100,00	97,14		

Fig. 117: Determination of conversion of epibromohydrin by GC achiral analysis

(VF1-MS column, 15 m x 0.25 mm x 0.25 μm (110°C, 10 min to 250°C, 2 min))

Chapitre IV : Annexes



Retention time(min)	Area (%)	ee (%)
6.70	98.89	98
6.85	1.11	

Fig. 118: Determination of enantioselectivity of the HKR of epibromohydrin by chiral GC (Chiraldex column B-PM 50 m x 0.25 mm x 0.12 μ m, isotherm, 110 $^{\circ}$ C).

Quantification des groupements chimiques sur le silicium cristallin

L'analyse quantitative de groupements chimiques greffés sur une surface de silicium est possible en considérant l'intensité des bandes d'absorption infrarouge.

A partir du spectre de référence (I_0) et du spectre du même échantillon modifié (I), on calcule la variation d'absorbance par réflexion qui est définie par :

$$\Delta A = 1/N \ln (I_0/I)$$

N : nombre de réflexions internes que subit le faisceau infrarouge.

Le nombre de réflexions est déterminé par le rapport entre la longueur de l'échantillon et son épaisseur :

$$N = L / (e \times \tan \varphi) \text{ avec}$$

L : longueur moyenne du prisme

e : épaisseur du prisme

φ : angle de réflexion interne.

Dans notre cas, $L = 2 \text{ cm}$, $e = 525 \text{ }\mu\text{m}$ et $\varphi = 46^\circ$.

L'absorbance permet une étude quantitative car elle est proportionnelle à la variation de la quantité de matière absorbant le rayonnement infrarouge entre l'état de référence et l'état étudié. Grâce à une méthode développée au laboratoire physique de la matière condensée (PMC) par Anne Faucheux et al.^[1] Il est possible d'extraire la densité de groupements chimiques présents en surface du silicium, à partir de l'absorbance d'une bande caractéristique de ce groupement et d'une calibration. Nous avons quantifié différentes surfaces greffées :

- 1) la monocouche d'acide carboxylique à partir de la bande ν_{CO} de l'acide à 1710 cm^{-1} et à partir d'une calibration de l'acide décanoïque (1%v) dans le dodécane.
- 2) la monocouche ester et la monocouche d'amorceur à partir de la bande ν_{CO} de l'ester et d'une calibration effectuée dans une solution d'undécanoate d'éthyle (1%v) dans le dodécane^[2]
- 3) la couche polystyrène à partir de la bande de vibration de déformation des liaisons $\delta_{\text{C}=\text{C}}$ aromatiques à 1494 cm^{-1} et d'une calibration du styrène (3,04M) dans le chloroforme deutéré que nous avons réalisée.

La géométrie de nos expériences de caractérisation des couches greffées est schématisée par la figure 119.

