



HAL
open science

Copolymères dérivés de liquides ioniques comme précurseurs de carbènes N-hétérocycliques pour des applications en catalyse micellaire et le recyclage de polymères vinyliques

Anne-Laure Wirotius

► **To cite this version:**

Anne-Laure Wirotius. Copolymères dérivés de liquides ioniques comme précurseurs de carbènes N-hétérocycliques pour des applications en catalyse micellaire et le recyclage de polymères vinyliques. Polymères. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0254 . tel-03471023

HAL Id: tel-03471023

<https://theses.hal.science/tel-03471023v1>

Submitted on 8 Dec 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
SPÉCIALITÉ : POLYMERES

Par Anne-Laure WIROTIUS-LAMBERT

**Copolymères dérivés de liquides ioniques
comme précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques
pour des applications en catalyse micellaire
et le recyclage de polymères vinyliques**

Sous la direction de : Prof. Daniel TATON

Soutenance le 29 octobre 2021

Membres du jury :

Mme. M.LANSALOT
M. R. NICOLAY
M. M. PUCHEAULT
M. D. TATON

Directrice de Recherche, Université de Lyon
Professeur, ESPCI Paris, laboratoire C3M
Directeur de Recherche, Université de Bordeaux
Professeur, Université de Bordeaux

Rapporteur
Rapporteur
Président du jury
Directeur de thèse

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Cette thèse a été effectuée en quatre années compte tenu de mes missions d'Ingénieur d'études comme responsable du service de RMN à mener en parallèle. Je remercie le CNRS et le LCPO de m'avoir permis de financer ces quatre années de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Sébastien Lecommandoux, le directeur du LCPO, qui m'a autorisé et encouragé à effectuer cette thèse en parallèle de mon poste d'Ingénieur d'études CNRS. Merci également pour tous tes conseils et les discussions échangées notamment lors de mon entretien de thèse à mi-parcours.

Je tiens à remercier la directrice de recherche Muriel Lansalot de l'Université de Lyon, ainsi que M. Renaud Nicolaÿ, professeur à l'ESPCI à Paris, d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit. Merci à Mathieu Pucheault, directeur de recherche à l'université de Bordeaux, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et de m'avoir fait l'honneur d'en être le président.

Je tiens également à remercier le Docteur Audrey Llevot pour nos échanges concernant nos travaux sur la partie matériaux covalents adaptables. Merci pour ta patience et ta pédagogie qui m'ont permis de découvrir un nouveau domaine. Merci également au Professeur Yannick Landais de l'université de Bordeaux pour nos discussions lors de mon entretien de thèse à mi-parcours qui m'ont permis de prendre la bonne direction pour poursuivre et terminer ces travaux. Merci également au Docteur Joan Vignolle et au Docteur Simon Harrison pour nos discussions sur les carbènes et la catalyse.

Un grand merci à mon chef, Daniel Taton, qui m'a donné l'opportunité de réaliser cette thèse dans son équipe. Merci d'avoir cru en moi, de t'être démené pour que je puisse réaliser cette thèse en parallèle de mon poste d'Ingénieur d'études. Merci aussi de m'avoir permis de présenter mes travaux dans différents congrès et journaux scientifiques. Merci pour ta disponibilité, ta rigueur, ton soutien et tous nos échanges. Je me souviendrai de tes « petits tours » au labo pour venir aux nouvelles et observer toutes mes réactions de carbènes dans l'eau ! Tu m'as constamment permis de me dépasser et d'explorer diverses directions avec curiosité et excitation tout en me demandant d'aller au bout des choses. J'ai enrichi ainsi ma passion pour la chimie et la synthèse durant ces quatre années. Je te remercie et je te serai toujours très reconnaissante.

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

Dominique, Séverine, Aude, Elena et Claude) qui permet au LCPO de fonctionner au mieux et nous apporte un confort de travail exceptionnel.

Un merci particulier à Michel Schappacher, qui m'a initié à la chimie des polymères à mon arrivée au LCPO en 2011. Un grand merci à tous les collègues de l'équipe, Romain, Julien, Maréva, Paul, Winnie, Sofiem, qui m'ont accueillis et formés. Merci pour ces bons moments au labo, nos discussions scientifiques, nos rigolades, nos dessins parfois douteux et les multiples blagues qui permettent de conserver la bonne humeur au quotidien ! Je remercie également Nolween, Adrien et Ahmad pour leur aide lors de leur stage dans notre équipe.

Je tiens à remercier les experts du LCPO, Amélie et Sylvain pour leur aide précieuse en SEC, Manu pour les clichés en microscopie, Cédric et Gérard pour leur aide en analyse thermique et Christophe et Paul pour nos discussions sur la diffusion de la lumière. Je remercie aussi les experts des autres labos, Christine Labrugère pour l'XPS, Sabrina Lacomme pour le TEM, Alexandre Coynel pour les mesures d'ICP-MS et Brice Kauffman pour les RX. De plus je remercie toutes les personnes que j'ai pu former en RMN pendant ces quatre années afin de me libérer du temps pour être à la paillasse, Océane, Manon, Peter, Loïc, Guillaume, Romain, Peter, Mostafa, Camille, Quentin et Corentin.

Je remercie tout particulièrement Odette et Babeth qui sont devenus de vrais amies, pour votre bonne humeur au quotidien, nos discussions, les soirées, les crêpes ou les petites salades et les virées shopping... Merci à Rantanplan qui est mon collègue de bureau, mon ami, un frère, je me souviendrai de nos week-end pêche, de nos cafetos, de toutes les personnes que nous avons fait marcher (courir) et de notre passion commune pour le rhum, les Antilles et les plantes ! Je remercie aussi les sportives du LCPO pour nos sessions sport pendant le confinement et nos pauses café. Je remercie aussi tous les amis que j'ai pu côtoyer pendant ces années au labo ou en dehors, Super carotte, Super tomate, Océane, Michou, Mr. Roos, Chrystilla, Marine, Ségo, Lise, Mélanie, Marie-Sophie, Marc, Stéphane, Martina, Mimi et Michel, et bien d'autres...

Je tiens à remercier tout particulièrement Romain Lambert car il m'a tout appris sur la synthèse et les différentes techniques au laboratoire. J'ai eu l'honneur d'être sa stagiaire et de l'aider à terminer ses manip pour sa dernière année de thèse. Tu as été très pédagogue, d'un soutien sans faille tant au laboratoire que sur un plan personnel, en me remontant le moral et en absorbant le stress quand cela était nécessaire. Tu es aujourd'hui mon mari et ce n'est que le début d'une belle aventure...

Enfin, je remercie ma famille et tout particulièrement mon père qui m'avait dit... il n'y a pas d'âge pour faire une thèse, il suffit de s'inscrire ! (mais c'est un sacré boulot quand même !). Je remercie aussi

Remerciements

mes frères pour leurs encouragements, et oui, nous sommes une famille de docteurs ! J'ai une tendre pensée pour ma mère qui nous a quitté trop tôt et qui nous manque terriblement, encore plus lors de ces étapes importantes de nos vies. Je remercie aussi sincèrement ma belle-famille qui est très présente et me soutien au quotidien, que ça soit dans les bons ou mauvais moments. Merci à Corinne et Gil mes beaux-parents qui m'ont soutenus dans ces moments stressants, à Isabelle et Eric qui sont adorables et encore une fois présents notamment le jour de ma soutenance. Je tiens à remercier aussi Manon, ma belle-sœur d'être présente et aimante comme une sœur. Je remercie enfin mon fils, Léo, mon rayon de soleil, qui a 7 ans cette année et qui nous comble de bonheur et de sourires. Durant ces quatre années, j'ai souvent été interrogé, surtout par des femmes, sur la façon dont je pouvais concilier vie familiale et carrière scientifique. Cela n'a pas été facile et sans vous tous, tous cela aurait été impossible alors MERCI !

A ma petite maman,

A mon père,

« Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées. » Marie Curie.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Liste des abréviations employées, symboles et formules chimiques..... | 1 |
| Introduction générale..... | 4 |
| Chapitre I : Étude bibliographique : Carbènes <i>N</i>-hétérocycliques (NHCs) supportés sur polymères pour des réactions de catalyse et introduction à la catalyse micellaire..... | 11 |
| Table des matières..... | 12 |
| Introduction..... | 13 |
| 1. Généralités sur les carbènes..... | 14 |
| 2. Les carbènes <i>N</i> -hétérocycliques (NHCs)..... | 14 |
| 2.1. Historique..... | 15 |
| 2.2. Propriétés des carbènes..... | 15 |
| 2.2.1. Ligands NHCs..... | 16 |
| 2.2.2. Facteurs électroniques..... | 17 |
| 2.2.3. Facteurs thermodynamiques..... | 18 |
| 2.2.4. Facteurs stériques..... | 18 |
| 2.3. Synthèse..... | 21 |
| 2.3.1. Introduction..... | 21 |
| 2.3.2. Exemples et stratégies de synthèse..... | 21 |
| 2.3.3. Manipulations des NHCs..... | 24 |
| 3. Catalyseurs à base de NHCs supportés sur polymères..... | 25 |
| 3.1. Introduction..... | 25 |
| 3.2. Carbènes <i>N</i> -hétérocycliques supportés sur polymères pour l'organocatalyse..... | 26 |
| 3.2.1. Introduction..... | 26 |
| 3.2.2. Etat de l'art..... | 27 |
| 3.3. Carbènes <i>N</i> -hétérocycliques (NHC)s supportés sur polymère pour la catalyse organométallique..... | 40 |
| 3.3.1. Introduction..... | 40 |
| 3.3.2. Poly (carbènes <i>N</i> -hétérocycliques) complexés par du palladium ou poly(NHC-Pd)s..... | 41 |
| 3.3.3. Poly(carbènes <i>N</i> -hétérocyclique)s complexés par du cuivre, poly(NHC-Cu)s..... | 54 |
| 3.3.3.1. Introduction..... | 55 |
| 3.3.3.2. Polymères supportant des complexes NHC-Cu..... | 56 |

| | | |
|------|---|----|
| 4. | Catalyse micellaire..... | 59 |
| 4.1. | Concept..... | 59 |
| 4.2. | Quelques exemples de catalyse micellaire..... | 63 |
| | Conclusion et objectifs de ce travail de thèse..... | 70 |
| | Références..... | 72 |

Chapitre II : Catalyse organométallique micellaire à partir d'auto-assemblages de copolymères à blocs dérivés d'unités imidazolium et induits par coordination métal-carbène.....

