HAL open science

Compréhension des mécanismes d'adhésion sur substrats de basse énergie à l'aide de dérivés du bore

Marine Delgado

To cite this version:

Marine Delgado. Compréhension des mécanismes d'adhésion sur substrats de basse énergie à l'aide de dérivés du bore. Chimie organique. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0167 . tel-03413213v2

HAL Id: tel-03413213

https://theses.hal.science/tel-03413213v2

Submitted on 4 Nov 2021

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES DE BORDEAUX

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

Par Marine DELGADO

COMPRÉHENSION DES MÉCANISMES D'ADHÉSION SUR SUBSTRATS DE BASSE ÉNERGIE À L'AIDE DE DÉRIVÉS DU BORE

Sous la direction du Dr. Mathieu PUCHEAULT

Soutenue le 29 Juin 2021

Membres du jury :

Dr. NORSIKIAN Stéphanie	Chargée de Recherche CNRS, ICSN	Rapporteur
Dr. OLLIVIER Cyril	Directeur de Recherche CNRS, Sorbonne Université	Rapporteur
Pr. TATON Daniel	Professeur, Université de Bordeaux	Président
Dr. COLIN Boris	Chef de Projet, BOSTIK	Examinateur
Dr. MICHAUD Guillaume	Responsable de groupe, COATEX	Examinateur
Dr. PUCHEAULT Mathieu	Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux	Directeur de thèse

Compréhension des mécanismes d'adhésion sur substrats de basse énergie à l'aide de dérivés du bore.

Résumé :

Cette thèse décrit la synthèse, la réactivité et l'application dans une formulation adhésive des complexes amines boranes. Les complexes amines boranes ont été étudiés en tant qu'amorceur radicalaire de diverses réactions comme la carbohalogénation d'alcène, l'hydrophosphination radicalaire et la polymérisation d'oléfine. Le mécanisme d'initiation de la réaction d'Addition Radicalaire par Transferts d'Atomes (ATRA) au moyen de complexe amine borane a pu être déterminé. Une grande variété de complexes amines boranes a également pu être utilisée en tant qu'amorceur d'hydrophosphination radicalaire et de polymérisation de divers monomères activés ou non. Les polymères synthétisés ont fait l'objet d'une caractérisation par DSC et GPC. La compréhension du mécanisme d'initiation radicalaire a ainsi permis de développer un adhésif pour polypropylène à l'aide de complexes amines boranes stables à l'air, à l'eau et à la lumière.

Mots clefs : Bore, Complexes amines boranes, Addition radicalaire par transfert d'atome, Radical, Initiateur, Polymérisation, Adhésion, Polypropylène, Arrachement d'hydrogène.

Understanding the adhesion mechanism on low energy substrates with boron derivatives.

Abstract:

This thesis describes the synthesis, reactivity and application in an adhesive formulation of borane amine complexes. Borane amine complexes have been studied as radical initiators of various reactions such as alkene carbohalogenation, radical hydrophosphination and olefin polymerization. The mechanism of initiation of the Atom Transfer Radical Addition (ATRA) reaction by means of borane amine complex has been unravelled. A large variety of borane amine complexes could also be used as initiators of radical hydrophosphination and polymerization of several monomers. The synthesized polymers were characterized by DSC and GPC. Understanding the radical initiation mechanism allowed the development of an adhesive for polypropylene using borane amine complexes, which unlike other radical initiators are stable towards air, water and light.

Keywords: Boron, Amine borane complexes, Atom transfer radical addition, Radical, Initiator, Polymerization, Adhesion, Polypropylene, Hydrogen abstraction.

Unités de recherche

- Institut des Sciences Moléculaires, unité Mixte de recherche CNRS UMR n°5255, Université de Bordeaux. Adresse : Bâtiment A12, 351 cours de la libération,33405 Talence-France
- BOSTIK SA, Centre de recherche de Venette. Adresse : ZAC du bois de Plaisance, 101 rue du Champ Cailloux, 60280 Venette-France

Introduction **12**

Rappels bibliographiques **14**

I. L'amorçage radicalaire **14**

I.1. Généralité et réactivité des radicaux 14
I.2. Amorçage thermique 15
I.3. Amorçage photo-chimique 17
I.4. Amorçage redox 18
I.4.a. Amorceur redox métallique 18
I.4.b. Amorçage par électrosynthèse 19
I.5. Amorçage photoredox 20
I.5.a. Amorceur photo-redox métallique 21
I.5.b. Amorceur photo-redox organique 22
I.6. Amorçage par l'oxygène 22

II. Le Bore en chimie radicalaire **25**

II.1. Formation de radicaux centrés sur le carbone à partir d'alkylboranes 25
II.2. Formation de radicaux centrés sur le bore 29
II.2.a. Généralités et réactivité 29
II.2.b. Les radicaux boryles en tant qu'agents de transfert 30
II.2.c. Les radicaux boryles en tant que substrats 32
II.3. Addition de radicaux sur des substrats borés 34

III. Les complexes amines boranes **36**

III.1. Synthèse des complexes ligand-boranes 36
III.1.a. Formation de complexes borane à partir du diborane 36
III.1.b. Formation de complexes borane à partir de complexes commerciaux 36
III.1.c. Formation de complexe borane à partir de borohydrures métalliques 37
III.2. Influence de la base de Lewis 37
III.3. Application des complexes amines boranes en chimie organique 38
III.3.a. Stockage de l'hydrogène 38
III.3.b. Déshydrogénation des complexes boranes 39
III.3.c. Agent de borylation 40
III.3.d. Hydroboration 41

Chapitre II : Synthèses de complexes ligands boranes et étude préliminaire d'adhésion sur polypropylène. **45**

I. Introduction **45**

II. Etat de l'art : Adhésion **45**

II.1. Rappels bibliographiques : Surfaces et interfaces 46
II.1.a. Tension de surface 47
II.1.b. Liaisons interfaciales 48
II.1.c. Rhéologie 48
II.1.d. Traitements de surface 49
II.1.e. Assemblages et contraintes 50
II.1.f. Types de rupture d'adhérence 51
II.1.g. Polyoléfines 52
II.2. Arrachement d'hydrogène initié par un dérivé du bore 53

II.2.a. Arrachement de liaison C-H via un radical boryle 53
II.2.b. Arrachement de liaison C-H via un trialkylborane 53
II.3. Solution existante d'adhésion sur PP 54
II.4. Etude préalable utilisant un complexe borane 56

III. Résultats : Formation de complexes boranes 57

III.1. Synthèses de complexes boranes 57
III.2. Synthèses de complexe amine borane polymérique 61
III.2.a. A partir d'amines polymériques 61
III.2.b. Polyaminoboranes 62
III.3. Synthèses de complexes triéthylborane 63
III.3.a. Complexe diaminopropane triéthylborane 63
III.3.b. Formation de complexe triéthylborane alkoxyamine 64

IV. Application à l'adhésion sur polypropylène 65

IV.1. Optimisation de la formulation 65
IV.1.a. Tests de réactivités 67
IV.1.b. Compréhension du dégagement gazeux 69
IV.1.c. Simplification de la formulation 70
IV.2. Décomplexation par un isocyanate 72
IV.2.a. Etude sur le diisocyanate d'isophorone 72
IV.2.b. Etude sur des isocyanates plus réactif 73

V. Conclusion 76

Chapitre III : Etude de la réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome initiée par un complexe amine borane 78

I. Introduction 78

II. Réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome 79

II.1. Transfert d'atome d'iode 80
II.2. Transfert d'atome de brome et de chlore 83
II.3. Transfert de xanthate 84

III. Etude mécanistique 85

III.1. Identification des sous-produits 87
III.1.a. Synthèse des sous-produits **15**, **16** et **17** 89
III.1.b. Identification du signal dédoublé **14** 90
III.2. Initiation *via* un radical boryle 93
III.3. Initiation *via* un trialkylborane 97
III.3.a. Initiation *via* le triéthylborane 97
III.3.b. Initiation *via* un trialkylborane formé à partir d'un complexe borane 97
III.3.c. Influence des sous-produits formés lors de l'ATRA sur l'hydroboration d'alcène 102
III.3.d. Mécanisme de l'ATRA initié par un complexe borane 104

IV. Cas particulier des halogénures de *tert*-butyle 104

V. Extension à l'hydrophosphination 107

V.1.a. Influence des dérivés du phosphore 108
V.1.b. Influence de la température et de l'amine borane et du solvant 110
V.1.c. Influence de l'alcène 111

VI. Conclusion **113**

Chapitre IV : Amorçage de polymérisations radicalaires par un complexe amine borane **114**

I. Introduction **114**

II. Polymérisation radicalaire **114**

II.1. La polymérisation radicalaire conventionnelle 114
II.2. La polymérisation médiée par un nitroxyde NMP 116
II.3. La polymérisation radicalaire par transfert d'atome ATRP 117
II.3.a. Agent de transfert 118
II.3.b. Complexe organométallique 119
II.3.c. Monomère 120
II.4. La polymérisation par transfert de chaine réversible par addition-fragmentation RAFT 121
II.4.a. Agent RAFT 122
II.4.b. Monomère 124

III. Polymérisation du MMA/ Styrène à l'aide de complexe borane **126**

III.1. Influence du complexe amine borane sur la polymérisation du styrène et du MMA 126
III.1.a. Polymérisation du styrène 126
III.1.b. Polymérisation du MMA 128
III.2. Influence de la charge de complexe borane et de la température sur la polymérisation du MMA 130
III.3. Extension à d'autres monomères 132

IV. Polymérisation du MMA par un trialkylborane **133**

IV.1. Réactivité des trialkylboranes en polymérisation 133
IV.1.a. Polymérisation initiée par du triéthylborane 134
IV.1.b. Polymérisation amorcée par un trialkylborane 134

V. Caractérisation des polymères **136**

VI. Conclusion **140**

Chapitre V : Application à l'adhésion sur polypropylène à l'aide d'un trialkylborane **141**

I. Introduction **141**

II. Adhésion avec un mélange de complexe borane et d'alcène **141**

II.1. Choix de la formulation 142
II.2. Influence du ratio 143
II.3. Nature du complexe 144
II.4. Influence d'un radical boryle 146
II.5. Influence de l'alcène 147
II.6. Influence du monomère méthacrylique 148
II.7. Formulation : stabilité et reproductibilité 149
II.7.a. Viscosité de la formulation 149
II.7.b. Dilution de la partie B 149
II.8. Extension à d'autres matériaux 150

II.8.a. Test d'adhérence sur PTFE, PVDF et PE 150
II.8.b. Tension de surface des matériaux 151

III. Conclusion 153

Conclusion Générale 155

Perspectives 157

Experimental part 159

I. General procedure 159

II. Chapter II. & V. Raw material, general procedure and corresponding data 160

II.1. General procedure and corresponding data 160
II.2. Raw material: grade and structure 185

III. Chapter III. General procedure and corresponding data 186

IV. Chapter IV. General procedure and corresponding data 193

Annexes 195

I. GC/MS chromatogram: Chapitre III. Bromodecane identification in ATRA 195

II. GC/MS chromatogram: Chapitre IV. Copolymère 198

III. NMR spectra hydroboration of styrene with DIPEAB 199

IV. GPC Chromatogram 201

V. DSC Spectra 223

VI. Lapshear values 248

Remerciements

Je remercie Madame Norsikian Stéphanie, chargée de recherches CNRS à l'Université de Paris XI et Monsieur Ollivier Cyril, Directeur de Recherche CNRS, Sorbonne Université d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse ainsi que Monsieur Taton Daniel, professeur à l'Université de Bordeaux pour avoir jugé mon travail de thèse.

Tout d'abord, je manifeste ma gratitude à Monsieur Pucheault Mathieu pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, pour les corrections apportées à cette thèse et pour son enseignement.

Je remercie également Monsieur Michaud Guillaume et Monsieur Colin Boris pour m'avoir accueilli chez BOSTIK. Leurs suivis durant ses trois années et leur bienveillance ont été cruciaux. Je n'oublierais pas le "alors ça colle ?" de Guillaume et la positive attitude de Boris. Merci pour tout.

Je souhaite remercier Monsieur Charrière Bruno, Monsieur Fouquay Stéphane et Monsieur Simon Frédéric d'avoir portés de l'intérêt à cette thèse durant nos réunions trimestrielles.

Merci à Madame Sandra Pinet pour ses corrections sur la partie expérimentale. Je remercie également Monsieur Laurent Chabaud pour avoir pris le temps de répondre à mes questions en chimie radicalaire.

Concernant l'équipe BOSTIK et en particulier Bruno, Colombine, Régis, Jérémie, et le meilleur pour la fin Jean Claude, j'espère pouvoir refaire une fondue avec vous bientôt. Merci pour votre aide et votre disponibilité.

Passons au groupe BISE, Je n'oublierais pas les petites punchlines au quotidien de Yann. Au plus beau, Eric, merci pour ta bonne humeur, prend soin de tes schtroumpfs. Bon courage à Alice pour cette fin de thèse. Victor, mon vivi, spécialiste du blé et autres pizzas supplément kebab, mayo… ta joie de vivre va me manquer. Dr. Mathieu Denis, bon je n'aurais pas survécu sans ses pauses M&Ms et autres kinders, merci d'avoir était là.

A propos du groupe orga mp, je voudrais remercier Magali, maman mag toujours présente quand ça ne va pas. Je tiens à remercier Virginie, super post doc, virgin, sans qui cette thèse n'existerait pas. Je regrette de n'avoir pas pu passer plus temps au laboratoire à tes coté. J'espère que tu

trouveras un travail à la hauteur de tes compétences, j'espère te revoir avec le petit juju. Un salut à une camarade récente, Mélanie, bon courage pour ta thèse, tu as la meilleure formatrice avec toi donc profite au maximum de son expérience. Quelques lignes pour la dream team, Harsha et les futurs Dr Marion, Romain et Remy, l'équipe parfaite avec chacun nos caractères mais tous complémentaires. Une entraide incroyable s'est créé et une vraie amitié a suivie. Je remercie également la fondatrice du groupe dream team, Mélodie, ma méloche, je n'ai jamais autant ri et pleuré que durant ses deux premières années de thèse avec toi, merci d'avoir était (plus que) présente.

Et bien sûr, mes amies hors du laboratoire, Justine, Laura, Emilie, Victoire d'avoir été à mes coté tout le long de cette thèse.

Un remerciement tout particulier à Paul Timothée, tu es arrivé à point nommé. Merci d'être toi.

Enfin, je remercie ma famille, pour leur soutient durant ces nombreuses années, nounou est de retour.

Listes des abréviations

ATRA : Atom transfer radical addition

ATRP : Atom transfer radical polymerization

AMOC : Adhésifs à mise en œuvre chimique

AMOP : Adhésifs à mise en œuvre physique

AIBN : *N,N'*-azo-bis(asobutyronitrile)

AB : Amine borane

MIDA : N-méthylimidodiacétique acide

9-BBN : 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane

COSY : Correlation Spectroscopy

DIPOB : Di-*iso*-propylaminoborane

DIPAB : Di-*iso*-propylamine borane

DICAB : Dicyclohéxyle amine borane

DTBN : Hyponitrite de di-*tert*-butyle

DFT : Density functional theory

DLP : Dilauroyl peroxide

DTBP : Di-*tert*-butyl peroxide

BMS : Diméthylsulfure borane

DDQ : 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone

DHF : 2,3-Dihydrofurane

DHP : 3,4-Dihydropyrane

GC/MS : Gaz chromatography/ Mass spectrometry

HSQC : Heteronuclear single quantum correlation

HMBC : Heteronuclear multiple bond correlation

HAT : Hydrogen atom transfer

IPD : Indice de polydispersité

ITX : Isopropylthioxanthone

IPEMA : Isopropenyl methacrylate

mCPBA : *meta*-Chloroperoxybenzoic acid

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

M_w : Masse molaire moyenne en poids

THF·MA : Méthacrylate de tétrahydrofurfurylique

C·HMA : Méthacrylate de cyclohéxyle

HEMA : Méthacrylate d'hydroxyéthyle

MMA : Méthacrylate de méthyle

MTBE : Methyl *tert*-butyl ether

MEHQ : Methyl ether hydroquinone

NMP : Nitroxide-mediated radical polymerization

NOESY : Nuclear overhauser effect Spectroscopy

OWRK : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble

PIR : Photo-initiateur redox

PIR* : Photo-initiateur redox excité

PET : Photoinduced electron transfer

PSA : Pressure sensitive adhesive

POB : Peroxyde de benzoyle

PE : Polyéthylène

PP : Polypropylène

PVC : Polychlorures de vinyle

PVDF : Polyfluorures de vinylidène

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

PU : Polyuréthane

PEG : Polyéthylène glycol

RPE : Résonance paramagnétique electronique

RDRP : Reversible-deactivation radical polymerization

RAFT : Reversible addition-fragmentation chain transfer

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SET : Single electron transfer

TEMPO : 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxide

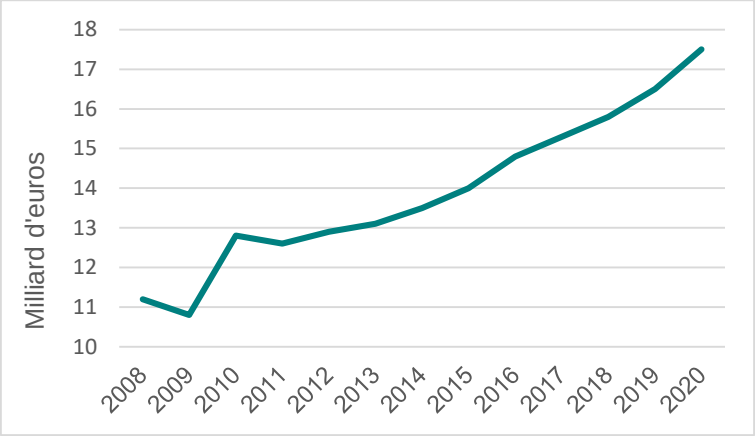
TMPB : 2,2-6,6-Tétraméthylpipéridine borane

TEAB : Triéthylamine borane

TEB·DAP : Triethylborane diaminopropane

Introduction

BOSTIK est l'un des leaders mondiaux des colles et adhésifs. Le marché européen des adhésifs et des mastics actuels est en pleine expansion (Graphique 1).[1] Les matériaux de basses énergies ont un faible coût de fabrication et sont qualifiés de surfaces non réactives. Ils sont donc souvent employés en aéronautique, pour la conception d'automobiles ou autres réservoirs.



Graphique 1. Marché européen des adhésifs et des mastics de 2014 à 2020 (Mrd €)

L'assemblage de ses matériaux peut s'effectuer par soudage ou par fixations mécaniques néanmoins les adhésifs sont de plus en plus utilisés et sont par différents aspects, plus performants. L'utilisation d'adhésif permet entre autre de limiter les contraintes concentrées en un point, en répartissant la charge sur une surface plus importante du matériau, d'améliorer les performances d'adhésion par absorption d'énergie lors d'impact, permet de réduire les coûts, la vitesse de rendement et simplifie le processus d'assemblage. Le collage des surfaces comme les polyoléfines non traitées reste un enjeu majeur et très peu développé jusqu'ici car ces matériaux sont peu réactifs. Deux phénomènes, physique et chimique entrent en jeux lors de l'adhésion entre deux matériaux : la force d'interaction moléculaire déterminant l'énergie de surface entre deux supports et une réaction chimique créant une liaison covalente entre la surface et l'adhésif.[2] Dans le cas des matériaux de basses énergies certains traitements sont utilisés afin d'augmenter l'énergie de surface et favoriser l'adhésion mais ceux-ci requièrent une étape préliminaire contraignante dans le processus.[3]

---

[1] *The European Adhesive and Sealant Industry*, Facts & Figures, **2020**

[2] a) J. N. Israelachvili, *in Intermolecular and Surface Forces*, **1992,** 415-467 ; b) A. Gerschel, *in Liaisons Intermoléculaires*, **1995**, 274 ; c) M. Barquins, *Adhésion et Collage*, **1999**, 31-46 ; d) E. Darque-Ceretti, E. Felder, *in Adhésion et Adhérence*, **2003**, 388.

[3] a) R. J. Clemens, G. N. Batts, J. E. Lawniczak, K. P. Middleton, C. Sass, *Prog Org Coat*. **1994**, *24*, 43–54 ; b) C. A. L. Westerdahl, J. R. Hall, E. C. Schramm, D. W. Levi, *J Colloid Interf Sci*. **1974**, *47*, 610–620

Dans ce contexte, certains dérivés du bore, en particulier le triéthylborane, initient des réactions radicalaires en présence d'oxygène,[4] conduisant à la fonctionnalisation d'un support non activé, et sa possible adhérence *via* une structure polymérique. Néanmoins cette technologie est d'ores et déjà brevetée.[5]

En 2017, lors d'une collaboration entre l'Université de Bordeaux et l'entreprise BOSTIK, il a été démontré que d'autres dérivés du bore initiaient des réactions *via* un mécanisme radicalaire et conduisaient à des résultats d'adhérence étonnants sur des polyoléfines. Le faciès obtenu à la rupture était cohésif ce qui témoigne d'une modification intrinsèque du support et donc de la formation de liaisons covalentes entre le support et l'adhésif. Cependant, le mécanisme d'initiation reste inconnu.

Dans ce contexte, le projet de thèse en collaboration entre l'Université de Bordeaux et l'entreprise BOSTIK porte sur la « Compréhension des mécanismes d'adhésion sur substrat de basse énergie à l'aide de dérivés du bore ». Parvenir à une solution de collage efficace des surfaces non réactives en utilisant des composés du bore est la finalité de ce projet pour une utilisation dans l'automobile. Cette solution devra respecter le cahier des charges et la directive européenne REACH.

Pour cela, différents axes de recherche interconnectés ont été mis en œuvre et rassemblés dans les cinq chapitres de cette thèse. Le premier chapitre permettra d'exposer les différents types d'initiateurs radicalaires existants et fera état de la littérature existante sur l'implication des dérivés du bore en chimie radicalaire. La génération et la réactivité des dérivés du bore, et plus précisément des complexes boranes pour l'adhésion sur polypropylène seront abordés dans le second chapitre.

Le troisième chapitre explicitera l'étude mécanistique de l'initiation radicalaire à l'aide des boranes menée sur une réaction modèle de transfert d'atome. Une extension à l'application de ces mêmes boranes pour l'hydrophosphination radicalaire y sera également abordée. Le quatrième chapitre se consacrera à la polymérisation radicalaire initiée par des dérivés du bore. Et enfin, au sein du dernier chapitre sera présentée la nouvelle stratégie d'adhésion sur polypropylène au moyen de dérivés du bore issus des complexes amine boranes.

; c) P. Blais, D. J. Carlsson, G. W. Csullog, D. M. Wiles, *J Colloi Interf Sci*. **1974**, *47*, 636–649 ; d) H. Schonhorn, R. H. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci*. **1967**, *11*, 1461–1474.

[4] a) A. C. Moran, N. V. Lebedeva, S. Richert, M. D. E. Forbes, *Appl Magn Reson*. **2011**, *41*, 295–303 ; b) G. O'Mahony, *Synlett.* **2004**, 572–573.

[5] Henkel, *Two Part Hybrid Adhesive*, **2009**, US20090247720A1.

Rappels bibliographiques

I. L'amorçage radicalaire

I.1. Généralité et réactivité des radicaux

Pour rappel, les radicaux possèdent un ou deux électrons célibataires non appariés. La réactivité des radicaux est contrôlée par divers facteurs dont l'encombrement stérique et la polarité. L'enthalpie et l'entropie de la réaction sont également des paramètres à prendre en compte. Ceux-ci définissent la philicité du radical (Figure 1).

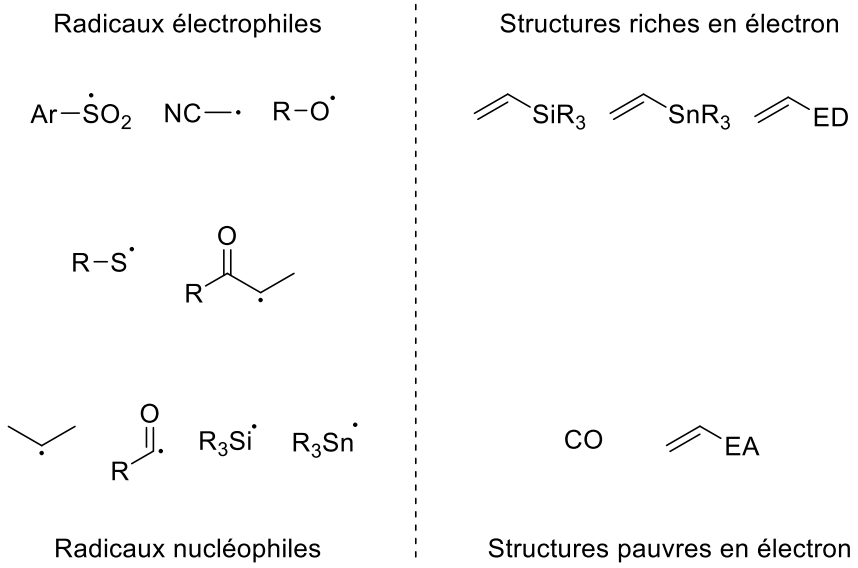


Figure 1. Electrophilie des radicaux vs richesse électronique des espèces

Le premier radical a été observé en 1900 par M. Gomberg. Un atome de chlore est arraché sur le chlorure de trityle promu par du zinc sous une atmosphère de dioxyde de carbone.[6] Puis M. S. Kharasch en 1933 utilise le peroxyde de benzoyle pour effectuer la première addition radicalaire de HBr sur du bromure d'allyle.[7]

La chimie radicalaire a connu un large essor depuis le début du 20e siècle, car elle a l'avantage de pouvoir être utilisée dans des conditions douces.[8] De nombreux types d'amorceurs radicalaires ont été développés afin de pouvoir répondre à une demande croissante et de satisfaire à de nouveaux critères d'efficacité, de sélectivité et de toxicité. Parmi les différentes méthodes d'amorçage la plus facile à mettre en œuvre est l'initiation thermique.

[6] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771
[7] M. S. Kharasch, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2468–2496.
[8] a) A. Studer, D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 58–102 ; b) S. Z. Zard, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1257–1269.

I.2. Amorçage thermique

Les amorceurs thermiques se décomposent en radicaux grâce à un apport d'énergie sous forme de chaleur. Les peroxydes, les hydroperoxydes et les hyponitrites sont les plus connus. De par une liaison covalente dont l'énergie de dissociation est faible (de l'ordre de 20 à 35 kcal.mol^{-1}), il est possible de travailler à des températures modérées.[9]

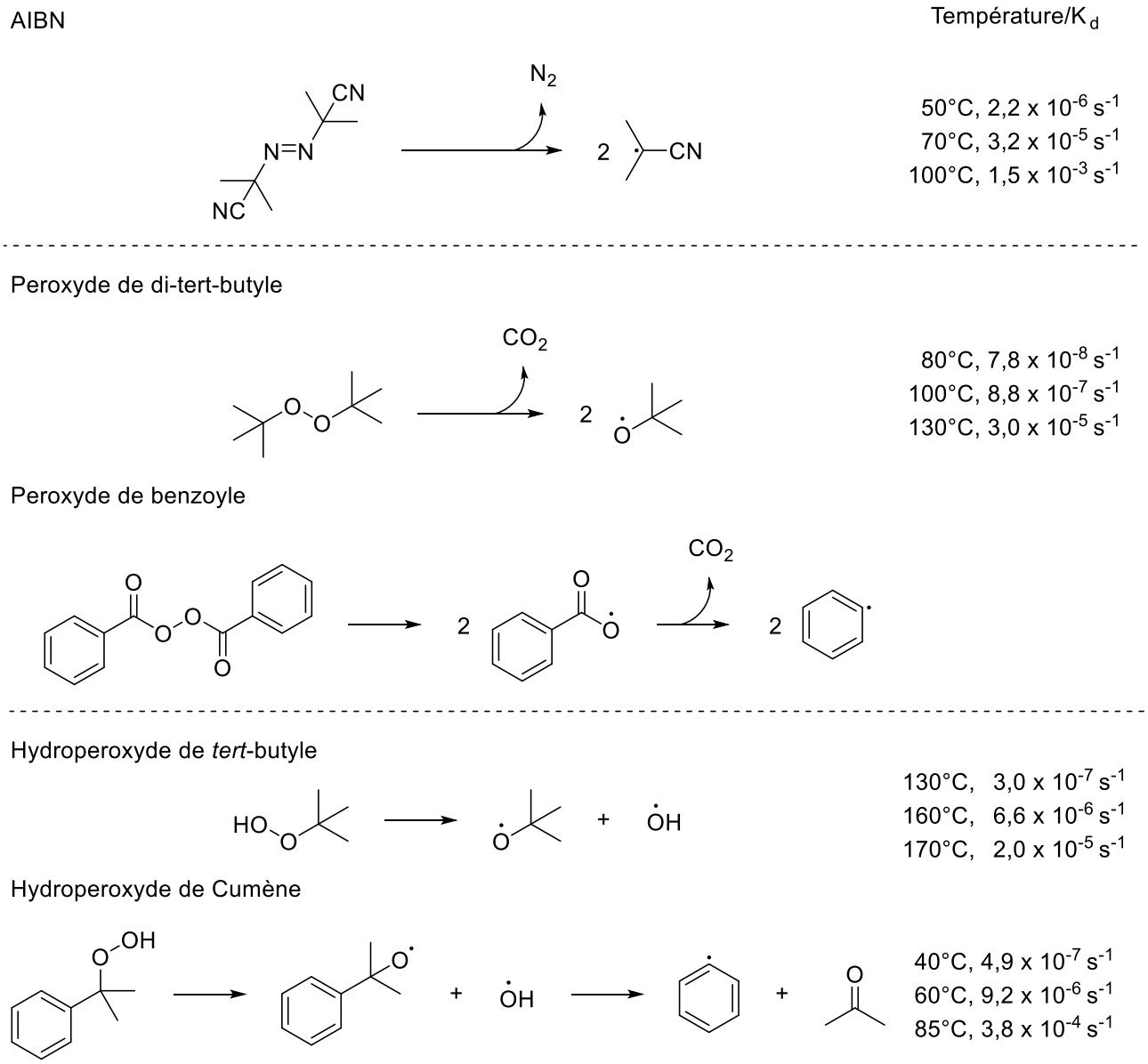


Schéma 1. Décomposition d'initiateurs thermique

La décomposition de l'AIBN peut s'effectuer à 50°C et entraine la formation de radicaux nucléophiles. Concernant les peroxydes, les types de radicaux formés (nucléophile ou électrophile) sont propres à chaque initiateur.[10] Le peroxyde de di-*tert*-butyle et

[9] S. Telitel, Université de Haute Alsace, **2016**, 144.
[10] a) P. D. Bartiett, E. P. Benzing, R. E. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 1762-1768; b) E. H. Immergut, E. A. Grulke, *in Polymer Handbook*, **1999**, 390 ; c) X.-R. Li, X.-L. Wang, H. Koseki, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *159*, 13–18.

l'hydroperoxyde de *tert*-butyle forment des radicaux alkoxy. En revanche, le peroxyde de benzoyle se fragmente une première fois pour former deux radicaux benzoyloxy puis une deuxième fois pour former deux radicaux aryles par dégagement de dioxyde de carbone. L'hydroperoxyde de cumène génère quant à lui un radical alkoxy dans un premier temps puis se fragmente en une molécule d'acétone et un radical aryle.

Ces amorceurs permettent la réduction de dérivés O-thioacyles, largement utilisés aussi bien en synthèse organique qu'en polymérisation (RAFT). [11] Initialement observée par D. H. R. Barton et S. W. J. McCombie en 1975, la désoxygénation d'alcool s'opère en deux étapes dont une réduction du dérivé O-thioacyle en présence d'AIBN et d'hydrure de tributyle étain (Bu_3SnH) comme réducteur (Schéma 2).[12]

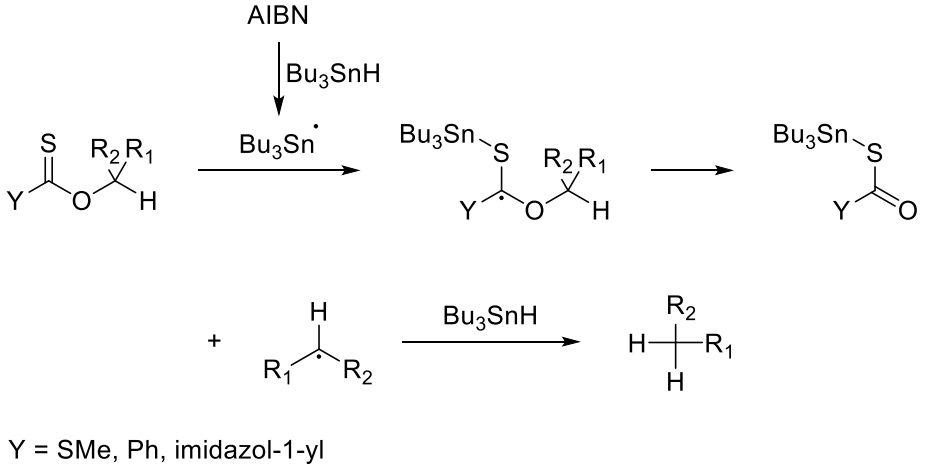


Schéma 2. Réduction de O-Thioacyle par la réaction de Barton-McCombie

L'hyponitrite de di-*tert*-butyle, analogue structurel de l'AIBN, apparu en 1966, est une source de radicaux alkoxys à basse température.[13] Il permet d'effectuer des réactions de cyclisations,[14] de réarrangements allyliques,[15] des réductions d'halogénures d'alkyle ou de sulfonyle à l'aide d'hydrure d'étain[16] ou bien des réactions de polymérisation.[17]

---

[11] a) J. Liang, X. Zhu, J. Zhu, Z. Cheng, in *Reversible Addition Fragmentation Transfer Polymerization (RAFT) of Styrene and Dimethyl Fumarat*, **2004**, 666-669 ; b) K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, in *Applied Polymer Science*, **2000**, 929-977 ; c) K. Matyjaszewski, *in Controlled/Living Radical Polymerization*, **2009**, *131*, 16588–16588.

[12] S. W. McCombie, W. B. Motherwell, M. J. Tozer, in *Organic Reactions,* **2012**, 161–432.

[13] a) A. Studer, S. Amrein, F. Schleth, T. Schulte, J. C. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5726–5733 ; b) J. Boukouvalas, S. Cren, P. Renaud, *in Di-Butyl Hyponitrite*, **2007,** 1-5.

[14] N. A. Porter, A. N. Roe, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7574–7576.

[15] N. A. Porter, J. S. Wujek, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5085–5089.

[16] S. J. Cole, J. N. Kirwan, B. P. Roberts, C. R. Willis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1.* **1991**, 10, 103-112.

[17] G. Moad, D. H. Solomon, *in Comprehensive Polymer Science.* **1989,** 1-97.

La génération du radical par voie thermique n'est pas toujours efficace et requière souvent un agent de transfert ou plusieurs additions successives d'amorceur.[18] Leurs instabilité intrinsèque rend les conditions de stockage et de transport très réglementées.

I.3. Amorçage photo-chimique

L'intérêt pour les photo-amorceurs s'est développé à partir des années 1970. La formation de radicaux *via* ce type d'activation s'effectue selon deux mécanismes principaux : Le premier type de mécanisme comprend une rupture homolytique d'une liaison covalente à l'état triplet (dit coupure de Norrish I) et est souvent le plus efficace (Schéma 3). Les amorceurs de ce type sont généralement des α-hydroxycétones, éther benzoïnes, cétones aromatiques α-aminées ou des oxydes d'acylphosphine.[19] Par exemple, un radical benzoyle photogénéré peut amorcer la polymérisation de monomères acryliques, en présence d'un NHC-borane. Une lumière émettant dans le visible est utilisée afin de générer des radicaux.[20]

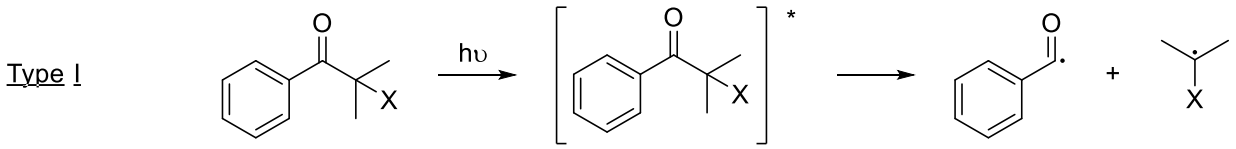


Schéma 3. Exemple de formation de radical par photo-amorçage de type Norrish I

Le second type de photo-initiation est basé sur l'arrachement d'hydrogène. Il nécessite un agent de transfert, qui peut être une amine ou bien un alcool (Schéma 4). Dans ce cas, le radical formé avec le co-initiateur (R·) est souvent celui qui amorce la réaction.

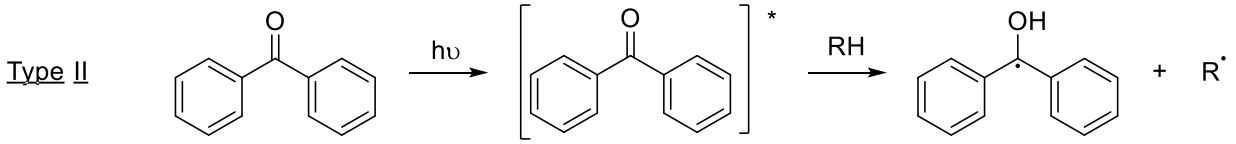


Schéma 4. Exemple de formation de radical par photo-amorcage de type Norrish II

M. Inoue propose un exemple de cyanation C-H photo-initiée par la benzophénone utilisant une lampe UV (184-253 nm).[21] La liaison C-CN est formée après l'arrachement d'hydrogène du 1,4-dioxane par la benzophénone à l'état triplet, celui-ci réagit par la suite avec le cyanure de tosyle (Schéma 5).

---

[18] M. Talât-Erben, A. N. Isfendiyaroğlu, *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 1-5.
[19] a) M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chem. Rev*. **2007**, 107, 2725 ; b) N. Hoffmann, *Chem. Rev*. **2008**, *108*, 1052.
[20] M.-A. Tehfe, J. Monot, M. Malacria, L. Fensterbank, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, J. Lalevée, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 92–95.
[21] S. Kamijo, T. Hoshikawa, M. Inoue, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5928–5931.

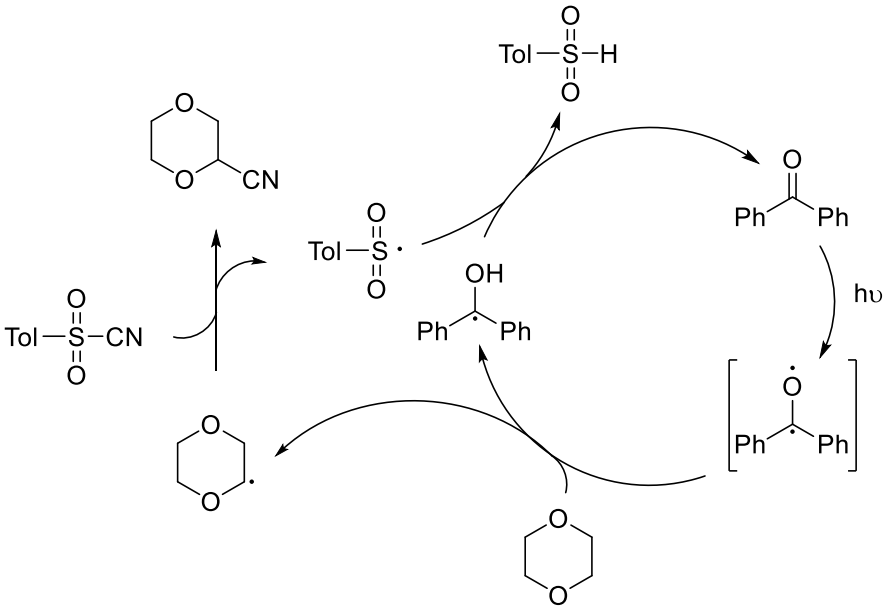


Schéma 5. Mécanisme de cyanation photoinitiée

Dans le cas de la polymérisation, l'isopropylthioxanthone (ITX) est un exemple d'amorceur très utilisé, notamment dans des résines photo-réticulables (Figure 2).[22] Celui-ci permet la photo-polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) à une longueur d'onde supérieure à 350 nm. Cependant, des lampes à des longueurs d'ondes spécifiques peuvent être nécessaires pour ce type d'initiation, ce qui complique l'accessibilité de cette méthode.

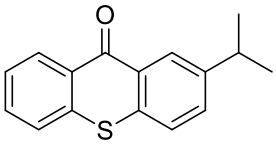


Figure 2. Isopropylthioxanthone (ITX)

I.4. Amorçage redox

L'initiation redox permet de former des radicaux par oxydo-réduction *via* un transfert d'électron sur un substrat à l'aide de sels métalliques ou par électrosynthèse.

I.4.a. Amorceur redox métallique

Comme précédemment mentionné, le premier radical fut observé par réduction du chlorure de trityle par du zinc.[6] Les sels de Fe(II) sont souvent associés aux peroxydes ou hydroperoxydes pour faciliter l'amorçage, mais les sels de Cu(I) peuvent directement générer un radical carboné pour amorcer la polymérisation d'acrylates (Schéma 6).[23] Ce type d'initiation présente l'avantage de tolérer les milieux aqueux et les basses températures.[24]

---

[22] M. A. Tehfe, Université de Haute Alsace, **2012**, 13.
[23] a) J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615 ; b) K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039.
[24] N. Susperregui, Université de Toulouse, **2010,** 11.

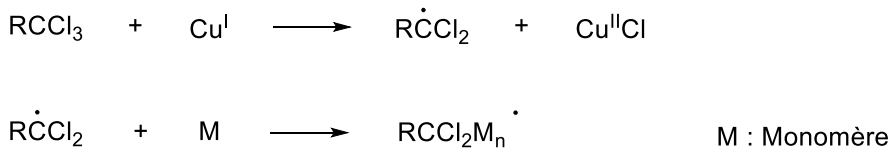


Schéma 6. Obtention d'une initiation radicalaire par oxydo-réduction

J. Lalevée a démontré les performances du système cuivre/peroxyde de benzoyle (POB) en polymérisation radicalaire grâce à l'ajout d'acide ascorbique (vitamine C).[25] Après formation du radical benzoyloxy par réduction du peroxyde permettant la polymérisation, le complexe de cuivre(II) formé est réduit par la vitamine C afin de reformer le sel de cuivre(I). Cela permet de réduire la quantité de cuivre à ajouter (Schéma 7) et empêche l'inactivation de la chaine radicalaire en réagissant avec les traces d'oxygène dissous.

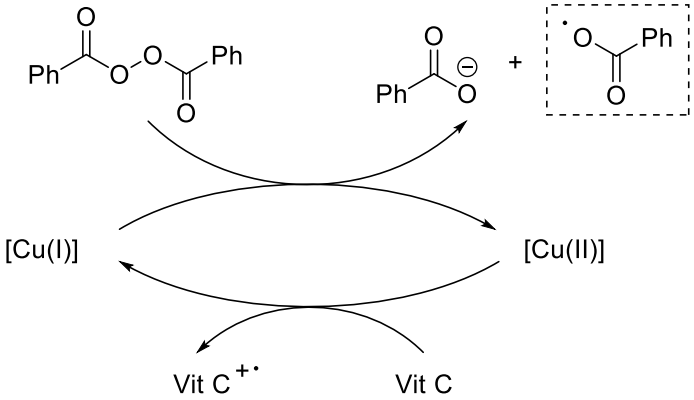


Schéma 7. Initiation redox de polymérisation radicalaire à l'aide du cuivre et de POB

I.4.b. Amorçage par électrosynthèse

L'électrochimie est un processus physico-chimique formant des radicaux par activation électrique. La première réaction significative a été développée en 1849 par H. Kolbe pour la formation de liaison C-C par électrolyse d'un carboxylate. Le dimère du groupement alkyle correspondant a été obtenu par la suite *via* une décarboxylation.[26]

Un courant électrique peut donc remplacer les initiateurs redox classiquement employés. Néanmoins, une méthode indirecte utilisant des médiateurs redox organiques ou métalliques peut être mise à profit pour une meilleure sélectivité. Le développement de synthèses indirectes électro-organiques a effectivement connu une attention particulière depuis la publication des travaux de E. Steckhan en 1986 portant sur la formation et la régénération électrochimique d'amorceur redox.[27] Les amorceurs photoredox sont d'ordinaire régénérés par une quantité stœchiométrique d'agent réducteur ou oxydant. Il est possible de combiner

[25] P. Garra, A. Kermagoret, A. Al Mousawi, F. Dumur, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 4088–4097.
[26] H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, *69*, 257–294 ; H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.* **1874**, *10*, 89–112 ; H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.* **1875**, *11*, 24–26 ; H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1860**, *113*, 125–127.
[27] a) E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 683–701 ; b) E. Steckhan, in *Electrochemistry I. Topics in Current Chemistry*, **1987**, 1-69.

la catalyse photorédox en régénérant le catalyseur par réduction cathodique. Ce système a notamment permis d'effectuer des alkylations sur des accepteurs de Michael (Schéma 8).

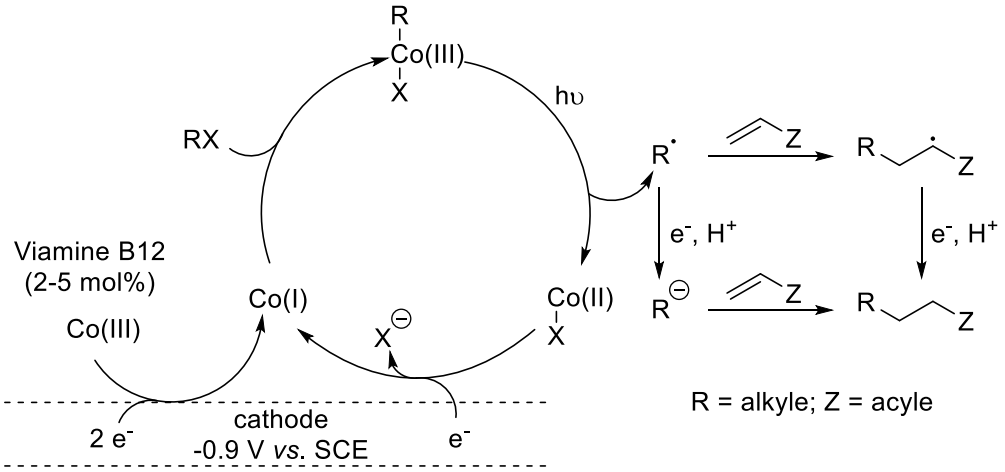


Schéma 8. Initiation redox photo- et électro-chimiquement activé

Le complexe de cobalt (III) initial est réduit en cobalt (I) à l'aide de la vitamine B12. L'addition oxydante forme le complexe alkyle cobalt (III) en présence d'halogénure d'alkyle. Le radical alkyle est formé par fragmentation qui peut alors s'additionner sur un accepteur de Michael. La réduction du complexe de cobalt (II) à la cathode régénère alors le complexe de cobalt (I).

I.5. Amorçage photoredox

Les initiateurs photoredox sont capables d'agir en tant qu'oxydant ou réducteur une fois excités par la lumière suivant un mécanisme commun (Schéma 9). Un arrachement d'hydrogène d'une molécule organique (RH) par l'Initiateur Redox Photo-Excité (IPR*) peut avoir lieu directement et se nomme HAT (Hydrogen Atom Transfer) (voie 1). Le IPR* peut aussi oxyder un composé organique donneur d'électron (RA) pour former le radical cation puis $R^{\cdot}$ et A^{+} par fragmentation (voie 2). La version réductrice forme $R^{\cdot}$ et l'anion B^{-} (voie 3) lors d'un quench oxydant (RB). Le HAT ou les transferts d'électron photo-induits (PET) génèrent dans les trois cas, un radical $R^{\cdot}$. Afin de régénérer l'initiateur, un transfert d'électron (SET) est nécessaire (voie 2', 3').

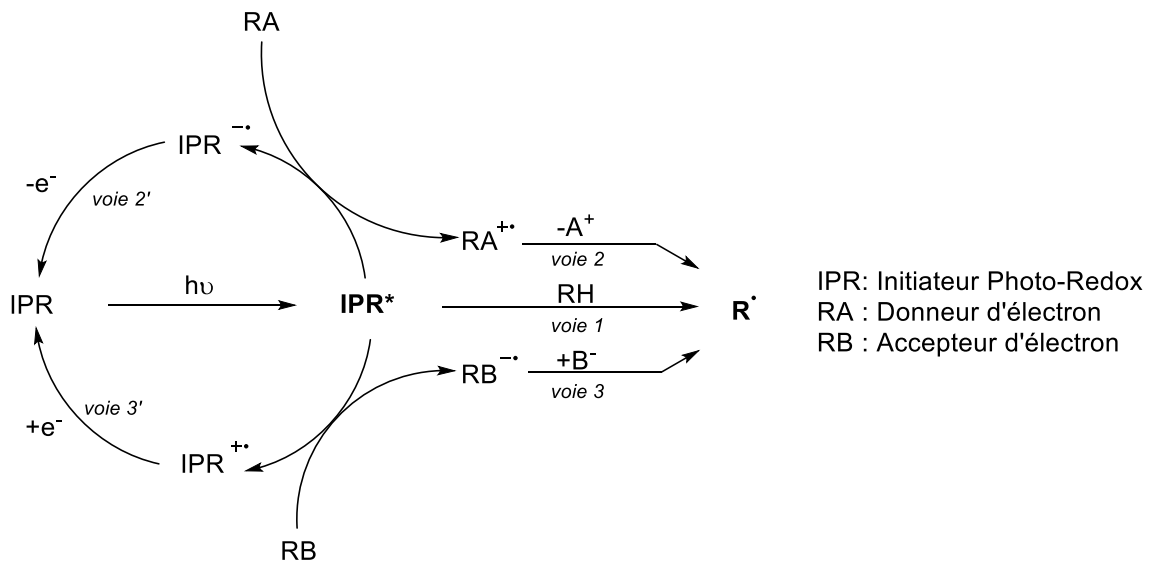


Schéma 9. Mécanisme général pour l'initiation photo-redox

Une liste des potentiels redox de quelques amorceurs utilisés en synthèse radicalaire photo-redox sont réunis dans le Tableau 1. Ces valeurs permettent d'adapter les initiateurs aux substrats.[28]

Photo-init redox IPR	E_{red} (IPR/IPR$^{\cdot-}$)	E_{ox} (IPR$^{\cdot+}$/PCR)	E^*_{red} (IPR*/PCR$^{\cdot-}$)	E^*_{ox} (IPR$^{\cdot+}$/IPR*)
Rose Bengale	-0,78	1,09	0,99	-0,68
Eosin Y	-1,14	0,72	1,18	-1,6
$Ru(bpy)_3^{2+}$	-1,33	1,29	0,84	-0,86
$Ir(ppy)_2(dtbbpy)^+$	-1,51	1,21	0,66	-0,96

Tableau 1. Potentiel redox de photo-initiateur redox (en V vs. SCE)

De nombreuses transformations clés en synthèse organique sont rendues possibles grâce à la catalyse photoredox : activation de liaisons C-H, décarboxylation, désoxygénation, déshydrogénation.[29]

I.5.a. Amorceur photo-redox métallique

Les réactions photo-redox ont suscité beaucoup d'intérêt dans les années 2000 car elles permettent d'effectuer de nombreuses oxydations, réductions, mais aussi de fonctionnaliser des liaisons C-H jusque-là assez peu exploitables.[30] Dans ce cadre, les complexes métalliques à base de ruthénium ou d'iridium conduisent sous irradiation visible à un état excité stable, ayant une longue durée de vie. Par exemple, un complexe de ruthénium sous

[28] Y. Landais, *in Free-Radical Synthesis and Functionalization of Heterocycles*, **2018**, *54*, 1-70.
[29] A. Breder, C. Depken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019,** 1-19.
[30] a) J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617–1622 ; b) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.

irradiation UV à 254 nm permet l'halotrifluorométhylation d'oléfine avec des rendements oscillants entre 63% et 81% en présence de TMSCl (Schéma 10).[31]

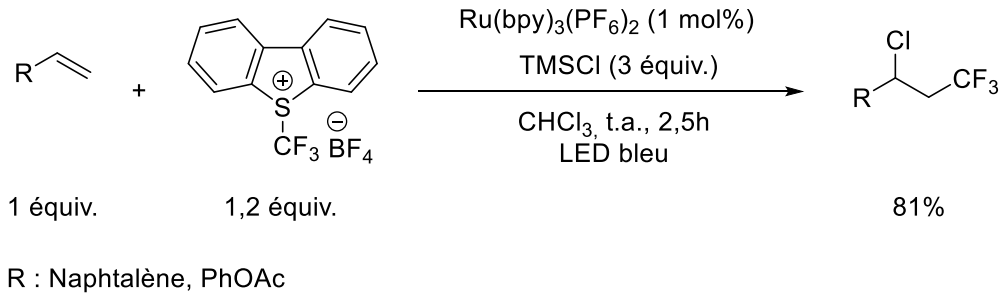


Schéma 10. Réaction photo-redox initiée par du ruthénium

I.5.b. Amorceur photo-redox organique

Il est également possible d'utiliser des amorceurs photo-redox organiques.[32] Y. Landais a par exemple décrit une alkylsulfonyl cyanation d'oléfine en présence d'éosine-Y.[33] Cette réaction était auparavant réalisée avec de l'AIBN[34] et un large excès d'oléfine[35] avec un domaine d'applicabilité limité (Schéma 11). Le DDQ peut aussi jouer le rôle d'initiateur photo-redox avec l'avantage de pouvoir être utilisé sans agent de transfert et d'être régénéré.[36]

Schéma 11. Alkylsulfonyl cyanation d'oléfine

La photoactivation a récemment été popularisée grâce à l'utilisation de lampes LED. Ces dernières permettent de conserver tous les avantages des lampes usuelles (halogènes, plasma ou lasers), en s'affranchissant des inconvénients de ces dernières (coûts, échauffement, durée de vie limitée).

I.6. Amorçage par l'oxygène

La formation de radicaux peut être effectuée par l'oxydation de certains composés organométalliques par action de l'oxygène. La découverte du diéthylzinc en tant qu'amorceur radicalaire par E. Frankland s'est faite en 1848, [37] mais son mécanisme d'oxydation n'est

---

[31] A. Carboni, G. Dagousset, E. Magnier, G. Masson, *Synthesis* **2015**, *47*, 2439–2445.
[32] M. Silvi, P. Melchiorre, *Nature* **2018**, *554*, 41–49.
[33] V. Pirenne, G. Kurtay, S. Voci, L. Bouffier, N. Sojic, F. Robert, D. M. Bassani, Y. Landais, *Org. Lett*. **2018**, *20*, 4521–4525.
[34] D. H. R. Barton, J. Cs. Jaszberenyi, E. A. Theodorakis, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2613–2626.
[35] J. M. Fang, M. Y. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2853.
[36] Y. Zhang, W. Chen, L. Wang, P. Li, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3562–3566.
[37] D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 2940–2955.

évoqué par A. G. Davies qu'en 1968.[38] Sa réaction avec l'oxygène provoque de façon spontanée une flamme bleu-vert et en fait un organométallique généralement utilisé pour des désoxygénations. Le diéthylzinc est connu pour réagir avec l'eau, contrairement au triéthylborane.[39] Parmi les diverses réactions amorcées avec le diéthylzinc, des additions radicalaires par transfert d'atome ou bien de cyclisation sont possibles.[40] A. Pérez-Luna a par exemple décrit une cyclisation radicalaire stéréosélective en cascade .[41]

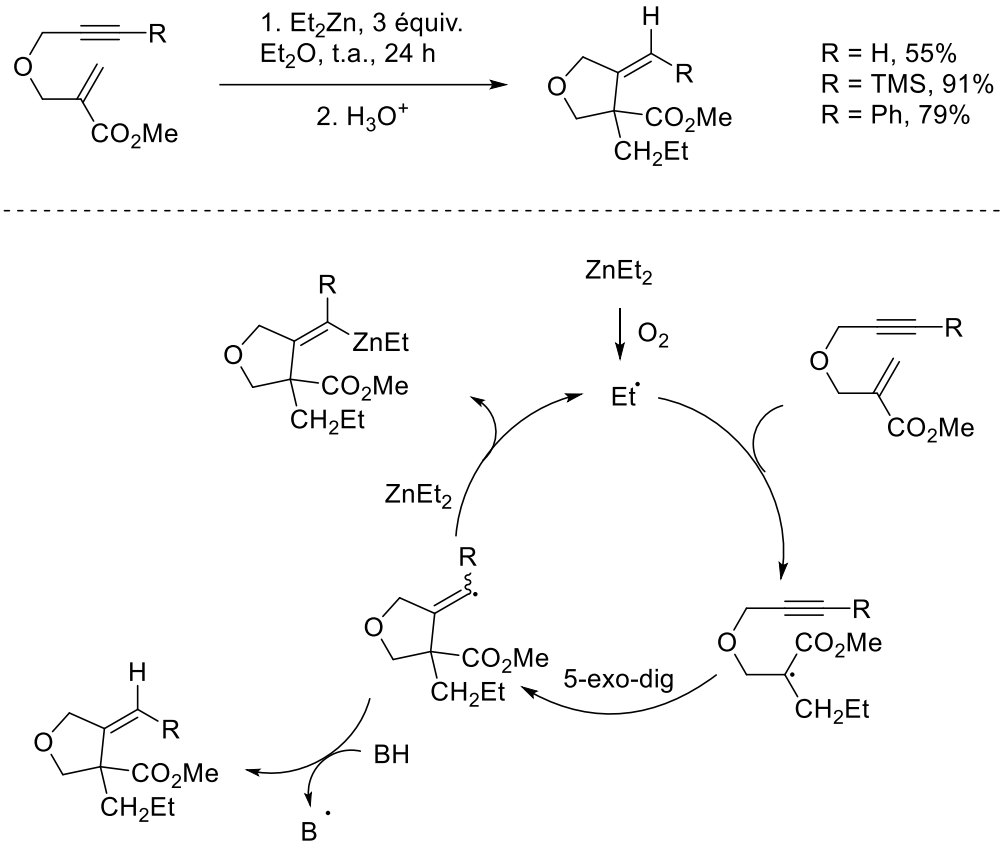


Schéma 12. Mécanisme de cyclisation par renversement de polarité

Le mécanisme de la réaction est une chaine radicalaire en trois étapes. Ce mécanisme débute par l'addition 1,4 sur un accepteur de Michael du radical éthyle issu du diéthylzinc, puis cyclisation 5-exo-dig sur l'alcyne et enfin réduction par le diéthylzinc du radical vinyle ainsi formé (Schéma 12).

Le diéthylzinc peut également être utilisé pour la réduction d'halogénures d'alkyle à l'aide d'hydrure de tributyle étain.[42] Cette réaction est quantitative et peut être effectuée sans

[38] a) A. G. Davies, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1968**, 1074–1078 ; b) A. G. Davies, B. P. Roberts, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 387–392.
[39] Y. Yamamoto, T. Yoshimitsu, J. L. Wood, L. N. Schacherer, *in Triethylborane*, **2007**, 1.
[40] S. Bazin, L. Feray, *in Dialkylzincs in Radical Reactions*, **2006**, *60,* 260-265.
[41] A. Pérez-Luna, C. Botuha, F. Ferreira, F. Chemla, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8784–8788.
[42] I. Ryu, F. Araki, S. Minakata, M. Komatsu, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6335–6336.

dégazage préalable. Les silylzincations[43] ou des germanylzincations[44] sur des accepteurs de Michael sont réalisables mais requièrent un large excès d'amorceur (Schéma 13).

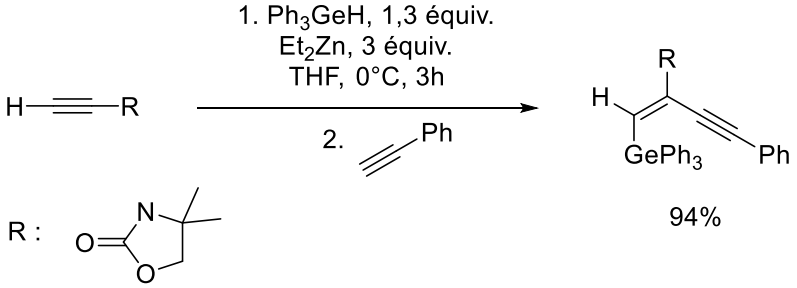


Schéma 13. Germylzincation sur alcyne

Le diéthylzinc est aussi capable d'amorcer les polymérisations radicalaires du MMA, du styrène ou bien de l'acrylonitrile et conduit à des polymères de faible masse molaire.[45] Il est également possible de faire une addition radicalaire de diéthylzinc sous atmosphère inerte.[46] G. Van Koten propose en 1982 un mécanisme corroboré par calcul DFT *via* la coordination de la bisimine sur le zinc puis transfert-1,2 de l'éthyle sur l'azote. Le produit résultant est différent de celui obtenu dans le cas d'une activation par l'oxygène conduisant à une addition sur le carbone de l'imine (Schéma 14).

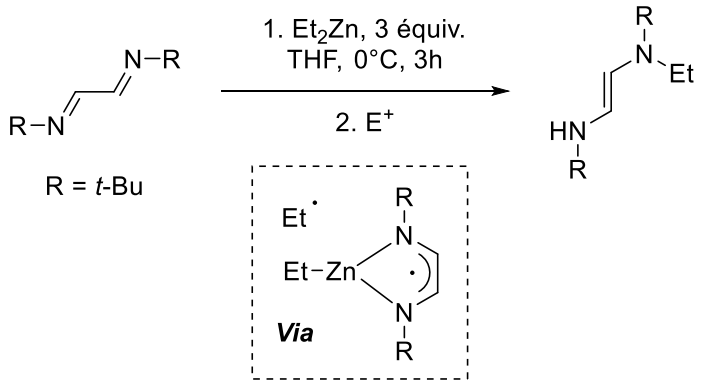


Schéma 14. Transfert d'éthyle régio-sélective

Le triéthylborane réagit également avec l'oxygène pour former des radicaux et son mécanisme d'action sera détaillé dans la partie suivante.

---

[43] Y. Nagashima, D. Yukimori, C. Wang, M. Uchiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8053–8057.
[44] K. de la Vega-Hernández, E. Romain, A. Coffinet, K. Bijouard, G. Gontard, F. Chemla, F. Ferreira, O. Jackowski, A. Perez-Luna, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17632–17642.
[45] M. Rouge, Q. T. Pham, A. Revillon, A. Guyot, *J. Chim. Phys.* **1975**, *72*, 618–622.
[46] a) J. M. Klerks, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. chem.* **1982**, *224*, 107 ; b) E. Wissing, E. Rijnberg, P. A. van der Schaaf, K. van Gorp, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 2609–2615.

II. Le Bore en chimie radicalaire

II.1. Formation de radicaux centrés sur le carbone à partir d'alkylboranes

E. Frankland a reporté pour la première fois l'instabilité du triéthylborane (BEt_3) avec l'oxygène.[47] Ce composé est pyrophorique produisant une flamme verte caractéristique.[48] Depuis les années soixante, ce dernier est très utilisé pour des synthèses organiques et polymérisations radicalaires.[49,39] Le mécanisme d'oxydation des trialkylboranes et le type de radicaux formés font néanmoins l'objet de controverses depuis sa découverte : Le mécanisme le plus connu est proposé par H. C. Brown et M. M. Midland (A) il se base sur une première étape d'insertion de l'oxygène à l'état singulet dans la liaison C-B, créant alors le radical alkyle et un radical organoborane $Et_2BOO^{\cdot}$ après une fragmentation homolytique. Le radical alkyle formé s'additionne sur l'oxygène et génère à son tour le radical péroxyle. En présence de triéthylborane, le radical péroxyle s'additionne et crée de nouveau le radical $Et^{\cdot}$ et $(EtOO)BEt_2$. Un autre mécanisme d'initiation est avancé par F. J. Welch (B) formant un radical alkoxy et $Et_2BO^{\cdot}$ *via* une fragmentation de la liaison O-O et non C-O.[50]

Enfin, A. G. Davies émet l'hypothèse (C) de la génération de radicaux alkyle et péroxyle mais propose une étape d'amorçage différente de celle par insertion d'oxygène. Dans son cas, un radical alkyle est généré par oxydation et fragmentation d'un hydrocarbure, puis la suite reprend le même mécanisme que celui de Brown et Midland (Schéma 15).[51]

---

[47] E. Frankland, *Proc. Royal Soc*. **1860**, *10*, 568.
[48] H. C. Brown, M. M. Midland, G. W. Kabalka, *J. Am. Chem. Soc*. **1971**, *93*, 1024–1025.
[49] a) J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue, *J. Polym. Sci*. **1957**, *26*, 234–236.
[50] F. J. Welch, *J. Polym. Sci*. **1962**, *61*, 243–252.
[51] A. G. Davies, K. U. Ingold, B. P. Roberts, R. Tudor, *J. Chem. Soc.* **1971**, 698-712.

A : Brown-Midland

$$BEt_3 + O_2 \longrightarrow Et_2B{-}O{-}O^{\bullet} + Et^{\bullet}$$

$$Et^{\bullet} + O_2 \longrightarrow Et{-}O{-}O^{\bullet}$$

$$Et{-}O{-}O^{\bullet} + BEt_3 \longrightarrow Et_2B{-}O{-}O{-}Et + Et^{\bullet}$$

B : Welch

$$BEt_3 + O_2 \longrightarrow Et_2B{-}O{-}O{-}Et$$

$$Et_2B{-}O{-}O{-}Et \longrightarrow Et_2B{-}\dot{O} + EtO^{\bullet}$$

C : Davies

$$Alk^{\bullet} + O_2 \longrightarrow Alk{-}O{-}O^{\bullet}$$

$$Alk{-}O{-}O^{\bullet} + BEt_3 \longrightarrow Et_2B{-}O{-}O{-}Alk + Et^{\bullet}$$

$$2\ Alk{-}O{-}O^{\bullet} \longrightarrow \text{produit inactif}$$

Schéma 15. Mécanismes proposés d'initiation et de propagation du triéthylborane par l'oxygène

Des études DFT et RPE ont été réalisées récemment et suggèrent un nouveau mécanisme se rapprochant de celui de Brown-Midland et de Welch avec une étape commune de réaction avec l'oxygène et suivant la fragmentation O-O proposée par F. J. Welch, formant des radicaux éthoxy (détectés par RPE). Des radicaux éthyle ont également pu être détectés dans cette étude et leur formation proviendrait de l'addition d'un radical éthoxy ou du $Et_2BO^{\cdot}$ sur le triéthylborane de départ comme l'ont proposé Brown et Midland (Schéma 16).[4a,52]

$$BEt_3 + O_2 \longrightarrow Et_2B{-}O{-}O{-}Et$$

$$Et_2B{-}O{-}O{-}Et \longrightarrow Et_2B{-}O^{\bullet} + Et{-}O^{\bullet}$$

$$Et{-}\dot{O} + BEt_3 \longrightarrow (EtO)BEt_2 + Et^{\bullet}$$

$$Et_2B{-}\dot{O} + BEt_3 \longrightarrow (Et_2BO)BEt_2 + Et^{\bullet}$$

$$Et_2B{-}\dot{O} + Et^{\bullet} \longrightarrow (EtO)BEt_2$$

Schéma 16. Mécanismes proposés d'initiation et de propagation du triéthylborane par l'oxygène de Maeda et al.

Malgré ces divergences au sujet de son mode de fonctionnement, sa grande réactivité en fait un composé couramment utilisé en chimie radicalaire.[39,4b]

---

[52] R. Uematsu, C. Saka, Y. Sumiya, T. Ichino, T. Taketsugu, S. Maeda, *Chem. Commun*. **2017**, *53*, 7302–7305.

En 1971, H. C. Brown décrit pour la première fois l'utilisation du triéthylborane dans une réaction radicalaire.[53] En 1989, K. Oshima illustre la réactivité du triéthylborane dans l'addition radicalaire d'iodures d'alkyle ou perfluoroalkyles sur des alcynes et alcènes avec de bons rendements et sélectivités (Schéma 17).[54]

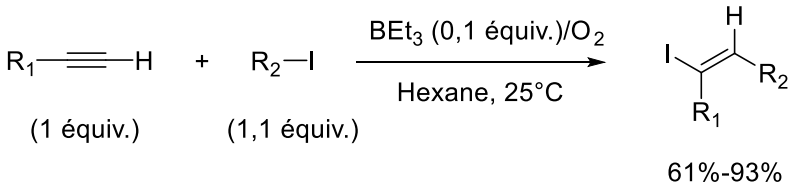


Schéma 17. Addition radicalaire sur des alcynes

Le radical issu de la réaction du triéthylborane avec l'oxygène permet l'arrachement d'un atome d'halogène. L'échange avec RX est rapide et efficace dès lors que le nouveau radical formé est plus stable que le radical éthyle de départ.[55] Ceci a permis le développement de nombreuses réactions de transferts d'atomes avec d'autres halogènes[56] ou bien utilisant l'eau en tant que solvant.[57] La cyclisations de xanthates homopropargyliques en lactone donne de meilleurs résultats avec un amorçage avec du BEt_3 (rendement 78%) qu'avec l'AIBN (rendement 49%).[58a] Dans ce cas, le radical éthyle formé par le couple BEt_3/O_2 va arracher un hydrogène de l'hydrure d'étain pour générer le radical stannyle qui permet ensuite la cyclisation du xanthate homopropargylique (Schéma 18).

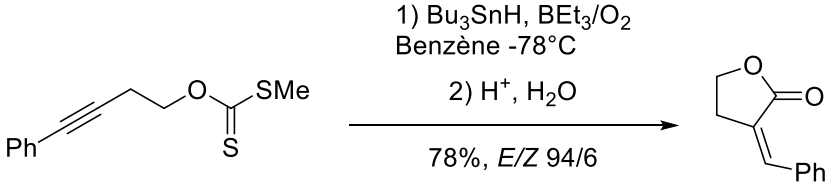


Schéma 18. Cyclisation du xanthate homopropargylique

D'autres sources d'hydrure comme le tris(triméthylsilyl)silane ($(TMS)_3SiH$) sont compatibles avec le triéthylborane, et permet la cyclisation d'un radical acyle sur un carbonate vinylique.[59]

---

[53] H. C. Brown, M. M. Midland, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 699.
[54] a) Y. Takeyama, Y. Ichinose, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3159–3162 ; b) Y. Ichinose, S. Matsunaga, K. Fugami, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3155–3158.
[55] P. Renaud, in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, **2012**, 1-28.
[56] a) D. P. Curran, M. H. Chen, E. Spetzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 8872-8878 ; b) J. Byers, in *Radicals in Organic Synthesis*, **2001**, 72–89 ; H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *Synlett* **2002**, 674–686.
[57] T. Nakamura, H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *Synlett* **1998**, 1351–1352
[58] a) K. Nozaki, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 6127–6128 ; b) K. Nozaki, K. Oshima, K. Utimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1990**, *63*, 2578–2583.
[59] P. A. Evans, J. D. Roseman, *J. Org. Chem.* **1996**, 2252–2253.

Le triéthylborane peut aussi générer des radicaux pour l'arrachement d'hydrogène[60] ou d'halogènes.[61]

Les trialkylboranes peuvent réaliser des additions-1,4.[62] Le radical R˙ issu du mélange R_3B/O_2 s'additionne sur une cétone *α-β* insaturée afin de former un radical énolate. Ce dernier réagit avec le trialkylborane pour donner un énolate de bore ainsi que le radical R˙. L'hydrolyse de l'énolate de bore conduit au composé souhaité (Schéma 19).

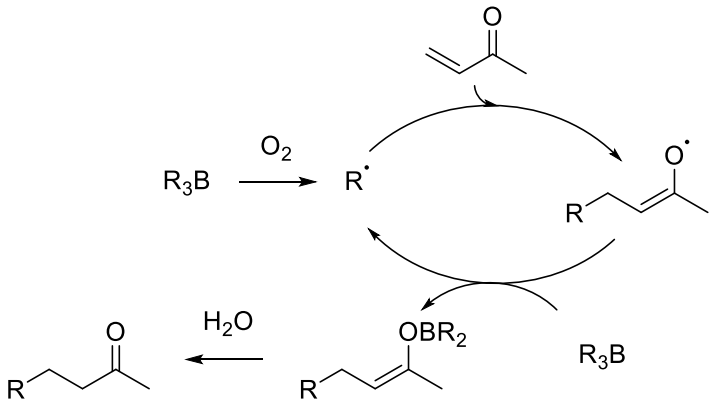


Schéma 19. Mécanisme radicalaire de la réaction de Brown

Les additions sur des imines sont classiquement effectuées avec de l'AIBN et un hydrure d'étain. Toutefois, le triéthylborane peut également réagir sur des substrats moins classiques comme éthényl- ou éthynyloxiranes. L'addition du radical alkyle sur la liaison multiple est suivie d'une rapide fragmentation de l'époxyde pour former le radical alkoxy. Celui-ci permet ensuite de régénérer le radical éthyle de départ par addition-fragmentation sur le triéthylborane (Schéma 20).[63]

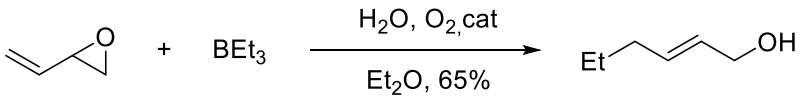


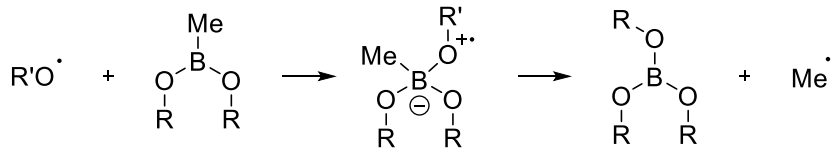
Schéma 20. Réaction du triethylborane sur le vinyl d'ethenyloxiranes

Une activation thermique n'est pas nécessaire dans le cas du trialkylborane puisqu'il peut générer des radicaux même à très basse température (-78°C). Dès lors, son utilisation et son stockage sont moins simples que pour les autres amorceurs. Une manipulation en boite à gant reste la meilleure solution pour contrôler la réactivité. Il est également possible de complexer le bore avec une base de Lewis afin de contrôler sa stabilité. C'est pourquoi la société HENKEL, par exemple, utilise un complexe amine-trialkylborane afin d'assurer sa stabilité dans sa formule adhésive.[7]

---

[60] M. F. Sonnenschein, S. P. Webb, P. E. Kastl, D. J. Arriola, B. L. Wendt, D. R. Harrington, N. G. Rondan, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7974–7978.
[61] S. Czernecki, E. Ayadi, J. Xie, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9193–9194.
[62] a) G. W. Kabalka, H. C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 710–712 ; b) C. Ollivier, P. Renaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 925–928.
[63] a) H. C. Brown, A. Suzuki, N. Miyaura, M. Itoh, G. W. Holland, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2792–2793 ; b) N. Miyaura, M. Itoh, N. Sasaki, A. Suzuki, *Synthesis* **1975**, 317–318.

Il est à noter que les trialkylboranes sont majoritairement utilisés mais d'autres dérivés du bore peuvent servir dans des transformations radicalaires. En effet, un radical méthyle peut être libéré à partir d'un ester alkylboronique suite à l'addition d'un radical alkoxy. La rapide fragmentation du radical perboryle permet ensuite la libération du radical méthyle, qui peut alors servir comme amorceur dans une réaction ultérieure (Schéma 21).



R: Alkyle, Aryle
R': Alkyle

Schéma 21. Activation radicalaire d'un trialkylborane

II.2. Formation de radicaux centrés sur le bore

II.2.a. Généralités et réactivité

Il est également possible de générer des radicaux centrés sur l'atome de bore. Ces radicaux boryles sont aussi utilisés en chimie radicalaire en tant qu'agents de transfert ou comme intermédiaire de borylation. Deux états électroniques des radicaux boryles peuvent exister. Le premier type de dérivé possède 5 électrons avec l'orbitale p vide ($R_2B^{\cdot}$). Ce dérivé est difficile à obtenir et très instable.[64] Il n'existe pas, à notre connaissance, d'application en synthèse pour ce type de radical. Le second type possède 7 électrons avec l'orbitale p remplie, par une base de Lewis ($L{\cdot}R_2B^{\cdot}$). La formation de ces radicaux boryles peut être effectuée par arrachement d'hydrogène à partir de borane, par fragmentation d'une liaison B-B d'un diborane ou encore par transfert d'électron.[65]

Ces radicaux boryles sont classés comme radicaux nucléophiles tout comme les radicaux alkyles. Ils possèdent une cinétique d'arrachement d'hydrogène plus rapide que celle d'un radical alkoxy, et engendrent ainsi une régiosélectivité différente lors de la réaction sur certains substrats (Schéma 22).[65a]

[64] a) J. E. Leffler, E. Dolan, T. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 927–928 ; b) S. I. Weissman, H. van Willigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2285–2286.

[65] a) B. P. Roberts, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 25–35 ; b) J. Lalevée, M. A. Tehfe, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9057–9062 ; c) T. Kawamoto, I. Ryu, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 9733–9742.

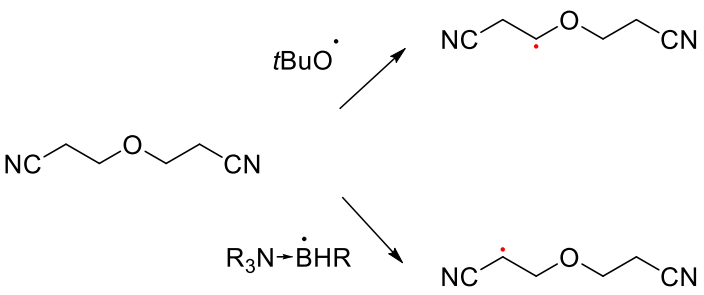


Schéma 22. Régiosélectivité des radicaux

Diverses bases de Lewis peuvent être utilisées pour stabiliser le radical et modulent la nucléophilie du radical.[66] Un faible encombrement stérique du complexe boryle contribue également à une plus grande réactivité sur l'arrachement d'hydrogène d'un ester (Tableau 2).[65a]

Boryle	Taux relatif H arrachement sur Me_2CHCO_2Et
$Me_3N{\rightarrow}BH_2^{\cdot}$	7,2
$Me_3N{\rightarrow}BH^{\cdot}Me$	7,3
$Me_3N{\rightarrow}BH^{\cdot}Bu$	2,4
$Me_3N{\rightarrow}BH^{\cdot}Thx$	0,5

Tableau 2. Taux relatif d'arrachement d'hydrogène par un radical boryle

II.2.b. Les radicaux boryles en tant qu'agents de transfert

La liaison B-H des complexes carbènes boranes a la particularité d'avoir une faible énergie de dissociation comparée aux complexes bases boranes plus classiques. De ce fait, les complexes carbène-boranes forment plus facilement des radicaux boryles.[67] Le complexe tributylphosphine borane permet la désoxygénation de Barton-McCombie en présence d'AIBN, substituant ainsi les dérivés d'étain classiques.[68] L'arrachement d'halogène ou d'hydrogène de divers substrats électro-déficients peut également être effectué avec un radical boryle. Ces réactions sont généralement aussi rapides avec un radical triéthylamine boryle qu'avec un radical stannyle, germanyle ou bien silyle (Tableau 3).[69]

Tableau 3. Taux d'arrachement d'halogène à température ambiante par divers radicaux

Entrée	10^{-6} k/dm^3 mol^{-1} s^{-1} / Substrat	$Et_3N{\cdot}BH_2^{\cdot}$	$Et_3Si^{\cdot}$	$Bu_3Ge^{\cdot}$	$Bu_3Sn^{\cdot}$
1	CCl_4	4400+/-300	4600	310	-
2	$CHCl_3$	3300+/-500	250	-	-
3	$PhCH_2Br$	1700+/-200	2400	790	1500

[66] C. Wu, X. Hou, Y. Zheng, P. Li, D. Lu, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2898–2905.
[67] D. P. Curran, A. Solovyev, M. Makhlouf Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317.
[68] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078.
[69] B. Sheeller, K. U. Ingold, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 480–486.

Une décyanation est également possible à l'aide d'un complexe carbène borane et d'une source de radical alkoxy. L'addition du radical boryle sur le substrat malonitrile suivie d'une *β*-scission permet de former le complexe carbene cyanoborane et le composé monodécyanuré (Schéma 23).[70]

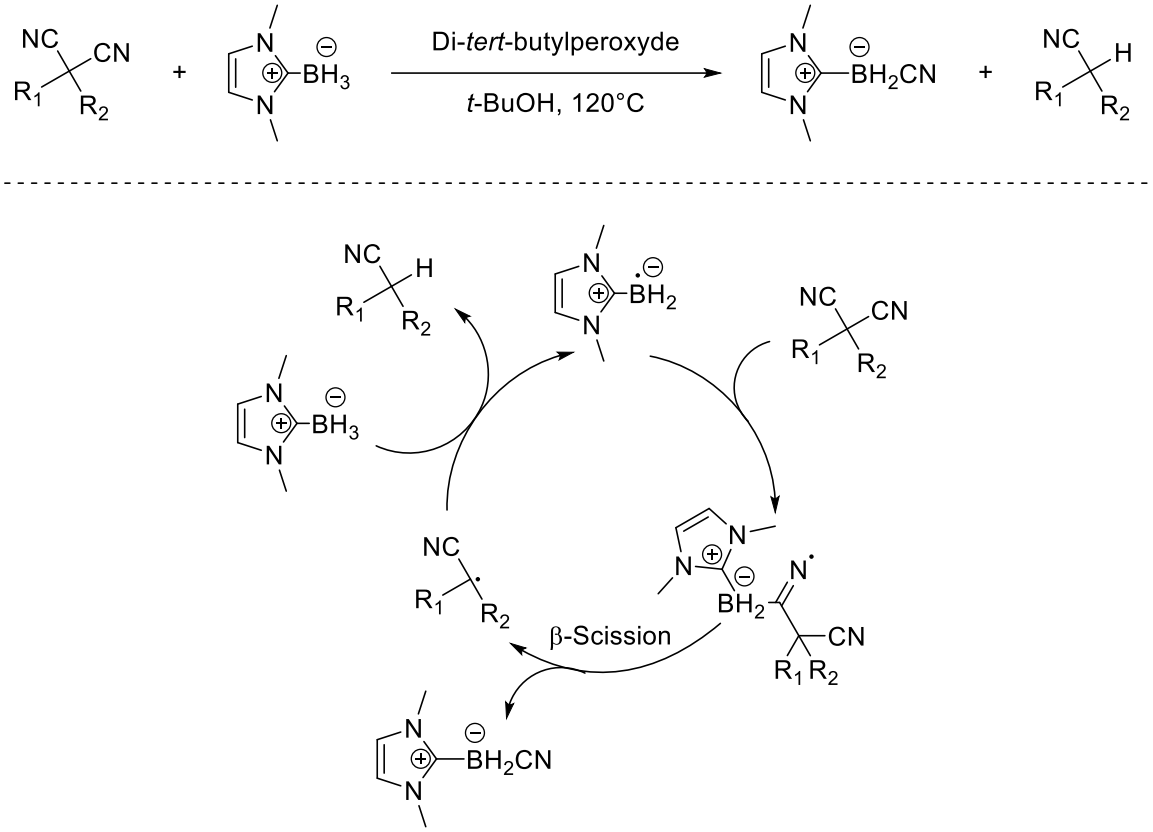


Schéma 23. Décyanation à l'aide d'un radical carbène boryle

Des radicaux boryles formés par une fragmentation de la liaison B-B d'un diborane sont aussi utilisés mais leur utilisation est moins généralisée compte tenu de la fragmentation plus difficile de celle-ci (énergie de liaison B-H : 293 kJ/mol, B-B : 389 kJ/mol).[71]

En 2018, S. Li réalise un couplage réducteur entre un aldéhyde et un 1,1-diaryléthène conduisant à l'alcool secondaire correspondant. Le mécanisme procède *via* la formation un radical boryle[72] à partir du couple B_2pin_2 / 4-(4-cyanophényl)pyridine en présence de 1,3,5-trimethyl-1,4-cyclohexadiene. Le radical boryle est généré par réarrangement sigmatropique 3,3 suivi d'un clivage homolytique.[73] Le 1,3,5-trimethyl-1,4-cyclohexadiene est quant à lui utilisé en tant que donneur d'hydrogène (Schéma 24).

[70] T. Kawamoto, S. J. Geib, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8617–8622.
[71] T. Taniguchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 6308–6319.
[72] J. Cao, G. Wang, L. Gao, X. Cheng, S. Li, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3664–3671.
[73] G. Wang, H. Zhang, J. Zhao, W. Li, J. Cao, C. Zhu, S. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5985–5989.

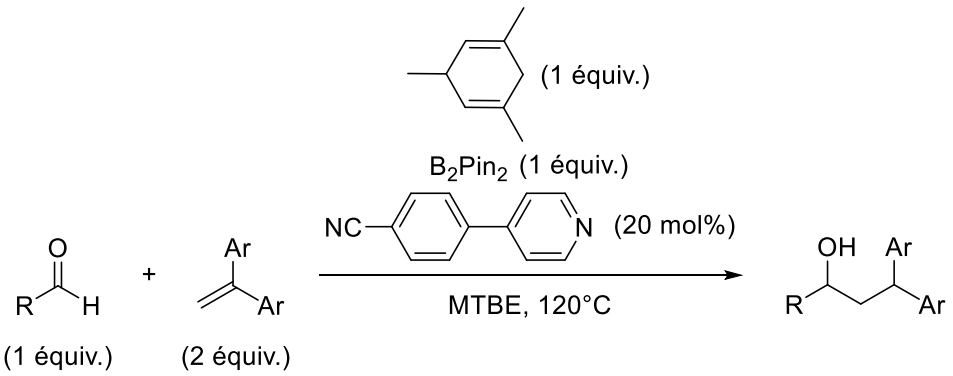


Schéma 24. Couplage réducteur

Un avantage à utiliser des radicaux boryles réside en leur stabilité à l'air lors d'une polymérisation radicalaire. De façon générale, la présence d'oxygène inhibe la polymérisation radicalaire formant des radicaux peroxo moins réactifs. Cependant, cette inhibition peut être réduite par les dérivés du bore (Schéma 25).[65b] En effet, les radicaux boryles (B$^{\cdot}$-L) s'additionnent de manière réversible sur le dioxygène (Schéma 25,voie b).

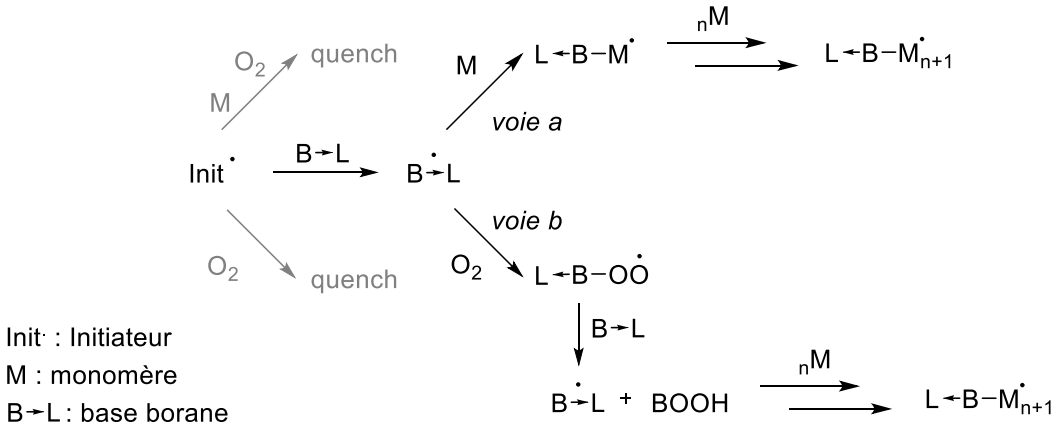


Schéma 25. Initiation radicalaire de polymérisation en présence d'oxygène

II.2.c. Les radicaux boryles en tant que substrats

Les radicaux boryles peuvent être utilisés lors d'une cyclisation d'ényne borylante. Le radical formé en présence d'AIBN (Schéma 26)[74] s'additionne sur la double liaison suivie d'une cyclisation 6-exo-dig. Le thiol utilisé génère le produit attendu et un radical thiyle, puis le radical boryle initial par arrachement d'hydrogène.

[74] S.-C. Ren, F.-L. Zhang, J. Qi, Y.-S. Huang, A.-Q. Xu, H.-Y. Yan, Y.-F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6050–6053.

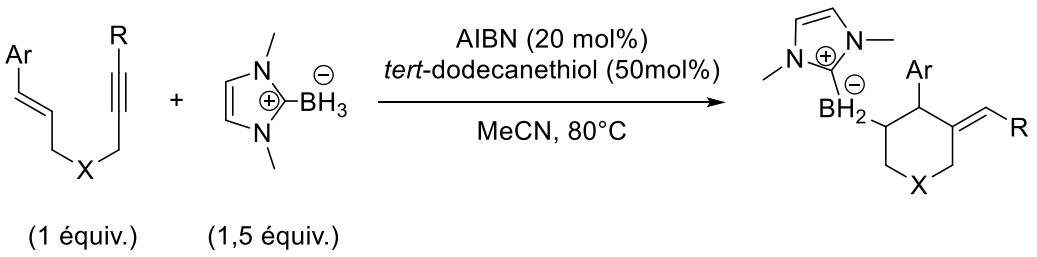


Schéma 26. Cyclisation d'une ényne par addition d'un radical boryle

Très récemment, un système analogue utilisant des radicaux boryles générés par un radical thyile lui-même obtenu par photooxydation du thiolate a été décrits par Xie et Zhu.[75] (Schéma 27).