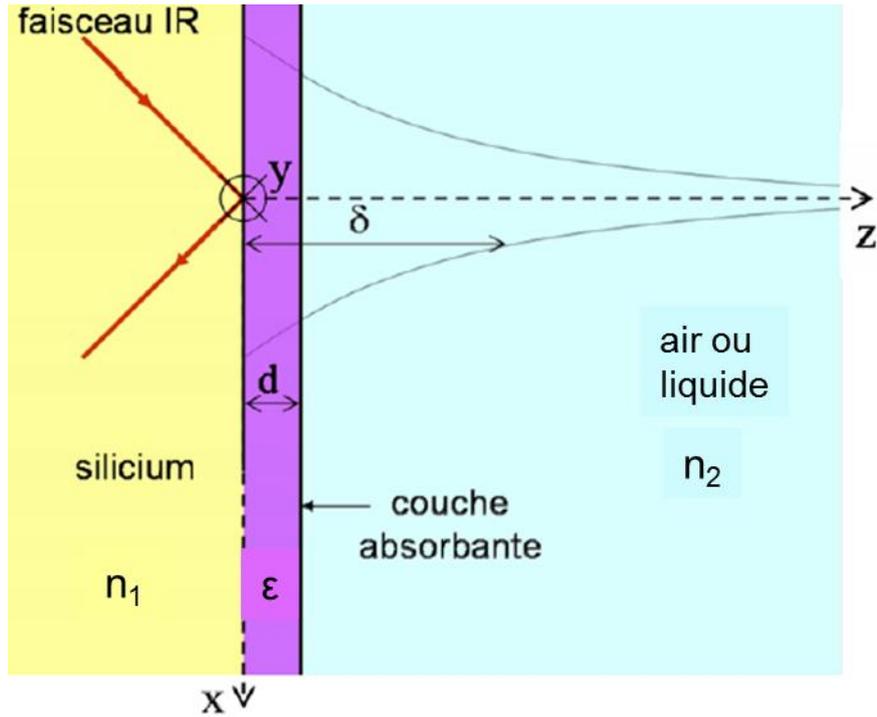


Fig. 119 : Schéma de l'expérience en géométrie ATR adapté de la thèse de Carine Douarche.^[2]

Cas d'une surface greffée

L'absorption infrarouge d'une couche greffée peut être analysée en décrivant la couche comme une tranche d'épaisseur δ et de fonction diélectrique effective $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ à l'interface entre le solide d'indice de réfraction n_1 (3,42 pour le silicium) et un milieu homogène d'indice de réfraction n_2 (1 pour l'air). L'absorbance peut alors être exprimée à la longueur d'onde λ en polarisation s et p (les formules sont toujours écrites pour une seule réflexion) : ^[3]

$$abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} I_y(\epsilon''_y d) \quad (A1)$$

$$abs_p = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} \left(I_x(\epsilon''_x d) + I_z \frac{n_2^4}{\epsilon'^2_z + \epsilon''^2_z} (\epsilon''_z d) \right) \quad (A2)$$

Avec φ l'angle du faisceau incident et I_x , I_y et I_z correspondant aux intensités du champ électromagnétique dans les trois directions de l'espace (sans dimension). I_x , I_y et I_z sont donnés par les expressions suivantes

$$I_x = \frac{4n_1^2 \cos^2 \varphi (n_1^2 \sin^2 \varphi - n_2^2)}{n_2^4 \cos^2 \varphi + n_1^4 \sin^2 \varphi - n_1^2 n_2^2} \quad (\text{A3})$$

$$I_y = \frac{4n_1^2 \cos^2 \varphi}{n_1^2 - n_2^2} \quad (\text{A4})$$

$$I_z = \frac{4n_1^4 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi}{n_2^4 \cos^2 \varphi + n_1^4 \sin^2 \varphi - n_1^2 n_2^2} \quad (\text{A5})$$

Dans la plupart de nos mesures d'une couche greffée sur le silicium, l'angle d'incidence φ est de 46° . On obtient alors les coefficients suivants : $I_x=1,91$, $I_y=2,11$ et $I_z=2,20$.

Les valeurs $abs_{p,s}$ sont mesurées par ajustement des bandes caractéristiques (νCO des surfaces greffées acide, ester et amorceur et $\delta\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$ des surfaces polystyrène) par des fonctions de Voigt.

Cas de la mesure du liquide (calibration)

Afin de calibrer l'intensité des bandes νCO de l'acide et de l'ester et de la bande $\delta\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$, des mesures ont été effectuées dans des solutions de molécules similaires à celles greffées de concentration connue dans la même géométrie de réflexion interne totale :

- dans une solution de dodécane d'acide undécanoïque (1%v)
- dans une solution de dodécane d'ester undécanoate (1%v)
- dans une solution de chloroforme deutéré de styrène (3,04M)