82

| | | |
|-----|--|-----|
| | Table des matières..... | 83 |
| 1. | Introduction et objectifs..... | 88 |
| 2. | Synthèse du copolymère à blocs amphiphile..... | 88 |
| 2.1 | Introduction..... | 88 |
| 2.2 | Préparation de l'agent macro-RAFT à base de PEO..... | 89 |
| 2.3 | Préparation du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium..... | 90 |
| 2.4 | Synthèse du polymère PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PIL(Cl))..... | 91 |
| 2.5 | Synthèse des copolymères PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS ₂₄ - <i>co</i> -(NHC-Pd) ₁₁) 5 et PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS ₂₄ - <i>co</i> -(NHC-Cu) ₁₁) 5bis | 93 |
| 3. | Auto-assemblage en solution aqueuse des composés 5 et 5bis | 95 |
| 4. | Caractérisation des structures micellaires issues des copolymères..... | 96 |
| 5. | Catalyse micellaire..... | 98 |
| 5.1 | Micelles contenant du palladium..... | 98 |
| 5.2 | Synthèse de l'homologue moléculaire..... | 98 |
| 5.3 | Catalyse micellaire au palladium pour des réactions de couplages C-C en milieu aqueux..... | 100 |
| 5.4 | Catalyse micellaire au cuivre pour des réactions de cycloaddition de Huisgen (CuAAC)... | 106 |
| 5.5 | Analyse des phases aqueuses et des produits de réaction après catalyse micellaire..... | 110 |
| | Conclusion et perspectives..... | 114 |
| | Références..... | 117 |
| | Partie expérimentale (rédigée en anglais)..... | 122 |
| | Annexe..... | 136 |

Chapitre III : Nanoréacteurs micellaires intégrant des carbènes *N*-hétérocycliques**pour des réactions d'organocatalyse dans l'eau pure.....143**

Table des matières.....144

Résumé et illustration graphique.....145

1. Introduction et objectif du travail.....146

2. Synthèse et caractérisations des pré-catalyseurs dérivés d'acétate de benzimidazolium.....154

2.1 Préparation de l'agent macro-RAFT de PEO.....154

2.2 Synthèse du chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium.....154

2.3 Synthèse du chlorure de bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium.....1562.4 Synthèse de l'acétate de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium et de l'acétate de bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium.....1582.5 Synthèse du copolymère PEO₂₂₇-*b*-(PS-*co*-PIL_{*m*}(OAc)-*co*-PIL_{*d*}(OAc)).....158

3. Mise en évidence de la formation de carbènes et applications en catalyse micellaire.....162

3.1 Mise en évidence de la formation des NHCs dans l'eau.....162

3.2 Evaluation de l'activité des micelles en catalyse organique.....163

3.2.1 Condensation benzoïne.....164

3.2.2 Effet des différents composés (anion, réticulant) sur la catalyse de la condensation benzoïne.....170

3.2.3 Transestérification.....170

3.2.4 Cyanosilylation.....171

Conclusion.....172

Bibliographie.....174

Partie expérimentale (rédigée en anglais).....177

Chapitre IV : Matériaux recyclables réticulés par des dimères de carbènes *N*-hétérocycliques pour des applications en catalyse organique.....186

Table des matières.....187

Résumé et illustration graphique.....188

1. Introduction, contexte bibliographique et objectifs du travail.....190

1.1 Réseaux covalents adaptables (CANs).....190

1.2 Liaisons dynamiques.....192

1.3 CANs dérivés du polystyrène.....196

| | | |
|--------|---|------------|
| 1.4 | Dimérisation des NHCs..... | 200 |
| 2. | Synthèse et caractérisation..... | 202 |
| 2.1 | Etude de la réaction de dimérisation sur des modèles moléculaires..... | 202 |
| 2.2 | Synthèse de CAN par co-polymérisation de styrène et d'un monomère tétrafonctionnel contenant la fonction dynamique covalente..... | 205 |
| 2.2.1. | Synthèse du monomère tétrafonctionnel..... | 205 |
| 2.2.2. | Co-polymérisation radicalaire du monomère tétrafonctionnel avec du styrène..... | 207 |
| 2.2.3. | Propriétés thermiques des CANs..... | 208 |
| 2.3 | Mise en évidence de la dynamique d'échange..... | 209 |
| 2.3.1. | Remise en forme..... | 209 |
| 2.3.2 | Ajout d'un précurseur de carbène moléculaire afin de dé-réticuler le réseau.... | 210 |
| 2.3.3 | Ajout de disulfure de carbone : formation de l'adduit NHC-CS ₂ | 211 |
| 2.3.4 | Réseaux dynamiques polymères et catalyse organique..... | 212 |
| 2.4 | Synthèse de CANs par dimérisation de prépolymères possédant des fonctions précurseurs de NHC en chaîne pendante..... | 213 |
| 2.4.1 | Préparation des monomères liquides ioniques..... | 213 |
| 2.4.2 | Synthèse des prépolymères PS-co-PIL(TFSI)..... | 215 |
| 2.4.3 | Réticulation des prépolymères par dimérisation des carbènes..... | 219 |
| 2.5 | Synthèse de CANs à base d'acrylate de n-butyle..... | 222 |
| | Conclusion..... | 226 |
| | Références..... | 228 |
| | Partie expérimentale (rédigée en anglais)..... | 233 |
| | Annexe – A..... | 243 |
| | Annexe – B..... | 249 |
| | Conclusion générale..... | 250 |

Liste des abréviations employées, symboles et formules chimiques

Ad: adamantane

Ar: argon

Au: or

AIBN: azobisisobutyronitrile

ATRP: polarisation radicalaire par transfert d'atomes (atom transfer radical polymerization, *en anglais*)

Bz: benzyle

CAN: réseau covalent adaptable (covalent adaptable network, *en anglais*)

Cat: catalyseur

CMRP: polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes de cobalt (cobalt-mediated radical polymerization, *en anglais*)

CTA: agent de transfert de chaîne (chain transfer agent, *en anglais*)

Conv: conversion

Cu: cuivre

CuAAC: cycloaddition alkyne-azoture (copper(I)-catalysed alkyne azide cycloaddition, *en anglais*)

∅: dispersité

D₂O: eau deutérée

DCC: 1,3-dicyclohexylcarbodiimide

DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène

DLS: diffusion statique de la lumière (dynamic light scattering, *en anglais*)

DMA : Analyse mécanique dynamique

DMAP: 4-diméthylaminopyridine

DMF: diméthyl formamide

DMSO: diméthylsulfoxyde

DOSY: Diffusion par RMN (diffusion ordered spectroscopy, *en anglais*)

DSC: calorimétrie à balayage différentiel (differential scanning calorimetry, *en anglais*)

DVB: divinylbenzène

Et: éthyl

Et₂O: diéthyl éther

FRP : polymérisation radicalaire non contrôlée (free radical polymerization, *en anglais*)

H₂O : eau

HCl : acide chlorhydrique

ICP-MS: spectrométrie à plasma à couplage inductif (inductively coupled plasma mass spectrometry, *en anglais*)

IL: liquide ionique (ionic liquid, *en anglais*)

*i*Pr: isopropyle

K₂CO₃: carbonate de potassium

KH: hydrure de potassium

KHCO₃ : bicarbonate de potassium

KHMDS : bis(triméthylsilyl)amide de potassium

LiTFSI : bis(trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium

Me : méthyle

Mes : mésityle

MIL : monomère liquide ionique (monomeric ionic liquid, *en anglais*)

M_n : masse molaire moyenne en nombre

*n*BuA : acrylate de n-butyle

n-Buli: *n*-butyllithium

NaCl: chlorure de sodium

NaH: hydrure de sodium

NaHMDS: bis(triméthylsilyl)amide de sodium

NaO-*t*-Bu: *tert*-butoxide de sodium

NP: polymère nanoporeux (nanoporous polymer, *en anglais*)

NHC: carbène *N*-hétérocyclique (*N*-heterocyclic carbene, *en anglais*)

NMP: polymérisation radicalaire médiée par le nitroxyde (nitroxide mediated polymerization, *en anglais*)

NMR: résonance magnétique nucléaire (nuclear magnetic resonance, *en anglais*)

Nok: 3^e génération de surfactant synthétique

OAc: acétate

Pd: palladium

PEO: poly (oxyde d'éthylène)

Ph: phényle

pKa: constant d'acidité (acid dissociation constant, *en anglais*)

PIL: poly liquide ionique (poly(ionic liquid), *en anglais*)

PISA: polymérisation induite par auto-assemblage (polymerization-induced self assembly, *en anglais*)

PMMA: polyméthacrylate de méthyle (poly-(methyl methacrylate), *en anglais*)

Poly(NHC): poly carbène *N*-hétérocyclique (poly(*N*-heterocyclic carbene), *en anglais*)

POP: polymère organique poreux (porous organic polymer, *en anglais*)

PS: polystyrène

PTS: polyoxyéthylène α -tocophéryl sébacate

RAFT: polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (reversible addition fragmentation chain transfer, *en anglais*)

ROMP: polymérisation par ouverture de cycle (ring opening mediated polymerization, *en anglais*)

RT: température ambiante (room temperature, *en anglais*)

RX: rayons X

SCNP: nanoparticules composées d'une chaîne unique polymère repliée sur elle-même (single-chain nanoparticle, *en anglais*)

SDS: dodécyl sulfate de sodium

SEC: chromatographie d'exclusion stérique (size exclusion chromatography, *en anglais*)

*t*Bu: *tert*-butyle

*t*BuOK: *tert*-butoxide de potassium

TEM: microscopie électronique en transmission (transmission electron microscopy, *en anglais*)

TFSI: bis(trifluorosulfonyl)imide

*T*_g: température de transition vitreuse

TOF: nombre de cycle catalytique par unité de temps (turnover frequency, *en anglais*)

TON: nombre de cycle catalytique (turnover number, *en anglais*)

TPP: pyrophosphate de thiamine

TREN: tris(2-aminoéthyl)amine

TGA: analyse thermogravimétrique (thermogravimetric analysis, *en anglais*)

THF: tétrahydrofurane

XPS: spectrométrie photoélectronique à rayons X (X-ray photoelectron spectroscopy, *en anglais*)

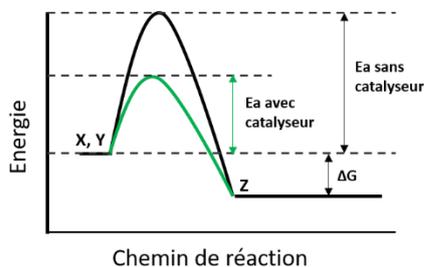
Introduction générale

Le développement de procédés chimiques plus écoresponsables est désormais reconnu comme une priorité pour l'industrie chimique. La raréfaction des ressources fossiles et le changement climatique imposent de repenser complètement nos habitudes de consommation et notre modèle de production. En phase avec la formalisation du concept largement adopté de *chimie verte* proposé par Anastas et Warner,¹ les chimistes recherchent des alternatives plus efficaces, moins énergivores, économiquement plus performantes et plus respectueuses de l'environnement par rapport aux modes de synthèses conventionnels.^{2,3}

Les procédés catalytiques peuvent répondre à un grand nombre de ces exigences. Ils se caractérisent par la mise en œuvre d'au moins une espèce chimique particulière, appelée catalyseur, et destinée à promouvoir une ou plusieurs étapes réactionnelles précises, qu'elles soient chimiques (avec des catalyseurs homogènes ou hétérogènes) ou biologiques (comme les enzymes, les bactéries, etc.). Dans la famille des catalyseurs



chimiques, on retrouve les composés à base de métaux que l'on nommera catalyseurs organométalliques, ou bien des espèces ne contenant pas de métaux que l'on nommera catalyseurs organiques. L'utilisation de catalyseurs génère des conditions permettant de faciliter le passage des barrières énergétiques des réactions. Plus particulièrement, les catalyseurs permettent la formation de nouveaux intermédiaires réactionnels, covalents ou non covalents, possédant des états



énergétiques propres, en dessinant ainsi des chemins réactionnels qui présentent des séquences de sauts énergétiques à franchir moins importants. L'énergie d'activation (E_a) globale de la réaction est alors abaissée. Pour cela, le catalyseur peut agir de plusieurs manières au niveau moléculaire, notamment en aidant à finement

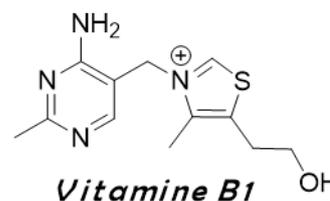
disposer les réactifs (les substrats), à la bonne distance les uns des autres, et surtout dans une orientation plus favorable. Une autre possibilité d'action pour aider à sauter cette barrière énergétique consiste à fragiliser la liaison chimique à modifier et/ou à rompre, en impliquant les propres fonctions chimiques du catalyseur (sites acides/bases, centres électrophiles/nucléophiles, etc.). Dans ce domaine, des solutions pour que les catalyseurs soient moins toxiques, recyclables et faciles à manipuler sont très recherchées.