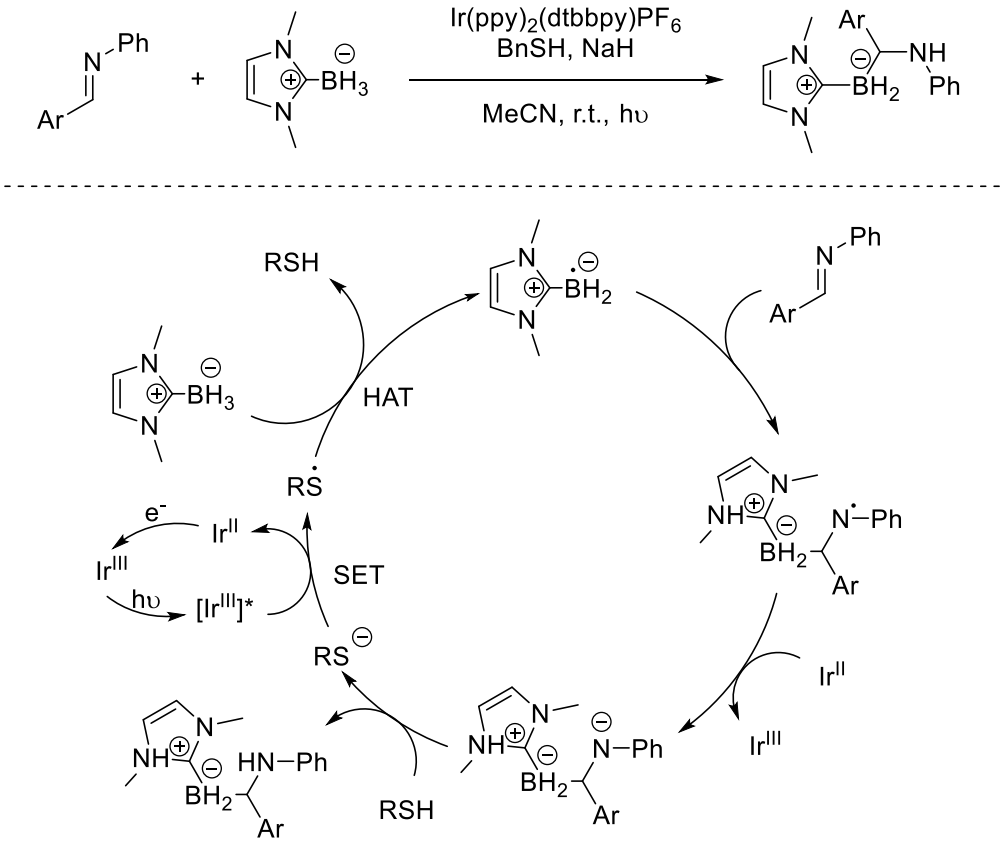


Schéma 27. Addition du radical boryle sur une imine par photo-redox

En ce qui concerne la fragmentation de liaisons B-B, C. Cai reporte en 2018 l'addition du radical pinacol-boryle sur un alcène pour obtenir le produit "d'hydroboration" sans l'utilisation de métaux.[76] La 4-cyanopyridine permet d'activer le bis(pinacolato)dibore B_2Pin_2 (Schéma 28).

[75] N. Zhou, X.-A. Yuan, Y. Zhao, J. Xie, C. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 3990.
[76] R. Xu, G. Lu, C. Cai, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 16456–16459.

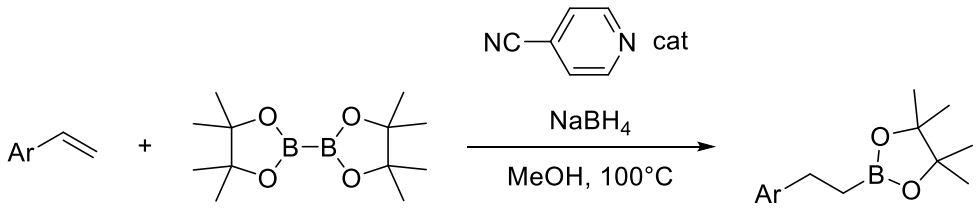


Schéma 28. Addition du radical pinacole boryle sur un alcène et réduction

Sur ce principe de formation de complexes trivalent ou tétravalent de diborane, de nombreuses borylations radicalaires à l'aide de B_2Pin_2 photoinitiées[77] ou non[78] ont été décrite. Une version utilisant du fluorure de césium sur des dérivés iodoaryles a été décrite par le groupe et permet d'accéder à des acides ou esters boroniques par une méthode simple, robuste et sans initiateur métalliques (Schéma 29).[79] Dans ce cas, le radical boryle ainsi que le radical aryle sont formés par un transfert d'un électron issu du dérivé iodoaryle vers le B_2Pin_2 fluoré.

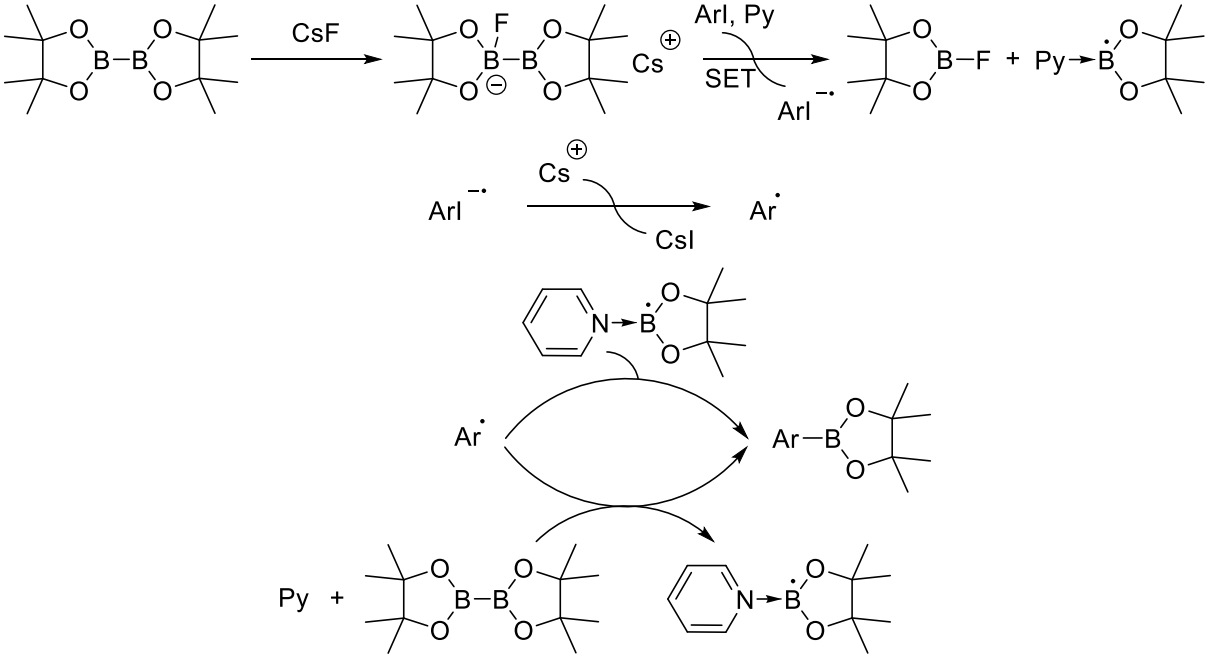


Schéma 29. Borylation par transfert d'électron

II.3. Addition de radicaux sur des substrats borés

Des radicaux peuvent être formés sur des substrats comportant un atome de bore sans que celui-ci intervienne directement dans le processus. L'atome de bore permet de stabiliser le

[77] a) O. A. Mukhina, A. G. Kutateladze, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2110–2113 ; b) A. M. Mfuh, V. T. Nguyen, B. Chhetri, J. E. Burch, J. D. Doyle, V. N. Nesterov, H. D. Arman, O. V. Larionov, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8408–8411 ; c) K. Chen, M. S. Cheung, Z. Lin, P. Li, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 875–879 ; d) K. Chen, S. Zhang, P. He, P. Li, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3676–3680. B. Yadagiri, K. Daipule, S. P. Singh, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 7–37.

[78] J. Zhang, H.-H. Wu, J. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 6263–6266.

[79] S. Pinet, V. Liautard, M. Debiais, M. Pucheault, *Synthesis* **2017**, *49*, 4759–4768.

radical en alpha de celui-ci par recouvrement avec l'orbitale p vide.[80] Ceux-ci peuvent être obtenu par addition sur un borane vinylique ou par arrachement d'atome, mais le radical obtenu **1** n'est pas suffisamment réactif pour certaines réactions (transfert de xanthate par exemple).[81] Il est cependant possible de polymériser un vinylboronate de façon radicalaire.[82] Concernant les radicaux en alpha d'un groupement MIDA borane (acide N-méthyl imidodiacétique borane) **2**, ils ne sont pas stabilisés car l'orbitale p du bore est occupée et peuvent donc être utilisés pour effectuer des additions radicalaires par transfert de xanthate.[83] De même, le radical formé **3** à partir du trifluorovinylborate de potassium n'est pas stabilisé par l'orbitale p du bore, mais le groupement est néanmoins donneur d'électrons rendant ainsi le radical plus réactif l'analogue MIDA borane (Figure 3).[84]

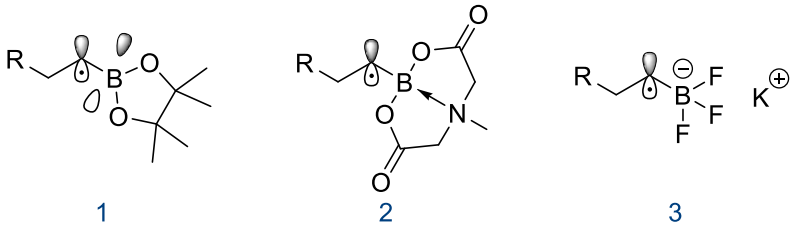


Figure 3. Explication des différentes réactivités des radicaux en alpha du bore

Il est également possible d'additionner des radicaux aryles sur un aminoborane, analogue iso électronique et isostérique d'un alcène. Le radical ainsi formé conduit après réarrangement et oxydation à l'arylaminoborane correspondant (Schéma 30). [85]

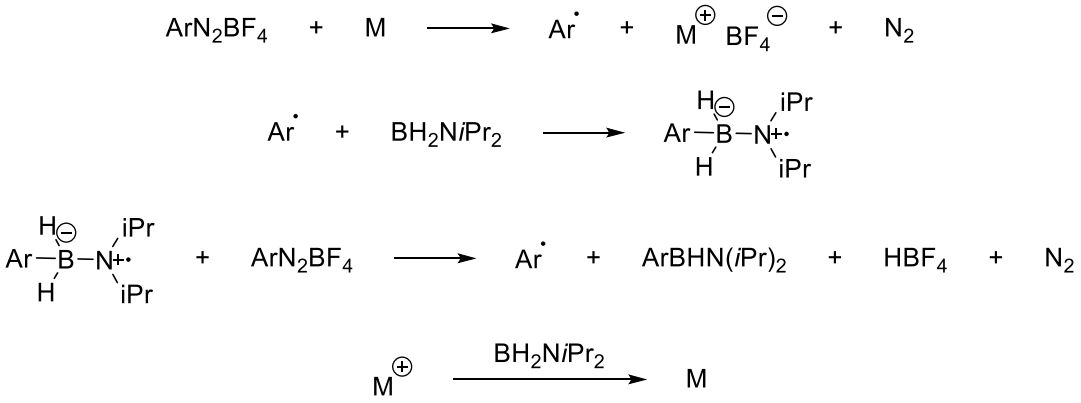


*Schéma 30. Addition radicalaire du di-*iso*-propylamino borane*

[80] J. C. Walton, A. J. McCarroll, Q. Chen, B. Carboni, R. Nziengui, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5455–5463.
[81] N. D. C. Tappin, W. Michalska, S. Rohrbach, P. Renaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14240–14244.
[82] T. Nishikawa, M. Ouchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12435–12439.
[83] B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6762–6765.
[84] M. Ueda, Y. Kato, N. Taniguchi, T. Morisaki, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 6234–6238.
[85] a) L. D. Marciasini, N. Richy, M. Vaultier, M. Pucheault, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1083–1088 ; b) L. D. Marciasini, M. Vaultier, M. Pucheault, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1702–1705.

III. Les complexes amines boranes

III.1. Synthèse des complexes ligand-boranes

La synthèse des complexes borane s'effectue classiquement par un échange de base avec un complexe borane plus faible, existant ou formé *in situ*.

III.1.a. Formation de complexes borane à partir du diborane

Le diborane (B_2H_6), gaz pyrophorique, a été synthétisé pour la première fois en 1936 et a depuis été utilisé dans de nombreuses réactions.[86] Les premiers complexes boranes ont été synthétisés à partir de B_2H_6 et d'une base de Lewis,[87] typiquement des amines secondaires ou tertiaires.[88] En revanche, la synthèse du complexe ammoniac borane par réaction du diborane sur de l'ammoniac à basse température (-44 °C) a donné un rendement inférieur à 25%, formant majoritairement du diammoniate de diborane $H_2B(NH_3)_2$ BH_4 par une rupture non symétrique du diborane.[89] Du fait de la toxicité de B_2H_6 et de sa volatilité, les complexes sont dorénavant synthétisés par des voies différentes.

III.1.b. Formation de complexes borane à partir de complexes commerciaux

Il est possible d'échanger les bases de Lewis des complexes boranes. Une meilleure base de Lewis déplacera la base plus faible de complexe commerciaux comme le complexe tétrahydrofurane borane (BH_3·THF) ou bien le complexe diméthylsulfure borane (BMS). Néanmoins, le BH_3·THF n'est pas très stable en solution, les synthèses de complexe sur grande échelle emploient donc d'autres voies.[90] A l'inverse, son homologue soufré est stable pur mais ce dernier reste volatil, inflammable et malodorant.

L'échange de borane se fait donc entre un complexe borane faible et une base de Lewis a température ambiante dans du THF suivie d'une purification simple par distillation ou évaporation du THF ou du diméthylsulfure.[91] Cette méthode peut être utilisée sur tous les types de base de Lewis exceptés celle qui peuvent être réduites par le borane.[68]

---

[86] H. C. Brown, *in Organic Syntheses via Boranes*, **1997**, 283.

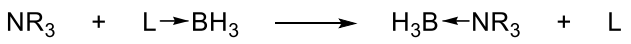
[87] a) A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780–787 ; b) H. C. Brown, H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 673–680.

[88] a) A. B. Burg, C. L. Randolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3451–3455 ; b) C. Narayana, M. Periasamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1857–1859 ; c) E. R. Burkhardt, B. M. Coleridge, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5152–5155.

[89] Erwin. Mayer, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 866–869.

[90] M. Potyen, K. V. B. Josyula, M. Schuck, S. Lu, P. Gao, C. Hewitt, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 210–214.

[91] J. V. B. Kanth, *Aldrichim Acta.* **2002**, *35*, 57-66.

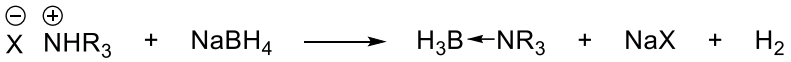


R : H, Alkyl
L : solvant, acide de Lewis

Schéma 31. Synthèse de complexe borane par échange de ligand

III.1.c. Formation de complexe borane à partir de borohydrures métalliques

Les complexes boranes peuvent également être synthétisés par la réaction d'un borohydrure métallique avec un sulfate ou chlorure d'ammonium dans du THF (Schéma 32).[68]



R : H, alkyl
X : Cl, Br

Schéma 32. Synthèse de complexe borane à partir de $NaBH_4$

Cette méthode est particulièrement utilisée pour les complexes très peu encombrés comme le complexe ammonia borane qui utilise le borohydrure de sodium et du chlorure d'ammonium.[92]

Du borane (BH_3) peut également être formé *in situ* à partir de $NaBH_4$ ou d'éthérate de trifluoroborate ($BF_3{\cdot}OEt_2$)[93] dans le THF. La procédure utilisant le $BF_3{\cdot}OEt_2$ est moins rentable, peu économe en atome, et par conséquent très peu utilisée.

Depuis la synthèse du premier complexe amine borane en 1937, le triméthylamine borane, pratiquement tous les types d'amines ont été utilisés pour complexer le borane dont les plus populaires sont présentés ci-dessous et ont fait l'objet de nombreuses études (Chap II.III.3.).

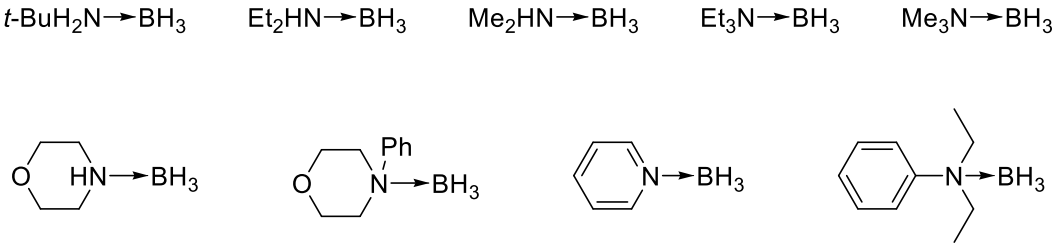


Figure 4. Complexes amine boranes les plus populaires

III.2. Influence de la base de Lewis

La force de l'acide de Lewis et de la base de Lewis détermine la stabilité du complexe borane mais notons que l'acidité de Lewis est influencée par la base de Lewis. De manière générale la stabilité des complexes NH_3 diminue selon cet ordre : BBr_3 > BCl_3 > BF_3. Ceci s'explique

[92] D. J. Heldebrant, A. Karkamkar, J. C. Linehan, T. Autrey, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 156.
[93] C. Camacho, G. Uribe, R. Contreras, *Synthesis* **1982**, 1027–1030.

par l'interaction du doublet de l'halogène avec l'orbitale p vide du bore qui diminue l'acidité de Lewis de ce dernier. Mais dans le cas du complexe BF_3 base CO il devient plus fort que $BCl_3{\cdot}CO$. Egalement, l'encombrement stérique diminue le recouvrement orbitalaire et donc a tendance à affaiblir le complexe ($nBuNH_2{\cdot}BH_3$ > $nBu_2NH{\cdot}BH_3$ > $nBu_3N{\cdot}BH_3$).[68] L'électronégativité de l'hétéroatome lié au bore influe aussi fortement sur la stabilité du complexe ; l'ordre de stabilité est le suivant : $(CH_3)_3P{\cdot}BH_3$ > $(CH_3)_3N{\cdot}BH_3$ > $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ > $(CH_3)_2O{\cdot}BH_3$.[94]

Les complexes boranes ne sont pas uniquement utilisés en chimie radicalaire (voie c). Ils peuvent également réagir avec un électrophile (voie b) ou un nucléophile (voie a) (Figure 5).

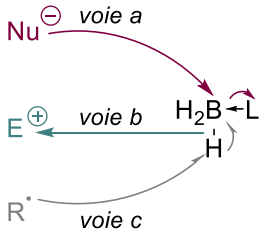


Figure 5. Application complexes boranes

III.3. Application des complexes amines boranes en chimie organique

III.3.a. Stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène fait partie des stratégies mises en place pour pallier à un déficit d'énergie. Les carburants issus des dérivés du pétrole tendent à disparaitre tandis que les centrales nucléaires engendrent des déchets radioactifs ayant de durées de vie extrêmement longues.

Des alternatives sont donc en cours d'étude et le stockage de l'hydrogène en est un exemple avec une capacité calorifique de l'hydrogène plus importante que celle du diesel (120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour le diesel). Des solutions existent pour son stockage mais restent cependant problématiques à ce jour.[95]

Le stockage de l'hydrogène peut se faire de façon chimique à l'aide de complexes boranes[96] stables dans des conditions de température et de pression raisonnables. Le complexe

---

[94] W. A. G. Graham, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 164–177.

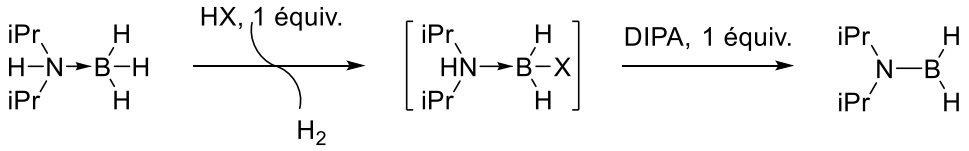
[95] a) H. Kajiura, S. Tsutsui, K. Kadono, M. Kakuta, M. Ata, Y. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1105–1107 ; b) S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catal. Today* **2007**, *120*, 246–256 ; c) J. Dong, X. Wang, H. Xu, Q. Zhao, J. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4998–5004 ; d) Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Jnt. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1673–1679 ; e) A. W. C. van den Berg, C. O. Areán, *Chem. Commun.* **2008**, 668–681 ; f) J. Yang, A. Sudik, D. J. Siegel, A. Halliday, A. Drews, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 882–887.

[96] F. C. Gunderloy, Inorg. Synth. 1967, 9, 13-16 ; Y. Jiang, H. Berke, Chem. Commun. **2007**, 3571-3573.

ammonia-borane permet de stocker 19,6 % d'hydrogène en masse ce qui en fait un des matériaux pouvant stocker le plus d'hydrogène.[68,97] Néanmoins, lors de la troisième déshydrogénation, du nitrure de bore $(BN)_n$ est produit. Aux vues de la stabilité de celui-ci, la régénération de l'ammonia-borane n'est pas envisageable. Par conséquent, sa capacité massique de stockage est réduite à environ 13 % massique. Ce stockage réversible a été appliqué à tous les complexes amines boranes, les hydrogénation/déshydrogénation pouvant être obtenues par thermolyse, solvolyse ou bien avec des complexes de métaux de transition.[97]

III.3.b. Déshydrogénation des complexes boranes

La méthode classique de déshydrogénation des complexes boranes est le chauffage. L'énergie fournie par le chauffage induit une décomposition avec la formation d'une ou plusieurs molécules de dihydrogène d'une part et l'aminoborane, l'iminoborane ou bien le nitrure de bore correspondant d'autre part. Les températures de thermolyse se situent entre 160°C et 220°C. Cependant le temps de thermolyse est long et non sans risque puisque de l'hydrogène est libéré proche d'une source de chaleur. Une déshydrogénation de complexes amine-boranes sans métal peut également être faite par un traitement acide suivi d'un ajout de base (Schéma 33).[98] Le contre ion X de l'acide utilisé joue un rôle important dans l'efficacité de la déprotonation ultérieure. Ainsi, l'élimination sur un chloroborane est plus efficace que sur un triflate ou sulfonate de bore. Cette différence de pK_a de l'intermédiaire chloré avec celle de l'intermédiaire triflate ou méthylsulfonate s'explique par la forte coordination du chlore sur le bore.



X : Cl, I, OTf, OMs

Schéma 33. Déshydrogénation du di-iso-propylamine borane via un haloborane

La déshydrogénation catalytique peut être assez rapide que requiert généralement l'usage de métaux.[99] R. M. Laine et Y. D. Blum ont réalisé la première déshydrogénation catalytique d'amine-boranes à l'aide de $[Ru_3(CO)_{12}]$ à 60°C.[100] Suite aux travaux de I. Manners en 2006,[101]

---

[97] L. Marciasini, B. Cacciuttolo, M. Vaultier, M. Pucheault, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3532–3535.
[98] a) F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746–749 ; b) F. H. Stephens, R. T. Baker, *Acid-Catalyzed Dehydrogenation of Amine Borane*, **2010**, US 7,645,902 B2 ; c) O. J. Metters, A. M. Chapman, A. P. M. Robertson, C. H. Woodall, P. J. Gates, D. F. Wass, I. Manners, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12146–12149 ; d) H. D. S. Guerrand, M. Vaultier, S. Pinet, M. Pucheault, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 1167–1174.
[99] a) H. D. S. Guerrand, L. D. Marciasini, T. Gendrineau, O. Pascu, S. Marre, S. Pinet, M. Vaultier, C. Aymonier, M. Pucheault, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6156–6161.
[100] R. M. Laine, Y. D. Blum, **1989**, US. 4801439.
[101] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9582–9583.

de nombreux complexes de métaux de transition (Fe, Ni, Cr, Mo, W, Rh, Ir, Ru) [102][103] ont montré leur efficacité en déshydrogénation, celle-ci reste cependant relativement dépendante des substrats.

L'emploi d'organomagnésiens pour la déshydrogénation de complexes encombrés a été décrit au laboratoire (Schéma 34).[104] En effet, cette méthode est rapide, 5 minutes dans le cas de l'action du bromure de phényle magnésium sur le di-*iso*-propylamine borane, et les rendements proches du quantitatif.

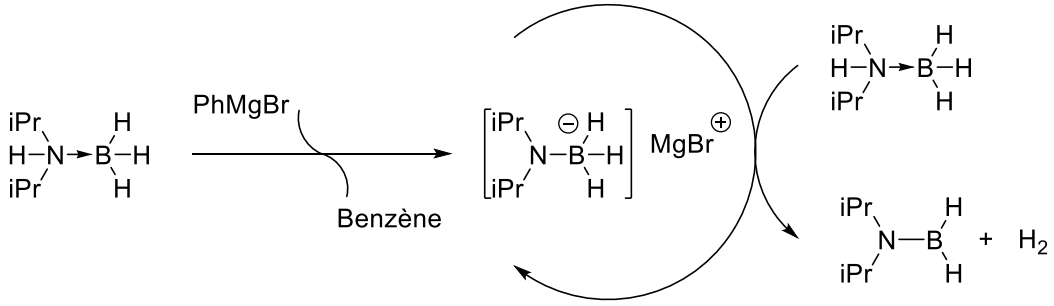


*Schéma 34. Mécanisme de déshydrogénation catalytique du di-*iso*-propylamine borane*

Les organolithiens peuvent également être utilisés pour la déshydrogénation de complexes borane. Cependant, ceux-ci sont additionnés en quantité stœchiométrique, moins efficaces et forment des produits d'addition non désirés.[105]

III.3.c. Agent de borylation

Les complexes amines boranes peuvent être utilisés afin de former des composés d'intérêt comme des produits naturels. L'utilisation directe des complexes amine boranes en borylation est une des thématiques du groupe dans lequel s'inscrit ces travaux. L'amine borane a l'avantage d'être stable à l'air et à l'eau contrairement à son homologue déshydrogéné, l'aminoborane. En outre, la déshydrogénation peut être couplée à la borylation dans une même réaction monotope. Un exemple pallado-catalysé a été développé en 2015 pour donner accès, après traitement, à des acides boroniques, des esters boroniques ($ArB(OR)_2$) et aryles di-aminoboranes ($ArB(NHR)_2$).[106] Après avoir obtenu des résultats concluants sur la borylation d'halogénure d'aryle à l'aide de complexes amines boranes,[107] l'étude a été étendue très récemment aux hydroboration d'alcènes (catalyse zirconium) et à la borylation d'alcynes

---

[102] a) R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844–1845 ; b) A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Chem. A Eur. J.* **2009**, *15*, 10339–10342.

[103] a) T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14432–14433 ; b) A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212–6215.

[104] J. Richard, M. Birepinte, J. Charbonnier, V. Liautard, S. Pinet, M. Pucheault, *Synthesis* **2016**, *49*, 736–744.

[105] L. Marciasini, B. Cacciuttolo, M. Vaultier, M. Pucheault, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3532–3535.

[106] H. D. S. Guerrand, L. D. Marciasini, T. Gendrineau, O. Pascu, S. Marre, S. Pinet, M. Vaultier, C. Aymonier, M. Pucheault, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6156–6161.

[107] L. D. Marciasini, J. Richard, B. Cacciuttolo, G. Sartori, M. Birepinte, L. Chabaud, S. Pinet, M. Pucheault, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 164–171.

(catalyse magnésium) (Schéma 35).[108] La réaction tolère une grande variété de groupements fonctionnels et les rendements en alcynylaminoboranes sont compris entre 81% et 98%.

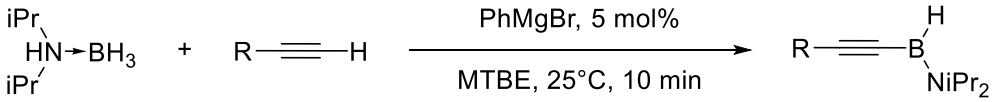


Schéma 35. Borylation d'alcyne par un complexe amine borane

III.3.d. Hydroboration

En 1956, lors d'une étude de réduction sélective induite par du borohydrure de sodium et du chlorure d'aluminium, H. C. Brown *et al*. ont mis en évidence la formation d'un organoborane issu de l'addition de B-H sur une liaison double.[109] L'oxydation de celui-ci en présence de H_2O_2 permet d'obtenir l'alcool correspondant.[110] L'hydroboration de liaisons multiples se fait selon un mécanisme concerté mais néanmoins asynchrone. L'état de transition à quatre centres passe par la formation successive de deux liaisons : la liaison B-C, formée par donation de la liaison π dans l'orbitale p vacante du bore suivi de la formation de la liaison C-H (Figure 6). Divers facteurs, tels que l'encombrement stérique ou l'électrophile du substrat contrôlent la régiosélectivité de l'hydroboration.[111]

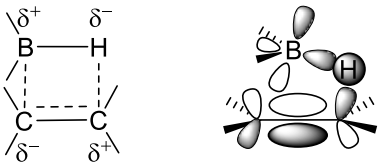


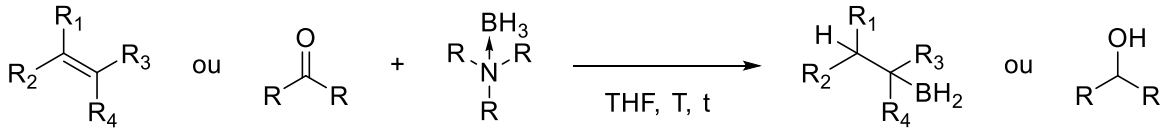
Figure 6. Modèle d'hydroboration de l'état de transition à quatre centres

Les complexes les plus utilisés en hydroboration sont le BH_3·THF et le BMS. L'hydroboration a ensuite été étudiée sous de nombreux aspects en faisant varier différents paramètres tels que les complexes boranes, les substrats et la température (Tableau 4).[112] Le complexe N,N-diméthylaniline borane est le plus efficace et permet d'effectuer des hydroborations à température ambiante. Il est également possible d'effectuer des hydroborations avec des alcènes internes et des alcynes,[113] ou bien des liaisons doubles C=O. Les agents d'hydroboration sont souvent des complexes amines boranes mais les complexes phosphines[68,114] ou thioethers[115] boranes peuvent également être utilisés. De manière

---

[108] M. Birepinte, V. Liautard, L. Chabaud, M. Pucheault, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3236–3240.
[109] a) H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694–5695 ; b) H. C. Brown, *Science* **1980**, *210*, 485–492.
[110] H. Brown, B. C. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1136–1137.
[111] a) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4708–4712 ; b) K. N. Houk, N. G. Rondan, Y.-D. Wu, J. T. Metz, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2257–2274.
[112] a) J. V. B. Kanth, *Aldrichim -Acta.* **2002**, *35*, 57-66 ; b) H. C. Brown, L. T. Murray, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2746–2753 ; c) M. Zaidlewicz, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, American Cancer Society, **2000**.
[113] H. C. Brown, C. G. Scouten, R. Liotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 96–99.
[114] A. Pelter, R. Rosser, S. Mills, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1014.
[115] M. Zaidlewicz, J. V. B. Kanth, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6697–6702.

générale, les complexes avec des bases de Lewis encombrées sont plus efficaces car l'adduit avec le borane est plus faible et donc plus réactif (III.2).



2,7 équiv. 1 équiv.

Entrée	Oléfine	Amine	Température	Temps	Rdt
1	1-Octène	Triéthylamine	69°C	20h	66%
2	1-Octène	2,6-Lutidine	69°C	2h	100%
3	1-Octène	N,N-diméthylaniline	25°C	2h	100%

Tableau 4. Hydroboration par un complexe amine borane

Des hydroborations intramoléculaires peuvent être effectuées avec un complexe amine borane *via* l'ajout de diiode[116] ou bien d'acide de Lewis[117] afin de former un borane intermédiaire plus réactif (Schéma 36).

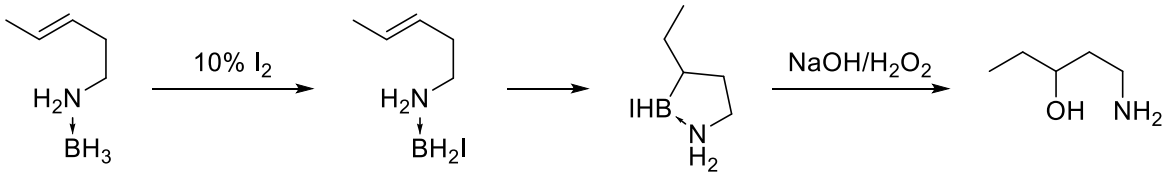
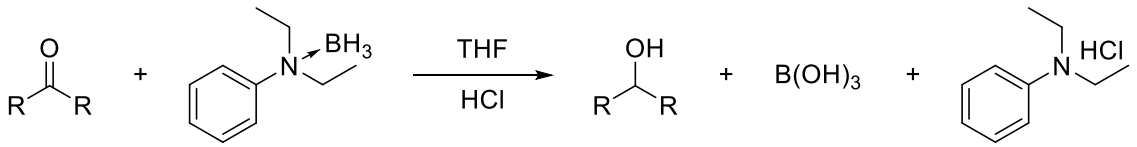


Schéma 36. Hydroboration intramoléculaire activée par de l'iode

Le solvant le plus utilisé pour l'hydroboration est le THF. En effet, les éthers stabilisent les boranes par coordination de l'oxygène. Les solvants protiques sont généralement à proscrire puisqu'ils conduisent à la formation d'hydrogène par destruction du borane. Le diborane se comporte différemment des agents réducteurs traditionnels. Par exemple, le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) réduit rapidement les halogénures d'acyle et lentement les acides carboxyliques alors qu'avec B_2H_6 la cinétique est inversée.[118] Les complexes boranes, et en particulier les complexes faibles peuvent réduire des fonctions aldéhyde, cétone, carboxylique ou bien amide.[119]

[116] a) J. M. Clay, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5766–5767 ; b) M. Scheideman, G. Wang, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8669–8676.
[117] T. S. De Vries, S. Majumder, A. M. Sandelin, G. Wang, E. Vedejs, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 688–691.
[118] a) H. C. Brown, H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 673–680 ; b) H. C. Brown, P. M. Weissman, N. M. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1458–1463.
[119] a) H. C. Kelly, M. B. Giusto, F. R. Marchelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3882–3884 ; b) H. Charles. Brown, Peter. Heim, N. Min. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1637–1646.



Entrée	R	Conditions	Rdt
1	Benzaldéhyde	t.a., 4-5h	85 %
2	Acetophenone	Reflux, 4-5h	90 %
3	Acide benzoique	Reflux, 2h	90 %
4	N,N-Diméthylbenzamide	Reflux, 7-8h	93 %

Tableau 5. Réduction par le complexe N,N-Diéthylaniline borane

E. R. Burkhardt a montré que le complexe N,N-diéthylaniline borane [120] pouvait réduire les aldéhydes à température ambiante. Les fonctions comme les cétones, acides carboxyliques ou bien les amides nécessitent un température plus élevée (Tableau 5), ce qui peut être un avantage pour la réduction sélective d'un composé multifonctionnel. Le complexe le plus efficace à ce jour semble être le N-éthyl-N-*iso*propylaniline-borane avec une réduction des fonctions cétones, aldéhydes, amides, imines et acides carboxyliques à température ambiante.[121] Le complexe amine borane le moins encombré, le complexe ammonia-borane réduit quant à lui les cétones, les aldéhydes et les imines à température ambiante et a l'avantage d'être disponible commercialement.

La réduction de groupements fonctionnels dépend de l'encombrement stérique de l'amine (Tableau 6).[122] Seuls les chlorures d'acyles ne peuvent à ce jour être réduits par les complexes amines boranes. Il est à noter qu'une hydroboration chimiosélective des doubles liaisons C=C est observée sur des substrats possédant à la fois des doubles liaisons C=C et C=O en utilisant le BMS ou BH_3·THF.[123]

Entrée	AB	Cétone	Aldéhyde	Ester	Amide	Imine	Nitrile	Acide
1	ArNEt(iPr)·BH_3	25°C	25°C	80°C	25°C	25°C	80°C	25°C
2	ArN$(Et)_2$·BH_3	80°C	25°C	80°C	80°C	80°C	-	80°C
3	tBuNMe(iPr)·BH_3	25°C	25°C	80°C	80°C	25°C	80°C	25°C
4	NH_3·BH_3	25°C	25°C	-	-	25°C	-	-

Tableau 6. Réduction de fonctions chimiques en fonction de l'encombrement des complexes amine borane

Nous venons de voir que les complexes boranes ont un rôle crucial dans des réactions d'hydroboration ou bien de réduction mais aussi en stockage de l'hydrogène. Ils sont également utilisés industriellement comme stabilisants dans des formulations de polymères

[120] A. M. Salunkhe, E. R. Burkhardt, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1519–1522.
[121] H. C. Brown, J. V. B. Kanth, M. Zaidlewicz, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5154–5163.
[122] a) H. C. Brown, J. V. B. Kanth, P. V. Dalvi, M. Zaidlewicz, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6263–6274 ; b) L. Marciasini, Université de Bordeaux, **2015**, 39.
[123] G. W. Kabalka, S. Yu, N.-S. Li, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 6.

ou comme additifs de carburant.[124] Les boranes sont également une source d'hydrure et peuvent être activés par un acide.

Comme exposé, les réactions radicalaires utilisant le bore ont été largement exploitées et l'importance des complexes amine boranes en synthèse ionique démontrée. Cependant, à notre connaissance aucun initiateur radicalaire stable à l'air, à la lumière et à l'eau n'a été développé. Également, le développement d'une solution technique pour l'adhésion sur le polypropylène reste un enjeu majeur pour BOSTIK afin de répondre aux besoins du marché.

A cet égard, cette thèse illustrera le développement d'une solution technique pour l'adhésion sur le polypropylène à l'aide des complexes amine boranes.
Dans ce contexte, la synthèse des complexes accompagnée de la première application à l'adhésion sur le polypropylène à l'aide des complexes amines boranes ont été menés et sont présentés dans le chapitre II. Par la suite, une étude mécanistique sur une réaction modèle a été conduite afin de mieux comprendre le rôle et les effets des complexes amine boranes afin de parfaire la formulation adhésive. Pour cela, le chapitre III concernera l'addition radicalaire par transfert d'atome initiée par un complexe amine borane. Le chapitre IV concernera quant à lui l'initiation de la polymérisation par un complexe amine borane. Dans ces deux chapitres l'étude d'une exemplification sera développée. Pour clôturer cette thèse, une seconde application à l'adhésion sur le polypropylène à l'aide d'un trialkylborane a été effectuée. Le chapitre V comportera les résultats d'adhésion suite aux avancés mécanistiques effectuées précédemment.

---

[124] a) C. F. Lane, *in The Borane Amine Complexes*, **1973**, 1-51 ; b) G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *in Electroless Plating, Fundamentals and Applications*, **1990**, 539.

Chapitre II : Synthèses de complexes ligands boranes et étude préliminaire d'adhésion sur polypropylène.

I. Introduction

Comme dépeint dans l'état de l'art de cette thèse, les complexes amines boranes ont été largement utilisés pour divers réactions d'hydroboration et de borylation en autres et sont de manière générale stable, facile d'accès et d'utilisation.
Ainsi, ces composés ont été utilisés tout au long de cette thèse afin de réaliser des essais d'adhésion mais aussi dans l'étude mécanistique du collage. BOSTIK possède plus de 3000 références d'adhésif de spécialité. Parmi celles-ci, des formulations particulières ont été développées afin de répondre à la demande croissante d'adhésif pour des substrats de basses énergies. Dans ce cadre, nous avons ciblé une formulation comportant un complexe borane stable et facile d'accès. Après une introduction concernant les phénomènes d'adhésion, le rôle de la surface et de l'interface et les formulations adhésives pré-existantes, seront présentées la synthèse de ces complexes boranes et leur utilisation préliminaires en adhésion sur polypropylène.

II. Etat de l'art : Adhésion

L'adhésion est un phénomène physico-chimique d'attraction entre deux corps (interactions électromagnétiques, forces de Van der Waals, tension de surface, liaison covalente…).
L'adhérence, quant à elle, est également un phénomène physique, lié à la force de rupture lors de la séparation de deux corps (Figure 7).
Le collage est le fait de créer de l'adhérence par adhésion entre deux corps par l'intermédiaire d'un adhésif.

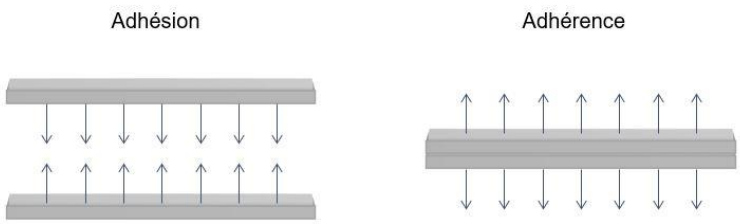


Figure 7. Phénomènes d'adhésion et d'adhérence

Une des premières formes de collage est apparue avec des animaux et sert de modèle pour la génération de nouvelles colles synthétiques. Par exemple, le gecko est un lézard qui peut se déplacer sur des surfaces très lisses uniquement avec des interactions de Van der Waals, dont la somme représente une force de 100 Newton. Il a de ce fait été choisi pour logo de l'entreprise BOSTIK.

Le biomimétisme très employé dans les adhésifs, propriétés adhésives des filaments de la moule par exemple[125] conduisent à des adhésifs dont les propriétés d'adhésion comme la réversibilité sont délicates à reproduire dans des conditions drastiques (ex : en pleine mer). A ce jour, il reste difficile avec des adhésifs artificiels d'atteindre la même efficacité d'adhésion.
Les applications du collage sont très variées et vont de l'usage domestique à l'usage industriel. Par exemple, les pots de colle blanche ou la colle UHU® sont utilisés depuis notre enfance, tout comme la Superglue® capable de coller pratiquement toute surface. Pour les plus bricoleurs, la colle époxy est une colle bicomposante classique pouvant supporter d'importantes variations de température. En outre, des joints d'étanchéité à base de silicone sont présents dans toutes nos salles d'eau et nos cuisines.
Pour ce qui est de l'usage industriel, la liste est plus importante et étendue dans divers domaines. Dans le domaine du bâtiment par exemple, le ciment-colle est systématique pour l'assemblage des blocs de bétons cellulaires ou pour la pose de carrelage. Dans l'aéronautique ou bien l'automobile, l'assemblage des alliages métalliques d'aluminium s'effectue généralement à l'aide des colles époxy pour permettre un gain de poids et de temps. Dans l'industrie alimentaire, les emballages sont ordinairement thermocollés. Les adhésifs utilisés pour une application alimentaire doivent à la fois être imperméable à l'oxygène et non toxiques. Il est à noter enfin que, dans certaines applications, on cherche à minimiser l'adhésion et l'adhérence (revêtement antiadhésif) ou à la rendre réversible (post-it®, timbre…).
Pour ces diverses applications, deux grandes classes d'adhésifs existent[126] :
- Les adhésifs chimiquement activés (AMOC), nécessitant une réaction chimique afin de créer une adhérence. Ce sont les cyanoacrylates, les époxys, les polyuréthanes, ou encore les silicones
- Les adhésifs synthétisés par voie physique (AMOP) formés par un changement d'état physique (évaporation d'un solvant, solidification) ou par une interaction moléculaire (Van der Waals…) tels que les polystyrènes, les polyacrylates, les caoutchoucs, et les polysiloxanes.
Un cas particulier des AMOP sont les PSA (Pressure Sensitive Adhesive), dont l'adhésion est réalisée par pression (post-it®).

II.1. Rappels bibliographiques : Surfaces et interfaces

La tenue d'un assemblage dépend du choix de l'adhésif mais aussi de la nature du matériau ainsi que du type de contraintes que subit la structure. Ainsi, plusieurs paramètres entrent en

---

[125] a) A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, S. Yu. Shapoval, *Nature Mater* **2003**, *2*, 461–463 ; b) J. M. Benyus, *in Le Biomimétisme*, **2011**, 408. ; c) A. M. Smith, *in Biological Adhesives*, **2016**, 117.
[126] S. Ebnesajjad, *in Adhesives Technology Handbook*, **2008**, 290.

jeu, comme la tension de surface du matériau, le traitement de la surface à coller, la viscosité de l'adhésif, et bien sûr le type d'adhésion nécessaire.

II.1.a. Tension de surface

La tension de surface caractérise le contact entre deux fluides et se mesure à partir de l'angle de contact d'un liquide sur un substrat. Cela constitue un test simple pour connaître les propriétés physiques du matériau, et donc le comportement de mouillage. Lors du dépôt d'une goutte de liquide sur un support, celle-ci s'étale plus ou moins. Ce phénomène régit par les forces intermoléculaires (Van der Waals)[127] permet d'évaluer les propriétés physiques du matériau.

Le calcul pour la détermination de la tension de surface d'un matériau s'effectue à l'aide de l'angle de contact entre la goutte et le support. Une mesure reposant sur l'équation de Young-Dupré peut être effectuée avec un appareil Digidrop (Digitizer of droplet), de laquelle sont extraits γ_S la tension de surface du support, γ_{SL} l'énergie libre à l'interface solide-liquide, γ_L la tension de surface du liquide à l'état d'équilibre sur la surface, et θ l'angle de contact (Figure 8 éq. 1).

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos\theta \qquad Eq.1$$

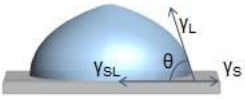


Figure 8. Méthode de calcul de la tension de surface

La tension de surface est constituée d'une composante dispersive γ_L^d (force de London) et d'une composante polaire γ_L^h (liaisons hydrogènes) du liquide, calculées selon la méthode OWRK (Owens-Wendt-Rabel-Kaelble).[128] Pour ce faire, trois liquides possédant des contributions polaires et dispersives différentes sont utilisés pour la détermination des composantes γ_L^d et γ_L^h, nécessaires pour obtenir la tension de surface du liquide (Figure 8 éq. 2). Les liquides couramment utilisés sont l'eau (polaire), le diiodométhane (peu polaire) et l'hexadécane (apolaire). La tension de surface du matériau ainsi calculée définit l'hydrophilie du support (Figure 9) ; une tension de surface élevée correspondant à un matériau plutôt hydrophile, donc avec une forte mouillabilité.

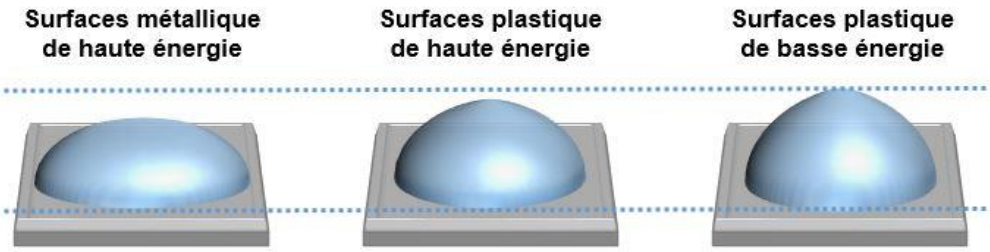
A partir de cette classification (Figure 9), le type d'interaction possible entre le matériau et l'adhésif, et donc le type d'adhésif peut être choisi pour s'adapter au mieux au matériau et à l'usage. Par exemple, la formation d'une liaison covalente est l'unique voie possible dans le

---

[127] a) L. H. Sharpe, H. Schonhorn, *Chem.Eng. News.* **1963**, *41*, 67–88 ; b) H. Schonhorn, *in Adhesion Fundamental and Practice* **1970**, 12-20.

[128] a) D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747 ; b) D. H. Kaelble, *J. Adhesion.* **1970**, *2*, 66–81.

cas d'une adhésion sur des polyoléfines car leur faible énergie de surface les rend inertes à toute autre interaction.



Surfaces	mJ/m²	Surfaces	mJ/m²	Surfaces	mJ/m²
Cuivre	1103	Nylon	46	Polystyrène	36
Aluminium	840	Polyester	43	Acetate	36
Zinc	753	Polyuréthane	43	**Polyéthylène**	**31**
Etain	526	Polycarbonate	42	**Polypropylène**	**29**
Plomb	458	Acrylique	38	**Poly(fluorure de vinylidène)**	**29**
Acier inoxydable	700-1100			**Polytétrafluoroéthylène**	**18**

Hydrophilie

Figure 9. Energies de surface

II.1.b. Liaisons interfaciales

L'adhésion est donc due à l'interaction entre l'adhésif et le support *via* différentes liaisons possibles sur la surface :[129]

- Les liaisons intermoléculaires comme les liaisons hydrogènes ou des liaisons de Van der Waals (Forces de Keesom, de Debye, de London) ont été évoquées précédemment et participent à l'augmentation de la tension de surface du support. L'énergie de ces liaisons est faible, de l'ordre de 2 à 30 kJ/mole.
- Les liaisons ioniques résultent de l'association de deux ions de charges opposées avec une énergie comprise entre 400 et 800 kJ/mole.
- Les liaisons métalliques, quant à elles, ont une énergie plus faible, entre 100 et 400 kJ/mole. Dans celle-ci les atomes mettent en commun un ou plusieurs électrons qui permettent la conduction électrique.
- Les liaisons covalentes résultent, pour leur part, d'un partage de deux électrons entre deux atomes, avec une énergie de liaison comprise entre 150 et 950 kJ/mole.

Selon l'application souhaitée, le choix du type de liaison et donc le choix de l'adhésif sont primordiaux. Un matériau possédant une énergie haute à moyenne peut effectuer différents types d'interactions, faible ou forte (irréversible).

II.1.c. Rhéologie

La création d'un réseau polymérique et donc l'augmentation de la viscosité permet de renforcer l'adhésif, en le rendant plus déformable ou plus résistant aux contraintes. Cela

[129] J. Israelachvili, *in Intermolecular and Surface Forces*, **2011**, 674.

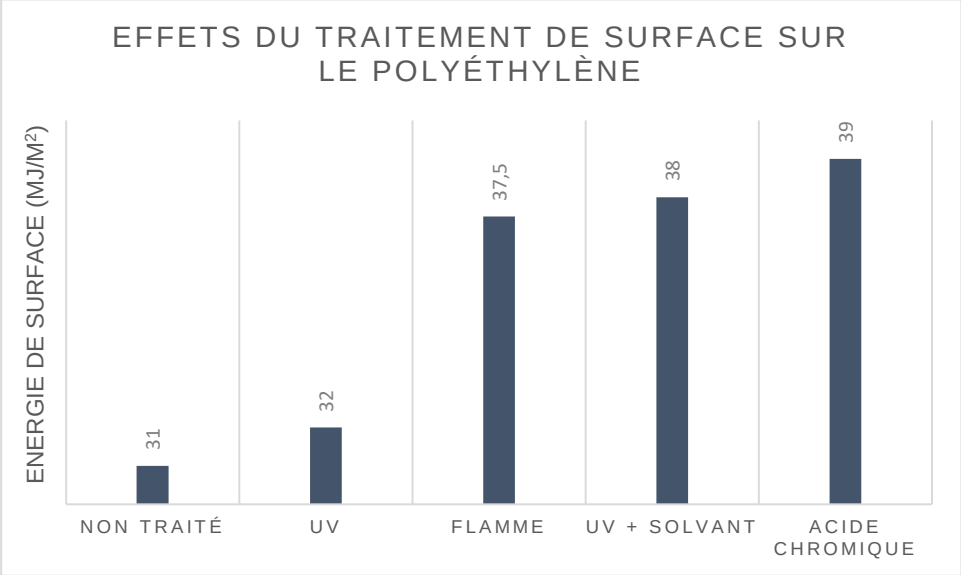
permet donc d'augmenter les performances de l'adhérence.[130] Par exemple, certains adhésifs à base de polyuréthane possèdent une transition vitreuse faible, ce qui leur confère une propriété élastique dite caoutchoutique permettant une meilleure adhérence sur une surface.[131] Il est à noter que l'applicateur (pistolets, pipettes…) doit être adapté à la viscosité.

II.1.d. Traitements de surface

Dans de nombreux cas, un traitement de surface est nécessaire afin de préparer le substrat à l'assemblage. Les traitements permettent l'augmentation de la tension de surface, l'augmentation de l'ancrage mécanique et/ou favorisent la création de liaisons chimiques. Ces différents traitements peuvent être mécaniques, chimiques ou encore physiques.

Les traitements mécaniques permettent d'éliminer les couches de pollutions et d'augmenter la rugosité de la surface. Des techniques de ponçage, sablage ou grenaillage sont possibles mais il est souvent nécessaire d'en éliminer les résidus. Ce traitement joue uniquement sur la mouillabilité de la surface et sur l'ancrage mécanique dans les pores créés dans le matériau.

Les traitements les plus utilisés sont les procédés chimiques par dégraissage ou décapage. Ces techniques permettent de dépolluer la surface par un solvant ou par des acides/bases (poussière, oxydation…). Enfin, les traitements de "conversions" consistent en la création d'une nouvelle couche sur le substrat (phosphatation, chromatation...).[3] Des primaires d'adhésion sont aussi répandus afin d'augmenter l'adhésion. Ce sont malheureusement des traitements assez lourds à mettre en place pour de grandes surfaces.



Graphique 2. Effets du traitement de surface sur le polyéthylène

[130] P. G. de Gennes, *Langmuir* **1996**, *12*, 4497–4500.
[131] a) E. M. Petrie, *in Handbook of Adhesives and Sealants*, **2004**, 764. ; b) F. Zafar, *Polyurethane*, **2012**, 3-16.

Ces techniques permettent d'augmenter la tension de surface du matériau. Cependant, le gain en énergie dépend du traitement et n'est pas toujours très efficace. Par exemple sur du polyéthylène, le traitement par oxydation chromique est plus efficace que le traitement par UV (Graphique 2).[132] Selon le type de collage souhaité, le traitement doit être effectué entre quelques minutes et quelques heures avant la pose de l'adhésif, pour ne pas perdre en efficacité.

Des traitements plasma ou corona, quant à eux, donnent naissance à des radicaux à la surface du support. Il reste difficile de traiter des pièces complexes et de grande dimension par cette technique.[3b] Ces deux techniques sont utilisées pour des activations ponctuelles ou en fines bandes. Le traitement par flamme est en revanche utilisable sur de grandes surfaces et est d'ailleurs utilisé dans l'automobile.[133] Par exemple, pour la création d'une liaison covalente uréthane sur une surface de polyoléfine, la surface est traitée par plasma.[134] Les fonctions hydroxyles nécessaires à la création de la liaison covalente sont issues de la formation de radicaux par le plasma, suivie de leur oxydation. Les fonctions libres isocyanates d'un polyuréthane peuvent ainsi réagir sur les fonctions hydroxyles (Figure 10).

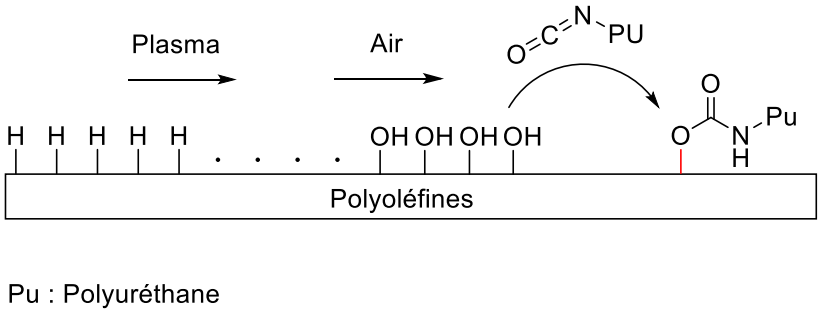


Figure 10. Adhésion sur polyoléfine par traitement plasma

II.1.e. Assemblages et contraintes

Différents types d'assemblages et de contraintes sont employés.[135] Dans notre cas, un assemblage à recouvrement simple avec contrainte par cisaillement est utilisé comme tests standardisé mais il existe d'autres modes d'assemblages : l'assemblage en bout, bord à bord ou bien bord à bord à recouvrement (Figure 11).

---

[132] Rauhut, H.W. Adhes. **1970**, *13*, 34.
[133] C. Jossé, Université de Lyon, **2016**, 131.
[134] a) M. R. Sanchis, V. Blanes, M. Blanes, D. Garcia, R. Balart, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1558–1568 ; b) J. Tyczkowski, I. Krawczyk-Kłys, S. Kuberski, P. Makowski, *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 767–773 ; c) C. Mandolfino, E. Lertora, C. Gambaro, M. Pizzorni, *Polymers* **2019**, *11*, 202.
[135] J. Cognard, *in Science et Technologie Du Collage*, **2006**, 76.

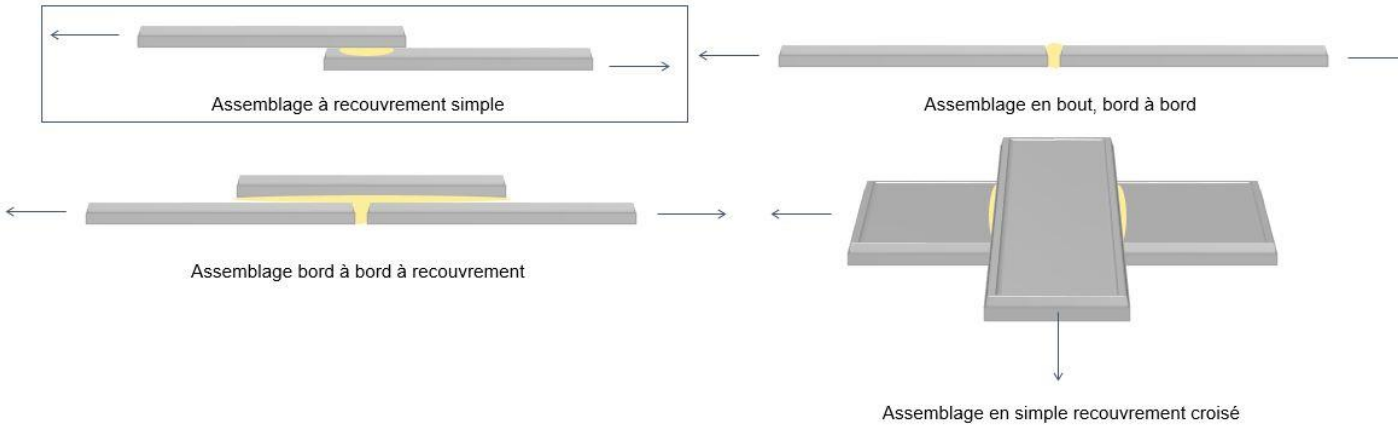


Figure 11. Assemblages à recouvrement simple

Une fois assemblés les matériaux peuvent subir différentes contraintes.[136] La contrainte par cisaillement qui nous intéresse s'applique de manière parallèle ou tangentielle à une face d'un matériau. Les autres contraintes sont appliquées de manière perpendiculaire (compression, traction, pelage) ou par torsion des deux plaques (Figure 12). Les assemblages et les contraintes réalisées dépendent quasi exclusivement du type d'adhésif et de l'application. Une contrainte par torsion est généralement utilisée pour des adhésifs élastiques alors qu'une contrainte par pelage est utilisée pour les adhésifs PSA. Les contraintes par cisaillement, traction et compression sont quant à elles destinées à une application automobile.

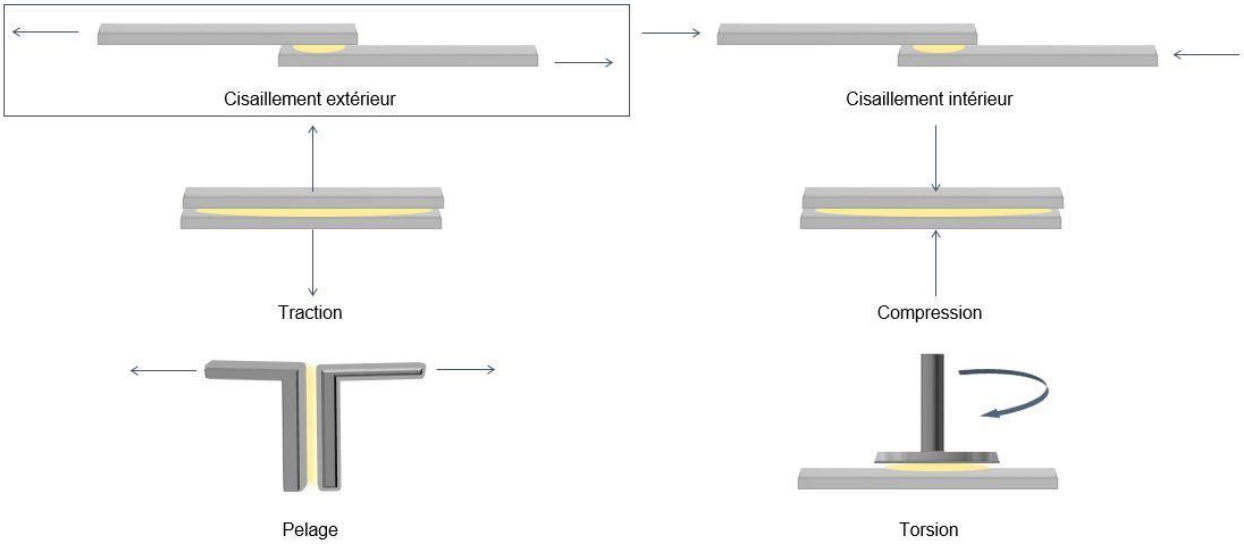


Figure 12. Types de contraintes

II.1.f. Types de rupture d'adhérence

Plusieurs faciès à la rupture existent après que des contraintes mécaniques aient été appliquées. Le résultat de ces contraintes permet de déterminer le type d'interaction entre l'adhésif et le support (Figure 13). Une rupture adhésive indique plutôt des interactions faibles

[136] A. Lamure, in *Adhesion et Adherence des Materiau*, **2016**, 1–57.

alors qu'avec une rupture cohésive ou support témoigne d'interactions fortes ou de liaisons covalentes. La rupture adhésive intervient à l'interface adhésif/support et les propriétés mécaniques de l'adhésif sont supérieures à celle de l'interface. La rupture cohésive est observée lorsque les propriétés mécaniques de l'adhésif sont plus faibles que celles de l'interface. Enfin, la rupture support intervient lorsque les propriétés mécaniques de l'adhésif sont plus fortes que celles du support.

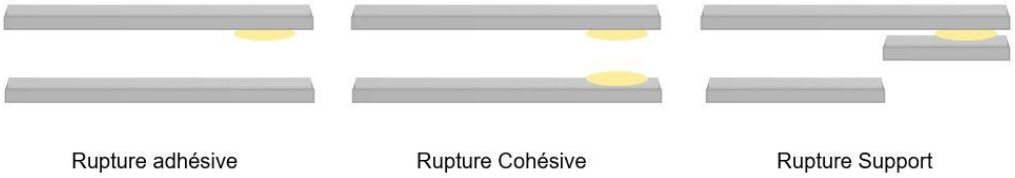


Figure 13. Faciès à la rupture

Lors d'essais mécaniques sur les adhésifs, des valeurs à la rupture sont également données et viennent confirmer le faciès obtenu. Néanmoins, ces valeurs fluctuent en fonction des matériaux utilisés et sont donc substrats dépendants. Sur un matériau de haute énergie, les valeurs de contraintes peuvent être élevées avec une rupture adhésive mais *a contrario* sur un matériau de basse énergie, cette même valeur peut correspondre à une rupture cohésive ou support.

II.1.g. Polyoléfines

La plus grande famille de matière plastique sont les polyoléfines comprenant les polyéthylènes (PE), les polypropylènes (PP), les polychlorures de vinyle (PVC PVC-C) et les polyfluorés (Polyfluorure de vinylidène PVDF, Polytétrafluoroéthylène PTFE). Les polyoléfines et plus précisément les PP, PE, PTFE et PVDF, sont, au vu de leur structure, très hydrophobes et possèdent une grande résistance chimique (acide, base, solvant…). Les PE et PP sont des thermoplastiques très difficiles à coller du fait de leur surface presque inerte. Leur assemblage se fait donc mécaniquement par boulonnage ou encore par fusion des deux matériaux. Ces types de matériaux sont employés en aéronautique ou dans l'industrie automobile ; ils entrent également dans la fabrication de réservoirs, d'éléments de plomberie, de prothèses médicales et également dans le domaine alimentaire. Les PE et PP ont l'avantage d'être peu couteux et un peu plus réactifs que leurs homologues fluorés.
Dans notre cas, les polyoléfines utilisées ne seront pas traitées afin de s'affranchir de cette étape mais seront néanmoins teintées. Ces supports sont qualifiés de surfaces non réactives. Il faut donc créer une liaison covalente entre le support et l'adhésif afin d'assurer la solidité de l'assemblage. L'approche que nous avons étudiée consiste à arracher un hydrogène à la surface de ces polyoléfines afin d'y faire croitre une chaine polymérique.

II.2. Arrachement d'hydrogène initié par un dérivé du bore

II.2.a. Arrachement de liaison C-H via un radical boryle

L'arrachement d'atomes d'hydrogène sur des liaisons carbone hydrogène déficientes en électrons est possible par un radical boryle (Chapitre I.II.2). L'arrachement d'un atome d'hydrogène sur un substrat moins réactif et se rapprochant plus d'une polyoléfine est également possible. Un renversement de la polarité du radical électrophile à l'aide d'un complexe amine borane permet d'obtenir un arrachement exclusif de l'hydrogène (Schéma 37 éq. 2) contre une addition sur la double liaison C=C avec un radical électrophile (Schéma 37 éq. 1).[65a] Toutefois, la nucléophilie d'un radical boryle peut varier selon ses substituants allant même jusqu'à devenir électrophile dans le cas où un groupement électroattracteur est placé sur l'atome de bore.[66] A ce jour, aucun arrachement d'hydrogène sur un support de faible énergie n'a été effectué avec seulement un complexe amine borane .

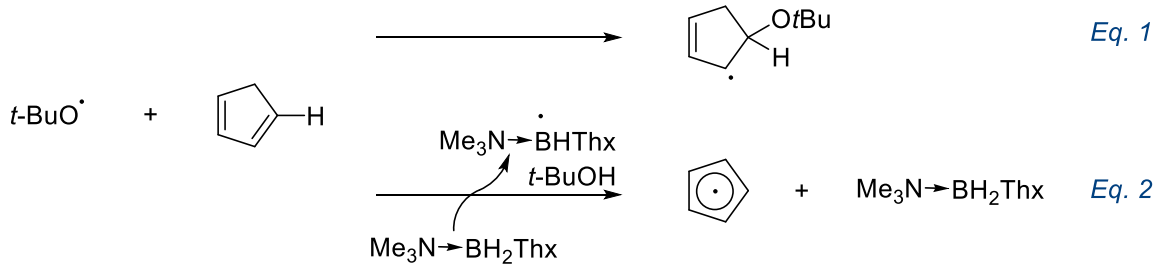


Schéma 37. Arrachement d'hydrogène par un radical boryle

II.2.b. Arrachement de liaison C-H via un trialkylborane

M. Sonnenschein et X. Wang[60,137] ont montré qu'un trialkylborane à température ambiante générait des radicaux à la surface des polyoléfines par arrachement d'hydrogène. Comme présenté dans le chapitre I, le trialkylborane forme des radicaux alkyles et alkoxy en présence d'oxygène (Schéma 38). Ceux-ci sont capables de réagir sur des chaines alkyles non fonctionnalisées. Des analyses de RPE et GC/MS ont été réalisées afin d'identifier les radicaux formés et ont confirmé le mécanisme décrit ci-dessous.

L'arrachement d'hydrogène sur des alkanes utilisés par les deux groupes par un radical alkoxy issue d'un trialkylborane a été confirmé par la présence de l'alcool correspondant. Il n'est cependant pas exclu qu'un radical alkyle provenant d'un trialkylborane puisse également arracher un atome d'hydrogène.

[137] M. Li, Z. Zheng, S. Liu, W. Wei, X. Wang, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, *31*, 36–42.

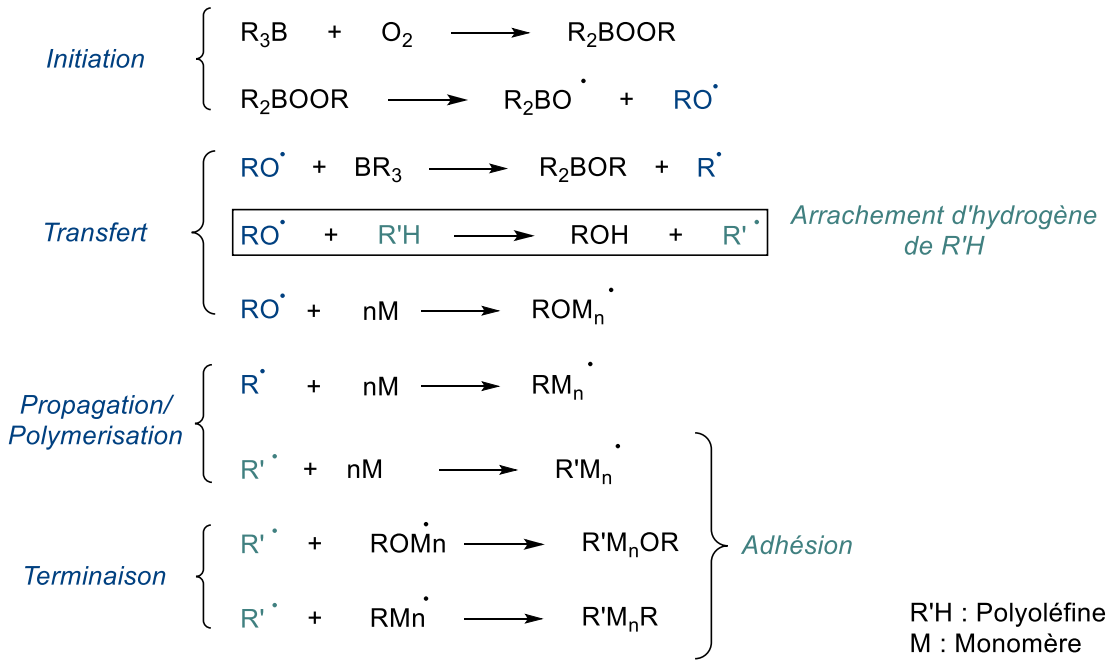


Schéma 38. Mécanisme d'arrachement d'hydrogène et d'adhésion

II.3. Solution existante d'adhésion sur PP

L'adhésion sur une surface de basse énergie telle que le PP est un challenge car cette surface est chimiquement inerte. L'adhésion sur PP reste dès lors marginale aux vues des faibles performances des traitements physiques ou chimiques. Néanmoins, l'utilisation d'amorceur radicalaire permettant de former une liaison covalente sur des surfaces de basses énergies sans traitement préalable s'est développée.

Entrée	Entreprise	Base polymérique	Amorceur
1	3M	Polyacrylate	VAZO
2	Henkel Loctite	Polyacrylate ou Polyméthacrylate	Peroxyde de benzoyle
3	Loctite	Polyméthacrylate	Triéthylborohydrure de lithium
4	Henkel	Polyméthacrylate/ Polyuréthane	Triéthylborane diaminopropane

Tableau 7 : Formulation existante pour adhésion sur surface de basse énergie

Ainsi l'entreprise 3M a décrit une formulation adhésive (Tableau 7 entrée 1) à base d'acrylate comprenant un hyponitrite 2,2′-Azobis(2-methylbutyronitrile) (VAZO™) pouvant adhérer sur le polypropylène.[138]

[138] a) M. L. Tumey, S. Paul, D. W. Zhu, J. Ma, Z. Chen, M. P. Lehmann, *Low Surface Energy Adhesive*, **2016**, US 2016/0108295 A1 ; b) W. E. Butcher, E. S. Tillman, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2224–2233.

En outre, une formulation bicomposante[139] basée sur la polymérisation d'acrylate ou de méthacrylate mais aussi l'adhésion sur la surface *via* un radical benzoyloxy (Tableau 7 entrée 2).[138b] La formulation est constituée également d'aziridine et d'un monomère portant une fonction acide permettant une réticulation et l'apport d'une résistance mécanique à l'adhésif. L'aziridine peut polymériser en présence d'acide mais une addition de Michael est également possible sur un monomère.

L'utilisation d'organoborane dans une composition adhésive a permis d'améliorer l'adhésion sur les surfaces de basse énergie *via* une polymérisation radicalaire de composés éthyléniques.[140] La libération *in situ* d'un trialkylborane est une solution mise à profit dans une formulation bicomposante (Tableau 7 entrée 3) à base de méthacrylate pour l'adhésion du PP.[141] La réaction acidobasique entre un triéthylborohydrure de lithium et l'acide acrylique conduit à la libération de triéthylborane. Celui-ci forme alors des radicaux éthyles en présence d'oxygène, qui arrachent un atome d'hydrogène de la surface de la polyoléfine. Le radical ainsi formé à la surface du matériau contribue à la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) et forme une liaison covalente entre le support et le polymère.

Il est également possible de libérer du triéthylborane à partir du complexe amine borane correspondant. Ainsi, le complexe diaminopropane triéthylborane a été employé dans une formulation acrylate et uréthane.[142] Le BEt_3 y est décomplexé par réaction avec un isocyanate. Ces derniers sont également utilisés pour former un polyuréthane qui apportent une élasticité plus importante à l'adhésif, pouvant ainsi améliorer les performances d'adhérence (Figure 14). Dans ce cadre, l'entreprise BOSTIK n'a pas de solution et a adapté une formulation bicomposante polyméthacrylate/polyuréthane utilisant le complexe triéthylborane diaminopropane (TEB·DAP). Celle-ci sera détaillée dans la suite (Chapitre II.II).

---

[139] E. Maandi, *Bonding System Having Adherence To Low Energy Surfaces*, **2003**, US 6,632,908 Bl.

[140] a) A. V. Pocius, *Organoborane Polyamine Complex Initiator Systems and Polymerizable Compositions Made Therewith*, **1999**, US 6,008,308; b) C. D. Diakoumakos, D. Lubomirov Kotzev, *Initiator Systems for Polymerisable Compositions*, **2007**, US2007/0135601 A1 ; c) C. D. Diakoumakos, D. Lubomirov, *Initiator Systems for Polymerisable Compositions*, **2007**, US 2007/0135601 A1 ; d) J. Houlihan, B. Kneafsey, N. Sweeney, *Curable Acrylate or Methacrylate Composition*, **2015**, US 9,732,257 B2 ; e) G. P. Karp, R. S. Clough, M. A. Kropp, K. S. Shaffer, *Two-Part Adhesive Composition and Method of Making an Adhesive Composition*, **2016**, WO2016/077166A1.

[141] B. Kneafsey, E. P. Scott, R. M. Hersee, *Adhesive Bonding Systems Having Adherence to Low Energy Surfaces*, **2012**, US 8,202,932 B2.

[142] Y. Wang, C. W. Paul, *Two Part Hybrid Adhesive*, **2009**, WO 2009/120588 A1.

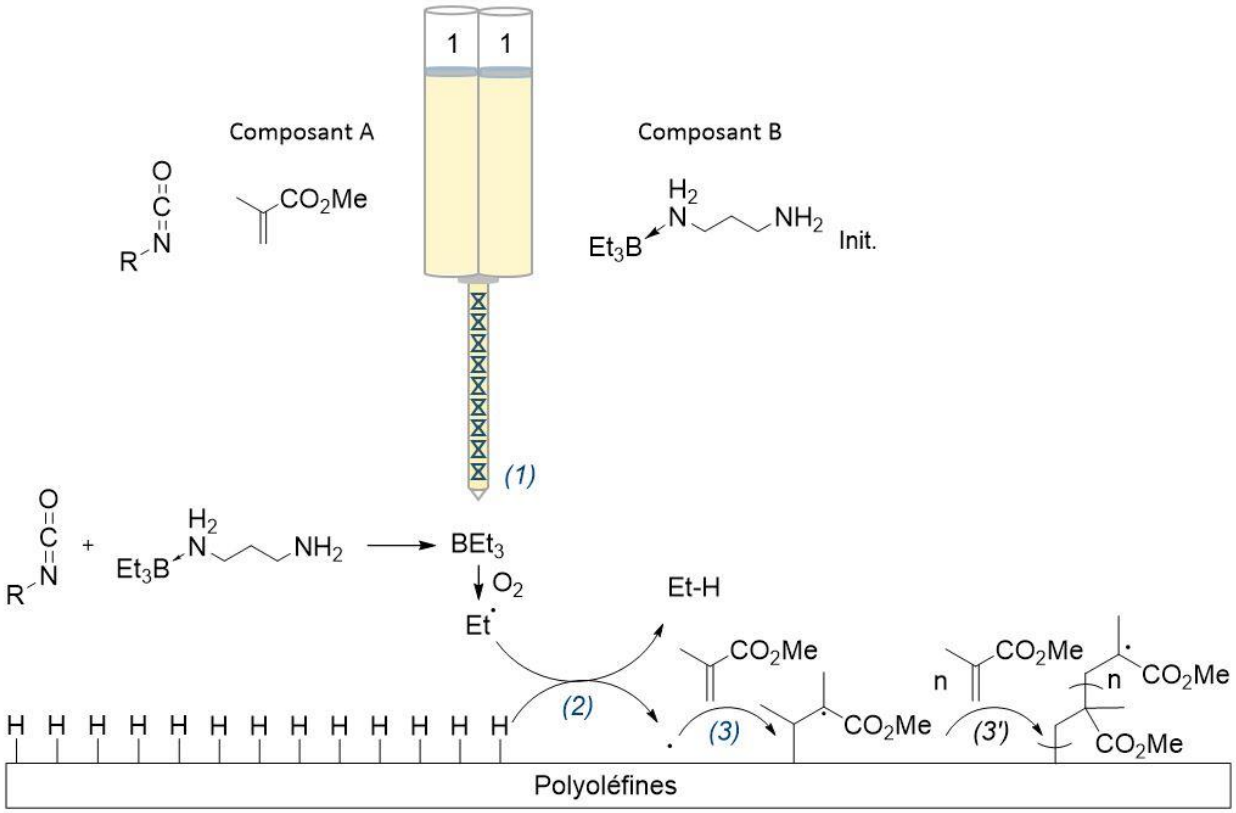


Figure 14. Mécanisme d'adhésion de la formulation bicomposante avec TEB·DAP

II.4. Etude préalable utilisant un complexe borane

Dans les solutions commerciales présentées précédemment le trialkylborane est libéré par une réaction au moment de l'application. Cependant, les trialkylboranes même complexés à une amine restent dangereux et doivent être manipulés précautionneusement. Afin de passer outre l'inflammabilité intrinsèque des trialkylborane, il est possible de les former par un réaction d'hydroboration lors de l'application. Le borane (BH_3) pourrait provenir de la décomplexation d'un complexe amine borane par un isocyanate, suivi d'une hydroboration avec trois équivalents d'oléfines, La réactivité ultérieure devrait être similaire aux solutions existantes (Figure 14). Il est à noter que la majorité des complexes amines boranes sont stables à l'air, à l'eau et à la lumière ce qui représente un avantage non négligeable pour leurs utilisations dans des formulations adhésives industrielles.

Des études préliminaires ont montré que les complexes boranes amorcent la polymérisation du MMA et du styrène et des réactions de transfert d'atomes selon un processus radicalaire. Néanmoins, les mécanismes d'initiations de ces réactions ne sont pas résolus (Schéma 45). Ces études seront détaillées dans les chapitres suivants.

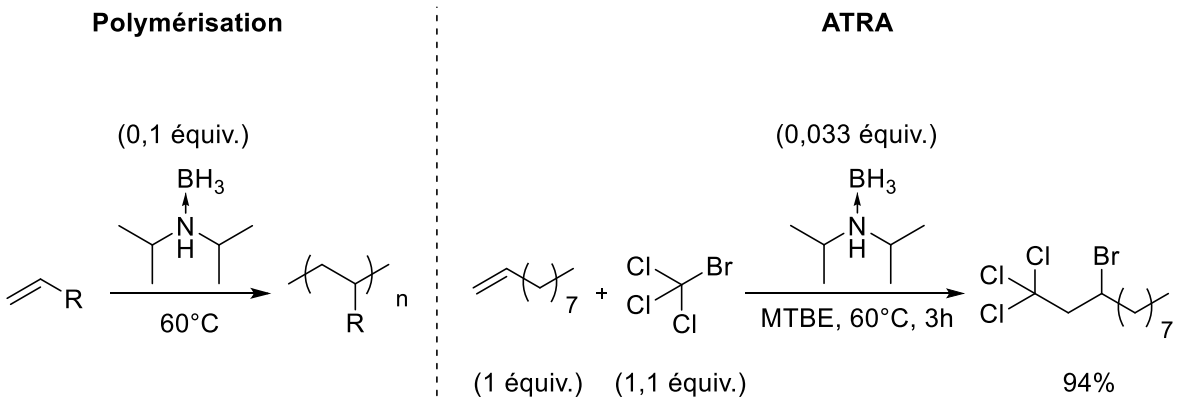


Schéma 39. Initiation radicalaire à l'aide d'un complexe amine borane

Ces résultats étonnants ont conduit à réaliser des tests d'adhérence directement à l'aide de complexes amine boranes, et le di-*iso*-propylamine borane (DIPAB) a permis une adhésion significative sur des polyoléfines. Les complexes boranes ont donc fait l'objet d'un intérêt tout particulier qui a conduit au développement de cette thèse.

III. Résultats : Formation de complexes boranes

Les différentes voies de synthèse des complexes amines boranes ont été exposées précédemment. Durant cette thèse, la formation *in situ* de BH_3·THF utilisant du borohydrure de sodium et de l'acide sulfurique a été employée majoritairement. Dans les cas pour lesquelles cette méthode s'est avérée inefficace, l'échange de ligand avec le BMS a été préféré. La première méthode a également été privilégiée pour éviter les odeurs de diméthylsulfure. Dans tous les cas, une simple extraction permet d'obtenir ces complexes amines boranes avec des rendements moyens à très bons. Les complexes sont facilement identifiables en RMN ^{11}B par un quadruplet bien résolu avec un déplacement chimique autour de -20 ppm.

III.1. Synthèses de complexes boranes

Les effets électroniques et stériques des complexes boranes peuvent influencer l'acidité de Lewis du bore. Pour cela, la synthèse de complexes structurellement variés a été réalisée.

Les premières synthèses ont été effectuées avec des amines primaires, secondaires et tertiaires afin d'obtenir des complexes boranes ayant divers encombrements stériques (Schéma 40).Schéma 40

Divers complexes amines boranes possédant divers squelettes carbonés ont été obtenus. Notons que la complexation sur le phénylhydrazine **4d** est régiosélective sur l'amine primaire et pour le 1,2-diméthylimidazole **4o**, le 1-phénylimidazole **4q** et le 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-ene **4n**, les complexations sont régiosélectives sur l'imine possédant un doublet plus disponible.

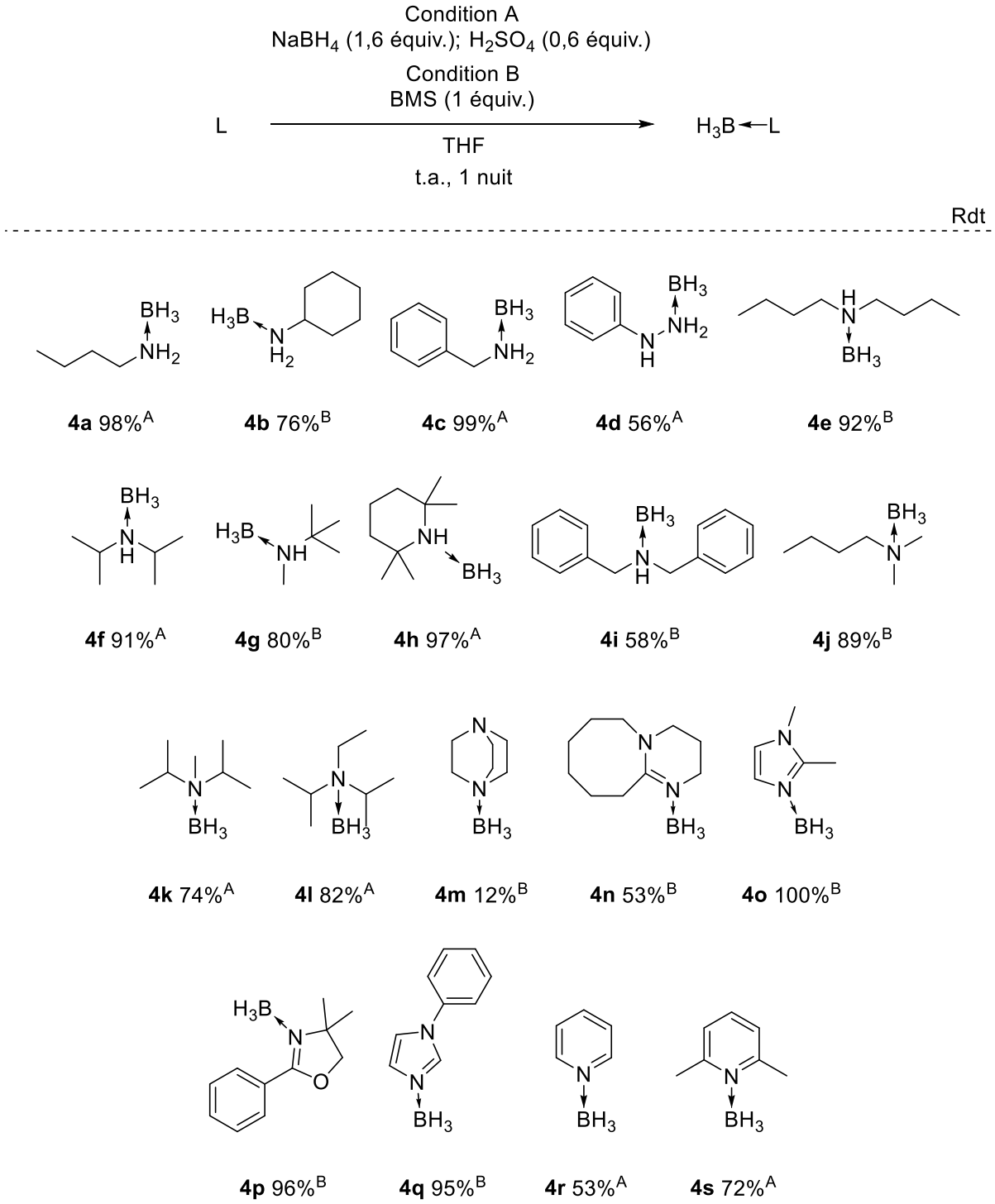


Schéma 40. Synthèse des complexes amines boranes via *BH_3·THF* in situ *ou via BMS*

Dans le même but des complexes hydroxylamine borane ont été synthétisés à partir des chlorhydrates d'hydroxylamines et donc l'usage d'acide n'est pas nécessaire. Deux complexes avec une hydroxylamine primaire **5a**, **5b** et une secondaire **5c** ont été obtenus avec des rendements moyens à bons et avec une sélectivité de complexation sur l'azote et non sur l'oxygène (Schéma 41).

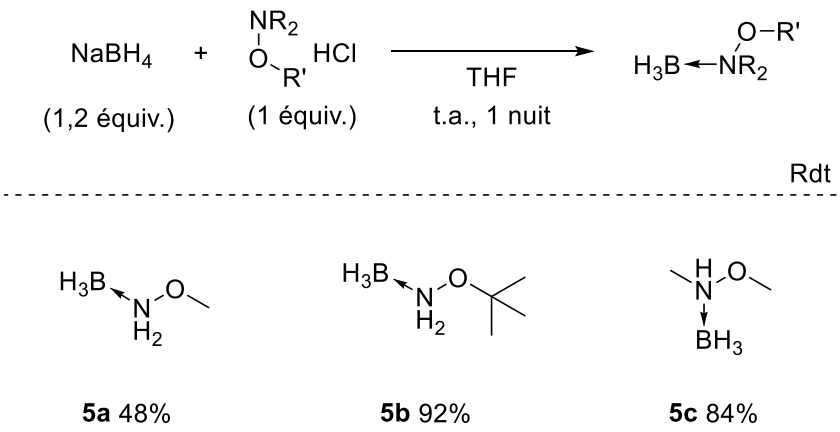


Schéma 41. Synthèse des complexes hydroxylamines boranes via *BH_3·THF* in situ

D'autre amines ont également été utilisées mais n'ont néanmoins pas conduit à la formation de complexe borane. Le complexe diaminopropane borane, analogue au triéthylborane diaminopropane, n'a pas été obtenu malgré les efforts répétés de changement de conditions opératoires. Les autres méthodes basées sur l'échange avec le BMS, ou bien à l'aide d'une troisième méthode utilisant $Na_2CO_3/NaBH_4$.[143] La réaction entre une diamine et BH_3 peut en effet conduire au diaminoborane. Les complexes de la triphénylamine, diphénylamine, 2-phénylpyridine, tridécylamine, quinoline et lépidine, plus difficiles à synthétiser car avec des ligands encombrés n'ont pas pu être obtenus. Le problème est similaire avec les amino silanes, l'hexaméthyldisilazane et le N,N-diéthyltriméthylsilylamine trop peu coordinant et donnant lieu à des rupture de liaison Si-N (470 kJ.mol^{-1}). En dépit d'essais supplémentaires effectués avec du BMS, le mélange reste impur ou se dégrade rapidement après évaporation (perte du signal en RMN du silicium et disparition du couplage bore-silicium) (Schéma 42). Néanmoins, leur synthèse est décrite avec le diborane.[144]

Pour les complexes présentant une liaison bore-phosphore, la même méthode est utilisée, excepté pour l'Irgafos® 168 (tris(2,4-di-tert-butylphényl) phosphite), pour lequel le BMS a été préféré. Ces méthodes ont permis d'obtenir les complexes avec des rendements moyens à très bons (Schéma 42). Ainsi le complexe trioctylphosphine borane **6a** a été obtenu avec un rendement de 95%, le complexes triphenylphosphine borane **6b** avec un rendement de 74%. Les complexes phosphite borane ont été isolé avec 68% de rendement pour le triethylphosphite **6c** et 100% pour le complexe avec l'Irgafos® 168 **6d**.

[143] P. Veeraraghavan Ramachandran, A. S. Kulkarni, Y. Zhao, J. Mei, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11885–11888.
[144] J. A. Soderquist, J. R. Medina, R. Huertas, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6119–6122.