La mesure de calibration permet de déterminer l'absorption du liquide définie par la perte d'intensité réfléchi (pour une réflexion) par rapport à la réflexion totale sans absorption. Dans ce cas, la configuration est plus simple que dans la Figure X car il n'y a pas de couche interfaciale. En revanche ce liquide est absorbant et son indice de réfraction est complexe $\tilde{n}_2 = n_2 + i k_2$. En réflexion interne, à l'interface entre un milieu d'indice fort et un milieu d'indice faible, le champ est évanescant : le champ électrique associé à l'onde électromagnétique décroît exponentiellement dans le second milieu d'indice faible à partir de la surface $z = 0$, suivant un profil de type $\exp(-z/d)$. Dans le cas où k_2 est suffisamment faible ($k_2 \ll 0,1$), la profondeur de pénétration δ du champ électrique est peu affectée par l'adsorption. La valeur de δ est alors :

$$\delta_i = \frac{\lambda_i}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2(\varphi) - n_2^2}}$$

(A6)

où λ est la longueur d'onde d'absorption du mode vibrationnel considéré. Dans nos cas, les modes calibrés sont les modes d'élongations des carbonyles de l'acide carboxylique à 1712 cm^{-1} , de l'ester à 1740 cm^{-1} et des modes de vibrations du noyau aromatique du styrène à 1493 cm^{-1} . On obtient alors les longueurs montrées dans le tableau 10.

Dans ce cas, l'absorption du liquide en polarisation s et p est donnée par :

$$abs_s^0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} I_y^0 2n_2 k_2 \frac{\delta}{2} \quad (A7)$$

$$abs_p^0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} (I_x^0 + I_z^0) 2n_2 k_2 \frac{\delta}{2} \quad (A8)$$

I_y^0 , I_x^0 et I_z^0 sont les coefficients normalisés de l'intensité du champ électrique dans le cas de l'interface silicium/ liquide. Ils peuvent être déduits des équations (A3), (A4) et (A5). Les bandes d'absorption abs_s^0 sont ajustées à partir des fonctions de Voigt. Le tableau 10 résume les valeurs principales de n_2 , φ , δ , I_y^0 , C et abs_s^0 pour les trois calibrations.

	n_2	φ	δ (cm)	I_y^0	C (molécules/cm ³)	abs_s^0
acide décanoïque (1%v) dans le dodecane	1,422	48	4,41 10^{-5}	2,16	$1,831 \times 10^{21}$ CO/cm ³	0,07675
ester undécanoate (1%v) dans le dodecane	1,422	47	4,44 10^{-5}	2,25	$2,41 \times 10^{19}$ CO/cm ³	0,036
styrène (3.04M) dans CDCl ₃	1,444	46	5,35 10^{-5}	2,35	$1,83 \times 10^{21}$ C=C/cm ³	0,39

Tableau 10.

Relation entre la mesure du liquide et la surface greffée

N est défini comme le nombre de groupements chimiques par cm² de la bande étudiée. Pour caractériser l'orientation des dipôles dynamiques par rapport à la surface, deux populations peuvent être définies: N_{//} et N_⊥. N_{//} (respectivement N_⊥) est le nombre équivalent d'oscillateurs correspondant à la projection de tous les dipôles dynamiques dans le plan de la surface

(respectivement sur la normale à la surface). Si N est le nombre total de vibreurs par unités de surface, comme l'absorption infrarouge est proportionnelle au carré du dipôle dynamique, on a : $N = N_{//} + N_{\perp}$.

Pour un milieu isotrope, on a la relation $N_{\perp} = \frac{N_{//}}{2} = \frac{N}{3}$ (car pas d'orientation préférentielle des molécules)

À ce stade, nous devons supposer deux hypothèses :

– le coefficient d'absorption du mode considéré est proportionnel à la concentration volumique (C) des vibreurs dans la couche greffée comme dans le liquide. Le coefficient de proportionnalité est le même dans la couche greffée et dans la solution (même section efficace d'absorption).