Les catalyseurs sont indispensables pour la réalisation de procédés chimiques au niveau industriel. Les applications sont très vastes et concernent les industries pétrochimiques, pharmaceutiques ou encore l'alimentation. On considère que 90% des procédés chimiques industriels sont aujourd'hui réalisés à l'aide d'au moins un catalyseur. De plus, 30 à 40% de l'économie mondiale dépend directement de l'utilisation de catalyseurs.⁴

La réaction mettant en jeu la création d'une liaison carbone-carbone est certainement la plus répandue en chimie. Des développements importants dans ce domaine ont d'ailleurs été couronnés de succès, avec, par exemple, l'attribution du prix Nobel à Suzuki, Heck et Negishi en 2012. Dans ce cas précis, les réactions sont réalisées en présence de catalyseurs à base de métaux. Les catalyseurs métalliques, très utilisés industriellement, peuvent cependant représenter un danger pour l'environnement, en raison de la lixiviation des métaux. De plus, certains métaux sont chers et éventuellement peu abondants (palladium); la raréfaction des ressources conduiront alors à chercher des alternatives. L'immobilisation de catalyseurs sur des supports polymères peut être une solution, car cette approche combine plusieurs avantages, notamment une lixiviation limitée, la robustesse, une séparation facile et une recyclabilité aisée.

Dans ce contexte, les processus organocatalytiques font aussi l'objet d'une attention considérable.^{5,6} Dans la nature, la coenzyme thiamine (vitamine B1), un sel de thiazolium naturel, utilise une variante catalytique du « concept d'umpolung » dans son processus biochimique.⁷ L'umpolung est une modification chimique qui a pour but d'inverser la polarité d'un groupe fonctionnel en cours de réaction, permettant ainsi des réactions secondaires impossibles autrement. Dans le cas de la vitamine B1, l'espèce catalytiquement active est en fait un carbène.⁸

Les carbènes font partie des espèces réactives les plus étudiées en chimie organique. Les pionniers ayant montré les premières preuves de l'existence de carbènes sont Buchner et Curtius à la fin du 19e, suivis des



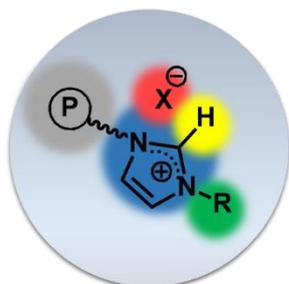
travaux de Staudinger et Kupfer au début du 20e siècle.^{9,10} Considérées comme des espèces très fugaces, ou tout au moins transitoires, ils ont pu être isolés pour la première fois en 1989 et 1991 avec les travaux de Bertrand *et al.*¹¹ et d'Arduengo *et al.*,¹² respectivement. Depuis, l'application des carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) en synthèse organique a connu un engouement considérable. Les NHCs sont non seulement utilisés comme ligands performants des métaux de transitions,^{6,13} mais aussi en tant que tels, c'est-à-dire comme catalyseurs organiques à part entière.^{14,15} Pourtant, et bien qu'ils soient parmi les espèces les plus étudiées en chimie, certains défis restent à relever pour envisager une adoption plus large des carbènes en synthèse. Par exemple, leur extrême sensibilité à l'air et à l'humidité limite encore leur utilisation et requiert des conditions de synthèse parfois drastiques. Il est donc nécessaire de proposer des approches permettant de faciliter la manipulation des espèces carbéniques.

Un autre enjeu en chimie consiste à mettre au point des catalyseurs synthétiques qui imitent les systèmes enzymatiques. Dans la nature, en effet, les réactions chimiques élémentaires ont lieu en milieu confiné grâce aux enzymes. Ceci permet des cinétiques de réaction extrêmement élevées et,

souvent, un contrôle stéréochimique optimal. L'environnement chimique ultra-précis et la taille sub-nanométrique des cavités biocatalytiques des enzymes sont à l'origine de telles sélectivités et réactivités. Dans l'optique de mimer de tels effets de confinement intervenant à l'état naturel, de très nombreux systèmes synthétiques ont été développés ces dernières décennies. On peut citer par exemple les nanoparticules composées de chaînes uniques repliées sur elles-mêmes (single-chain nanoparticles = SCNPs), les dendrimères, les versions supportées sur des résines, ou encore les structures micellaires.¹⁶⁻²²

C'est dans ce contexte que ce travail de recherche s'inscrit, à l'interface de la catalyse et de la chimie des polymères, pour ouvrir des perspectives et allier la robustesse des supports polymères à l'efficacité catalytique des NHCs. Il s'agit donc de proposer des alternatives concernant trois domaines d'applications : (i) la catalyse organométallique, pour limiter la lixiviation des métaux et favoriser leur recyclage ; (ii) la manipulation des carbènes dans l'eau pure pour des réactions d'organocatalyse ; et enfin (iii) une application en science des matériaux où les carbènes servent d'agents de réticulation réversibles.

Ce travail de thèse propose d'élargir le potentiel et le champ d'applications des NHCs. Il s'agit en particulier de synthétiser à façon de nouveaux copolymères supportant des sels de benzimidazolium, précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques et qui seront désignés par poly(NHC)s. L'objectif est de synthétiser des nanostructures immobilisant les NHCs, où les sites actifs sont confinés et isolés pour



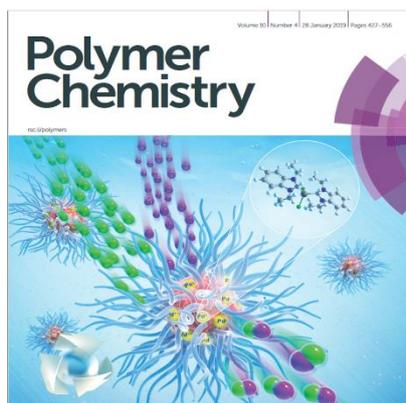
obtenir des effets de compartimentalisation, notamment dans l'eau pure.

Le fait que les NHCs soient supportés sur des chaînes polymères permet le recyclage du catalyseur, en plus de pouvoir utiliser de faibles charges catalytiques.

Ce manuscrit de thèse comporte quatre chapitres rédigés en français.

Seules les parties expérimentales sont rédigées en anglais. Il est organisé de la manière suivante.

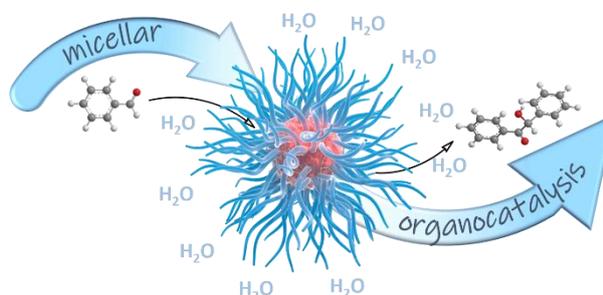
Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur l'élaboration de polymères servant de supports de NHCs utilisés en catalyse. Les aspects généraux concernant les NHCs sont d'abord introduits, éclaircissant leurs spécificités et leurs propriétés, avant de décrire les versions supportées sur polymères (poly(NHC)s) pour des utilisations en catalyse organique et organométallique. Enfin, est introduit le principe de « catalyse micellaire » et notamment l'effet de concentration locale possible au cœur d'une micelle amphiphile mimant les enzymes.



Le second chapitre décrit la conception de copolymères à blocs amphiphiles, constitués d'un bloc hydrophile de poly(oxyéthylène) et d'un bloc hydrophobe composé d'unités styrènes et d'unités styréniques porteuses de groupements chlorure de benzimidazolium, réparties statistiquement et servant à générer les NHCs *in situ*. L'addition de Pd(OAc)₂ (ou de Cu(OAc)₂), suivie de la nanopréciipitation dans l'eau pure entraîne en fait la réticulation du cœur hydrophobe et l'immobilisation des unités Pd-NHC₂ (ou Cu-NHC₂) dans le noyau hydrophobe, pour former des micelles robustes. Ces auto-assemblages ainsi induits par réticulation, après avoir été caractérisés précisément, ont alors été utilisés comme pré-catalyseurs pour des réactions de couplage C-C en milieu aqueux. Un effet de confinement des sites catalytiques sera mis en évidence et les performances en catalyse organométallique seront comparées à celles obtenues avec des homologues non micellisés. Les micelles catalytiques peuvent en outre être facilement recyclées et réutilisées dans de nouveaux cycles de catalyse.

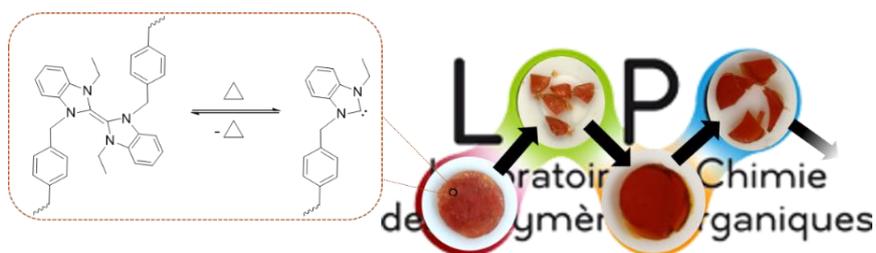
Ces auto-assemblages ainsi induits par réticulation, après avoir été caractérisés précisément, ont alors été utilisés comme pré-catalyseurs pour des réactions de couplage C-C en milieu aqueux. Un effet de confinement des sites catalytiques sera mis en évidence et les performances en catalyse organométallique seront comparées à celles obtenues avec des homologues non micellisés. Les micelles catalytiques peuvent en outre être facilement recyclées et réutilisées dans de nouveaux cycles de catalyse.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles *via* l'utilisation d'un nouveau monomère difonctionnel particulier pour une utilisation en catalyse organique micellaire par les NHCs. Le bloc hydrophile est à nouveau constitué de poly(oxyéthylène), tandis que le bloc hydrophobe est composé d'unités styrènes et d'unités styréniques porteuses de groupements acétate de benzimidazolium styrénique réparties statistiquement. Des unités difonctionnelles introduites spécifiquement *via* la synthèse préalable d'un agent de réticulation conçu à façon vont permettre la réticulation du cœur de la micelle pendant la polymérisation et ainsi



d'isoler les sites NHCs formés *in situ* pour des réactions d'organocatalyse dans l'eau pure. Celles-ci incluent la condensation benzoïne et la transestérification. A nouveau, un effet de confinement des sites catalytiques a été mis en évidence sans dégradation des NHCs. Ce système, totalement autonome, élargira le champ des possibilités et l'utilisation et manipulation des espèces carbéniques dans l'eau pure, en permettant plusieurs cycles de catalyse sans dégradation du site actif avec des rendements nettement supérieurs à ceux obtenus en solvant organique avec une purification par simple filtration.