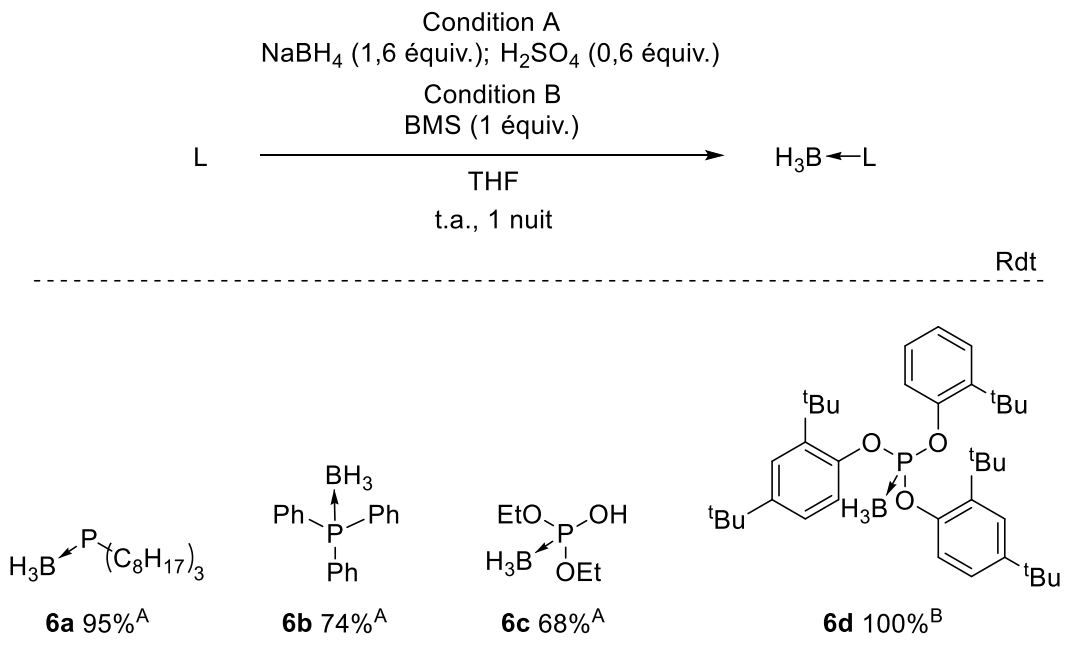


Schéma 42. Synthèse des complexes phosphore via *BH_3·THF* in situ *ou via BMS*

Le complexe 1,3 dimethylimidazoyl-2-yliene borane **7** a été synthétisé *via* une première étape de méthylation du 1-methyl-imidazole suivie de la formation du carbène borane à l'aide de borohydrure de sodium, avec 50% de rendement (Schéma 43). [145]

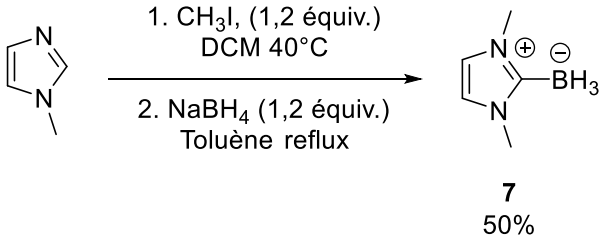


Schéma 43. Synthèse du complexe 1,3 dimethylimidazoyl-2-yliene borane

Les chloroboranes sont connus pour être de meilleurs agents d'hydroboration que les amines boranes classiques, dû à la présence d'un élément électroattracteur rendant le bore plus acide de Lewis. Un complexe dioxane chloroborane **8** a été préparé en deux étapes avec 90% de rendement par réduction au borohydrure de sodium du complexe dioxane trichloroborane, formé in situ par complexation du dioxane sur le BCl_3 (Schéma 44).

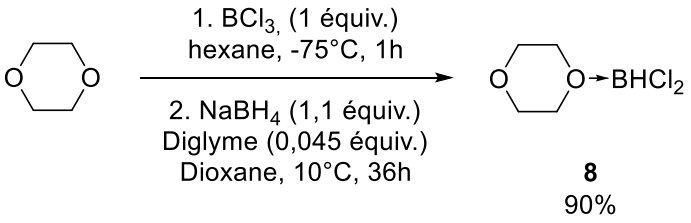


Schéma 44. Synthèse du complexe dioxane chloroborane

[145] F. Wakita, *Org. Synth.* **2015**, *92*, 342–355.

III.2. Synthèses de complexe amine borane polymérique

III.2.a. A partir d'amines polymériques

La réalisation de complexes polymériques a également été menée pour une utilisation dans une formulation adhésive. En effet, la règlementation et des aspects rhéologiques sont à prendre en compte pour une application industrielle. Dans notre cas, la réglementation REACH ne concerne pas véritablement les complexes boranes car ils seront utilisés en faible quantité. Cependant si un enregistrement des complexes devait avoir lieu, le complexe sous forme de polymères permettrait de bénéficier d'une procédure d'enregistrement allégée. Il est à noter que comme tout composant de la formulation l'influence sur la rhéologie et l'homogénéité de la colle doit être maitrisée. (voir II.1).

Dans un premier temps, deux complexes polyétheramine-borane (Jeffamine®) ont été préparés à partir de borohydrure de sodium. Les deux Jeffamines® préalablement utilisées sont la M600, polyéther monoamine de masse moyenne 600 g.mol^{-1} et la ED600, polyéther diamine de masse moyenne 600 g.mol^{-1}. Les complexes mono **9a** et di boranes **9b** ont été obtenus avec de bon rendements (Schéma 45).

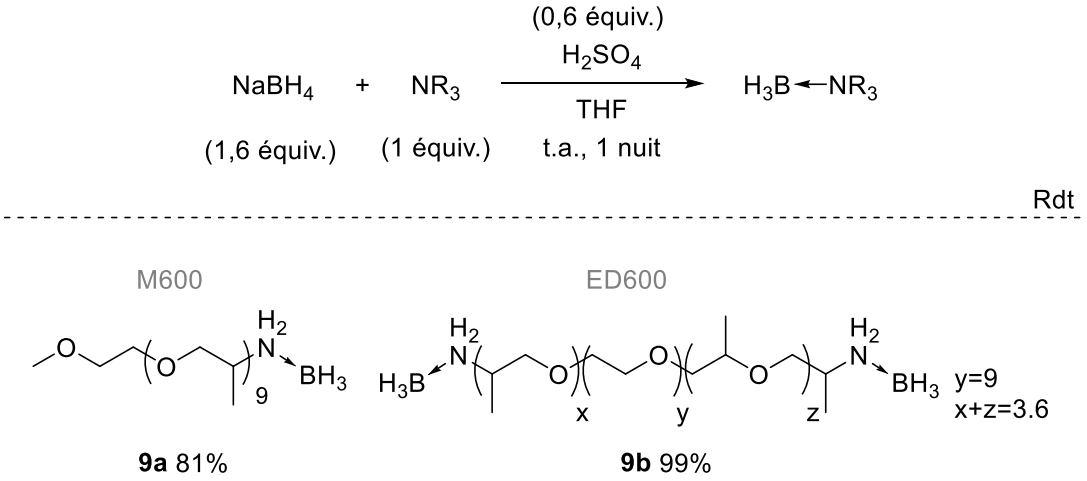


Schéma 45. Synthèse des complexes amines boranes polymériques via *BH_3·THF* in situ

Puis, pour une meilleure efficacité, les autres polyétheramines plus visqueuses ont été modifiées avec du BMS. Les amines polymériques utilisées ont été la Jeffamine® D230 **9d**, polypropylène glycol terminé amine de masse moyenne 230 g.mol^{-1}et la D2000 de masse moyenne 2000 g.mol^{-1} **9c**. La Jeffamine® EDR 148 **9e** est un polyether diamine base PEG. Le Priamine 1071 **9f** est un dimère diamine. Le SD2001 **9g** est une Jeffamine® de structure polyetheramine bifonctionelle et le SP012 **9h** un polyaziridine (Schéma 46). Excepté pour la tris(dioxa-3,6-heptyl)amine **9i**, aucun écart de déplacement chimique en RMN du proton et du carbone entre l'amine de départ et le complexe amine borane n'a été observé. En conséquence, aux vues de la disparition des signaux des NH en ^{1}H RMN et en infrarouge et

également les signaux significatifs du borane en ^{11}B RMN et en infra rouge, une formation totale en complexe a été postulée.

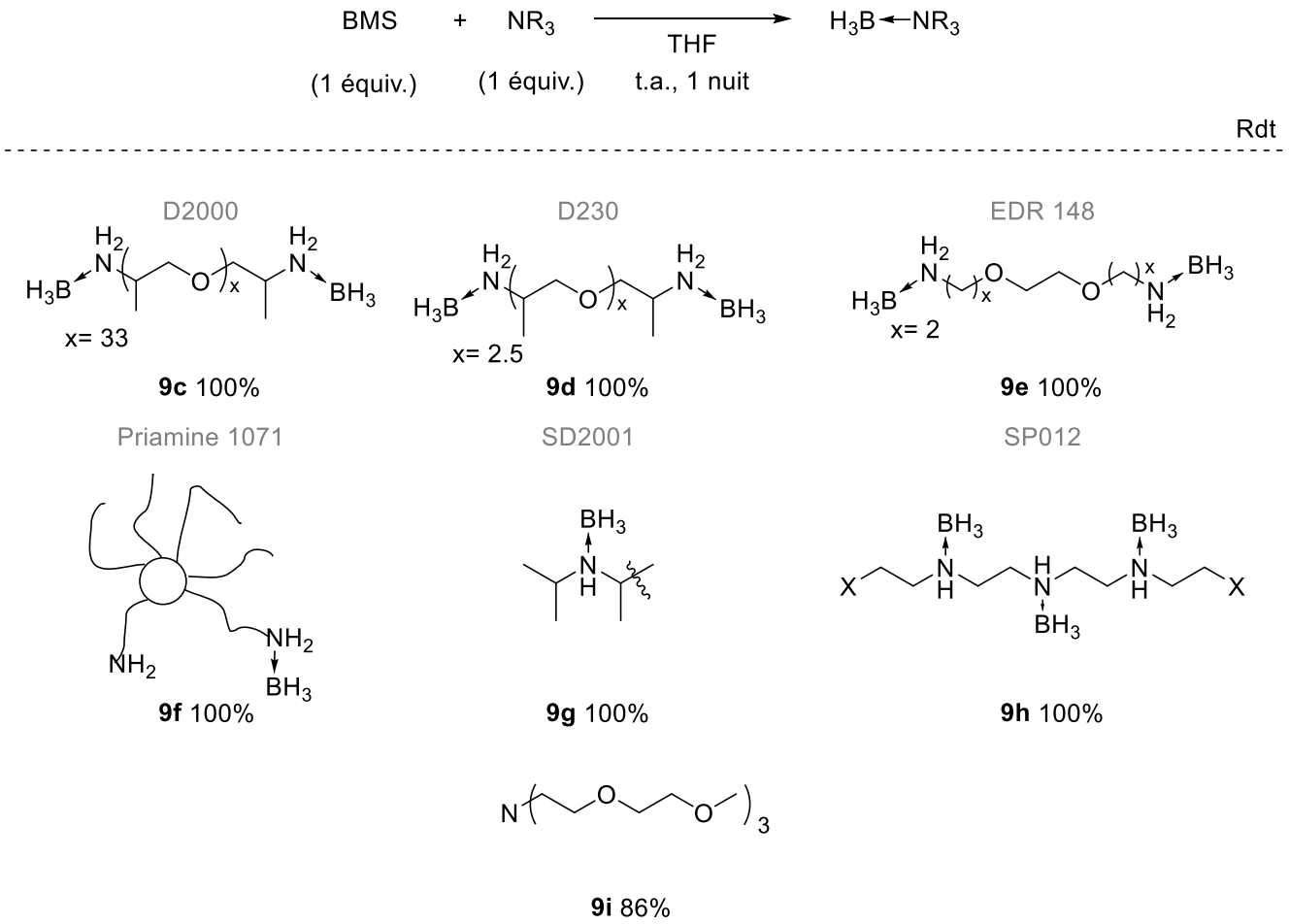


Schéma 46. Synthèse des complexes amines boranes polymériques via *BMS*

III.2.b. Polyaminoboranes

Il est également possible de préparer de complexes amineboranes dans lesquels la chaine polymérique est constituée uniquement de liaison B-N. Ces polyaminoboranes ont été synthétisés par échange d'amine sur le di-*iso*-propylaminoborane (DIPOB).[146] Le DIPOB est obtenu par la thermolyse du di-*iso*-propylamineborane (DIPAB). La butylamine, la diaminopropane ont conduit au polybutylaminoborane **10a**, décrit par l'équipe de G. Alcaraz,[147] poly(1,3-propyldiaminodiborane) **10b** et au poly(1-aminoboryle-3-amineprope) **10c** avec respectivement 53%, 59% et 64% de rendement. Un large pic à -7,6 ppm est observé pour le polybutylaminoborane et à -7,4 ppm pour les composés **10b** et **10c**. Cependant, les polymérisations des Jeffamine® M600 et ED600 n'ont pas formé de polyaminoborane, car potentiellement trop encombrées. Les conditions de température de

[146] A. Ledoux, P. Larini, C. Boisson, V. Monteil, J. Raynaud, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15744–15749.
[147] C. A. De Albuquerque Pinheiro, C. Roiland, P. Jehan, G. Alcaraz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1519–1522.

réaction ont été choisies en fonction des températures de fusion des amines pour avoir un milieu réaction homogène (Schéma 47).

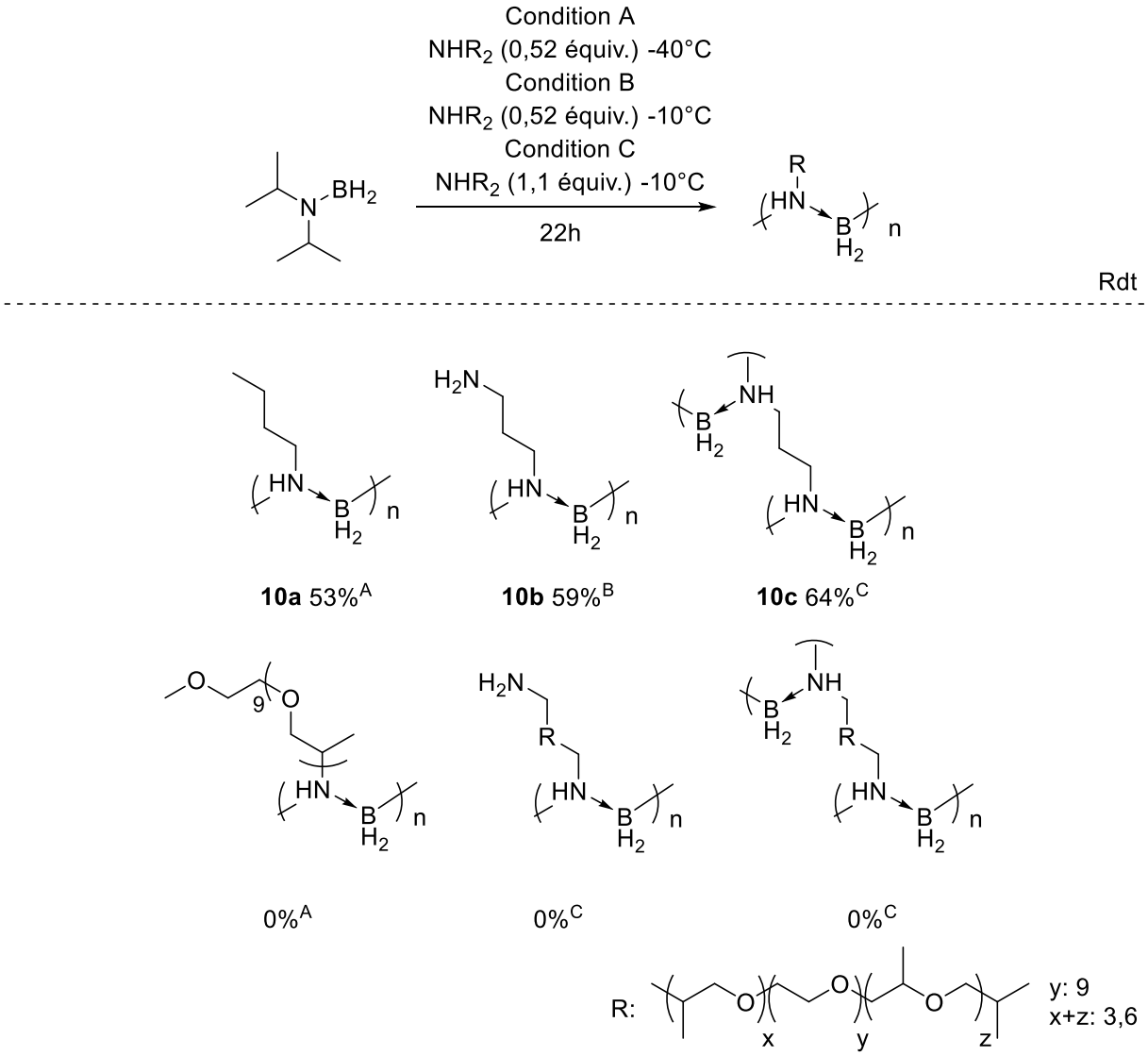


Schéma 47. Synthèse des polyaminoboranes

III.3. Synthèses de complexes triéthylborane

Des complexes ligand-triéthylborane ont été synthétisés dans le but de disposer de complexes originaux pouvant être utilisés directement dans une formulation adhésive pour BOSTIK.

III.3.a. Complexe diaminopropane triéthylborane

Tout d'abord, le complexe de référence diaminopropane triéthylborane TEB·DAP **11** a été synthétisé par un ajout lent de triéthylborane dans l'hexane à température ambiante sur une solution de diaminopropane dans du benzène-d_6. Après 2 heures sous agitation, le complexe est obtenu avec 95 % de rendement, identifiable en RMN du bore par un singulet à -3,7 ppm (Schéma 48).

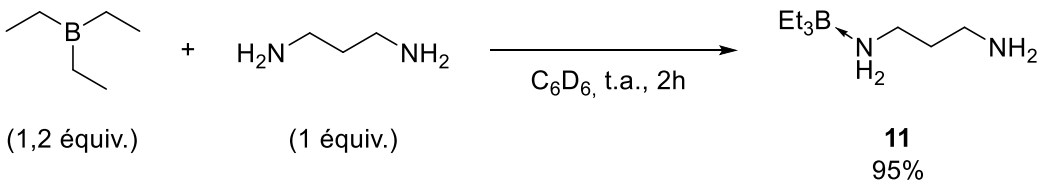


Schéma 48. Synthèse du complexe TEB·DAP

III.3.b. Formation de complexe triéthylborane alkoxyamine

La quasi-totalité des complexes ligand triéthylboranes ont été brevetés pour l'utilisation en polymérisation et en formulation adhésive.[148,140,140b] Il semblerait que des complexes utilisant des dérivés de l'hydroxylamine puissent ne pas être protégés, et par conséquent leur synthèse a été essayée. La formulation adhésive étant optimisée par BOSTIK avec TEB·DAP **11**, une simple substitution permettrait de fournir rapidement une solution pour l'adhésion sur polypropylène.

Pour cela, le complexe N,O-diméthylhydroxylamine triéthylborane a été synthétisé avec le chlorhydrate de la N,O-diméthylhydroxylamine et du triéthylborohydrure de lithium (SuperHydride®) fraichement synthétisé à l'aide de tétrahydruroaluminate de lithium (LAH) et d'hydrure de lithium en boite à gant (Schéma 49).

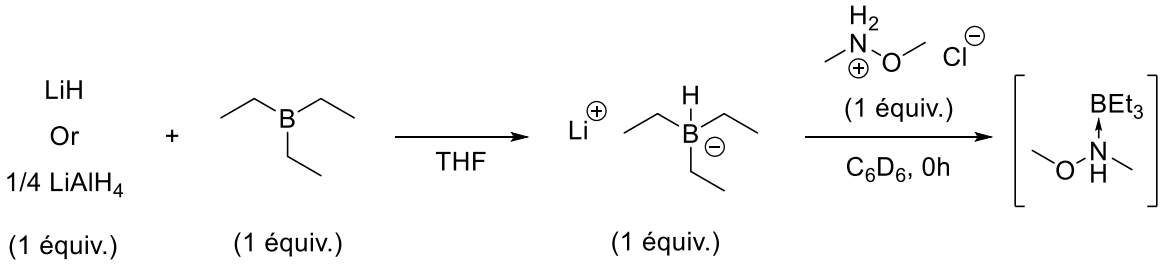
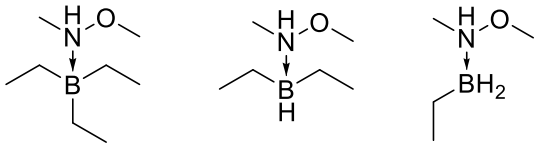


Schéma 49. Synthèse du complexe triéthylborane N,O-diméthylhydroxylamine via *du super hydride préparé*

Le complexe est obtenu en présence d'excès de Super Hydride®. Son déplacement chimique en RMN du bore se situe à 1,1 ppm **12a**. Cependant, la conversion n'est pas totale même après plusieurs jours. Après une simple évaporation, le complexe se dégrade très rapidement. Deux pics à 5 et 3 ppm correspondant au dialkylborane **12b** et au monoalkylborane **12c** sont observés (Figure 15). Etant donné la polarisation de la liaison N-O rendant la basicité de Lewis de l'azote plus faible, le complexe semble instable même en l'absence d'oxygène. Des essais avec du chlorhydrate O-*tert*-butylhydroxylamine ou du O-méthylhydroxylamine ont également été effectués mais n'ont pas été concluants.

[148] B. Von Falkai, D. H. Haberland, A. Reichle, D. Stroh, R. Stroh, *Process for Polymerizing Ethylenically Unsatured Compounds*, **1962**, 3.036.048.



12a **12b** **12c**

Figure 15. Produits observés en ^{11}B RMN

En résumé, 44 complexes ligand-borane dont 12 polymériques ont été préparés *via* trois méthodes et seront par la suite utilisés dans l'étude mécanistique de l'amorçage, en polymérisation, et en adhésion.

IV. Application à l'adhésion sur polypropylène

Une première formulation bicomposante utilisée par BOSTIK est constituée de méthacrylate de méthyle, de polyuréthane et de triéthylborane diaminopropane **11** (TEB·DAP). La valeur de résistance à la traction sur PP non traité à l'aide de cette formulation adhésive est significative (5,5 MPa au bout de un jour). Cette valeur sera notre référence pour les premières mesures de rupture d'adhérence effectuées durant la thèse.

Les tests d'adhésion effectués chez BOSTIK ont tous été réalisés sur des plaques (nommées éprouvettes) de PP de mêmes dimensions en conservant la même méthode de cisaillement pour les tests de traction et une cartouche bicomposante ratio 10/1. Ce ratio permet d'utiliser une faible quantité d'initiateur et de diluant.

IV.1. Optimisation de la formulation

La **formulation 1** élaborée initialement par la société BOSTIK était composée de onze matières premières différentes (Tableau 8). Chaque composant de la formulation a été choisi spécifiquement et a un rôle bien défini, qui va de la réactivité intrinsèque à la rhéologie de la formulation.

- L'amorceur utilisé dans cette formulation est le complexe de référence le TEB·DAP **11**. Ce dernier permet l'arrachement d'hydrogène sur la surface du PP après réaction avec l'oxygène et contribue à la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA).
- Les différents polyuréthanes utilisés apportent de la viscosité et une modification structurelle par la création d'un réseau polymérique PMMA-PU. Le prépolymère polyuréthane terminé isocyanate avec une base MDI (4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène) avec 18% de fonction NCO réactive (PU-I) est également utilisé comme agent décomplexant du TEB·DAP **11**. Le polyuréthane terminé acrylate base HDI (diisocyanate d'hexaméthylène) avec 10,4% de fonction NCO peu réactive (PU-A) a été ajouté pour la création d'un lien avec le PMMA.

*Tableau 8. Composants de la **formulation 1***

	Nom	Composition	rôle	%m
Partie A	PU-I	Polyuréthane (PU) terminé isocyanate	Prépolymere	60
	PU-A	Polyuréthane terminé acrylate	Viscosité, modification de structure	10
	Catalyseur	Dioctylbis(pentane-2,4-dionato-O,O')étain	Catalyseur pour HEMA	0,02
	MMA	Méthacrylate de méthyle	Monomère	30
Partie B	MMA	Méthacrylate de méthyle	Monomère	31
	HEMA	Méthacrylate d'hydroxyéthyle	Lien PMMA / PU	12
	Résine neutre terpène phénolique		Viscosité	21
	Jeffamine D230	Polyétheramine de masse molaire 230 et 2000g/mol		2
	Jeffamine D2000			25
	Silice hydrophobe		Viscosité, Dilution	3
	Triéthylene glycol bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionate		Stabilisateur de Radicaux	6
	TEB·DAP	Triéthylborane diaminopropane	Initiateur	x

Composants de la cartouche bicomposante. Bleu : Partie A, Vert : Partie B, Noir : Partie A & Partie B

- Un deuxième monomère, l'HEMA, possédant des fonctions hydroxyles, a également été introduit afin de former un lien covalent entre le PMMA et le polyuréthane, en réagissant sur les isocyanates restant des polyuréthanes. Cette réaction est catalysée par un complexe d'étain.[149]
- La résine terpène phénolique et les Jeffamines® (D230 et D200) ont permis d'apporter de la viscosité à la formulation.
- La silice hydrophobe est un simple diluant de la formulation.

Tout ceci a permis de former un adhésif homogène permettant d'obtenir une rupture support après 1 jour avec une valeur de rupture d'adhérence de 5,5 MPa.

Néanmoins, les premiers essais de traction effectués sur la même formulation en substituant le TEB·DAP **11** avec trois complexes amines boranes, le DIPAB **4f** et deux complexes amines boranes polymériques base jeffamine® (ED600·BH_3 et M600·BH_3) afin d'apporter de la viscosité, n'ont pas donné de résultats équivalents. Seul le DIPAB **4f** a montré une valeur d'adhésion significative (1,3 MPa) avec un faciès de rupture mixte cohésive et adhésive.

[149] C. Lou, J. Gu, M. Di, L. Ma, Y. Wang, X. Liu, *Iran.Polym. J* **2011**, 9.

L'augmentation du ratio en DIPAB **4f** 6%, 10% et 15% a provoqué une diminution des valeurs de traction sur PP qui passent de 1,3 MPa à 0,1 MPa avec 10% et 15%. Cette nette diminution est sûrement causée par la formation de bulles durant l'application, qui empêchent une bonne adhésion entre le support et l'adhésif. La valeur d'adhérence à 14 jours avec le complexe Jeffamine® M600 borane semblait prometteuse (1,1 MPa), mais seule une rupture adhésive a été observée (Figure 16). La **formulation 1** avec le complexe ED600·BH_3, quant à lui, n'adhère pas à la surface de PP.

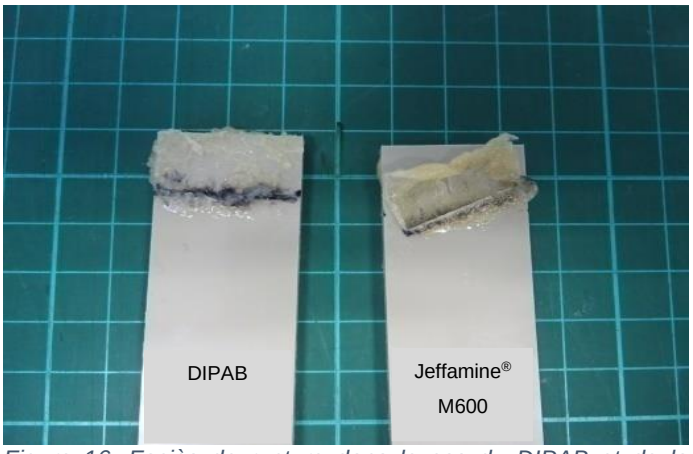


Figure 16. Faciès de rupture dans le cas du DIPAB et de la Jeffamine M600B

Toutefois, il est important de signaler que la formulation n'est pas optimisée pour ce type d'amorceur. Il subsiste des problèmes de viscosité et de reproductibilité de la formulation ce qui laisse entrevoir des améliorations en termes d'adhésion. Une modification de la formulation a donc été effectuée par la suite.

IV.1.a. Tests de réactivités

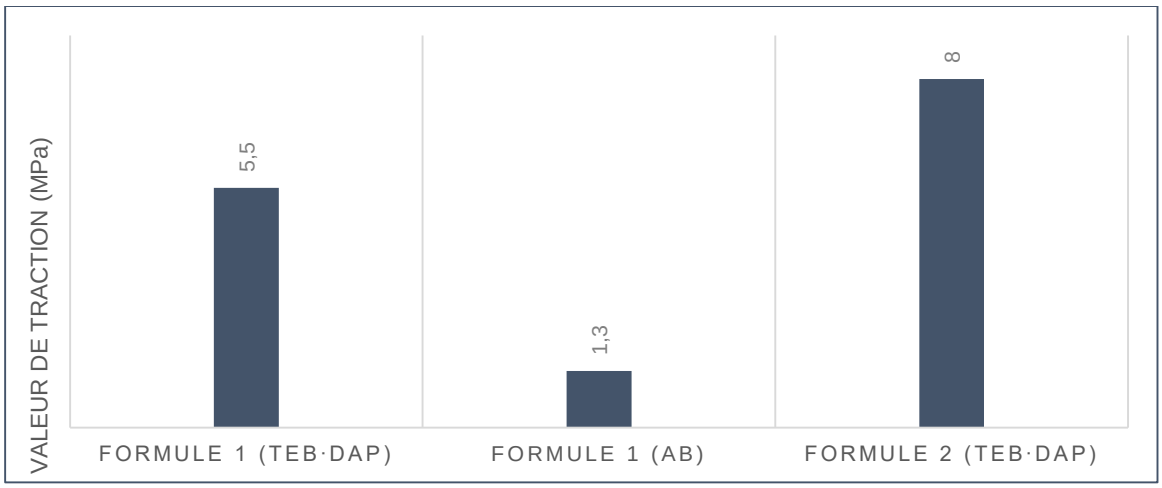
La formulation a été simplifiée et réduite à sept matières premières (Tableau 9), la partie A est composée de microsphère de verre permettant une épaisseur homogène du cordon d'adhésif, de silice hydrophobe, du PU-I, du PU-A et du monomère tétrahydrofurfuryle méthacrylate (THF MA) qui remplace le MMA. Le THF MA est en effet moins volatil que son prédécesseur, moins odorant mais permet également une meilleure résistance à l'humidité. En outre, la transition vitreuse du PTHF MA est plus faible (57°C) que son homologue méthylé (85°C-165°C), ce qui est un avantage pour les propriétés élastiques de l'adhésif.[150] La partie B de la cartouche est composée de l'amorceur TEB·DAP **11** dilué dans du undécylsulfonate de benzyle, un plastifiant servant de charge et constituant. La dilution permet de diminuer les coûts, de diminuer la quantité de l'initiateur, et de limiter la recombinaison des radicaux.

[150] a) S. H. Goh, *in Polymer Bulletin* **1987**, 17 ; b) M. Mohammadi, H. fazli, M. karevan, J. Davoodi, *Eur. Polym. J.* **2017**, *91*, 121–133.

La valeur référence de rupture d'adhérence avec le TEB·DAP **11** sur PP non traité passe de 5,5 MPa à 8 MPa avec une rupture support après 1 jour.

Tableau 9. ***Formulation 2***

	Nom	Composition	rôle	%m
Partie A	PU-I	Polyuréthane (PU) terminé isocyanate	Prépolymere	15
	PU-A	Polyuréthane terminé acrylate	Viscosité, modification de structure	20
	Microsphère de verre		Rhéologie	0,8
	Silice hydrophobe		Viscosité, Dilution	6
	THFMA	Méthacrylate de tétrahydrofuryle	Monomère	59
Partie B	undécylesulfonate de benzyle		Plastifiant	75
	TEB·DAP	Triéthylborane diaminopropane	Amorceur	25



Graphique 3. Adhérence sur PP avec différentes formulations et initiateurs

Dans un premier temps, la **formulation 2** a été testée avec deux complexes amines boranes (DIPAB, DIPEAB) remplissant à 100% la part B et avec le complexe TMPB **4h** dilué à 75 % dans le plastifiant. Le TMPB **4h** est solide donc ne peut être ajouté seul dans la cartouche. Le DIPAB **4f** est conservé pour référence. L'encombrement plus important de la DIPEA et de la TMP pourrait permettre une éventuelle augmentation de l'adhésion par une libération plus aisée du borane. Une fois l'adhésif appliqué, les plaques PP sont laissées dans une armoire ventilée à température ambiante ou dans une étuve à 60°C pour favoriser la polymérisation et l'adhésion. Il est à noter que les trois complexes amines boranes utilisés polymérisent le MMA à 60°C (Chapitre IV). Après quatorze jours, les formulations sont visqueuses mais n'ont pas adhéré à la surface. Dans le cas du TMPB **4h**, la partie A n'était pas homogène et a

obstrué le mélangeur statique, bloquant toute application. Dès lors, seuls le DIPAB **4f** et le DIPEAB **4l** seront utilisés pour la suite des essais.

Une modification a ensuite été effectuée, seul le PU-A a été ajouté car moins réactif que son homologue PU-I. Les fonctions isocyanates des polyuréthanes ne semblent pas compatibles avec les complexes amines boranes. Les formulations avec le DIPAB **4f** et le DIPEAB **4l** ont formé des bulles pendant l'application. Après quatorze jours, malgré la présence d'isocyanate moins réactif, la formulation est restée visqueuse mais n'a pas adhéré à la surface.

- Partie A : PU-A 34%, THFMA 59%, Silice hydrophobe 6%, Microsphère de verre 1%
- Partie B : AB 100%.
- Temps et température : 14 jours à t.a. ou 60°C.

Un polyuréthane, ne comportant pas de fonction isocyanate, a donc remplacé les polyuréthanes utilisés jusqu'à présent. Moins de bulles se sont formées lors de l'application. Cependant les résultats n'ont pas été améliorés.

- Partie A : PU 34%, THFMA 59%, Silice hydrophobe 6%, Microsphère de verre 1%
- Partie B : AB 100%.
- Temps et température : 14 jours à t.a. ou 60°C.

L'exotherme de la réaction entre un isocyanate et une amine était peut-être la cause du début d'adhésion sur PP observé sur la formulation initiale A avec le DIPAB **4f**. Une amine polymérique, Jeffamine® D2000 a donc été ajoutée à la **formulation 2** dans la partie B. Ces formulations ont formé moins de bulles à l'application et un léger exotherme a été constaté. Cependant les résultats d'adhésion ne se sont pas améliorés.

- Partie A : PU-I 15%, PU-A 20%, THFMA 59%, Silice hydrophobe 6%, Microsphère de verre 1%
- Partie B : AB 60%, D2000 40%.
- Temps et température : 14 jours à t.a. ou 60°C.

Malgré les tests effectués en substituant la partie B du DIPAB **4f** par deux nouveaux complexes amines boranes, le di-*iso*-propyléthylamine borane **4l** (DIPEAB) et le tetraméthylpiperidine borane **4h**, (TMPB) dans différentes formulations, les résultats n'ont pas été concluants.

IV.1.b. Compréhension du dégagement gazeux

Lors de l'application de la colle sur le support, des bulles étaient piégées dans celle-ci, ce qui ne permet pas une bonne adhésion. Des tests de compatibilité ont été effectués afin d'identifier la cause du dégagement gazeux. Dans un premier temps le DIPAB **4f** a été mis en présence de chacun des composants de la formulation dans un système ouvert en respectant les proportions de la formulation. Avec le PU-I un important exotherme et des bulles piégées dans le prépolymère sont observés sous atmosphère inerte et à l'air. De même, des bulles ont été observées après deux jours de mise en présence du PU-A et du DIPAB **4f**. Aucune

observation particulière n'a été faite avec les autre composés de la formulation. Le DIPAB **4f** et les isocyanates forment probablement du dihydrogène provenant de la destruction du borane et causant les bulles dans la formule.

IV.1.c. Simplification de la formulation

Dans un premier temps, la formulation a donc été simplifiée au maximum afin de s'affranchir du problème lié à la destruction des boranes par les isocyanates (Tableau 10).
Les différents composants de la formulation tels que les prépolymères ou les charges jouent des rôles primordiaux au niveau de l'adhésion. Il est à noter que la suite des essais a été effectuée à l'aide de gabarits afin de calibrer l'épaisseur et la quantité d'adhésif déposée.

Tableau 10. ***Formulation 3***

	Nom	Composition	rôle	%m
Partie A	Microsphère de verre		Rhéologie	1
	Silice hydrophobe		Viscosité, Dilution	8
	THFMA	Méthacrylate de tétrahydrofuryle	Monomère	91
Partie B	undécylesulfonate de benzyle		Plastifiant	75
	TEB·DAP	Triéthylborane diaminopropane	Amorceur	25

Afin de vérifier la faisabilité de la formulation, le complexe de référence, le TEB·DAP **11**, a été placé dans la nouvelle **formulation 3.** La formulation ne comportant plus d'isocyanate, il a été nécessaire d'ajouter un décomplexant : ici, des anhydrides d'acide. Les valeurs de traction ont été de 4,7 MPa avec l'anhydride succinique et de 6,5 MPa avec l'anhydride n-dodecenyl succinique après un jour avec une rupture cohésive. La formulation sans anhydride n'a pas permis d'adhésion. La **formulation 3** est donc compatible avec les trialkylboranes.

Partie A : THFMA 91%, Silice hydrophobe 8%, Microsphère de verre 1% + n% anhydride

Partie B : 25/75 TEB·DAP/Plastifiant

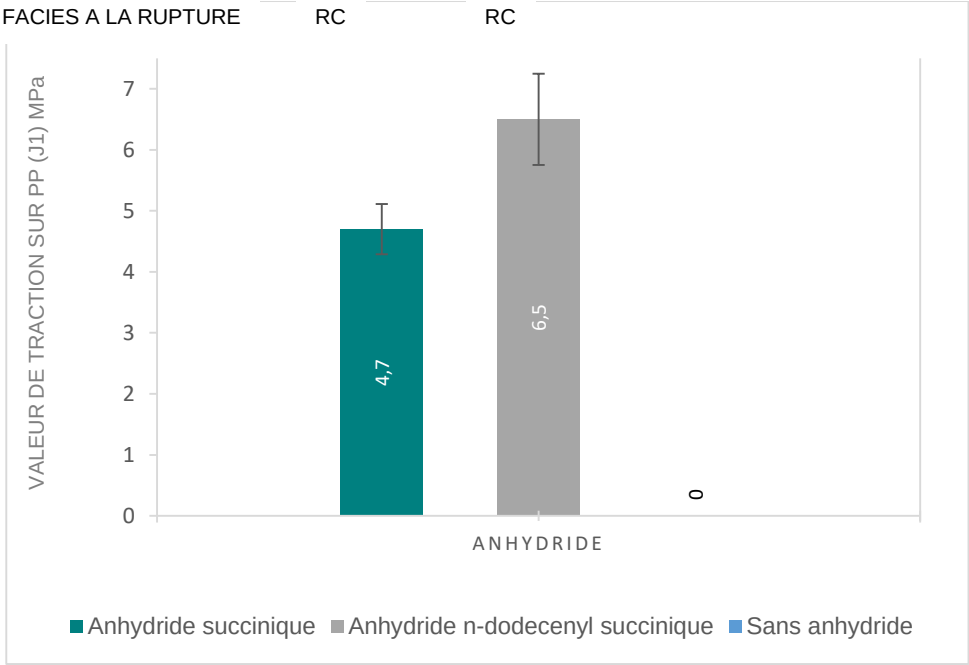
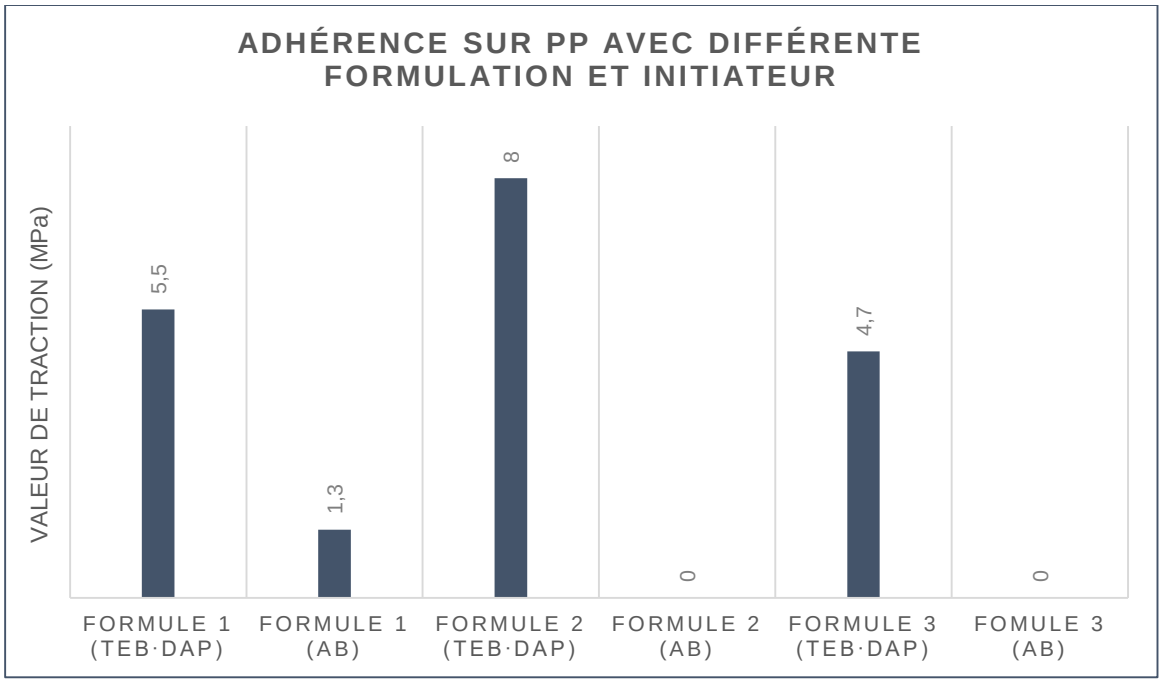


Figure 17. Influence du complexe de référence dans la formulation 3

Les complexes DIPAB **4f** et DIPEAB **4l** dans la **formulation 3** n'ont conduit ni à une adhésion, ni à une polymérisation. En dépit des essais effectués sans isocyanate ou sans polyuréthane, l'utilisation de complexe amine borane n'a pas été fructueuse pour l'adhésion sur PP (Graphique 4).



Graphique 4. Adhérence sur PP avec différentes formulations et initiateur

IV.2. Décomplexation par un isocyanate

La décomplexation du complexe TEB·DAP **11** par un isocyanate comme présenté ci-dessus s'est révélée efficace et a permis la libération du triethylborane. L'objectif de cette étude a été de comprendre la réactivité entre les complexes amines boranes et les isocyanates afin de les décomplexer à leur tour et d'éviter les problèmes de dégagements gazeux.

Les isocyanates sont connus pour réagir avec des amines pour former l'urée correspondante. Ce dernier pourrait donc décomplexer le borane et générer *in situ,* une urée et du trialkylborane, par hydroboration d'une double liaison, qui jouerait le rôle d'initiateur radicalaire (Schéma 50).

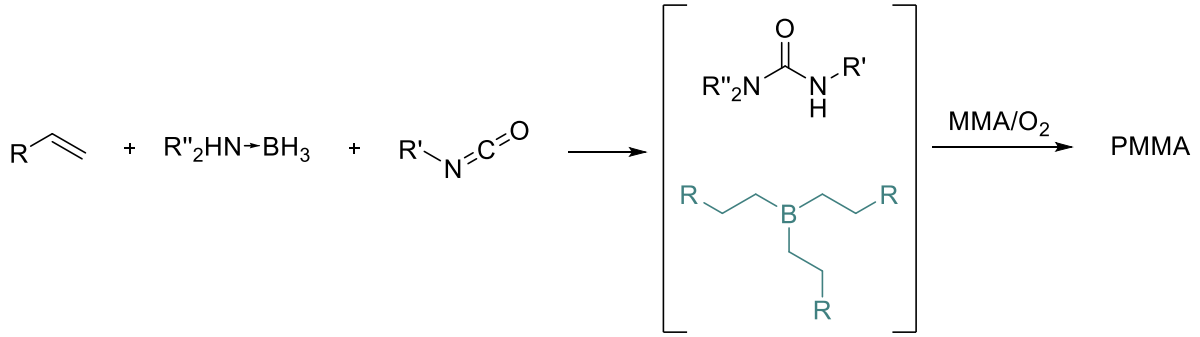


Schéma 50. Formation d'un trialkylborane in situ *comme initiateur radicalaire* via *un isocyanate*

Les trialkylboranes réagissent très rapidement avec l'oxygène et au démarrage de cette étude, une boite à gant n'était pas encore disponible au laboratoire. Afin de déterminer plus facilement leur formation, l'oxydation en alcool du trialkylborane a été étudiée. Ainsi, les complexes amines boranes précédemment préparés ont été mis en présence d'alcènes et de différents isocyanates (Schéma 51).

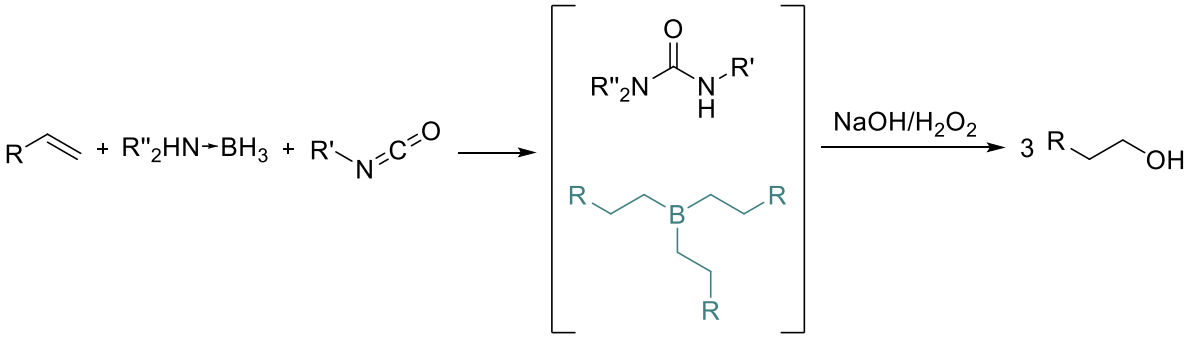


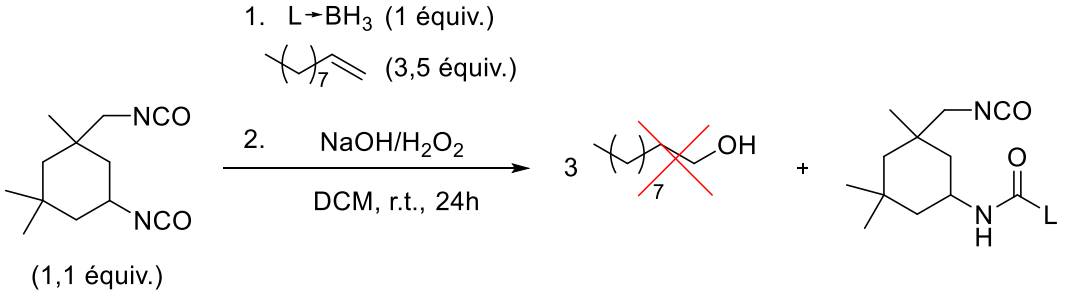
Schéma 51. Détermination de la formation d'un trialkylborane in situ

IV.2.a. Etude sur le diisocyanate d'isophorone

Nous avons tout d'abord utilisé le diisocyanate d'isophorone (IPDI) en tant que décomplexant, pour la libération du borane. La réactivité de l'isocyanate a tout d'abord été testée avec différentes amines : la benzylamine, la butylamine et la di-*n*-butylamine. Seule la formation de la mono-urée a pu être observée avec les amines libres. Seule une fonction isocyanate de l'IPDI est suffisamment réactive pour réagir avec une amine.

Par la suite, trois complexes amines boranes ont été mis en présence de décène et d'IPDI. La formation d'alcool n'a pas été observée, et seule la mono-urée a pu être isolée (Tableau 11).

Tableau 11. Formation d'alcool à partir de diisocyanate d'isophorone par d'hydroboration/oxydation



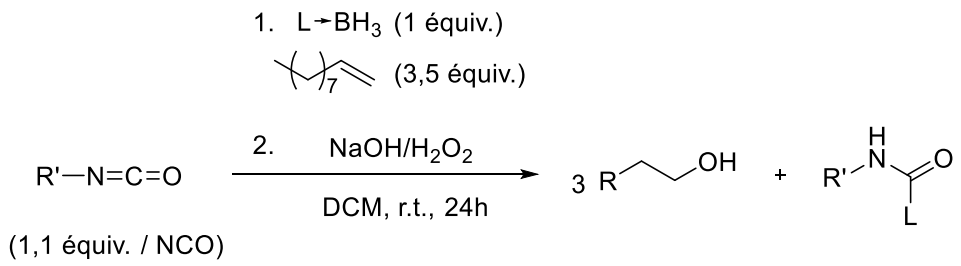
Entrée	BH_3-L	Ratio RMN décène/décanol	Ratio RMN isocyanate/urée
1	*Tert*-butylamine borane	100/**0**	0/100
2	DIPAB		
3	Butylamineborane		

La formation de trialkylborane n'est pas possible à température ambiante avec cet isocyanate. De ce fait, des isocyanates plus réactifs ont été testés. En effet, le diisocyanate d'isophorone n'est pas très réactif car il possède un groupement néopentyle.

IV.2.b. Etude sur des isocyanates plus réactif

Le diisocyanate d'isophorone a été substitué par deux isocyanates plus réactifs : le diisocyanate de toluène (TDI) et le phényle isocyanate. Des essais d'hydroboration/oxydation ont aussi été réalisés afin d'observer la formation de l'alcool correspondant au trialkylborane (Tableau 12). Du tétrahydrofurane borane, agent d'hydroboration efficace, du DIPAB **4f** et du dicyclohexylamine borane (DICAB) analogue structurel au DIPAB **4f** ont été sélectionnés pour cette étude. Les urées correspondantes à l'isocyanate utilisé ont été observées en RMN du proton et les formes aminoboranes des complexes amines boranes ont été observés en RMN du bore et du proton, excepté dans le cas du tétrahydrofurane borane, où seule l'hydroboration a été observée.

Tableau 12. Formation d'alcool par d'hydroboration/oxydation



Entrée	BH_3-L	RNCO	Ratio RMN décène/décanol	Ratio RMN isocyanate/urée
1	BH_3-THF	Diisocyanate de toluène (TDI)	0/100	100/0
2	DIPAB		100/0	60/40
3	DICAB		100/0	100/0
4	DIPAB	Phényle isocyanate	100/0	42/58

Lors de la réaction entre le TDI ou le phényle isocyanate et le DIPAB **4f**, du di-*iso*-propylamino borane (DIPOB) et de l'urée (mono ou bis non déterminé) ont été observés (Tableau 12 entrées 2,4). La réaction entre le DICAB et le TDI ne forme pas l'urée car la DICA doit être trop encombré mais la formation du DICOB est bien observée (Tableau 12 entrée 3). Durant cette étude nous avons constaté que les isocyanates réagissaient avec les complexes amines boranes pour former des intermédiaires borés sans générer de trialkylborane. Seul le tétrahydrofurane borane qui a une faible liaison de coordination peut former un trialkylborane par hydroboration. Dans ce cas, l'utilisation d'isocyanate est inutile, mais il ne réagit pas avec le borane.

Ces résultats peuvent être corroborés par les travaux de C. Xi *et al* qui ont obtenu des intermédiaires semblables, lors de l'addition de complexe amine borane sur du dioxyde de carbone.[151] La réaction entre un isocyanate et un complexe amine borane pourrait former les intermédiaires borés ci-dessous (Schéma 52 intermédiaire 1) par addition de l'amine sur l'isocyanate et la complexation du bore sur l'oxygène ou sur l'azote.
Ces intermédiaires pourraient par la suite réagir avec de l'amine libre dans le milieu et formeraient l'urée et l'aminoborane correspondants (Schéma 52 mélange 1).

[151] B. Zhang, G. Du, W. Hang, S. Wang, C. Xi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 1739–1743.

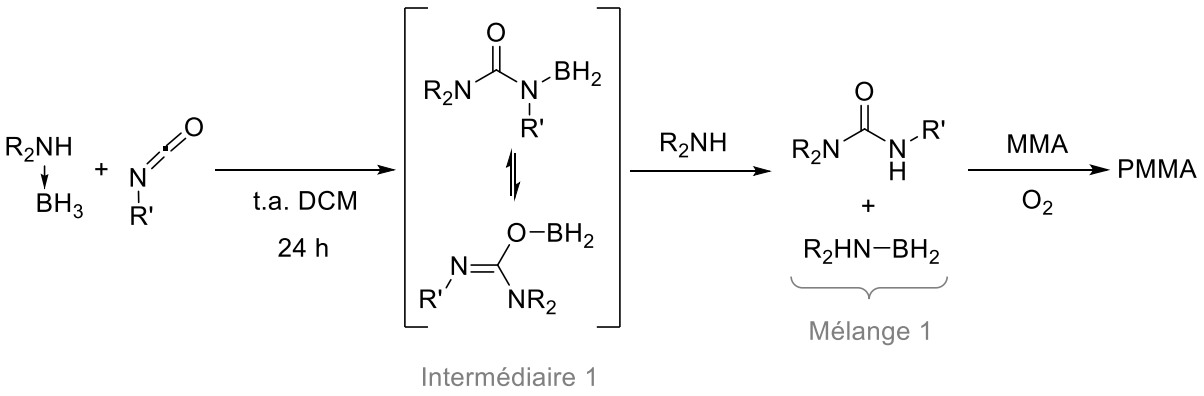


Schéma 52. Réactivité isocyanate et complexes amine boranes

Les isocyanates réagissent avec les complexes boranes pour former l'urée et l'aminoborane correspondants mais ne permettent pas de libérer du borane pour former un trialkylborane en présence d'alcène. Néanmoins, le mélange de produits obtenus (mélange 1) polymérise le MMA et pourrait donc servir d'amorceur dans une formulation bicomposante.

En définitive, cette approche utilisant les amines boranes en tant qu'initiateur ne semble pas viable pour l'adhésion sur PP.

V. Conclusion

La synthèse de complexes boranes dont certains polymériques a été effectuée, et ces complexes ont été utilisés par la suite pour les études mécanistiques et pour les tests d'adhésion. Une variété d'amine primaire secondaire ou tertiaire, des hydroxylamines, des composés phosphorés, et des amines polymériques ont été utilisés pour la formation de complexes boranes. Egalement, des polyboramines ont été synthétisées. Or, les amino silanes et autres amines encombrées n'ont pas permis de former les complexes boranes correspondants. Egalement, des complexes triéthylboranes hydroxylamines pouvant servir directement dans une formulation optimisée par BOSTIK ont été observés sans néanmoins pu être isolés.

Par la suite, des tests d'adhésion ont été réalisés à l'aide des complexes synthétisés. Cependant, ces tests ne se sont pas révélés concluants, car des problèmes d'adhérence sont survenus à cause de la présence d'isocyanate. En effet, l'étude précédemment présentée a mis en avant que les isocyanates ne permettent pas la décomplexation des complexes amines boranes, ce qui corrobore avec les résultats d'adhésion obtenus. De ce fait, les fonctions isocyanates ne sont pas nécessaires voir nuisibles dans le cas de l'utilisation de borane pour l'adhésion.

Néanmoins, la formulation a pu être réduite pour parvenir à une formulation comprenant 5 constituants contre 11 initialement. Toutefois, en dépit de la disparition des isocyanates de la formulation, aucune adhésion n'a été observée.

En définitive, l'adhésion sur PP à l'aide de complexe borane n'a pas permis de répondre aux attentes. En revanche, une autre voie a pu être développée grâce à l'étude mécanistique résolue ci-après, utilisant toujours les complexe boranes (Chapitre 5).

Chapitre III : Etude de la réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome initiée par un complexe amine borane

I. Introduction

L'Addition Radicalaire par Transfert d'Atome (ATRA) est l'une des réactions radicalaires les plus développées depuis sa découverte en 1937 par M. S. Kharasch.[7] Cette réaction consiste en une addition d'un substrat halogéné sur une molécule présentant une instauration *via* un mécanisme d'addition radicalaire suivi d'un transfert d'atome. Celle-ci a permis d'accéder à une multitude de substrats à haute valeur ajoutée comme des produits naturels ou des produits pharmaceutiques (Schéma 53).[152]

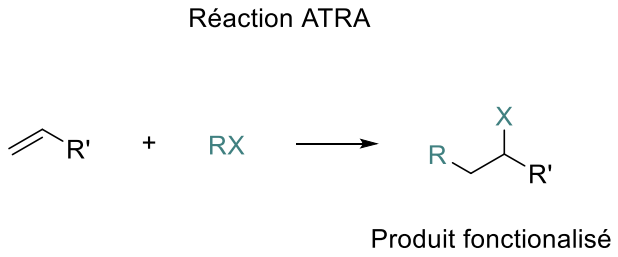


Schéma 53. Addition radicalaire par transfert d'atome

Bien que la carbohalogénation métallo-catalysée puisse également former des dérivés bifonctionnalisés vicinaux,[153] le procédé radicalaire par transfert d'atome reste à ce jour une voie privilégiée pour obtenir ces mêmes types de dérivés de façon chimiosélective, régiosélective et dans des conditions douces. De plus, les sélectivités obtenues par addition radicalaire par transfert d'atome sont notablement différentes de celles obtenues par voie ionique (réaction en cascade, ouverture ou fermeture de cycle spécifique). Divers amorceurs radicalaires ont été utilisés dans ces réactions d'addition de substrats halogénés sur des oléfines en favorisant la rupture homolytique de la liaison C-X. L'état de l'art concernant ces différentes méthodes sera présenté au travers de ce chapitre.

Le développement d'une voie d'accès à ces dérivés halogénés particuliers *via* l'utilisation d'un complexe amine borane stable à l'air, à la lumière et à l'eau est donc un enjeu pour l'usage de substrats sensibles (sulfanilamide, Vitamine C) ou pour certaines applications (adhésif, médicament).

Une étude préliminaire réalisée au sein du groupe a permis d'optimiser l'addition radicalaire par transfert d'atome initiée par un complexe amine borane (Schéma 54).[154]

---

[152] a) D. J. Hart, *Science* **1984**, *223*, 883–887.
[153] a) D. J. Jones, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 9 ; b) T. Takahashi, T. Kurahashi, S. Matsubara, *ACS Catal.* **2020**, 5.
[154] V. Liautard, M. Delgado, B. Colin, L. Chabaud, G. Michaud, M. Pucheault, ChemRxiv, **2020**.

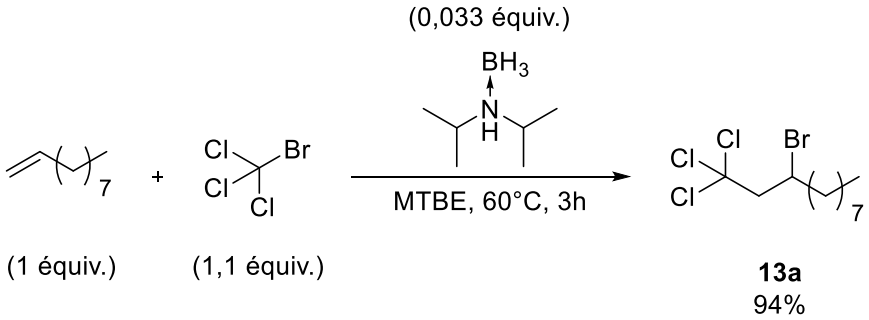


Schéma 54. Addition radicalaire par transfert d'atome initiée par du DIPAB

Cette réaction a servi de point de départ à l'étude du mécanisme d'amorçage, et au développement potentiel de nouveaux initiateurs applicables à d'autres réactions et/ou applications.

II. Réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome

L'addition d'un radical sur des liaisons multiples telles que celles présentés sur des alcènes ou des alcynes procède *via* une étape d'amorçage formant un radical selon diverses méthodes (Chapitre I) ; celle-ci est suivie d'une étape de transfert par l'arrachement d'un atome d'halogène de la molécule RX et de deux étapes de propagation de chaine (Schéma 55). Ces deux dernières étapes sont l'addition du radical formé sur la liaison multiple, qui est ici un alcène, et de l'arrachement d'halogène du radical produit sur une autre molécule de substrat, ce qui forme le produit désiré et régénère un radical R˙.

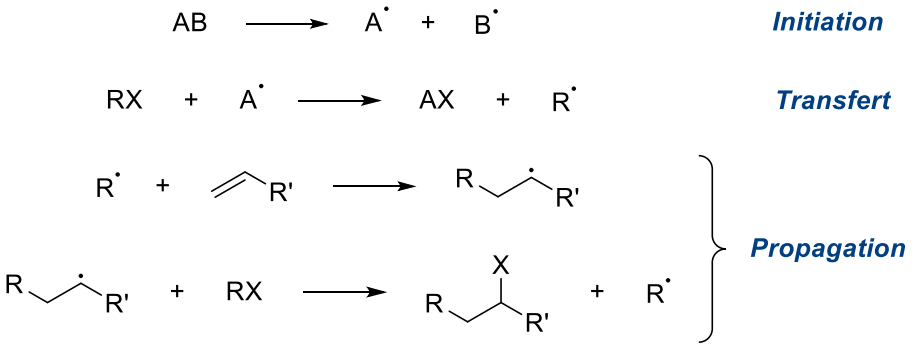


Schéma 55. Mécanisme d'addition radicalaire par transfert d'atome

La première addition radicalaire par transfert d'atome impliquant la création d'une liaison carbone-carbone fut décrite par M. S. Karasch en 1945[155] suite à sa précédente découverte d'addition anti-Markovnikov de HBr sur une oléfine à l'aide d'un peroxyde.[156] L'addition du tétrachlorométhane sur du 1-octène fut réalisée en présence d'une faible quantité de peroxyde d'acétyle. Plus récemment, des réactions incluant un transfert de divers halogènures ou de chalcogènures d'aryle ont été développées.[55b,56b] La formation d'une chaine radicalaire lors des réactions de transfert d'atomes a un avantage de former des substrats hautement fonctionnalisés en une étape de synthèse en comparaison aux réactions radicalaires

[155] M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *Science* **1945**, *102*, 128–128.
[156] M. S. Kharasch, H. Engelmann, F. R. Mayo, *J. Org. Chem.* **1937**, *02*, 288–302.

classiques.[157] Les paramètres principaux de cette réaction sont la cinétique de rupture de la liaison RX mais aussi la cinétique d'addition sur l'insaturation.

La cinétique d'arrachement de l'atome d'halogène de la molécule RX avec un même radical est plus rapide pour les halogènes de masse plus importante. M. Newcomb a reporté les constantes de vitesse d'arrachement d'halogènes par un radical octyle (Tableau 13).[158] Celles-ci sont en adéquation avec les énergies de liaisons des dérivés RX. Ainsi, les alkyles iodés sont généralement plus réactifs dans les réactions de transfert d'atome que ses homologues bromés ou chlorés.

Tableau 13. Constantes de vitesse d'arrachement d'halogènes par un radical octyle

Entrée	Radical	Halogénure	Température	k ($M^{-1}s^{-1}$)
1	Octyle	Iodure de *tert*-butyle	50°C	3.10^6
2	Octyle	Bromure de *tert*-butyle	50°C	$4,6.10^3$
3	Octyle	Chlorure de *tert*-butyle	50°C	3.10^2

Concernant l'addition, celle-ci est régie par les effets stériques et électroniques. Un radical nucléophile va préférentiellement s'additionner sur une oléfine pauvre en électrons tandis qu'un radical électrophile va préférentiellement s'additionner sur une oléfine riche en électrons.

Il est à noter que dans certains cas un amorceur supplémentaire n'est pas nécessaire. W. A. Skinner a décrit en 1958 la formation du 3-bromo-1-trichloropentane en chauffant le bromotrichlorométhane et du butène à 100°C pendant 4 heures. Des réactions de transfert d'atome sont donc possibles à des températures élevées *via* une rupture homolytique de la liaison carbone halogène la plus polarisé mais les rendements sont globalement assez modestes, 43% dans ce cas.[159]

II.1. Transfert d'atome d'iode

Les organo-iodés font partie des substrats les plus réactifs de par la faible énergie de liaison carbone-iode. Un produit naturel, le capnellene a pu être synthétisé à l'aide de l'hexaméthyldistannane (Schéma 56).[160] L'utilisation de ce dérivé de l'étain dans la dernière étape de synthèse a permis d'obtenir le vinyle iodé sans réduction de celui-ci. Les hydrures d'étain et de silane (Bu_3SnH et $HSi(SiMe_3)_3$) ont un pouvoir réducteur et bien souvent leur hydrure s'additionne sur le radical provoquant la formation du produit sans l'atome d'iode. Lors de l'emploi de Bu_3SnH et $HSi(SiMe_3)_3$, le radical vinylique est directement réduit par l'hydrure et ne conduit pas au produit fonctionnalisé.

---

[157] B. Giese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 753–764.
[158] M. Newcomb, R. M. Sanchez, J. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1195–1199.
[159] W. A. Skinner, E. Bishop, D. Tieszen, J. D. Johnston, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1710–1712.
[160] a) D. P. Curran, M.-H. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4991–4994 ; b) D. P. Curran, M. Hsin. Chen, Dooseop. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2489–2490.

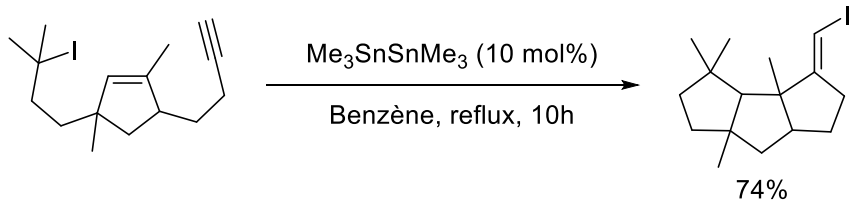


Schéma 56. Formation du capnellene par cyclisation par transfert d'atome

Cette méthode a permis d'effectuer entre autres des annélations de malonate[56a] ou bien de plus simples additions radicalaires intermoléculaires sur des alcynes *via* un transfert d'iode.[161] Evitant les problèmes de toxicité des stananes, l'amorçage de cyclisations radicalaires par transfert d'atome peuvent être effectuées à l'aide d'autres composés comme l'AIBN[162] (Schéma 57 éq. 1), des peracides[163] (Schéma 57 éq. 2) ou bien le triéthylborane[164] (Schéma 57 éq. 3). Ces derniers ont permis d'obtenir des structures tels que des *α*-méthylène butyrolactones ou des *β*-iodométhyllactames.

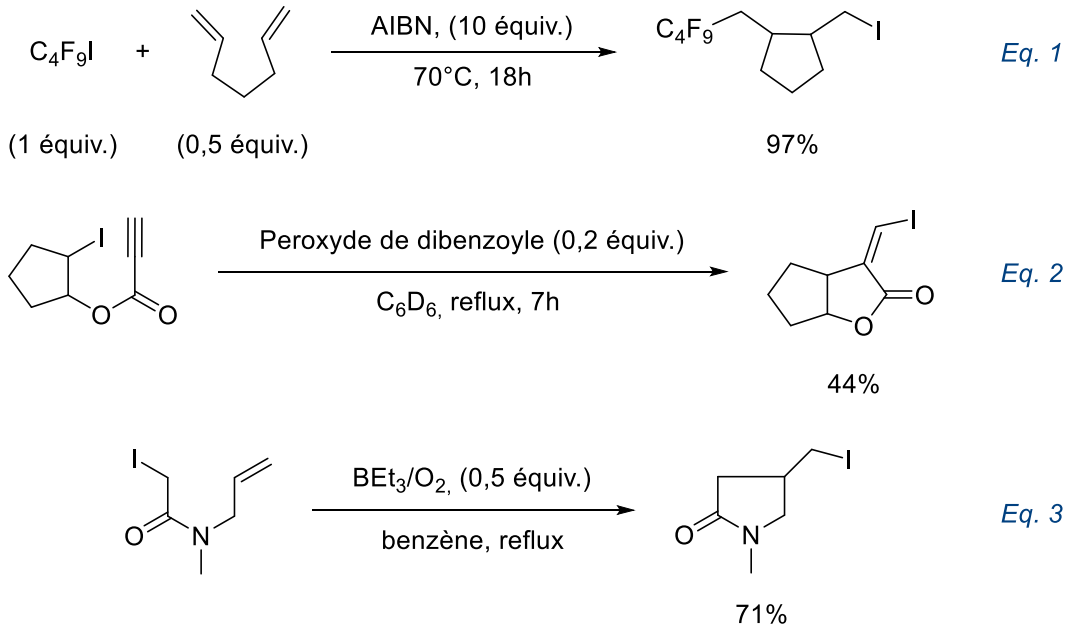


Schéma 57. Autres exemples de cyclisation radicalaire initié par des organoamorceurs

Les complexes de métaux de transition peuvent également amorcer la formation de dérivés polyhalocarbonés par ATRA.[165] Ces complexes de cuivre ont l'avantage d'être peu onéreux et engendrent une purification simplifiée des milieux réactionnels (Schéma 58 éq.1). Le mécanisme procède *via* oxydoréduction conduisant à un complexe cuivre (II) et un radical alkyle. L'ajout d'un ligand tel que le 2,2'-bipyridine a permis d'améliorer la cinétique des cyclisations radicalaires par transfert d'atome. Cela est potentiellement dû à une augmentation de la solubilité du cuivre dans le milieu ou bien à un abaissement du potentiel

[161] D. P. Curran, D. Kim, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6171–6188.
[162] N. O. Brace, *J. Fluor. Chem* **1999**, *96*, 101–127.
[163] M. J. Lynch, A. Radedge, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4229–4252.
[164] M. Ikeda, H. Teranishi, N. Iwamura, H. Ishibashi, *Heterocycles* **1997**, *45*, 863-866.
[165] S. Murai, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2104–2105.

redox du système (Schéma 58 éq. 2,3).[181] Dans ce cas il est possible d'accéder à des cycles de taille importante diastéréosélectivement, et une lactone hautement fonctionnalisée a pu être isolée avec rendement de 74% (Schéma 58 éq. 3).[166]

Des cyclisations similaires de composés halogénés utilisant d'autres métaux Ni ou $RuCl_2(PPh_3)_3$, and $FeCl_2(P(OEt)_3)_3$[167] sont décrites, mais moins efficaces qu'avec les complexes de cuivre.

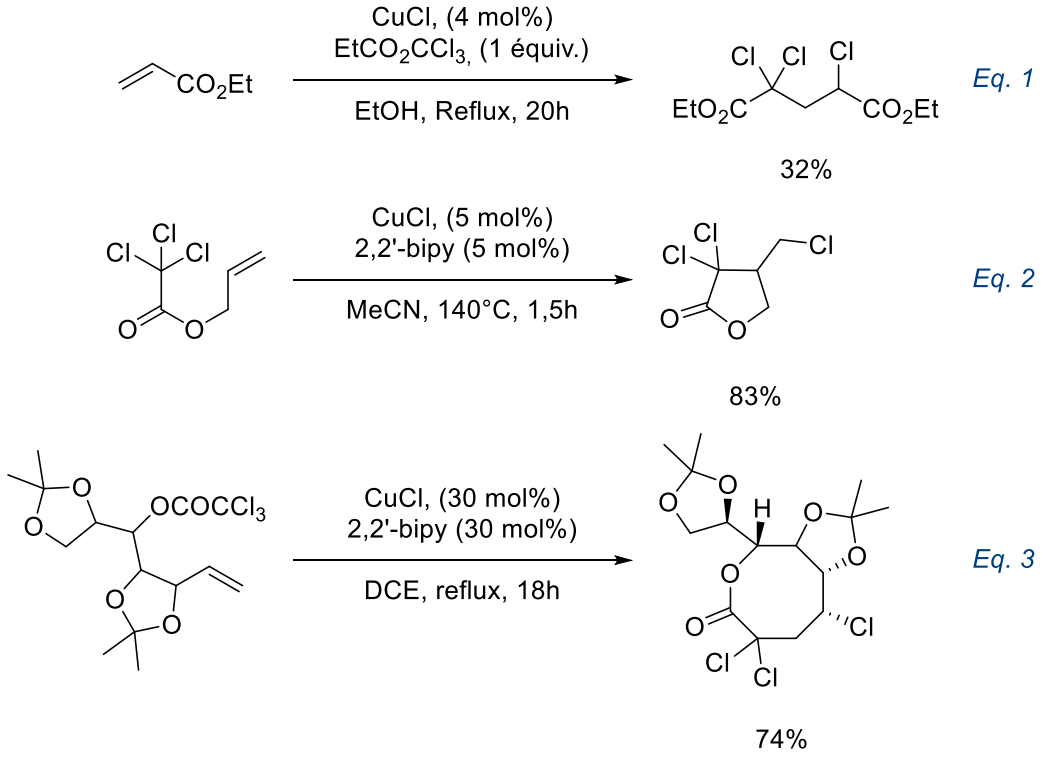


Schéma 58. Addition radicalaire par transfert d'atome initié par du chlorure de cuivre (I)

Ces dérivés polyhalocarboné présentés ci-dessus peuvent être valorisés par la suite et mener à d'autres composés originaux. P. Renaud a décrit la transformation d'intermédiaires iodés en cyclopropane correspondant par un traitement avec une base de Lewis fluorée (Schéma 59).[81] Cette méthode permet une cyclopropanation sélective d'alcènes non activés ou déficient en électrons.

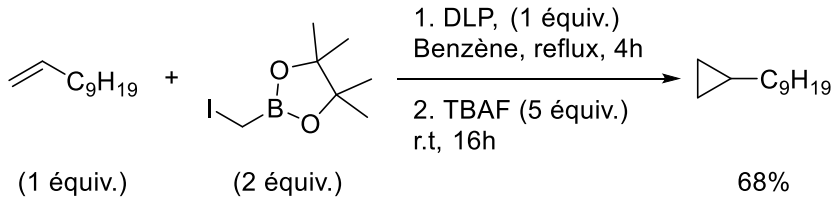


Schéma 59. Cyclopropanation du undécène avec du pinacole d'iodométhylborate

Egalement, N. Yoon a pu démontrer que des haloéthers formés par addition radicalaire pouvaient être piégés par un alcool et former des acétals (Schéma 60 éq.1).[168]

---

[166] F. O. H. Pirrung, H. Hiemstra, B. Kaptein, M. E. M. Sobrino, D. G. I. Petra, H. E. Schoemaker, W. N. Speckampa, *Synlett* **1993**, *1993*, 739–740.
[167] A. J. Clark, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 1–11.
[168] J. Ahn, D. Lee, M. Joung, K. Lee, N. Yoon, *Synlett* **1996**, *1996*, 1224–1226.

D. L. Flynn a montré qu'une réaction intermoléculaire entre le iodomalonate d'allyle et une amine allylique protégée conduisait après cyclisation et traitement basique à la pyrrolidine correspondante (Schéma 60 éq.2).[169]

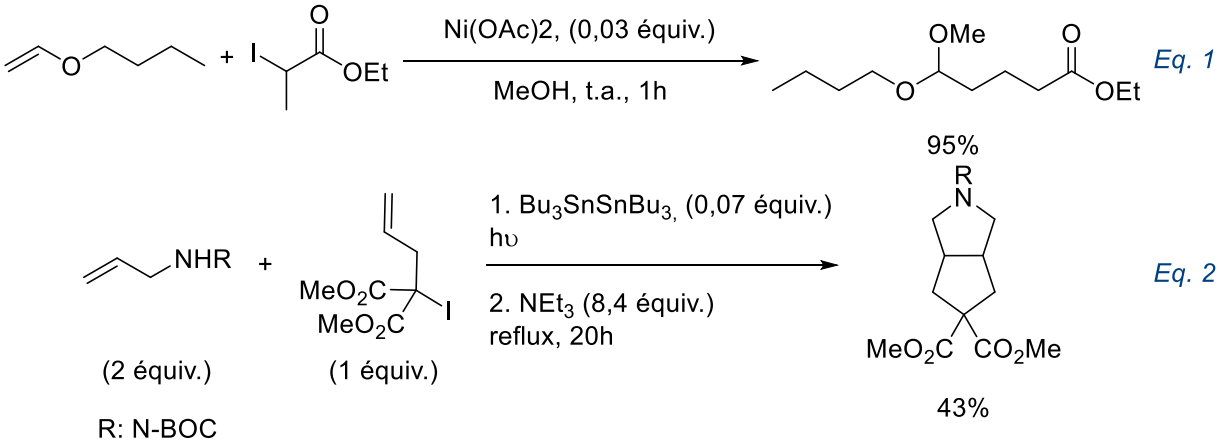


Schéma 60. Addition radicalaire par transfert d'atome d'iode piégés par un nucléophile

II.2. Transfert d'atome de brome et de chlore

Même si les additions radicalaires par transfert de brome et de chlore ont été les premières étudiées pour la formation de produits polyhalocarbonés, elles restent beaucoup moins développées que celles avec leurs homologues iodées. En effet, les substrats bromés ou chlorés ont généralement une force de liaison plus importante mais ses substrats sont moins onéreux, plus stables et plus faciles d'accès. Cette force de liaison est affaibli par l'ajout d'un groupement vicinal électroattracteur. Ainsi, l'addition de bromotrichlorométhane sur divers alcènes a été développée très peu de temps après la première réaction ATRA utilisant le tétrachlorométhane.[170] Cette réaction reste toujours un défi actuel.[171] Il est également possible d'utiliser des nitriles comme groupes activant comme par exemple dans l'addition de bromomalonitrile sur des allènes non activés pour générer des bromoalcènes.[172]. Des annélations de bromomalononitrile conduisant aux dicyanocyclopropanes après une étape d'ATRA suivie d'une cyclisation à l'aide de triéthylamine peuvent être amorcée photochimiquement (Schéma 61 éq.1). [173] De manière intéressante, l'emploi de triéthylborane permet de réaliser des réactions similaires dans l'eau, comme l'addition d'éthyle bromoacetate sur un alcénol. (Schéma 61 éq. 2).[174]

---

[169] D. L. Flynn, D. L. Zabrowski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3673–3674.
[170] M. S. Kharasch, H. N. Friedlander, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 239–247.
[171] N. F. Nikitas, E. Voutyritsa, P. L. Gkizis, C. G. Kokotos, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1-6.
[172] H. M. Bartels, P. Boldt, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1981*, 40–46.
[173] P. Boldt, L. Schulz, U. Klinsmann, H. Köster, W. Thielecke, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 3591–3615.
[174] H. Yorimitsu, H. Shinokubo, S. Matsubara, K. Oshima, K. Omoto, H. Fujimoto, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7776–7785.

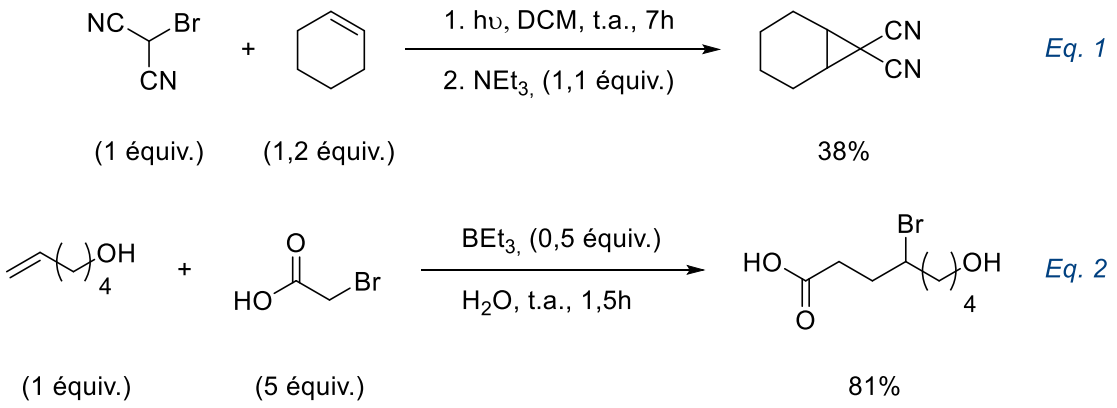


Schéma 61. Transfert de brome

II.3. Transfert de xanthate

L'addition radicalaire par transfert de xanthate a été largement explorée par S. Z. Zard.[175] Les amorçages sont en général effectués par du peroxyde de lauroyle (DLP) qui a l'avantage d'être peu onéreux et facile d'accès. Néanmoins, l'utilisation de triéthylborane s'avère bénéfique quand une basse température est exigée.[176]

L'addition de xanthate sur des dérivés tel que le dihydrofurane permet d'obtenir les produits d'ATRA avec de bons rendements.[177] Afin d'accéder à une plus grande variété de produits, il est nécessaire dans certains cas de stabiliser le radical carboné par l'ajout de groupements cyano ou un groupement phthalimide (Schéma 62).[178]

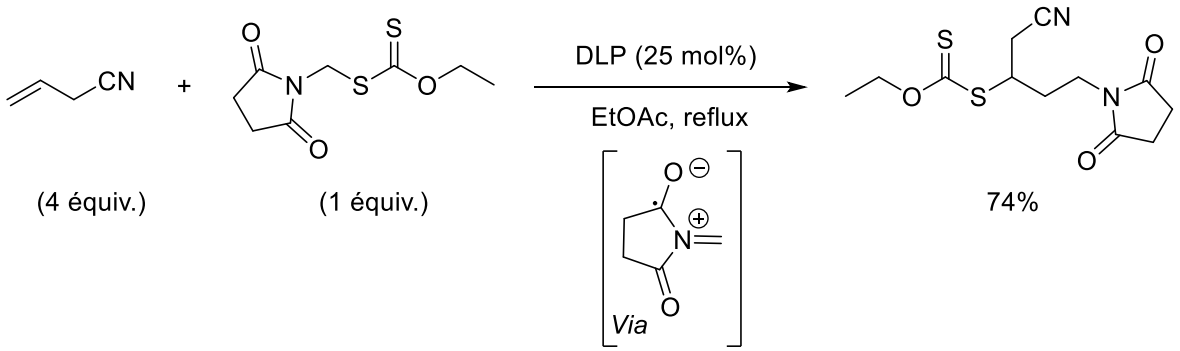


Schéma 62. Aminométhylation radicalaire d'alcène non-activé

En revanche, lors de l'utilisation de triéthylborane sur des dérivés comportant une double liaison C=S, une attention particulaire doit être faite afin d'éviter toute réduction du xanthate par le borane (Schéma 63).[179]

---

[175] S. Z. Zard, in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, **2012**, 23.
[176] H. Yorimitsu and K. Oshima, in *Radicals in Organic Synthesis,* **2001**, *1*, 11–26.
[177] L. Jean-Baptiste, S. Yemets, R. Legay, T. Lequeux, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2352–2359.
[178] B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3279–3282.
[179] J. Boivin, V. T. Nguyen, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, 1-7.

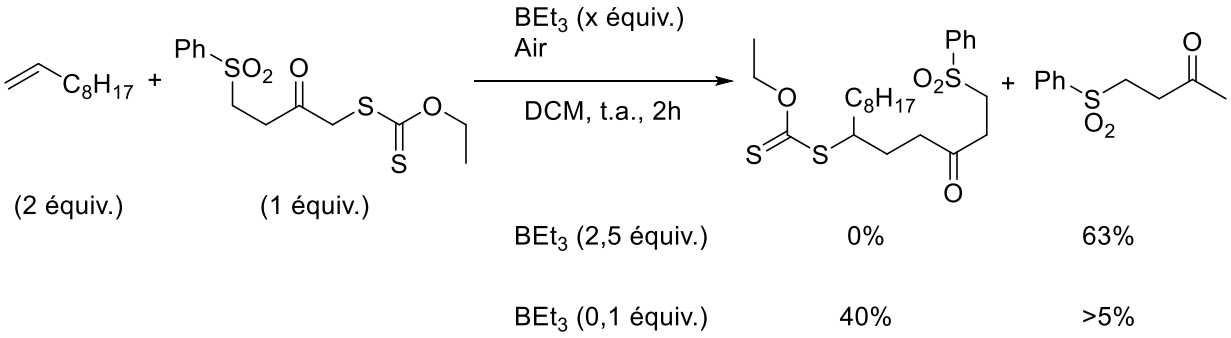


Schéma 63. Réaction de α-acylxanthate avec du 1-décène initié par du BEt₃/air

Les xanthates peuvent être utilisés dans diverses réactions telle que la réaction de Barton-McCombie (Chapitre I) mais aussi en polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation de xanthate (RAFT).[140b] Pour faciliter l'élimination du xanthate, la réaction peut être réalisée sur un fluoropyridinyloxyallyle. Dans ce cas, l'élimination simultanée du groupement o-pyridine et du groupement xanthate conduit à l'alcène (Schéma 64).[180]

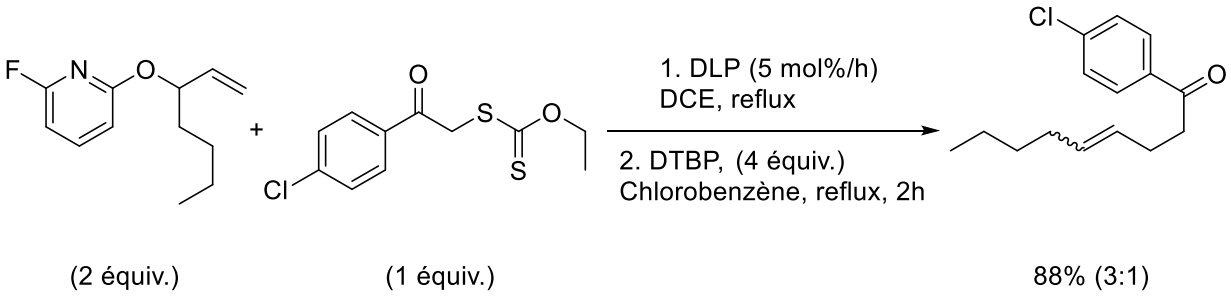


Schéma 64.Allylation radicalaire

La formation de liaison carbone-carbone par addition radicalaire par transfert d'atome de sélénium ou de tellure a été également étudiée et permet d'accéder à des dérivés plus originaux. Les dérivés du sélénium sont moins réactifs que les dérivés du tellure en raison de la stabilité du radical formé.[181]

III. Etude mécanistique

Lors d'une étude réalisée précédemment au sein du laboratoire, Dr. V. Liautard a montré que les réactions d'ATRA pouvaient être amorcées par un complexe amine borane (Schéma 65).[154]

[180] N. Charrier, B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8898–8899.
[181] a) J. Byers, in *Radicals in Organic Synthesis*, **2001**, 72–89 ; b) R. S. Ferrarini, J. L. Princival, J. V. Comasseto, A. A. Dos Santos, *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 811–812.

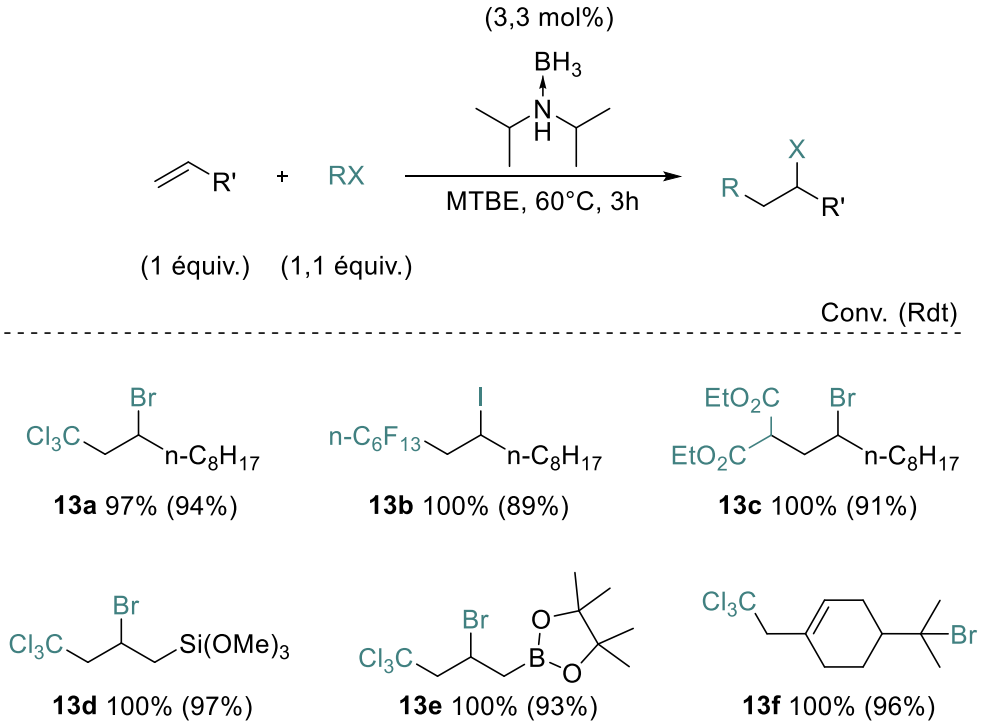


Schéma 65. Condition générale de l'ATRA

Cependant l'amorçage de cette réaction n'est pas élucidé, le mécanisme de formation du radical trichlorométhyle reste inconnu. La réaction du bromotrichlorométhane sur le décène en présence de DIPAB **4f** donne d'excellents rendements (94%) et a donc été choisie comme réaction modèle pour cette étude (Schéma 66). Les conditions optimisées emploient 3,3 mol% de DIPAB **4f** dans le MTBE à 60°C.

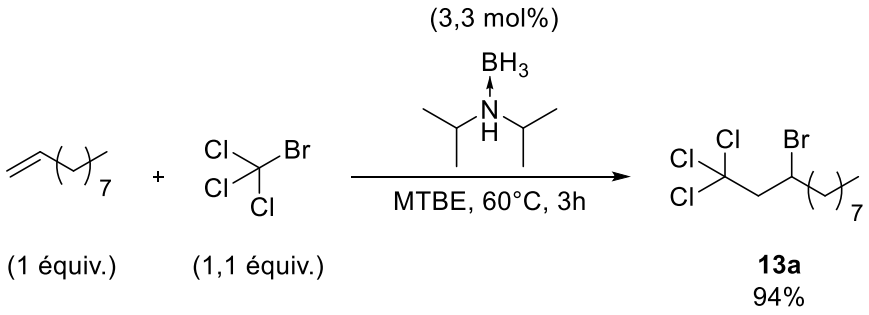
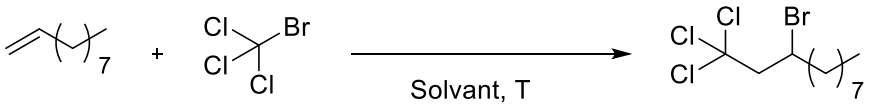


Schéma 66. Réaction modèle

La réaction entre l'octène et le bromotrichlorométhane a été décrite avec 50% de rendement sans initiateur à température ambiante dans du THF.[182] Dans notre cas, nous n'avons observé que 30% de conversion à température ambiante après 24h dans le THF. Dans le benzène ou le MTBE (Tableau 14), même à 60°C, il n'y a aucune conversion. Notons que cette réaction fonctionne de façon quantitative à partir de 90°C (97% de conversion RMN) sans le moindre initiateur, probablement *via* une rupture homolytique de la liaison C-Br du bromotrichlorométhane.