– la réponse diélectrique réelle de la couche greffée est isotrope et identique à celle du liquide :

$$n_2 \approx \sqrt{\epsilon'_x} \approx \sqrt{\epsilon'_y} \approx \sqrt{\epsilon'_z}$$

Dans ces conditions, on peut alors écrire que :

$$\frac{N_{\perp} / \delta}{C/3} = \frac{\epsilon''_z}{k_2 \sqrt{\epsilon'_z}} \quad (A9)$$

$$\frac{N_{//} / 2\delta}{C/3} = \frac{\epsilon''_x}{2k_2 \sqrt{\epsilon'_x}} = \frac{\epsilon''_y}{2k_2 \sqrt{\epsilon'_y}} \quad (A10)$$

Dans le cas de la polarisation s, l'absorption de la couche s'écrit donc :

$$abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} I_y \frac{6n_2 k_2}{C} \frac{N_{//}}{2} \quad (A11)$$

Le rapport des équations (A11) et (A7) donne:

$$\frac{abs_s}{abs_s^0} = \frac{I_y}{I_y^0} \frac{3}{C} \frac{N_{//}}{2} \quad (A12)$$

D'où

$$N_{//} = \frac{I_y^0}{I_y} \times \frac{C}{3} \times \frac{abs_s}{abs_s^0} \times \delta \quad (A13)$$

L'information sur N_{\perp} est contenue dans le spectre en polarisation p. par un calcul similaire, il est possible d'obtenir N_{\perp} à partir de l'équation (A2). Nous permet d'obtenir l'expression suivante de l'absorption de la couche :

$$abs_p = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} \left(I_x \frac{N_{//}}{2} + I_z \frac{1}{\varepsilon'_z} N_{\perp} \right) \frac{6n_2 k_2}{C} \quad (A14)$$

Où on a tenu compte du fait que la partie imaginaire ε'' de la constante diélectrique de la couche est négligeable devant la partie réelle, ce qui permet d'écrire $\varepsilon'_z + \varepsilon''_z \approx \varepsilon'_z \approx n_2^4$. Afin

d'éliminer le terme en $\frac{N_{//}}{2}$, on peut former l'expression suivante :

$$I_y abs_p - I_x abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} \frac{6n_2 k_2}{C} \left(I_y N_{\perp} \times I_z \frac{1}{\varepsilon'_z} \right) \quad (A15)$$

On peut donc écrire :

$$\frac{I_y abs_p - I_x abs_s}{abs_0} = \frac{I_y \times I_z \times \frac{1}{\varepsilon'_z} \times N_{\perp}}{I_y \times \frac{C}{3} \times \frac{\delta}{2}} \quad (A16)$$

D'où

$$N_{\perp} = \frac{C}{6} \times \frac{I_y^0}{I_y} \times \frac{n_2^4}{I_z} \times \frac{[I_y \times A_p - I_x \times A_s]}{A_s^0} \times \delta \quad (A17)$$

Ainsi pour un angle $\varphi=46^\circ$, on en déduit le nombre total N de groupements chimiques en surface par cm^2 avec $N= N_{//} + N_{\perp}$ à partir des équations suivantes :

$N_{co\ acide}$ = Nombre de dipôles CO déduit de la bande νCO de l'acide carboxylique = $N_{//} + N_{\perp}$	$N_{//}=6,42 \times 10^{15} Abs_s$ $N_{\perp}=4,33 \times 10^{16} Abs_p - 3,93 \times 10^{16} Abs_s$
$N_{co\ ester}$ = Nombre de dipôles CO déduit de la bande νCO de l'ester = $N_{//} + N_{\perp}$	$N_{//}=1,02 \times 10^{16} Abs_s$ $N_{\perp}=1,89 \times 10^{16} Abs_p - 1,71 \times 10^{16} Abs_s$
$N_{c=c}$ = Nombre de dipôles aromatiques C=C déduit de la bande $\delta C=C_{aro} = N_{//} + N_{\perp}$	$N_{//}=9,32 \times 10^{16} Abs_s$ $N_{\perp}=2,74 \times 10^{17} Abs_p - 2,49 \times 10^{17} Abs_s$

Références

- [1] A. Faucheux, A. C. Gouget-Laemmel, C. Henry de Villeneuve, R. Boukherroub, F. Ozanam, P. Allongue, J.-N. Chazalviel, *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **2006**, 22, 153–162.
- [2] Thèse Carine Douarche, Etude de l'adsorption de l'ADN simple brin et double brin aux interfaces, 12 mars 2007, Université de Lille 1-USTL)
- [3] Chabal, Y. J. *Surf. Sci. Rep.* **1988**, 8, 211-357.