Dans le quatrième et dernier chapitre, une autre propriété des carbènes est exploitée, en l'occurrence



leur capacité à s'auto-dimériser sélectivement de manière réversible. Cet équilibre, appelé « équilibre de Wanzlick »,

permet d'introduire des points de réticulations dynamiques entre les chaînes polymères -constituées de copolymères statistiques à base de styrène ou d'acrylate de *n*-butyle et d'unités liquide ionique de type benzimidazolium- afin d'obtenir des matériaux auto-réparants. Deux approches différentes sont mises en œuvre : la synthèse directe par « copolymérisation réticulante » en ayant recours à un monomère tétrafonctionnel intégrant une double liaison C=C dynamique et servant d'agent de réticulation qui est ensuite copolymérisé par RAFT avec du styrène (ou acrylate de *n*-butyle), ou bien la synthèse préliminaire du copolymère suivie de sa réticulation (post-modification chimique). Les copolymères obtenus sont caractérisés, mis en forme à la presse et leurs propriétés thermiques sont étudiées. La dynamique de la liaison oléfinique ainsi générée est évaluée notamment en catalyse organique pour la réaction de condensation benzoïne.

Références

1. Anastas, P. T., Bartlett, L. B., Kirchoff, M. M. & Williamson, T. C. The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry. *Catal. Today* **55**, 11–22 (2000).
2. Trost, B. M. The atom economy - A search for synthetic efficiency. *Science*. **254**, 1471–1477 (1991).
3. Sheldon, R. A. The e Factor: Fifteen years on. *Green Chem.* **9**, 1273–1283 (2007).
4. César, V. & Bellemin-Lapponnaz, S. Les carbènes *N*-hétérocycliques: De formidables ligands pour la chimie organométallique. *Actualite Chimique* 8–14 (2009).
5. Enders, D., Niemeier, O. & Henseler, A. Organocatalysis by *N*-heterocyclic carbenes. *Chem. Rev.* **107**, 5606–5655 (2007).
6. Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M. & Glorius, F. An overview of *N*-heterocyclic carbenes. *Nature* **510**, 485–496 (2014).
7. Hollóczki, O., Kelemen, Z. & Nyulászi, L. On the organocatalytic activity of *N*-heterocyclic carbenes: Role of sulfur in thiamine. *J. Org. Chem.* **77**, 6014–6022 (2012).
8. Mizuhara, S. & Handler, P. Mechanism of thiamine-catalyzed reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 571–573 (1954).
9. E. Büchner, T. C. About the effect of diazoacetic ether. *Com. from the Chem. Laboratory of the Royal Academy of Sciences in Munich* 2377–2379 (1884).
10. Staudinger, H. & Kupfer, O. About reactions of methylene. Diazomethane. *German Society Chem.* **45**, 501–509 (1912).
11. Igau, A., Grutzmacher, H., Baceiredo, A. & Bertrand, G. Analogous .alpha.,.alpha.'-bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable .lambda.3-phosphino carbene-.lambda.5-phosphaacetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6463–6466 (1988).
12. Arduengo, A. J., Harlow, R. L. & Kline, M. A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 361–363 (1991).
13. Díez-González, S., Marion, N. & Nolan, S. P. *N*-Heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis. *Chem. Rev.* **109**, 3612–3676 (2009).
14. Dalko, P. I. & Moisan, L. In the golden age of organocatalysis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **43**, 5138–5175 (2004).
15. Van der Helm, M. P., Klemm, B. & Eelkema, R. Organocatalysis in aqueous media. *Nat. Rev. Chem.* **3**, 491–508 (2019).
16. Vriezema, D. M., Aragonès, M. C., Rowan, A. E. & Nolte, R. J. M. Self-assembled nanoreactors. *Chem. Rev.* **105**, 1445–1489 (2005).
17. Gao, H. Development of star polymers as unimolecular containers for nanomaterials. *Macromol. Rapid Commun.* **33**, 722–734 (2012).
18. Bosman, A. W., Janssen, H. M. & Meijer, E. W. About dendrimers: structure, physical properties, and applications. *Chem. Rev.* **99**, 1665–1688 (1999).
19. Cole, J. P., Hanlon, A. M., Rodriguez, K. J. & Berda, E. B. Protein-like structure and activity in synthetic polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **55**, 191–206 (2017).
20. Deraedt, C. & Astruc, D. Supramolecular nanoreactors for catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **324**, 106–122 (2016).
21. Pera-Titus, M., Leclercq, L., Clacens, J. M., De Campo, F. & Nardello-Rataj, V. Pickering interfacial catalysis for biphasic systems: From emulsion design to green reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 2006–2021 (2015).
22. Altintas, O. & Barner-Kowollik, C. Single-chain folding of synthetic polymers: a critical update. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 29–46 (2016).

Chapitre I : Étude bibliographique

Carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) supportés sur polymères pour des réactions de catalyse et introduction à la catalyse micellaire

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Table des matières | 12 |
| Introduction | 13 |
| 1. Généralités sur les carbènes | 13 |
| 2. Les carbènes <i>N</i>-hétérocycliques (NHCs) | 14 |
| 2.1. Historique | 15 |
| 2.2. Propriétés des carbènes | 15 |
| 2.2.1. Ligands NHCs | 16 |
| 2.2.2. Facteurs électroniques | 17 |
| 2.2.3. Facteurs thermodynamiques | 18 |
| 2.2.4. Facteurs stériques | 18 |
| 2.3. Synthèse | 21 |
| 2.3.1. Introduction | 21 |
| 2.3.2. Exemples et stratégies de synthèse | 21 |
| 2.3.3. Manipulations des NHCs | 24 |
| 3. Catalyseurs à base de NHCs supportés sur polymères | 25 |
| 3.1. Introduction | 25 |
| 3.2. Carbènes <i>N</i> -hétérocycliques supportés sur polymères pour l'organocatalyse | 26 |
| 3.2.1. Introduction | 26 |
| 3.2.2. Etat de l'art | 27 |
| 3.3. Carbènes <i>N</i> -hétérocycliques supportés sur polymère pour la catalyse organométallique | 40 |
| 3.3.1. Introduction | 40 |
| 3.3.2. Poly (carbènes <i>N</i> -hétérocyclique)s complexés par du palladium ou poly(NHC-Pd)s | 41 |
| 3.3.3. Poly(carbènes <i>N</i> -hétérocyclique)s complexés par du cuivre, poly(NHC-Cu)s | 54 |
| 3.3.3.1. Introduction | 54 |
| 3.3.3.2. Polymères supportant des complexes NHC-Cu | 56 |
| 4. Catalyse micellaire | 59 |
| 4.1. Concept | 59 |
| 4.2. Quelques exemples de catalyse micellaire | 63 |
| Conclusion et objectifs de ce travail de thèse | 70 |
| Références | 72 |

Introduction

Depuis la mise en évidence des carbènes stables par les équipes de Bertrand et de Arduengo, il y a plus de 30 ans,^{1,2} ces espèces ont suscité un engouement extraordinaire. Longtemps considérés comme très fugaces ou tout au moins transitoires, les carbènes, en effet, ont été développés de manière considérable lors des quatre dernières décennies. Ils sont non seulement utilisés comme ligands performants de métaux de transition, mais ils présentent également une chimie riche et variée en tant que tels. Les carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs), en particulier, ont connu une popularité croissante et ont émergé comme outils efficaces pour la synthèse de molécules en chimie. Notamment, à travers leur utilisation en tant que catalyseurs organiques à part entière, les NHCs ont permis des avancées importantes, non seulement en synthèse moléculaire,^{3,4,5} mais aussi en chimie macromoléculaire.^{6,7} Dans ce chapitre, nous allons d'abord décrire les caractéristiques principales des carbènes, et plus particulièrement des NHCs, incluant leurs propriétés, leur synthèse et leur manipulation. Le sujet principal abordé concerne les versions supportées sur des chaînes polymères, désignées (poly(NHC)s), pour des utilisations en catalyse organique et organométallique.⁸⁻¹⁰ L'intention de ce chapitre est de donner au lecteur une vision claire des travaux de recherches utilisant les poly(NHC)s, et de positionner ce travail de thèse vis-à-vis de l'état de l'art.

1. Généralités sur les carbènes

Les carbènes sont des espèces neutres divalentes très réactives. Ils ont été mentionnés par Dumas *et al.* pour la première fois en 1835.¹¹ Les auteurs tentaient de générer le fragment méthylène (CH₂:) par déshydratation du méthanol (**Schéma 1**), considérant que le méthanol constituait un mélange de méthylène et d'eau. L'idée était d'utiliser du pentoxyde de phosphore ou de l'acide sulfurique pour éliminer la molécule d'eau. Cette réaction n'a pas permis de former de carbène.

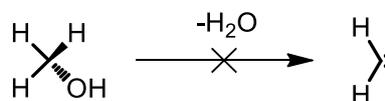
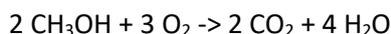


Schéma 1. Tentative de déshydratation du méthanol pour la génération du fragment méthylène.¹¹

Les auteurs avaient observé la formation d'un gaz, dont nous savons aujourd'hui qu'il s'agit du CO₂, par réaction de deux molécules de méthanol tel que :



Depuis, de nombreux efforts ont été entrepris pour tenter d'isoler les carbènes. Mais il faudra attendre les années 1980, avec les travaux de Bertrand *et al.*¹ et d'Arduengo *et al.*² pour que les premiers

carbènes soient synthétisés, caractérisés et isolés. Le phosphinocarbène est le premier carbène stable isolé par l'équipe de Bertrand et ses collaborateurs en 1988 (**Schéma 2(1)**).¹

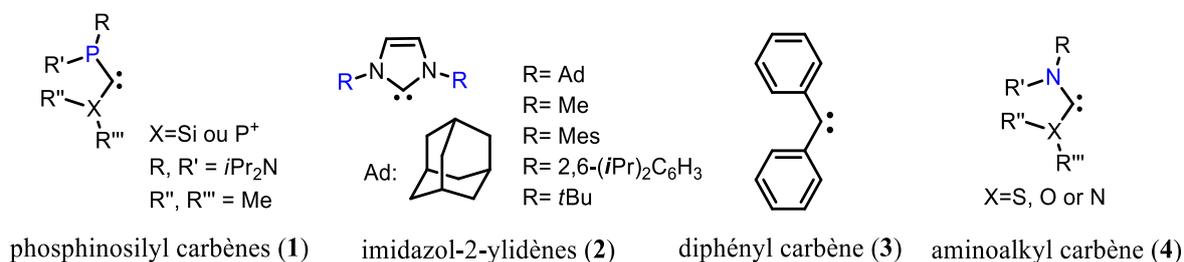


Schéma 2. Structure de quelques carbènes singulets ayant été isolés.

Arduengo et son équipe sont ensuite parvenus à isoler le 1,3-diadamantylimidazol-2-ylidène : il s'agit du premier NHC stable ayant pu être isolé et cristallisé (**Schéma 2(2)**).² D'autres carbènes, comme le diphenyl carbène (**Schéma 2(3)**) et les carbènes amino alkyl, ont été mis en évidence mais jamais isolés (**Schéma 2(4)**).¹²

2. Les carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs)

Les NHCs sont des composés cycliques qui possèdent au moins un atome d'azote lié au carbone carbénique dans leur structure (**Figure 1**).

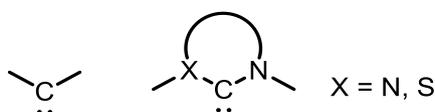


Figure 1. Structure schématique d'un carbène (gauche) et d'un NHC (droite).

Depuis une trentaine d'années, l'utilisation des NHCs en chimie s'est accrue de manière significative. Cet enthousiasme est lié à la possibilité de manipuler leurs propriétés électroniques et stériques pour adapter leurs performances, notamment en catalyse. L'évolution du nombre de publications sur le sujet depuis 1984 est une bonne illustration de cet engouement (**Figure 2**).