[182] M. Heintz, G. Leny, J. Y. Nedelec, *Tetrahedron Letters* **1984**, *25*, 5767–5768.

Tableau 14. Faisabilité de la réaction modèle sans initiateur



(1 équiv.) (1,1 équiv.) **13a**

Entrée	Solvant	Température	RMN conv
Ref	THF	t.a.	6h 50%
1	THF	t.a.	6h 0% 24h 30%
2	MTBE	60°C	24h 0%
3	C_6D_6	60°C	24h 0%

III.1. Identification des sous-produits

Lors de la réaction équimolaire entre le DIPAB **4f** et le bromotrichlorométhane, quatre produits de réaction ont pu être détectés en RMN du bore (Figure 18) : un triplet à 35ppm , un doublet à 33ppm , un triplet à -7 ppm , et un doublet de triplet à environ -20 ppm.

Le composé **17** (t, 35ppm), a été attribué au di-*iso*-propylaminoborane,[98d,183] préparé séparément.

Le composé **16** (d, 33 ppm), a été attribué au trichlorométhyldi-*iso*-propylaminoborane, par comparaison avec le déplacement chimique du diméthylamino *tert*-butylborane (43 ppm)[184] et de l'influence d'un chlore proche d'un atome de bore.[185]

Le composé **15** (t, -7 ppm) a été attribué au complexe di-*iso*-propylamine bromoborane par comparaison avec les produit obtenus lors de la réaction entre un acide halohydrique et le DIPAB **4f**.[183]

Il a été postulé que le composé **14**, doublet de triplet à -20 ppm puisse être le radical boryle •BH_2-NH*i*Pr_2. Celui-ci pourrait correspondre à un doublet de triplet par le couplage du bore avec l'hydrogène de l'azote, même si les couplages ^3J sont rarement observés en ^{11}B RMN.

[183] G. E. Ryschkewitsch, V. R. Miller, J. Am. Chem. Soc. **1973**, *95*, 2836–2839.
[184] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049–1067.
[185] a) M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2671–2673 ; b) J. W. Wiggins, G. E. Ryschkewitsch, *Inorg. Chim. acta* **1970**, *4*, 33–39.

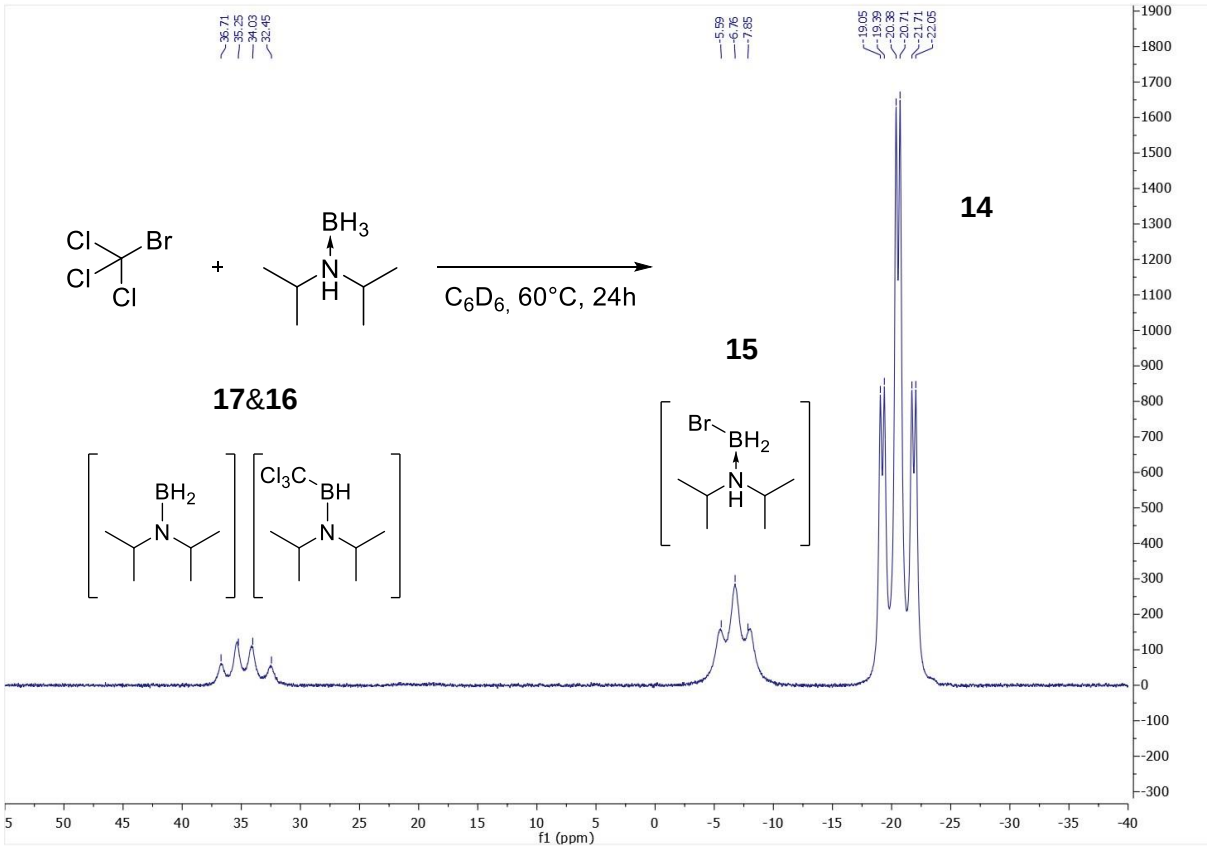


Figure 18. ^{11}B RMN des produits de réaction entre le DIPAB et le bromotrichlorométhane

Afin d'expliquer la formation de ces produits il a été postulé un transfert monoélectronique entre le DIPAB **4f** et le bromotrichlorométhane qui formerait initialement le radical trichlorométhyle, un radical boryle **14** et de l'acide bromohydrique (Schéma 67 éq 1).[183a]

Le radical boryle **14** pourrait arracher le brome du bromotrichlorométhane et former le complexe bromoamineborane **15** (Schéma 67 éq 2). Le complexe bromoamineborane **15** pourrait être également formé par réaction entre DIPAB **4f** et l'acide bromohydrique (Schéma 67 éq 3).[186]

Le DIPOB **17** peut être obtenu à partir du complexe amine bromoborane en présence de base. (Schéma 67 éq 4).[183b]

Le trichlorométhylaminoborane **16** pourrait être produit par la réaction entre le radical trichlorométhyle et le DIPOB de manière analogue à l'addition des radicaux aryles sur le même composé (Schéma 67 éq 5).[187]

[186] H. D. S. Guerrand, M. Vaultier, S. Pinet, M. Pucheault, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 1167–1174.
[187] M. Birepinte, V. Liautard, L. Chabaud, M. Pucheault, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2838–2843.

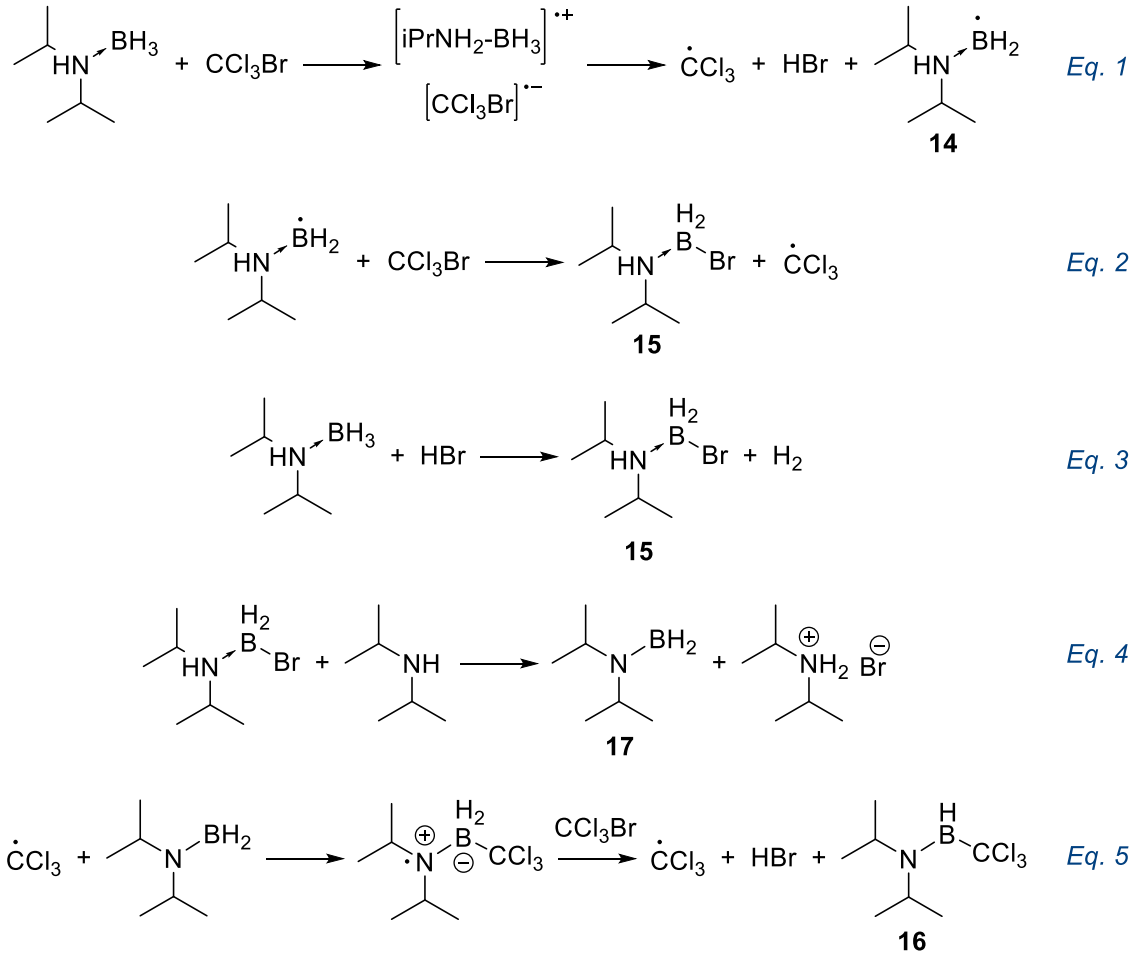


Schéma 67. Mécanisme proposé

III.1.a. Synthèse des sous-produits **15**, **16** et **17**

Synthèse du di-*iso*-propylamine monobromoborane 15

La synthèse du composé di-*iso*-propylamine bromoborane **15** a été réalisée avec du dibrome et du tribromure de bore. Seul un mélange de mono et de dibromoborane a été obtenu. Le monobromoborane n'a pu être isolé mais cette réaction a permis de confirmer le déplacement chimique en RMN du bore à 6.7 ppm.

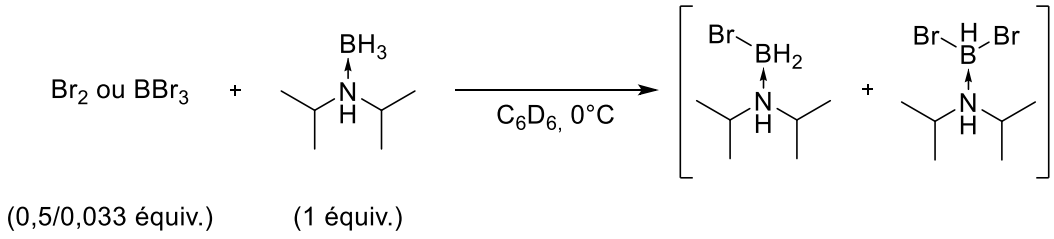


Schéma 68. Formation de monobromoborane

Synthèse du di-iso-propylamino trichlorométhyle borane 16

La synthèse du di-*iso*-propylamino trichlorométhyle borane **16** (attribué au signal à 32 ppm) a quant à elle été réalisée *via* une addition de trichlorométhyle lithium sur du DIPOB à -110°C (Schéma 69).

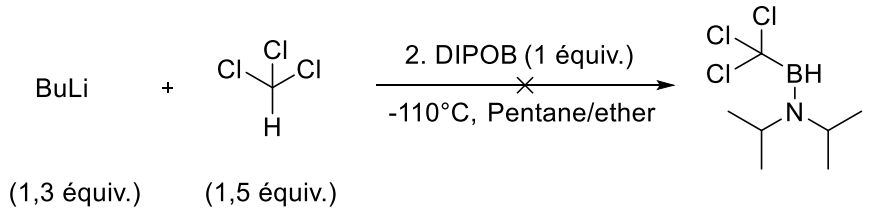


*Schéma 69. Synthèse du di-*iso*-propylamino trichlorométhyle borane* via du chloroforme

Un doublet à 42 ppm en RMN du bore a été observé correspondant au di-*iso*-propylamino butyle borane résultant de l'addition directe du butyl lithium n'ayant pas complètement réagit avec le chloroforme (Schéma 70).

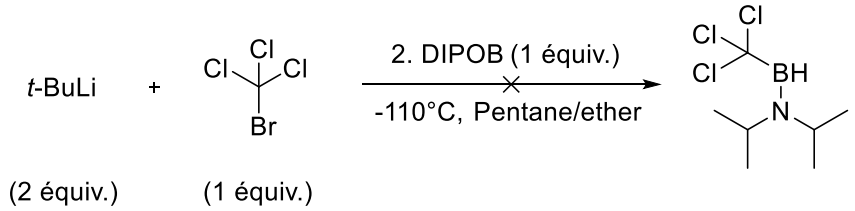


*Schéma 70. Synthèse du trichlorométhyle di-*iso*-propylamino borane* via du bromotrichlorométhane

Lors de la substitution par le *tert*-butyl-lithium deux espèces ont été observés à 53 ppm et 30 ppm en RMN du bore. Les signaux ont été attribués au di-*iso*-propylamino bis-trichlorométhylborane et au di-*iso*-propylamino trichlorométhylborane. Cependant, ces composés semblent peu stables et les tentatives de purification ont conduit à une dégradation.

Synthèse du di-iso-propylamino borane 17

Le signal **17** attribué à la di-*iso*-propylamino borane (DIPOB) a été synthétisé et isolé *via* une thermolyse du DIPAB **4f**.

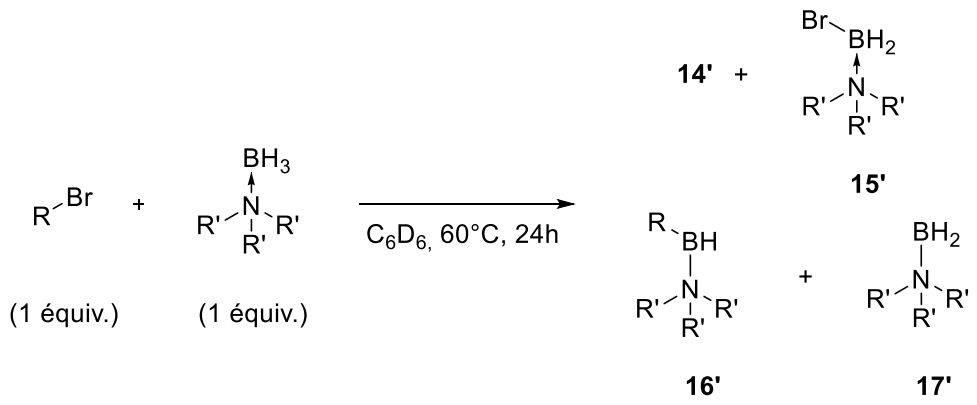
III.1.b. Identification du signal dédoublé **14**

Le problème principal de cette étude a été l'identification du doublet de triplet formé lors de la réaction équimolaire entre le bromotrichlorométhane et le DIPAB **4f**. En effet, cette multiplicité en RMN du bore est inédite et a suscité une forte curiosité. Deux hypothèses ont pu être faites sur la structure correspondant au signal dédoublé : un radical boryle •BH_2-NH*i*Pr_2 ou le complexe CCl_3BH_2-NH*i*Pr_2.

Influence des complexes amines boranes

Divers complexes amines boranes ont été substitués au DIPAB **4f** afin d'observer en RMN du bore l'influence des amines sur les produits formés. Sur les cinq amines boranes substitués, seul le dicyclohexylamine borane (DICAB) a conduit à un composé avec la même multiplicité. Les autres composés, (DIPEAB, lutidine borane, benzylamine borane, pyridine borane) ont au mieux permis d'observer les autre intermédiaires analogues à **15**/**16**/**17** (Tableau 15, entrée 1-5). La substitution du bromotrichlorométhane par du bromoacétate d'éthyle en présence de DIPAB **4f** a conduit à la formation exclusive de DIPOB (Tableau 15, entrée 6).

Tableau 15. Evaluation de la réactivité de complexes amine boranes.



Entrée	RBr	Borane	**14'**	**15'**	**16'**	**17'**	Complexe Borane
ref	CCl_3Br	DIPAB	Obs	Obs	Obs	Obs	Non obs
1	CCl_3Br	DICAB	Obs	Obs	Obs	Obs	Non obs
2	CCl_3Br	DIPEAB	Non obs	Obs	Obs	Obs	Obs
3	CCl_3Br	Lutidine borane	Non obs	Obs	Non obs	Non obs	Obs
4	CCl_3Br	Benzylamine borane	Non obs	Non obs	Non obs	Non obs	Obs
5	CCl_3Br	Pyridine borane	Non obs	Non obs	Non obs	Non obs	Obs
6	CO_2EtCH_2Br	DIPAB	Non obs	Non obs	Non obs	Obs	Obs

Hypothèse radical boryle

Afin d'observer la formation du radical di-*iso*-propylamine boryle, des réactions ont été effectuées avec de l'AIBN, du DTBP[65b,188] et du BEt_3 pour arracher l'hydrogène du borane. Si la réaction a peut-être eu lieu, dans aucun cas le signal dt n'a pu être observé. Seul le DIPAB **4f** de départ est obtenu (Schéma 71).

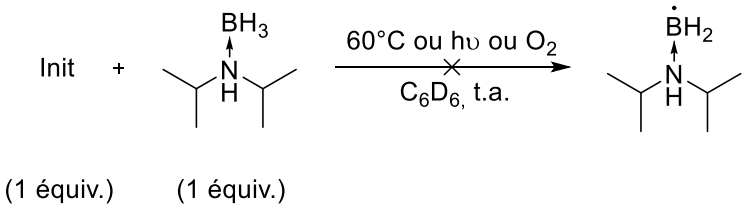


Schéma 71. Formation de radical boryle via AIBN, DTBP et BEt_3

[188] H.-S. Dang, V. Diart, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 1033–1041.

Afin de corroborer cette observation, Un piégeage du potentiel radical boryle a été tenté avec de la N-*tert*-butyl-α-phenylnitrone (TBN) (Schéma 72).[189] Quatre expériences ont été réalisées utilisant le TBN avant ou après la formation du mélange **14**, **15**, **16** et **17** et en milieu anaérobie (boite à gants) ou en présence d'oxygène mais sans succès, dans les 4 cas, il n'y a pas formation de radical nitroxyde.

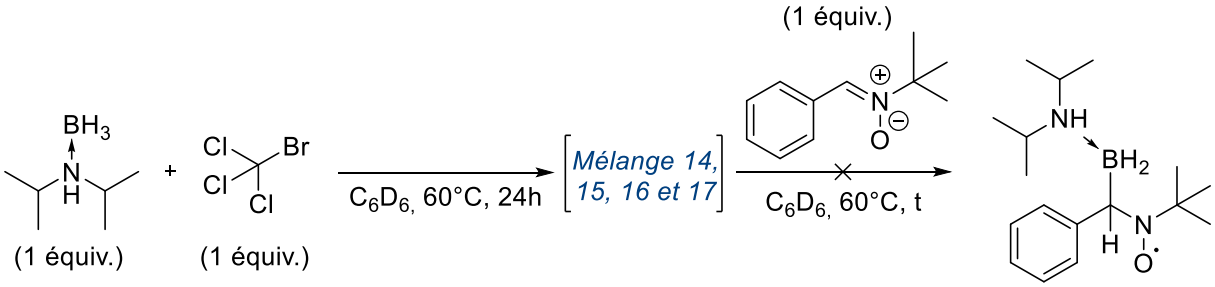


Schéma 72. Piégeage de radicaux boryles avec du TBN

Hypothèse di-*iso*-propylamine trichlorométhyle borane

L'encombrement stérique et l'électrophilie du trichlorométhyle pourraient être la cause du couplage entre le bore et l'hydrogène de l'amine par un blocage de la conformation B-N.

Le complexe di-*iso*-propylamine trichlorométhylborane pourrait être obtenu par réduction de l'acide trichlorométhyle boronique. Celui-ci serait obtenu pas l'addition de l'organométallique correspondant sur le DIPAB **4f** suivant la procédure utilisée au laboratoire à l'aide de magnésium.[104] Le composé a été observé en ^{11}B RMN à un déplacement chimique correspondant aux acides boroniques mais n'a pas été isolé. Une réduction à l'aide de tétrahydruroaluminate de lithium suivie d'une addition de di-*iso*-propylamine a été effectuée mais n'a pas abouti au composé souhaité. La stabilité de l'acide boronique n'était peut-être pas suffisante.

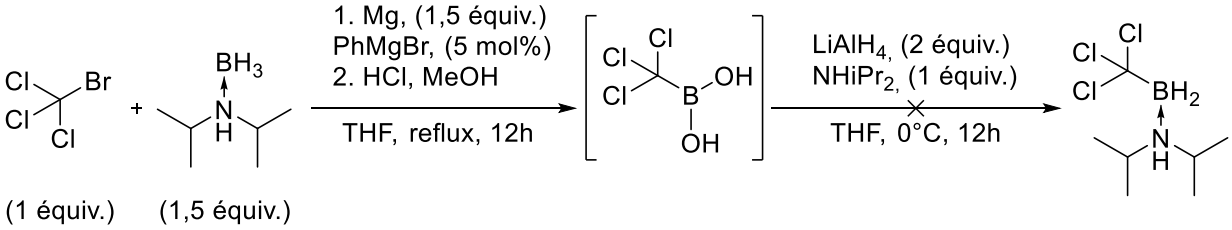


*Schéma 73. Synthèse du complexe di-*iso*-propylamine trichlorométhyle borane* via *un Grignard*

Il est également possible de réduire l'ester boronique correspondant. Une addition de trichlorométhyle lithium sur du triméthylborate à -110°C a été explorée et a conduit à des produits de dégradation (Schéma 74).[190]

[189] X. Pan, E. Lacôte, J. Lalevée, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5669–5674.
[190] K. F. Albizati, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2001**, 212.

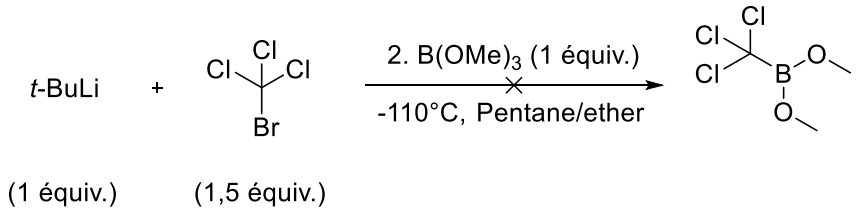


Schéma 74. Synthèse du richlorométhyl boronate de méthyle

Seuls un signal large à 87 ppm (^{11}B NMR) a été observé correspondant probablement au trialkylborane B(*t*-Bu)$_3$.

La synthèse boronate pinacolique a été tentée *via* l'addition de bromure de trichlorométhylmagnésium sur l'isopropoxy pinacolatoborane, sans succès (Schéma 75).

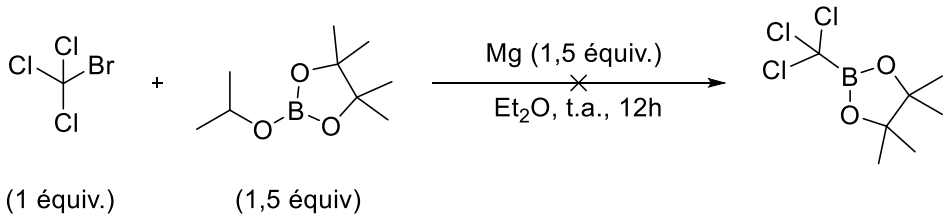


Schéma 75. Synthèse du trichlorométhylboronate de pinacol

III.2. Initiation *via* un radical boryle

La structure du composé **14** n'ayant pas été élucidée directement, une autre approche consistant à initier des réactions par l'éventuel radical boryle a été tentée.

Les radicaux boryles sont capables de s'additionner sur des alcènes généralement riches en électrons[71] il pourrait donc y avoir formation d'espèces alkylboranes résultant de cette addition. En effet, lors de la réaction d'ATRA, après 3h, les composés **15**, **16** et **17** précédemment observé et du trialkylborane **19** ont été observés en RMN du bore (Schéma 76).

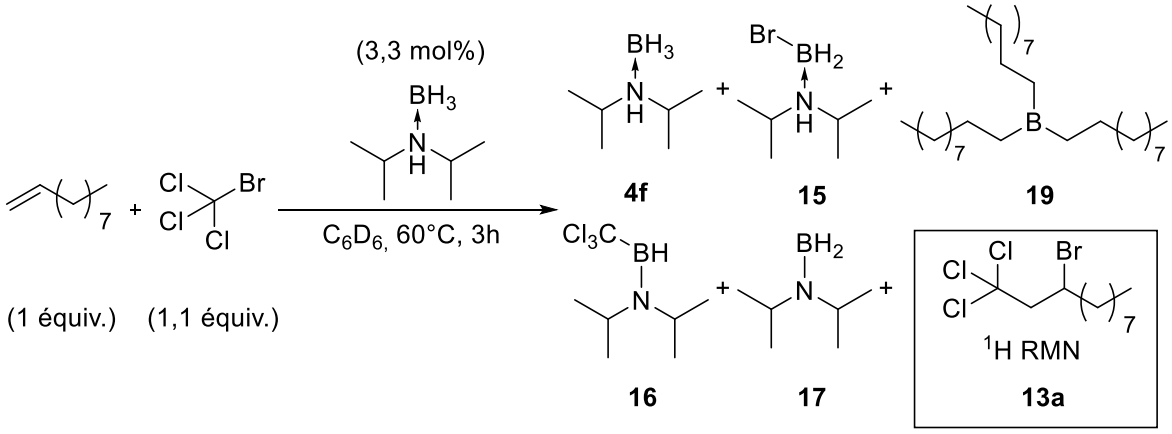


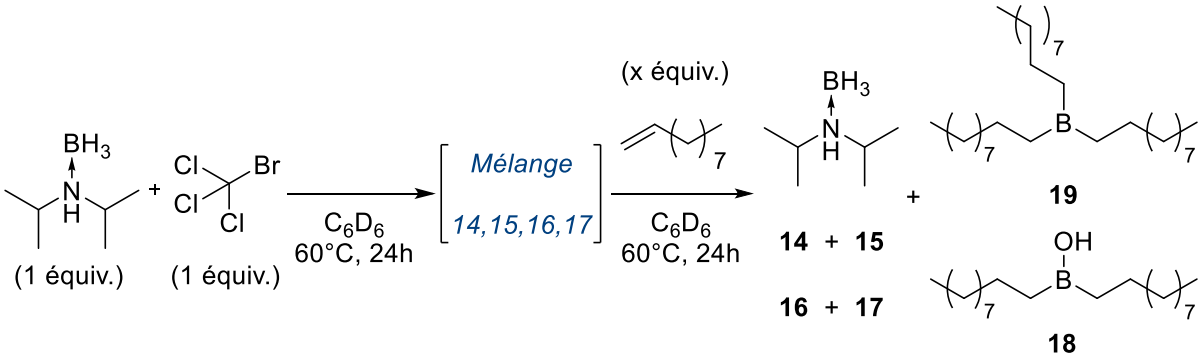
Schéma 76. Produits obtenus en RMN du bore et du proton de la réaction modèle

Dans le cas de la réaction d'ATRA avec du décène, une détermination des ratios des espèces ne peut être effectuée ^{1}H RMN car les signaux sont pour la plupart indissociables. Seuls les ratios en ^{11}B RMN ont pu être déterminés. Après 3h, 9% de trialkylborane, 50% de DIPAB, 17% de **15** et 23% de **16**, **17** ont été observés et 78% de rendement isolé en **13a**. Lors de la réaction avec le décène, du DIPAB **4f** a été observé et le composé **14** n'est pas visible.

Afin de déterminer si le radical boryle pouvait initier l'ATRA, une addition de décène a été effectuée après la formation des quatre composés **14**, **15**, **16** et **17** en milieu anaérobie (Tableau 16). Les proportions des composés formés ont été mesurées à partir des spectres ^{11}B RMN du bore afin de suivre leur évolution temporelle.

La formation de trialkylborane **19** et d'acide dialkylborinique **18** dans des proportions similaires ont été observées lors de l'addition de 1 et de 3 équivalents de décène (Tableau 16 entrées 2,3). Les réactifs et solvants ont été préalablement dégazés avant introduction cependant une très faible quantité d'oxygène suffit pour réagir avec le trialkylborane formant l'acide dialkylborinique. L'utilisation d'une boite à gants aurait permis d'éviter cela, cependant à ce moment, nous n'en possédions pas.

Tableau 16. Produits formés lors de l'ajout d'alcène sur le mélange 14, 15, 16, 17



Entrée	Décène équiv.	DIPAB ^{11}B%	**14** ^{11}B%	**15** ^{11}B%	**16,17** ^{11}B%	**19** ^{11}B%	**18** ^{11}B%
1	-	-	85%	3%	11%	-	-
2	1	15%	-	3%	52%	21%	9%
3	3	50%	-	-	34%	16%	-

La formation du trialkylborane pourrait être expliquée par l'addition du radical boryle sur le décène suivie de transfert selon le mécanisme suivant (Schéma 77).

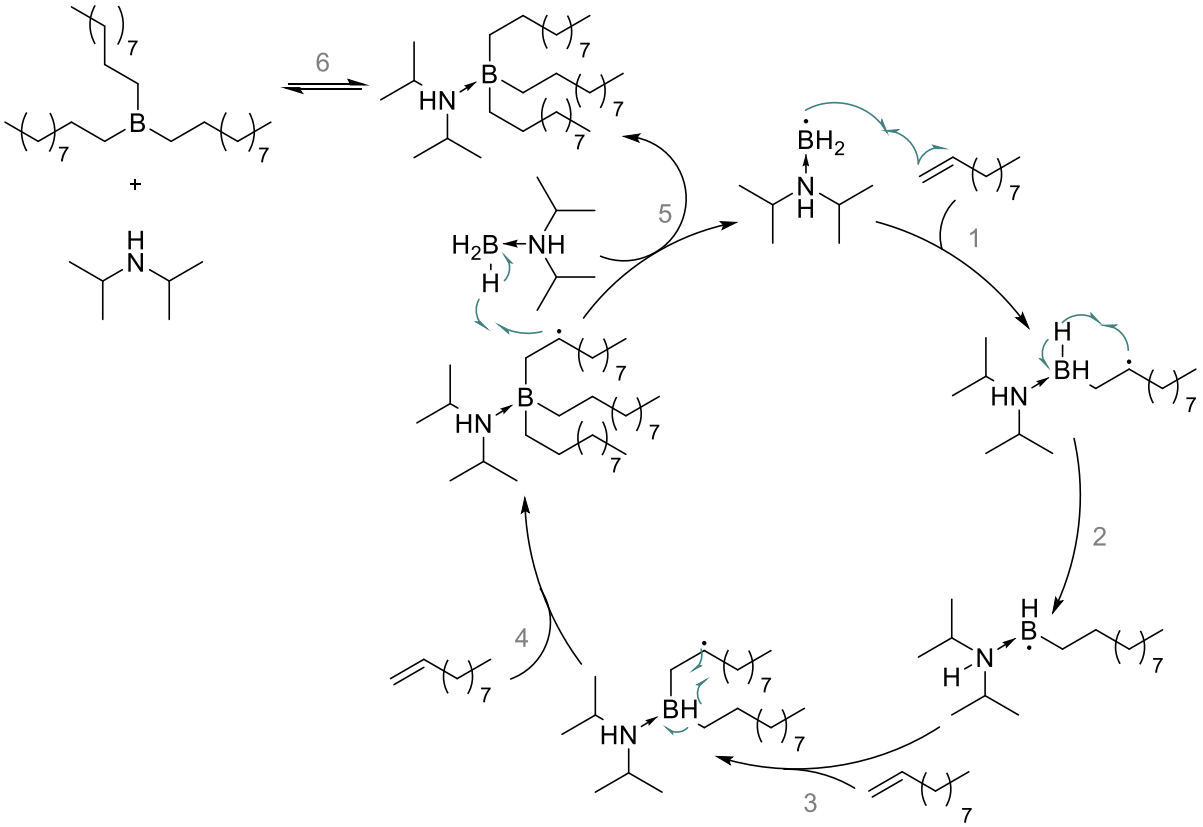


Schéma 77. Addition/transfert de radicaux boryles sur le décène

A la suite de l'addition du radical boryle sur le décène (étape 1), un déplacement d'hydrogène-1,3 pourrait former un radical monoalkylboryle (étape 2). La répétition de cette séquence conduirait alors au trialkylborane (étape 3,4 et 5). Le dernier radical alkyle pourrait arracher un hydrogène sur du DIPAB **4f** afin de reformer le radical boryle (étape 5). Le complexe trialkylborane pourrait être en équilibre avec le trialkylborane (étape 6).

Selon ce mécanisme (Schéma 77), le radical boryle serait régénéré, ainsi une quantité sous stœchiométrique de bromotrichlorométhane pourrait être suffisante pour former du trialkylborane. En effet, avec 0,1 équivalent de bromotrichlométhane, la proportion en trialkylborane s'est avérée similaire (Tableau 17).

Tableau 17. Résultat sur le transfert de radicaux avec 0,1 équiv. de bromotrichlorométhane

Entrée	CCl_3Br équiv.	DIPAB ^{11}B conv	**14** ^{11}B conv	**15** ^{11}B conv	**16,17** ^{11}B conv	**19** ^{11}B conv
ref	1	50%	-	-	34%	16%
1	0,1	44%	-	21%	16%	18%

Afin de corroborer la voie radicalaire, le diallyléther et le *β*-pinène ont été utilisés (Schéma 78) car les réactions de fermeture ou d'ouverture des cycles correspondants sont caractéristiques de processus radicalaire ou ionique. Conjointement, si un des composés borés présent dans le milieu peut jouer le rôle d'agent d'hydroboration, des produits spécifiques d'hydroboration seront alors observés. Avec 1 équivalent de bromotrichlorométhane, seuls les produits d'ATRA ont été observés En revanche avec 0,1 équivalent de bromotrichlorométhane, seul

les produits d'hydroboration ont été observés (après oxydation). La réaction d'hydroboration a ensuite été confirmée par l'utilisation directe de DIPAB **4f** sur le décène, à 60°C.

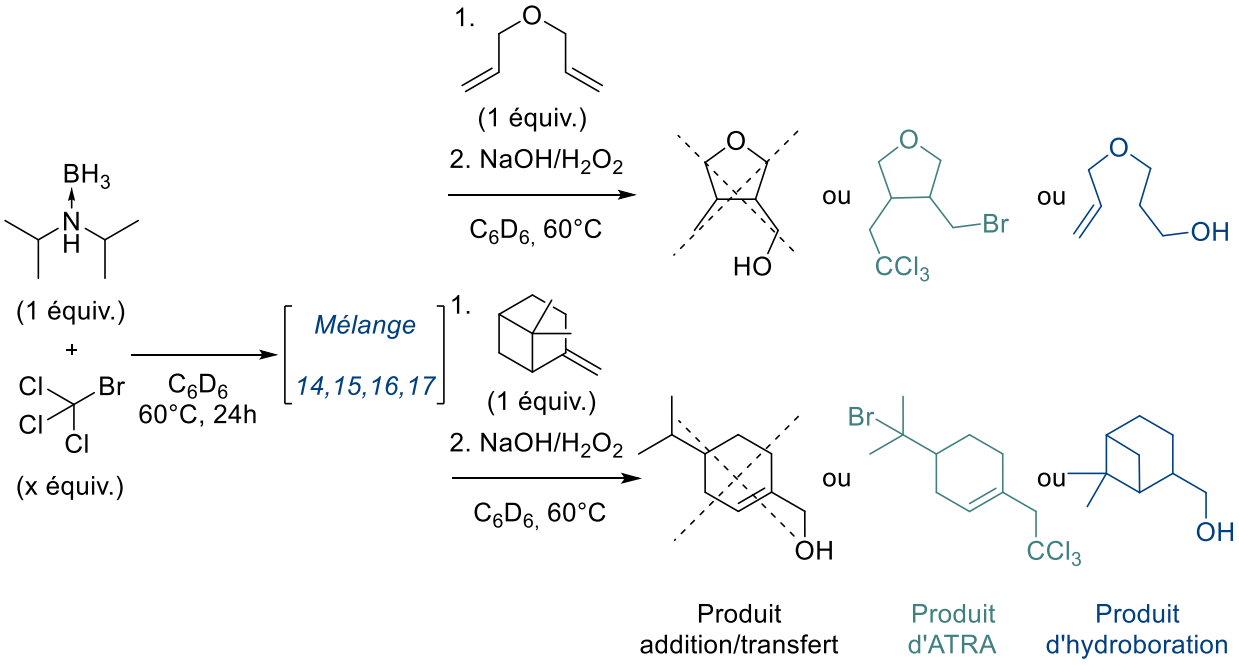


Schéma 78. Utilisation de composés spécifiques

Aux vues des précédents de la littérature, l'hydroboration directe par du DIPAB **4f** n'a pas été privilégiée car ceux-ci sont de mauvais agents d'hydroboration. En effet, lors de l'utilisation de complexes boranes structurellement similaires au DIPAB **4f**, une chauffe extrême ou l'ajout d'additif (diiode) augmentant l'acidité de Lewis du bore doivent être utilisé pour obtenir des conversions notables. Par exemple, avec le complexe pipéridine borane, un reflux dans le toluène (110°C) est nécessaire pour l'hydroboration de l'octène ; un reflux dans le THF n'est pas suffisant (Schéma 79).[191]

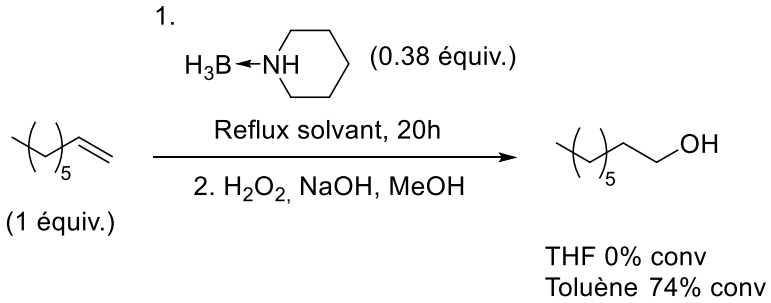


Schéma 79. Hydroboration/oxydation de l'octène par le complexe piperidine borane

Dans le cas du complexe pyridine borane, du diiode a été ajouté afin de former l'intermédiaire iodoborane plus réactif (Schéma 80).[116a]

[191] H. C. Brown, L. T. Murray, *Inorg. Chem* **1984**, *23*, 2746–2753.

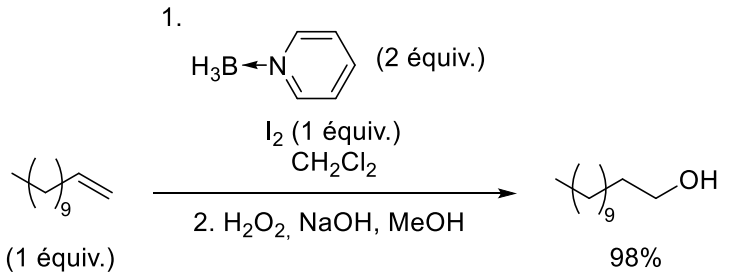


Schéma 80.Hydroboration/oxydation du dodecane par le complexe pyridine borane activé par de l'iode

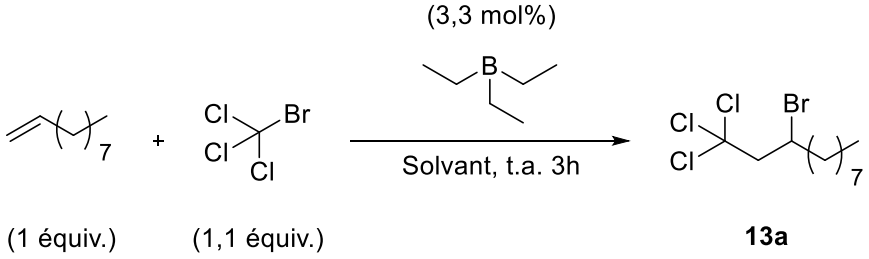
III.3. Initiation *via* un trialkylborane

Le DIPAB **4f** semble être responsable de la formation d'un trialkylborane permettant l'initiation de la réaction d'ATRA en présence d'une faible quantité d'oxygène.

III.3.a. Initiation *via* le triéthylborane

Des essais ont donc été mené avec seulement du triéthylborane afin de vérifier la réactivité de celui-ci dans les conditions préalablement utilisées (Tableau 18). Les ATRA initiées par du triéthylborane ont été effectuées dans divers solvants tels que le benzène et le MTBE. Que le triéthylborane soit utilisé pur ou en solution (1M dans l'hexane) dans le benzène-d_6 ou le MTBE, le produit n'est pas obtenu avec de bonnes conversions (Tableau 18 entrées 1,2 & 3). Seule l'initiation utilisant du triéthylborane en solution dans l'hexane, sans ajout supplémentaire de solvant s'est avérée probante (Tableau 18 entrée 4). Il est à noter que tous les mélanges ont été réalisés en boite à gants, avant de mettre à l'air les mélanges réactionnels.

Tableau 18. Influence du solvant



Entrée	BEt_3	Solvant	Pourcentage RMN	
			Décène	13a
1	BEt_3	C_6D_6	95%	5%
2	BEt_3 1M hexane	C_6D_6	74%	26%
3	BEt_3 1M hexane	MTBE	61%	39%
4	BEt_3 1M hexane	-	32%	68%

III.3.b. Initiation *via* un trialkylborane formé à partir d'un complexe borane

La deuxième étude a donc porté sur l'hydroboration d'alcènes par un complexe amine borane. L'hydroboration du décène par le DIPAB **4f**, à la température de référence, 60°C (Schéma 81). Cette réaction a été menée en boite à gants et analysée par RMN ^{1}H et ^{11}B dans un tube

de Young. Après 3h à 60°C une conversion de 53% a été mesurée (par comparaison avec un insert standard de mésitylène, Annexes spectre RMN ^{1}H ^{11}B Spectre 1, 2 & 3) ce qui témoigne d'une efficacité correcte en hydroboration à 60°C.

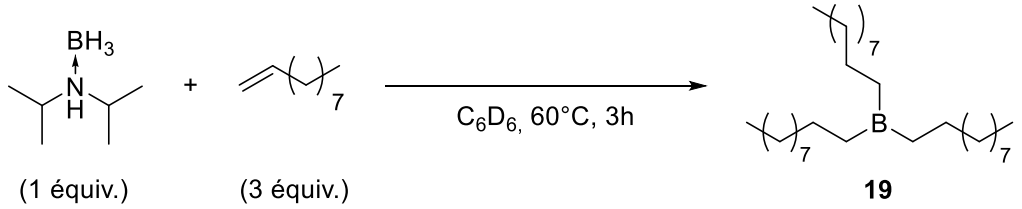


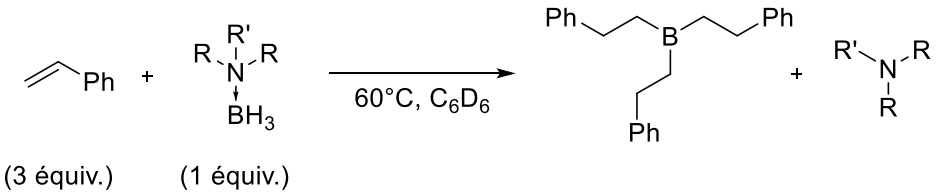
Schéma 81. Hydroboration du décène par du DIPAB à 60°C

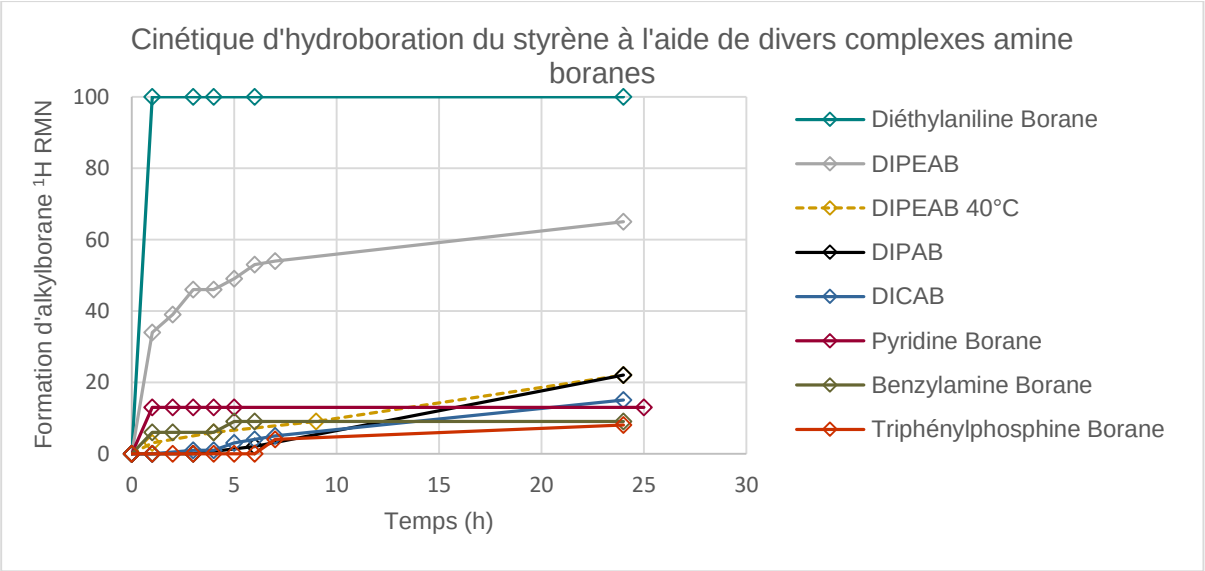
Dans un souci de réactivité et afin de s'assurer de la reproductibilité, le même tube de Young et le même insert ont été utilisés pour toutes les expériences.

Cette étude cinétique servira également pour les autres applications en polymérisation et adhésion (Chapitre IV,V).

Influence des complexe borane sur l'hydroboration du styrène et du DHP

L'influence de la nature du complexe borane sur la vitesse d'hydroboration a été étudiée en prenant le styrène comme substrat modèle.



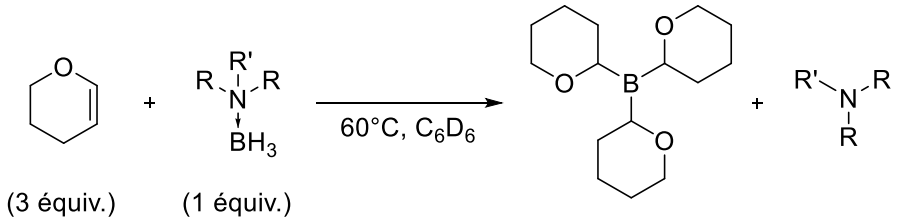


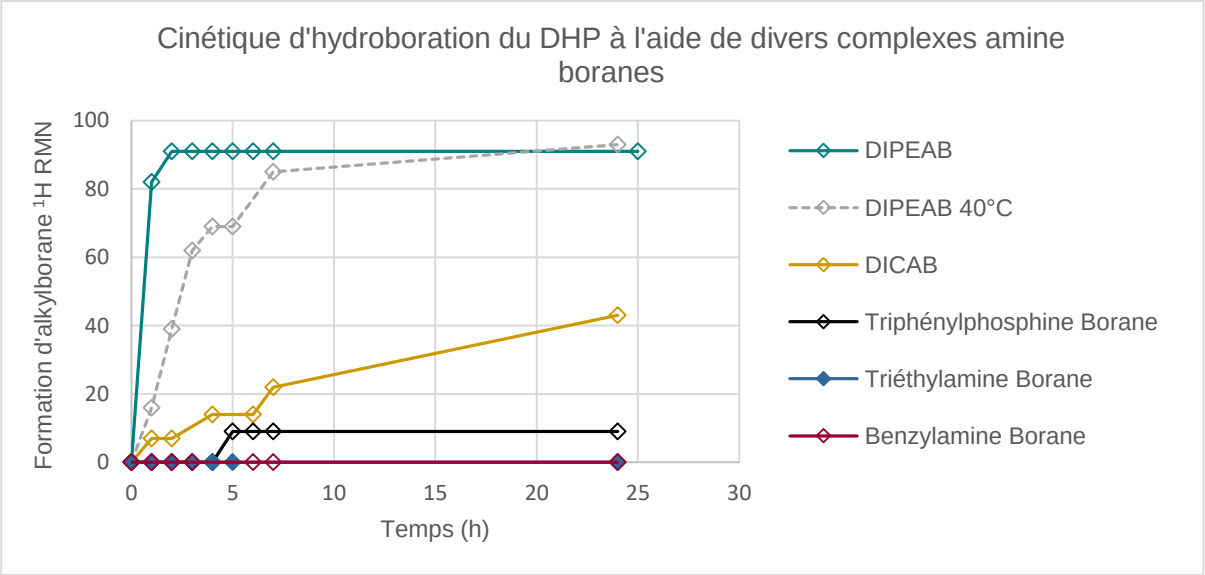
Graphique 5. Cinétique d'hydroboration du styrène à l'aide de divers complexes boranes

La cinétique d'hydroboration en présence de DIPAB **4f** s'est montrée similaire à celle du DICAB, du benzylamine borane **4c**, du pyridine borane **4r** et du triphenylphosphine borane **6b**. Le DIPEAB **4l** conserve de loin la meilleure cinétique avec une bonne conversion (~55% en 6h) tandis que le diéthylaniline borane permet l'obtention d'une conversion totale en moins

d'une heure. Notons que le DIPEAB **4l** peut être utilisé pour l'hydroboration d'alcène à plus faible température (40°C) ce qui n'est pas le cas pour le DIPAB **4f**.

Une étude similaire a été menée sur le dihydropyrane (DHP) (Graphique 6) un alcène plus riche en électron que le styrène. La cinétique d'hydroboration s'est avérée plus faible avec le benzylamine borane **4c**, le triéthylamine borane et le triphénylphosphine borane **6b** (<25%). Le DICAB quant à lui permet une hydroboration assez efficace (43% après 24h). Finalement, la cinétique d'hydroboration à 60°C et 40°C avec le DIPEAB **4l** s'est avérée très satisfaisant (>80% en moins de 7h). Notons que l'hydroboration sur le DHP s'effectue en position 2, en alpha de l'oxygène.[192]





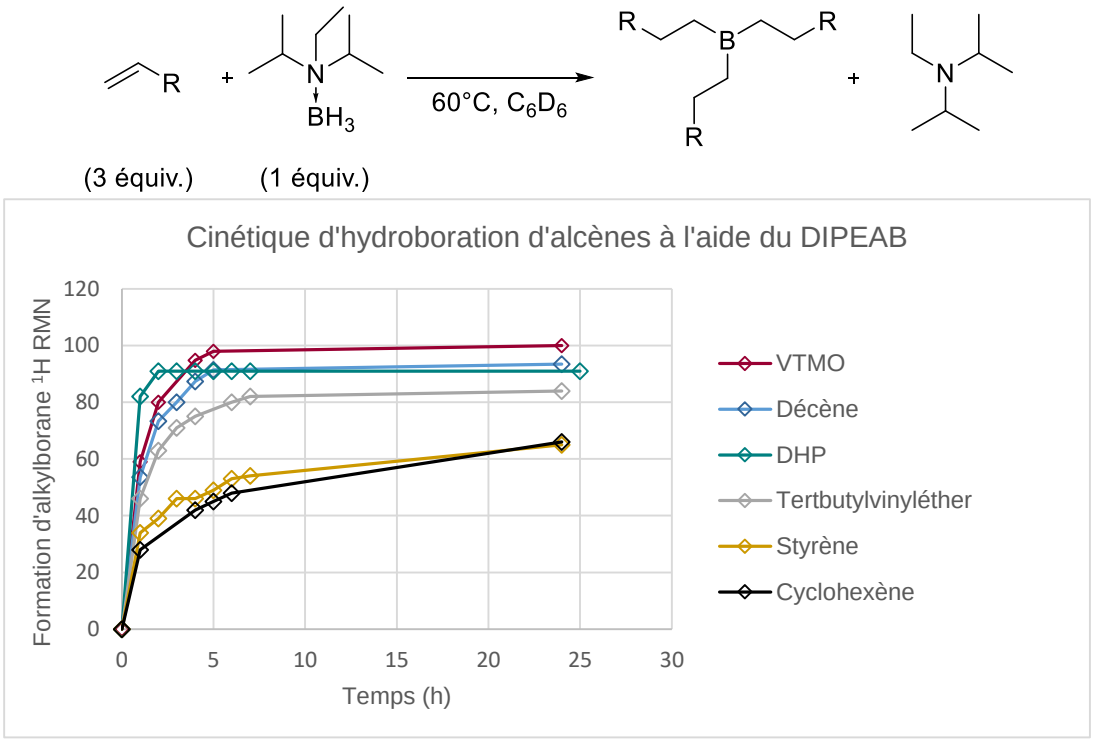
Graphique 6. Cinétique d'hydroboration du DHP à l'aide de divers complexes boranes

De façon générale, le DIPEAB **4l** est le meilleur compromis entre stabilité et réactivité. Il sera donc utilisé en polymérisation et pour les tests d'adhésions. Le complexe diéthylaniline borane est aussi très efficace mais pyrophorique, son utilisation industrielle est limitée.

Influence de l'alcène sur l'hydroboration par du DIPEAB

Ces conditions standard (DIPEAB, 60°C, benzène-*d6*) ont été étendues à divers alcènes (Graphique 7). Les cinétiques d'hydroboration du styrène et du cyclohexène sont similaires, comme observé précédemment, l'hydroboration est plus efficace pour les oléfines riches, vinyléthers et vinyltriméthoxysilane (VTMO).

[192] H. C. Brown, J. V. N. V. Prasad, S. H. Zee, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1582–1589.

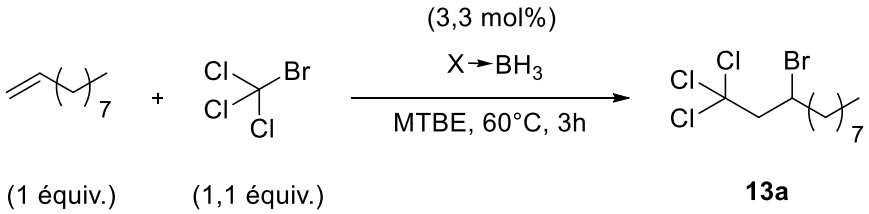


Graphique 7. Cinétique d'hydroboration d'alcène à l'aide du DIPEAB

Influence de l'amine borane sur l'initiation de l'ATRA

Cette étude sur la vitesse d'hydroboration a été transposée à l'ATRA pour laquelle une dizaine de complexes amines boranes ont été criblés par le Dr. V. Liautard donnant lieu à des rendements moyens à très élevés (Tableau 19).

Tableau 19. Influence des complexes boranes

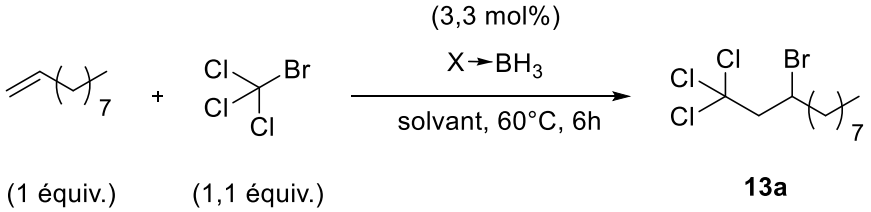


Entrée	X	conv. RMN ^{1}H **13a**
1	Di-*iso*-propylamine	100%
2	Dicyclohexylamine	88%
3	Tetraméthylpipéridine	98%
4	Pipéridine	94%
5	Morpholine	87%
6	Triéthylamine	87%
7	NH_3	81%
8	Benzylamine	57%
9	Hexylamine	51%

Seuls les complexes boranes portant une amine primaire telle que l'hexylamine **4a** ou la benzylamine **4c** ont donnés des rendements moyens, exception faite de l'ammoniac borane.

Cela s'explique par la force de liaison élevée du complexe hexylamine **4a** ou benzylamine **4c**. Dans le cas de l'ammoniac borane, l'amine n'est pas encombrée mais ce complexe est connu pour hydroborer des alcènes non activés à 90°C et former un trialkylborane complexé a l'ammoniac qui permet une bonne hydroboration et donc une initiation efficace.[193] Avec les amines encombrées ou le Me_2S, une augmentation de la cinétique d'hydroboration n'est pas corrélée avec la formation du produit d'ATRA. Une chute significative des conversions a été observée et plus l'agent d'hydroboration est efficace moins l'ATRA l'est (Tableau 20). Deux effets peuvent expliquer ce phénomène, une hydroboration totale consomme 10 mol% de décène et est uniquement employé dans l'initiation, mais aussi, une hydroboration rapide favorise la formation de radicaux et donc leur recombinaison.

Tableau 20. Influence des complexes boranes encombrés sur l'initiation de l'ATRA



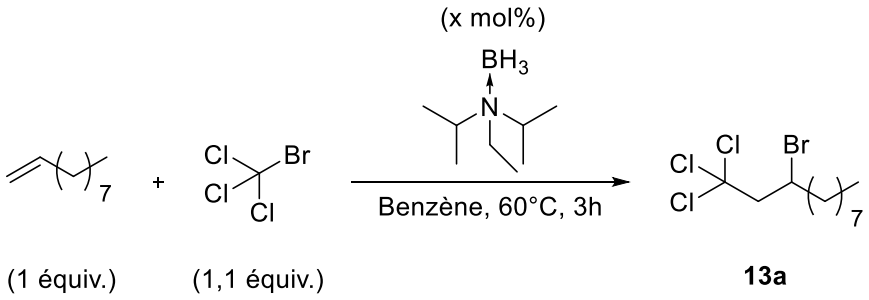
Entrée	BH_3-X	Solvant	Pourcentage RMN	
			Décène	**13a**
1	DIPEAB	MTBE	54%	46%
		Benzène	44%	66%
2	BMS	MTBE	64%	46%
		Benzène	50%	50%
3	Diéthylaniline borane	MTBE	89%	11%
		Benzène	64%	36%

Comme précisé précédemment (Chapitre I.III.3.a.) les éthers sont préconisés pour l'hydroboration. L'utilisation de benzène pourrait ralentir l'hydroboration et donc favoriser une génération lente de radicaux. Les conversions sont en effet meilleures dans le benzène que le MBTE et en particulier avec le diéthylaniline borane (Tableau 20 entrée 3). Une baisse de la température à 40°C n'a cependant pas permis d'augmenter la conversion.

Le taux de complexe a ensuite été modifié afin de diminuer la production de radicaux (Tableau 21). 1 mol% de DIPEAB **4l** a conduit à une légère baisse de la conversion, peu significative (Tableau 21 entrée 2). Trois ajouts séquentiels de 1 mol% du même complexe espacés d'une heure ont conduit à une faible augmentation de la quantité de produit, ici aussi assez peu significative (Tableau 21 entrée 3).

[193] P. V. Ramachandran, M. P. Drolet, A. S. Kulkarni, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11897–11900.

Tableau 21. Influence de la charge



Entrée	x% DIPEAB	Pourcentage RMN	
		Décène	**13a**
1	3,3 mol%	44%	66%
2	1 mol%	22%	58%
3	1 mol%/h	26%	74%

Tous ces faits expérimentaux corroborent un mécanisme en chaine classique d'ATRA favorisé avec une génération de radicaux lente.

III.3.c. Influence des sous-produits formés lors de l'ATRA sur l'hydroboration d'alcène

Certains aminoboranes peuvent hydroborer les alcènes mais cela reste singulier.[194] En revanche, l'ATRA entre le bromotrichlorométhane et le décène initiée par du DIPOB **17** à 60°C a conduit à des conversions proches du quantitatif (Schéma 82).

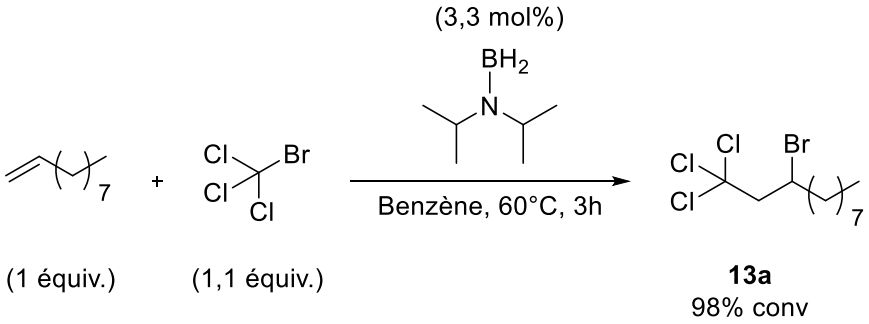


Schéma 82. ATRA initié par du DIPOB

Cette réactivité étonnante a conduit à vérifier que le DIPOB n'hydrobore pas le décène quelque soit la température (40°C, 60°C et 80°C) ou la concentration (0,1 M, 0,5 M et 1 M) (Schéma 83). Cependant en présence de bromotrichlorométhane à 60°C, le DIPOB **17** se dégrade rapidement formant du DIPAB **4f**. Il est donc très probable que l'amorceur réel soit le DIPAB **4f**, produit par dégradation du DIPOB **17**.

[194] a) M. Anez, G. Uribe, L. Mendoza, R. Contreras, *Synthesis* **1981**, 214-216 ; b) B. Wrackmeyer, B. Schwarze, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 181–186.

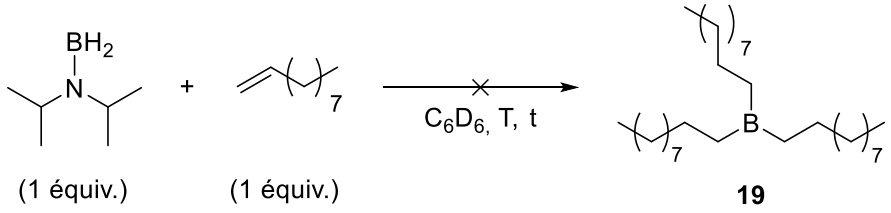
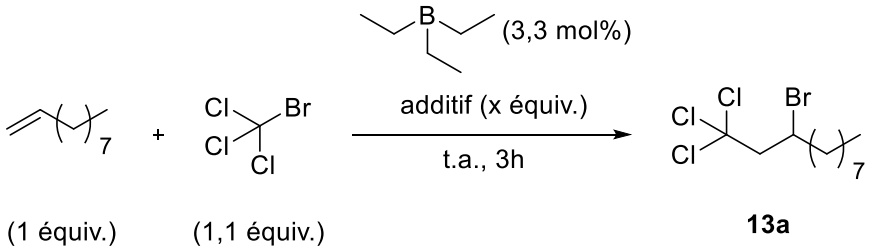


Schéma 83. Réaction entre le décène et le DIPOB

Le bromoborane formé lors de l'ATRA pourrait également jouer le rôle d'agent d'hydroboration de manière analogue au iodoborane formé *in situ* par E.Vedejs.[69,]**Erreur ! Signet non défini.** C ependant ce composé n'a pu être isolé ni formé de façon univoque par réaction entre le DIPAB **4f** et Br_2 ou BBr_3.

Lors de la réaction d'ATRA, de l'amine libre et du complexe amine borane résiduels sont observés, ce qui pourrait avoir une influence sur la réaction. L'amine libre pourrait se complexer au trialkylborane, même si seules les amines primaires sont connues pour former un complexe stable (TEB-DAP ou TEB-NH_3). Lors de la réaction d'ATRA amorcée par le TEB, l'addition de DIPEA n'a pas d'influence majeure sur la conversion (Tableau 22 entrée 2).

Tableau 22. Influence de l'amine et du borane résiduels



Entrée	BEt_3	Additif	Pourcentage RMN	
			Décène	**13a**
1	BEt_3 1M hexane	-	32**%**	68%
2	BEt_3 1M hexane	DIPEA 1 équiv.	43**%**	57%
3	BEt_3 1M hexane	DIPAB 1 équiv.	4**%**	96%

Le complexe amine borane pourrait également réagir comme précédemment décrit et former un radical boryle. Lors de l'ajout d'un équivalent de DIPAB **4f** dans cette même réaction, il est observé une disparition totale de l'alcène (Tableau 22 entrée 3). Cette augmentation de conversion pourrait être expliqué par la formation d'un radical boryle. Néanmoins, la constante de vitesse d'arrachement du chlore du tétrachlorométhane par un radical butyle est plus élevée que par un radical boryle (1.10^{-5} $M^{-1}.s^{-1}$ et de 4,4 $M^{-1}.s^{-1}$)[195] et la disparition de l'alcène peut être causé par l'hydroboration par le DIPAB **4f**.

[195] J. A. Hawari, S. Davis, P. S. Engel, B. C. Gilbert, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4721–4724.

III.3.d. Mécanisme de l'ATRA initié par un complexe borane

Suite à ces résultats, un mécanisme plausible d'amorçage a été proposé : un trialkylborane est formé par l'hydroboration du substrat (alcène) par le DIPAB **4f** qui, en présence d'oxygène, génère un radical alkyle (Schéma 84 étapes 1 & 2). Lors de l'ATRA, la formation du trialkylborane est observée en ^{11}B RMN. Après réaction avec l'oxygène le radical alkyle formé arrache le brome du bromotrichlorométhane pour former le radical trichlorométhyle et du bromodécane, observé en GC/MS (Partie exp Graphique 1)(Schéma 84 étape 3).

Le radical alkyle formé pourrait également arracher un hydrogène du complexe borane de départ pour former un radical boryle et du décane (non observés y compris en GC/MS) (Schéma 84 étape 4). La formation d'un radical boryle pourrait cependant expliquer la présence du bromoborane par l'arrachement de l'atome de brome du bromotrichlorométhane conduisant également au radical trichlorométhyle (Schéma 84 étape 5).

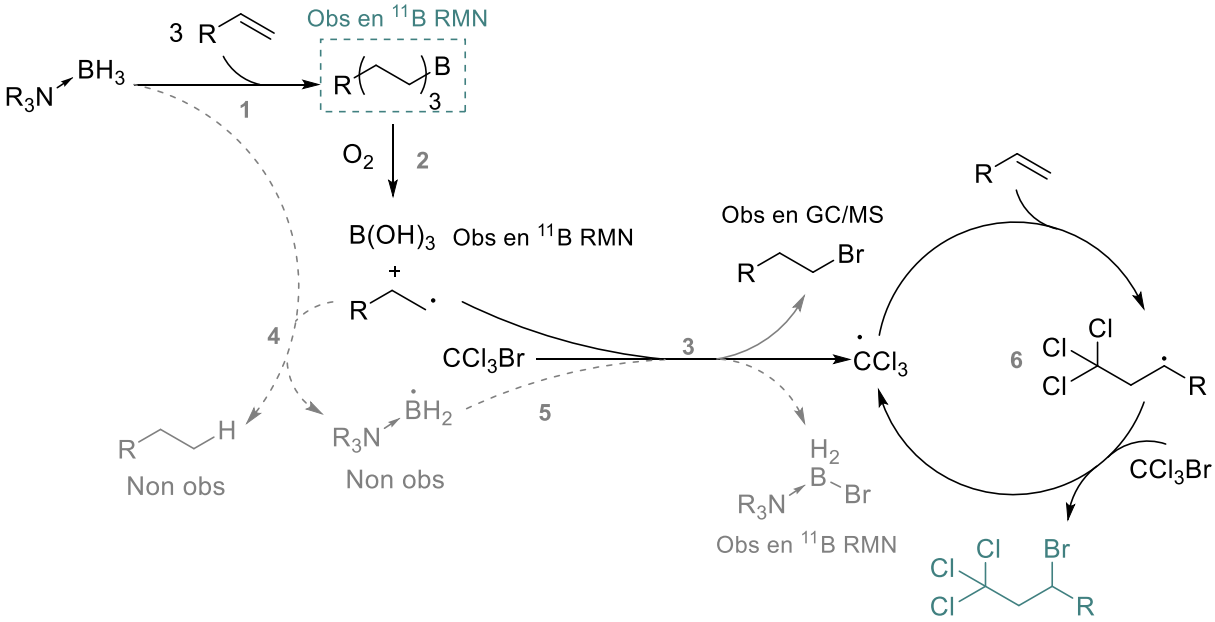


Schéma 84. Mécanisme d'ATRA initié par un complexe amine borane

Les complexes boranes ont donc permis d'amorcer des réactions d'ATRA *via* la formation *in situ* d'un trialkylborane par hydroboration *in situ.* Des rendements supérieurs à ceux de la réaction amorcée par le triéthylborane sont observés tout en s'affranchissant des problèmes liés à l'utilisation d'un composé pyrophorique.

IV. Cas particulier des halogénures de *tert*-butyle

Lors de l'étude de l'influence des molécules halogénées réalisée en amont de cette thèse, la réaction utilisant l'iodure de *tert*-butyle sur le décène avec 3,3 mol% de DIPOB à 90°C dans le benzène-d_6 n'a pas conduit à la formation du produit d'ATRA mais au 2-iododécane **20** (Schéma 85).

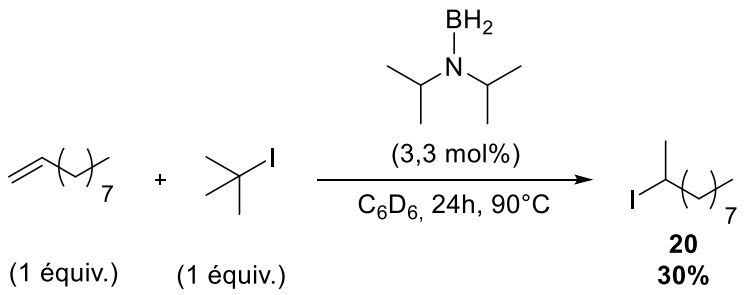
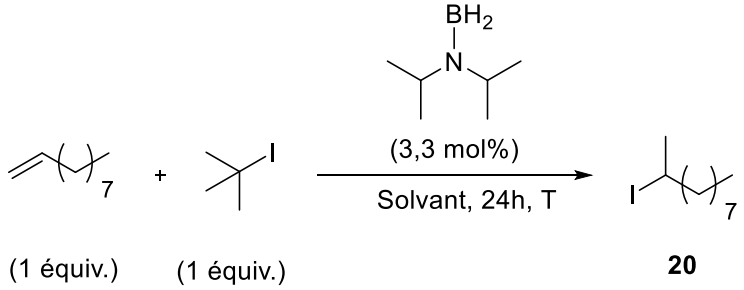


Schéma 85. Réaction entre le décène et l'iodure de tert-*butyle initiée par le DIPOB*

L'encombrement stérique du radical *tert*-butyle a été la première hypothèse émise pour expliquer l'absence d'addition. Cependant, le mécanisme de formation du 2-iododécane **20** restait inexpliqué.

Une première étude a été réalisée en variant les solvants, la température. Aucune des réactions à 60°C ou dans le MTBE n'a fonctionné (Tableau 23). En revanche, les réactions avec 3,3 mol% de DIPOB à 90°C ont conduit à des conversions en 2-iododécane **20** presque quantitatives.

Tableau 23. Influence du solvant et de la température sur la réaction entre le décène et l'iodure de tert-*butyle initiée par le DIPOB*



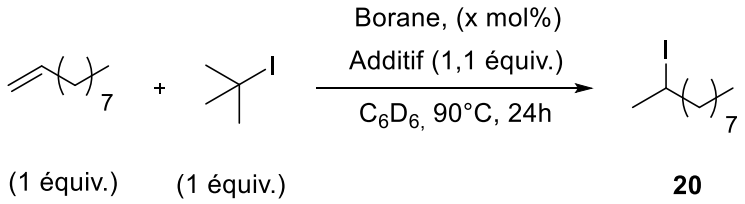
Entrée	solvant	Température	Pourcentage RMN	
			Décène	**20**
1	C_6D_6	60°C	100%	0%
2	C_6D_6	90°C	0%	100%
3	MTBE	90C°	100%	0%

Les expériences menées avec 3,3 mol% et 10 mol% de DIPAB **4f**, DICAB et DIPEAB **4l**, à 60°C ou 90°C, dans du MTBE ou du benzène-d_6 ont conduit aux mêmes conclusions. Une conversion totale a été observée uniquement pour les réactions à 90°C dans du benzène.

Afin de confirmer le caractère radicalaire du processus, du triéthylborane est ajouté au mélange à température ambiante. Dans ce cas aucune formation de iododécane **20** n'a été observée. La réaction à 90°C avec 3,3 mol% de DIPAB **4f** a cependant été inhibée par l'ajout du TEMPO (Tableau 24 entrée 2). Le caractère radicalaire de la réaction est donc incertain car l'amorçage par le BEt_3 pourrait être inefficace, et l'inhibitions par le TEMPO due à un autre phénomène que le piégeage de radicaux

L'encombrement stérique du *tert*-butyle ainsi que la faible force de liaison de la liaison carbone-iode de l'iodure de *tert*-butyle (238 kJ.mol^{-1}) pourrait conduire à la formation de l'acide iodhydrique *via* une rupture homolytique à 90°C et la β-fragmentation du radical *tert*-butyle. L'acide iodhydrique pourrait alors effectuer une addition Markovnikov sur un alcène et conduire au produit observé. Une éponge à proton a donc été ajoutée afin de piéger l'éventuel HI formé à 90°C (Tableau 24 entrée 3). Dans ce cas, la réaction est également inhibée. La formation de HI a également été corroborée par l'inhibition de la réaction dans le MTBE. En effet, les éthers réagissent avec HI pour former l'alcool et l'iodoalcane correspondant par substitution nucléophile.

Tableau 24. Influence de la présence d'additif sur la réaction d'iodation d'alcène



Entrée	Borane mol%	Additif	Température	Pourcentage RMN	
				Décène	**20**
ref	3,3% DIPAB		90°C	15%	85%
1	3,3% BEt_3	-	t.a.	100%	0%
2	3,3% DIPAB	1,1 équiv. TEMPO	90°C	100%	0%
3	3,3% DIPAB	1,1 équiv. Proton sponge®	90°C	87%	13%
4	-	-	90°C	0%	100%

Même si la rupture homolytique reste à prouver, ce mécanisme semble en accord avec la formation quantitative du 2-iododécane **20** après 24h à 90°C sans amine borane ou autre amorceur radicalaire (Schéma 86).

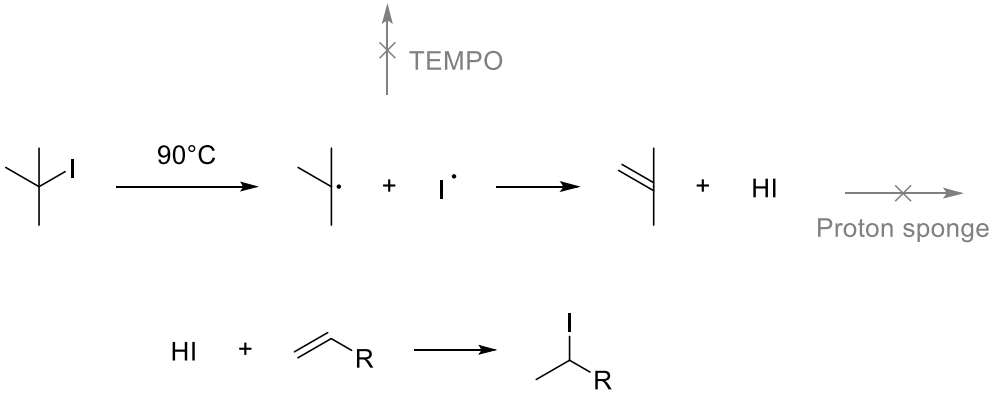


Schéma 86. Mécanisme proposé pour la formation du 2-iodoalcane

Si l'emploi d'iodure de *tert*-butyle pour la formation d'iodoalcane semble originale celui-ci a déjà été employé pour la déméthylation d'aryle par de l'acide iodhydrique.[196] Dans ce cas,

[196] L. Zuo, S. Yao, W. Wang, W. Duan, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4054–4056.

l'acide iodhydrique semble donc avoir été généré par le chauffage à 90°C de l'iodure de *tert*-butyle.

Parallèlement à cette étude, du bromure et du chlorure de *tert*-butyle ont également été testés. Une faible conversion en 2-bromodécane (35% à 24h) a été observée et aucune conversion dans le cas du chlorure.

V. Extension à l'hydrophosphination

Au même titre que les réactions de carbohalogénation, l'hydrophosphination radicalaire procède selon le même mécanisme d'addition par transfert d'atome ici l'hydrogène au lieu de l'halogène.

Les initiateurs radicalaires classiques (AIBN, DTBP …) cités précédemment ont été utilisés pour l'hydrophosphination d'alcènes par des phosphines,[197] des oxydes de phosphines,[197] des sulfures de phosphines[197] et des phosphites.[198] L'hydrophosphination d'un alcène non-activé tels que l'octène par des phosphines secondaire (R_2PH) ou des oxydes de phosphines secondaires (R_2POH) peut également être réalisée sans amorceur radicalaire mais requière dans ce cas un chauffage de 24h à une température de 100°C (Schéma 87).[199]

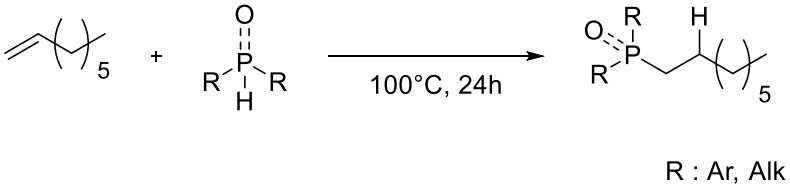


Schéma 87. Hydrophosphination d'alcène

La température peut être diminuée à 60°C pour l'hydrophosphination d'alcène avec un complexe phosphine secondaire borane.(Schéma 88).[200]

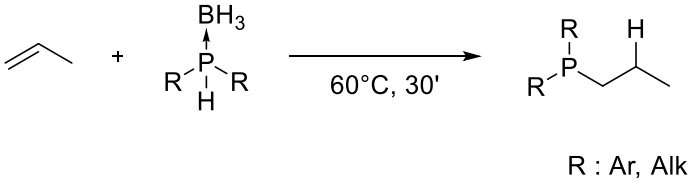


Schéma 88. Hydrophosphination activé par une complexation au borane

Concernant les sulfures de phosphines, l'hydrophosphination d'un alcène non-activé tel que l'octène peut avoir lieu à température modérée. Cependant cette réaction n'est pas régiosélective et un mélange 45/55 des deux régioisomères a été obtenu. La même réaction

---

[197] a) A. Robertson, C. Bradaric, C. S. Frampton, J. McNulty, A. Capretta, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2609–2612 ; b) D. Cho, D. Jang, *Synlett.* **2004**, 59–62 ; c) Leca, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 858.

[198] A. I. Kuramshin, E. S. Kuramshina, R. A. Cherkasov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 5.

[199] a) Y. Moglie, M. J. González-Soria, I. Martín-García, G. Radivoy, F. Alonso, *Green Chem.* **2016**, *18*, 4896–4907 ; b) T. Hirai, L.-B. Han, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 53–55.

[200] D. Mimeau, O. Delacroix, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.* **2003**, 2928.

amorcée par le triéthylborane a conduit au produit attendu avec 64% de rendement (Schéma 89).[201]

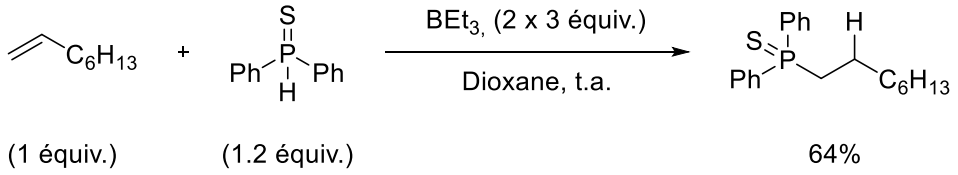


Schéma 89. Hydrophosphination par du sulfure de phosphine amorcé par du triéthylborane

Les phosphites requièrent une activation électrochimique ou bien l'ajout de 10% d'une complexe de métal-carbonyle (Schéma 90).[198]

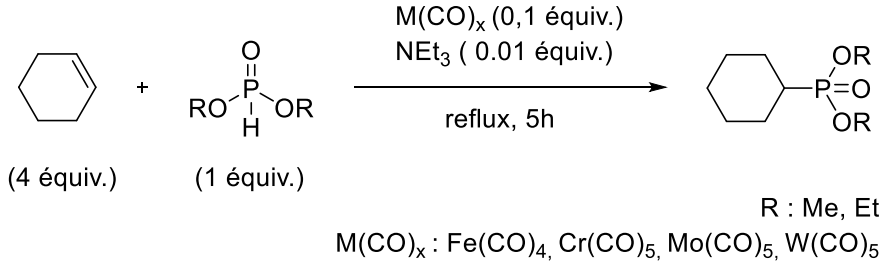


Schéma 90. Hydrophosphination par un phosphite à l'aide de complexes carbonyles

Notons que l'amorçage par du triéthylborane n'a été décrit en hydrophosphination qu'avec l'oxyde de diphénylphosphine,[202] les thiophosphites[203] ou les hypophosphites.[204] Les complexes boranes pourrait donc avoir l'avantage d'être des initiateurs organiques stables à l'air pouvant être utilisés en faible quantités.

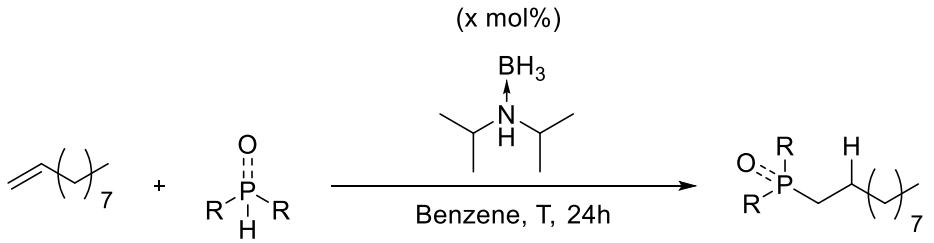
V.1.a. Influence des dérivés du phosphore

Dans un premier temps, divers types de dérivés du phosphore ont été sélectionnés tels que l'oxyde de diphénylphosphine, l'oxyde de diméthylphosphine, la diphénylphosphine et le diéthyle phosphite afin d'évaluer leur réactivité en hydrophosphination amorcée par un complexe borane. La réaction a tout d'abord été testée avec le DIPAB **4f** à 60°C et 90°C. De façon similaire aux ATRA présentées précédemment, le complexe amine borane devrait permettre un amorçage *via* un trialkylborane formé *in situ* par hydroboration. Les ratios ^{31}P RMN ont été déterminées avec un temps de relaxation approprié (16s) et sont suffisamment représentatif de l'avancement de la réaction (Tableau 25) pour une étude préliminaire.

---

[201] A. Parsons, D. Sharpe, P. Taylor, *Synlett* **2005**, *2005*, 2981–2983.
[202] P. Rey, J. Taillades, J. C. Rossi, G. Gros, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6169–6171.
[203] A. Gautier, G. Garipova, O. Dubert, H. Oulyadi, S. R. Piettre, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5673–5676.
[204] S. Deprèle, J.-L. Montchamp, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6745–6755.

Tableau 25. Hydrophosphination du décène par divers dérivés du phosphore



PO, R : Ph **21a** P, R : Ph **21c**
PO, R : Me **21b** PO, R: OEt **21d**

Entrée	$R_2P(O)H$	x	Température	Pourcentage RMN **21**
1	Ph_2POH	0	60°C	20%
2	Ph_2POH	0	90°C	100%
3	Ph_2POH	3,3 mol%	60°C	64%
4	Me_2POH	0	60°C	42%
5	Me_2POH	0	90°C	37%
6	Me_2POH	3,3 mol%	60°C	42%
7	Me_2POH	3,3 mol%	90°C	94%
8	Ph_2PH	0	60°C	0%
9	Ph_2PH	0	90°C	
10	Ph_2PH	3,3 mol%	60°C	
11	Ph_2PH	3,3 mol%	90°C	
12	EtO_2POH	0	60°C	0%
13	EtO_2POH	0	90°C	
14	EtO_2POH	3,3 mol%	60°C	
15	EtO_2POH	3,3 mol%	90°C	

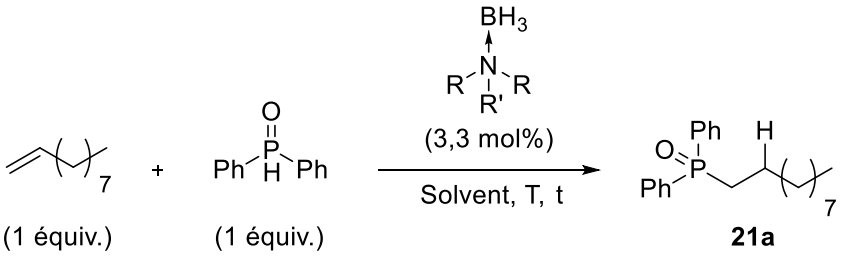
A 90°C l'hydrophosphination est quantitative sans amorceur avec l'oxyde de diphenylphosphine (Tableau 25 entrée 2). A 60°C la quantité de produit obtenu passe de 20% à 64% avec 3,3% de DIPAB **4f** (Tableau 25 entrée 1-3). Avec l'oxyde de diméthylphosphine à 60°C l'ajout de DIPAB **4f** ne change rien à 60°C (Tableau 25 entrée 4, 6) mais à 90°C la quantité de produit augmente significativement en présence de DIPAB **4f** passant de 37% à 94% (Tableau 25 entrée 5, 7). Néanmoins aucune réaction n'est observée avec la diphénylphosphine ou le diéthylphosphite (Tableau 25 entrées 8-15). La réactivité plus

importante des oxydes de phosphines pour l'arrachement d'hydrogène pourrait s'expliquer par la stabilisation du radical avec la liaison P=O.

V.1.b. Influence de la température et de l'amine borane et du solvant

Pour suivre, un criblage de la température, et de l'amine borane a été effectuée avec du décène et de l'oxyde de diphénylphosphine. Le DIPAB **4f**, complexe servant de modèle, le DICAB, proche structurellement du DIPAB **4f** mais solide et le DIPEAB **4l** plus encombré donc étant un agent d'hydroboration plus efficaces ont été sélectionnés pour cette étude. Les réactions ont été réalisées dans du benzène et du MTBE car ce sont les solvants les plus adaptés dans la réaction d'ATRA préalablement présentée (Tableau 26).

Tableau 26. Criblage de la température et de l'amine borane en hydrophosphination



Entrée	Amine borane	Température	Temps	Pourcentage RMN Benzène	Pourcentage RMN MTBE
				21a	**21a**
1	R : *i*-Pr R' : H	40°C	3h	6%	49%
			6h	26%	51%
			24h	65%	56%
2	DIPAB	60°C	3h	12%	67%
			6h	58%	80%
			24h	59%	88%
3	R : Cy R' : H	40°C	3h	0%	0%
			6h	4%	0%
			24h	55/%	0%
4	DICAB	60°C	3h	0%	84%
			6h	48%	91%
			24h	58%	100%
5	R : *i*-Pr R' : Et	40°C	3h	62%	0%
			6h	61%	20%
			24h	72%	50%
6	DIPEAB	60°C	3h	71%	0%
			6h	77%	75%
			24h	n.d.	87%

L'hydrophosphination est en moyenne plus efficace à 60°C dans le MTBE avec les trois complexes amines boranes (DIPAB, DICAB, DIPEAB) avec lesquels sont obtenus respectivement 88%, 100% et 87% de produit après 24h (Tableau 26 entrées 2, 4 & 6). Les conversions restent moyennes à 40°C (Tableau 26 entrées 1, 3 & 5) excepté dans le cas du DIPEAB **4l**, où près de 72% de conversion ont été obtenus après 24h dans le benzène (Tableau 26 entrée 5). Notons que dans certains cas la conversion plafonne rapidement (Tableau 26 entrée 1 & 4) alors que dans d'autres cas, celle-ci augmente au cours des 24h de réactions (Tableau 26 entrée 2, 5 & 6). Dans le cas de l'hydrophosphination, le DIPEAB **4l** semble adéquat contrairement à la carbohalogénation pour laquelle il conduisait à des rendements plus faibles. En outre, en présence de BMS la conversion après 24h ne dépasse pas 18% car il réagit probablement avec l'oxyde de phosphine.

La réaction s'est avérée tout aussi efficace dans l'eau, 72% de produit désiré **21a** après 24h a été obtenu par réaction entre le décène et l'oxyde de diphénylphosphine avec 3,3 mol% de DIPAB **4f** à 60°C (Schéma 91).