Titre : SILIPOLYSALEN : Etude du greffage par polymérisation contrôlée de complexes de salen sur silicium pour une application en catalyse asymétrique hétérogène

Mots clés : Complexes métalliques chiraux, salen, polymérisation contrôlée, sélectivités, greffage, silicium.

Résumé : Les complexes métalliques chiraux de type salen sont connus pour la diversité de leur utilisation en catalyse conduisant à la préparation de nombreux synthons énantio-enrichis. Conformément au concept de chimie verte, l'un des principaux objectifs est d'établir une procédure efficace pour la récupération et la réutilisation de ces catalyseurs. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de fonctionnaliser la surface du silicium par greffage covalent de ces catalyseurs par polymérisation contrôlée notamment la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) pour leur récupération et leur réutilisation. Ainsi, des copolymères de styrène contenant 5 à 50 mol% d'un comonomère salen dissymétrique ont été synthétisés par ATRP en solution. Le caractère contrôlé des polymérisations n'est obtenu que lorsque l'incorporation du comonomère salen est inférieure ou égale à 10 mol %.

Après complexation au cobalt, les polymères correspondants se sont révélés capables de réaliser une activation coopérative efficace, conduisant au produit ciblé avec des rendements et des sélectivités élevés en tant que catalyseurs dans la réaction de dédoublement cinétique hydrolytique de l'épibromohydrine. Nous avons également réalisé la polymérisation du styrène sur la surface de silicium par ATRP après greffage de l'amorceur. Plusieurs méthodes de greffage de l'amorceur ont été utilisées soit d'une manière directe à partir de la surface hydrogénée, soit indirecte à partir d'une surface acide ou ester. Le styrène a été ensuite efficacement polymérisé en masse avec succès de façon contrôlée sur le silicium, avec des épaisseurs de couche comprise entre 9 et 29 nm déterminées par ellipsométrie et microscopie à force atomique.

Title : SILIPOLYSALEN: Grafting by controlled polymerization of salen complexes on silicon for heterogeneous asymmetric catalysis applications.

Keywords : Chiral metal complexes, salen, controlled polymerization, selectivities, grafting, silicon.

Abstract : Chiral metal complexes of salen type are known for their efficient catalytic activity leading to the preparation of enantioselective enriched synthons. In accordance with the concept of green chemistry, one of the main challenge is to establish a procedure for the recovery and reuse of these catalysts. In this context, the objective of this work is to functionalize the silicon surface by grafting these catalysts by controlled polymerization especially by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) to facilitate their recovery and reuse.

Thus, styrene copolymers containing 5 to 50 mol % of an dissymmetric salen comonomer were synthesized by ATRP in solution. The controlled nature of the polymerizations is obtained only when the incorporation of the salen comonomer is less than or equal to 10%.

After complexation with cobalt, these complexes are shown to be capable of effective cooperative activation, leading to the targeted product with high yields and selectivities as catalysts in Hydrolytic Kinetic Resolution (HKR) of epibromohydrin. Constantino Constantini fratre imperatoris, matreque Galla. We also reported the polymerization of styrene on the silicon surface by ATRP after grafting of the initiator. Several methods of initiator grafting have been used either directly from the hydrogenated surface or indirectly from an acid or ester surface. Styrene has been successfully mass polymerized in a controlled manner on silicon with thicknesses of 9-29 nm of the layer obtained by ellipsometry and Atomic Force Microscopy