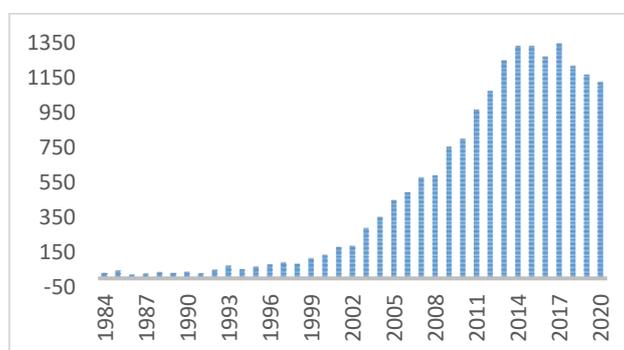


Figure 2. Evolution du nombre de publications concernant les carbènes *N*-hétérocycliques depuis 1984 (Source Scifinder, mot clef : NHC).

2.1. Historique

La structure générale d'un NHC est décrite dans la **Figure 3**. Ces hétérocycles possèdent deux ou trois hétéroatomes. La modification des groupements R^1 à R^4 permet de moduler leurs propriétés électroniques et stériques, et par conséquent, leur réactivité.¹²

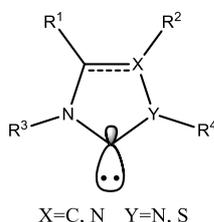


Figure 3. Structure générale des NHCs.

On peut distinguer quatre familles principales de NHCs, selon la présence d'hétéroatomes et/ou d'insaturations. D'une manière générale en catalyse, on cite les triazolylidènes, les thiazol-ylidènes^{3,13}, les imidazoline-ylidènes et les imidazol-ylidènes (**Figure 4**).¹⁴⁻¹⁹

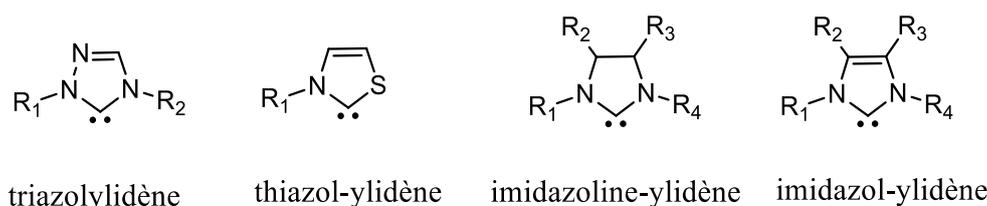


Figure 4. Principales familles de NHCs.

2.2. Propriétés des carbènes

En raison de leur densité électronique élevée, les carbènes montrent un caractère donneur « σ » très fort. Ils possèdent 6 électrons sur la couche de valence : 4 de ces électrons sont engagés les liaisons avec les groupements adjacents, les deux autres restent dans la même orbitale (**Figure 5**). Ces propriétés font des carbènes des espèces très réactives, leur durée de vie étant généralement inférieure à 1s (0,1-1 ns).²⁰

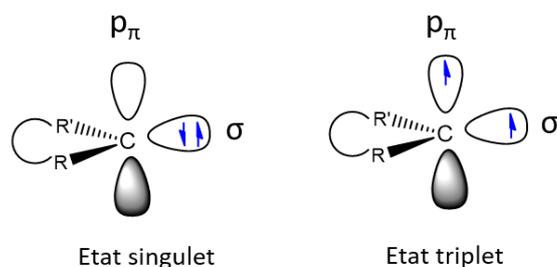


Figure 5. Configurations électroniques d'un carbène à l'état singulet et triplet.

Les NHCs font partie de la famille des carbènes singulets, ce qui explique leur caractère ambivalent. En effet, la paire libre d'électrons dans l'orbitale « σ » occupée leur confère des propriétés nucléophiles, tandis que leur caractère électrophile s'explique par la présence de la lacune électronique sur l'orbitale p_π .²¹ À la fin des années 60, les travaux de Wanzlick et Öfele ont permis d'isoler les premiers complexes métalliques stables porteurs de ligands NHCs. Les auteurs ont alors obtenu un complexe dans lequel le NHC est coordonné à un atome de mercure (**Schéma 3**).^{21,22} Ceci illustre bien les propriétés nucléophiles des NHCs.

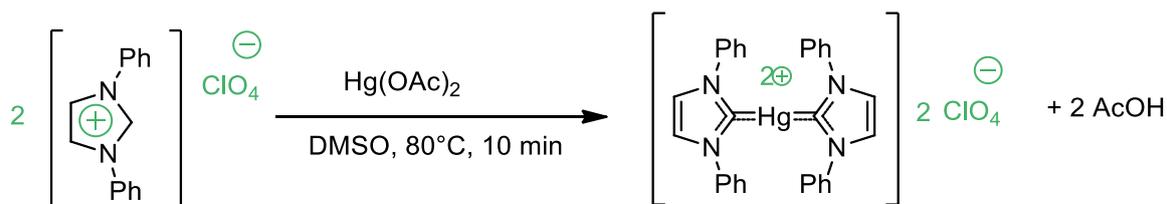


Schéma 3. Travaux de Wanzlick et Öfele en 1961.²¹

2.2.1. Ligands NHCs

Les NHCs sont souvent considérés comme des analogues des phosphines pour leur application en catalyse homogène. Cette comparaison, même si elle est justifiée, est un peu réductrice car les NHCs possèdent des propriétés et des activités catalytiques souvent bien supérieures à celles des complexes phosphinés. Ceci est dû à la forte densité électronique induite par ces ligands sur le centre métallique, à leur structure et à leur encombrement stérique facilement ajustables, dans de nombreux cas, le remplacement du ligand azoté ou phosphoré par un ligand carbénique donne lieu à une augmentation significative de l'activité catalytique. Des résultats impressionnants ont été obtenus, notamment dans le cas de transformation organique mettant en jeu le ruthénium sur la réaction de métathèse des oléfines (**Figure 6**).²³

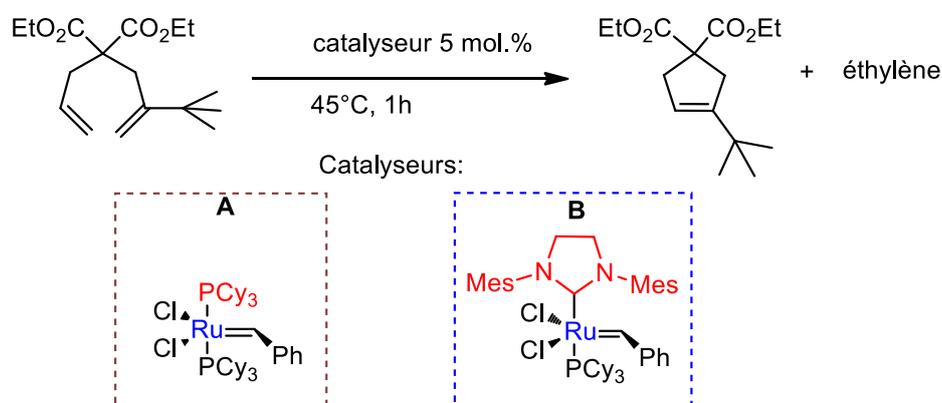


Figure 6. Exemple d'une réaction de métathèse d'oléfines donnant une fermeture de cycle avec **A** catalyseur phosphiné et **B** catalyseur de Grubbs « de seconde génération » contenant un NHC.²³

Dans cette réaction, la double liaison d'un alcène est rompue pour en créer un autre. Les complexes de ruthénium **A** et **B**, développés par l'équipe de Grubbs (prix Nobel de chimie en 2005), font partie des catalyseurs les plus souvent utilisés pour des applications en réaction de métathèse.²³

En modifiant le complexe **A** par le complexe **B**, *i.e.* par simple substitution d'un ligand phosphine par un ligand NHC, l'activité du système catalytique est totalement modifiée. Ainsi, la réaction de métathèse de fermeture de cycle représentée **Figure 6** n'est pas possible avec le catalyseur phosphiné **A**, mais celle-ci est quantitative en présence du catalyseur **B**. Ce système a énormément contribué à l'utilisation généralisée de la réaction de métathèse en chimie organique.

2.2.2. Facteurs électroniques

La présence des deux atomes d'azote stabilise fortement le NHC par délocalisation des doublets non-liants vers l'orbitale p_{π} vacante du carbone (caractère π -donneur). De plus, le doublet libre de l'atome de carbone est stabilisé par effet inductif des deux atomes d'azote adjacents (effet σ -accepteur) (**Figure 7**).¹⁴

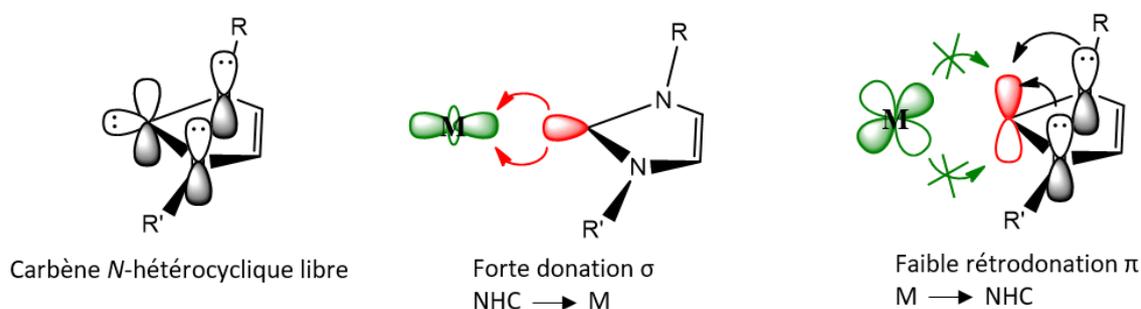


Figure 7. Représentations des interactions orbitales pour un NHC libre et pour la liaison NHC-métal.

La présence d'une paire d'électrons libre en fait d'excellents ligands L selon le modèle de Green,²⁴ c'est-à-dire que ces ligands disposent d'une paire libre engagée dans la complexation. Les NHCs induisent une très grande densité électronique sur le centre métallique (**Figure 8**). Leur caractère donneur est

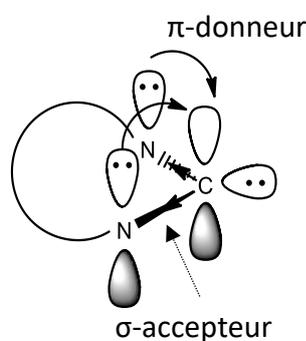


Figure 8. Stabilisation par effets électroniques.

relativement homogène selon le NHC, contrairement aux phosphines où les substituants sont

directement liés à l'atome de phosphore. Les propriétés électroniques peuvent être variées selon la nature du cycle, ainsi, le pouvoir donneur augmente dans l'ordre : benzimidazole < imidazole.

2.2.3. Facteurs thermodynamiques

Les NHCs forment des liaisons très stables avec la majorité des métaux, plus fortes par rapport aux liaisons phosphine-métal. L'insaturation du cycle n'a que peu d'influence sur les énergies de dissociations. Cette robustesse a pour conséquence que les NHCs restent liés au métal au cours d'une catalyse, permettant ainsi d'augmenter la longévité du système et sa résistance à la température, l'humidité ou l'air.