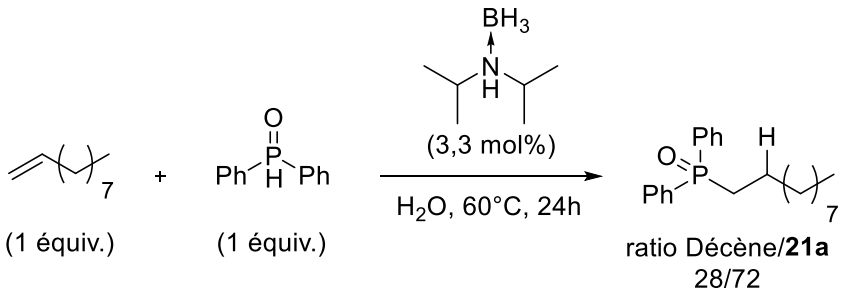


Schéma 91. Hydrophosphination réalisé dans l'eau

V.1.c. Influence de l'alcène

Pour finir, la réactivité de divers alcènes en hydrophosphination a été évaluée. Dans les conditions précédemment optimisées, 3,3% de complexe amine borane à 60°C dans le MTBE, dix dérivés ont été isolés avec des rendements allant de 20% à 96%. Avec le décène, le produit obtenu est isolé avec 96% de rendement, la présence d'un groupements hydroxyle ou bromure ne semble pas empêcher la réaction puisque les composés **21b** et **21c** sont isolés avec 73% et 84% de rendement respectivement. La réaction sur l'alcool méthallylique conduit au produit **21d** avec 94% de rendement, et celle sur la *N*-Boc-allylamine ou l'acétate allylique conduisent aux composés attendus **21e** et **21f** avec 82% et 70% de rendement. Une baisse des conversions a été constatée dans le cas de l'allyle triméthylsilane **21g**, du méthylène cyclopentane **21h**, et du cyclohexène **21i** probablement à cause d'une hydroboration plus difficile. Dans le cas du *β*-pinène le DIPEAB **4l** conduit au produit **21j** résultant d'une ouverture de cycle radicalaire avec 84% de rendement.

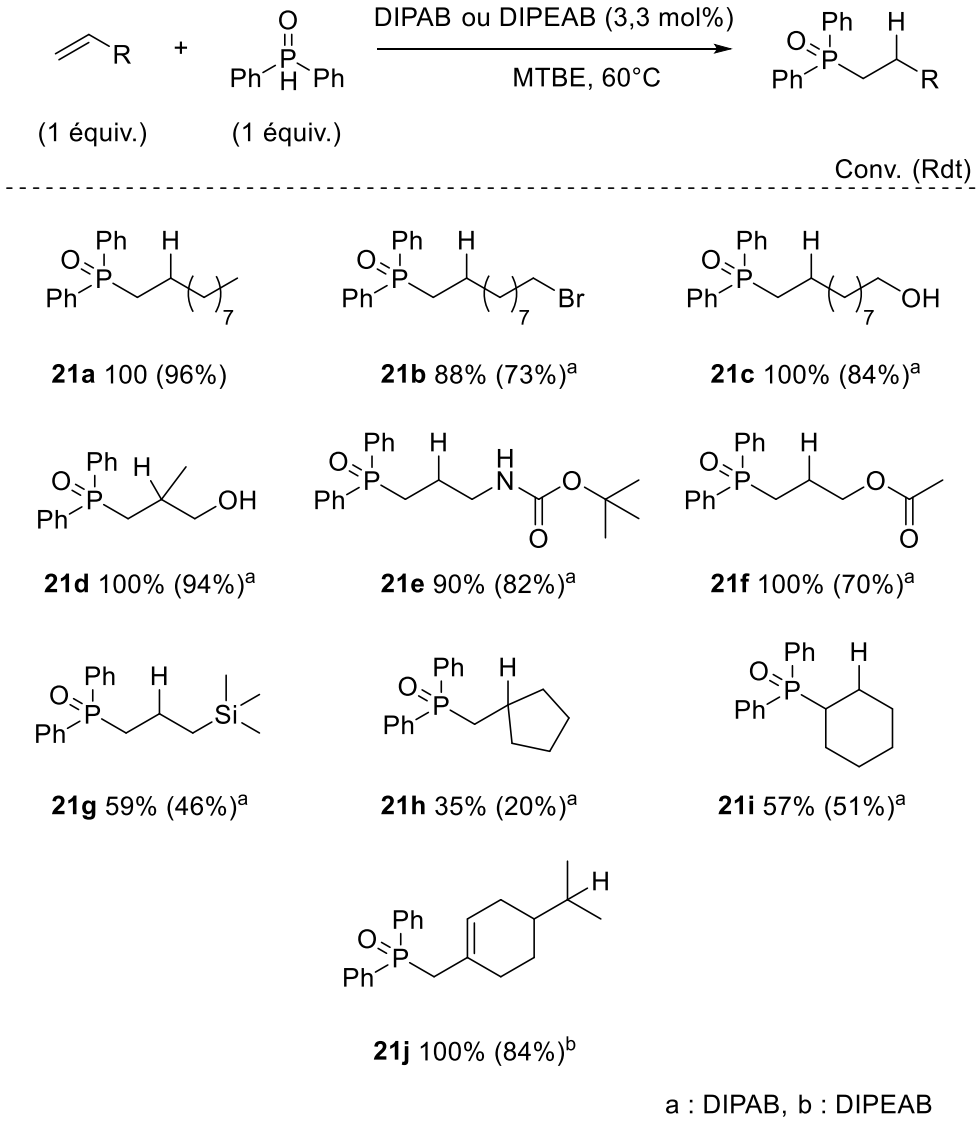


Schéma 92. Hydrophosphination d'alcène radicalaire

VI. Conclusion

L'étude réalisée sur la réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome initié par un complexe amine borane a permis de démontrer le mécanisme de l'amorçage radicalaire *via* une hydroboration *in situ* par le complexe borane. Le trialkylborane ainsi formé peut alors amorcer la réaction par réaction avec l'oxygène.

L'utilisation de complexes amines boranes en faible quantité (3,3 mol%) a permis l'obtention de produits d'ATRA avec de bons rendements après 3-6h à 60°C-90°C dans le MTBE, y compris sur des alcènes comportant des chaines perfluorurées, des silanes halogénés ou un alcool libre. Toutefois les complexes boranes peu stables tels que le BMS, le DIPEAB **4l** ou encore le diéthylaniline borane ne sont pas adaptés et ont conduits à des conversions moyennes.

D'autre part, l'extension de cette approche à l'hydrophosphination radicalaire a été réalisée dans du MTBE utilisant une faible quantité de complexe amine borane (3,3 mol%) à 60°C. Dix dérivés ont été obtenus avec des rendements corrects. Cette méthode est donc potentiellement adaptable à d'autres réactions radicalaires avec l'avantage de ne pas être sensible à l'air, à la lumière et à l'eau. L'équipe de J.F. Paquin (Université de Laval, Québec, Canada) a d'ores et déjà utilisé cette méthode pour l'addition de chloropentafluorurosulfanylation d'alcènes ou d'alcynes à l'aide du DIPAB **4f**.[205]

[205] A. Gilbert, P. Langowski, M. Delgado, L. Chabaud, M. Pucheault, J.-F. Paquin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 3069–3077.

Chapitre IV : Amorçage de polymérisations radicalaires par un complexe amine borane

I. Introduction

Les polymères sont devenus essentiels pour la fabrication de divers objets et matériaux dans différents domaines tels que l'optique (ex : fibre optique) ou le médical (ex : composites résorbables). Diverses méthodes ont été développées afin de répondre à cette demande croissante et obtenir des architectures et des propriétés particulières.

En raison de son efficacité et de la variété de monomères utilisables, la polymérisation ionique a souvent été privilégiée à la polymérisation radicalaire. Cependant cette dernière s'est démarqué par sa compatibilité avec divers monomères vinyliques et avec une mise en œuvre plus simple et tolérante à l'eau. La polymérisation radicalaire est désormais une des voies les plus employées industriellement ; plus de 50% de la production totale de polymères est réalisé par ce procédé, dont 70% des polymères vinyliques tel que le polyéthylène basse densité.

Certains dérivés du bore sont connus pour amorcer les polymérisations radicalaires. A titre d'exemple le triéthylborane est difficilement utilisable en l'état car pyrophorique et ne trouve application qu'en polymérisation de composés éthyléniques. D'autres amorceurs radicalaires non pyrophoriques sont disponibles mais requièrent souvent l'emploi d'agents oxydants supplémentaires (persulfate de potassium,[206] peroxyde d'hydrogène[207]) et sont souvent très réactifs donc nécessitant un transport et un usage particulier. Les complexes boranes, stables à l'air, à l'eau et à la lumière se présentent comme de bons candidats pour l'amorçage de polymérisation radicalaire.

II. Polymérisation radicalaire

II.1. La polymérisation radicalaire conventionnelle

Une polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne où l'espèce réactive est un radical participant aux quatre étapes résumées dans le schéma suivant (Tableau 27).

La polymérisation est initiée avec la formation d'un radical $R^{\cdot}$ issu de l'amorceur (A) susceptible de réagir avec un monomère vinylique (M) pour former le radical polymérique ($RM^{\cdot}$) (**Amorcage)** avec k_d et k_a correspondant aux constantes de vitesse de dissociation et d'amorçage. Ce radical peut alors se propager par addition sur des unités monomériques

[206] a) C. Marestin, C. Noel, A. Guyot, J. Claverie, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4041–4044 ; b) J. Cao, J. He, C. Li, Y. Yang, *Polym J* **2001**, *33*, 75–80 ; c) J. Tonnar, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, **2007**, *40*, 6076-6081.

[207] P. Lacroix-Desmazes, J. Tonnar, B. Boutevin, *Macromol. Symp.* **2007**, 150-157.

(**Propagation**). L'équation permettant de définir la vitesse v_p, représente la variation de la concentration en monomère au cours de la réaction. Une désactivation peut se produire par un transfert, entrainant la formation d'une potentielle nouvelle chaine (**Transfert**). Celle-ci peut être provoqué par l'ajout d'agent de transfert ou bien par réaction avec un dérivé déjà présent dans le milieu réactionnel tels que le solvant ou l'initiateur. Néanmoins, une désactivation peut aussi se produire par recombinaison ou par réaction d'un radical polymérique en croissance $RM_p^{\cdot}$ sur le radical polymérique $RM_n^{\cdot}$(**Terminaison)**.

Tableau 27. Mécanisme de la polymérisation radicalaire et équation de vitesse

Etape	Réaction	Vitesse
Amorcage	*Etape lente* $A \overset{k_d}{\rightarrow} 2R^{\cdot}$	$v_d = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [A]$
	Etape rapide $R^{\cdot} + M \overset{k_a}{\rightarrow} RM^{\cdot}$	$v_a = k_a \cdot [R^{\cdot}] \cdot [M]$
Propagation	$RM_n^{\cdot} + M \overset{k_p}{\rightarrow} RM_{n+1}^{\cdot}$	$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [RM_n^{\cdot}] \cdot [M]$
Transfert	$RM_n^{\cdot} + XY \overset{k_{tr}}{\rightarrow} RM_n X + Y^{\cdot}$	$v_{tr} = k_{tr} \cdot [RM_n^{\cdot}] \cdot [XY]$
Terminaison	$RM_p^{\cdot} + RM_n^{\cdot} \overset{k_t}{\rightarrow} RM_{n+p}^{\cdot} R$	$v_t = k_t \cdot [RM_n^{\cdot}]^2$
	$RM_p^{\cdot} + RM_n^{\cdot} \overset{k_t}{\rightarrow} RM_n^{=} + RM_p H$	$k_t = k_{tc} + k_{td}$

Les polymérisation radicalaire sont typiquement amorcées par des peroxydes, des dérivés azoïques, des systèmes rédox, ou des composés photolabiles.[208] Généralement délaissés, les trialkylboranes ont malgré tout été utilisés pour amorcer des polymérisations, le MMA peut polymériser en présence de triéthylborane, mais la concentration en oxygène doit être contrôlée précisément.[50] Par la suite un mélange triéthylborane/péroxyde ou AIBN ont été décrits afin d'améliorer la polymérisation mais les conversions n'ont pas excédé plus de 13 %.[209]

Il est à noter que des radicaux boryles formés à partir de complexe borane et de péroxydes peuvent être utilisés pour la polymérisation d'acrylate (Chapitre I.II.2).

Les polymérisations radicalaires les plus connues sont dites à désactivation réversible (RDRP) et sont : la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) et la polymérisation radicalaire médiée par un nitroxyde (NMP). La NMP emploie une chaine alkoxyamine, l'ATRP utilise un halogénure d'alkyle et un complexe métallique et la RAFT avec

[208] K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, in *Applied Polymer Science*, **2000**, 929-977.
[209] E. Abuin, J. Cornejo, E. A. Lissi, *Eur. Polym. J.* **1975**, *11*, 779–782.

des chaines thioesters dont l'efficacité est basée sur des centres actifs pérennes avec un équilibre rapide entre la croissance des radicaux et l'espèce dormante. Une attention particulière sera portée aux monomères méthacrylates et styrène utilisés largement durant cette thèse.

II.2. La polymérisation médiée par un nitroxyde NMP

La polymérisation médiée par un nitroxyde est sans doute la polymérisation radicalaire la plus simple en termes mécanistiques. Cette polymérisation procède *via* un amorçage par le radical stable nitroxyde $T^{\cdot}$. La chaine dormante recombinée à l'espèce nitroxyde P_nT est libérée par thermolyse de la liaison carbone-nitroxyde. Un équilibre entre la chaine dormante et la chaine en croissance active permet le contrôle de la polymérisation. Les réactions de recombinaison de radicaux sont minimisées, la chaine en croissance réagit alors préférentiellement avec le monomère ou avec le radical stable nitroxyde (Schéma 93).

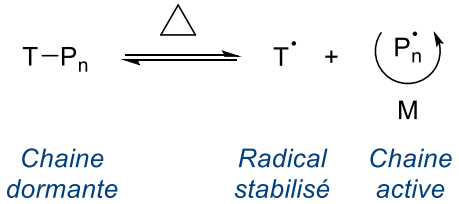


Schéma 93. Equilibre de transfert de chaine NMP

Les radicaux persistants nitroxyde, stabilisés électroniquement par le recouvrement des orbitales p de l'oxygène et de l'azote, sont utilisés pour diverses réactions[210] mais servent en NMP pour préserver une faible concentration de chaine en croissance.

Parmi les dérivés nitroxydes les plus connus se retrouvent le *N*-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine (TEMPO), préférentiellement utilisé en polymérisation du styrène,[206] mais aussi les dérivés de la pyrrolidine et le *N*-oxyl-4-(diéthoxyphosphinyl)-2,2,5,5-tetraméthyl-3-azahexane (DEPN ou SG1). Apparus plus tard, ces derniers peuvent être utilisés à plus basse température sont utilisés en polymérisation de monomères acrylates, acrylamides et diènes.[211] Le 3-(((2-cyanopropan-2-yl)oxy)(cyclohexyl)amino)-2,2-dimethyl-3-phenylpropanenitrile a plus récemment permis de contrôler la polymérisation du MMA à une température modérée <90°C (Figure 19).[212]

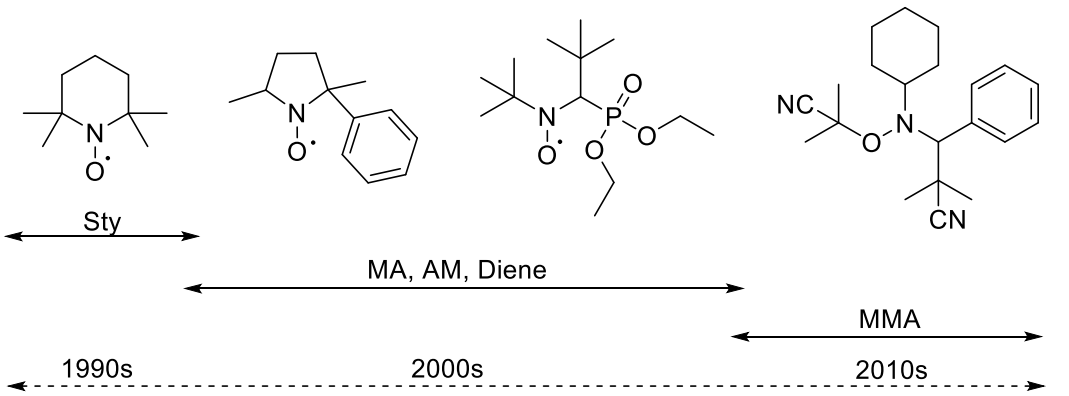
La NMP permet d'effectuer des polymérisations en présence d'un seul amorceur facilement synthétisable et ne requiert pas de métaux. Néanmoins, cette polymérisation nécessite souvent des températures d'activation élevées incompatibles avec l'emploi de méthacrylates.

---

[210] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581–3610 ; D. Leifert, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 74–108.
[211] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63–235.
[212] N. Ballard, M. Aguirre, A. Simula, A. Agirre, J. R. Leiza, J. M. Asua, S. van Es, *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 1019–1022.

Dans le cas du styrène, une température supérieure à 90°C permet une dimérisation lorsque permettant de créer une chaine en croissance continue, augmentant ainsi le taux de polymérisation.[213]

Dérivés Nitroxides :



Ligne en pointillé, Année de parution
MMA, méthacrylate de méthyle, Sty, Styrène, MA, acrylate de méthyle, AM, acrylamide

Figure 19. Guide de sélection des dérivés nitroxides en fonction des monomères utilisés et du temps[214]

La polymérisation NMP est efficace pour la polymérisation de nombreux monomères. En particulier, une haute conversion et une polydispersité faible (IP = 1,2) a pu être obtenue sur le polystyrène grâce à un dérivé nitroxyde.[215] Néanmoins, la polymérisation du MMA par cette méthode est plus difficile en raison de la recombinaison et de la dismutation de la chaine active avec l'espèce nitroxyde. Ceci est ci est dû à l'encombrement stérique du PMMA.[216] La polymérisation du méthacrylate de 2-nitrobenzyle a été effectuées par les trois principales méthodes de RDRP. En NMP, le contrôle de la polymérisation est mauvais à cause de la dégradation méthacrylate de 2-nitrobenzyle à haute température.[217]

En dépit du problème de chaleur mentionné ci-avant, la NMP reste la polymérisation la plus simple à réaliser avec un accès aisé aux radicaux nitroxydes en comparaison des agents ATRP et RAFT.

II.3. La polymérisation radicalaire par transfert d'atome ATRP

Les origines de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) sont étroitement liées à celles de l'ATRA (cf. Chapitre III.II). En effet, dès lors que les alcènes communément utilisés en ATRA sont substitués par des monomères tels que le styrène, l'acrylate de méthyle

---

[213] a) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1289–1295 ; b) K. S. Khuong, W. H. Jones, W. A. Pryor, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1265–1277.
[214] M. Maric, Curr. Org. Chem. **2018**, *22*, 1264–1284.
[215] K. A. Payne, P. Nesvadba, J. Debling, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 280–283.
[216] R. B. Grubbs, *Polym. Rev.* **2011**, *51*, 104–137.
[217] J.-M. Schumers, C.-A. Fustin, A. Can, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, J.-F. O. Gohy, *J. Polym. Sci.* **2009**, 10.

ou bien le méthacrylate de méthyle, les rendements en produit de monoaddition chutent au profit des oligomères et polymères. La formation d'oligomères est due à une terminaison trop rapide. Afin de générer des polymères, il faut limiter la terminaison par recombinaison radicalaire ou par dismutation. Afin d'éviter les terminaisons, la concentration en radical doit donc être diminuée. Une faible constante de transfert de chaine (k_{tr}/k_p) provoque de plus une télomérisation par transfert de chaîne limitant la taille de l'oligomère. L'ATRP fut découverte en 1994 par M. Sawamoto[218] puis K. Matyjaszewski[23a] en utilisant des complexes de ruthénium et de cuivre. Le mécanisme est similaire à celui de l'ATRA à l'exception de la propagation qui est constituée d'étapes d'additions successives.

La génération du radical s'effectue généralement par réduction à l'aide d'un complexe métallique, ici un complexe de cuivre (I) qui conduit à un radical alkyle et au complexe cuivre (II) correspondant. Le radical formé peut alors initier la polymérisation par une addition sur un monomère (M). L'intérêt majeur réside dans la réversibilité de la formation du radical et dont la concentration reste faible grâce à l'équilibre rapide entre le processus d'activation (k_a) et celui de la désactivation (k_d), $K_{ATRP}= k_a/k_d$.

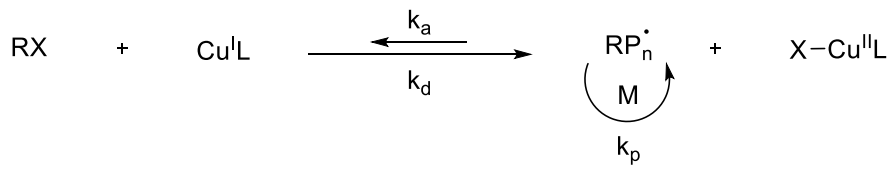


Schéma 94. Mécanisme de l'ATRP utilisant un complexe au cuivre

II.3.a. Agent de transfert

La quantité d'amorceur détermine en grande partie la masse molaire du polymère. Un amorçage rapide est crucial pour obtenir un polymère contrôlé avec un faible indice de polydispersité. Dans le cas de l'ATRA, les iodoalcanes sont généralement utilisés mais en ATRP, leur utilisation s'avère plus compliquée aux vues de leur sensibilité à la lumière. Ces dérivés peuvent en effet provoquer des transferts dégénératifs et former des iodures métalliques par exemple, compromettant la polymérisation. Malgré tout, il reste préférable d'opter pour un amorçage par un dérivé iodé ou bromé en ATRP car cela conduit à un meilleur contrôle qu'avec les dérivés chlorés. Dans le cas de la polymérisation du MMA par transfert d'atome, les systèmes d'amorçage le plus efficace semblent être un chlorure de sulfonyle[219] ou un 2-halopropionitrile.[220] qui permettent d'obtenir un PMMA défini de masse molaire entre 1000 et 180000 g.mol^{-1}. Contrairement à la polymérisation du MMA, la polymérisation ATRP

[218] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
[219] B. Boutevin, **2000**, *38*, 3235–3243.
[220] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N. E. McDermott, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161–8164.

du styrène a été décrite de façon efficace avec de nombreux halogénures de benzyle, d'allyle, ou bien d'ester.[221]

II.3.b. Complexe organométallique

De nombreux métaux de transition sont employés en ATRP afin de générer le radical. Ce métal permet un transfert d'électron par l'arrachement de l'halogène, et l'oxydation de celui-ci permet une rapide désactivation de la chaine de propagation en forme dormante. Ainsi divers métaux ont été utilisés afin d'amorcer l'ATRP centrés sur le titane,[222] le ruthénium,[223] le rhodium,[224] le nickel[225] et bien d'autres.[226]

Parmi les métaux les plus utilisés, le fer est attractif de par sa faible toxicité et son faible cout. Il est utilisé avec des ligands permettant d'améliorer la solubilité de celui-ci dans les solvants organiques et d'ajuster le potentiel rédox du complexe pour le transfert d'atome. Les ligands monodentes telles que les phosphines, les phosphites et les amines mais les complexes bidentates à base de bipyridine ou de diimines ont conduit à des résultats tout aussi remarquables.[227] Cependant, les complexes cationiques de cuivre ont été les plus étudiés en ATRP et sont souvent les plus efficaces.[228]

L'étape de terminaison avec les initiateurs métalliques peut être limitée par l'usage d'initiateur photo-redox (Schéma 104).

---

[221] K. Matyjaszewski, V. Coessens, Y. Nakagawa, J. Xia, J. Qiu, S. Gaynor, S. Coca, C. Jasieczek, in *Functional Polymers*, American Chemical Society, **1998**, 16–27.
[222] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15932–15933.
[223] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
[224] N. Kameda, *Polym J* **2006**, *38*, 516–522.
[225] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2249–2253.
[226] a) Ph. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631–7633 ; b) E. Le Grognec, J. Claverie, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9513–9524 ; c) B. Wang, Y. Zhuang, X. Luo, S. Xu, X. Zhou, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9684–9686 ; d) W. A. Braunecker, Y. Itami, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9402–9404.
[227] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, **2012**, 60.
[228] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.

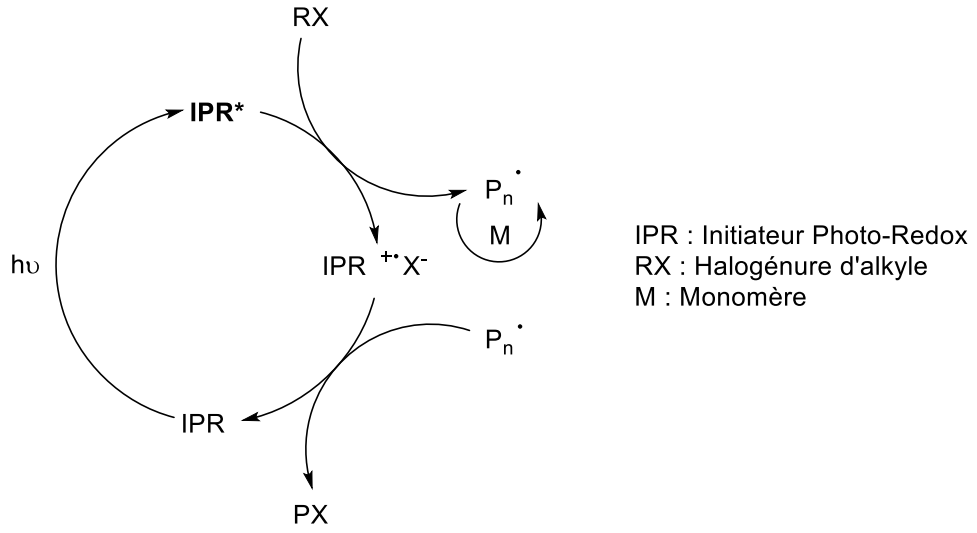


Schéma 95. Mécanisme de l'ATRP initié par un initiateur photoredox

Dans le cas du cuivre, le système photo-redox permet d'éviter l'accumulation de Cu(II) en régénérant du Cu(I). Des amorceurs organiques photoactivables peuvent également être utilisés en ATRP. Cela permet d'éviter la présence résiduelle de métaux dans les polymères, notamment dans certains domaines d'application tel que la délivrance de médicament par exemple.[229]

II.3.c. Monomère

Une grande variété de monomères est utilisée en ATRP dont les plus typiques sont les styrènes, les acrylamides, les acrylonitriles, les acrylates ou bien les méthacrylates. Dans le cas de la polymérisation amorcée par le tétrachlorométhane à 60 °C, les monomères possédant un groupement stabilisant forment plutôt un polymère que le produit d'ATRA.[230]

Tableau 28. Constante polymérisation de polymérisation de divers monomères à l'aide de CCl_4 à 60°C

Entrée	Alcène	k_{tr} ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_p ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_{tr}/k_p
1	Ethylène	259	79	3,28
2	hex-1-ène	320	87	3,68
3	Acétate de vinyle	2400	8300	0,289
4	Acrylonitrile	0,17	3200	$5,31.10^{-5}$
5	Acrylate de méthyle	0,26	28000	$9,30.10^{-6}$
6	Méthacrylate de méthyle	0,12	821	$1,46.10^{-4}$
7	Styrène	1,8	331	$5,44.10^{-3}$

Les groupements électroattracteurs permettent aussi d'obtenir une constante de polymérisation k_p élevée. La constante de polymérisation k_p passe ainsi de 79 $M^{-1}.s^{-1}$ pour l'éthylène à plus de 3200 $M^{-1}.s^{-1}$ pour l'acrylonitrile (Tableau 28).

[229] J. C. Theriot, B. G. McCarthy, C.-H. Lim, G. M. Miyake, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38,* 1-12.
[230] G. G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, **2004**, 848.

Comme l'ATRP du MMA, celle du styrène a également été décrite avec divers amorceurs mais la majorité des études ont été réalisées avec le cuivre. Entre 80°C et 90°C les carboxylates de cuivre[231] sont efficaces, mais afin de conserver une bonne conversion et un bon taux de propagation, une température supérieure à 100°C est généralement préférée.

L'avantage majeure de l'ATRP sur la polymérisation radicalaire classique réside dans son contrôle de l'architecture, de la masse molaire et de la distribution en masse grâce au système de réversibilité. La post fonctionnalisation du polymère RP_nX formé grâce à sa fonctionnalité téléchélique peut être envisagées.[232]

L'ATRP a permis d'explorer un grand choix de monomères et de fonctionnalités avec un bon contrôle des masses en maintenant une polydispersité faible. Toutefois, les concentrations en amorceur métallique sont bien souvent importantes. De plus, malgré des avancés récentes,[233] l'ATRP reste généralement sensible à l'air et est difficile à mener en milieu aqueux.

II.4. La polymérisation par transfert de chaine réversible par addition-fragmentation RAFT

La polymérisation par transfert de chaine réversible par addition-fragmentation (RAFT) dérive de l'addition-fragmentation de la réaction de Barton McCombie. Cette technique a connu un essor depuis les années 80 de par le bon contrôle des masses molaires et des fonctionnalités de fin de chaine que cette technique permet.[234]

Les premiers agents de transfert (ou agents RAFT) apparus furent les dithioesters, les trithiocarbonates, les xanthates et les dithiocarbamates. Les agents RAFT communément utilisés possèdent une double liaison réactive C=X (C=S par exemple), un groupement activant Z et une liaison faible A-R avec un groupement partant R permettant la polymérisation (Schéma 96).

Schéma 96. Mécanisme de polymérisation par transfert de chaine réversible par addition-fragmentation (RAFT)

Le mécanisme se déroule classiquement selon des étapes d'amorçage, de propagation, de transfert et de terminaison. L'amorceur, souvent un dérivé hyponitrite, permet de générer le premier radical. La chaine en croissance $P_n^{\cdot}$ peut s'additionner sur l'agent RAFT et former le

[231] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, S. G. Gaynor, *Macrornol. Chem. Phys.* **1998**, 2289–2292.
[232] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, **2012,** 2324.
[233] A. E. Enciso, L. Fu, S. Lathwal, M. Olszewski, Z. Wang, S. R. Das, A. J. Russell, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16157–16161.
[234] Q. Chen, Z. Zhang, N. Zhou, J. Zhu, Q. Pan, X. Zhu, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3607–3615.

radical intermédiaire suivi d'une fragmentation générant l'agent RAFT polymérique et un nouveau radical $R^{\cdot}$. Ce radical peut alors former un nouveau polymère $P_m^{\cdot}$ en réagissant avec un monomère. Un équilibre rapide entre les chaines actives $P_n^{\cdot}$, $P_m^{\cdot}$ et les chaines dormantes permet un contrôle de la distribution des masses (Schéma 97). La terminaison s'effectue comme souvent par recombinaison de deux radicaux.

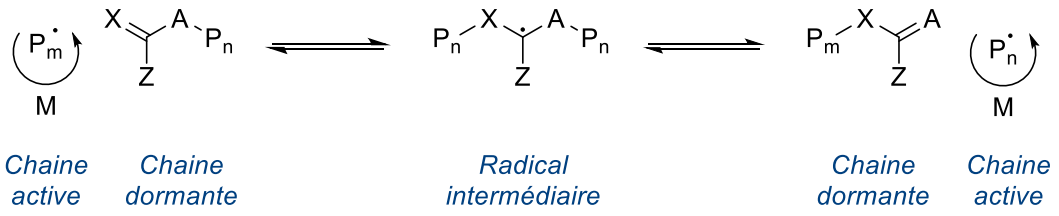
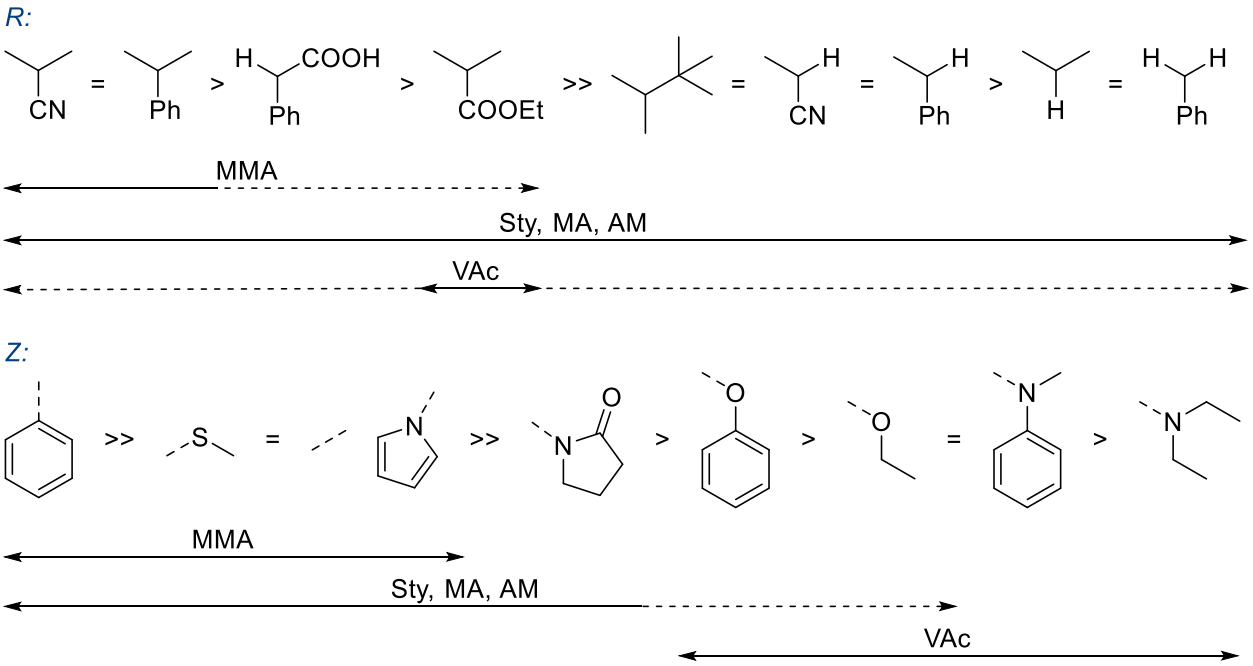


Schéma 97. Equilibre de transfert de chaine

II.4.a. Agent RAFT

Un large choix d'agent RAFT a été synthétisé pour s'adapter aux différents monomères. Un guide de sélection des groupements de l'agent RAFT (R et Z) en fonction du monomère a été repris de Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials[235] (Figure 20). Il n'existe pas aujourd'hui d'agent RAFT utilisable pour chaque type de monomères. Notons que dans le cas du MMA, la stabilisation provoquée par le groupement méthyle restreint la variété de groupements R et Z pouvant être utilisés en comparaison avec le styrène, les acrylates de méthyle ou bien les acrylamides. La polymérisation contrôlée du MMA est donc particulière, la double liaison C=X doit être très réactive pour une addition efficace de la chaine active. Le radical intermédiaire formé par l'addition de la chaine active sur l'agent RAFT doit également être suffisamment stable éviter la fragmentation immédiate. Dès lors seuls quelques groupes R et Z sont compatibles avec la polymérisation du MMA : les R doivent être de bon groupes partants donnant des radicaux tertiaires stabilisés par un cyano ou phényle et les Z sont dans la plupart des cas des groupements phényles.

[235] C. Barner-Kowollik, J. P. Blinco, M. Destarac, K. J. Thurecht, S. Perrier, in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, **2012,** 304-312.



Ligne en pointillé, contrôle partiel de la polydispersité
MMA, méthacrylate de méthyle, Sty, Styrène, MA, acrylate de méthyle, AM, acrylamide, AN, VAc, acetate de vinyle

Figure 20. Guide de sélection des groupements R et Z en fonction des monomères utilisés

Pour le styrène en revanche, le choix de R est très varié. Il est à noter que la conjugaison entre le groupement Z et la double liaison C=X provoque une diminution de la réactivité pour l'addition de la chaine active sur la double liaison. Un groupement alkoxy, mais aussi un pyrrole peuvent être utilisés comme dans le cas des dithiocarbamates.[236] Avec les xanthates, l'addition est favorisée quand un groupement électroattracteur est placé en alpha de l'oxygène.[237]

De manière générale, les groupements R doivent être de bons groupes partants et de bons amorceurs de polymérisation tandis que les groupements Z doivent être suffisamment activant pour permettre la fragmentation de l'espèce dormante P_m ou P_n. En comparaison avec l'ATRP et la NMP, peu d'agents RAFT sont commercialisés.

Des hautes masses avec des faibles indices de polydispersité sont difficilement accessibles en ATRP et en RAFT. Néanmoins, le développement d'une nouvelle approche basée sur utilisation combinée de la RAFT et de l'ATRP a été développé afin d'obtenir des hautes masses (<500 kDa) et une faible polydispersité (<1,3).[238] L'emplois d'halogénure d'alkyle en RAFT permet de générer les chaines actives de façon continue avec de faible concentration initiale en halogénure et en cuivre (Schéma 98).

---

[236] M. Destarac, D. Charmot, X. Franck, S. Z. Zard, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1035.
[237] M. Destarac, W. Bzducha, D. Taton, I. Gauthier-Gillaizeau, S. Z. Zard, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 1049–1054.
[238] a) P. Gerstel, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 444–450 ; b) A. M. Elsen, R. Nicolaÿ, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1752–1754.

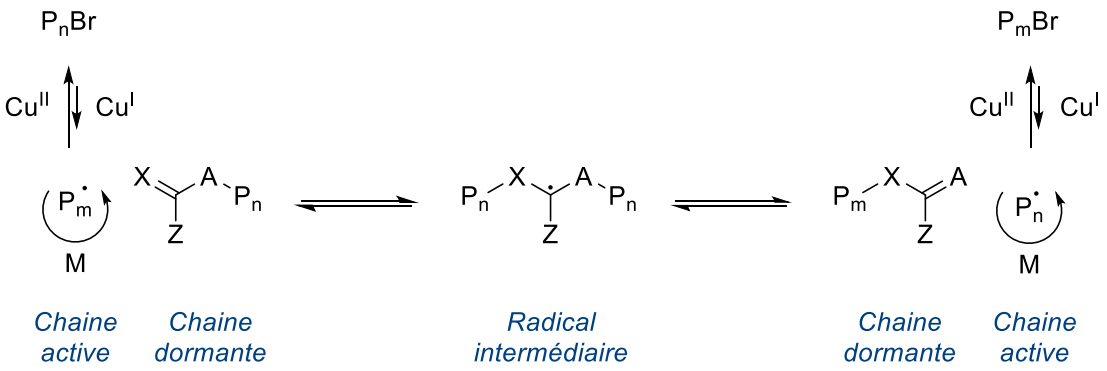


Schéma 98. Equilibre de transfert de chaine RAFT ATRP

De façon similaire à la polymérisation RAFT/ATRP, la polymérisation RAFT/NMP a été développée afin d'améliorer la conversion en polymère tout en gardant des indices de polydispersité faibles et d'obtenir des architectures particulières (Schéma 99).

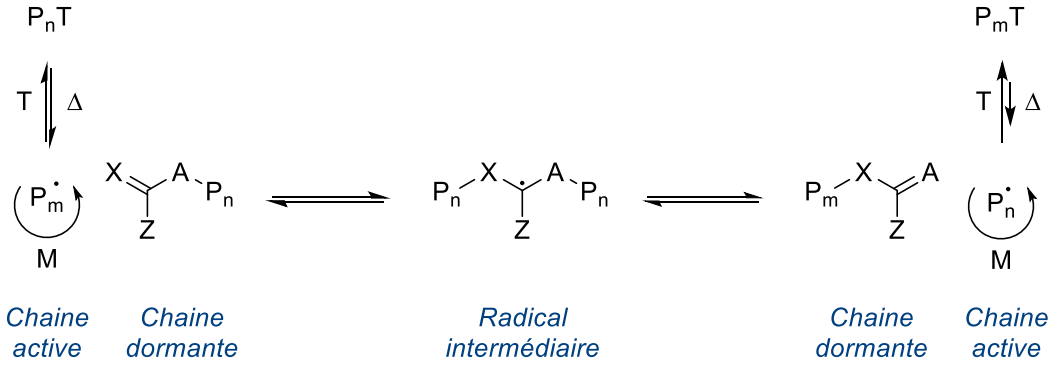


Schéma 99. Equilibre de transfert de chaine NMP RAFT

II.4.b. Monomère

La polymérisation RAFT a pu être effectuée avec une large gamme de monomères en sélectionnant l'agent RAFT adéquat (voir I.1.a.). La polymérisation RAFT du styrène peut être très bien contrôlée par l'utilisation de dithioesters, de trithiocarbonates et de dithiocarbamates possédant une double liaison C=S réactive (non conjuguée avec le groupement Z). Le IP est par exemple inférieur à 1,1 dans le cas du dithiobenzoate de cumyle.[239] Un agent RAFT particulier (Z = phényle et R = cyanoisopropyle) d'un dithiobenzoate permet de contrôler la polymérisation du MMA avec un IP de 1,07 et un taux de conversion de 99,9%.[240] Malgré une grande variété de monomères compatibles avec la RAFT, une attention particulière doit être portée aux monomères comportant une amine. En effet ces dernières peuvent former des carbamates en présence de thiocarbonyle ce qui conduit à la désactivation de la chaine en croissance.

---

[239] a) T. Arita, M. Buback, P. Vana, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7935–7943 , b) C. Barner-Kowollik, J. P. Blinco, M. Destarac, K. J. Thurecht, S. Perrier, in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, **2012**, 58.
[240] M. Benaglia, E. Rizzardo, A. Alberti, M. Guerra, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3129–3140.

La polymérisation radicalaire par désactivation réversible forme des polymères ayant de hautes masses tout en gardant des faibles indices de polydispersité. Cependant, chaque méthode présente des avantages et des inconvénients qui sont résumés dans le Tableau 29.

Tableau 29. Avantages et limitations des trois méthodes de RDRP

Méthode	Avantage	Limitation
ATRP	Fonctionnalité téléchélique	Utilisation de métaux, sensibilité à l'air
RAFT	Grande variété fonctionnelle de monomères disponible	Agent RAFT non commerciaux et difficilement isolables
NMP	Procédé simple	Utilisation impossible de substrats sensibles à la chaleur

III. Polymérisation du MMA/Styrène à l'aide de complexe borane

Nous nous sommes donc intéressés à la polymérisation du MMA et du styrène en présence de complexes amines boranes sans solvant à des températures entre 40°C et 90°C avec des charges allant de 0,1 mol% à 10 mol%.

Les différentes voies de synthèse des complexes amines boranes ont été exposées précédemment (Chapitre II). N'ayant pas à notre disposition de GPC et n'ayant pas connaissance du motif de bout de chaine pouvant permettre de déterminer les masses molaires par RMN, seuls les temps de solidification ont dans un premier temps été relevés.

III.1. Influence du complexe amine borane sur la polymérisation du styrène et du MMA

Le temps de solidification du polystyrène (PS) ou du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) étant trop long avec 1 mol% de DIPAB **4f** à 60°C, une charge plus importante (10 mol%) a été choisie pour l'étude de l'influence des complexes boranes sur la polymérisation.

En règle générale, plus la charge en initiateur est grande plus les chaines sont courtes, et moins le produit obtenu est solide. Dès lors le temps de solidification est souvent plus grand. Dans notre cas, l'inverse a été constaté. Ceci pourrait être expliqué par l'initiation de la polymérisation qui est amorcée par un trialkylborane formé *in situ* et non directement par le complexe borane. L'hydroboration du styrène par le DIPAB **4f** conduit à seulement 22% de conversion après 24h à 60°C avec un ratio styrène/DIPAB de 1 pour 3 (chapitre III). Il faut donc introduire une grande quantité de DIPAB **4f** pour avoir un peu d'amorceur.

III.1.a. Polymérisation du styrène

La polymérisation du styrène a dans un premier temps été effectuée. Le trialkylborane provenant de l'hydroboration *in situ* du styrène par divers complexes borane semble donc être l'amorceur de la polymérisation du styrène (Schéma 100).

Les polystyrènes initiés par le pyridine borane **22m**, le triéthylphosphite borane **22r**, le BMS **22p** ont été observer après 4-5 heures à 60°C. Avec les autres complexes un polymère a aussi été obtenu mais avec des temps plus longs allant de 20h à 3 jours. La cinétique semble peu dépendante de l'encombrement stérique ou des effets électroniques jouant sur la force des complexes boranes.

Néanmoins, l'ammonia borane, le benzylamine borane **4c**, le dibutylamine borane **4e**, le trioctylphosphine borane **6a**, le tétrahydrofurane borane, le diméthylsulfure borane, les complexes jeffamine M600 borane **9a** et ED600 borane **9b** et les polyboramines synthétisés **10** n'ont pas abouties. Une des hypothèses est qu'ils ne sont pas bons agents d'hydroboration.

Néanmoins, l'ammonia-borane est connu pour hydroborer des alcènes non activés à 90°C[193] et pour amorcer la réaction modèle d'ATRA. En revanche même si le trialkylborane formé par l'ammonia-borane, sa stabilisation par l'ammoniac l'empêche de réagir avec l'oxygène et de former de radicaux capables d'amorcer la polymérisation.[193]

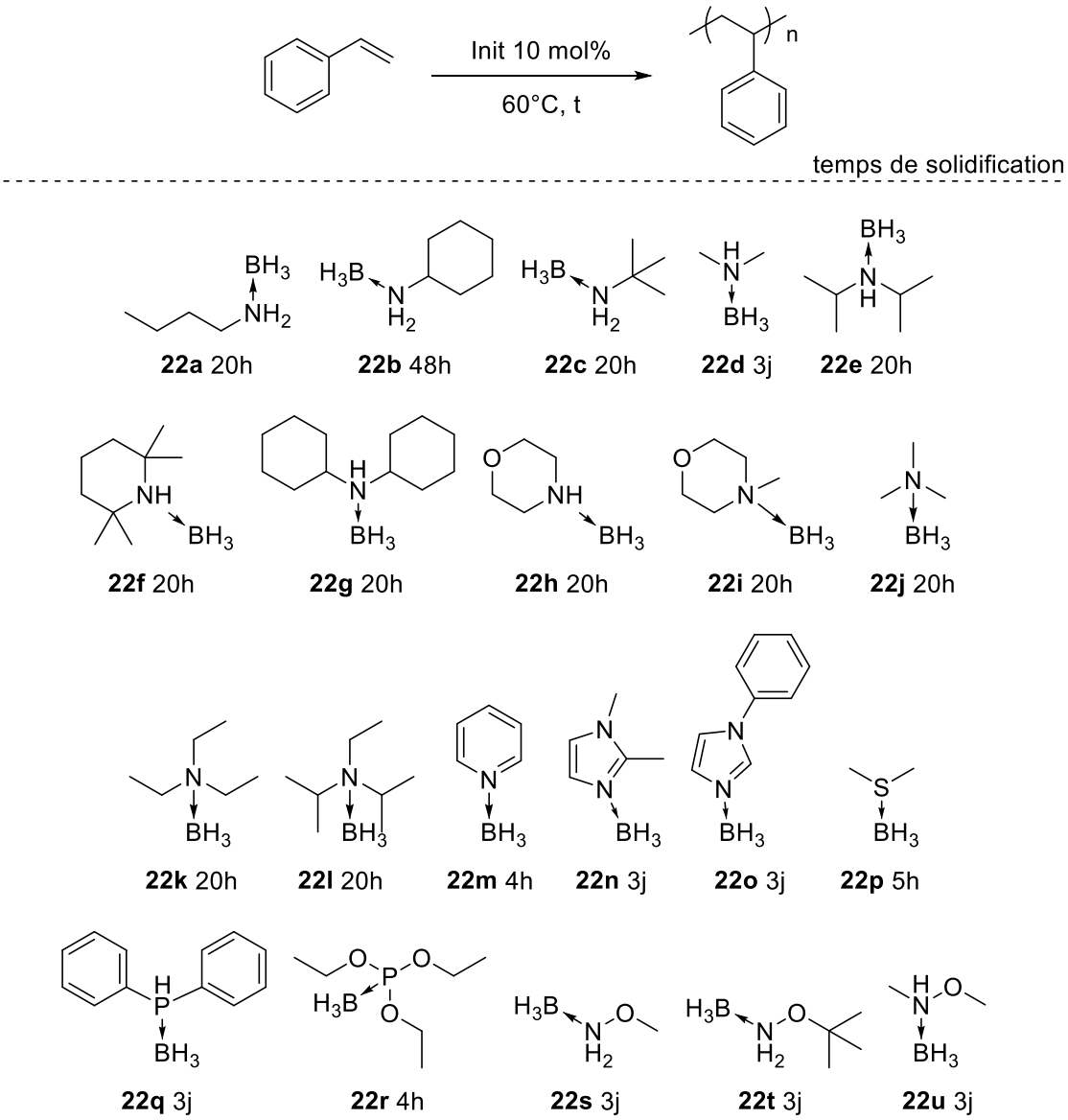


Schéma 100. Polymérisation du styrène initiée par 10 mol% de complexe borane

III.1.b. Polymérisation du MMA

De par l'utilisation du PMMA dans les formulations bicomposantes de BOSTIK, la polymérisation du MMA a été ensuite étudiée.

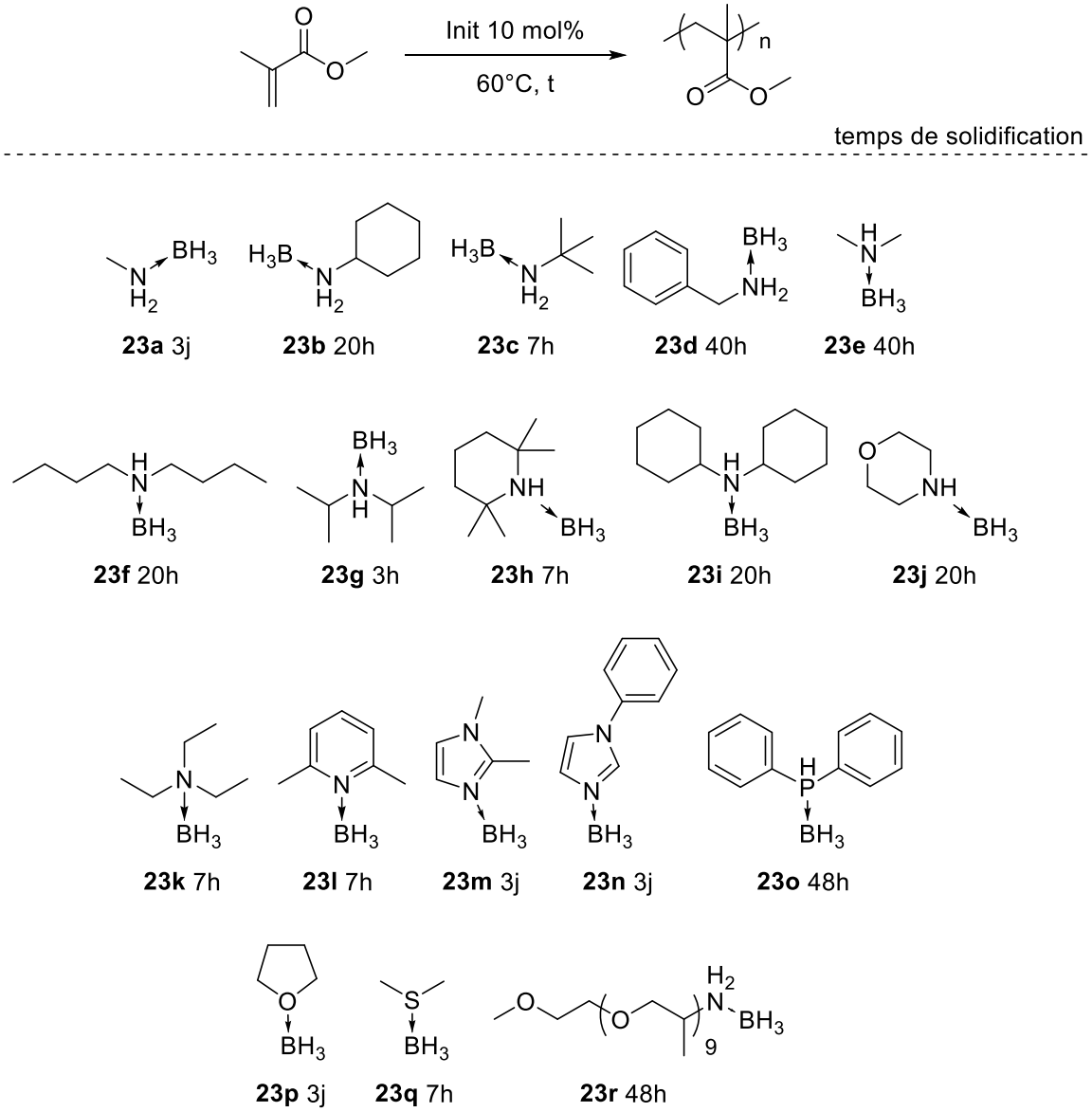


Schéma 101. Polymérisation du MMA initiée par 10 mol% de complexe borane

Là encore il est difficile de dégager une explication rationnelle sur l'effet du complexe sur le temps de solidification. Un complexe ayant une liaison de coordination forte tel que le complexe méthylamine borane avec un encombrement faible ou un complexe ayant une liaison de coordination faible tel que le complexe tétrahydrofurane borane n'ont pas permis une polymérisation significative. Des complexes possédant un encombrement et des propriétés électroniques équivalent tels que le DIPAB **4f** et le DICAB n'ont pas conduit à un même temps de solidification. L'impact des effets électroniques liés aux hétéroatomes sur les temps de polymérisation des complexes phosphore, oxygène ou soufre n'ont pas suivi non

plus l'ordre de stabilité de complexes à structures équivalentes $(CH_3)_3P{\cdot}BH_3$ > $(CH_3)_3N{\cdot}BH_3$ > $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ > $(CH_3)_2O{\cdot}BH_3$.[94]

Cependant, la réaction avec du *tert*-butyle amine borane **23c**, du tétraméthylpipéridine borane **23h**, du triéthylamine borane **23k**, le 2,6-méthylpyridine borane **23l** et le BMS **23q** ont permis d'observer une polymérisation du MMA assez rapide au bout de 7 heures à 60°C et 3h avec du DIPAB **23g**. La polymérisation du MMA amorcée par le cyclohexylamine borane **23b**, le benzylamine borane **23d**, le diméthylamine borane **23e**, le dibutylamine borane **23f**, le DICAB **23i**, la morpholine borane **23j**, la 1-2-diméthylimidazole borane **23m**, le phenylimidazole borane **23n**, le diphenylphosphine borane **23o**, le tétrahydrofurane borane **23p** et le M600 borane **23r** ont permis de polymériser le MMA après 20h de chauffe.

Toutefois, la polymérisation du MMA initiée par l'ammonia borane, le butylamine borane **4a**, le 4-méthylmorpholine borane, le triméthylamine borane, le pyridine borane **4r**, le DBU borane **4r**, le trioctylphosphine borane **6a**, le triéthylphosphite borane **6c**, les étheramines boranes **5**, le complexe ED600 **9b** et les polyboramines synthétisés **10** n'a pas abouti après cinq jours de chauffe.

Un copolymère PS-PMMA **24** a également été synthétisé par réaction d'un mélange 50/50 styrène/MMA en présence de 1 mol% de DIPEAB **4l**. La conversion ne fut pas totale et seul 42% de copolymère a été obtenu avec un ratio 72/28 styrène/MMA mesuré par GC/MS.

Pour ce qui est du mécanisme d'amorçage de la polymérisation du MMA, la même hypothèse que dans le cas du styrène a été formulée. Un alkylborane pourrait, en présence d'oxygène, former des radicaux alkyles et amorcer la polymérisation. Ces derniers pourraient être formés par hydroboration de la double liaison carbone-carbone du MMA (Schéma 102).

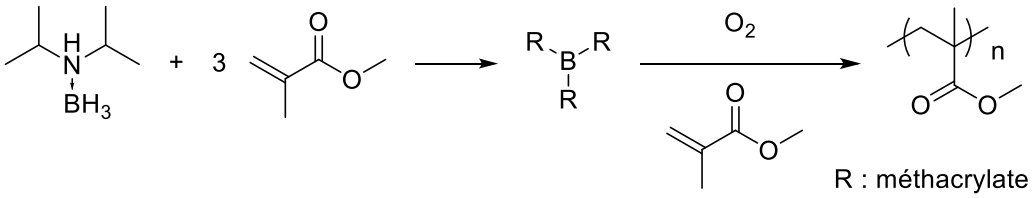


Schéma 102. Mécanisme général d'initiation de polymérisation

Une étude menée par H.C. Brown a montré une hydroboration dans le cas des acrylates.[241] Une addition 3,4 a en effet été observée dans le cas d'une hydroboration au diborane. Un réarrangement 1,3 du boryle conduirait à l'intermédiaire O-enolate et fut confirmé par la formation d'éthylpropionate après hydrolyse dans le cas de l'acrylate d'éthyle. De plus, lors de l'hydroboration de l'acrylate d'éthyle par un borane encombré tel que le disiamylborane, l'hydroboration se fait plus classiquement en position terminale. Après oxydation le 3-

[241] H. C. Brown, K. A. Keblys, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1795–1801.

hydroxypropionate a été observé en très faible quantité (9%). Toutefois les conditions d'hydrolyse n'étant pas précisées dans l'article, et aucune analyse de l'intermédiaire potentiel n'étant fournie, une protodéboronation de l'alkylborane terminal n'est pas à exclure et formerait également de l'éthylpropionate. En revanche, la polymérisation d'acrylate est décrite *via* un produit d'hydroboration par du diborane.[242]

Tout ceci a permis de conduire à l'hypothèse selon laquelle un radical provenant d'un trialkylborane ou d'un alkoxyalkylborane formés par hydroboration pourrait amorcer la polymérisation du MMA. Lors de la polymérisation du MMA, une analyse par RMN du bore a ainsi pu montrer la présence d'un composé avec un déplacement chimique de 20,5 ppm., témoignant de la présence probable d'une espèce oxygénée du bore.

III.2. Influence de la charge de complexe borane et de la température sur la polymérisation du MMA

L'influence de la charge et de la température a été étudiée sur la polymérisation du MMA avec quatre complexes borane différents : DIPAB **4f**, DICAB, DIPEAB **4l** et TEAB (commercial). Les résultats de la polymérisation avec 10 mol% d'amorceur n'ont pas permis de conclure sur l'influence de la structure des complexes boranes car la quantité d'amorceur était probablement trop élevée. La température a été choisie afin de conserver une vitesse d'hydroboration suffisante (40°C à 80°C).

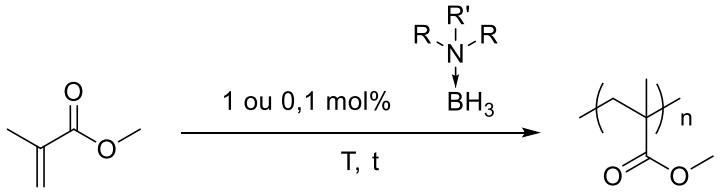


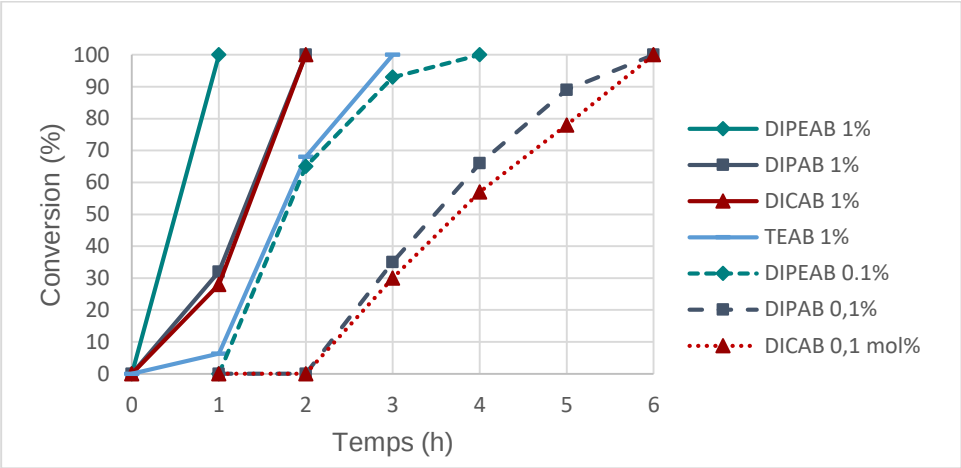
Schéma 103. Variation de la charge de l'initiateur boré et de la température

Une première étude visuelle s'est avérée non conclusive de par la proximité des temps de solidification. Les difficultés d'analyse de chaines inconnue par RMN a conduit à opter pour une méthode par précipitation. 0,1 g de mélange réactionnel homogène a été prélevé toutes les heures puis précipité dans du méthanol. Après filtration la masse de solide (PMMA) correspond à l'avancement de la polymérisation.

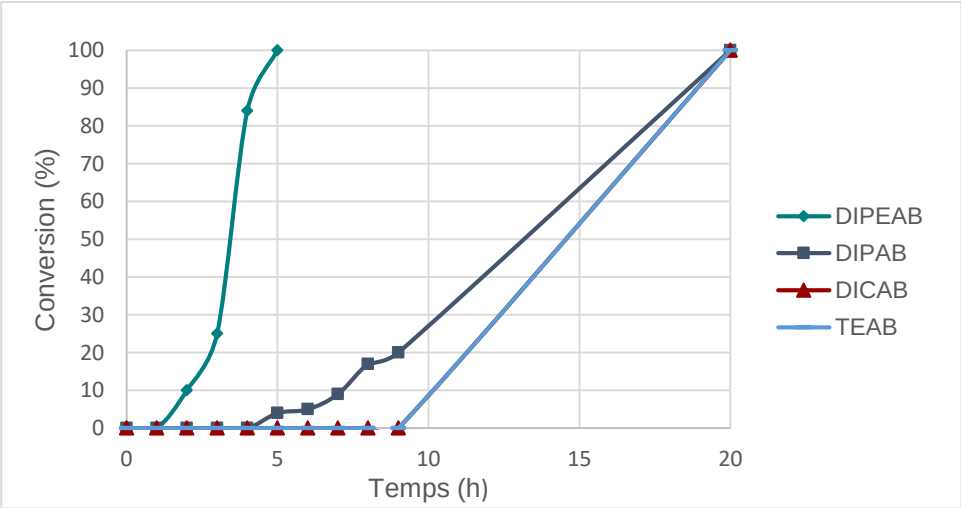
Lors des essais effectués à 80°C, 1 mol% de DIPEAB **4l** a conduit à une polymérisation totale après seulement 1 heure, 2h sont nécessaires avec DIPAB **4f** et le DICAB, 3h avec le TEAB, légèrement plus lent. Hormis avec le complexe TEAB, une conversion totale avec 0,1 mol% d'initiateur au bout de 4 heures et 5 heures a été obtenue (Graphique 8). A 60°C, la polymérisation du MMA avec 1 mol% de DIPEAB **4l**, de DIPAB **4f**, de DICAB ou de TEAB est totale après 5h pour le DIPEAB **4l** et nécessite 20h pour les trois autres. En revanche, les

[242] P. Paetzold, H.-P. Biermann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3678–3688.

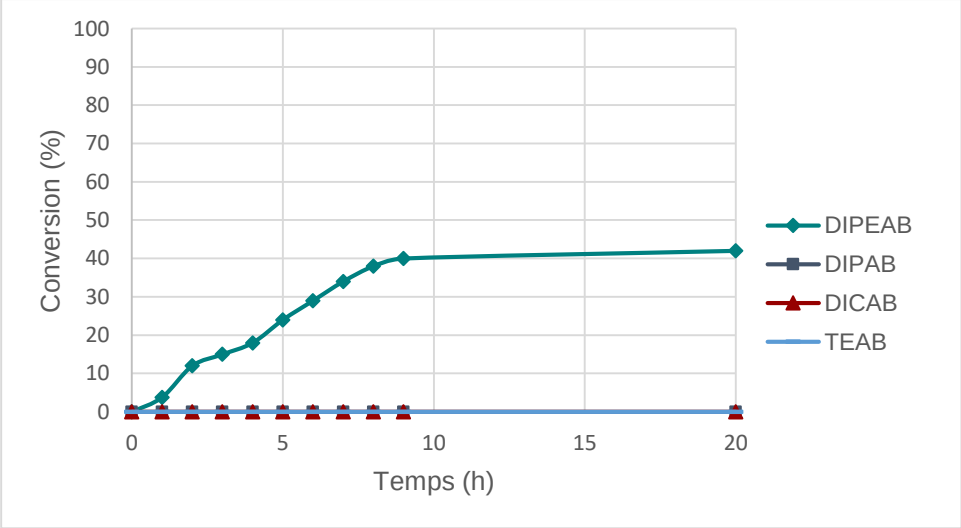
essais effectués avec 0,1 mol% de complexe n'ont pas été concluants (Graphique 9). A 40°C seul le DIPEAB **4l** a conduit à une polymérisation du MMA certes incomplète (Graphique 10).



Graphique 8. Polymérisation du MMA à 80°C amorcée par 4 complexes amine boranes



Graphique 9. Polymérisation du MMA à 60°C amorcée par 4 complexes amine boranes



Graphique 10. Polymérisation du MMA à 40°C amorcée par 4 complexes amine boranes

L'ordre de réactivité est similaire à celui observé pour l'hydroboration d'alcène. Ainsi le DIPEAB **4l**, bon agent d'hydroboration, est également un initiateur de polymérisation efficace.

III.3. Extension à d'autres monomères

Divers monomères ont ensuite été polymérisé en présence de 1-10 mol% de DIPEAB **4l**. Le but étant d'étudier l'efficacité de cet initiateur lorsqu'appliqué à d'autres monomères, seuls les temps de solidification ont été relevés.

Le DIPEAB **4l** a permis de polymériser onze monomères. Ainsi, le méthacrylate de *tert*-butyle **25**, le méthacrylate de benzyle **27**, le méthacrylate de vinyle **29** et le méthacrylate d'allyle **30** solidifient en quelques heures à 60°C avec 10 mol% et 1 mol% de DIPEAB **4l**. Le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle **26**, le méthacrylate d'éthylène glycolphenyléther **28** et l'acrylate de méthyle **32** polymérisent uniquement avec une quantité importante de DIPEAB (10 mol%). Quant au glycerol-1,3-diglycerolate diacrylate **31**, une solidification au bout de 3 jours est observée avec 1 mol% de DIPEAB **4l**. La polymérisation du cyanoacrylate d'éthyle **33** et du cyanoacrylate de méthoxyéthoxy **34** a été immédiate avec un fort exotherme.

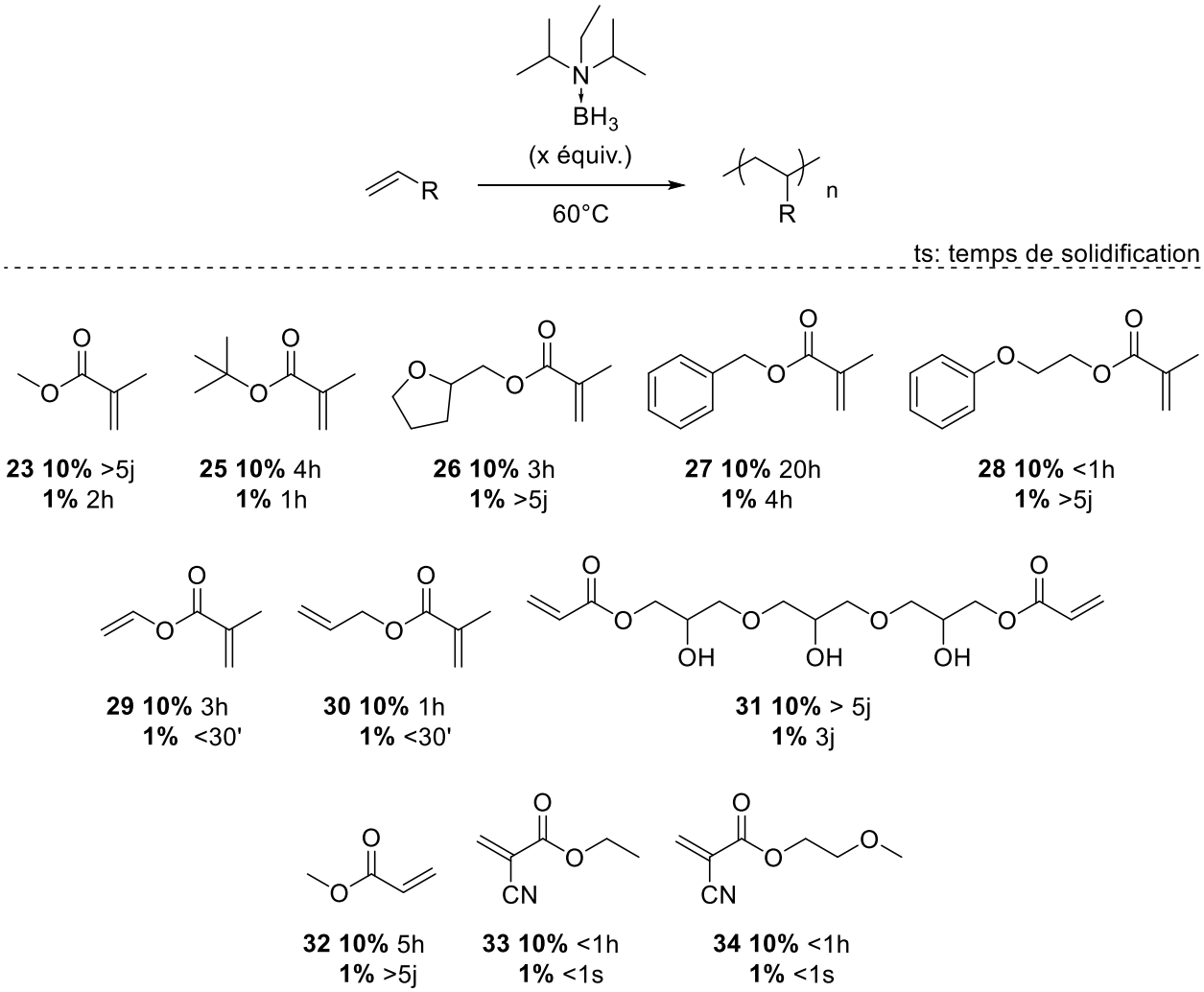


Schéma 104. Polymérisation de divers monomères initiés par du DIPEAB à 60°C

Les méthacrylates et ou les acrylates activés par un groupement cyano sont nettement plus réactifs que leurs homologues acrylates ou autres acétates. En revanche, les cyanoacrylates ne semblent pas adaptés pour leurs utilisations en adhésion au vu de la polymérisation très rapide de celui-ci en contact avec des traces de complexes amines boranes. Il est à noter que le mécanisme de polymérisation peut être ici radicalaire ou ionique. Il n'y a pas de solidification dans le cas de l'acrylate de benzyle, de l'acétate de vinyle et du méthacrylate de 2-diethylaminoethyle. Dans ce dernier cas, un échange de ligand peut avoir lieu entre la DIPEA et l'amine du monomère et empêcherait l'hydroboration.

IV. Polymérisation du MMA par un trialkylborane

La polymérisation à l'aide d'un trialkylborane a été décrite pour la première fois avec du triéthylborane en 1957,[243] puis valorisée dans des systèmes adhésifs avec l'aide de complexes stabilisés par une amine. Grace à l'étude d'hydroboration réalisée précédemment, une polymérisation initiée par un trialkylborane formé à partir un complexe borane et d'un substrat insaturé autre que le monomère utilisé pour la polymérisation a été envisagée. L'utilisation d'un alcène sacrificiel formant un trialkylborane plus réactif que celui formé potentiellement avec le monomère pourrait améliorer la polymérisation de celui-ci.

IV.1. Réactivité des trialkylboranes en polymérisation

Une fois le premier radical additionné, la vitesse de polymérisation est indépendamment de l'amorceur et ne dépend que des conditions expérimentales. En revanche, les différents radicaux issus des divers trialkylboranes formés n'ont sans doute pas la même réactivité que ce soit vis-à-vis de l'amorçage de la polymérisation ou de l'arrachement d'hydrogène. Un radical éthyle est en effet plus réactif qu'un radical décyle. Les vitesses d'addition de certains radicaux sur un monomère tel que l'acrylate de méthyle ont été calculées par la méthode IPM (Tableau 30). Les constantes de vitesse d'addition des radicaux boryles sur l'acrylate de méthyle (10^8 $M^{-1}s^{-1}$) sont souvent supérieures à celles des radicaux classiques comme les radicaux benzoyles (10^5 $M^{-1}s^{-1}$) ou alkyle (10^3 $M^{-1}s^{-1}$).[244]

Tableau 30. Constante d'addition de divers radicaux sur l'acrylate de méthyle

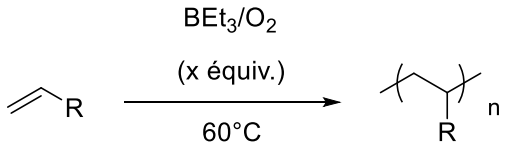
Monomère	k_{add} $M^{-1}s^{-1}$		
	$^{\cdot}BH_2$-L	$^{\cdot}Bz$	$^{\cdot}C(CH_3)_2COOEt$
Acrylate de méthyle	14.10^7	~ 10^5	$7,3.10^2$

[243] G. S. Kolesnikov, L. S. Fedorova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1957**, 236–237.
[244] a) M. Chen, M. Zhong, J. A. Johnson, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10167–10211.

IV.1.a. Polymérisation initiée par du triéthylborane

1 et 0,1 mol% de triéthylborane (pur, non dilué dans l'hexane) ont été utilisés pour l'initiation de la polymérisation du styrène et du MMA à 60°C. Un suivi visuel a été réalisé. Comme attendu, la polymérisation du MMA est plus rapide que celle du styrène (Tableau 31). Les temps de solidification sont similaires avec 1 ou 0,1 mol% de BEt_3 ce qui montre que l'amorçage est suffisamment rapide. Le temps de solidification du MMA est similaire à celui obtenu avec 1 mol% de DIPEAB **4l**.

Tableau 31. Polymérisations du MMA et du styrène amorcées par du triéthylborane



Entrée	Monomère	Taux	Temps de solidification
1	MMA	1 mol%	7h
2	MMA	0,1 mol%	6h
3	Styrène	1 mol%	20h
4	Styrène	0,1 mol%	20h

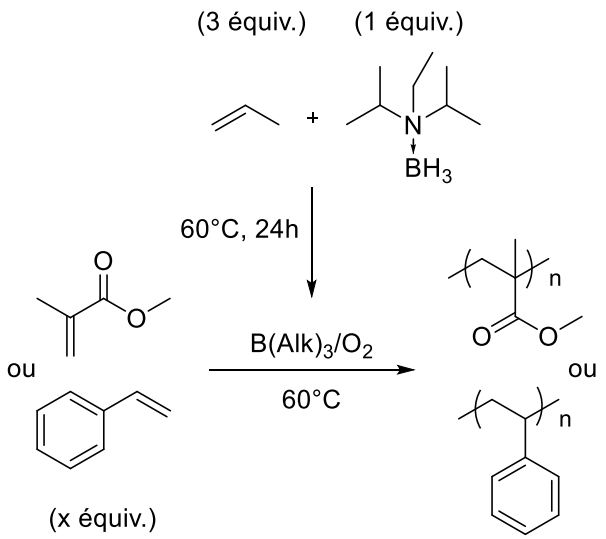
IV.1.b. Polymérisation amorcée par un trialkylborane

Influence des alcènes

La polymérisation du MMA et du styrène a ensuite été amorcée par des trialkylboranes préparés en boite à gants. Ceux-ci sont préalablement formés à 60°C par réaction entre un alcène et DIPEAB dans un ratio 1/3 pendant une journée, puis ajoutés dans la boite à gants sur le monomère. Le mélange réactionnel a été ensuite chauffé à 60°C en présence d'air.

Le décène possède une cinétique d'hydroboration plus rapide que celle du styrène, mais les résultats de polymérisation sont assez identiques quel que soit le trialkylborane et quelques soit la quantité utilisée (1 mol% et 0,1 mol%) (Tableau 32). Dans tous les cas, 0,1 mol% de $BAlk_3$ permet une solidification plus rapide (Tableau 32 entrées 2, 4, 6 & 8). En résumé, le DIPEAB **4l** permet une hydroboration suffisamment efficace des divers alcènes pour former un trialkylborane capable d'initier la polymérisation du MMA et du styrène avec des temps de solidification similaires à ceux du triéthylborane et du DIPEAB **4l**. Les différents groupements des alcènes et donc des radicaux amorceurs ne semblent pas influer l'amorçage au point d'influer sur la polymérisation de manière significative.

Tableau 32. Polymérisation du MMA et du styrène en présence de trialkylborane

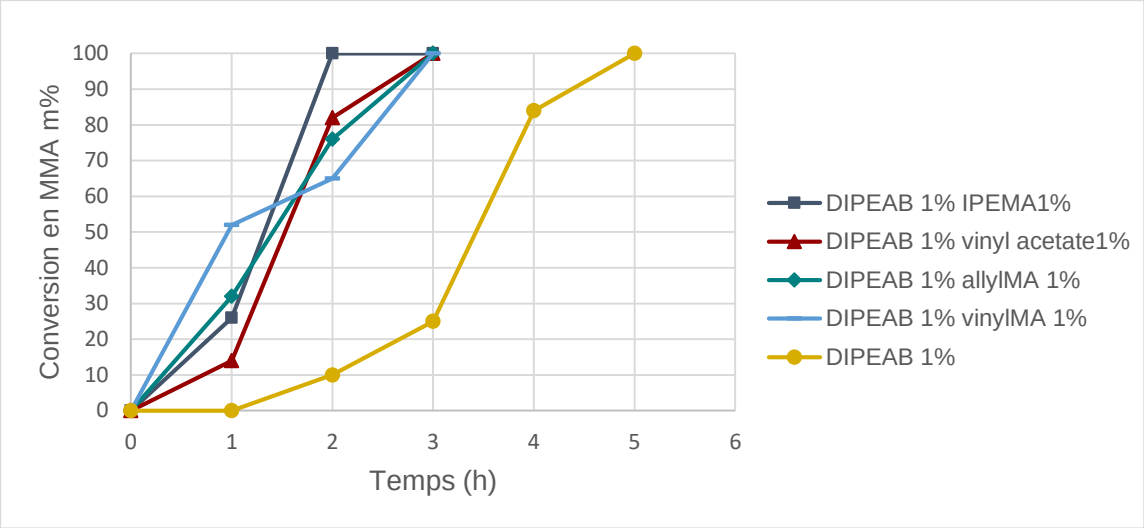


Entrée	Monomère	Alcène	x	Temps de solidification
1	MMA	Décène	100	7h
2	MMA	Décène	1000	5h
3	Styrène	Décène	100	2j
4	Styrène	Décène	1000	20h
5	MMA	Styrène	100	6h
6		Styrène	1000	5h
7	Styrène	Styrène	100	2j
8		Styrène	1000	20h
9	MMA	Vinyl *tert*-butyléther	100	5h
10	Styrène	Vinyl *tert*-butyléther	100	20h
11	MMA	Allyl triméthylsilane	100	6h
12	Styrène	Allyl triméthylsilane	100	>5j

Influence d'un additif monomérique

La polymérisation rapide du méthacrylate de vinyle et d'allyle observée avec 1 mol% de DIPEAB **4l** nous a poussé à les incorporer avec le MMA afin de diminuer le temps de prise en masse du PMMA. Comme dans le cas précédent où des alcènes étaient utilisés pour former un trialkylborane, le DIPEAB **4l** pourrait hydroborer le méthacrylate de vinyle ou d'allyle sur l'alcène plutôt que sur la double liaison conjuguée. Il pourrait ainsi contribuer plus efficacement à l'amorçage de la réaction par une cyclisation 6-endo-trig ou 7-endo-trig. De plus ce sont des agents de réticulation qui pourraient modifier significativement les propriétés du MMA comme sa température de transition vitreuse.

1 mol% de co-monomère (méthacrylate de vinyle, d'allyle, d'isopropenyle (IPEMA) ou encore l'acétate de vinyle) ont été introduits dans le mélange MMA/DIPEAB 100/1. Le suivi de l'avancement de la polymérisation a été par précipitation dans le méthanol.



Graphique 11. Influence d'un additif monomérique sur la polymérisation du MMA à 60°C à l'aide de DIPEAB

Une diminution du temps de polymérisation a été constaté avec l'ajout des quatre additifs cités précédemment. Une conversion totale est obtenue après deux heures avec l'IPEMA et après trois heures dans les autres cas. L'ajout de ces alcènes a permis de réduire drastiquement le temps de polymérisation comparé à la réaction témoin (demande d'invention déposée).

Il est donc possible de polymériser divers monomères à l'aide de complexes amines boranes avec ou sans l'ajout d'alcène supplémentaire. Des caractérisations de certains polymères ont été effectuées dans le but d'obtenir des informations sur leurs dispersités et leurs masses molaires.

V. Caractérisation des polymères

La RMN est utilisée dans certains cas pour déterminer la structure des groupements terminaux des polymères et ainsi proposer des hypothèses sur les mécanismes d'amorçage. Dans notre cas le motif terminal n'est pas formellement identifié. Également, la détermination des degrés de polymérisation *via* diverses méthodes RMN (COSY, NOESY, HSQC, et HMBC) est possible. Cependant, dans le cas où les groupements terminaux seraient inconnus, cette méthode devient obsolète car deux oligomères peuvent avoir la même masse sans avoir la même structure. Enfin, une perte de résolution spectrale et de sensibilité est observée dans le cas de composés ayant une masse molaire trop importante.[245] Lors d'une analyse réalisée par Polymer Expert utilisant la chromatographie d'exclusion stérique, la masse molaire

[245] C. Barrere, Université de Provence, **2011**, 33.

mesurée dépassait le million. Ceci explique l'interprétation difficile des déplacements chimiques des spectres ^{1}H et ^{13}C.

Parallèlement aux analyses GPC, des calorimétries différentielles à balayage (DSC) ont été réalisées chez BOSTIK afin d'obtenir les différentes transitions vitreuses des polymères synthétisés et ainsi, compléter la caractérisation des polymères choisis (Tableau 33).

A partir de l'équation de Flory-Fox la valeur de la transition vitreuse peut être reliée à la masse molaire du polymère.[246] Cependant, pour une approximation au plus juste de la réalité, le polymère doit avoir une polydispersité faible ce qui s'est révélé impossible dans notre cas. Ces données ont malgré tout apporté une meilleure connaissance des polymères synthétisés.

La diminution de la quantité d'amorceur a provoqué une diminution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du polymère mais aussi une diminution de sa polydispersité (IPD). A l'inverse, une augmentation de la température de polymérisation a conduit à l'augmentation de la polydispersité du polymère final. Ces observations vont à l'encontre de la polymérisation radicalaire classique contrôlée.

Concernant les amorceurs, il est difficile de dégager une tendance aux vues des valeurs obtenues. Néanmoins, l'amorçage par 1 mol% de DIPAB à 60°C a permis de former un polymère avec l'indice de polydispersité le plus faible sans une chute de la valeur de Mn (Tableau 33 entrée 1). Un polymère de haute masse était attendu avec un agent d'hydroboration peu réactif tel que le DIPAB car celui-ci formerait moins de trialkylborane. Cependant de hautes masses ont été mesurées avec le DIPEAB. Lors d'une étude réalisée en 1975 sur la polymérisation du MMA, il a été montré que le taux de polymérisation augmente avec la concentration en triéthylborane. Cette caractéristique a été expliquée par une coordination du bore sur le monomère provoquant très peu de transfert.[209]

Malgré un temps de solidification du PMMA identique avec le triéthylborane et les trialkylboranes, les résultats GPC ne corroborent pas cette observation. Les masses sont nettement plus faibles que dans le cas du triéthylborane et les IPD sont très élevés (Tableau 33 entrées 14-15).

L'initiation par les trialkylboranes formés *in situ* par réaction entre le DIPEAB et un alcène a conduit à des PMMA avec des masses molaires très grandes ($>2.10^{6}$ g.mol^{-1}) et ceux-ci n'ont pas pu être solubilisés pour analyse GPC (Tableau 33 entrées 16-19). La seule exception constatée est dans le cas de l'acétate de vinyle où une masse molaire moyenne en poids (M_w) supérieur au million a été observée (Tableau 33 entrée 12).

[246] a) T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Polym. Sci.* **1954**, *14*, 315–319 ; b) Joseph Bicerano, *in Prediction of Polymer Properties*, **2002**, 784.

Tableau 33. Caractérisation d'une sélection de polymères synthétisés

Entrée	Polymère	Additif	Amorceur	Charge Init	Temp	Temps	Conv %	Tg	Mn g/mol	Mw g/mol	IPD
				Amine Borane							
1	PMMA	-	DIPAB	1 mol%	60°C	20h	>99	106°C	325 000	512 000	1,6
2	PMMA	-	DIPAB	1 mol%	80°C	2h	>99	93,7°C	397 500	783 300	2,0
3	PMMA	-	DIPAB	0,1 mol%	80°C	6h	>99	91,7°C	329 700	1 682 900	3,0
4	PMMA	-	DICAB	1 mol%	60°C	20h	>99	94,1°C	334 800	809 800	1,7
5	PMMA	-	DICAB	1 mol%	80°C	2h	>99	98,0°C	553 300	2 286 800	4,1
6	PMMA	-	DICAB	0,1 mol%	80°C	6h	>99	80,5°C	294 100	741 900	2,5
7	PMMA	-	DIPEAB	1 mol%	40°C	20h	42%	89,8°C	361 300	697 700	1,9
8	PMMA	-	DIPEAB	1 mol%	60°C	5h	>99	85,8°C	348 200	781 900	2,2
9	PMMA	-	DIPEAB	1 mol%	80°C	1h	>99	91,6°C	124 500	337 500	2,7
10	PMMA	-	DIPEAB	0,1 mol%	80°C	4h	>99	103°C	110 700	168 000	1,5
11	PMMA	-	TEAB	1 mol%	60°C	20h	>99	nd	505 500	1 070 300	2,1
				Trialkylborane							
12	PMMA	-	BEt_3	1 mol%	60°C	7h	>99	82,0°C	Non soluble		
13	PMMA	-	BEt_3	0,1 mol%		6h	>99	102°C	351 100	585 000	1,7
14	PMMA	-	B(décyl)3	1 mol%		7h	>99	94,8°C	18 800	260 300	13,8
15	PMMA	-	$B(CH_2CH_2O\mathit{t}Bu)_3$	1 mol%		5h	>99	103°C	35 900	407 500	11,4
16	PMMA	Acétate de vinyle 1 mol%	DIPEAB	1 mol%	60°C	3h	>99	99,3°C	350 100	1 225 100	3,5
17	PMMA	Méthacrylate d'allyle 1 mol%	DIPEAB	1 mol%		3h	>99	71,3°C	Non soluble		
18	PMMA	Méthacrylate de vinyle 1 mol%	DIPEAB	1 mol%		3h	>99	102°C	Non soluble		
19	PMMA	IPEMA 1 mol%	DIPEAB	1 mol%		2h	>99	93,7°C	Non soluble		

Concernant le polyméthacrylate de benzyle **27**, le polycyanoacrylate d'éthyle **33**, le polystyrène **22** et le polyméthacrylate de *tert*-butyle **25**, la polydispersité n'a pas été diminuée et reste importante (1,5-3,3) (Tableau 34 entrée 1-3). Dans le cas du styrène, une faible conversion a été mesurée (Tableau 34 entrées 4).

Une seule population en masse et une seule température de transition vitreuse ont été observées avec le copolymère PS-PMMA synthétisé **24**, ce qui écarte la formation d'un copolymère à bloc mais avec cependant un indice de polydispersité important (Tableau 34 entrée 5). Finalement, les températures de transition vitreuse des différents polymères correspondent bien aux valeurs connues (PMMA, PS 90°C-100°C ; PBenzylMA 54°C ; PtBuMA 107°C-128°C ; PCA 115°C-149°C) mais sans relation avec le M_n. Afin de diminuer les IPD, une dilution par un solvant ou par l'ajout de dérivé nitroxyde ou de complexe au cuivre par exemple peuvent être envisagés.

Tableau 34. Caractérisation d'une sélection de polymères et copolymère synthétisés

Entrée	Polymère	Amorceur	Charge Init	Température	Temps	Conv %	Tg	Mn g/mol	Mw g/mol	IPD
					Monomère					
1	PolyMethacrylate de benzyle	DIPEAB	1 mol%	60°C	4h	>99	64,5°C	251 300	583 000	2,3
2	PolyMethacrylate de *tert*-butyle	DIPEAB	1 mol%	60°C	1h	>99	87,1°C	385 400	986 500	2,6
3	PolyCyanoacrylate d'éthyle	DIPEAB	1 mol%	t.a.	1s	>99	113°C	113 100	175 000	1,5
4	Polystyrene	DIPEAB	1 mol%	60°C	24h	48%	103°C	34 800	114 000	3,3
					Copolymère					
5	PMMA-PS	DIPEAB	1 mol%	60°C	24h	46%	88,8°C	83 600	418 400	5,0

VI. Conclusion

De nombreux complexes amine boranes amorcent donc la polymérisation d'oléfine activées dans des conditions douces (Brevet déposé en 2020 FR2003811). Les temps de solidification varient de l'ordre de la seconde à 20h, à des températures comprises entre 25°C et 80°C. Les polymères ont des masses molaires moyennes en nombre entre 110 000 et 553 300 $g.mol^{-1}$. Une grande variété de monomère est compatible avec cette technique (méthacrylates, acrylates, cyanoacrylates). Néanmoins, une limitation sur l'acrylate de benzyle, l'acétate de vinyle et le méthacrylate de 2-diethylaminoethyle possédant un groupement amine a été constatée. L'utilisation seule de complexes boranes a conduit à de forts indices de polydispersité.

Par ailleurs, des trialkylboranes ont été synthétisés à l'aide de divers alcènes tels que des alcènes linéaires, des alcènes possédant un groupement aromatique, des silanes ou bien des éthers vinyliques. Ces derniers ont permis de polymériser du MMA et du styrène également avec des indices de polydispersité supérieurs à 10. Un copolymère PMMA-PS a également pu être synthétisé à l'aide de DIPEAB **4l**.

Ces deux méthodes (AB ou AB/alcène) sont donc adaptables à plusieurs monomères avec une stabilité à l'air, à la lumière et à la l'eau peu commune aux amorceurs communément employés en polymérisation radicalaire. Il serait donc intéressant de combiner cette approche avec diverses polymérisations radicalaires contrôlées à l'aide d'agent de transfert.

Finalement, la méthode utilisant le système amine borane/alcène pourrait permettre une adhésion sur des supports de basses énergies fait l'objet d'étude du prochain chapitre.