2.2.4. Facteurs stériques

Outre l'influence des paramètres électroniques dans la stabilisation des NHCs, le facteur stérique a été très étudié.²⁵ En 1960, Wanzlick *et al.* ont observé la formation du dimère de carbène. Cette observation les ont amené à suggérer un équilibre entre le carbène libre et le dimère correspondant. Cet équilibre est communément appelé « équilibre de Wanzlick » (**Figure 9**).^{21,26,27}

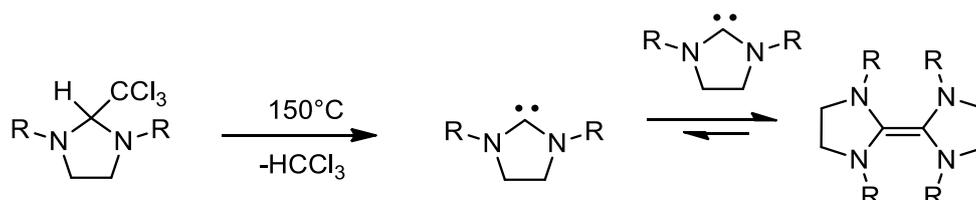


Figure 9. Travaux de l'équipe de Wanzlick *et al.* : observation de la dimérisation lors de l'élimination d'HCl du dérivé imidazoline.²⁶

L'influence de l'encombrement stérique des substituants R sur la dimérisation a fait l'objet de nombreuses études.^{21,22,27-31} Arduengo *et al.*, par exemple, ont montré que des substituants très encombrants sur les atomes d'azote empêchent cette dimérisation par effet stérique (**Figure 10**).²

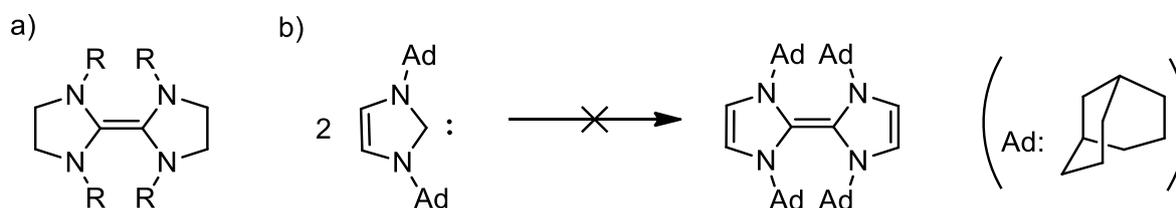


Figure 10. (a) Dimère (b) premier NHC isolé par Arduengo qui ne dimérise pas.

La même équipe a décrit la synthèse de nouveaux imidazol-2-ylidènes stables avec des groupements moins encombrants de type mésityle (a), phényle (b) ou méthyle (c) (**Figure 11**). Ces trois NHCs s'avèrent stables, contredisant le fait que l'encombrement stérique serait un facteur indispensable à

leur stabilité.²⁸⁻³⁰ En 1995, cette équipe a réussi à synthétiser l'analogue saturé du NHC (**c**) qui s'est avéré stable en solution pendant quelques jours (**d**).^{28,30}

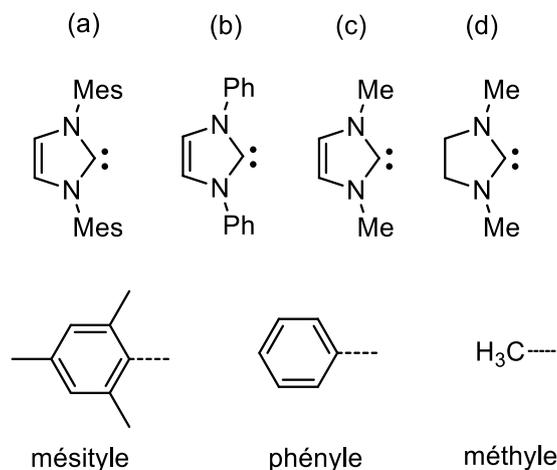


Figure 11. NHCs synthétisés par Arduengo *et al.*^{28,30}

Des études ont montré que l'aromaticité du cycle peut aussi contribuer à la stabilisation des NHCs libres.^{28,30} En 1997, Denk *et al.* ont étudié la stabilité des NHCs porteurs de cycles saturés (**Figure 12**). Les auteurs ont montré que de tels NHCs sont stables pendant quelques jours (**e**), mais finissent par se dimériser lentement, contrairement à leurs homologues insaturés (**f**).³² Cependant, le composé (**g**) peut être conservé dans le benzène à -20 °C indéfiniment.

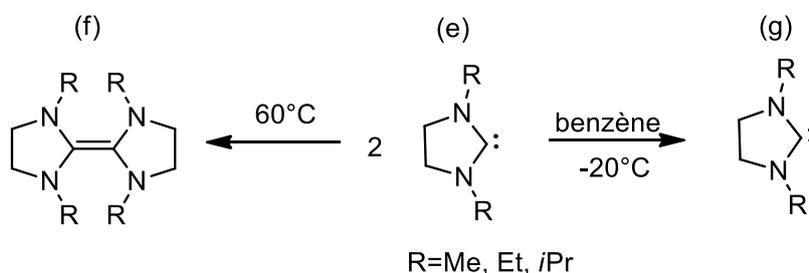


Figure 12. « Equilibre de Wanzlick » étudié par Denk *et al.* concernant les NHCs porteurs de cycles saturés.³²

Les dimères ainsi dérivés des NHCs libres sont sensibles à l'air et à l'humidité (**f**). Leur dissociation en NHC par chauffage n'a cependant pas pu être observée par suivi RMN. Suivant les groupements R, la stabilité des dimères vis-à-vis du chauffage est différente. Dans le cas du composé porteur des groupements *tert*-butyle, le carbène est stable et peut alors être distillé sans décomposition.²⁹

En 2007, Denk *et al.* ont étudié l'influence des effets électroniques et stériques dans la stabilisation de l'« équilibre de Wanzlick ». ²⁵ Ils ont montré que les NHCs insaturés ne peuvent pas se dimériser (**Figure 13**), en raison de l'aromaticité du cycle qui tend à stabiliser les NHCs et les rend thermodynamiquement stables face à la dimérisation.

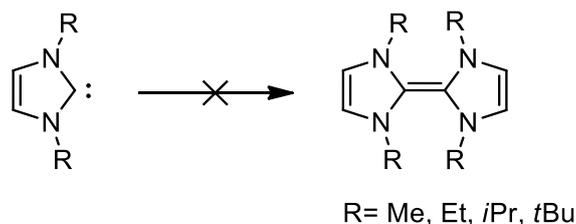


Figure 13. Effets stériques des groupements sur l' « équilibre de Wanzlick » étudiés par Denk *et al.*²⁵

Les auteurs ont aussi étudié plusieurs NHCs insaturés dotés de substituants différents sur les deux atomes d'azote.²⁵ La présence d'un seul groupement encombré permet ainsi d'empêcher la dimérisation dans le cas des carbènes disubstitués. Pour cela, ils ont pris en compte la formation des deux oléfines possibles, c'est-à-dire le dimère (**E**) dans laquelle les contraintes stériques sont moins importantes que dans le dimère (**Z**) (**Figure 14**). Expérimentalement, ils n'ont pas observé la formation de ces produits ; les énergies de dimérisation calculées par DFT ont montré que la formation du dimère est thermodynamiquement défavorable.

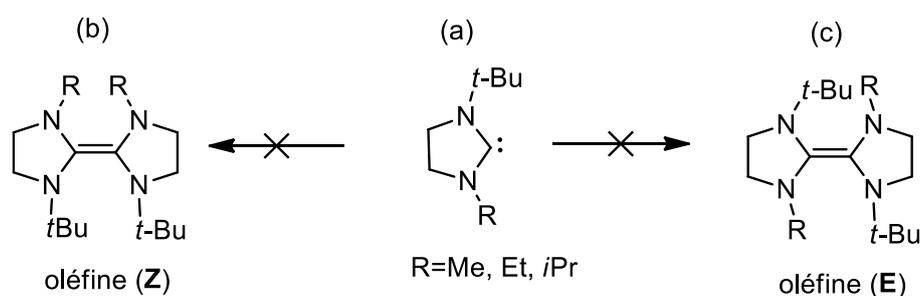


Figure 14. Dimérisation de carbènes possédant des groupements différents sur les deux atomes d'azote selon Denk *et al.*³³

Ces études ont confirmé que la stabilisation des dimères résulte des effets stériques et électroniques des substituants sur les atomes d'azote. Une légère augmentation de la stabilité a été observée avec les substituants suivants dans cet ordre : méthyle, éthyle, isopropyle et enfin *tert*-butyle.

En 2006, Bielawski *et al.* ont mis à profit cet « équilibre de Wanzlick » pour synthétiser des polymères par « dimérisation polymérisante » de bis-NHCs (**Schéma 4**).³¹ La formation de polymères dépend de la température et de la concentration. La dynamique d'échange a été démontrée *via* l'ajout de palladium.

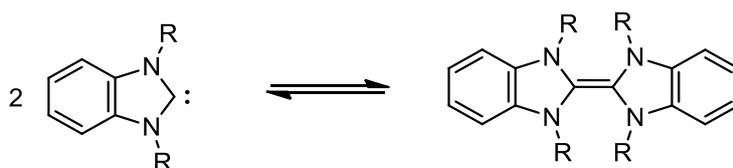


Schéma 4. « Équilibre de Wanzlick » décrit par Bielawski *et al.*³¹

2.3. Synthèse

2.3.1. Introduction

Il existe un certain nombre de revues rassemblant les méthodes de synthèse des NHCs.^{12,14,17} Ce n'est pas l'objet de cette bibliographie de s'étendre sur ces différentes voies possibles et seules quelques-unes de ces méthodes sont discutées ci-après.

2.3.2. Exemples de stratégies de synthèse

Une stratégie de synthèse bien connue pour générer les carbènes consiste à induire l' α -élimination d'halogénoalcanes, soit *via* l'utilisation d'une base forte, soit par thermolyse d'un précurseur comme dans le cas du dichlorocarbène (**Schéma 5**).^{14,34,35}

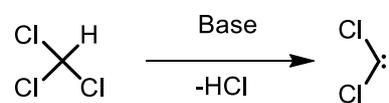
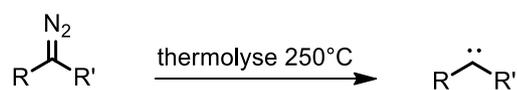


Schéma 5. Élimination d'HCl du chloroforme générant le dichlorocarbène.¹⁴

Dans le cas du phosphinocarbène isolé par Bertrand *et al.*, l'espèce active est obtenue par déprotonation du précurseur triazo par thermolyse ou photolyse, induisant la perte d'une molécule de N₂ (**Schéma 6-a**).¹ Cette stratégie est devenue assez générale pour générer un carbène, à partir d'un diazoacétate.³⁶



(a) R= P(NR₂)₂ et R'=SiMe₃

(b) R=C₄H₅O₂ et R'=H

Schéma 6. (a) Préparation du premier carbène isolé par Bertrand *et al.*¹ ; (b) Préparation de carbène à partir de diazoacétate d'éthyle commercial.

D'autres précurseurs peuvent être utilisés comme par exemple les diazirines. Les carbènes correspondants vont alors être générés photochimiquement à basse température (**Schéma 7**) ou par fragmentation thermique. Cependant, ce type de précurseurs se décomposent facilement à température ambiante ; ils sont donc très réactifs et parfois même explosifs.³⁷

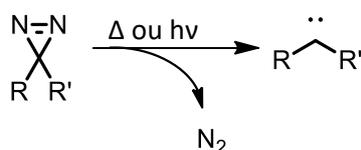


Schéma 7. Carbène généré à partir de diazine.³⁷

Les cétènes sont aussi utilisés comme précurseurs de carbènes. Dans ce cas, une molécule de CO est libérée en générant le carbène *in situ* (Figure 15).³⁸

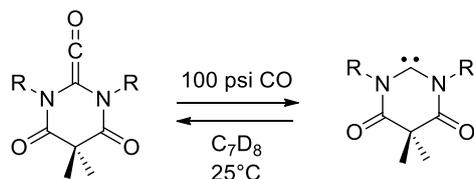


Figure 15. Cétène utilisé comme précurseurs de carbènes par Bielawski en 2009.³⁸

Une autre voie de synthèse consiste à utiliser des composés chargés de type liquide ionique (ionic liquids (ILs), en anglais). Les « Ils » sont des sels organiques ou inorganiques présentant un point de fusion généralement inférieur à 100 °C. Ils se caractérisent par une stabilité chimique et thermique importante, une volatilité très faible, une solubilité modulable et une conductivité ionique élevée. Les « Ils » ont été abondamment utilisés, dans un contexte de chimie verte, comme solvants en chimie moléculaire et même aussi pour la synthèse macromoléculaire.³⁹ Ils montrent cependant un potentiel dans bien d'autres domaines, incluant la catalyse, l'électrochimie, l'énergie ou encore les nano- et biotechnologies.⁴⁰⁻⁴³

Des composés « Ils » dotés de fonctions polymérisables, en d'autres termes des monomères liquides ioniques (MILs) ont aussi été conçus, dans la perspective de développer de nouveaux types de polyelectrolytes, appelés poly(liquide ionique)s par traduction de poly(ionic liquid)s en anglais (PILs).^{44,45} La structure générale des ILs, MILs et PILs est montrée Figure 16.

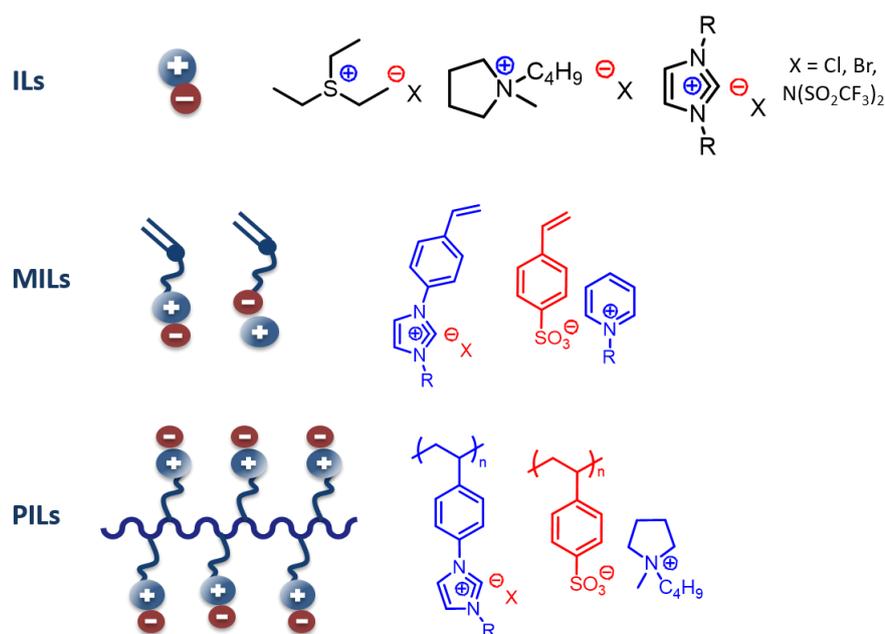


Figure 16. Représentation schématique et exemples de liquides ioniques (ILs), monomères liquides ioniques (MILs) et poly(liquide ionique)s (PILs).

Il s'agit de polyélectrolytes caractérisés par la présence de groupements chargés portés par une partie au moins des unités monomères et connectés de façon covalente à la chaîne principale. Les PILs peuvent être de type cationique, c'est-à-dire que la charge portée par la chaîne polymère principale est cationique tandis que l'anion est labile, ou bien de type anionique, ou de type zwitterionique. Dans ce dernier cas, la chaîne polymère principale supporte à la fois des parties cationiques et anioniques.^{44,45}

Les PILs combinent ainsi les propriétés des ILs et celles des polymères, comme les propriétés mécaniques, la viscosité et la robustesse. Pour en savoir plus sur les PILs, le lecteur pourra par exemple se référer aux revues de Mecerreyes *et al.*^{44,45}, Long *et al.*⁴⁶, Yuan *et al.*⁴⁷, Texter *et al.*⁴⁸ ainsi que Crudden *et al.*⁴⁹

Une famille particulière de liquides ioniques est celle des dérivés d'azolium. Lorsqu'ils sont déprotonnés, ceux-ci peuvent générer des centres carbéniques. Dans le cas des NHCs, la stratégie la plus utilisée est en effet l'utilisation d'une base forte pour déprotonner le cycle azolium en position C2 (appelés aussi sels d'azolium). C'est par cette méthode, avec un ajout catalytique de DMSO ou de *t*-BuOK dans le THF avec l'hydrure de sodium, qu'Arduengo est parvenu à la synthèse du premier NHC porteur d'un groupement adamantyle sur chaque atome d'azote (**Schéma 8**).²

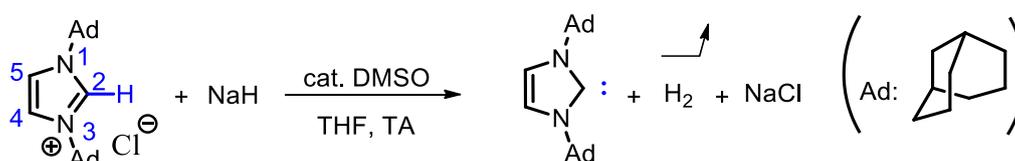


Schéma 8. Synthèse du premier NHC par Arduengo *et al.*²

De nombreuses bases peuvent être utilisées pour déprotonner les sels d'azolium, incluant le *t*-BuOK, KH, NaH, *n*-BuLi, NaHDMS, KHMDS, K₂CO₃ ou encore DBU (**Figure 18, a**). Cette stratégie est devenue assez générale et elle est souvent mise en œuvre pour générer les NHCs *in situ*. A noter que les produits ajoutés (bases, composés métalliques) peuvent interférer avec la réaction mise en jeu ultérieurement.

Les NHCs peuvent aussi être générés par réduction chimique des imidazol-2(3H)-thiones,⁵⁰ par réduction électrochimique des sels^{51,52} ou encore à partir de « carbènes masqués » par chauffage.⁵³⁻⁵⁷

De tels précurseurs de NHCs masqués, capables de délivrer le site actif *in situ* par activation thermique ou par simple effet de solvation, ont été décrits dans la littérature. Les précurseurs les plus représentatifs sont montrés dans la **Figure 18**, avec les 2-alkoxy (**c**),⁵⁸ 2-trichlorométhyl (**b**),⁵⁹ 2-pentafluorophenyl imidazolidine (**b**),⁶⁰ 2-carboxylate (NHC-CO₂) (**f**),^{56,61-63} les complexes NHC-argent (**g**),^{51,64} les précurseurs de type hydrogénéocarbonate d'imidazolium (**e**),^{61,65} ainsi que les précurseurs de type acétate d'imidazolium (**d**)^{53,66,67} générant le site catalytique de manière autonome. Ceux-ci sont

constitués d'imidazolium à contre anion basique « non innocent » (acétate, hydrogénocarbonate) pour activer la position C-2 générant le carbène *in situ* (Figure 17).⁵³

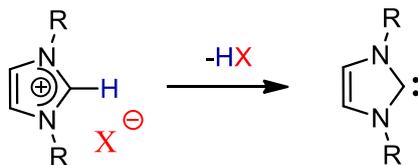


Figure 17. Imidazolium à anion « non innocent » activant la position C-2 en générant un carbène.⁵³

Ces précurseurs peuvent en outre être immobilisés sur des chaînes polymères pour un recyclage aisé (voir paragraphe 3). Le pré-catalyseur ainsi supporté est stable à l'air sous sa forme masquée et il devient actif, par exemple, par simple augmentation de température sous atmosphère inerte.

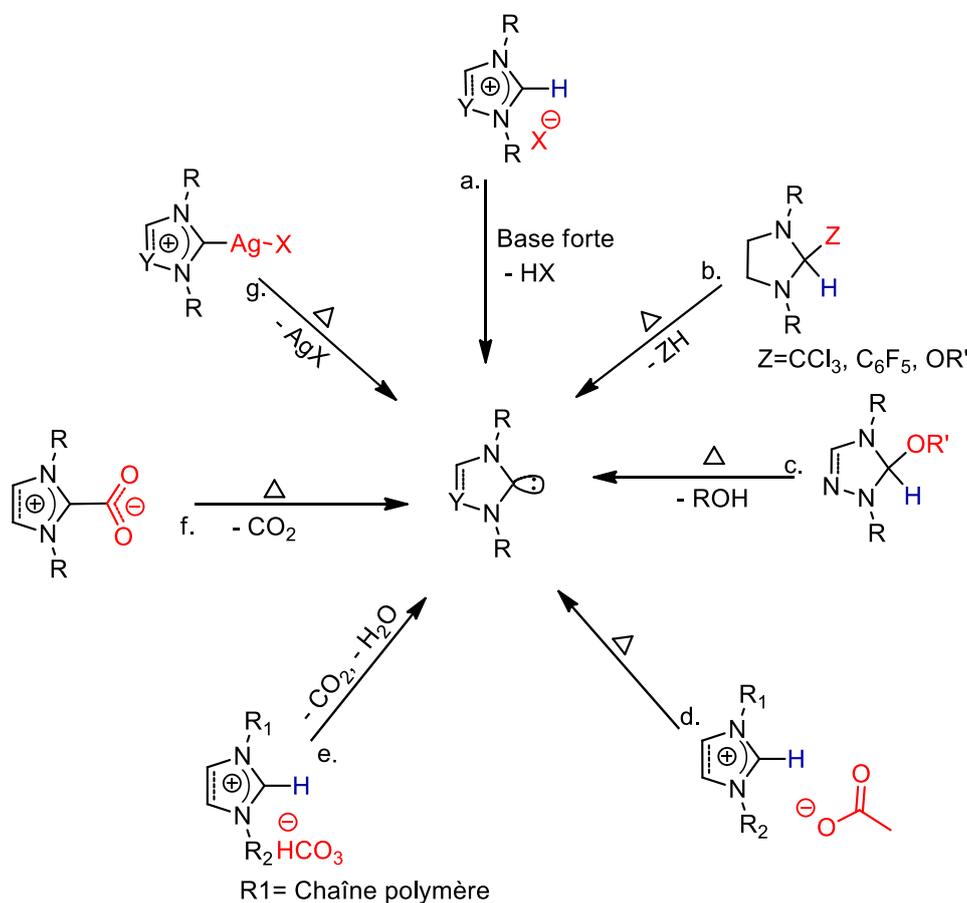


Figure 18. Exemples de précurseurs de carbènes masqués/protégés.^{50,51,56,58,59,63,64,66-68}

2.3.3. Manipulations des NHCs

La plupart des NHCs sont sensibles à l'air et à l'eau, c'est pourquoi ils doivent le plus souvent être manipulés en conditions inertes.^{53,54,61,65,69} En fonction du type de NHC et de la quantité d'eau, cependant, les composés formés sont différents. L'hydrolyse des NHCs de type imidazoline par exemple est rapide formant des cycles ouverts (Figure 19-a), tandis que celle des NHCs de type imidazole plus lente, en

raison de la stabilité du cycle aromatique. Les produits de dégradation dépendent de la quantité d'eau. En présence de traces d'eau, la dégradation est similaire à celle observée avec les NHCs de type imidazoline, tandis qu'un grand excès d'eau entraîne la formation de l'hydroxyde d'imidazolium (**Figure 19-b**).