Chapitre V : Application à l'adhésion sur polypropylène à l'aide d'un trialkylborane

I. Introduction

Une nouvelle solution pour les adhésifs bicomposants pourrait consister en l'utilisation d'un trialkylborane formé *in situ* à partir d'un borane provenant d'un complexe amine borane et de trois équivalents d'oléfines. La réactivité ultérieure devrait être similaire aux solutions utilisant BEt_3 déjà décrites. Le triéthylborane permettent l'adhésion sur PP par l'arrachement d'hydrogène sur cette même surface générant un radical sur la surface de la polyoléfine. Un trialkylborane formé *in situ* est similaire au triéthylborane. Comme pour les cinétiques d'addition, les cinétiques d'arrachement d'hydrogène dépendent de la structure du radical employé (Tableau 35).[247] L'énergie d'activation d'arrachement d'hydrogène du cycloheptane est nettement plus faible avec le radical $Me_2PhCO^{\cdot}$ que avec le $PhCH_2^{\cdot}$ et est plutôt similaire avec les radicaux CH_3 et $MeCH_2^{\cdot}$.

Tableau 35. Energie d'activation d'arrachement d'hydrogène du cycloheptane à l'aide de divers radicaux (calcul IPM)

Radical	$^{\cdot}CH_3$	$MeCH_2^{\cdot}$	$PhCH_2^{\cdot}$	$Me_2PhCO^{\cdot}$	$Et_3Si^{\cdot}$
Ea (kJ.mol^{-1})	41,8	50,0	78,2	20,8	60,1

Les tests d'adhésions avec divers trialkylboranes permettront d'étudier leur différence d'efficacité sur l'arrachement d'hydrogène pour atteindre l'objectif d'une formulation adhésive efficace pour polypropylène.

II. Adhésion avec un mélange de complexe borane et d'alcène

Suite à la mise au point de l'hydroboration d'alcène *in situ* par un complexe amine borane, une nouvelle approche de cartouche bicomposante a donc été envisagée pour l'adhésion sur PP (Figure 21). Le trialkylborane serait formé à partir d'alcène et d'un complexe borane et tout comme le triéthylborane formerait des radicaux alkyles en présence d'oxygène (étape 1) capables arracher un atome d'hydrogène de la surface de la polyoléfine (étape 2). Le radical ainsi formé à la surface du matériau contribuerait à la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) (Composant A) (étape 3), et formerait une liaison covalente entre le support et le polymère (étape 3').

[247] E.T. Denisov, T/G. Denisova, T.S. Pokidova, *in Free Radical Abstraction Reactions*, **2003**, 719-756.

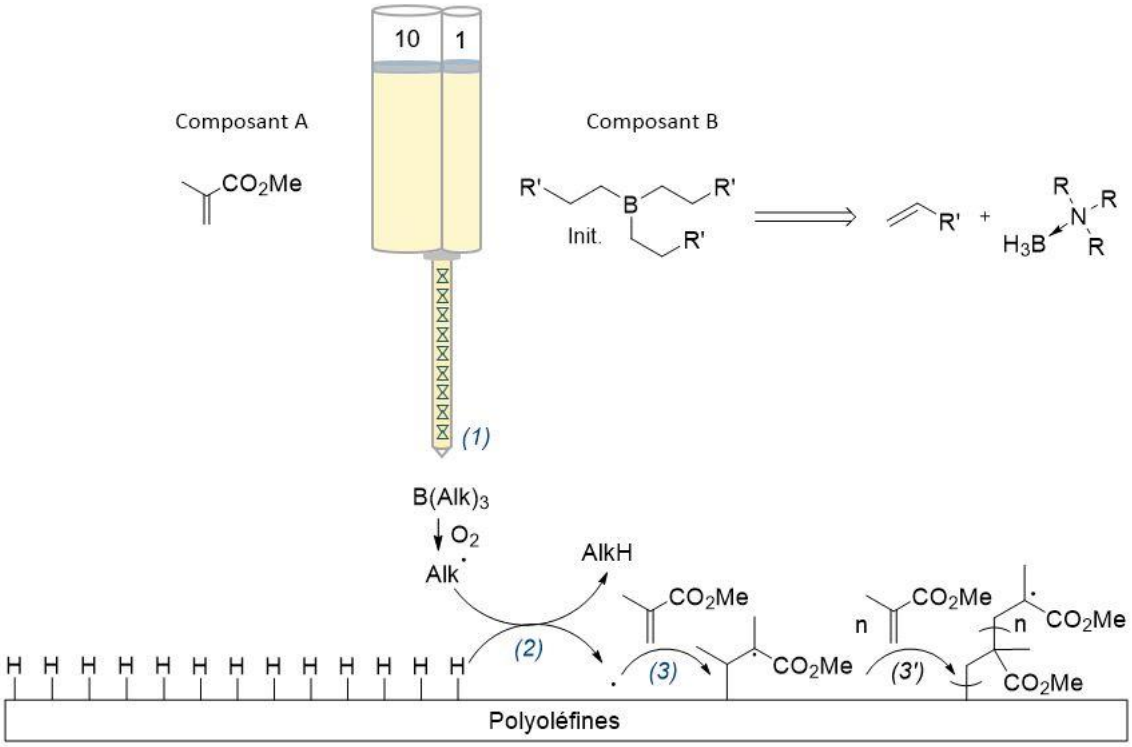


Figure 21. Représentation de l'adhésion initiée par un trialkylborane

La formation du trialkylborane a été effectuée par réaction à 60°C pendant 3h sous atmosphère inerte entre un borane et un alcène dégazé dans ratio 1/3. Le produit n'est cependant pas suffisamment stable, car pyrophorique, pour sa génération directe dans la cartouche. Le mélange a été ensuite placé dans la partie B de la cartouche préalablement remplie de la partie A. L'application de la formulation sur les éprouvettes PP est effectuée immédiatement après l'introduction du mélange trialkylborane afin d'éviter toute réaction du trialkylborane à l'air.

II.1. Choix de la formulation

Un test d'adhésion utilisant dans la partie A la **formulation 2** comprenant des fonctions uréthanes et isocyanates (Tableau 36) et dans la partie B du tridecylborane formé *in situ* avec un mélange DIPEAB/décène n'a pas été concluant.

Tableau 36. ***Formulation 2***

Partie A	%m	Partie B	%m
PU-I	15	Plastifiant	75
PU-A	20	Initiateur	25
THFMA	59		
Silice hydrophobe	6		
Microsphère de verre	0,8		

En effet, lors de l'étude réalisée pour la décomplexation du complexe borane par un isocyanate, il s'est avéré que les boranes réagissaient avec les isocyanates plus vite qu'avec

les alcènes (Chapitre II.IV.2). Dans ces conditions (3h, 60°C), le mélange DIPEAB/décène 1/3 peut former au maximum 46% de trialkylborane (chapitre III), il reste donc du borane qui empêche l'adhésion. Le système DIPEAB/décène a donc été étudié avec la formulation 3 (Tableau 37) sur PP.

Tableau 37. ***Formulation 3***

Partie A	%m	Partie B	%m
THFMA	71	Plastifiant	75
Silice hydrophobe	8	Initiateur	25
Microsphère de verre	1		

C'est le système qui nous servira de référence et dont les modifications auront pour but d'obtenir une valeur de traction cible de 3 MPa. Cette valeur de référence correspond à la valeur traction minimale obtenue avec le TEB·DAP **11** comme amorceur dans la **formulation 3**. C'est également une valeur d'un cahier des charges pour une application automobile. Il est à noter que cette étude a été effectuée à l'aide de gabarit permettant d'appliquer la formulation sur les plaques de PP entre deux bandes de téflon puis de les lester d'un poids afin de calibrer l'épaisseur et la quantité de matière d'adhésif déposée (Figure 22).

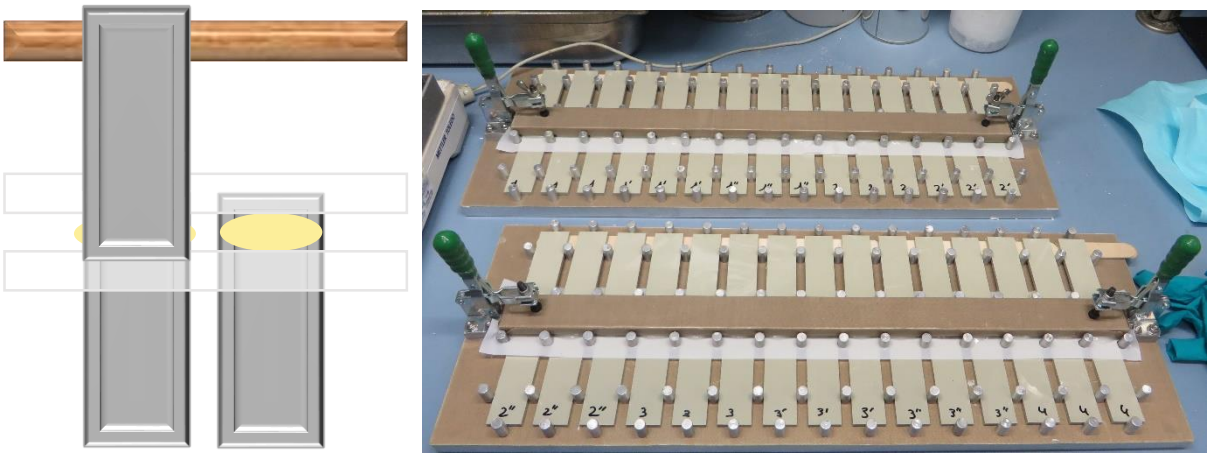


Figure 22. Utilisation de gabarit

Le complexe de référence TEB·DAP **11** a été évalué dans la **formulation 3** en vue de vérifier la viabilité de la formulation (Chapitre II.II.3.). Les valeurs de traction après un jour se sont révélées concluantes >3 MPa.

II.2. Influence du ratio

46% de tridécylborane sont formés à partir du DIPEAB **4l** et du décène ratio 1/3 à 60°C pendant 3h. L'alcène résiduel pourrait stabiliser la formulation par l'addition des radicaux sur la double liaison[248-249] ; le complexe amine borane restant pourrait quant à lui améliorer

[248] Maier, *in Additives*, **1998**, 27-47.
[249] P. Gijsman, in *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, **2011**, 375–399.

l'adhésion *via* la formation d'un radical boryle plus stable. Le ratio molaire DIPEAB/décène a donc été varié.

Partie A : THFMA/Silice hydrophobe/Microsphère de verre 91/8/1

Partie B : 100% DIPEAB/Décène dégazé 60°C 3h

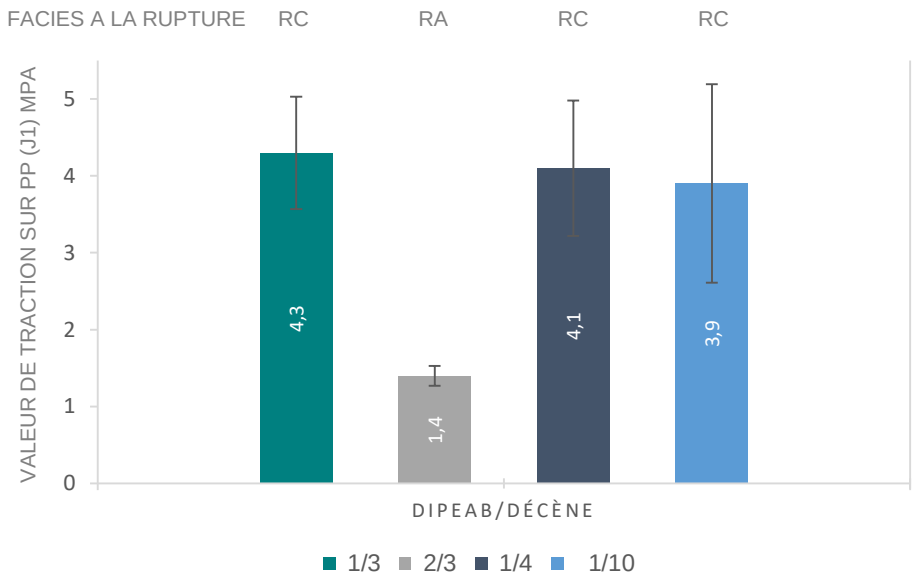


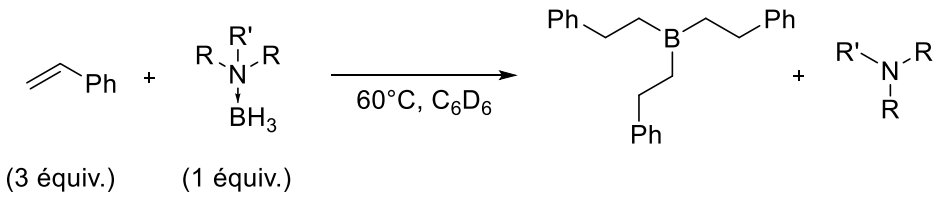
Figure 23. Evaluation du mélange DIPEAB/décène dans différents ratios sur l'adhésion

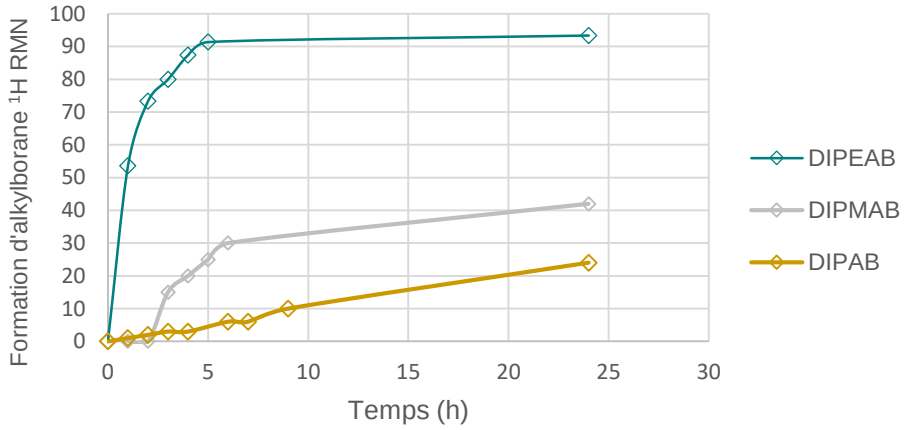
Cette première étude sur les trialkylboranes *in situ* s'est avérée intéressante. En effet, les valeurs de traction après un jour sont plus importantes (3,9-4,3MPa) que celle de référence (3 MPa) avec un faciès à la rupture cohésif, excepté avec un ratio DIPEAB/décène 2/3. L'excès de DIPEAB **4l** (ratio 2/3) engendre un exotherme et des dégagements gazeux qui sont néfaste pour l'adhésion.

La mélange DIPEAB/Décène ratio 1/3 s'est avéré le plus efficace pour l'adhésion sur PP mais, un gros écart type révèle un problème de reproductibilité des mesures et donc de stabilité ou d'homogénéité de la formulation. Ces résultats ne sont pas réellement étonnants étant donné que les trialkylboranes sont très réactifs vis-à-vis de l'oxygène et que la manipulation du mélange ne peut se faire entièrement en milieu inerte chez BOSTIK.

II.3. Nature du complexe

Comme exposé précédemment, la stabilité de la formulation peut être améliorées par divers facteurs dont une quantité plus faible d'amorceur afin d'obtenir une formulation moins réactive. La substitution du DIPEAB **4l** par le di-*iso*-propylméthylamine borane DIPMAB **4k** ou le DIPAB **4f** ou permettent une diminution en trialkylborane formé. (Graphique 12). Similairement pour un même complexe borane, la durée de préparation du tridécylborane permet d'en moduler la concentration théorique.





Graphique 12. Cinétique d'hydroboration du décène à l'aide de divers complexe borane

Partie A : THFMA/Silice hydrophobe/Microsphère de verre 91/8/1

Partie B : 100% mélange 1/3 AB/Décène dégazé 60°C xh

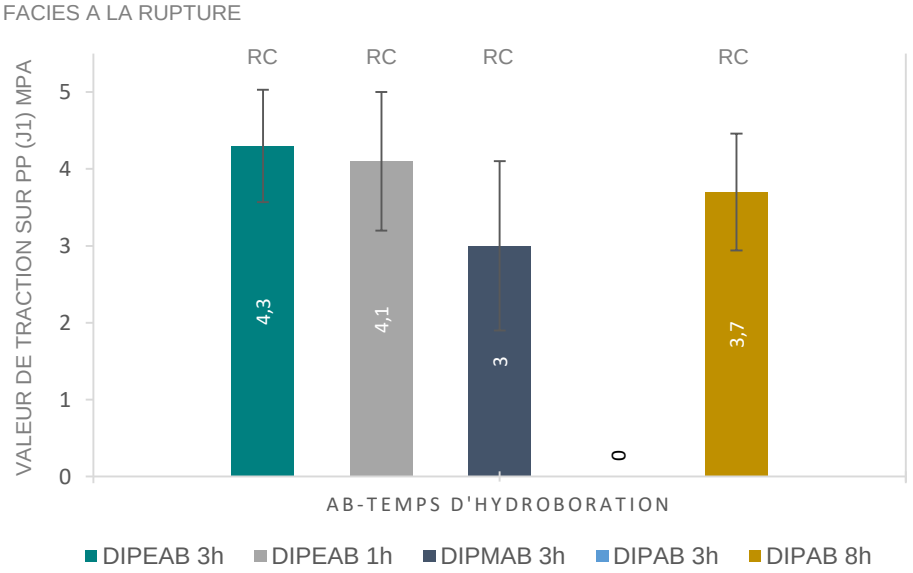


Figure 24. Influence du taux en trialkylborane

Malgré ces changements la reproductibilité des essais n'a pas été améliorée engendrant toujours de gros écarts types. Les valeurs d'adhérence sont similaires à la référence DIPEAB-3h. La durée de formation avec le DIPEAB **4l** peut être diminué à 1h tout en conservant une haute valeur de traction. Le DIPMAB **4k** donne des résultats similaires au DIPEAB **4l**, en revanche il faut chauffer 8h avec le DIPAB **4f** pour récupérer des valeurs de tractions

convenables. Ces résultats sont en accord avec l'ordre de cinétique d'hydroboration. Le DIPMAB **4k** et le DIPAB **4f** pourront donc être également utilisés dans cette formulation.

II.4. Influence d'un radical boryle

Bien que la cinétique d'arrachement d'hydrogène de substrats électrodéficients soit très faible[250], la cinétique d'addition d'un radical boryle sur un acrylate est plus importante qu'avec un radical alkyle.[65b,250] Également, l'inhibition d'un radical boryle avec l'oxygène est plus lente que celle d'un radical alkyle.

Tableau 38. Constante de vitesse d'addition de radicaux sur l'acrylate de méthyle

$R^{\cdot}$	$Et_3NBH_2^{\cdot}$	$CH_3CH_2CH_2^{\cdot}$
k ($M^{-1}s^{-1}$)	$1{,}3.10^{8}$*	$5{,}25.10^{3}$ $M^{-1}s^{-1}$**

* Experience ESR-ST ** calcul IPM

Tableau 39. Vitesse d'inhibition de radicaux par l'oxygène

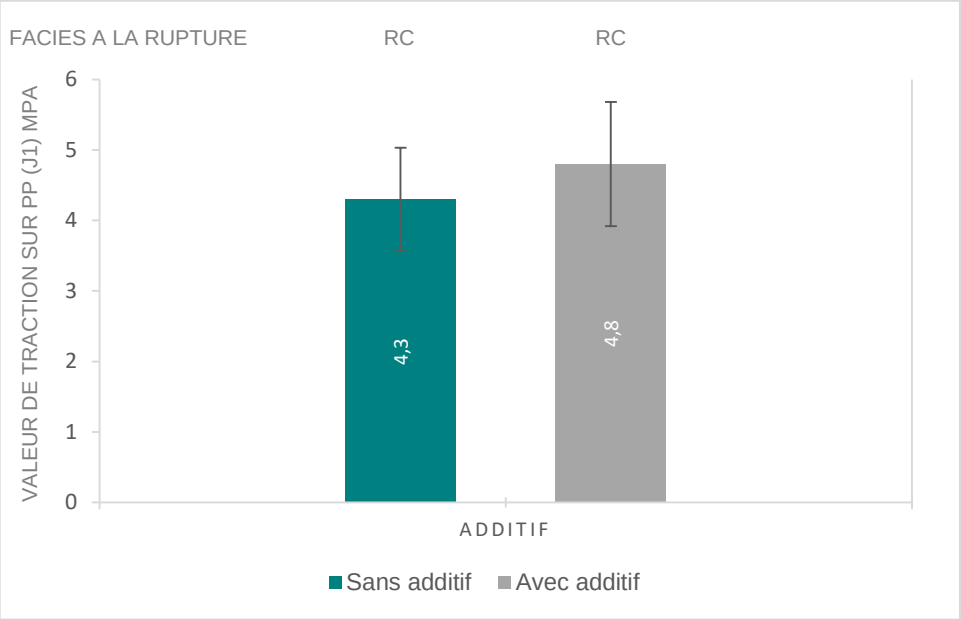
$R^{\cdot}$	$Et_3NBH_2^{\cdot}$	$CH_3(CH_2)_4CH_2^{\cdot}$
k ($M^{-1}s^{-1}$)	5.10^{6} *	$1{,}64.10^{9}$ $M^{-1}s^{-1}$**

* Experience ESR-ST ** Experience LFP

La formation d'un radical boryle pourrait être un avantage sur la vitesse de polymérisation et sur l'inhibition par l'oxygène (Tableau 38, Tableau 39). Du DIPAB **4f** a donc été ajouté dans la partie A afin de former potentiellement un radical boryle. Le DIPAB **4f** a été choisi car la cinétique d'hydroboration à température ambiante est faible et sa potentielle réaction dans la partie A devrait pouvoir rester limité.

Partie A : THFMA/Silice hydrophobe/Microsphère de verre 91/8/1 + 3% additif

Partie B : 100% mélange 1/3 DIPEAB/Décène dégazé 60°C 3h

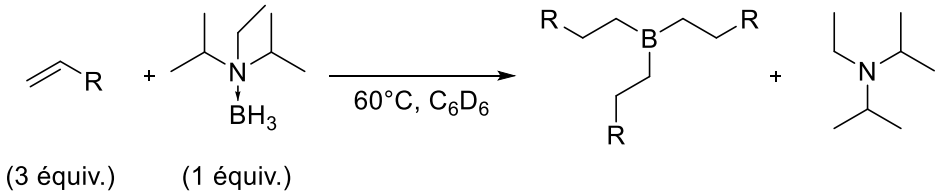


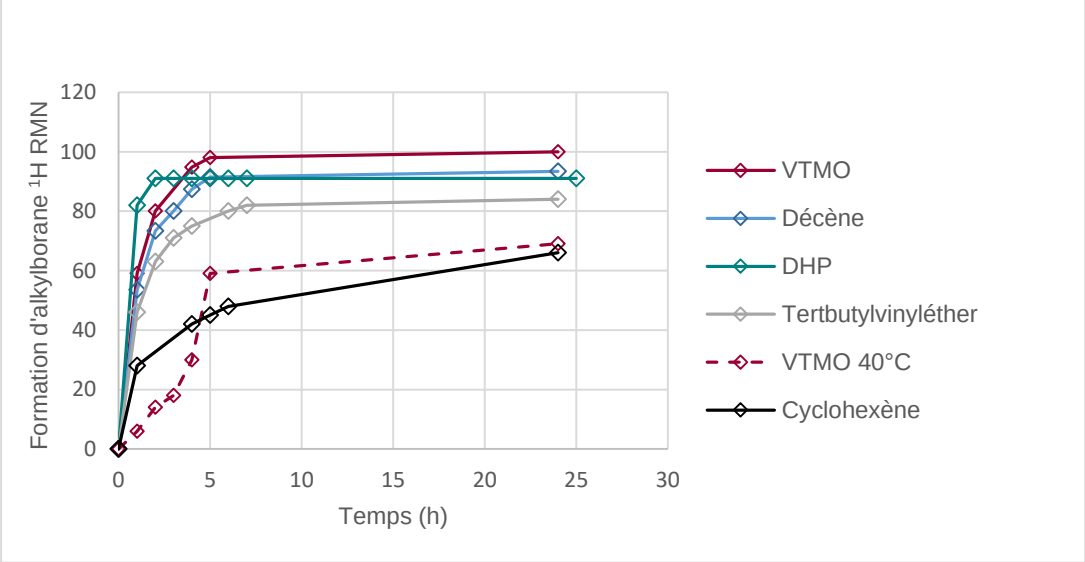
[250] a) B. Maillard, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5095–5099 ; b) E. Denisov, T. Denisova, T. Pokidova, In *Handbook of Free Radical Initiators*, **2005**, 781–815.

La valeur de traction est de 4,8 MPa en rajoutant 3% du DIPAB **4f** en partie A. Cette valeur est supérieure à la référence et si cette étude n'est pas concluante à ce jour sur la formation de radicaux boryle elle confirme la bonne compatibilité des complexes amine borane dans la partie A et la robustesse de la formulation.

II.5. Influence de l'alcène

Comme le radical formé à partir du trialkylborane est sensé arracher un hydrogène de la polyoléfine, d'autres alcènes ont été substitués au décène : le cyclohexène, le 3,6-dihydro-2H-pyrane (DHP), et deux vinylsilanes (vinyltriméthoxysilane VTMO ; divinyltetraméthyldisiloxane DVTMDS). Tous ces alcènes forment bien un trialkylborane (Graphique 13) mais les radicaux obtenus n'ont forcément pas la même réactivité sur l'arrachement d'hydrogène.





Graphique 13. Cinétique d'hydroboration d'alcènes à l'aide du DIPEAB

En utilisant une température et une durée d'hydroboration identiques à la référence, seul le DVTMDS a conduit à une valeur d'adhésion non nulle mais plus faible que la référence (2,1 MPa). La réaction avec le VTMO a été menée à 40°C égard à son point éclair trop faible (22°C) pour un passage sur grande échelle. Le cyclohexène a directement polymérisé après 3h de chauffe à 60°C.

Partie A : THFMA/Silice hydrophobe/Microsphère de verre 91/8/1

Partie B : 100% mélange 1/3 DIPEAB/alcène dégazé 60°C (40°C VTMO) 3h

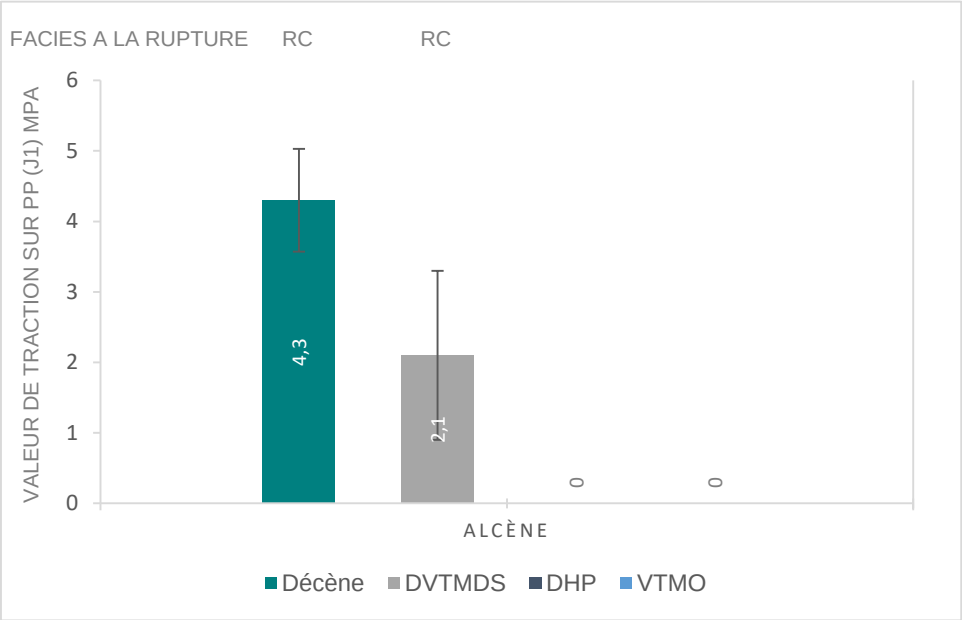


Figure 26. Influence de l'alcène

II.6. Influence du monomère méthacrylique

La récente toxicité du méthacrylate tétrahydrofurfurylique THF·MA est trop contraignant pour le développement d'une nouvelle formulation. Ce monomère a donc été substitué par du méthacrylate de cyclohexyle (CHMA) proche en termes de masse molaire et de viscosité. Le poly-CHMA possède également une température de transition vitreuse similaire à celle du PMMA. La chaine pendante apportant en plus de l'élasticité au polymère.

Partie A : CHMA/Silice hydrophobe/Microsphère de verre 91/8/1

Partie B : 100% mélange 1/3 DIPEAB/décène dégazé 60°C 3h

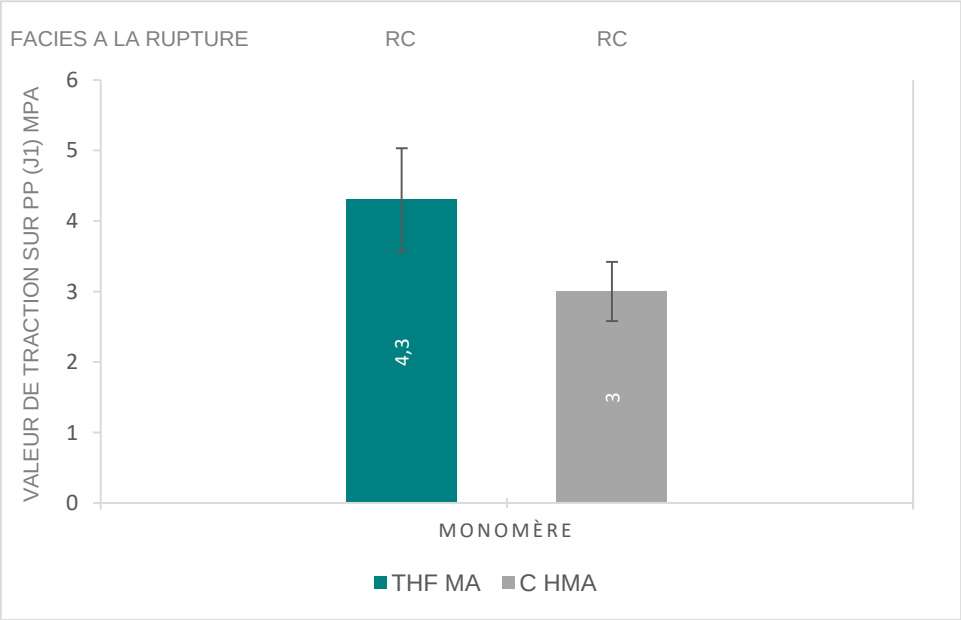


Figure 27. Influence du monomère

La valeur de traction avec le nouveau monomère est de 3 MPa avec un faciès à la rupture cohésif. La valeur de traction est proche de celle de la référence avec le THF·MA avec un écart type plus faible, le monomère pourrait être utilisé dans les prochaines formulations adhésives.

II.7. Formulation : stabilité et reproductibilité

II.7.a. Viscosité de la formulation

Aux vues des problèmes de reproductibilité, la formulation a été modifiée. Une des explications est que la formulation C serait trop liquide et hétérogène. Une formulation plus épaisse apporterait une application plus aisée avec un cordon plus homogène et pourrait améliorer *in fine* les performances d'adhésion. Dans le but d'augmenter la viscosité de la formulation de la silice hydrophobe ou de la pâte polyurée ont été ajoutées à la formulation existante. Les valeurs de traction et la reproductibilité après un jour ne sont pas améliorées et sont même moins bonnes que la référence.

Partie A : THF MA/Microsphère de verre 91/1 + x% silice hydrophobe + y% additif

Partie B : 100% mélange 1/3 DIPEAB/décène dégazé 60°C 3h

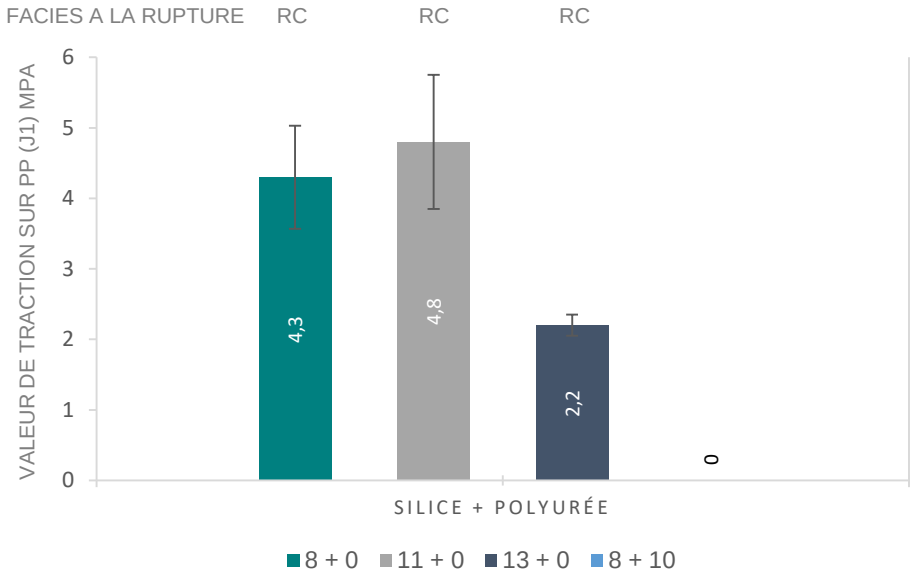


Figure 28. Influence de la viscosité de la formulation

II.7.b. Dilution de la partie B

La dilution de la partie B a été effectuée avec divers composés afin de diminuer la quantité de trialkylborane dans la cartouche et ainsi permettre une meilleure reproductibilité des essais. Les diluants testés sont : undécylsulfonate de benzyle, polyéthylène glycol 400 g/mol (PEG), polysiloxane, polyéthylsilicate servant de charge dans les formulations BOSTIK, et du décane, tous potentiellement compatibles avec la formation de trialkylborane. Ces essais ont été effectués dans un premier temps avec un mélange 1/3 DIPEAB/décène dilué à 75 % dans

les différents diluants puis chauffé à 60°C pendant 3h. Puis un essai a été effectué avec une dilution plus importante à 25%.

Les résultats de tractions ont été supérieurs ou équivalent à la valeur cible (3 MPa). Une dilution dans du PEG 200 a permis d'obtenir une forte adhésion (5,3 MPa) mais l'écart type reste cependant important. Les valeurs de tractions avec les autres diluants ont été plus faibles que la référence mais néanmoins correctes. Concernant le changement de ratio de dilution de la partie B par du décane, une dilution plus importante 25 % du mélange trialkylborane permet de conserver les mêmes propriétés d'adhésion. Néanmoins la reproductibilité des essais n'a pas été améliorée.

Partie A : THF MA/ Silice hydrophobe/Microsphère de verre 91/8/1

Partie B : x% mélange 1/3 DIPEAB/décène + y% diluant 60°C 3h

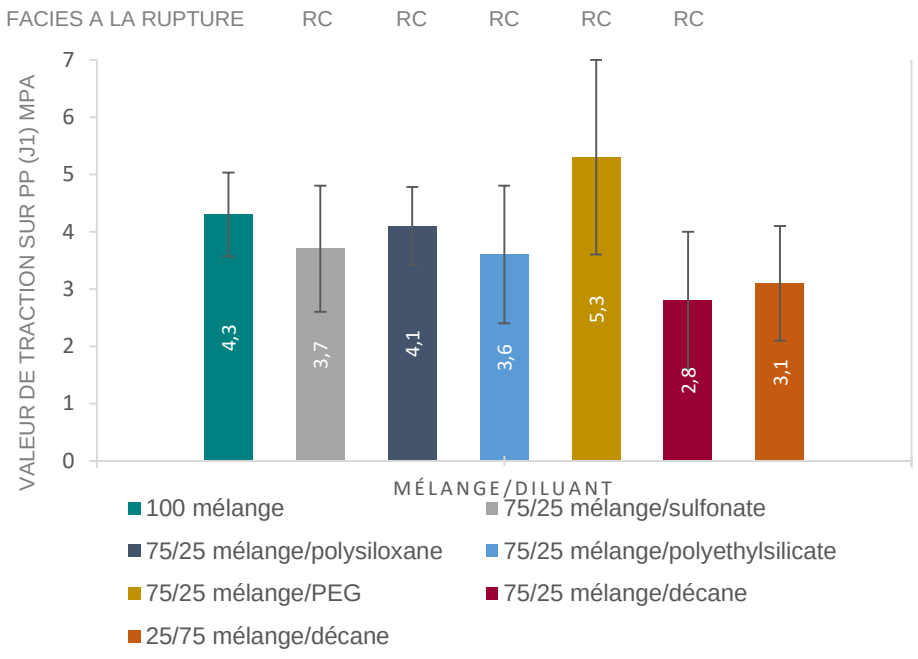


Figure 29. Influence de la dilution de la partie B

II.8. Extension à d'autres matériaux

II.8.a. Test d'adhérence sur PTFE, PVDF et PE

Il est important de pouvoir tester cette formulation sur d'autres supports afin d'étendre cette technologie. L'adhésion sur une surface de plus faible énergie que le PP tels que le polytétrafluoro éthylène (PTFE) ou bien le fluorure de polyvinylidène (PVDF) est un enjeu de taille car ces matériaux sont moins réactifs que le PP. Le système de référence a été appliqué de façon identique sur du PE, PTFE et un film de PVDF. Seule une valeur de d'adhésion non nulle est obtenue sur PE, mais plus faible qu'avec le PP.

Partie A : THF MA/ Silice hydrophobe/Microsphère de verre 91/8/1

Partie B : 100% mélange 1/3 DIPEAB/décène 60°C 3h

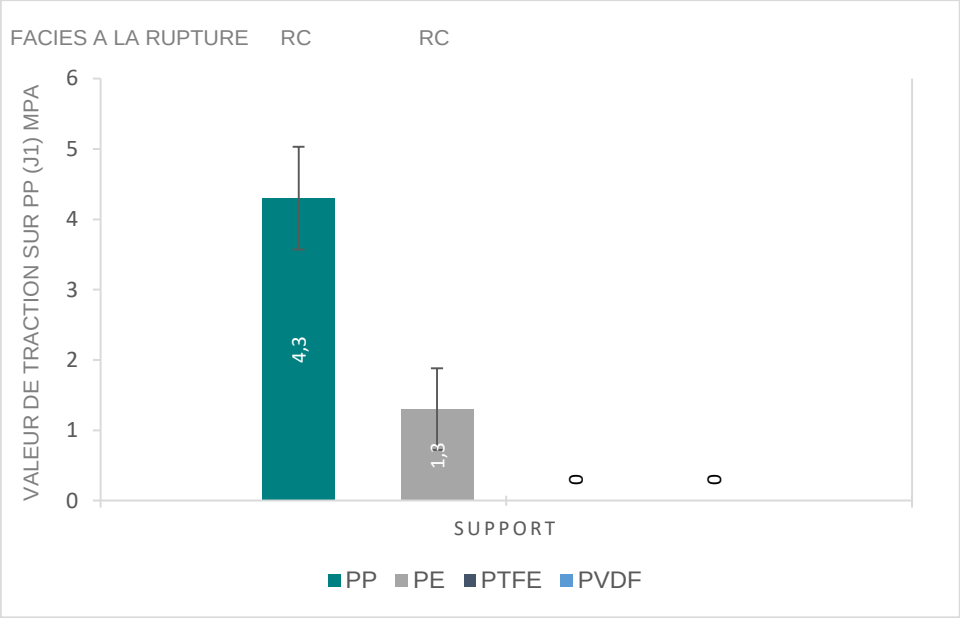


Figure 30. Influence du support

II.8.b. Tension de surface des matériaux

Les tensions de surface des surfaces utilisées ont été mesurées à l'aide d'un digidrop selon la méthode Owens-Wendt. Les tensions de surface des différents matériaux varient d'un fournisseur à un autre selon les procédés employés mais aussi selon les traitements ou teintes effectuées. La tension de surface n'est pas déterminante dans notre cas puisqu'une liaison covalente est créée sur la surface. Cependant, une tension de surface adéquate peut tout de même favoriser l'adhérence. Une modification de surface (traitement, teinte...) engendrerait une modification fonctionnelle de la surface ce qui augmenterait donc la réactivité de la surface.

Entrée	Support	Energie totale littérature mJ/m^2	Energie totale mJ/m^2
1	Plaque PTFE (Teflon®)	18	**28**
2	Film PVDF (Kynar®)	29	**37**
3	Plaque PVDF (Kynar®)	29	**37**
4	Plaque PP teinté	29	**30**
5	Plaque PE	31	**38**

L'ordre de polarité théorique des polymères non traités est PTFE<PVDF<PE<PP. En effet, le PTFE possédant seulement des atomes de carbone et de fluor reste le plus apolaire mais aussi le moins réactif de par la force de liaison C-F 490 $kJ.mol^{-1}$ plus grande que celle de la liaison C-H 410 $kJ.mol^{-1}$. Toutefois, le PTFE, le PVDF et le PE utilisés semble avoir été modifiés par l'ajout d'additif car les valeurs mesurées sont nettement supérieures aux valeurs référencées.[128a] Malgré une énergie similaire voir supérieure au PP, l'adhésion sur PTFE et sur PVDF n'a pas été concluante mais ce qui s'explique par la différence d'énergie de la liaison C-H et la liaison C-F.

III. Conclusion

Une solution efficace a pu être trouvée pour le collage sur PP par l'utilisation d'un trialkylborane formé *in situ* (Brevet FR2003810) mais la formulation reste à être optimisée afin d'être exploitable. Des variations de structures d'alcènes ou de complexes amine borane ont été effectuées tout comme des modifications de la formulation afin de la rendre plus homogène. Trois amines boranes ont permis une adhésion sur PP mais seulement trois alcènes, le décène, le styrène et le divinyltetraméthyldisiloxane ont donné des résultats concluants. La formulation a été étendue à un autre monomère, le méthacrylate de cyclohexyle afin de permettre une meilleure résistance à l'humidité et diminuer la toxicité du matériau.

Concernant la stabilité de la formulation, la nécessité du dégazage pour la formation de la partie B n’est pas évidente. L'ajout jusqu'à 11 % de silice a permis une application plus aisée sans modifier les valeurs d'adhérence. Quant à la dilution de la partie B, l'ajout de polyéthylène glycol a permis une augmentation de l'adhérence. Une dilution de cette partie est donc tout à fait envisageable afin de limiter les coûts et les risques liés à une trop grande quantité de trialkylborane.

Parmi les polymères de basse énergie (polyoléfine, PTFE et le PVDF) seuls le PE et le PP montre une valeur de traction à la rupture non nulle. Une formulation adhésive efficace a donc été développée pour le collage sur PP et PE à partir d'un complexe borane stable à l'air, à la lumière et à l'eau et d'un alcène.

Conclusion Générale

Cette thèse s'est inscrite dans le projet de conception d'une solution de collage à base de complexe borane pour les supports de basses énergies et de compréhension des mécanismes d'adhésions qui s'y produisent. Les complexes boranes ont été très étudiés pour leurs diverses propriétés. Ils peuvent notamment servir pour le stockage de l'hydrogène, comme agent de borylation mais aussi d'hydroboration et de réduction. Néanmoins, ils n'ont pas fait l'objet d'étude pour des réactions radicalaires. La possibilité d'utiliser les complexes boranes en tant qu'initiateur radicalaire a été découvert par le laboratoire et a conduit à explorer leurs réactivités en adhésion. Ainsi, le premier objectif concernait la synthèse de ces complexes et leurs utilisations pour une étude mécanistique afin de déterminer l'initiation de l'addition radicalaire par transferts d'atomes mais aussi pour leur utilisation en tant qu'initiateur de polymérisation et d'adhésion (Schéma 105).

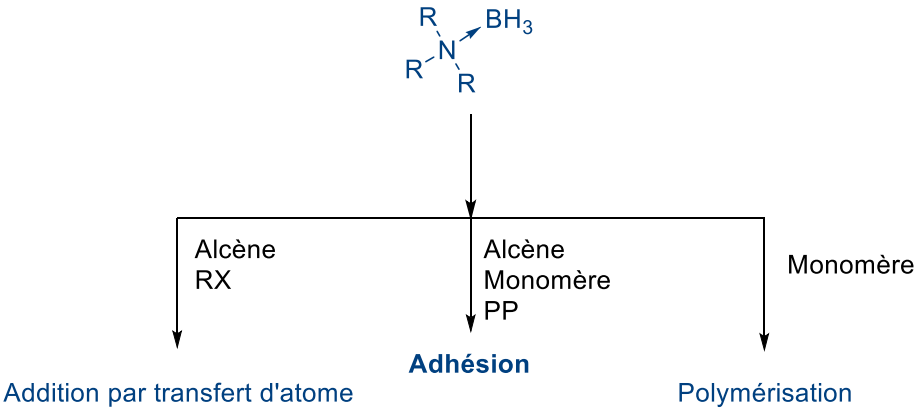


Schéma 105. Application des complexes boranes en chimie radicalaire

Divers complexes portant des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des hydroxylamines, des composés phosphorés, des amines polymériques et des polyboramines ont donc été synthétisés. Les complexes obtenus ont été utilisés dans des formulations adhésives mais malgré une optimisation de la formulation, les complexes boranes n'ont pas permis, seuls, l'adhésion sur polypropylène.

Ces même complexes borane ont ensuite été étudiés en tant qu'initiateur sur des additions radicalaires par transferts d'atomes afin d'identifier le mécanisme d'initiation. Ce dernier a été déterminé et procède *via* une hydroboration *in situ* de l'alcène par le complexe borane ajouté en faible quantité pour former un radical permettant l'initiation.

Puis, la méthodologie de synthèse d'initiation par des complexes borane a été transposée à l'hydrophosphination radicalaire permettant l'accès à des dérivés alkylphosphorés avec des rendements bons à moyens et avec une tolérance fonctionnelle satisfaisante (Schéma 106).

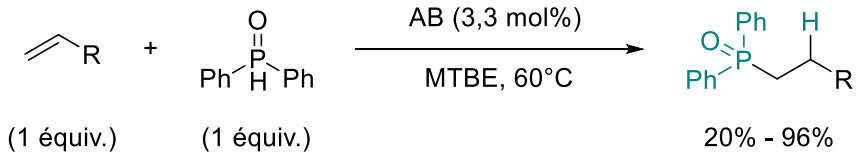


Schéma 106. Hydrophosphination radicalaire initié par un complexe amine borane AB

La réactivité des complexes boranes a ensuite été exploitée au travers de la polymérisation radicalaire de monomères variés (Figure 31). Ainsi des méthacrylates, des cyanoacrylates, des acrylates et du styrène ont été polymérisé avec des conversions atteignant les 99% de conversion excepté pour le styrène (42%). Néanmoins, la polymérisation n'a pas été pas contrôlée et des polymères polydisperses ont été obtenus.

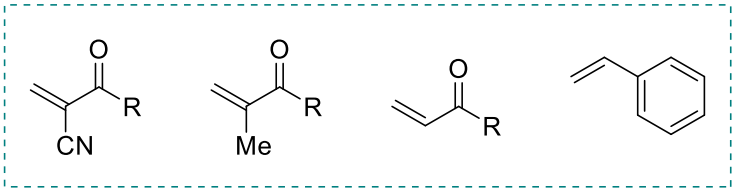


Figure 31. Structure type des monomères utilisés

Par la suite, l'ajout d'additif tels que des méthacrylates d'allyles, de vinyle ou d'acétate de vinyle ont permis de réduire des temps de polymérisation grâce à une hydroboration plus efficace sur celui-ci, permettant ainsi une initiation de la polymérisation plus rapide. Bien que la polymérisation ait été plus rapide, les masses molaires des polymères obtenus ont également augmentées jusqu'à une non dissolution pour analyse.

Les complexes boranes ont été par la suite étudiés en tant qu'agent d'hydroboration d'alcène afin de générer *in situ* un trialkylborane. Ces derniers ont été utilisés pour la polymérisation du MMA et du styrène à l'aide du di-*iso*-propyléthylamine borane (DIPEAB) et de divers alcènes. Toutefois, malgré des temps de polymérisation similaires à son homologue triéthylborane, les polymères synthétisés ont montré une très forte polydispersité.

Enfin, ce procédé utilisant un trialkylborane formé *in situ* a également été adapté à l'adhésion sur support de basse énergie. Une adhésion significative sur le polypropylène mais aussi sur le polyéthylène a été obtenue grâce à cette nouvelle méthode. Cependant, l'adhésion *via* cette formulation s'est avérée non reproductible ce qui indique un problème d'homogénéité de la formulation.

Perspectives

Dans ce manuscrit, la réactivité des complexes boranes pour l'initiation en chimie radicalaire a été dépeint. Ces complexes sont facilement synthétisables et stables à l'air, à la lumière et à l'eau et ont permis de générer des dérivés polyfonctionalisés, des polymères mais aussi de l'adhésion sur un support de basse énergie aisément par un chauffage modéré.

Ainsi, ces substrats borés pourraient être envisagés pour leurs utilisations dans diverses réactions radicalaires.

Le remplacement des initiateurs ou agents de transfert classiques toxiques, instables ou pyrophoriques tels que les dérivés de l'étain, les hyponitrites ou encore le triéthylborane par un complexe borane ou un système complexe borane alcènes pourrait être considéré. Le système complexe borane alcènes aurait l'avantage de pouvoir être utilisé pour des substrats où l'hydroboration n'est pas efficace.

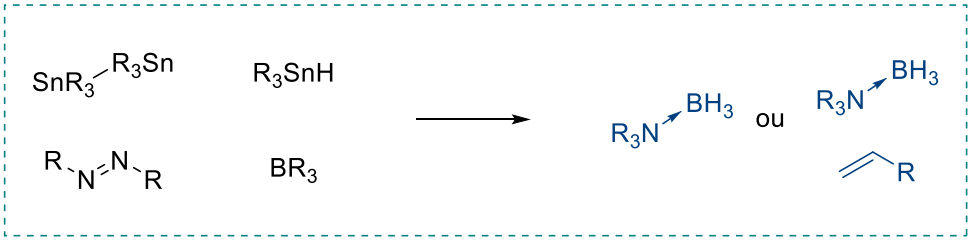


Schéma 107. Remplacement des initiateurs classiquement utilisés par un complexe borane ou un système complexe borane alcène

Un accès à des dérivés polyfonctionalisés a également été développé grâce à l'utilisation de complexes borane. En dépit du fait qu'il reste à compléter l'étude d'hydrophosphination par divers substrats insaturés mais aussi à optimiser les conditions pour l'utilisation d'autres substrats phosphorés hormis les oxydes de phosphines, des additions par transferts d'atomes semblable sont envisageables comme l'hydrosilylation par exemple. L'hydrosilylation est généralement conduite à l'aide du tris(triméthylsilyl)silane et non par un trialkylsilane du fait de la force de liaison Si-H. Les initiateurs communément employés sont identiques pour les additions par transferts d'atomes[251] dont parmi eux le triéthylborane[252], les complexes borane pourraient donc permettre son initiation (Schéma 108).

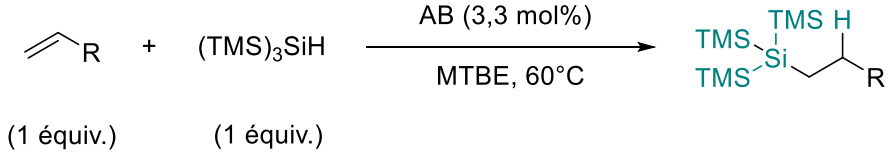


Schéma 108. Hydrosilylation initié par un complexe amine borane AB

[251] B. Marciniec, in *Hydrosilylation*, **2009**, 3–51.
[252] a) K. Miura, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 2356–2364 ; b) M. Palframan, A. Parsons, P. Johnson, *Synlett* **2011**, *2011*, 2811–2814.

La polymérisation d'une petite variété de monomère a pu être montrée par l'utilisation de complexe borane. Ainsi, la formation de polymère contrôlée par l'ajout d'agent de désactivation réversible semble accessible grâce à ce nouvel initiateur. Notons que l'agent de désactivation réversible doit être inerte en présence du complexe borane.

La formulation adhésive développée ayant été efficace sur du polypropylène comme sur le polyéthylène, il peut être envisageable d'obtenir également une adhésion sur des plaques de polyfluorure de vinylidène PVDF par arrachement d'hydrogène. L'enjeu serait d'autant plus important car le PVDF utilisé par ARKEMA est encore moins réactif que le polypropylène et les applications pour la conception des revêtements de batterie par exemple sont en nette croissance.

Experimental part

I. General procedure

General considerations. Unless stated otherwise, all reactions requiring anhydrous conditions were carried out under an atmosphere of argon or in glove box Mbraun MB10G (water and oxygen contain below 0.5 ppm) using oven-dried glassware. Solvents and sensible products were dried over sodium/benzophenone or calcium hydride, freshly distilled and degassed prior to use. All reagent-grade chemicals used in Bordeaux were obtained from commercial suppliers (Sigma-Aldrich, Fluorochem, TCI, Acros) and were used as received.
All reagent-grade chemicals used at Bostik were obtained from commercial suppliers (Sigma, Sartomer, Arkema, Huntsmann, Croda, CHT). Grade commercial names and formula are stated in chapter II & V.
Chromatography. Analytical thin layer chromatography (TLC) was carried out using 0.25 mm silica plates purchased from Merck. Eluted plates were visualized using ultraviolet light or aqueous $KMnO_4$ solution ($KMnO_4$ 3g, K_2CO_3 20g, aqueous 5% NaOH 5 mL, H_2O 300 mL). Silica gel chromatography was performed using 230–400 mesh silica gel purchased from Merck.
Analyses.
IR spectroscopy. Infrared spectra (IR) were recorded on a Perkin-Elmer Paragon 1000 PC FT-IR spectrometer as neat films on NaCl windows or as solids with KBr pellets.
NMR spectroscopy. Unless stated otherwise ^{1}H and ^{13}C NMR spectra were recorded at 25°C on either a 300 MHz or a 400MHz apparatus, using Bruker Avance 300 and Advance 400 spectrometers respectively. Chemical shifts (δ) are given in ppm relative to tetramethylsilane (internal standard). J values are quoted in Hertz. The following abbreviations were used to describe the multiplicities: s = singlet, br s = broad singlet, d = doublet, m = multiplet, t = triplet, dd = doublet of doublet, td = triplet of doublet, q = quadruplet, quint = quintuplet, sex = sextuplet. When necessary deuterated solvents were distilled and degassed prior to use.
^{11}B NMR spectra were recorded at 25°C and chemical shifts (δ) are given in ppm relative to $BF_3.OEt_2$ (internal standard). The carbon signal bound to the boron was not observed in most cases due to quadrupolar relaxation.
^{31}P NMR spectra were recorded with adapted calibration and chemical shifts (δ) are given in ppm relative to H_3PO_4 (internal standard).
HRMS were recorded with a Waters Q-TOF 2 spectrometer in the electrospray ionization (ESI) mode.
Gas chromatography. *Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)* analyses were performed on HP 6890 series GC-system equipped with a J&W Scientific DB-1701 capillary

column, a HP 5973 mass selective detector (electron ionisation) using the following method: 70°C for 1 min then 20°C/min until 230°C then 6 min at 230°C.

Analysis. Melting points (mp.) were recorded on a Mettler Toledo DSC1-star system using the following method: 30°C to 300°C at 10°C/min then 1°C/min.

Surface tension. The surface tensions were done with GBX Digidrop MCAT with +/-0.5° tolerance using following Owens Wendt method.

Mixing raw material. Dynamic mixer (Speed mixer DAC 600.1 VAC-P) was used following method: 1800 rpm for 2 min to obtained homogeneous mixture

Lapshear Analysis. Lapshears were performed on Zwick 2,5kN with T610R with tensile testing fixture using the following method: 10 mm/min traction speed.

II. Chapter II. & V. Raw material, general procedure and corresponding data

II.1. General procedure and corresponding data

General Procedure for the synthesis of amine-borane complexes

$$2\ NaBH_4 + L \xrightarrow[THF]{H_2SO_4} L{\rightarrow}BH_3 + H_2 + Na_2SO_4$$

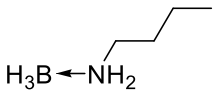
Condition A: Air atmosphere. To a stirred solution of $NaBH_4$ (1.6 equiv., 30.2 g, 0.80 mol) in THF (500 mL) was added at 0 °C, over a period of 45 minutes, sulfuric acid (0.6 equiv., 16 mL, 0.3 mol) then the ligand (1 equiv., 0.5 mol). The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 20 h. The crude mixture was concentrated under vacuum. The residue was dissolved with CH_2Cl_2 and then filtered to eliminate all solid residues. The filtrate was washed slowly with water (3x100 mL). The organic phase was dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure to give the borane complex.

Condition Abis: Air atmosphere. To a stirred solution of the ligand (1 equiv., 0.5 mol) and $NaBH_4$ (1.6 equiv., 30.2 g, 0.8 mol) in THF (500 mL) was added at 0 °C, over a period of 45 minutes, sulfuric acid (16mL, 0.3 mol). The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 20 h. The crude mixture was concentrated under vacuum and the residue was dissolved with CH_2Cl_2, and then filtered to eliminate all solid residues. The filtrate was washed slowly with water (3x100 mL). The organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure to give the borane complex.

Condition B: Air atmosphere. To a stirred solution of $NaBH_4$ (1.2 equiv., 0.23 g, 6 mmol) in THF (5 mL) was added hydroxylamine hydrochloride (1 equiv., 5 mmol). The mixture was stirred for 20 h. The crude mixture was concentrated under vacuum. The residue was dissolved with CH_2Cl_2 and then filtered to eliminate all solid residues. The filtrate was washed slowly with water (3x10 mL). The organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure to give the borane complex.

Condition C: Air atmosphere. To a stirred solution of ligand (1 equiv., 5 mmol) in THF (5 mL) was added borane dimethylsufide complex (1.1 equiv., 0.52 mL, 5.5 mol). The mixture was stirred for 20 h. The crude mixture was concentrated under vacuum. The residue was dissolved with CH_2Cl_2 and then filtered to eliminate all solid residues. The filtrate was washed slowly with water (3x10 mL). The organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure to give the borane complex.

Butylamine·borane complex [24482-62-0] 4a



Butylamine borane complex was synthesized according to General Procedure A from butylamine [109-73-9] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless oil (426 mg, 98%).

Formula: $C_4H_{14}BN$

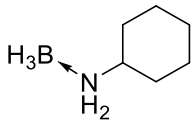
Mol. Wt: 86.97 $g.mol^{-1}$

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.75-3.71 (m, 2H), 2.85-2.75 (m, 2H), 1.61 (quint, J = 7.6 Hz, 2H), 0.94 (t, 3H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 48.6, 31.1, 19.7, 13.5.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -19.6 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 78 Hz).

Cyclohexylamine borane complex [4856-91-1] 4b



Cyclohexylamine borane complex was synthesized according to General Procedure C from cyclohexylamine [108-91-8] on a 5 mmol scale and obtained as a white solid (429 mg, 76%).

Formula: $C_6H_{16}BN$

Mol. Wt: 113.01 g.mol^{-1}

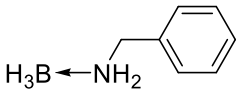
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.43 (br. s, *NH_2*), 2.83-2.64 (m, 1H), 2.20-1.63 (m, 4H), 1.42-1.14 (m 6H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 57.2, 32.6, 25.4, 24.5.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -20.4 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 97 Hz).

mp.: 97 °C.

Benzylamine borane complex [4856-92-2] 4c



Benzylamine borane complex was synthesized according to General Procedure A from benzylamine [100-46-9] on a 5 mmol scale and obtained as a white solid (599 mg, 99%).

Formula: $C_7H_{12}BN$

Mol. Wt: 120.99 g.mol^{-1}

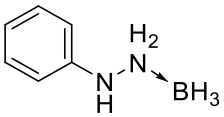
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.41-7.28 (m, 5H), 4.14 (br s, *NH_2*), 3.93-3.88 (m, 2H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 136, 129, 128, 128, 25.5.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -18.7 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 91 Hz).

mp.: 84°C.

Phenylhydrazine·borane complex [82089-61-0] 4d



Phenylhydrazine borane complex was synthesized according to General Procedure A from phenylhydrazine [100-63-0] on a 5 mmol scale and obtained as a white solid (341 mg, 56%).

Formula: $C_6H_{11}BN_2$

Mol. Wt: 121.98 g.mol^{-1}

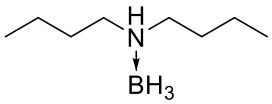
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 5.23 (br s, *NH*), 5.68 (br s, NH_2), 6.62 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.07 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H), 7.35 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 146, 129, 122, 113.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -17.6 (q, J_{B-H} = 96 Hz).

mp.: 118°C.

Dibutylamine borane complex [55124-34-0] 4e



Dibutylamine borane complex was synthesized according to General Procedure C from dibutylamine [111-92-2] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless oil (658 mg, 92%).

Formula: $C_8H_{22}BN$

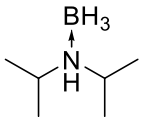
Mol. Wt: 143.08 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.01 (br s, *NH*), 2.84-2.64 (m, 4H), 1.71-1.60 (m, 4H), 1.33 (sex, *J* = 12, 9 and 6.0 Hz, 4H), 0.96 (t, *J* = 6 Hz, 6H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 55.2, 28.6, 20.1, 13.8.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -15.9 (q, J_{B-H} = 96 Hz).

Di-*iso*-propylamine-borane complex [105416-38-4] 4f



DIPAB 1 was synthesized according to General Procedure A from di-*iso*-propylamine [108-18-9] on a 0.5 mole scale and obtained as a colorless oil, which solidified upon cooling (50.8 g, 91%).

Formula: $C_6H_{18}BN$

Mol. Wt: 113.03 g.mol^{-1}

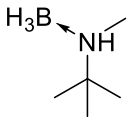
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.72 – 2.90 (m, 2H), 1.91 (q, J_{H-B} = 91 Hz, 3H), 1.05 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 0.96 (d, J = 6.6 Hz, 6H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 19.0, 21.1, 52.1.

^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -21.3 (q, J_{B-H} = 91 Hz).

mp.: 20-25 °C.

N-tert-butyl-N-methylamine borane complex [105795-88-8] 4g



N-tert-butyl-N-methylamine borane complex was synthesized according to General Procedure C from N-tert-butyl-N-methylamine [14610-37-8] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless oil (404 mg, 80%).

Formula: $C_5H_{16}BN$

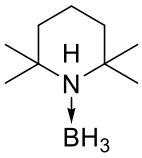
Mol. Wt: 101.00 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.32 (br s, *NH*), 2.56 (s, 3H), 1.33 (s, 9H)

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 57.3, 37.2, 26.3.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -17.6 (q, J_{B-H} = 96 Hz).

2,6-Tetramethylpiperidine borane complex [99432-15-2] 4h



2,6-Tetramethylpiperidine borane complex was synthesized according to General Procedure A from 2,6-tetramethylpiperidine [768-66-1] on a 5 mmol scale and obtained as a white solid (752 mg, 97%).

Formula: $C_9H_{22}BN$

Mol. Wt: 155.10 g.mol^{-1}

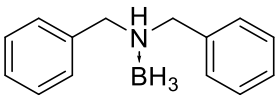
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.75 (br s, 6H),1.35 (s, 12H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 42.2, 34.1, 20.6, 16.8.

^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) -21.1 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 98 Hz).

mp.: 144 °C.

Dibenzylamine borane complex [55124-36-2] 4i



Dibenzylamine borane complex was synthesized according to General Procedure D from dibenzylamine [103-49-1] on a 5 mmol scale and obtained as a white solid (612 mg, 58%).

Formula: $C_{14}H_{18}BN$

Mol. Wt: 211.12 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.40-7.32 (

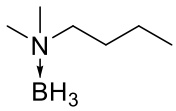
m, 6H), 7.24-7.14 (m s, 4H), 4.04-3.82 (m, 4H), 1.65 (br s, *NH*).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 129, 129, 128, 58.8.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -14.8 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 84 Hz).

mp.: 94.8°C.

N,N-Dimethyl-N-butylamine borane complex [119002-77-6] 4j



N,N-Dimethyl-N-butylamine borane complex was synthesized according to General Procedure D from N,N-dimethyl-N-butylamine [927-62-8] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless oil (511 mg, 89%).

Formula: $C_6H_{18}BN$

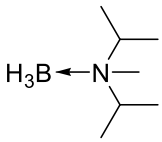
Mol. Wt: 115.03 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.78 (br s, 2H), 2.60 (s, 6H), 1.75-1.69 (m, 2H), 1.35 (sex, *J* = 6 Hz, 2H), 0.99 (t, *J* = 12 , 3H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 64.3, 51.4, 25.9, 20.2, 13.8.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -9.80 (q, J_{B-H} = 97 Hz).

DIPMAB, Di-*iso*-propylmethylamine borane complex [854204-59-4] 4k



DIPMAB was synthesized according to General Procedure A from Di-*iso*-propylethylamine [10342-97-9] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless oil (477 mg, 74%).

Formula: $C_7H_{18}BN$

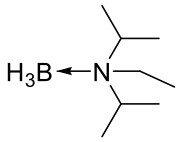
Mol. Wt: 129.05 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.29 (sep, *J* = 9.0 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.34 (d, *J* = 9.0 Hz, 6H), 1.23 (d, *J* = 9;0 Hz, 6H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 58.1, 40.2, 18.4, 17.2.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -16.3 (q, J_{B-H} = 92 Hz).

DIPEAB, Di-*iso*-propylethylamine borane complex [88996-23-0] 4l



DIPEAB was synthesized according to General Procedure A from Di-*iso*-propylethylamine [7087-68-5] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless oil (515 mg, 82%).

Formula: $C_8H_{22}BN$

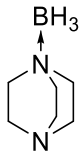
Mol. Wt: 143.08 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.5 (sep, *J* = 9.0 Hz, 2H), 2.96 (q, *J* = 9.0 Hz, 2H), 1.36 (d, *J* = 6.0Hz, 6H), 1.30 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H), 1.20 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 56.7, 47.6, 18.9, 18.5, 10.1.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -13.7 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 96 Hz).

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane borane complex [5531-40-5] 4m



1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane borane complex was synthesized according to General Procedure D from 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane [280-57-9] on a 5 mmol scale and obtained as a white solid (75.6 mg, 12%).

Formula: $C_6H_{15}BN_2$

Mol. Wt: 126.01 g.mol^{-1}

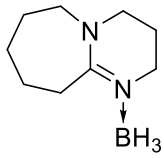
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.49 (br s, 2H), 3.19-2.95 (br s,6H), 2.19 (br s, 4H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 51.8, 46.3.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -10.6 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 96 Hz).

mp.: 166.9 °C.

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene borane complex [2268016-40-4] 4n



1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene borane complex was synthesized according to General Procedure D from 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene [6674-22-2] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless oil (440 mg, 53%).

Formula: $C_9H_{19}BN_2$

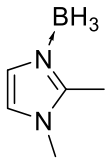
Mol. Wt: 166.08 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.48-3.08 (m, 6H), 2.18 (br s, 2H), 1.92-1.23 (m, 8H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 165, 53.7, 48.8, 30.4, 29.2, 27.6, 23.5, 21.4.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -16.9 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 92 Hz).

1,2-Dimethylimidazole borane complex [54304-51-7] 4o



1,2-Dimethylimidazole borane complex was synthesized according to General Procedure D from 1,2-dimethylimidazole [1739-84-0] on a 5 mmol scale and obtained as a white solid (544 mg, 100%).

Formula: $C_5H_{11}BN_2$

Mol. Wt: 109.97 g.mol^{-1}

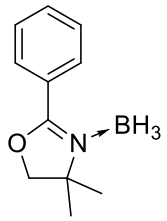
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 6.98 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 3.61 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 207.1, 126.6, 119.2, 30.92, 10.30.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -20.2 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 95 Hz).

mp.: 112 °C.

4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-oxazoline borane complex 4p



4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-oxazoline borane complex was synthesized according to General Procedure D from 4,4-dimethyl-2-phenyl-2-oxazoline [19312-06-2] on a 5 mmol scale and obtained as a white solid (907 mg, 96%).

Formula: $C_{11}H_{16}BNO$

Mol. Wt: 189.07 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.23 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.06-7.63 (m, 2H), 7.51-7.44 (m, 1H), 4.39 (s, 2H), 1.6 (s, 6H).

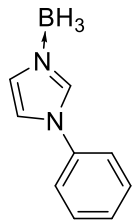
^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 133, 131, 129, 128, 124, 79.6, 79.3, 69.2, 28.5, 26.1.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -22.7 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 94 Hz).

mp.: 77 °C

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 3064, 2968, 2954, 2893, 1650, 1061.

1-Phenylimidazole borane complex 4q



1-Phenylimidazole borane complex was synthesized according to General Procedure D from 1-phenylimidazole [7164-98-9] on a 5 mmol scale and obtained as a yellow oil (751 mg, 95%).

Formula: $C_9H_{11}BN_2$

Mol. Wt: 158.01 g.mol^{-1}

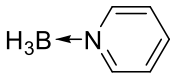
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.13 (s, 1H), 7.57-7.47 (m, 2H), 7.42-7.40 (m, 3H), 7.30-7.20 (m, 2H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 135, 135, 130, 129, 129, 121, 121, 119.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -19.2 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 99 Hz).

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 3588, 3136, 3064, 2325, 1597.

Pyridine borane complex [110-51-0] 4r



Pyridine borane complex was synthesized according to General Procedure A from pyridine [110-86-1] on a 5 mmol scale and obtained as a white solid (246 mg, 53%).

Formula: C_5H_8BN

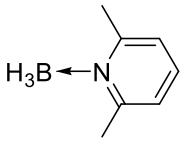
Mol. Wt: 92.94 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.59 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.93 (t, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.53-7.48 (m, 2H), 2.60 (q, $J_{H\text{-}B}$ = 99 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 147, 139, 125.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -12.2 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 97 Hz).

Lutidine borane complex [3999-42-6] 4s



Lutidine borane complex was synthesized according to General Procedure A from lutidine [108-48-5] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless oil (435 mg, 72%).

Formula: $C_7H_{12}BN$

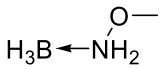
Mol. Wt: 120.99 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.63 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H), 7.25-7.20 (m, , 2H), 2.8 (s, 6H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 158, 138, 124, 25.4.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -18.30 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 97 Hz).

O-Methylhydroxylamine borane complex [91572-26-8] 5a



O-Methylhydroxylamine borane complex was synthesized according to General Procedure B from *O*-Methylhydroxylamine hydrochloride [593-56-6] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (146 mg, 48%).

Mol. Wt: 60.89 g.mol^{-1}

Formula: CH_8BNO

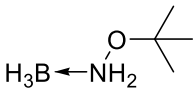
^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 4.88 (br s, NH_2), 2.88 (s, 3H), 2.11 (q, J_{B-H} = 99.5 Hz, BH_3).

^{13}C NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 60.7.

^{11}B NMR (96.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm): -20.2 (q, J_{B-H} = 99 Hz).

mp.: 54°C.

O-tert-Butylhydroxylamine borane complex [7337-45-3] 5b



N-O-Dimethylhydroxylamine borane complex was synthesized according to General Procedure B from *O-tert*-Butylhydroxylamine hydrochloride [39684-28-1] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (474 mg, 92%).

Mol. Wt: 102.97 g.mol^{-1}

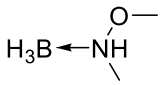
Formula: $C_4H_{14}BNO$

^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 5.75 (br s, NH_2), 2.15 (q, J_{H-B} = 98.6 Hz, 3H), 0.62 (s, 9H)

^{13}C NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 29.9, 27.8.

^{11}B NMR (96.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm): -18.1 (q, J_{B-H} = 98 Hz).

N-O-Dimethylhydroxylamine borane complex [126666-64-6] 5c



N-O-Dimethylhydroxylamine borane complex was synthesized according to General Procedure B from *N-O*-Dimethylhydroxylamine hydrochloride [6638-79-5] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (314 mg, 84%).

Mol. Wt: 74.92 g.mol^{-1}

Formula: $C_2H_{10}BNO$

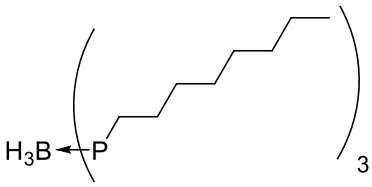
^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 6.38 (br s, 1H), 3.75 (s, 3H), 2.95 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.65 (q, J_{H-B} = 98 Hz, BH_3).

^{13}C NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 58.1, 44.7.

^{11}B NMR (96.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm): -17.3 (q, J_{B-H} = 98 Hz).

mp.: 99 °C.

Trioctylphosphine borane complex [101965-92-8] 6a



Trioctylphosphine borane complex was synthesized according to General Procedure A from trioctylphosphine [4731-53-7] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (1.83 g, 95%).

Formula: $C_{24}H_{60}BP$

Mol. Wt: 384.48 g.mol^{-1}

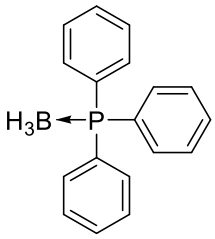
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.84-1.22 (m, 14H), 0.88 (t, J = 6 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 31.8, 31.2, 31.2, 29.1, 23.3, 22.8, 22.6, 14.7.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -41.0 (br s).

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 48.7 (s, PO), 14.6 (s, P).

Triphenylphosphine·borane complex [2049-55-0] 6b



Triphenylphosphine·borane complex was synthesized according to General Procedure A from triphenylphosphine [603-35-0] on a 5 mmol scale and obtained as a white solid (1.02 g, 74%).

Formula: $C_{18}H_{18}BP$

Mol. Wt: 276.13 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.36-7.75 (m, 15H) 2.00-0.60 (m, 3H).

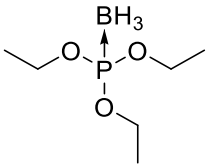
^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 133, 131, 129, 128.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -38.1 (br s).

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 20.8 (br s).

mp.: 183 °C.

Triethylphosphite borane complex [15853-83-5] 6c



Triethylphosphite borane complex was synthesized according to General Procedure A from triethylphosphite [122-52-1] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (342 mg, 68%).

Formula: $C_6H_{18}BPO_3$

Mol. Wt: 179.99 g.mol^{-1}

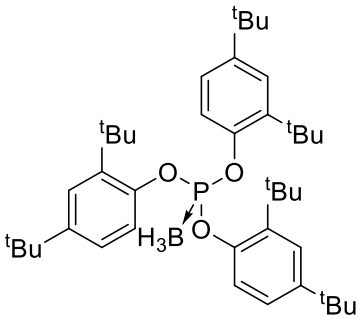
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 4.07 (q J = 15 and 9.0 Hz, 6H), 1.32 (t, J = 6.0 Hz, 9H), 0.91-0.07 (m, 3H)

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 62.4, 16.2.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -44.3 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 96 Hz)

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 114 (q, $J_{P\text{-}B}$ = 109 Hz)

Irgafos168 borane complex 6d



Irgafos168 borane complex was synthesized according to General Procedure C from irgafos168 [31570-04-4] on a 0.5 mmol scale and obtained as a white solid (332 mg, 100%).

Formula: $C_6H_{18}BPO_3$

Mol. Wt: 663.92 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.37 (m, 6H), 7.09 (dd, *J* = 22.5 Hz, J = 3 Hz, 3H), 1.41 (s, 27H), 1.28 (s, 27H)

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 125, 124, 119, 47.5, 35.2, 31.7, 30.5.

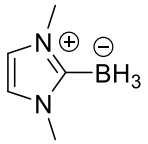
^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -39.9 (br s)

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 100 (s)

IR (NaCl), v (cm^{-1}) : 3228, 2961, 2908, 2870, 2417, 2335, 1493, 1462, 1398, 1363, 1208, 1186, 1079, 950, 889, 818

mp.: 156 °C.

1,3-dimethylimidazoyl-2-ylidene borane [2173554-90-8] 7



To a solution of *N*-methylimidazole [616-47-7] (1 equiv., 3 mmol, 0.24 mL) in dichloromethane (5 M, 0.6 mL) was slowly added iodomethane [74-88-4] (1.2 equiv., 3.6 mmol, 0.22 mL) under nitrogen. The reaction was stirred for 1 hour at 40 °C. The resulting mixture was evaporated and a pale yellow solid was obtained. Then, toluene (1 M, 3 mL) was added before the addition of sodium borohydride [16940-66-2] (1.2 equiv., 3.6 mmol, 0.136 g). The reaction was stirred for 20 hours at reflux. The solution was filtered and the solid residue washed with toluene many time. The filtrate was evaporate to give the desired product as white powder 50% amount

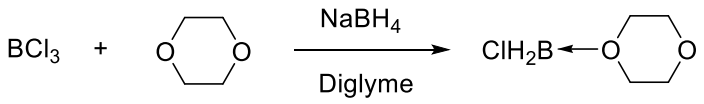
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 6.80 (s, 2H), 3.73 (s, 6H), 1.01 (br s -BH_3)

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 172.2, 120.0, 36.1.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -37.49 (q, $J_{B\text{-}H}$ = 86.6 Hz)

mp.: 128.1 °C.

Procedure of dioxane-monochloroborane [235420-96-9] 8



Argon condition. To a dry dioxane solution (1 equiv.,1.7 mL) at -75 °C was slowly added a solution of boron trichlororide in hexane (1 equiv., 20 mmol, 1 M, 20 mL). The mixture was slowly brought to 0 °C. Pumping off the volatile hexane at that temperature provided a white solid of dioxane-BCl_3. Then to a flask under argon at 10 °C was added sodium borohydride (1.1 equiv., 22 mmol, 0. 83 g) followed by dioxane-BCl_3 in dioxane (7 mL). The resulting mixture was stirred for 10 min. Diglyme (0.045 equiv., 0.9 mmol, 0.128 mL) was added to the reaction mixture and stirred at room temperature during 36 h. The clear supernatant solution was decanted under nitrogen. Dioxane-monochloroborane was obtained as colourless liquid, yield 90%.

Formula: $C_4H_{10}BClO_2$

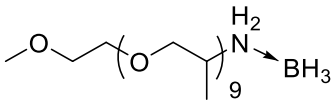
Mol. Wt: 136.38 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 4.80 (s, 8H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 67.2.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -7.80 (t, $J_{B\text{-}H}$ = 54 Hz)

JeffamineM600 borane complex 9a



Jeffamine M600 borane complex was synthesized according to General Procedure Abis from Jeffamine M600 [83713-01-3] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (2.68 g, 81%).

Formula: $C_{30}H_{66}BNO_{10}$

Mol. Wt: 661.00 g.mol^{-1}

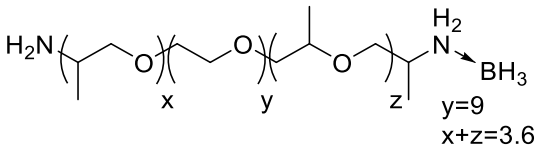
^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3) δ (ppm): 3.65-3.39 (m, 30H), 3.36 (m, 1H), 1.41-1.34 (m, 3H), 1.20-1.06 (m, 24H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl3) δ (ppm): 75.5, 73.3, 59.1, 46.4, 19.6, 17.3.

^{11}B NMR (96.3 MHz, CDCl3) δ (ppm): -20.8 (m).

IR (NaCl), v (cm-1): 3372, 2972, 2878,2187 1592, 1455, 1373, 1345, 1298, 1113, 1015, 927, 864.

JeffamineED600 borane complex 9b



Jeffamine ED600 borane complex was synthesized according to General Procedure Abis from Jeffamine ED600 [65605-36-9] on a 5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (3.40 g, 99%).

Mol. Wt: 688.00 g.mol^{-1}

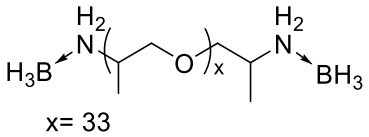
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.74-3.58 (m, 41H), 3.49-3.38 (m, 5H), 3.30-3.12 (m, 1H), 3.11-2.91 (m, 1H), 1.29-1.22 (m, 3H), 1.15-1.09 (m, 7H), 1.0-0.992 (m, 24H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 78.1, 74.7, 70.54, 53.4, 46.7, 15.3, 14.4.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -21.1 (br s).

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 3365, 2887, 2206, 1593, 1457, 1373, 1350, 1298, 1251, 1113, 946, 865.

D2000 borane complex 9c



Jeffamine D2000 borane complex was synthesized according to General Procedure C from Jeffamine D2000 [9046-10-0] on a 0.5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (1.05 g, 100%).

Formula: $C_{102}H_{214}NBO_{33}$

Mol. Wt: 2028 g.mol^{-1}

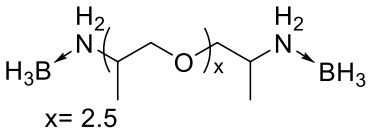
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.80-3.70 (m), 3.51-3.37 (m), 1.90-1.79 (m), 1.20-1.08 (m).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 75.5, 75.3, 75.2, 75.1, 73.3, 72.9, 46.9, 46.4, 19.6, 17.41, 17.3.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -21.0 (m).

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 3504, 3234, 3156, 2972, 2881, 2376, 2273, 1600, 1444, 1373, 1346, 1298, 1110, 1015, 926, 864, 735.

D230 borane complex 9d



Jeffamine D230 borane complex was synthesized according to General Procedure C from Jeffamine D230 [9046-10-0] on a 0.5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (0.130 g, 100%).

Mol. Wt: 258 g.mol^{-1}

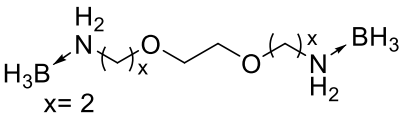
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.80-3.66(m), 3.54-3.26 (m), 3.09 (br s), 1.91-1.79 (m), 1.25-1.12 (m).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 78.3, 76.2, 76.1, 75.3, 74.9, 74.6, 73.2, 72.9, 46.9, 46.3; 19.68, 17.1, 17.0.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -20.5 (br s).

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 3424, 3247, 2975, 2936, 2378, 2341, 1619, 1454, 1376, 1168, 1091, 815.

EDR148 borane complex 9e



EDR148 borane complex was synthesized according to General Procedure C from EDR148 [929-59-9] on a 0.5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (0.80g, 100%).

Mol. Wt: 176 g.mol^{-1}

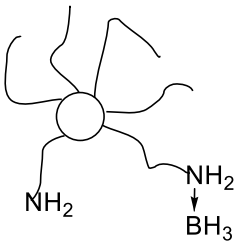
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 4.12 (br s, 2H), 3.79-3.68 (m, 2H), 3.65-3.62 (m, 2H), 3.12-2.94 (m, 2H), 1.9761.79 (m, 2H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 72.5, 69.3, 40.7.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -19.8 (q, J_{B-H} = 88 Hz).

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 3788, 3516, 3250, 3159, 2955, 2878, 2329, 1595, 1451, 1350, 1298, 1251, 1168, 1108, 989.

Priamine1071 borane complex 9f



Priamine1071 borane complex was synthesized according to General Procedure C from Priamine1071 [68955-56-6] on a 0.5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (320 mg, 100%).

Mol. Wt: 662 $g.mol^{-1}$

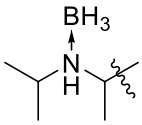
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.74 (br s 2H), 1.85 (br s 2H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 42.2, 37.1, 33.8, 31.9, 29.7, 26.9, 22.7, 14.1.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -21.5 (br s).

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 3504, 3234, 3156, 2972, 2881, 2376, 2273, 1600, 1444, 1373, 1346, 1298, 1110, 1015, 926, 864, 735.

SD2001 borane complex 9g



SD2001 borane complex was synthesized according to General Procedure C from SD2001 [81455-53-0] on a 0.5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (1 g, 100%).

Mol. Wt: 2014 $g.mol^{-1}$

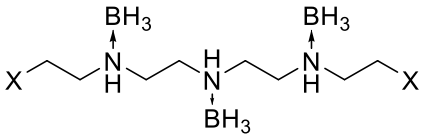
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.78-3.70 (m), 3.60-3.48 (m), 3.45-3.30 (m), 1.91-1.80 (m), 1.28-1.00 (m).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 75.6, 75.5, 75.2, 73.5, 73.1, 49.9, 45.7, 17.6, 17.5.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -22.1 (br s).

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 2727, 3499, 3200, 2972, 2880, 2382, 2362, 2314, 1636, 1455, 1373, 1344, 1298, 1115, 1014, 926.

SP012 borane complex 9h



SP012 borane complex was synthesized according to General Procedure C from Epomine SP012 on a 0.5 mmol scale and obtained as a colorless liquid (1 g, 100%).

Mol. Wt: 129.2 g.mol^{-1}

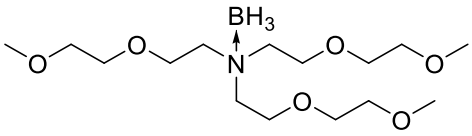
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.79-3.71 (m), 1.90-1.81 (m), 1.22 (s), 1.20 (s).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 57.7, 57.49, 54.7, 54.6, 54.5, 54.4, 53.2, 53.0, 52.6, 52.5, 49.6, 49.5, 49.3, 47.8, 47.6, 47.5, 41.7, 41.6, 39.8, 39.7.

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -21.0 (br s).

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 3264, 2945, 2835, 2371, 2308, 1600, 1459, 1361, 1270, 1170, 1118, 1060, 918, 734.

Tris(dioxa-3,6-heptyl)amine borane complex 9i



Tris(dioxa-3,6-heptyl)amine borane complex was synthesized according to General Procedure C from tris(dioxa-3,6-heptyl)amine [70384-51-9] on a 5 mmol scale and obtained as a brown liquid (1.45 g, 86%).

Formula: $C_{15}H_{36}BNO_6$

Mol. Wt: 337.26 g.mol^{-1}

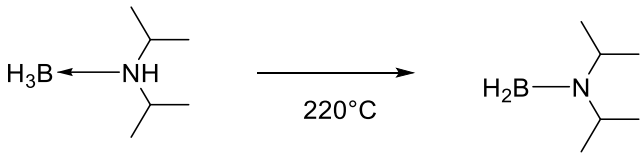
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.86-8.82 (m, 12H), 3.62-3.53 (m, 6H), 3.39 (s, 9H), 3.15-3.09 (m, 6H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 76.7, 70.3, 66.2, 59.0, 54.7

^{11}B NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -12.8 (br s).

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 3524, 2886, 2361, 1648, 1456.

General procedure for the preparation of N,N-di-iso-propylaminoborane [22092-92-8] 17



DIPAB was heated carefully at 200 °C under an argon atmosphere during 10 h and then cooled to room temperature. The resulting crude aminoborane was distilled at atmospheric pressure between 70-80°C to afford 38 g (85% over 2 steps from diisopropylamine) of *N,N*-di-*iso*-propylaminoborane as a colorless liquid.

Formula: $C_6H_{16}BN$

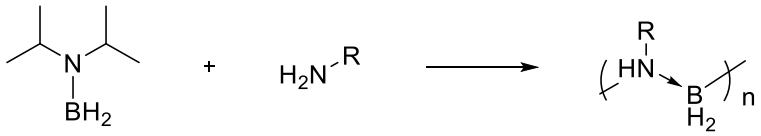
Mol. Wt: 113.03 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 4.76 (br s, 2H), 3.01 – 3.29 (m, 2H), 1.04 (d, *J* = 6.6 Hz, 12H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 51.4, 21.7.

^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 34.8 (t, *J* = 127 Hz).

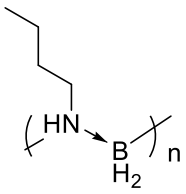
General procedure for the synthesis of polyaminoboranes 10



Condition D: The reaction was performed under argon. Primary amine (1 equiv., 19.2 mmol) was slowly added to cold (-40°C) di-*iso*-propylaminoborane [22092-92-8] (1 equiv., 18.6 mmol, 2.172 g) under stirring. Homogenization of the medium was achieved at the beginning of the reaction by stirring with a spatula. The reaction mixture was then left under stirring (magnetic stir bar) for 2h at -40°C, allowed to warm up slowly to room temperature and stirred again for 20h. Dry acetonitrile was added and the mixture filtered under argon. The solid was washed with acetonitrile (3 x 15 mL) and dried under vacuum. Washing of the solid was performed until no signal could be detected by NMR in solution.

Condition E The reaction was performed under argon. Secondary amine (1.04 equiv., 19.2 mmol) was slowly added to cold (-10°C) neat di-*iso*-propylaminoborane (1 equiv., 18.6 mmol, 2.172 g) under stirring. Homogenization of the medium was achieved at the beginning of the reaction by stirring with a spatula. The reaction mixture was then left under stirring (magnetic stir bar) for 2h at -10°C, allowed to warm up slowly to room temperature and stirred again for 20h. Dry acetonitrile was added and the mixture filtered under argon. The solid was washed with acetonitrile (3 x 15 mL) and dried under vacuum. Washing of the solid was performed until no signal could be detected by NMR in solution.

Polybutylaminoborane 10a



Polybutylaminoborane was synthesized according to General Procedure D from *n*-butylamine [109-73-9] on a 18.6 mmol scale and obtained as a white solid (0.839 g, 53%).

Mol. Wt: 85.14 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.73-2.64 (m, 2H), 1.48 (br s, 2H), 1.45-1.23 (m, 2H), 0.95-0.85 (m, 3H).

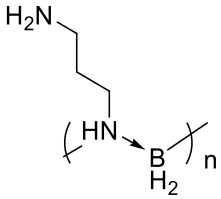
^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 41.8, 35.3, 20.1, 13.9.

^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -7.60 (br s).

IR (NaCl), v (cm^{-1}) : 3250, 2392-2297, 2960.

mp.: 340°C.

Poly(1,3-propyldiaminodiborane) 10b



Poly(1,3-propyldiaminodiborane) was synthesized according to General Procedure D from 1,3-diaminopropane [109-76-2] on a 18.6 mmol scale and obtained as a white solid (0.956 g, 59%).

Mol. Wt: 87.14 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.87 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 2.73 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 1.56 (q, *J* = 6.0 Hz, 2H).

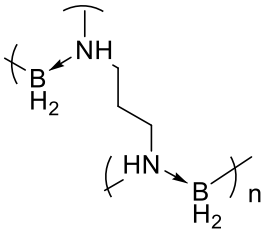
^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 47.9, 14.4.

^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -7.4 (br s)

IR (NaCl), v (cm^{-1}) : 3427, 3256, 2376, 2963.

mp.: 295°C.

Poly(1-aminoboryl-3-aminepropane) 10c



Poly(1-aminoboryl-3-aminepropane) was synthesized according to General Procedure E from 1,3-diaminopropane [109-76-2] on a 18.6 mmol scale and obtained as a white solid (0.956 g, 64%).

Mol. Wt: 98.00 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.87 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 2.73 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H).

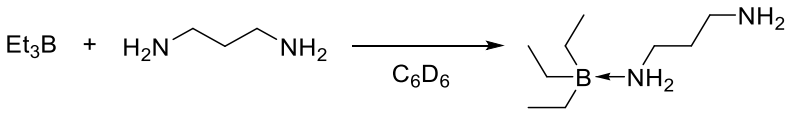
^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 48.5, 14.5

^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -7.4 (br s)

IR (NaCl), v (cm^{-1}): 3239, 2949, 2379, 2329.

mp.: 165°C.

Procedure of diaminopropyl triethylborane [148861-07-8] 11



Glove box or degassed condition. To a solution of diaminopropane (1 eq, 1.2 mmol, 0.1 mL) in C_6D_6 (1mL), was added very carefully a 1 M solution of triethylborane in hexane (1 eq, 1 mmol, 1 mL). After addition, the mixture was stirred during 2h, then dried in vacuum manifold. Diaminopropyl triethylborane was obtained as colourless oil, yield 85%.

Formula: $C_9H_{25}BN_2$

Mol. Wt: 172.12 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 2.84 (br s, 4H), 1.61 (quint, *J* = 3.0 Hz, 2H), 0.72 (q, *J* = 6.0 Hz, 6H), 0.15 (qt *J* = 6.0 Hz, 126H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 77.3, 40.8, 53.4, 9.5.

^{11}B NMR (96.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 3.7 (s).

Adhesive procedure

All adhesion tests were realized on same dimension PP, PE, PTFE or PVDF (Kynar®) sheets (100 x 25 mm). In the lapshear method, a 10 mm/min traction speed was applied to a 12,5 x 25 mm gluing surface. Bicomponent cartridge ratio 10/1 was continuously employed.

The raw material was mixed with a dynamic mixer (Speed mixer DAC 600.1 VAC-P) at 1800 rpm / 2 min to obtained a homogeneous mixture. In the case of the formation of trialkylborane, Alkene, AB and additive were introduced to a vial under argon and stirred in a hot water bath. Divers mixtures were introduced in appropriate part of the cartridge and close with a corresponding cap. Then, the cartridge was placed in glue gun and static mixer was snapped on the cartridge.

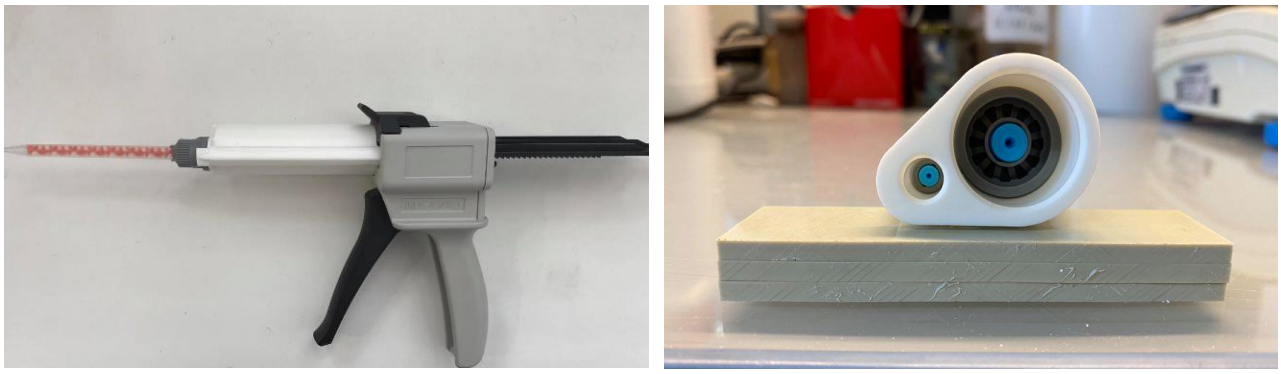


Figure 31. Gluing devise

In parallel, the sheets were placed on adhesive template and PTFE calibration band was added on sheet.

The glue was applied between the two calibration bands (12,5 x 25 mm gluing surface) and the other sheet was immediately placed on top of it. When the application was done, a ballast was placed on the sheets. The adhesive template was drop off the ventilated cupboard. Lapshear was done with tensile testing fixture (Zwick 2,5kN with T610R) with 10 mm/min. traction speed.

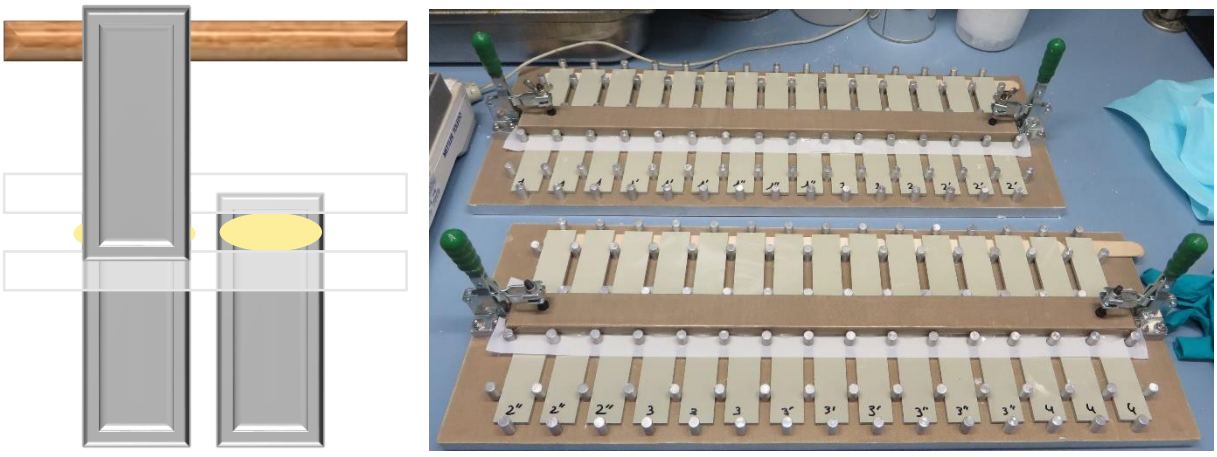


Figure 32. Adhesive template

Adhesive formula used

Formula 1

Part A	%m	Part B	%m
XPU 6996	38	MMA	31
CN 9303	6	HEMA	12
Tibkat 223	37	Dertophen T	21
MMA	19	Jeffamine D230	2
		Jeffamine D2000	25
		Aerosil R202	3
		Irganox 245	6
		Initiator	X

Formula 2

Part A	%m	Part B	%m
XPU 6996	15	Mesamoll	75
CN 9303	20	Initiator	25
SR203H	59		
Aerosil 202	6		
Glass microspheres	0,8		

Formula 3

Part A	%m	Part B	%m
SR203H	91	Mesamoll	75
Aerosil 202	8	Initiator	25
Glass microspheres	1		

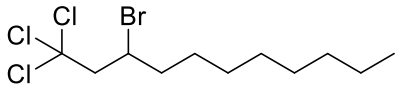
II.2. Raw material: grade and structure

Name	Grade	Structure	Function
PU-I	XPU 6996	Isocyanate telechelic polyurethane	Prepolymer
PU-A	CN 9303	Acrylate polyurethane	Viscosity, structure modification
PU	CN 9667	Polyurethane	Viscosity, structure modification
Tin Catalyzer	Tibkat 223	Dioctylbis(pentane-2,4-dionato-O,O')tin	Catalyst for HEMA
MMA	MMA	Methyl methacrylate	Monomer
THFMA	SR203H	Tetrahydrofurfuryl methacrylate	Monomer
Cyclohexyl MA	Cyclohexyl MA	Cyclohexyl methacrylate	Monomer
HEMA	HEMA	Hydroxyethyl methacrylate	Link between PMMA and PU
IPEMA	IPEMA	Isopropenyl methacrylate	Co-Monomer
Phenolic terpen resin	Dertophen T	Phenolic terpen neutral resin	Viscosity
Jeffamine D230	Jeffamine D230	Polyetheramine molar weight 230 and 2000g/mol	
Jeffamine D2000	Jeffamine D2000		
Silice hydrophobic	Aerosil R202	a	Viscosity, Dilution
Polyurea	Gel paste		Viscosity, Dilution
Polysiloxane	HANSA SFA 32500		Viscosity, Dilution
Poly ethyl silicate	TES40 WN	Poly ethyl silicate	Viscosity, Dilution
Benzyl undecane sulfonate	Mesamoll	Benzyl undecane sulfonate	Dilution
Spin stabilizer	Irganox 245	Triethylene glycol bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionate	Spin stabilizer
TEB·DAP	TEB·DAP	Triethylborane diaminopropane	Initiator
AB	Amine Borane	Amine borane complex	Initiator
Succinic anhydride	Succinic anhydride	Succinic anhydride	Decomplexing agent

n-dodecenyl succinic anhydride	J12	n-dodecenyl succinic anhydride	Decomplexing agent

III. Chapter III. General procedure and corresponding data

3-bromo-1-trichloro-undecane [95382-86-8] 13a



To a solution of trichlorobromomethane (1.1 mmol, 1.1 equiv., 108 µL) in MTBE (1 mL) was added 3.8 µg of DIPAB (0.033 mmol, 0.033 equiv.), followed by 1-decene (1 mmol, 1 equiv., 189 µL). After 6h at 60°C, reaction mixture was concentrated under reduced pressure. Crude mixture was purified by chromatography on silica gel, eluting with 100% cyclohexane to give 3-bromo-1-trichloro-undecane **13a** (318 mg, 94%) as a colorless oil.

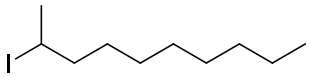
Formula: $C_{11}H_{20}BrCl_3$

Mol. Wt: 338,54 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 4.32 (dq, *J* = 9, 5 Hz, 1H), 3.45 (dd, *J* = 16, 5 Hz, 1H), 3.22 (dd, *J* = 16, 5 Hz, 1H), 2.14-1.82 (m, 2H), 1.66-1.43 (m, 3H), 1.41-1.10 (m, 11H), 0.88 (t, *J* = 7 Hz, 11H).

^{13}C NMR (76 MHz, $CDCl_3$) δ 97.4, 62.8, 49.4, 39.7, 32.0, 29.5, 29.3, 27.4, 22.8, 19.5, 14.2.

2-iodo-decane [64154-08-1] 20



To a solution of *tert*-butyl iodine (1 mmol, 1 equiv., 119 µL) in d_6-benzene (1 mL) was added 189 µL 1-decene (1 mmol, 1 equiv.). After 24h at 90°C, reaction mixture was concentrated under reduced pressure. Crude mixture was purified by chromatography on silica gel, eluting with 100% cyclohexane to give 2-iodo-decane **20** (238 mg, 89%) as a yellow oil.

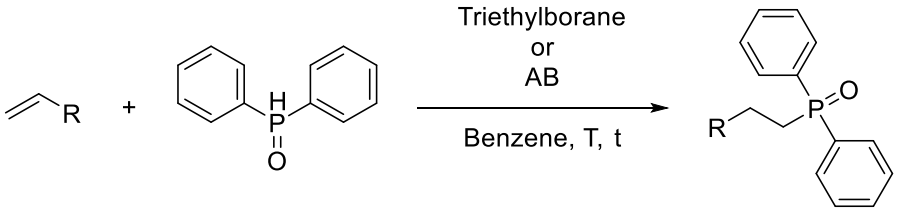
Formula: $C_{10}H_{21}I$

Mol. Wt: 268,18 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 4.07 (br s, 1H), 1.92 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.88 – 1.76 (m, 1H), 1.59 (br s , 1H), 1.37 – 1.18 (m, 12H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H).

^{13}C NMR (76 MHz, $CDCl_3$) δ 43.1, 32.0, 31.0, 29.9, 29.6, 29.4, 29.1, 28.9, 22.8, 14.3.

General Procedure for the synthesis of alkyl-bi-arylphosphine oxide and general hydrophosphination.

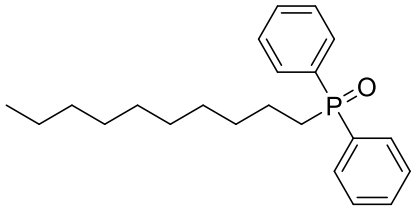


General Procedure F: Glove box or degassed condition. To a stirred mixture of diphenylphosphine oxide (1 equiv., 1 mmol, 0.202 g) and alkene (1.1 equiv., 1.1 mmol) in benzene (1 mL) was added neat triethylborane (0.033 equiv., 0.033 mmol, 12 μL) or 1M triethylborane solution in hexane (30 mL). After the last addition the reaction was open to the air. The mixture was stirred at room temperature for 24 h. The crude was concentrated under vacuum.

General Procedure G: Argon atmosphere. To a stirred solution of diphenylphosphine oxide (1 equiv., 1 mmol, 0.202 g) and DIPAB (0.033 equiv., 0.033 mmol) in benzene or in MTBE (1 mL) was added the alkene (1.1 equiv., 1.1 mmol). The mixture was heat at 60°C for 24 h. The crude was concentrated under vacuum and filtered on silica pad and rinsed with ethyl acetate or purified by column chromatography over silica gel (Cyclohexane /EtOAc) to provide the desired product.

General Procedure H: Argon atmosphere. To a stirred solution of diphenylphosphine oxide (1 equiv., 1 mmol, 0.202 g) and DIPEAB (0.033 equiv., 0.033 mmol) in MTBE (1 mL) was added the alkene (1.1 equiv., 1.1 mmol). The mixture was heat at 60°C for 24 h. The crude was concentrated under vacuum and filtered on silica pad, rinsed with ethyl acetate to provide the desired product.

(Decyl)diphenylphosphine oxide [4762-28-1] 21a



Decyldiphenylphosphine oxide was synthesized according to General Procedure G from decene [872-05-9] on a 1 mmol scale and obtained as a white solid (0.328 g, 100% (96%)). [eluent: EtOAc]

Formula: $C_{22}H_{31}PO$

Mol. Wt: 342.46 g.mol^{-1}

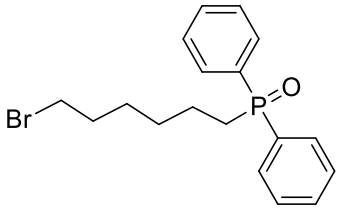
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.79-7.22 (m, 4H), 7.54-7.48 (m, 6H), 2.29-2.20 (m, 2H), 1.68-1.55 (m, 2H), 1.47-1.33 (m, 2H), 1.33-1.142 (m, 12H), 0.85 (t, J = 6.0 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 133 (d, J_{C-P} = 98 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 3.0 Hz), 130 (d, J_{C-P} = 9.1 Hz), 128 (d, J_{C-P} = 12 Hz), 31.9, 31.1 (d, J_{C-P} =15 Hz), 30.3, 29.5 (d, J_{C-P} = 11 Hz), 29.3, 29.1, 22.8, 21.5, 21.4,14.2.

^{31}P NMR dec ^{1}H (162 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 34.1 (s, PO).

mp.: 55 °C.

(6-Bromohexyl)diphenylphosphine oxide [1419383-33-7] 21b



(6-Bromohexyl)diphenylphosphine oxide was synthesized according to General Procedure G from 6-bromohex-1-ene [2695-47-8] on a 1 mmol scale and obtained as a colorless oil (0.266 g, 88% (73%). [eluent: EtOAc/cyclohexane 60/40]

Formula: $C_{18}H_{22}BrPO$

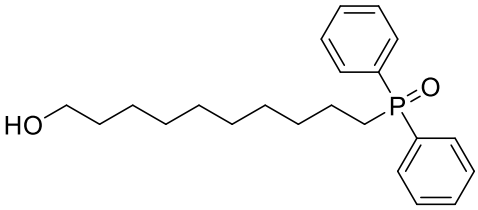
Mol. Wt: 365.25 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.78-7.67 (m, 4H), 7.54-7.44 (m, 6H), 3.34 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 2.31-2.22 (m, 2H), 1.85-1.75 (m, 2H), 1.70-1.57 (m, 2H), 1.47-1.36 (m, 4H).

^{13}C NMR (75.5 Hz, $CDCl_3$) δ (ppm): 132, 132 (d, J_{C-P} = 2.3 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 6.1 Hz), 128 (d, J_{C-P} = 10.6 Hz), 33.2 (d, J_{C-P} = 104 Hz), 30.1 (d, J_{C-P} = 141 Hz), 30.2 (d, J_{C-P} = 30 Hz), 30.1 (d, J_{C-P} = 5.3 Hz), 28.7 (d, J_{C-P} = 160 Hz), 21.4 (d, J_{C-P} = 3.8 Hz).

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 30.3 (s, PO).

10-hydroxy-decyldiphenylphosphine oxide 21c



(10-hydroxy-decyl)diphenylphosphine oxide was synthesized according to General Procedure G from decenol [13019-22-2] on a 1 mmol scale and obtained as a colorless oil (0.300 g, 100% (84%)). [eluent: EtOAc]

Formula: $C_{22}H_{31}PO_2$

Mol. Wt: 358.46 g.mol^{-1}

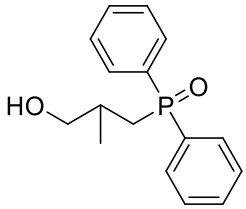
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.78-7.67 (m, 4H), 7.55-7.43 (m, 6H), 3.61 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 2.29-2.20 (m, 2H), 1.65-1.52 (m, 4H), 1.42-1.23 (m, 12H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 133 (d, J_{C-P} = 98 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 3.0 Hz), 130 (d, J_{C-P} = 9.1 Hz), 128 (d, J_{C-P} = 12 Hz), 63.0, 32.9, 31.0 (d, J_{C-P} =14 Hz), 30.3, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 25.8, 21.4 (d, J_{C-P} = 4.6 Hz).

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 32.6 (s, PO).

HRMS: Found: $[M]^+$ 358.20666. $C_{22}H_{31}PO_2$ Theo. M = 358.20617.

(3-hydroxy-2-methyl-propyl)diphenylphosphine oxide [147701-14-2] 21d



(3-hydroxy-2-methyl-propyl)diphenylphosphine oxide was synthesized according to General Procedure G from 2-methyl-2-propen-1-ol [513-42-8] on a 1 mmol scale and obtained as a white solid (0.260 g, 100% (94%)).[eluent: EtOAc]

Formula: $C_{16}H_{19}PO_2$

Mol. Wt: 274.30 g.mol^{-1}

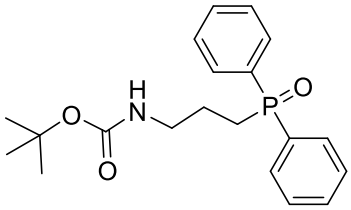
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.81-7.70 (m, 4H), 7.55-7.44 (m, 6H), 3.65-3.43 (m, 2H), 2.83 (s, 1H, OH), 2.37-2.31 (m, 2H), 2.19-1.99 (m, 1H), 0.99 (dd, J= 6.0 and 3.0 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 132 (d, J_{C-P} = 2.3 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 9.0 Hz), 130 (d, J_{C-P} = 8.3 Hz), 128 (d, J_{C-P} = 6.0 Hz), 68.5, 36.2 (d, J_{C-P} =70 Hz), 32.4, 20.2 (d, J_{C-P} =12 Hz).

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 34.4 (s, PO).

mp.: 105 °C.

(N-*tert*-butoxycarbonyl-N-propylamine)diphenylphosphine oxide [2202700-95-4] 21e



(N-*tert*-butoxycarbonyl-N-propylamine)diphenylphosphine oxide was synthesized according to General Procedure G from *tert*-butyl N-allylcarbamate [78888-18-3] on a 1 mmol scale and obtained as a white solid (0.294 g, 90% (82%). [eluent: EtOAc/Cyclohexane 90/10]

Formula: $C_{20}H_{26}NPO_3$

Mol. Wt: 359.41 g.mol^{-1}

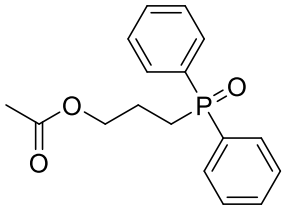
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.77-7.64 (m, 4H), 7.51-7.36 (m, 6H), 5.10 (br s, *NH*), 3.18 (t, *J* = 9.0 Hz, 2H), 2.34-2.20 (m 2H), 1.84-1.71 (m, 2H), 1.38 (s, 9H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 156, 133 (d, J_{C-P} = 99 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 2.3 Hz), 130 (d, J_{C-P} = 9.1 Hz), 129 (d, J_{C-P} = 11 Hz), 79.1, 40.9 (d, J_{C-P} = 13 Hz), 28.5, 27.2 (d, J_{C-P} = 72 Hz), 22.5 (d, J_{C-P} = 3.8 Hz).

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 32.7 (s, PO).

mp.: 146 °C.

(3-acetate-propyl)diphenylphosphine oxide [14580-99-5] 21f



(3-acetate-propyl)diphenylphosphine oxide was synthesized according to General Procedure G from allyl acetate [591-87-7] on a 1 mmol scale and obtained as a colorless oil (0.211 g, 100% (70%)). [eluent: EtOAc/Cyclohexane 90/10]

Formula: $C_{17}H_{19}PO_3$

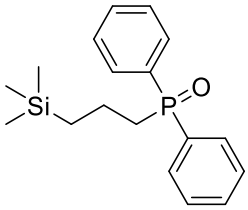
Mol. Wt: 302.31 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.78-7.70 (m, 4H), 7.56-7.44 (m, 6H), 4.09 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 2.37-2.28 (m, 2H), 2.01 (s, 3H), 1.99-1.89 (m, 2H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 133 (d, J_{C-P} = 98 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 3.0 Hz), 130 (d, J_{C-P} = 9.1 Hz), 128 (d, J_{C-P} = 12 Hz), 64.4 (d, J_{C-P} = 16 Hz), 27.0, 26.1, 21.3 (d, J_{C-P} = 3.0 Hz), 21.0.

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 32.1 (s, PO).

(3-trimethylsilyl-propyl)diphenylphosphine oxide 21g



(3-trimethylsilyl-propyl)diphenylphosphine oxide was synthesized according to General Procedure G from allyl trimethylsilane [762-72-1] on a 1 mmol scale and obtained as a white solid (0.146 g, 59% (46%)). [eluent: EtOAc]

Formula: $C_{18}H_{25}POSi$

Mol. Wt: 316.46 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.79-7.66 (m, 4H), 7.53-7.42 (m, 6H), 2.38-2.23 (m, 2H), 1.75-1.57 (m, 2H), 0.64-0.58 (m, 2H), -0.08 (s, 9H).

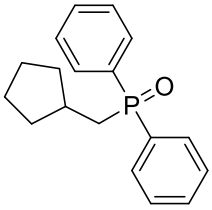
^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 133 (d, J_{C-P} = 98 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 3.0 Hz), 130 (d, J_{C-P} = 9.1 Hz), 128 (d, J_{C-P} = 12 Hz), 33.7 (d, J_{C-P} =71 Hz), 18.9 (d, J_{C-P} = 13 Hz), 16.5 (d, J_{C-P} = 4.6 Hz), -1.63.

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 32.0 (s, PO).

mp.: 112 °C.

HRMS: Found: $[M]^+$ 316.14162. $C_{28}H_{25}POSi$ Theo. M = 316.14123.

(Cyclopentylmethyl)diphenylphosphine oxide [955139-40-9] 21h



(Cyclopentylmethyl)diphenylphosphine oxide was synthesized according to General Procedure G from methylenecyclopentane [1528-30-9] on a 1 mmol scale and obtained as a white solid (0.057 g, 35% (20%)). [eluent: EtOAc/Cyclohexane 90/10]

Formula: $C_{18}H_{21}PO$

Mol. Wt: 284.34 g.mol^{-1}

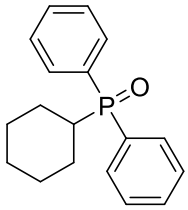
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.84-7.68 (m, 4H), 7.55-7.40 (m, 6H), 2.43-2.34 (m, 2H), 2.28-2.12 (m 1H); 1.90-1.71 (m, 2H), 1.65-1.51 (m, 4H), 1.21-1.10 (m, 2H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 133 (d, J_{C-P} = 98 Hz), 132 (d, J_{C-P} = 3.0 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 9.1 Hz), 128 (d, J_{C-P} = 12 Hz), 35.7 (d, J_{C-P} = 68 Hz), 34.5 (d, J_{C-P} = 8.3 Hz), 34.2 (d, J_{C-P} = 3.8 Hz), 24.7.

^{31}P NMR dec ^{1}H (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 31.1 (s, PO).

mp.: 126 °C.

(Cyclohexyl)diphenylphosphine oxide [13689-20-8] 21i



(Cyclohexyl)diphenylphosphine oxide was synthesized according to General Procedure G from cyclohexene [110-83-8] on a 1 mmol scale and obtained as a white solid (0.145 g, 57% (51%)). [eluent: EtOAc/Cyclohexane 80/20]

Formula: $C_{18}H_{21}PO$

Mol. Wt: 284.34 g.mol^{-1}

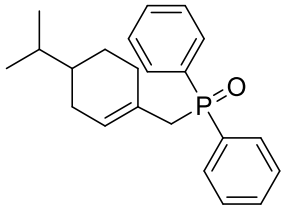
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.89-7.70(m, 4H), 7.55-7.43 (m, 6H), 2.28-2.13 (m, 1H),1.81-1.70 (m, 4H), 1.65-1.47 (m, 2H), 1.25 (t, *J* = 9.0 Hz, 4H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 133, 131 (d, J_{C-P} = 3.0 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 9.1 Hz), 128 (d, J_{C-P} = 11 Hz), 37.3 (d, J_{C-P} = 73 Hz), 26.5 (d, J_{C-P} = 13 Hz), 25.8 (d, J_{C-P} = 0.8 Hz), 24.8 (d, J_{C-P} = 3.0 Hz).

^{31}P NMR (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 34.5 (s, PO).

mp.: 121 °C.

((4-isopropyl-1-cyclohexen-1-yl)methyl)diphenylphosphine oxide [1939214-75-1] 21j



((4-isopropyl-1-cyclohexen-1-yl)methyl)diphenylphosphine oxide was synthesized according to General Procedure H from β-pinene [127-91-3] on a 1 mmol scale and obtained as a white solid (0.283 g, 100% (84%)). [eluent: EtOAc]

Formula: $C_{22}H_{27}PO$

Mol. Wt: 338.43 g.mol^{-1}

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.79-7.68 (m, 4H), 7.58-7.42 (m, 6H), 5.41 (br s, 1H), 3.03 (d, *J* = 12 Hz, 2H), 2.07-1.95 (m, 2H), 1.89-1.79 (m, 1H), 1.69-1.58 (m 2H), 1.35 (sex, *J* = 12, 6 and 3 Hz, 1H), 1.20-1.04 (m 2H), 0.82 (d, *J* = 3.0 Hz, 3H), 0.80 (d, *J* = 3.0 Hz, 3H).

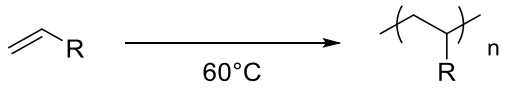
^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 132 (d, J_{C-P} = 2.3 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 6.8 Hz), 131 (d, J_{C-P} = 6.8 Hz), 128, 127 (d, J_{C-P} = 9.8 Hz), 39.8, 39.5, 38.7, 32.1, 31.1 (d, J_{C-P} = 2.3 Hz), 29.3 (d, J_{C-P} = 2.3 Hz), 26.4, 20.4, 19.8.

^{31}P NMR (121 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 29.8 (s, O).

mp.: 140 °C.

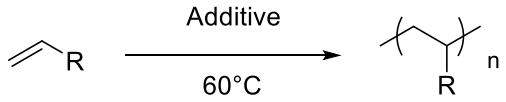
IV. Chapter IV. General procedure and corresponding data

General procedure of polymerization



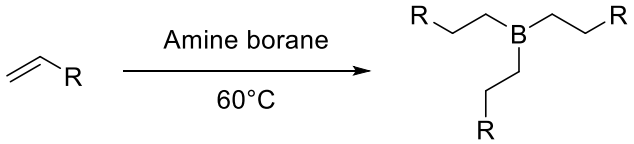
Air or glove box condition. Monomer (1 equiv. 28 mmol) was added to the initiator (AB or triethylborane) (0.01 equiv., 0.28 mmol) and heated at 60°C in air with a cap.

General procedure of polymerization with additif



Air condition. Monomer (1 equiv. 28 mmol) was added to the amine borane and the additive (0.01 equiv., 0.28 mmol) and heated at 60°C in air with a cap.

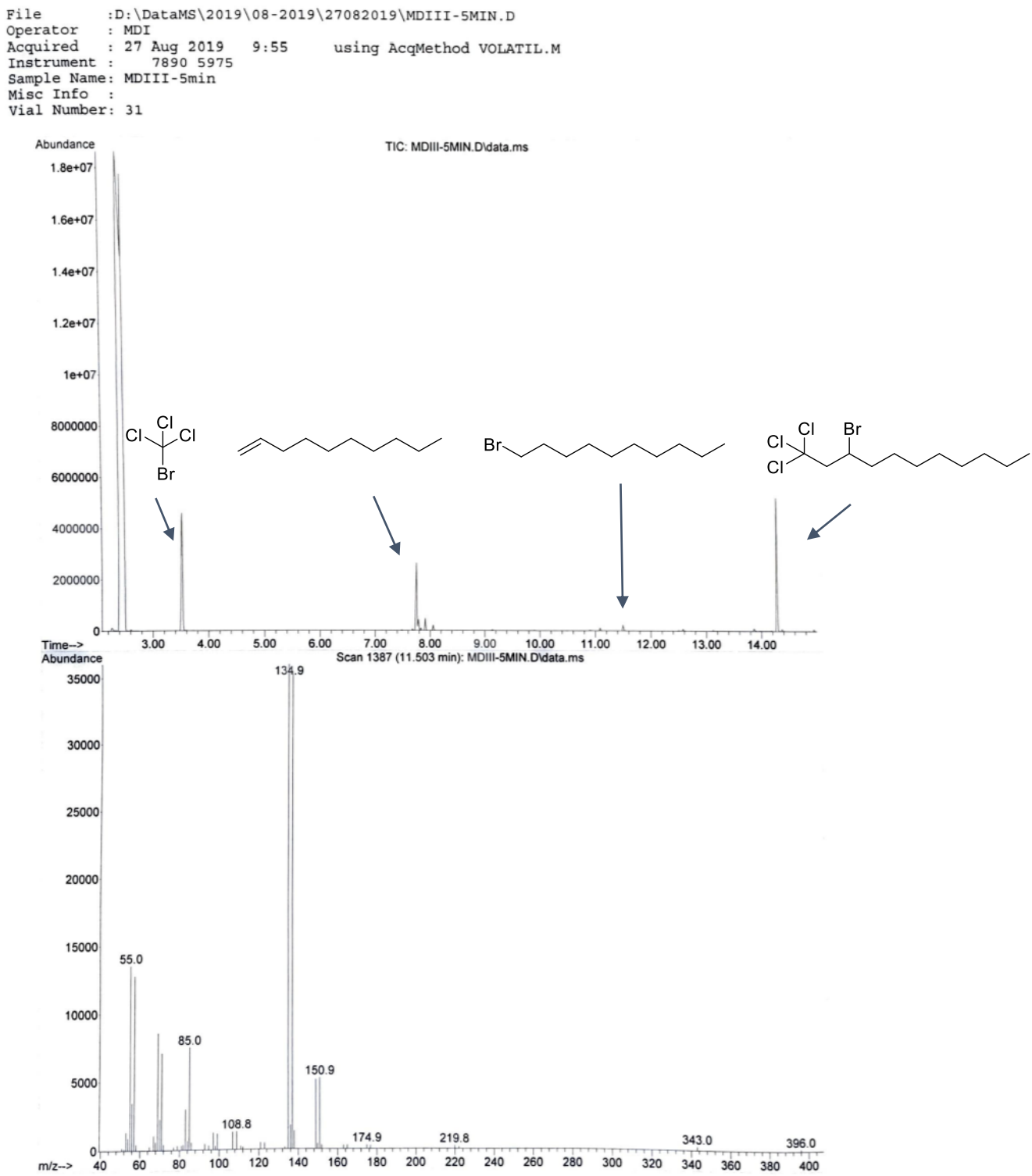
General procedure of hydroboration



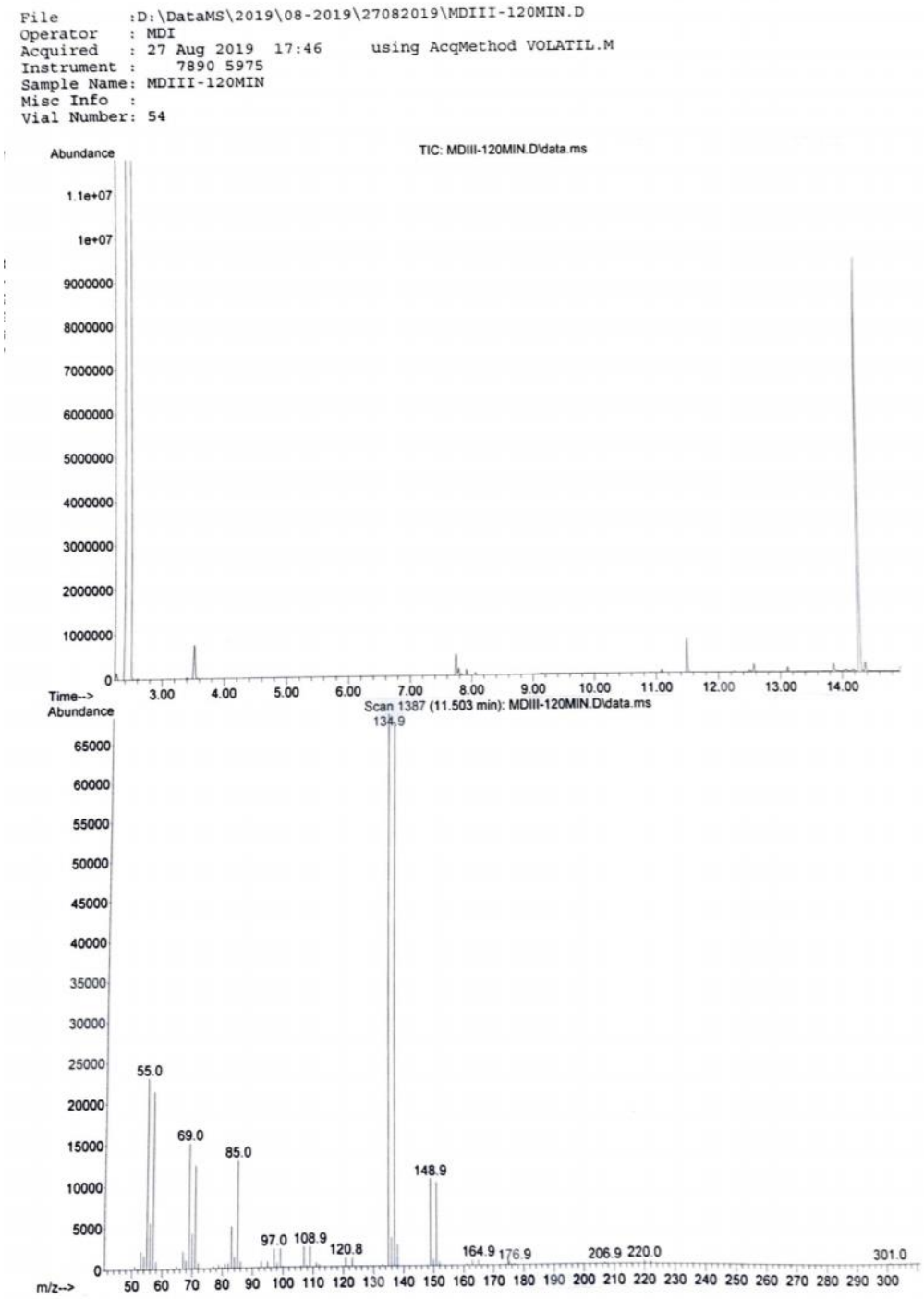
Argon atmosphere glove box. Amine borane (1 equiv.) and alkene (1 equiv.) was added neat in a schlenk tube. The mixture was heated at 60°C for 24 h

Annexes

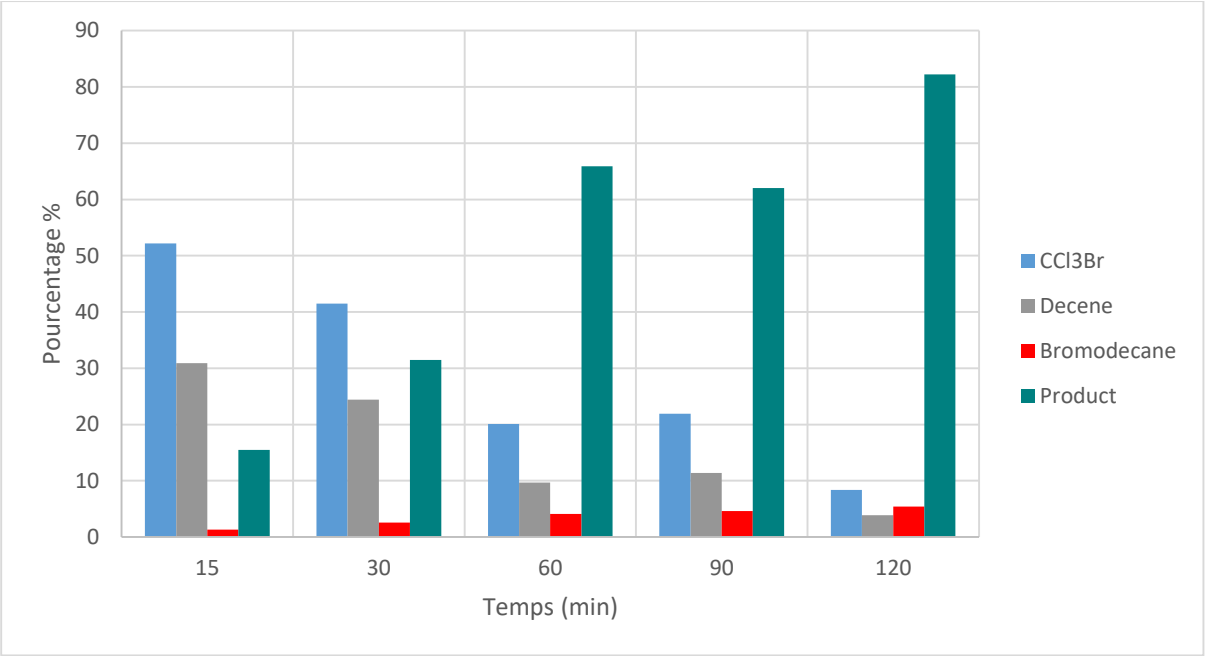
I. GC/MS chromatogram: Chapitre III. Bromodecane identification in ATRA



Chromatogram 1. ATRA Chromatogram after 5 min



Chromatogram 2. ATRA Chromatogram after 120 min



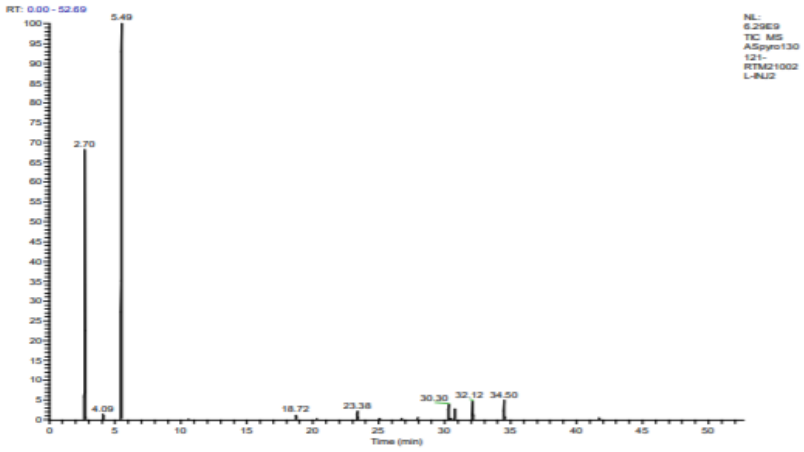
Graphique 14. Pourcentage des composés lors de la réaction modèle d'ATRA

II. GC/MS chromatogram: Chapitre IV. Copolymère

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ Copolymère PS/PMMA
Batch Number	❑ L (RTM21002 L)
Test-Analysis Date	❑ 15/01/2021
Client	❑ BOSTIK

Propriété / *Properties*	**Résultat** / *Results*	**Spécifications** / *Specifications*	**Méthode** / *Method*
% styrène	**72**	N/A	**Pyrolyse – GC/MS**
% méthacrylate de méthyle	**28**	N/A	



Temps de rétention (min)	Identification (tentative)	Attribution
2,7	**Méthyl méthacrylate**	**MMA**
4,09	Diisopropylethylamine	
5,46	**Styrène**	**S**
10,59	Phenylethyl Alcohol	
18,72	Dérivé phényl	
19,18	Dérivé tetrahydronaphthalene	
19,45	Dérivé aromatique	
23,38	**Dimère styrène**	**S**
23,58	Dérivé phényl	
27,89	Dérivé aromatique + NI	
30,29	Dérivé aromatique	
30,76	Isomère RT 30.29	
32,12	NI	
34,5	**Trimère styrène**	**S**

Le signal en vert est attribué au MMA, les signaux en bleu sont attribués au styrène. Seuls ces quatre signaux sont utilisés pour calculer la proportion de chaque unité monomère dans le copolymère. Les autres signaux correspondent à des composés caractéristiques du copolymère et qui pourraient donc être attribués aux deux unités monomères à la fois. Pour cette raison, et parce qu'ils ne représentent qu'une proportion négligeable du signal total, ils ne sont pas comptabilisés dans le calcul.

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2021-01-25	N/A

Chromatogram 3. Copolymer Chromatogram

III. NMR spectra hydroboration of styrene with DIPEAB

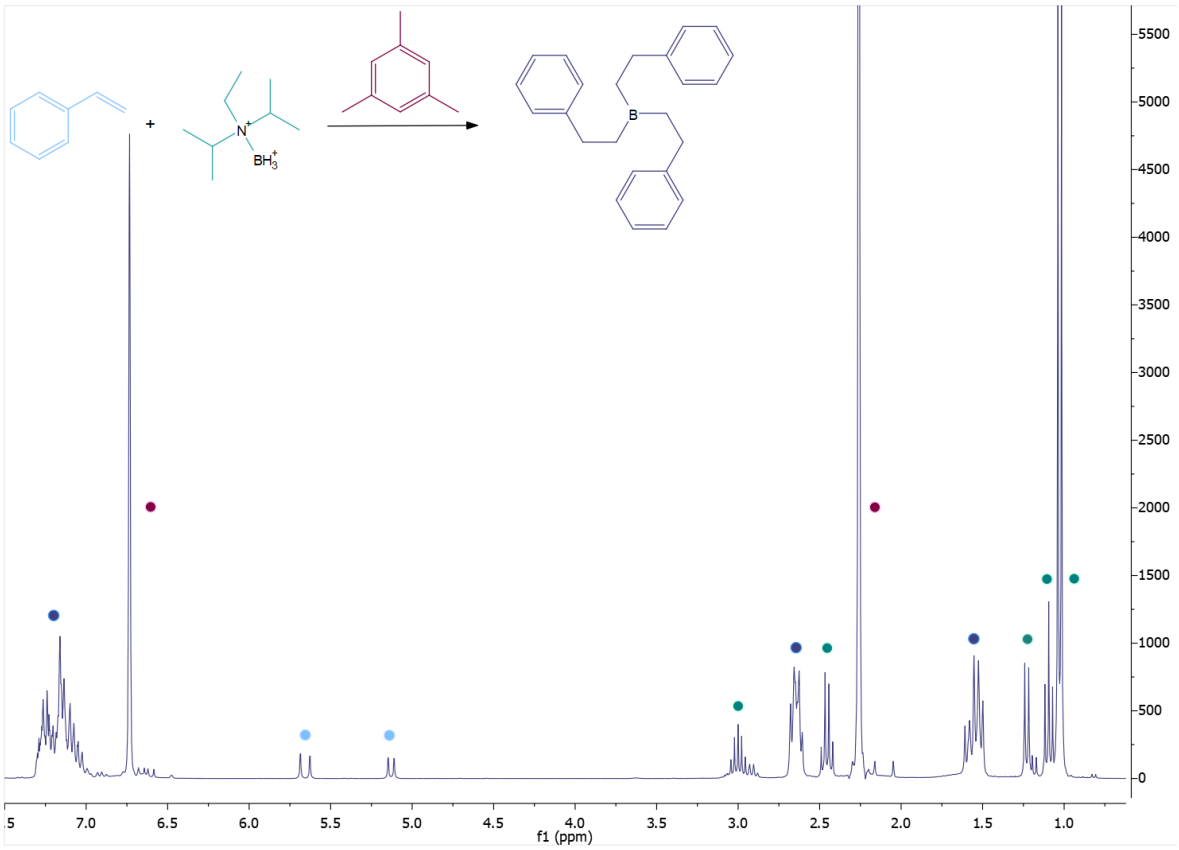


Figure 32. Proton NMR of hydroboration of styrene

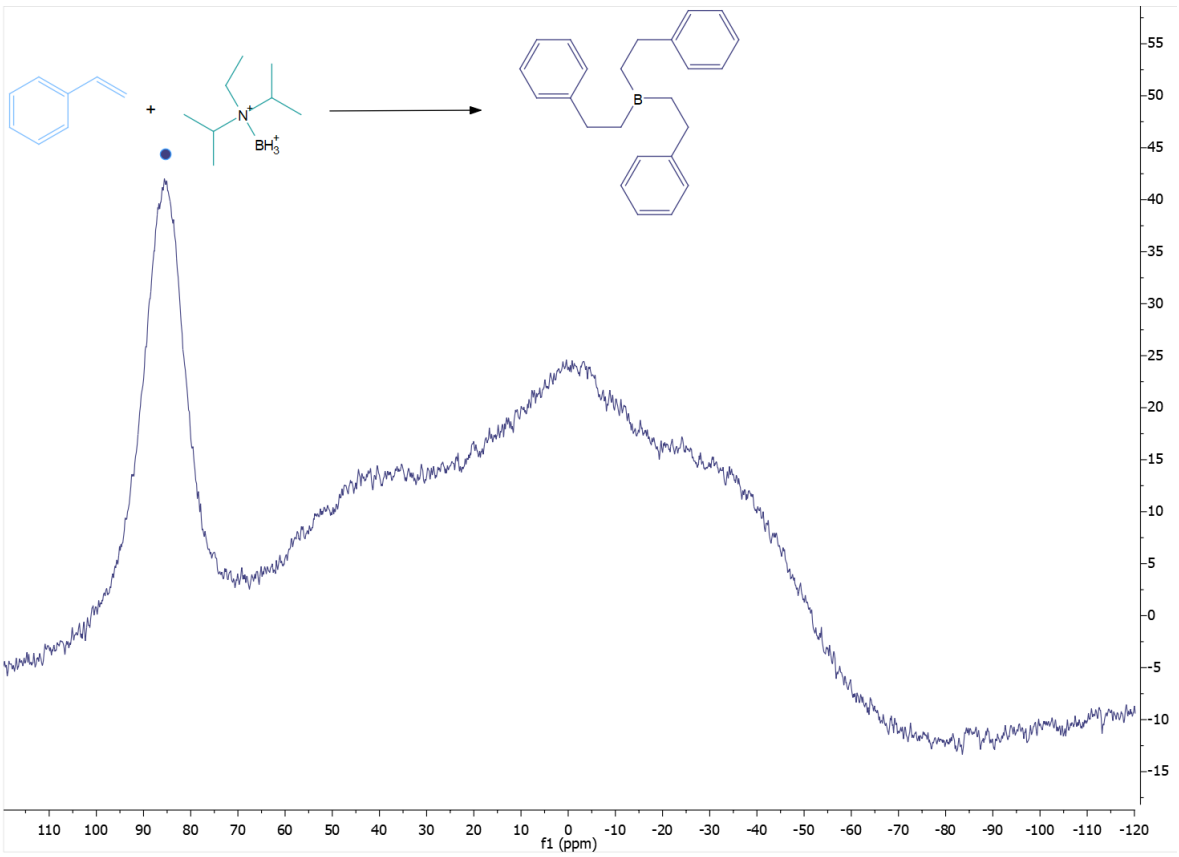


Figure 33. Boron NMR of hydroboration of styrene

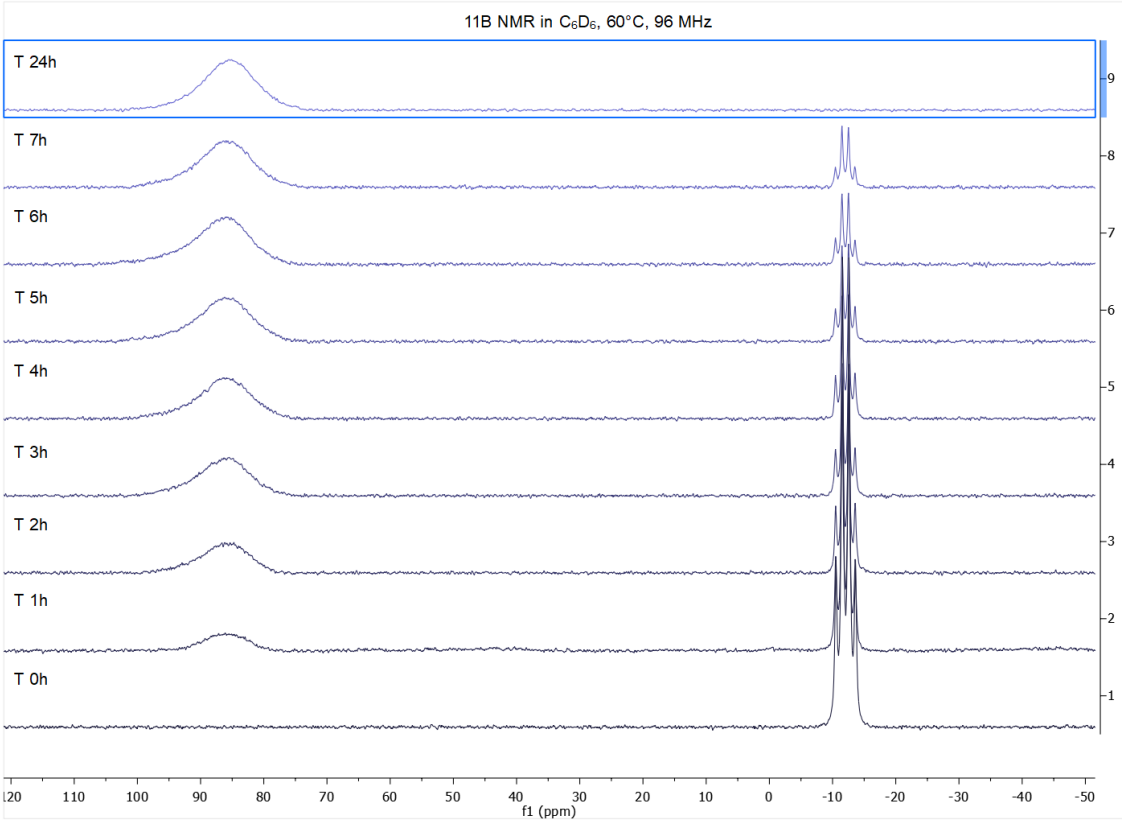


Figure 34. Hydroboration of styrene using DIPEAB in ^{11}B NMR

IV. GPC Chromatogram

GPC chromatogram will be done with size exclusion chromatography by Polymer expert with:

Solvent: THF

Column: Agilent Mixed B

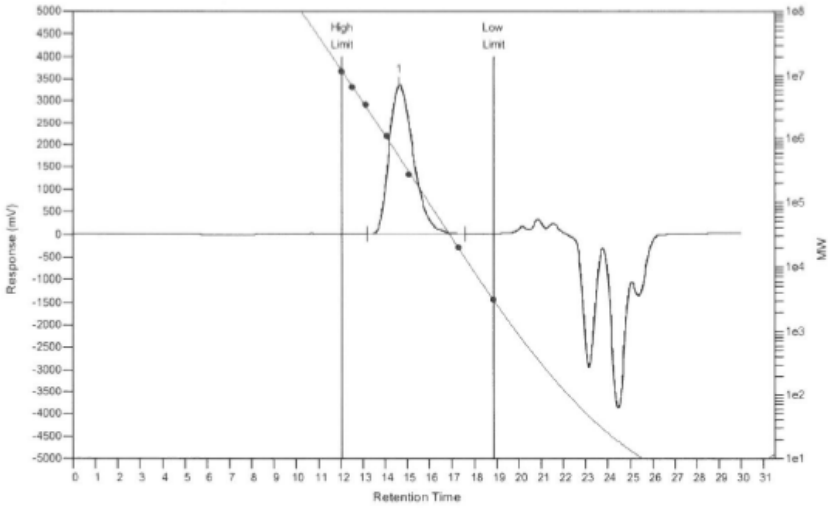
Standard: polystyrene

Detection: Refractive Index

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DIPAB 1 mol%
Batch Number	❑ B1 (MYM20193 C)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 27/10/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**516 200**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**325 000**	N/A	
Mw (g/mol)	**512 600**	N/A	
Polydispersité PD	**1.6**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	516215	325031	512565	693368	865524	486409	1.57697

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

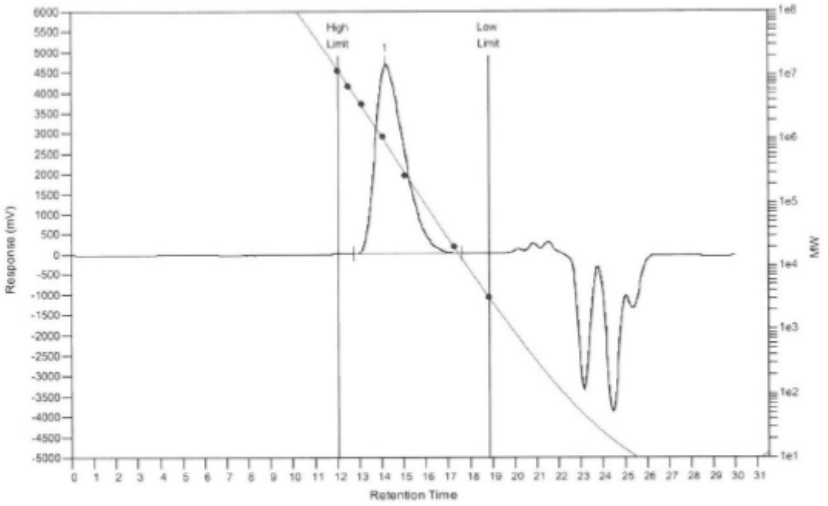
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-10-28	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DIPAB 1 mol%
Batch Number	❑ B4 (MYM20193 D)	Temperature: 80°C
Test-Analysis Date	❑ 27/10/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**882 600**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**397 500**	N/A	
Mw (g/mol)	**783 300**	N/A	
Polydispersité PD	**2.0**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	882558	397470	783343	1172106	1522652	727579	1.97082

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

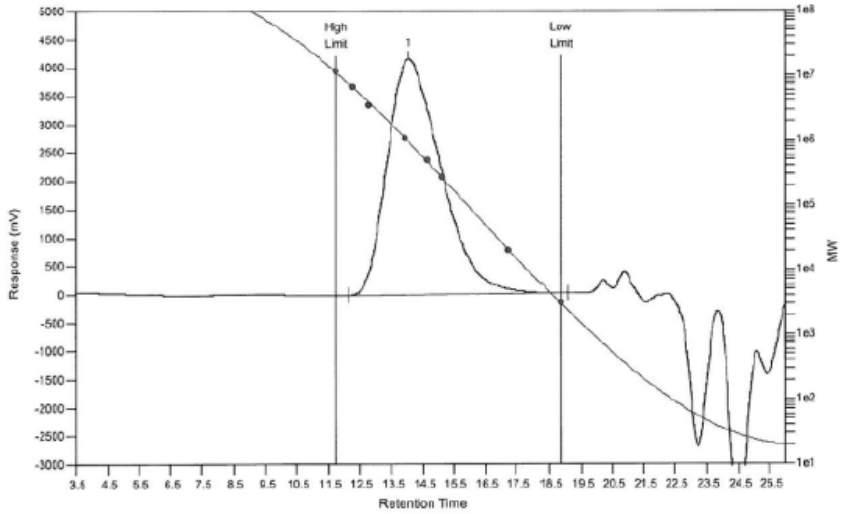
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-10-28	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DIPAB 0.1 mol%
Batch Number	❑ B5 (RTM20054 B5)	Temperature: 80°C
Test-Analysis Date	❑ 17/11/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**956 200**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**329 700**	N/A	
Mw (g/mol)	**1 682 900**	N/A	
Polydispersité PD	**3.0**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	956222	329702	984850	1682870	2339727	890279	2.98709

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

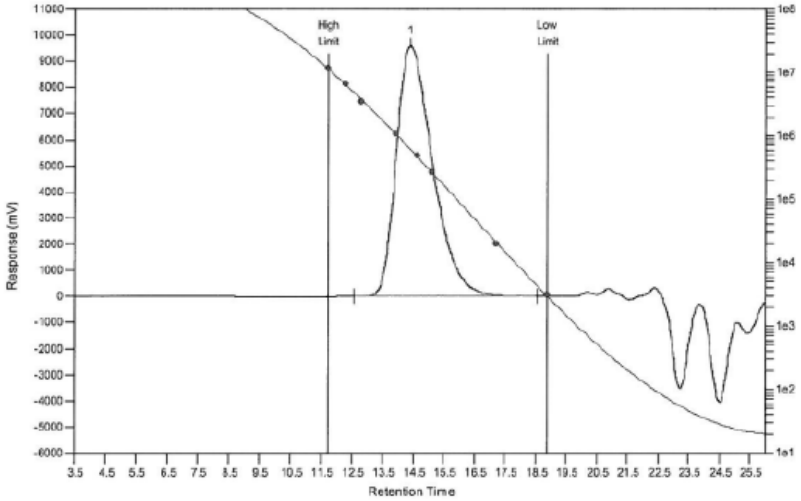
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-11-23	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DICAB 1 mol%
Batch Number	❑ C1 (RTM20054 C1)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 17/11/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**622 900**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**334 800**	N/A	
Mw (g/mol)	**809 800**	N/A	
Polydispersité PD	**1.7**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	622881	334759	584107	809815	1025376	551134	1.74486

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

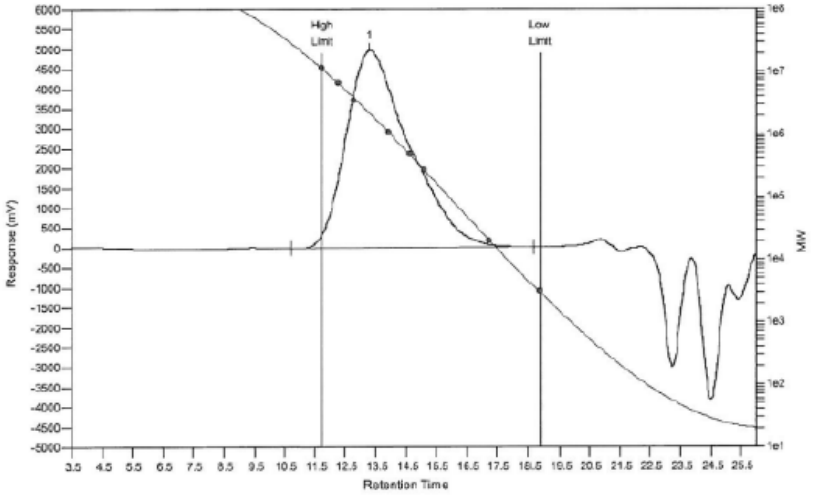
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-11-23	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DICAB 1 mol%
Batch Number	❑ C4 (RTM20054 C4)	Temperature: 80°C
Test-Analysis Date	❑ 17/11/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**2 169 000**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**553 300**	N/A	
Mw (g/mol)	**2 286 800**	N/A	
Polydispersité PD	**4.1**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	2168965	553335	2286807	4445975	6460546	2004740	4.13277

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

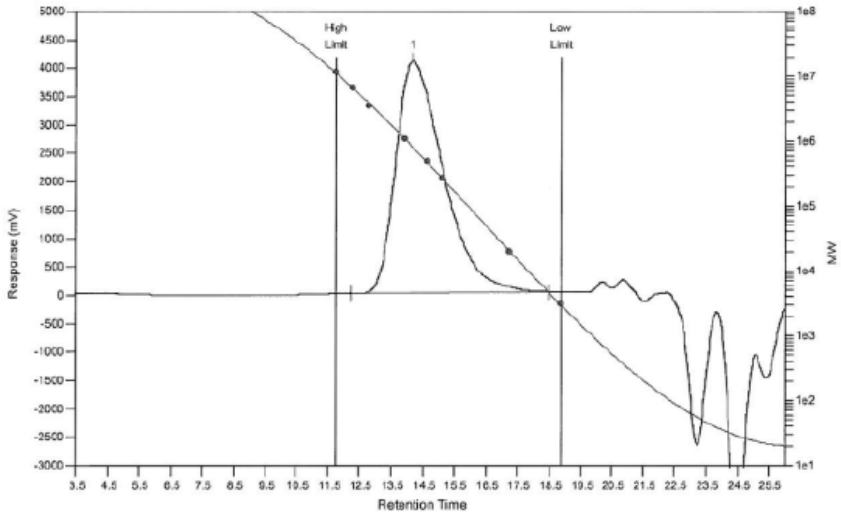
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-11-23	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DICAB 0.1 mol%
Batch Number	❑ C5 (RTM20054 C5)	Temperature: 80°C
Test-Analysis Date	❑ 17/11/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**808 900**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**294 100**	N/A	
Mw (g/mol)	**741 900**	N/A	
Polydispersité PD	**2.5**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	808894	294073	741895	1163988	1547423	681461	2.52283

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

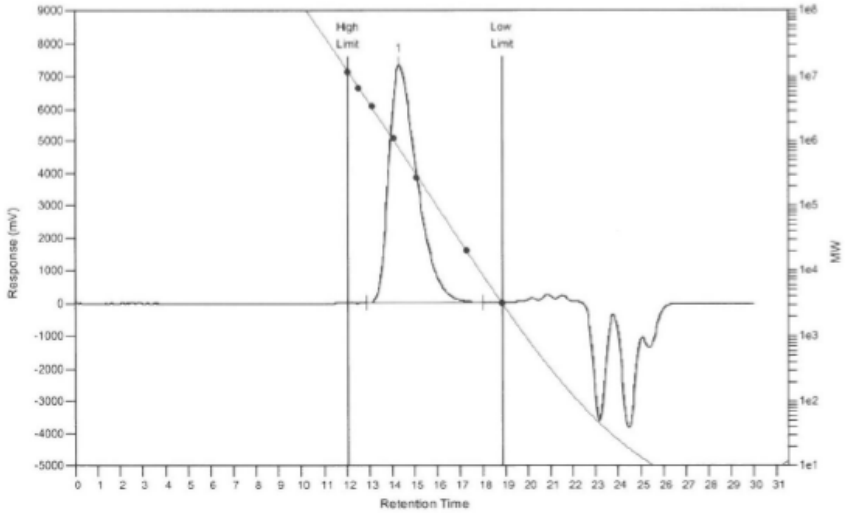
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-11-23	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DIPEAB 1 mol%
Batch Number	❑ D3 (MYM20193 F)	Temperature: 40°C
Test-Analysis Date	❑ 27/10/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**778 800**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**361 300**	N/A	
Mw (g/mol)	**697 700**	N/A	
Polydispersité PD	**1.9**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	778830	361346	697744	1014398	1302672	651688	1.93096

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-10-28	N/A

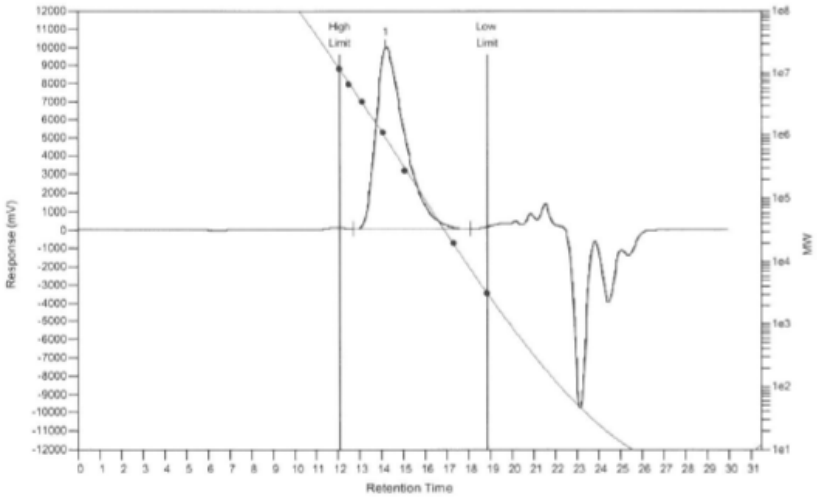
Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

Page 1 sur 1

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DIPEAB 1 mol%
Batch Number	❑ D1 (MYM20193 E)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 27/10/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**882 600**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**348 200**	N/A	
Mw (g/mol)	**781 900**	N/A	
Polydispersité PD	**2.2**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	882558	348154	781908	1194300	1565314	722219	2.24587

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

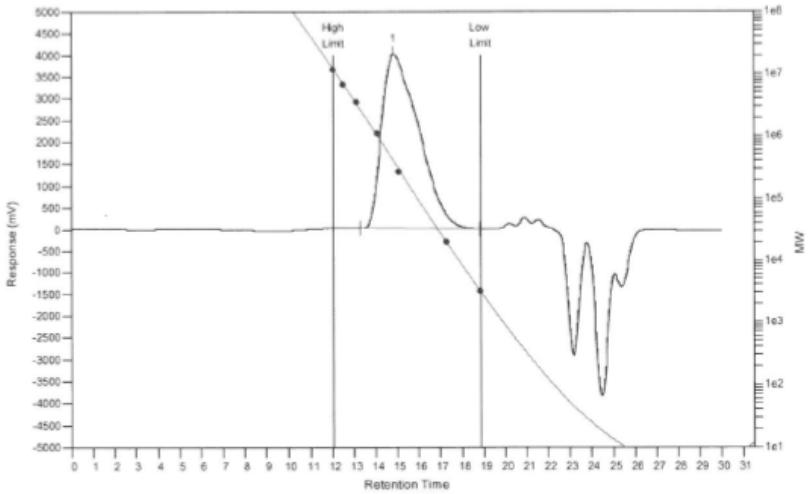
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-10-28	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DIPEAB 1 mol%
Batch Number	❑ D4 (MYM20193 G)	Temperature: 80°C
Test-Analysis Date	❑ 27/10/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**405 400**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**124 500**	N/A	
Mw (g/mol)	**337 500**	N/A	
Polydispersité PD	**2.7**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	405430	124466	337517	587087	801658	303198	2.71172

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

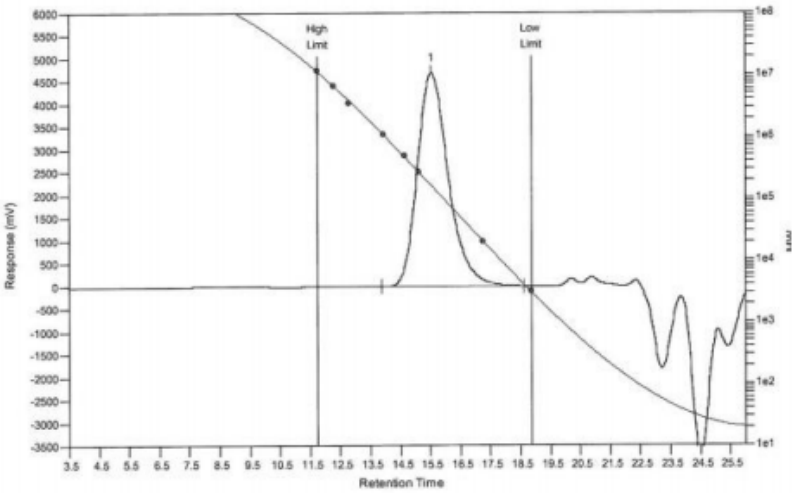
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-10-28	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DIPEAB 0.1 mol%
Batch Number	❑ D5 (RTM20054 D5)	Temperature: 80°C
Test-Analysis Date	❑ 17/11/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	**Résultat /** *Results*	**Spécifications /** *Specifications*	**Méthode /** *Method*
Masse au pic (g/mol)	**162 700**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**110 700**	N/A	
Mw (g/mol)	**168 000**	N/A	
Polydispersité PD	**1.5**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	162729	110687	168022	224873	283802	159971	1.51799

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

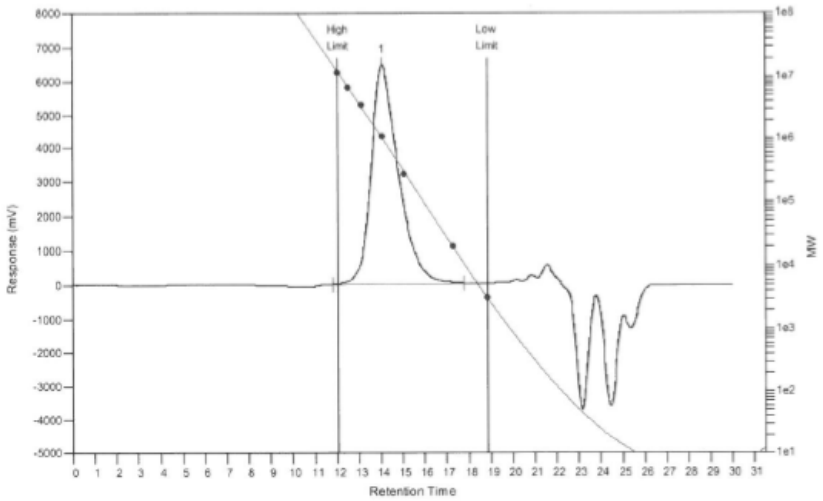
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-11-23	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: TEAB 1 mol%
Batch Number	❑ E1 (MYM20193 H)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 27/10/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**1 055 000**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**505 500**	N/A	
Mw (g/mol)	**1 070 300**	N/A	
Polydispersité PD	**2.1**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	1054988	505532	1070282	1845682	3322532	983713	2.11714

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

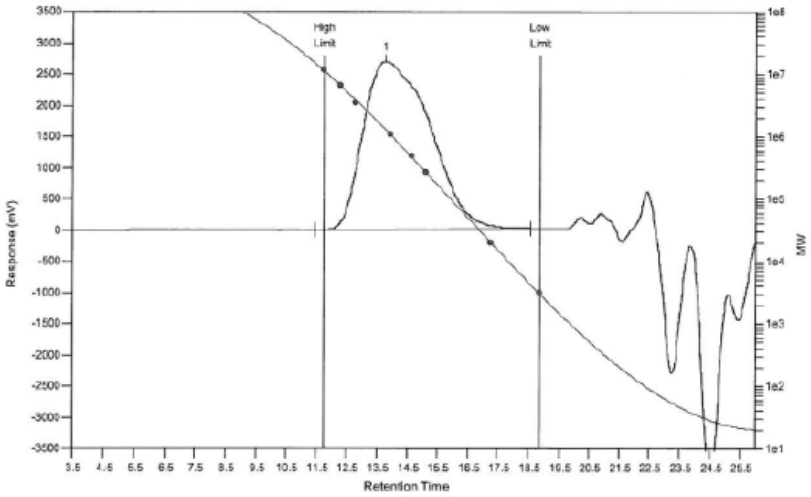
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-10-28	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: DIPEAB 1 mol% vinyl acetate 1 mol%
Batch Number	❑ O (RTM20054 O)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 16/11/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**1 288 700**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**350 100**	N/A	
Mw (g/mol)	**1 225 100**	N/A	
Polydispersité PD	**3.5**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	1288720	350078	1225137	2390283	3478490	1075059	3.49961

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

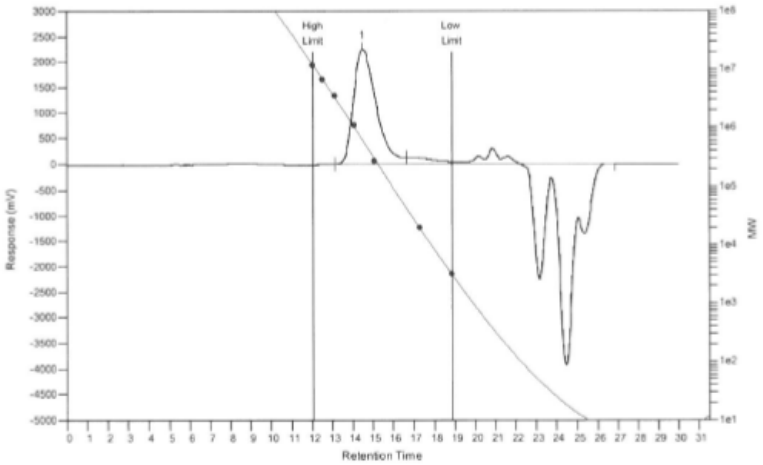
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-11-23	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: BEt_3 0.1 mol%
Batch Number	❑ A2 (MYM20193 B)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 27/10/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**611 800**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**351 100**	N/A	
Mw (g/mol)	**585 000**	N/A	
Polydispersité PD	**1.7**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	611835	351145	584977	804498	1007667	552723	1.66591

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

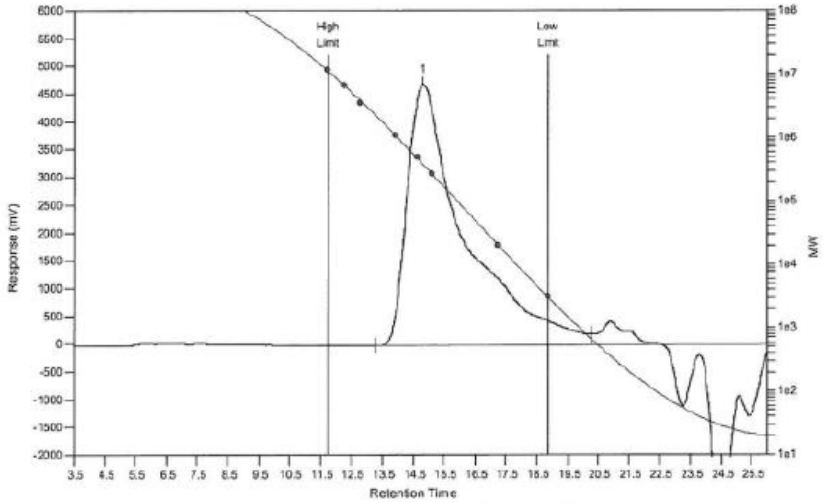
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-10-28	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: B(decyl)$_3$ 1 mol%
Batch Number	❑ M (MYM20201 M)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 18/11/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**379 900**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**18 800**	N/A	
Mw (g/mol)	**260 300**	N/A	
Polydispersité PD	**13.8**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	379886	18798	260346	503080	657692	222323	13.8497

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-11-23	N/A

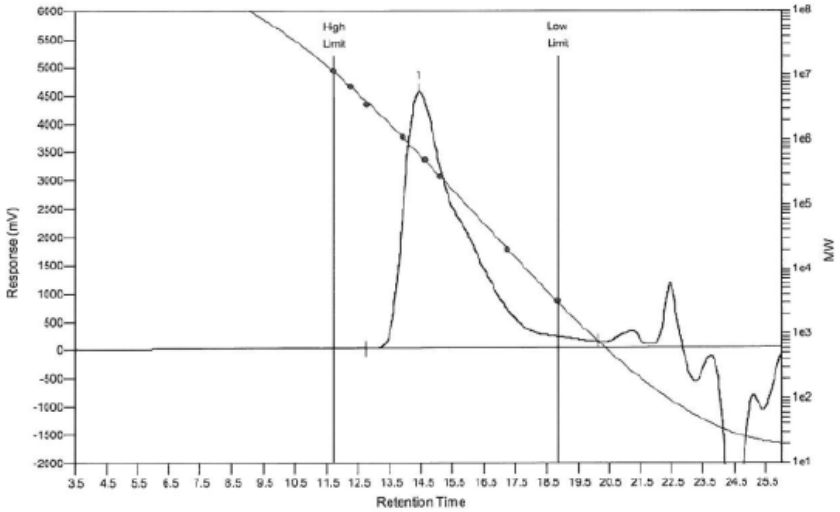
Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.

Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ PMMA	Initiator: $B(CH_2CH_2O\mathit{t}Bu)_3$ 1 mol%
Batch Number	❑ N (MYM20201 N)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 18/11/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**602 100**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**35 900**	N/A	
Mw (g/mol)	**407 500**	N/A	
Polydispersité PD	**11.4**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	602132	35896	407467	745802	972378	355125	11.3513

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

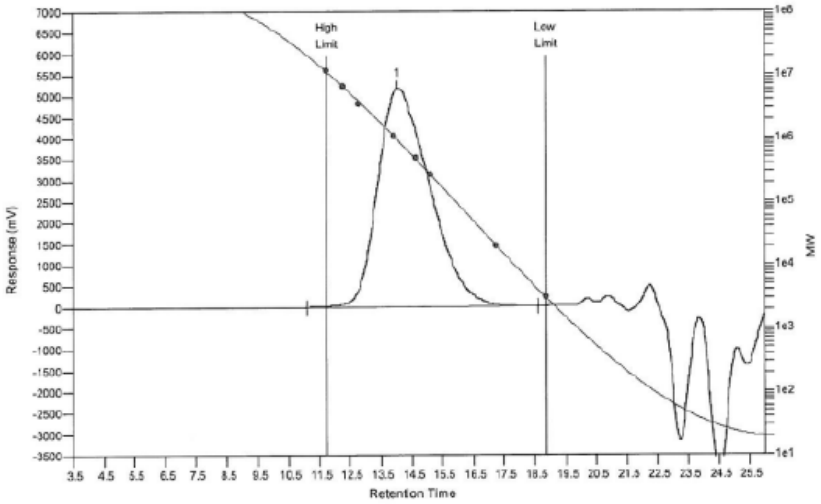
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-11-23	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ Polyterbutylmethacrylate	Initiator: DIPEAB 1 mol%
Batch Number	❑ K (RTM20054 K)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 17/11/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**932 600**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**385 400**	N/A	
Mw (g/mol)	**986 500**	N/A	
Polydispersité PD	**2.6**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	932583	385361	986455	1936223	3972292	885448	2.55982

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

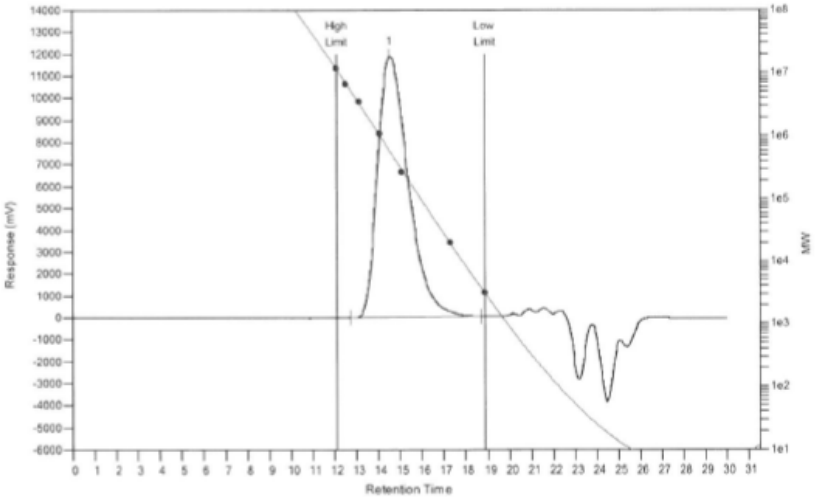
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-11-23	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ Polybenzyl methacrylate	Initiator: DIPEAB 1 mol%
Batch Number	❑ F (MYM20193 I)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 27/10/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**585 100**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**251 300**	N/A	
Mw (g/mol)	**583 000**	N/A	
Polydispersité PD	**2.3**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	585080	251319	583034	920824	1248921	536298	2.3199

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-10-28	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

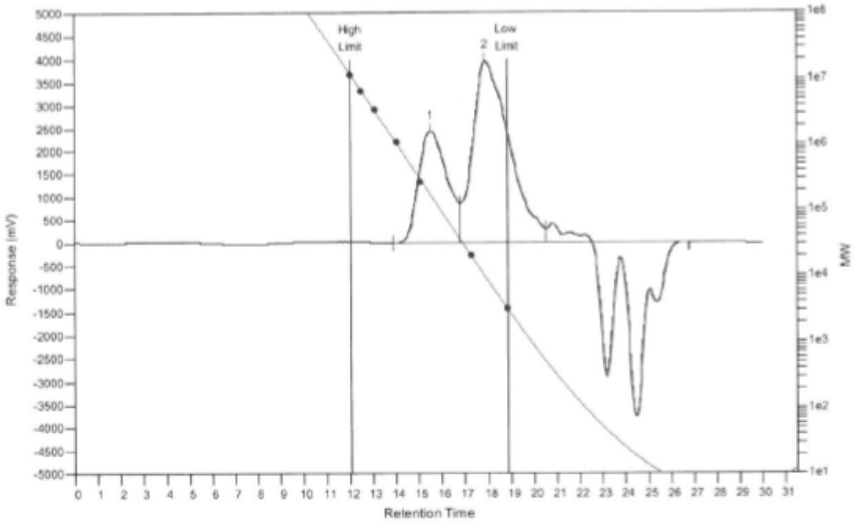
Product designation	❑ Polyethylcyanoacrylate	Initiator: DIPEAB 1 mol%
Batch Number	❑ H (MYM20193 J)	Temperature: 25°C
Test-Analysis Date	❑ 27/10/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Population 1

Propriété / *Properties*	**Résultat** / *Results*	**Spécifications** / *Specifications*	**Méthode** / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**171 800**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**113 100**	N/A	
Mw (g/mol)	**175 000**	N/A	
Polydispersité PD	**1.5**	N/A	

Population 2 (partiellement en exclusion dans les faibles masses)

Propriété / *Properties*	**Résultat** / *Results*	**Spécifications** / *Specifications*	**Méthode** / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**9 500**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**3 700**	N/A	
Mw (g/mol)	**8 300**	N/A	
Polydispersité PD	**2.2**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	171845	113058	174955	253553	336026	164474	1.54748
2	9463	3739	8282	13810	18741	7534	2.21503

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

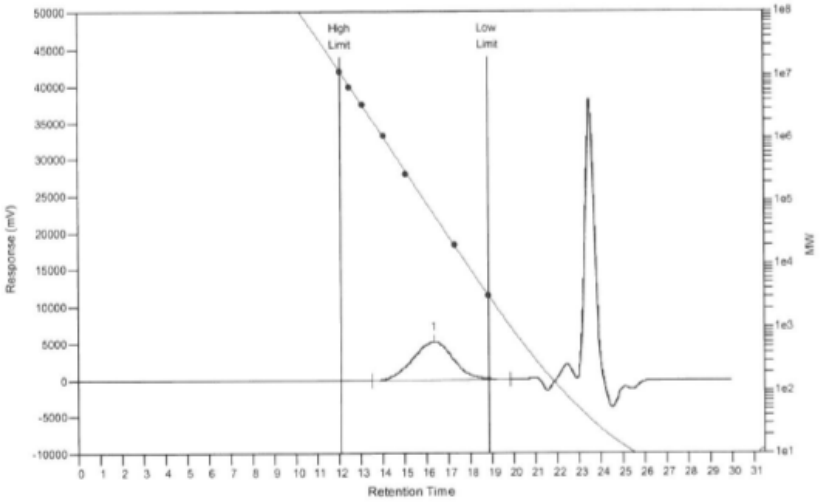
Spécification (si applicable) :

	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-10-28	N/A

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ Polystyrène	Initiator: DIPEAB 1 mol%
Batch Number	❑ J (MYM20193 K)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 27/10/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**62 400**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**34 800**	N/A	
Mw (g/mol)	**114 000**	N/A	
Polydispersité PD	**3.3**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	62377	34794	114014	295090	550763	96999	3.27683

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-10-28	N/A

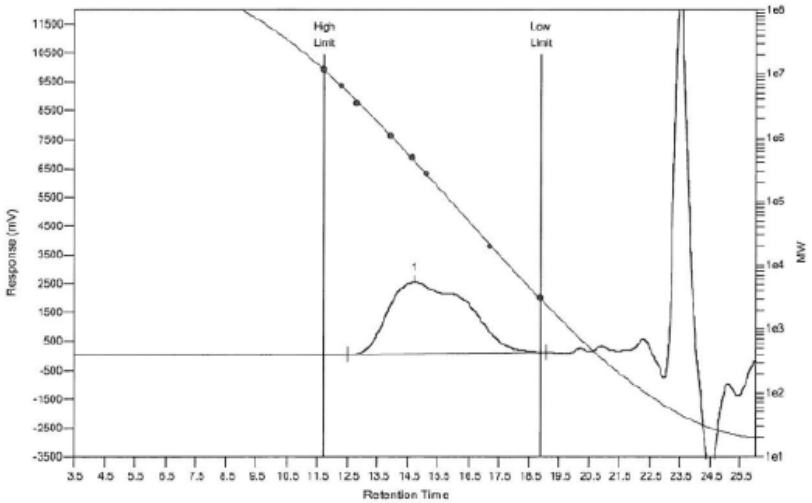
Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.

Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ Copolymère PMMA-PS	Initiator: DIPEAB 1 mol%
Batch Number	❑ L (RTM20054 L)	Temperature: 60°C
Test-Analysis Date	❑ 16/11/2020	
Client	❑ BOSTIK	

Propriété / *Properties*	Résultat / *Results*	Spécifications / *Specifications*	Méthode / *Method*
Masse au pic (g/mol)	**421 000**	N/A	**Chromatographie d'exclusion stérique** Solvant : THF Colonnes : Agilent Mixed B Etalons : polystyrene Détection : RI
Mn (g/mol)	**83 600**	N/A	
Mw (g/mol)	**418 400**	N/A	
Polydispersité PD	**5.0**	N/A	



Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	421034	83566	418429	991786	1510258	350146	5.00717

☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2020-11-23	N/A

Ce document confidentiel est la propriété de POLYMEREXPERT. Il ne peut être reproduit ou communiqué sans autorisation préalable.
This confidential document remains the sole property of POLYMEREXPERT. It cannot be reproduced or communicated without prior permission.
Trame / *Template* : RF-AQ17001-B

V. DSC Spectra

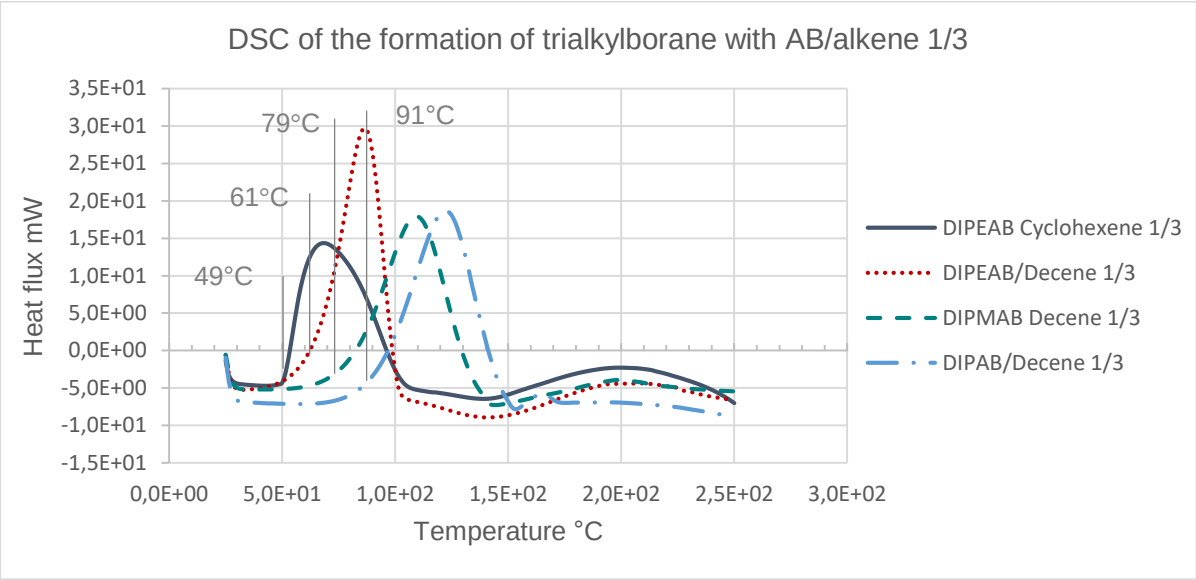


Figure 35. DSC of trialkylborane formation with AB/alkene 1/3

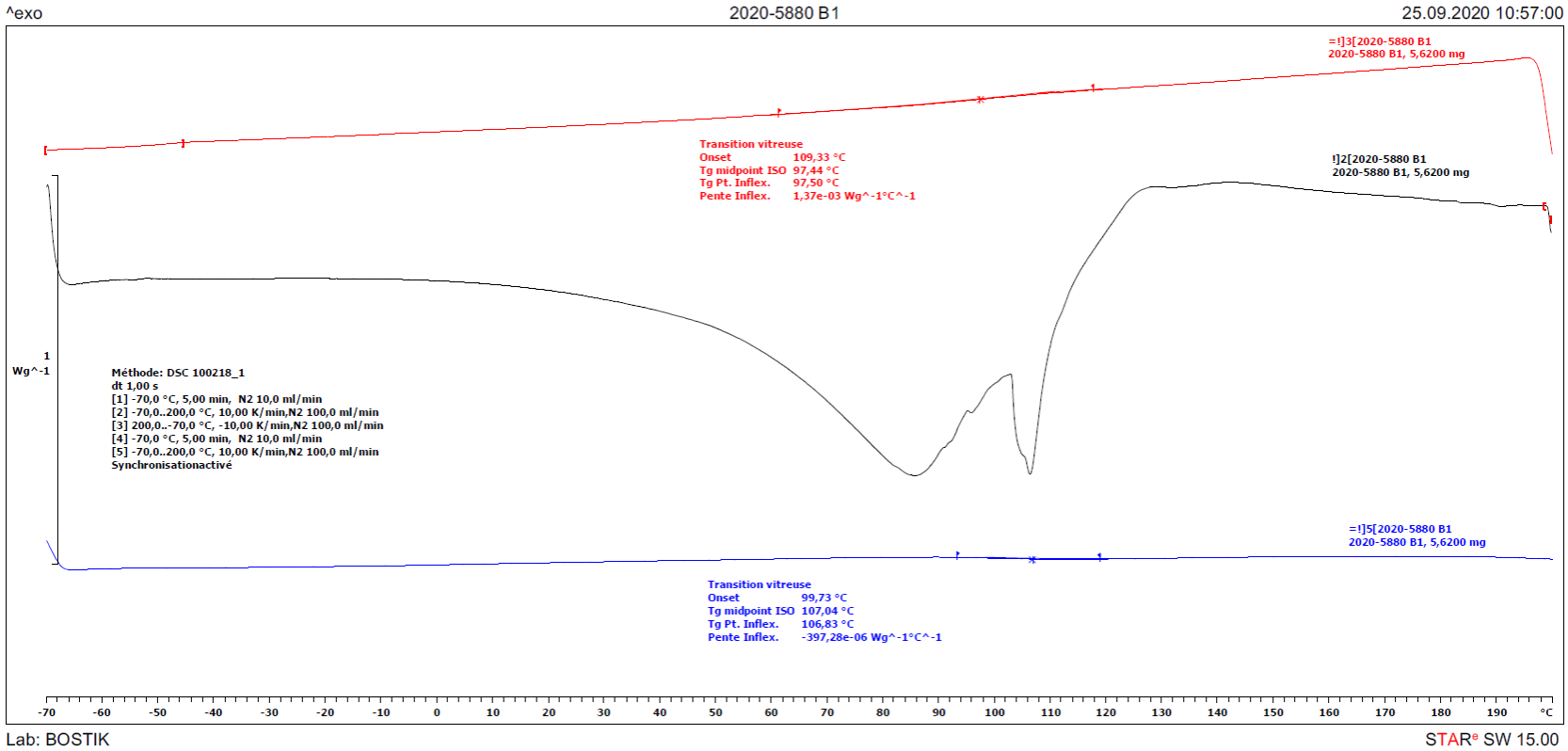


Figure 36. DSC spectra of PMMA initiated by DIPAB 1% at 60°C

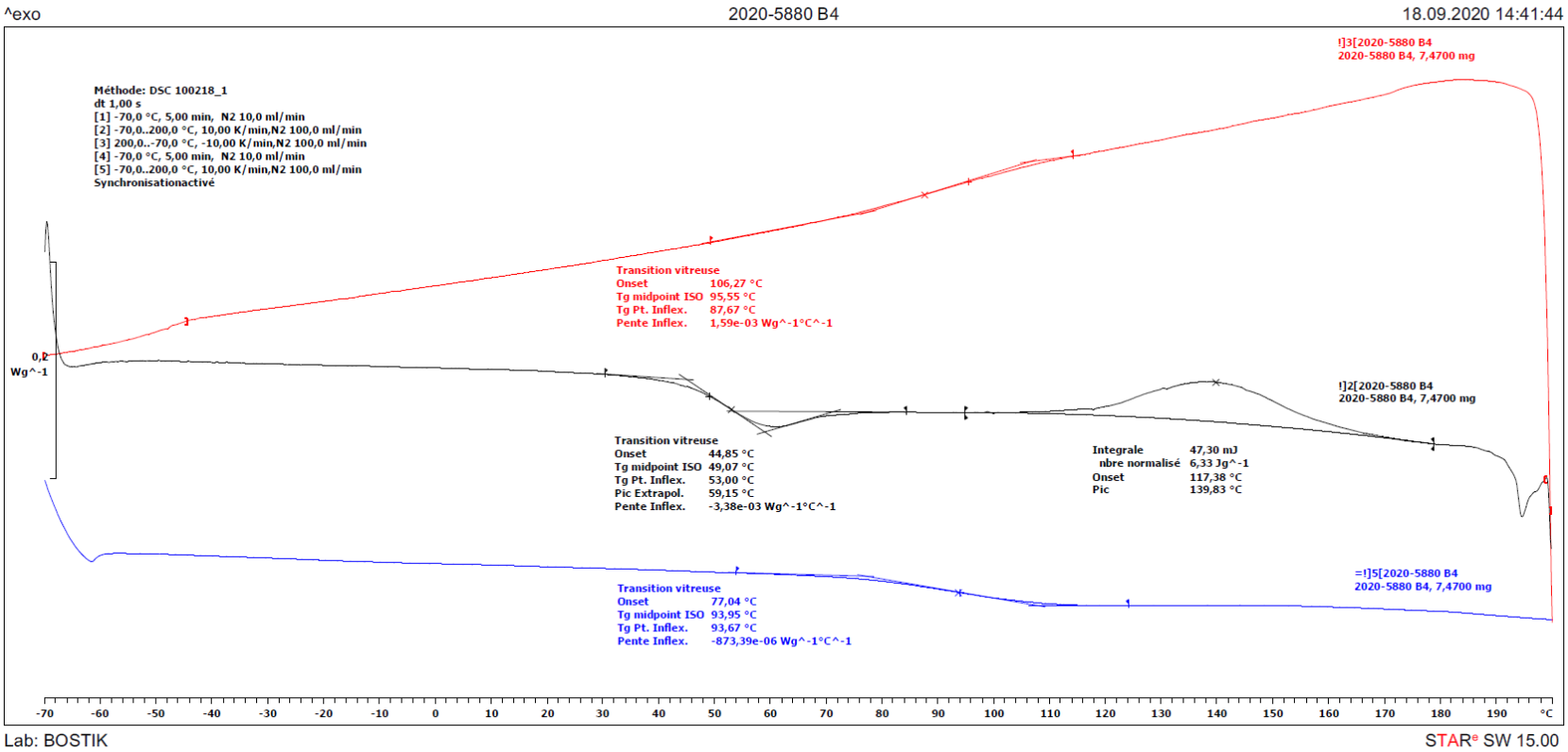


Figure 37. DSC spectra of PMMA initiated by DIPAB 1% at 80°C

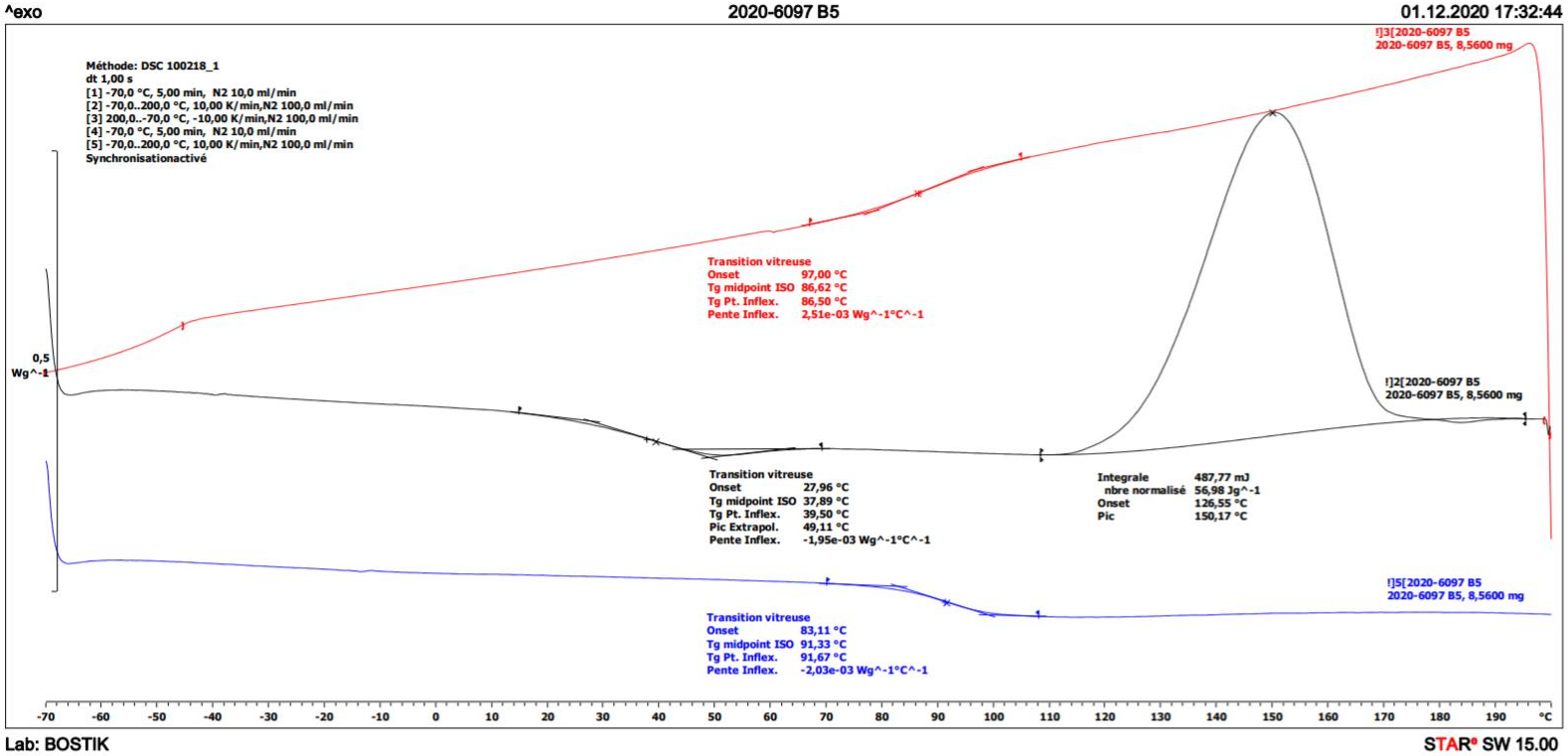


Figure 38. DSC spectra of PMMA initiated by DIPAB 0.1% at 80°C

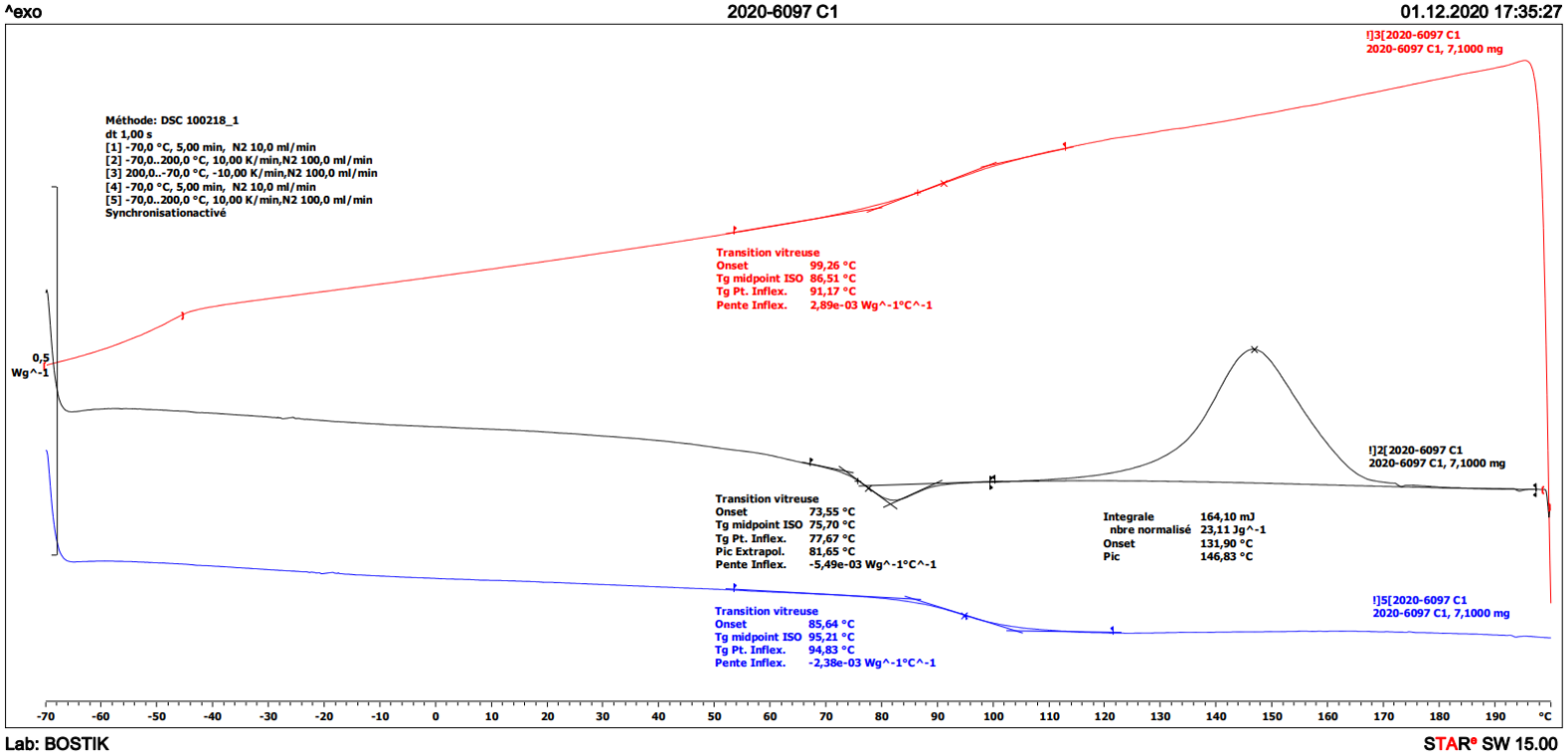


Figure 39. DSC spectra of PMMA initiated by DICAB 1% at 60°C

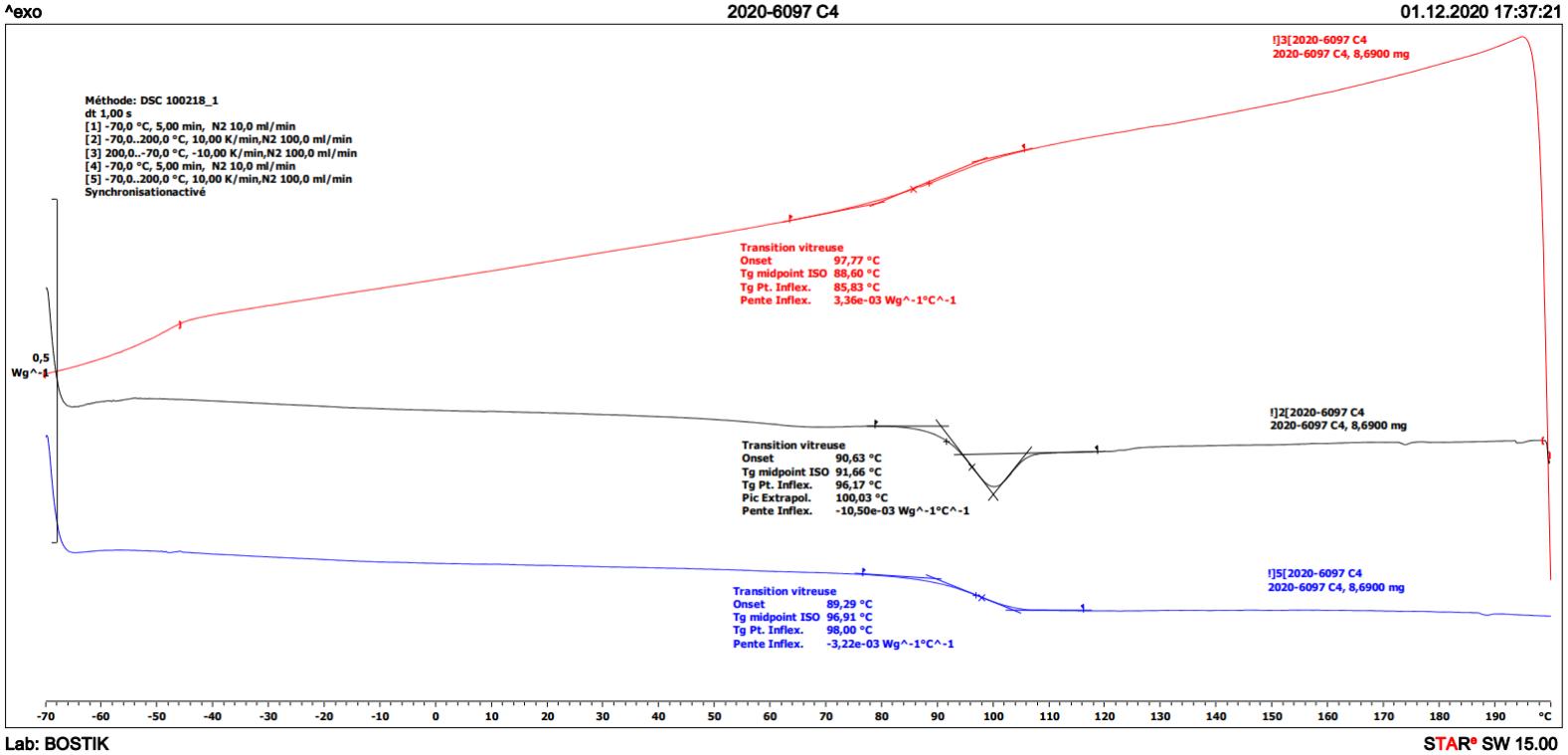


Figure 40. DSC spectra of PMMA initiated by DICAB 1% at 80°C

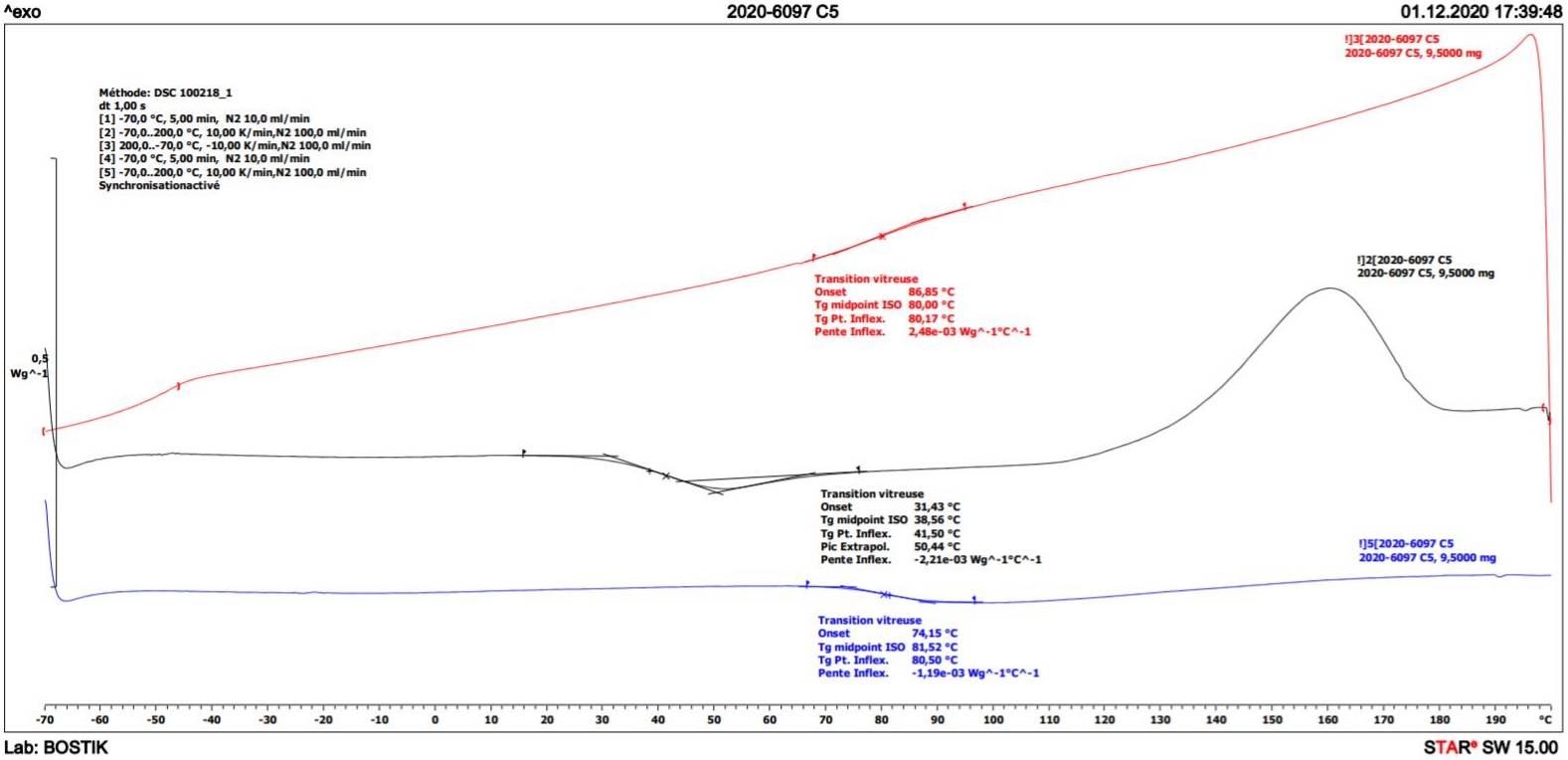


Figure 41. DSC spectra of PMMA initiated by DICAB 0.1% at 80°C

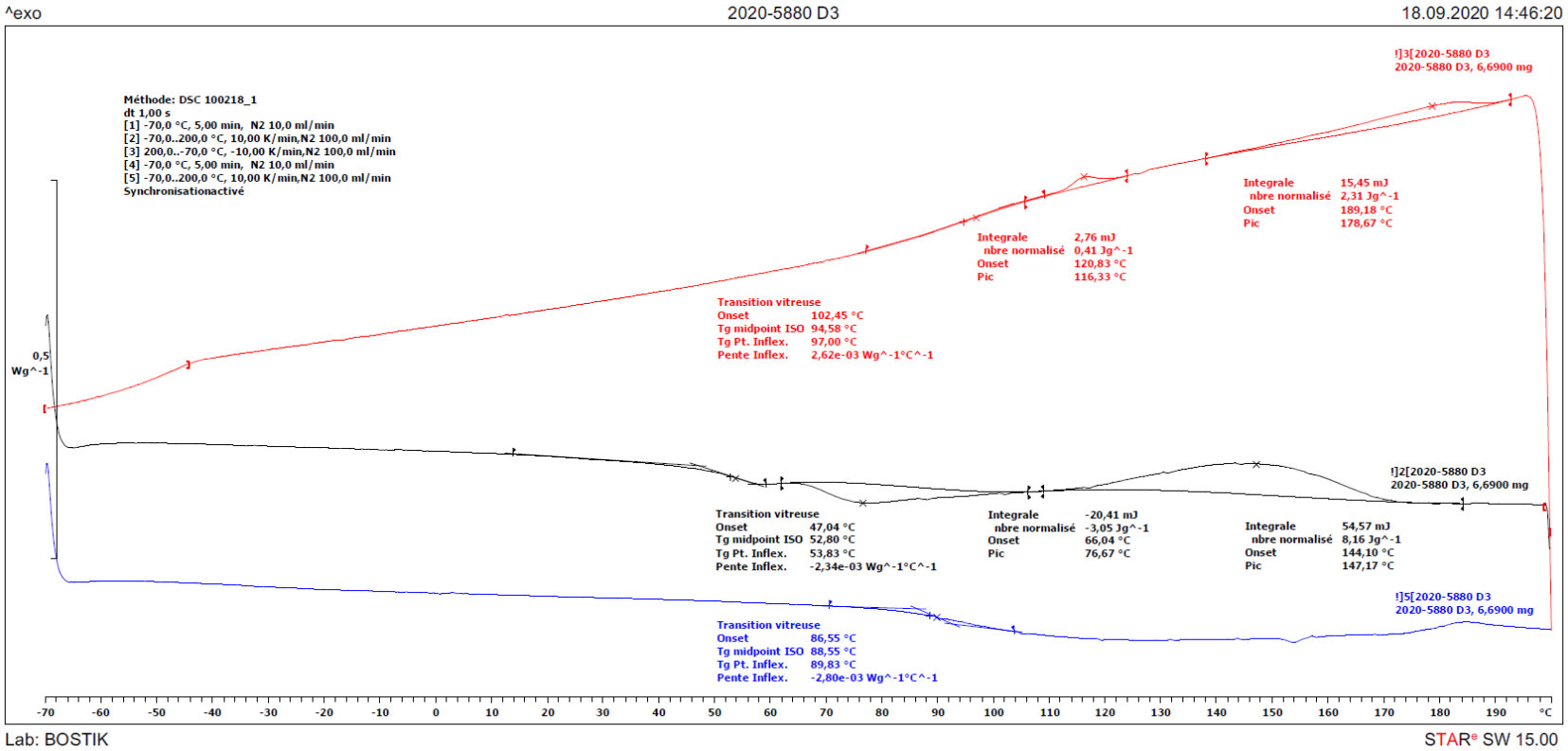


Figure 42. DSC spectra of PMMA initiated by DIPEAB 1% at 40°C

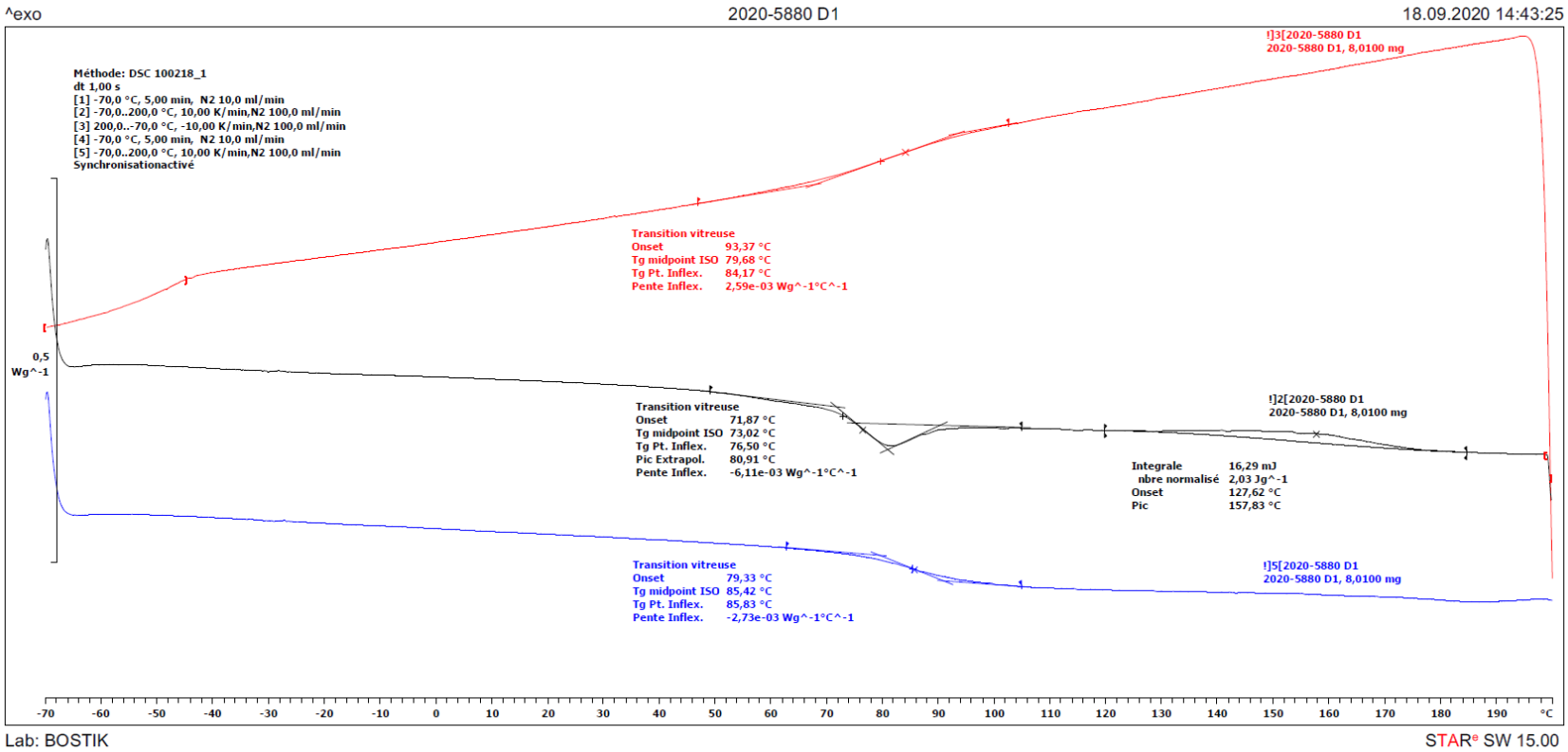


Figure 43. DSC spectra of PMMA initiated by DIPEAB 1% at 60°C

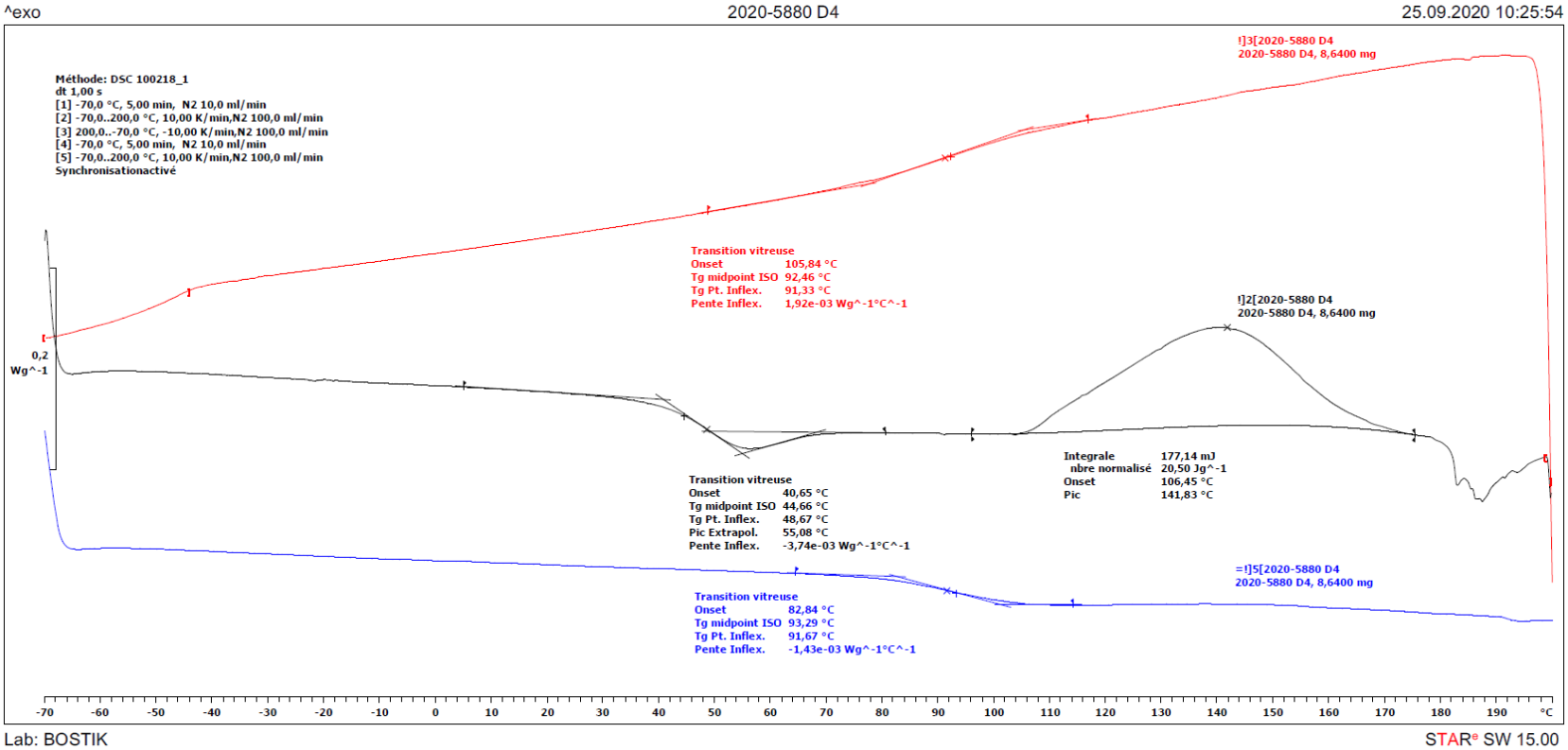


Figure 44. DSC spectra of PMMA initiated by DIPEAB 1% at 80°C

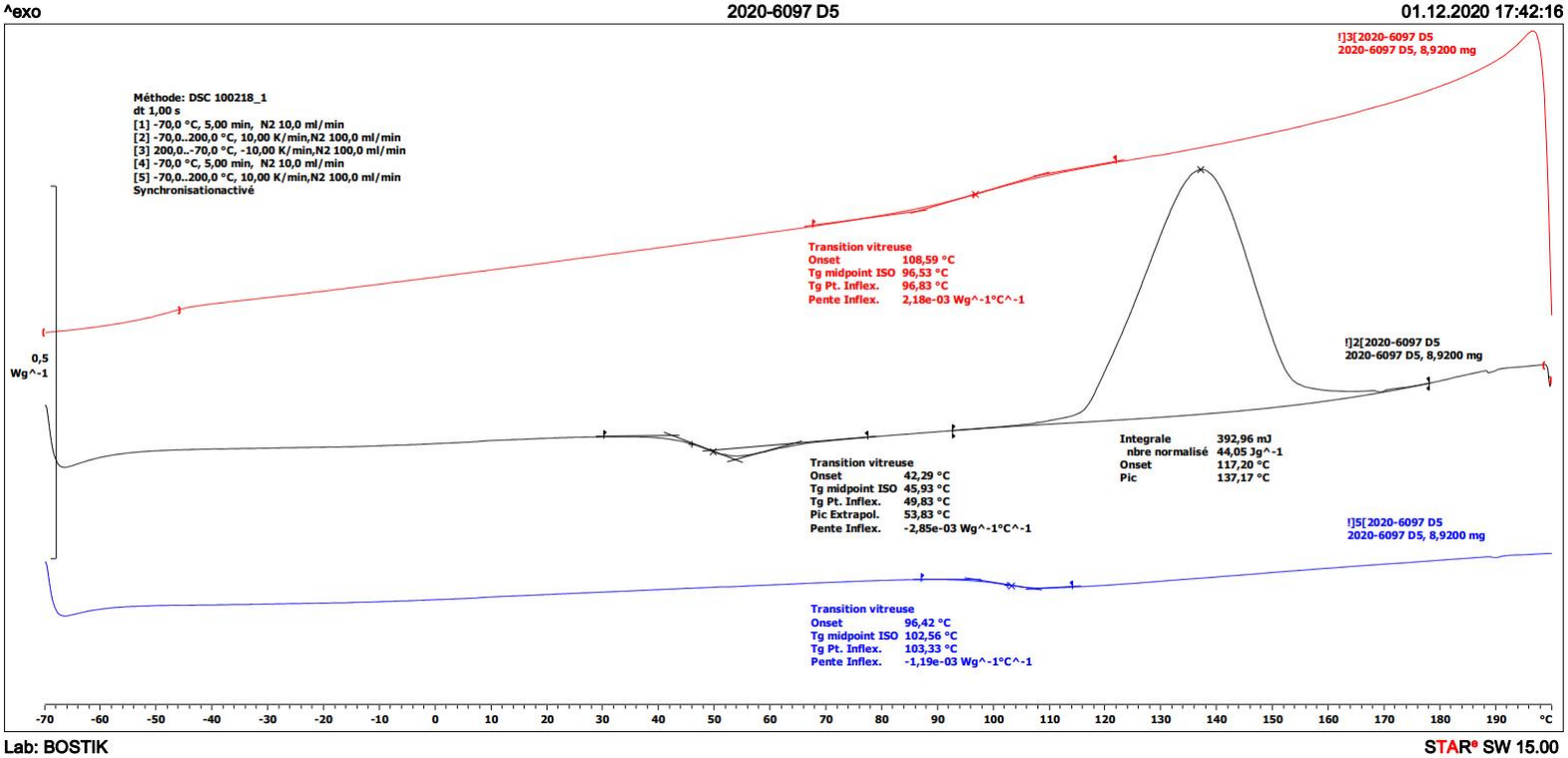


Figure 45. DSC spectra of PMMA initiated by DIPEAB 0.1% at 80°C

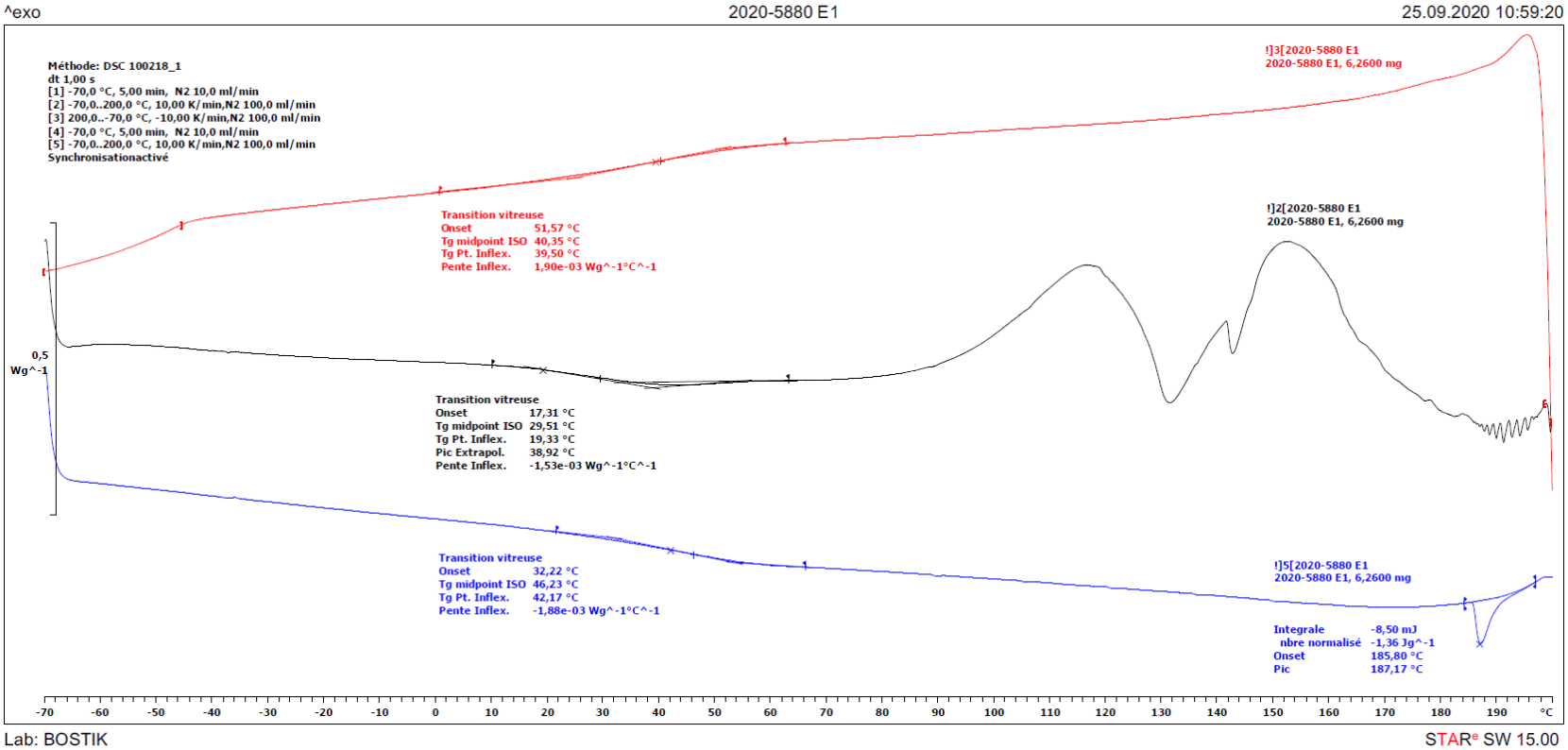


Figure 46. DSC spectra of PMMA initiated by TEAB 1% at 60°C

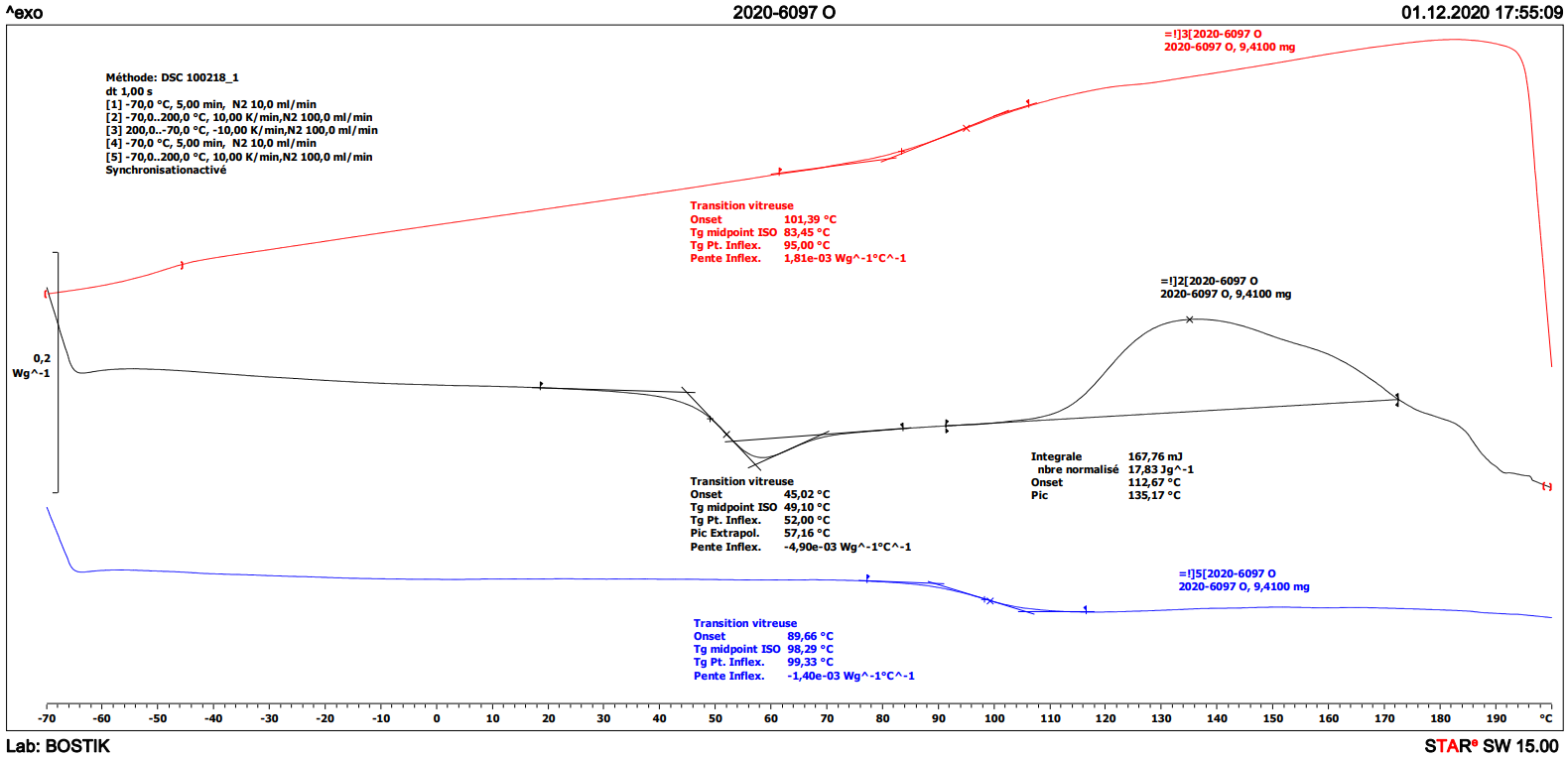


Figure 47. DSC spectra of PMMA initiated by DIPAB 1% and vinyl acetate 1% at 60°C

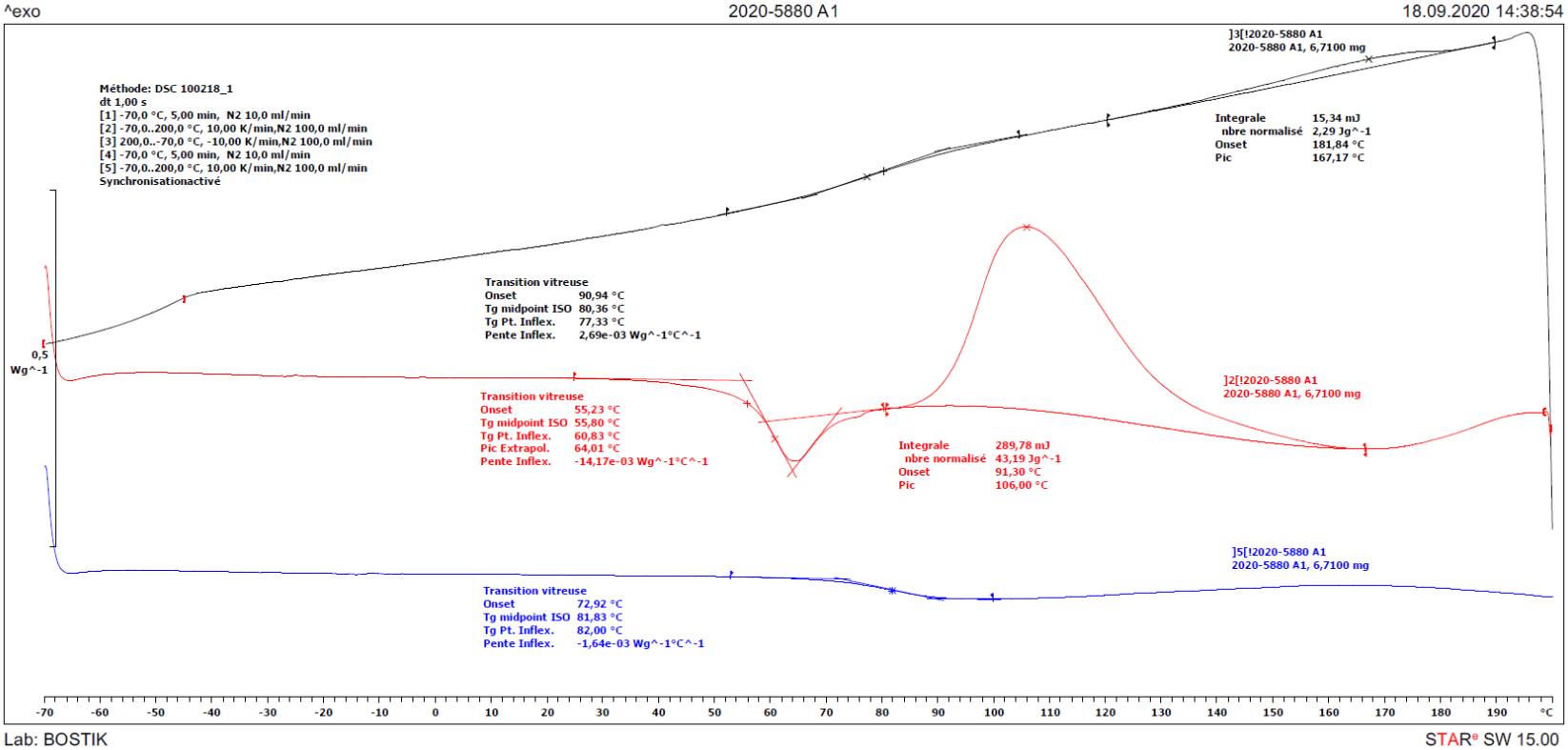


Figure 48. DSC spectra of PMMA initiated by BEt_3 1% at 60°C

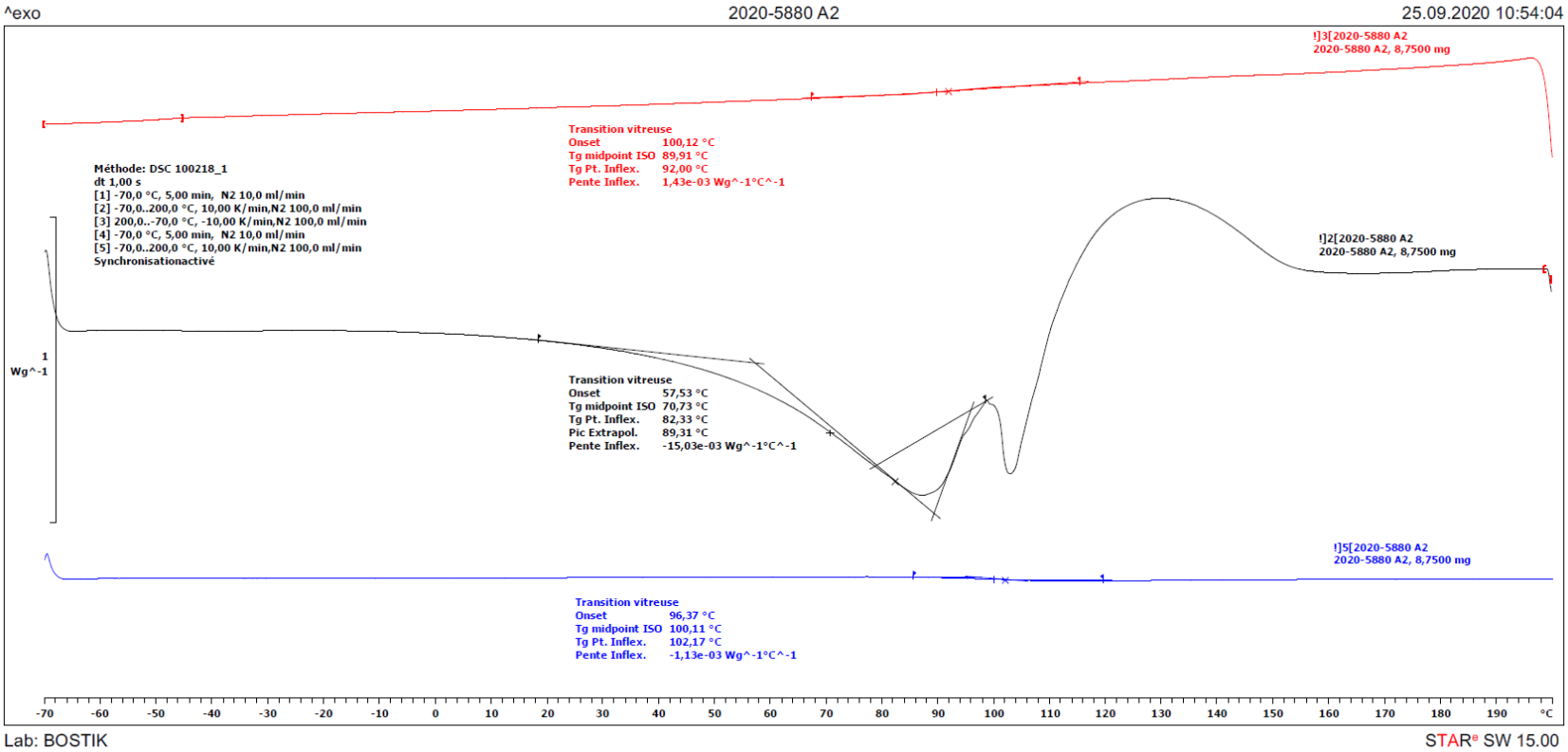


Figure 49. DSC spectra of PMMA initié par BEt_3 0.1%

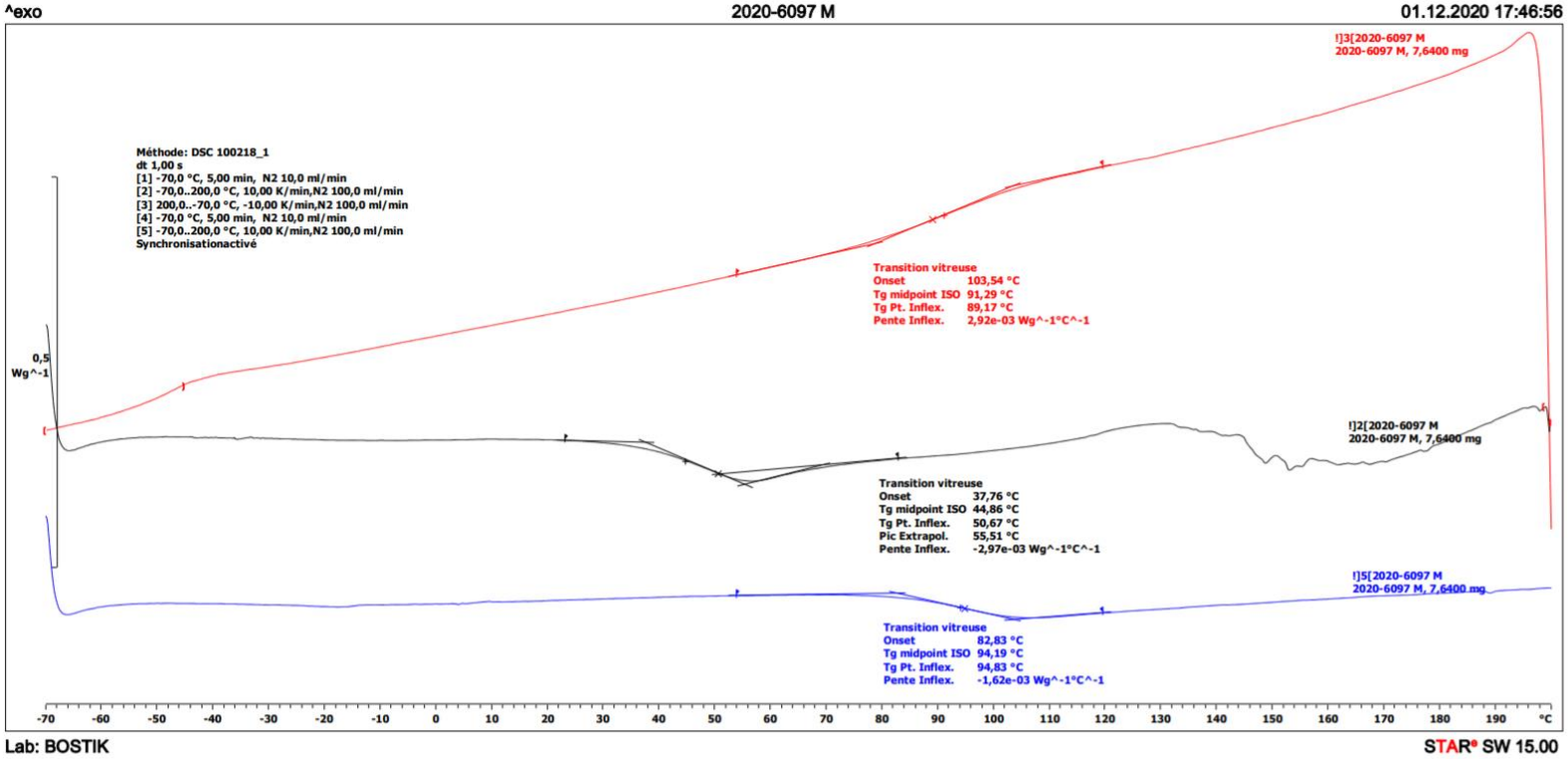


Figure 50. DSC spectra of PMMA initiated by B(decyl)$_3$ 1% at 60°C

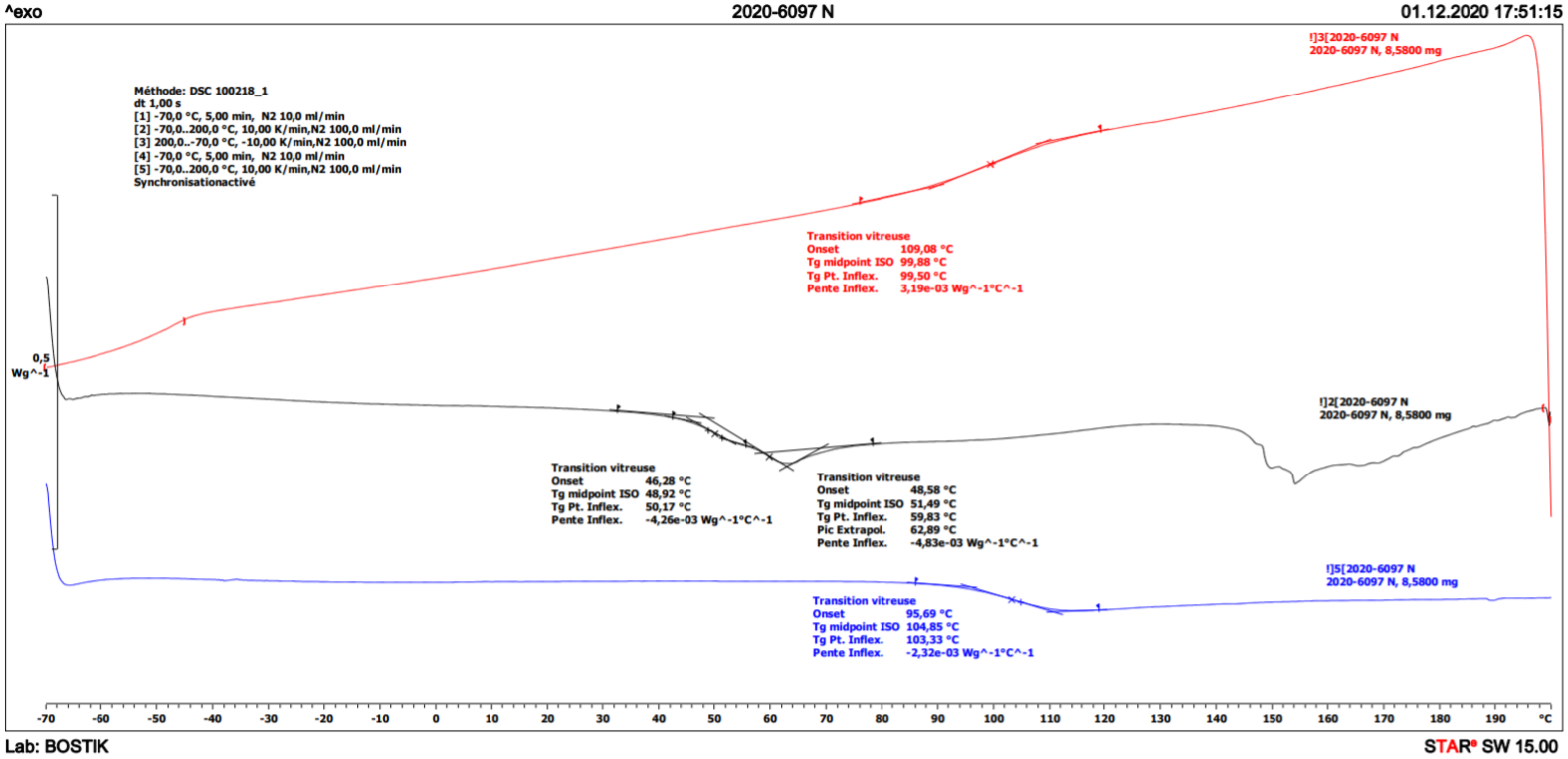
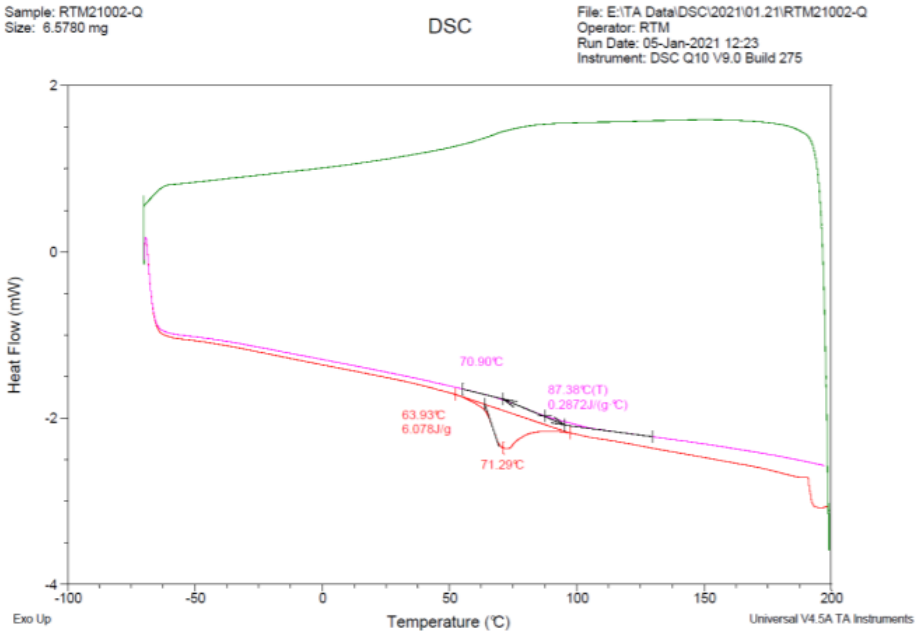


Figure 51. DSC spectra of PMMA initiated by $B(CH_2CH_2OtBu)_3$ 1% at 60°C

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ N/A
Batch Number	❑ Q (RTM21002 Q)
Test-Analysis Date	❑ 2021-01-05
Client	❑ BOSTIK

Propriété / *Properties*	**Résultat** / *Results*	**Spécifications** / *Specifications*	**Méthode** / *Method*
Températures caractéristiques	**Voir thermogramme ci-dessous**	N/A	**DSC** Heat/Cool/Heat -70°C à 200°C



☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

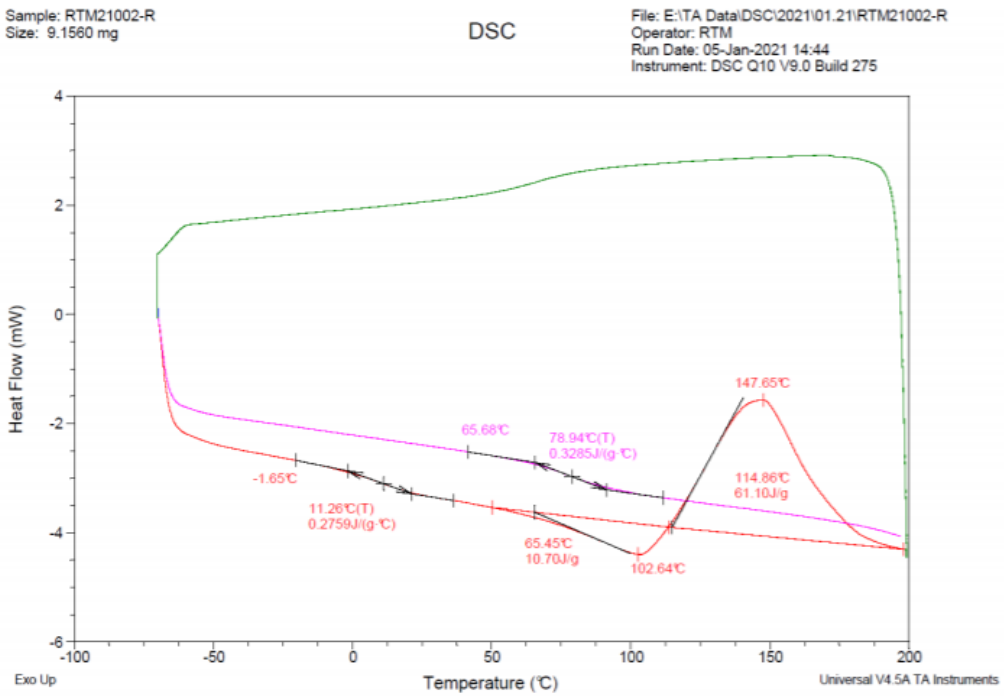
	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2021-01-25	N/A

Figure 52. DSC spectra of PMMA initiated by DIPEAB 1 mol% and Méthacrylate d'allyle 1 mol% at 60°C

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert
	RF-ANA19001-A
	Cf. PR-19001

Product designation	❑ N/A
Batch Number	❑ R (RTM21002 R)
Test-Analysis Date	❑ 2021-01-05
Client	❑ BOSTIK

Propriété / *Properties*	**Résultat /** *Results*	**Spécifications /** *Specifications*	**Méthode /** *Method*
Températures caractéristiques	**Voir thermogramme ci-dessous**	N/A	**DSC** Heat/Cool/Heat -70°C à 200°C



☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2021-01-25	N/A

Figure 53. DSC spectra of PMMA initiated by DIPEAB 1 mol% and Méthacrylate de vinyle 1 mol% at 60°C

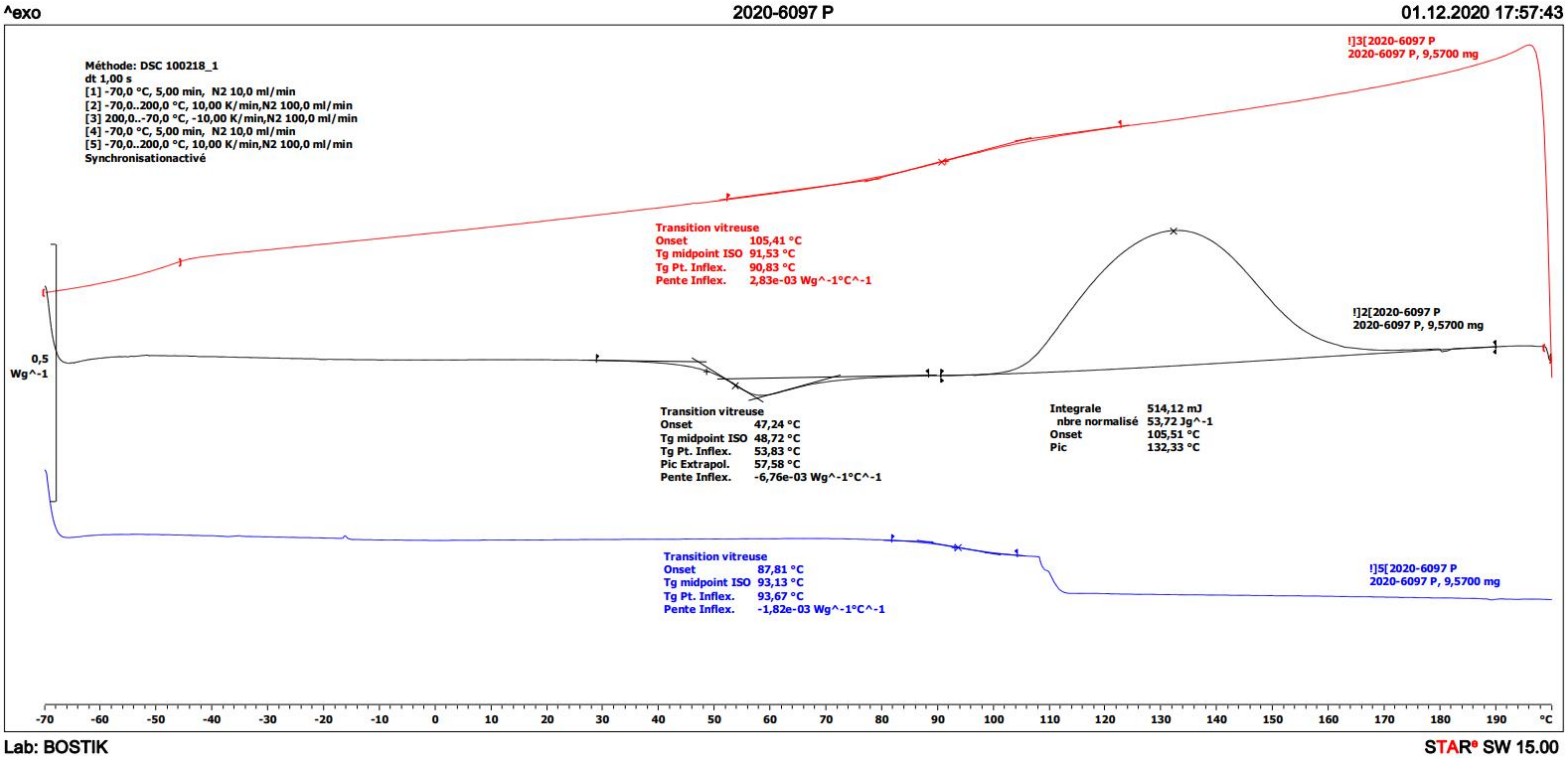


Figure 54. DSC spectra of PMMA initiated by DIPAB 1% and IPEMA 1% at 60°C

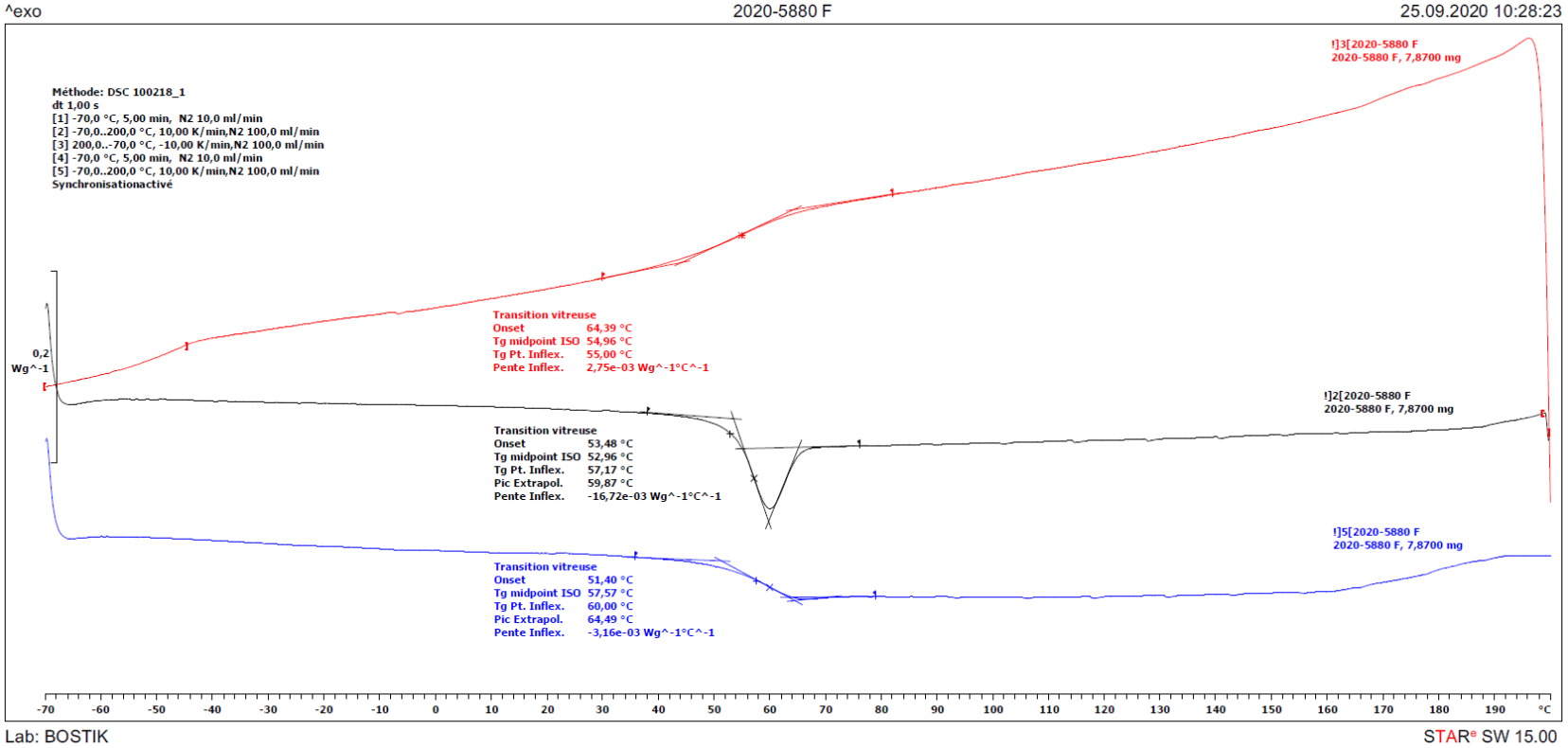


Figure 55. DSC spectra of Polybenzylmethacrylate initiated by DIPEAB 1% at 60°C

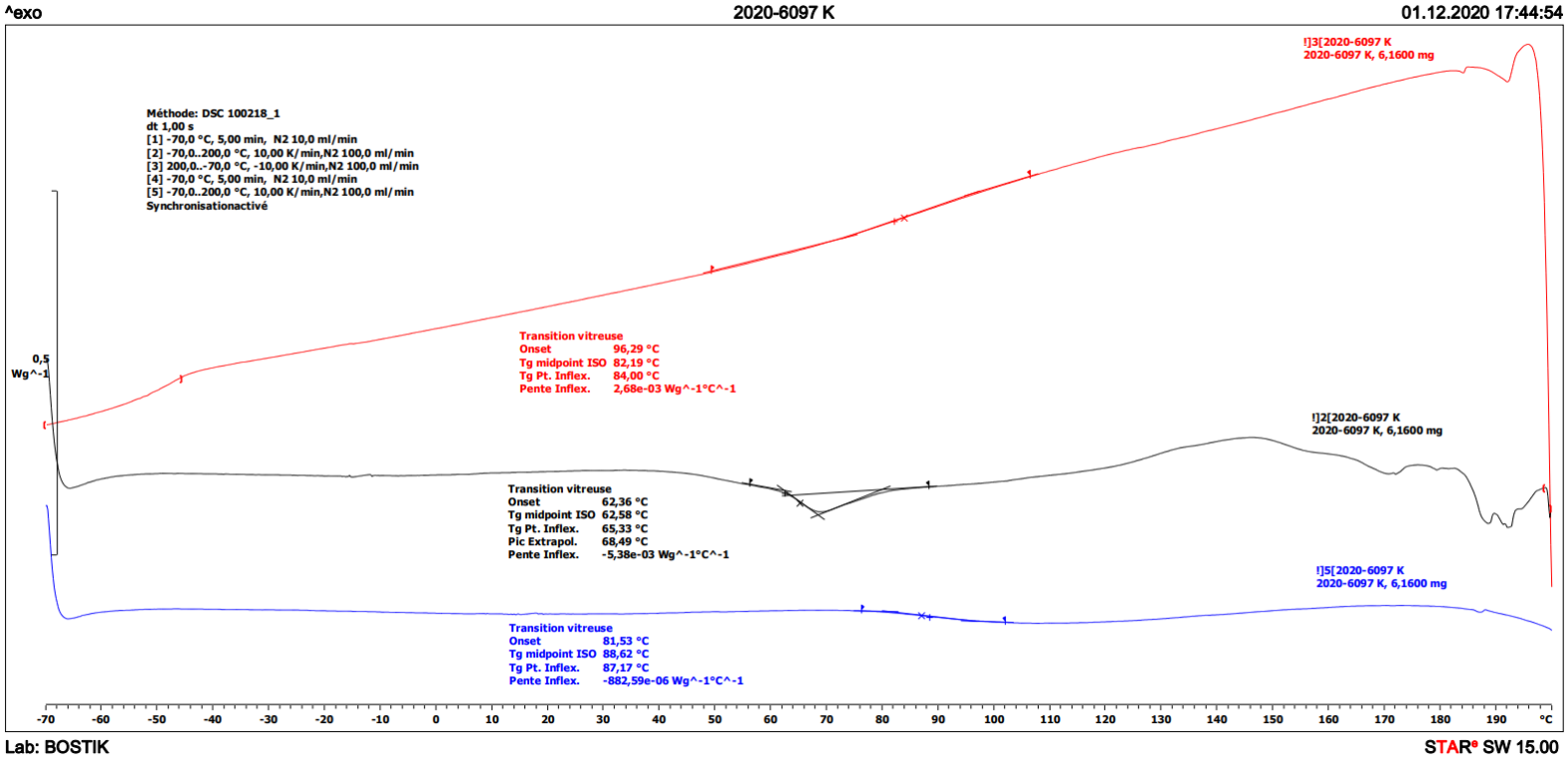


Figure 56. DSC spectra of Polytertbutylmethacrylate initiated by DIPEAB 1% at 60°C

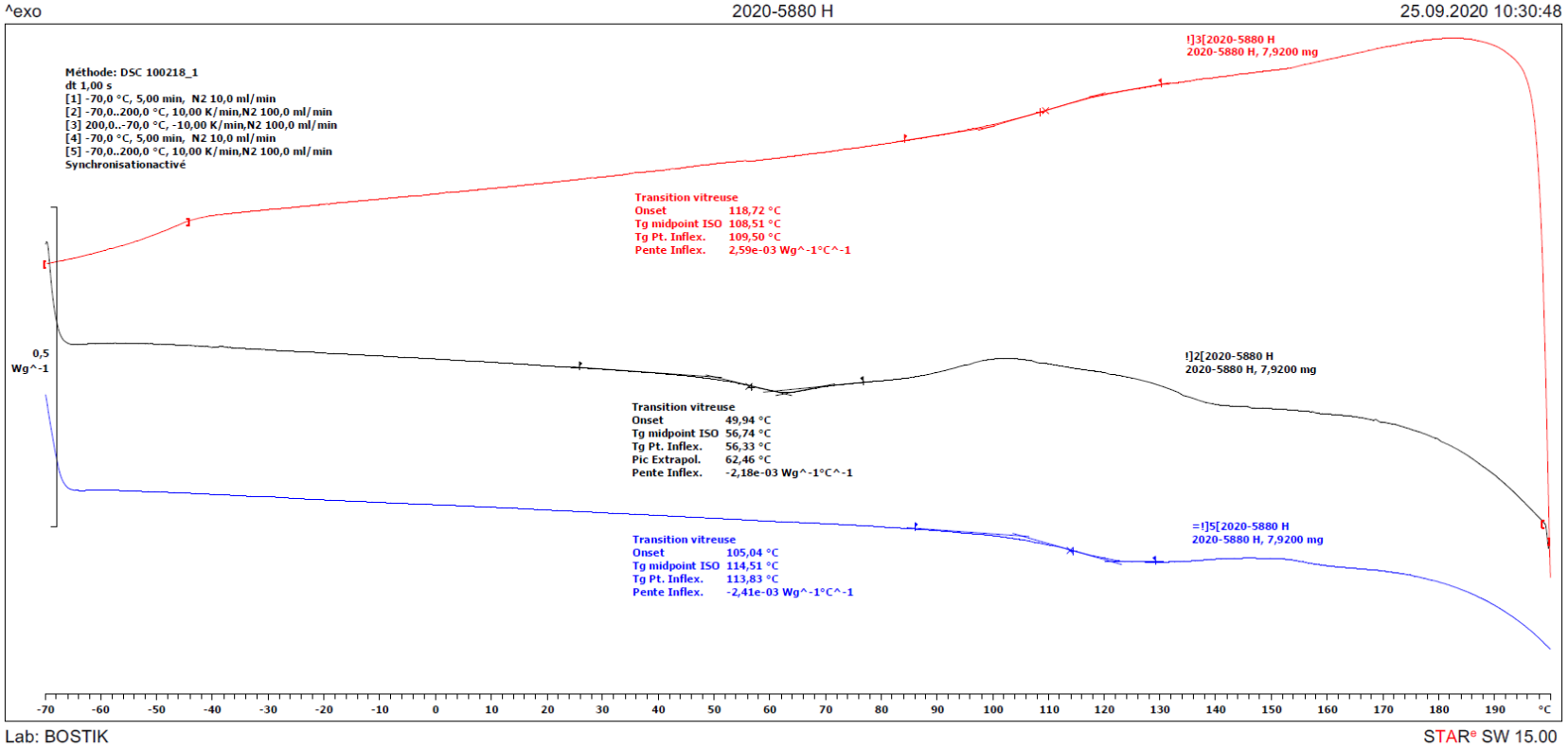
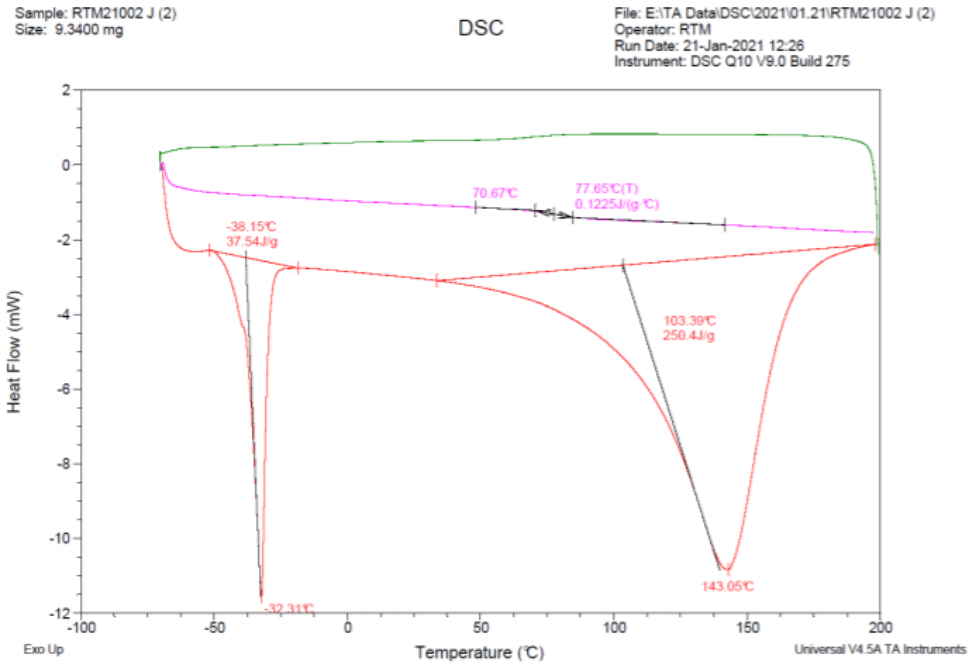


Figure 57. DSC spectra of Polyethylcyanoacrylate initiated by DIPEAB 1% at 60°C

RAPPORT D'ESSAI & ANALYSE – TEST & ANALYSIS REPORT	PolymerExpert **RF-ANA19001-A** *Cf.* PR-19001

Product designation	❑ Polystyrène
Batch Number	❑ J (RTM21002 J)
Test-Analysis Date	❑ 2021-01-21
Client	❑ BOSTIK

Propriété / *Properties*	**Résultat** / *Results*	**Spécifications** / *Specifications*	**Méthode** / *Method*
Températures caractéristiques	**Voir thermogramme ci-dessous**	N/A	**DSC** Heat/Cool/Heat -70°C à 200°C



☐ Conforme ☐ Non Conforme ☒ Non applicable

Spécification (si applicable) :

	QC	QA
Name	RAIMBAULT Marie	N/A
Function	Responsable Analyses et Contrôle Qualité	N/A
Sign and Date	2021-01-25	N/A

Figure 58. DSC spectra of Polystyrene initiated by DIPEAB 1% at 60°C

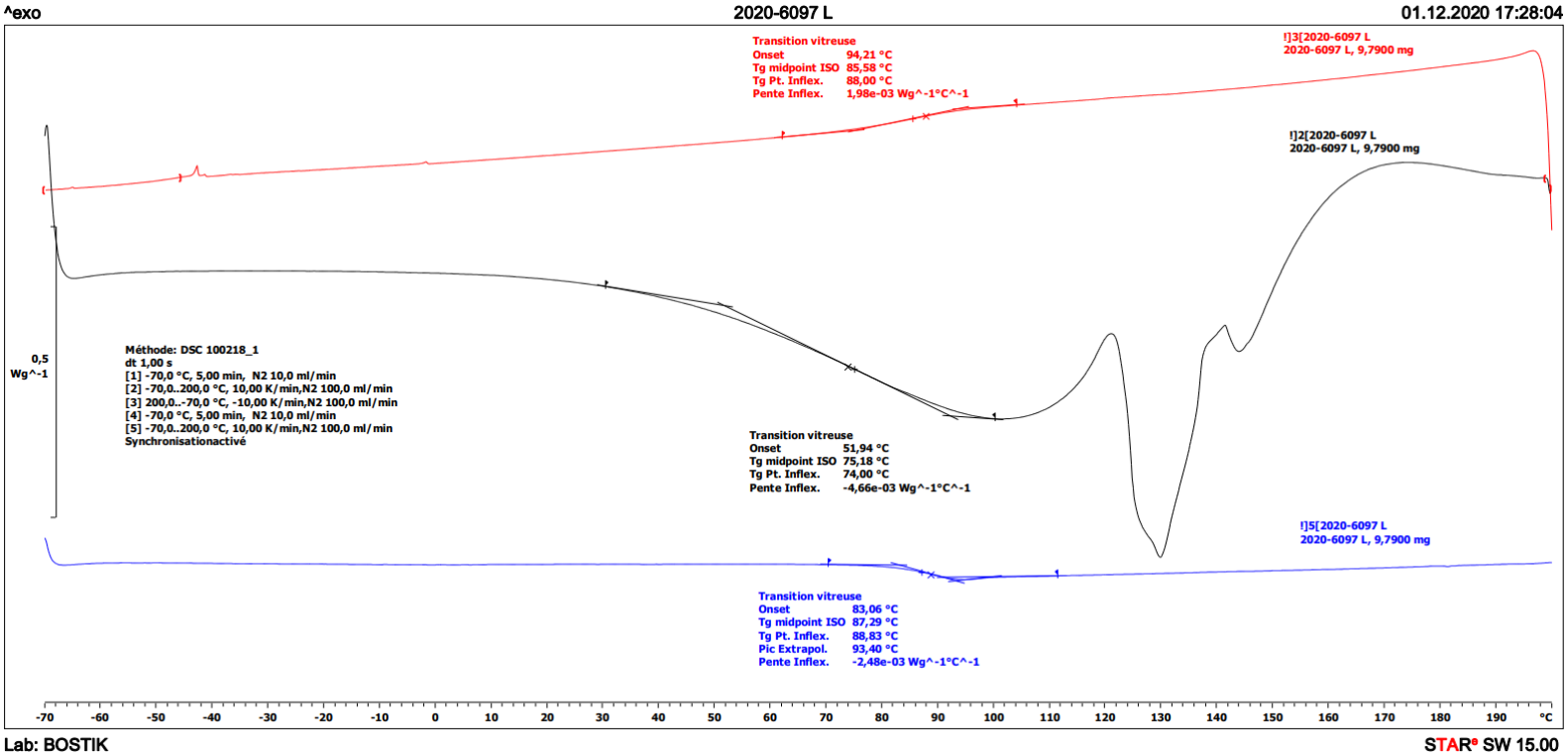


Figure 59. DSC spectra of PMMA-PS initiated by DIPEAB 1% at 60°C

VI. Lapshear values

LSS: Lap Shear Strength

LSSa: Lap Shear Strength average

FT: Failure type

CF: Cohesif Failure

AF: Adhesif Failure

Lapshear values corresponding to the figure 17

Triethylborane	Entry	LSS (MPa)	LSSa (MPa)	Standard deviation (σ)	FT
	Succinic anhydride	4.7, 5.2, 4.2.	4.7	0.41	CF
	n-dodecenyl succinic anhydride	6.3, 5.7, 7.5.	6.5	0.75	CF

Lapshear values corresponding to the figure 23

In situ trialkylborane	Entry	LSS (MPa)	LSSa (MPa)	Standard deviation (σ)	FT
	Ratio 1/3	*5.9, 2.8, 6.9, 4.2, 4.7, 4.3, 4.5.*	4.6	1.22	CF
	Ratio 2/3	*1.3, 1.4, 1.6.*	1.4	0.61	AF
	Ratio 1/4	*3.8, 5.0, 3.6.*	4.1	0.88	CF
	Ratio 1/10	*4.3, 4.3, 2.7, 5.9, 3.1, 3.3*	3.9	1.29	CF

Lapshear values corresponding to the figure 24

In situ trialkylborane	Entry	LSS (MPa)	LSSa (MPa)	Standard deviation (σ)	FT
	DIPEAB 1h	4.2, 5.1, 2.9.	4.1	0.90	CF
	DIPEAB 8h	2.7, 5.9, 3.1, 3.3.	3.7	0.76	CF
	DIPMAB 3h	3.3, 3.4, 1.2, 2.1, 2.8, 2.3, 3.4, 4.6, 4.1	3.0	1.1	CF

Lapshear values corresponding to the figure 25

In situ trialkylborane	Entry	LSS (MPa)	LSSa (MPa)	Standard deviation (σ)	FT
	DIPAB	4.6, 6.0, 4.2, 3.0, 5.4, 4.7, 4.4, 5.3, 5.5.	4.8	0.88	CF

Lapshear values corresponding to the figure 26

In situ trialkylborane	Entry	LSS (MPa)	LSSa (MPa)	Standard deviation (σ)	FT
	Divinyltetramethyl disiloxane	0.64, 4.6, 0.72, 2.2	2.1	1.9	CF

Lapshear values corresponding to the figure 27

In situ trialkylborane	Entry	LSS (MPa)	LSSa (MPa)	Standard deviation (σ)	FT
	THFMA (SR203H)	5.9; 2.8; 6.9; 4.2; 4.7; 4.3; 4.5.	4.6	1.3	CF
	CyclohexylMA (C.HMA)	3.8; 3.6; 2.7; 3.5; 3.1; 3.6; 3.9; 3.8.	3.5	0.42	CF

Lapshear values corresponding to the figure 28

In situ trialkylborane	Entry	LSS (MPa)	LSSa (MPa)	Standard deviation (σ)	FT
	11% aerosil*	5.2, 5.4, 3.0.	4.8	0.95	CF
	13% aerosil	2.0, 2.3	2.2	0.15	CF

Lapshear values corresponding to the figure 29

In situ trialkylborane	Entry	LSS (MPa)	LSSa (MPa)	Standard deviation (σ)	FT
	PEG 400	2.1; 4.4; 5.3; 5.3; 5.6; 5.8; 5.8; 6; 1.5.	5.3	1.7	CF
	Mesamoll	2.8; 5.9; 3.6; 3.8; 3.5; 3.7; 2.6.	3.7	1.1	CF
	Polysiloxane (HANSA SFA 32500)	4.0; 3.8; 3.8; 3.3; 4.1; 3.5; 4,9; 5.3.	4.1	0.68	CF
	Ethyl silicate (TES40 WN)	4.0; 3.3; 1.8; 2.4; 6.1; 4.2; 3.2; 3.9; 3.6.	3.6	1.2	CF
	Decane 25%	3.9, 4.4, 2.0, 4.5, 2.1, 2.0, 1.6, 1.8, 2.5	2.8	1.2	CF
	Decane 75%	3.6, 1.5, 4.1, 3.1, 2.8, 2.0, 4.7, 2.9	3.1	1.0	CF

Lapshear values corresponding to the figure 30

In situ trialkylborane	Entry	LSS (MPa)	LSSa (MPa)	Standard deviation (σ)	FT
	PE	1.9, 0.36, 1.3, 1.9, 1.6, 1.0, 1.3, 1.7, 0.46	1.3	0.58	CF