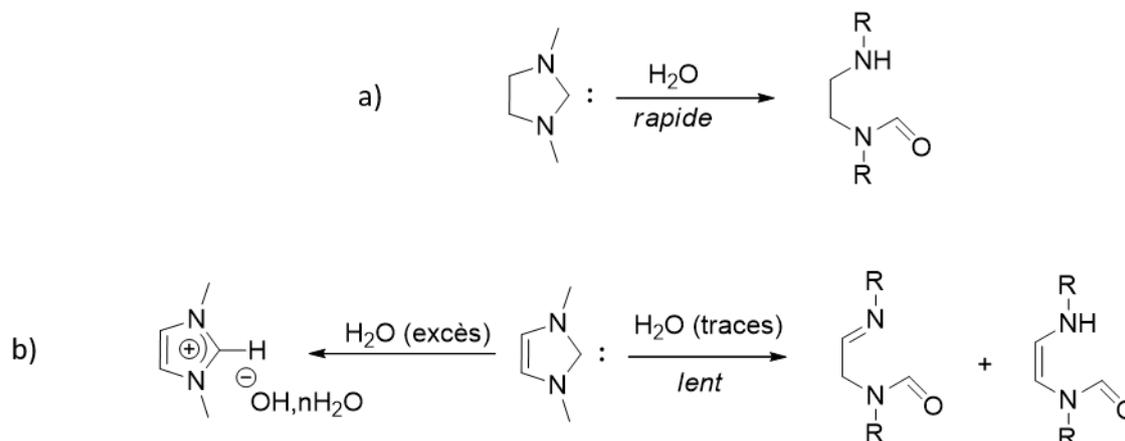


Figure 19. Dégradation des NHCs : (a) forme imidazoline ; (b) forme imidazole.

Les carbènes ne sont donc pas classiquement manipulés à l'air et *a fortiori* en milieux aqueux, en raison de leur sensibilité/instabilité.⁷⁰ Sous la forme de précurseurs en revanche, il est possible de manipuler à l'air, en particulier, avec des liquides ioniques ou des versions polymères recyclables (PILs).^{53,69,71,72} Ceux-ci ne sont toutefois pas compatibles pour des réactions d'organocatalyse en milieu aqueux, en raison d'un manque de protection/isolation du carbène.^{53,72} L'objectif serait donc de créer un microenvironnement plus favorable aux carbènes pour éviter leur dégradation prématurée dans l'eau. Des versions à la fois masquées et supportées sur des chaînes polymères ont été envisagées.^{12,19,53,55,69} De tels NHCs supportés sur des chaînes polymères, notés poly(NHCs), offrent une plus grande stabilité et un recyclage possible. Dans la partie qui suit est discutée la conception de tels poly(NHC)s, en vue d'une utilisation pour diverses réactions de catalyse en chimie moléculaire.

3. Catalyseurs à base de NHCs supportés sur polymères

3.1. Introduction

La synthèse des PILs, comme précurseurs de poly(NHC)s, est principalement réalisée par polymérisation en chaîne des monomères ILs ou par polymérisation par étape comme illustré **Schéma 9**. La première stratégie de synthèse peut être mise en œuvre par différentes techniques de polymérisation, telle que la polymérisation « contrôlée/vivante » (polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome, RAFT),^{53,69} la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP),⁷³ ou encore la polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (ROMP)⁷⁴ (**Schéma 9-(a)**). Ces méthodes nécessitent le plus souvent la synthèse et la purification du monomère avant la

polymérisation pour avoir des dispersions de masses molaires faibles et un bon contrôle de la taille des chaînes. *A contrario*, la polymérisation par étape ne permet pas un contrôle précis de la longueur et de la disparité des chaînes mais permet d'obtenir des polymères contenant le motif imidazolium dans la chaîne principale (**Schéma 9-(b)**).

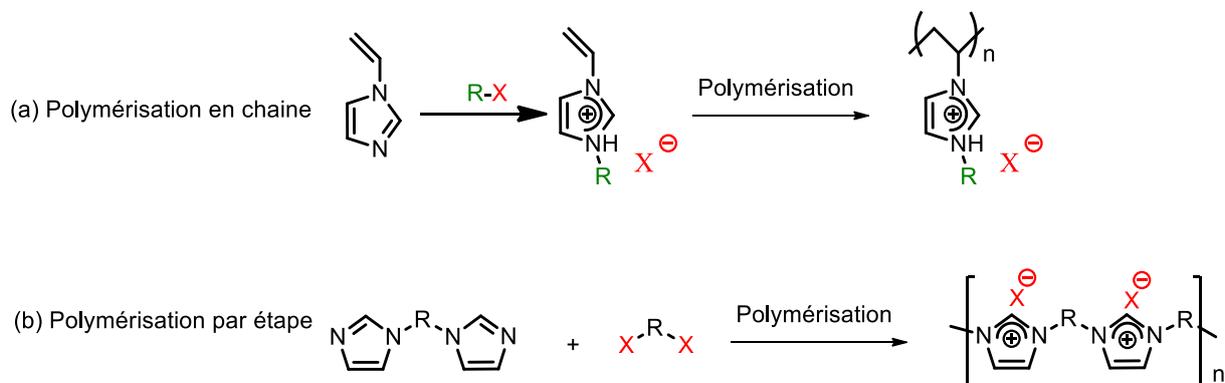


Schéma 9. Deux stratégies de synthèse de PILs

Ce sont ces deux types de polymérisation qui apparaîtront dans la suite de ce chapitre dans les références bibliographiques citées. Celles-ci sont classées par ordre chronologique. Plus précisément, seront discutées des versions polymères supportant des NHCs, élaborées par synthèse macromoléculaire, et qui serviront à des fins de catalyse organique et organométallique.

3.2. Carbènes *N*-hétérocycliques supportés sur polymères pour l'organocatalyse

3.2.1. Introduction

Depuis le premier article de Wanzlick²⁶ sur les NHCs au début des années 60, et plus tard les découvertes fondamentales des premiers complexes de métaux de transition,^{1,2} les NHCs sont très présents dans la littérature en chimie et en Science des matériaux. Ils ont aujourd'hui un statut de ligands "privilégiés" en chimie organométallique, ainsi qu'en catalyse organique.¹² La transformation des composés organiques catalysés par les NHCs est devenue une thématique de recherche majeure. Ceci s'explique par la diversité structurale de ces catalyseurs, les conditions relativement douces de réaction mises en œuvre, et l'absence de contamination métallique. Une utilisation emblématique des NHCs en tant que catalyseurs organiques est liée à leur capacité à réagir avec un aldéhyde et à ainsi générer l'intermédiaire homoénolate correspondant.^{3,12,13,75-81} Cet intermédiaire, appelé « intermédiaire de Breslow », intervient notamment dans les réactions dites d'« Umpolung » (**Figure 20-(a)**). Une telle inversion de polarité en cours de réaction intervient, notamment, dans la réaction de la condensation benzoïne et aussi dans la réaction de Stetter (**Figure 20-(b) et (c)**).^{75,79,81}

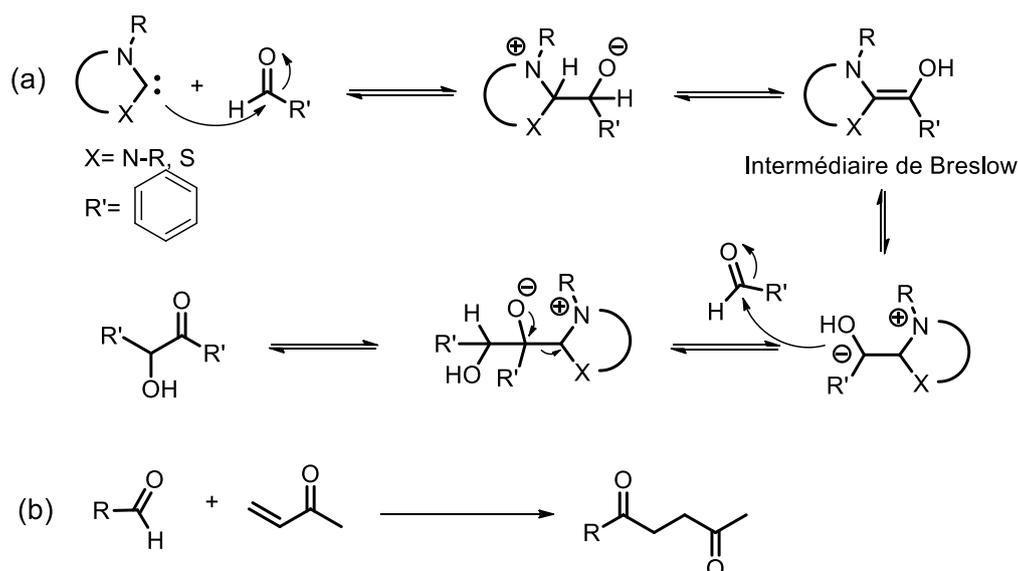


Figure 20. (a) Mécanisme de la réaction de condensation benzoïne et « intermédiaire de Breslow » ;⁸¹ (b) Réaction de Stetter.⁷⁹

Pour obtenir des informations générales sur les NHCs, le lecteur peut se référer à des revues qui rassemblent tous les domaines d'application en chimie moléculaire, telle celle de Glorius *et al.*¹² ou d'Enders *et al.*³ Le lecteur pourra aussi se référer au livre de Biju *et coll.*⁸² concernant l'utilisation des carbènes en organocatalyse.

3.2.2. Etat de l'art

Le nombre de réactions catalysées par les NHCs a ainsi considérablement augmenté ces dernières années.^{8,82-84} Par exemple, les NHCs au départ s'avéraient très efficaces dans la capture de petites molécules telles que le CO₂ formant ainsi le carboxylate d'imidazolium (**Schéma 10**).⁸⁵

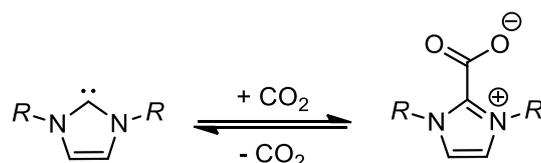


Schéma 10. Formation du zwitterion lors de l'ajout de CO₂.

Puis, les zwitterions formés ont montré une activité pour des réactions comme la cyclotrimérisation des isocyanates, le couplage de CO₂ et d'époxydes ou encore la carboxylation de l'acétophénone.^{85,86} La réactivité catalytique de ces espèces a fait l'objet d'études approfondies, y compris sur les réactions de transestérifications, les réarrangements de Claisen et des réactions de cycloaddition.⁸⁷ En outre, les NHCs peuvent être utilisés comme catalyseurs de polymérisation,⁸⁸ domaine auquel notre équipe a significativement contribué.⁸⁹ Enfin, leur capacité à former des paires de Lewis frustrées (Frustrated Lewis Pairs en anglais), a été décrite, par exemple, avec le trispentafluorophénylborane. Il a été montré

qu'une telle FLP peut activer le dihydrogène pourtant connu pour son manque de réactivité (**Schéma 11**).^{90,91}

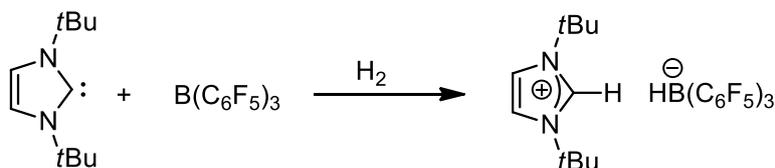


Schéma 11. Réaction de la paire de Lewis Frustrée avec le dihydrogène.⁹⁰

Compte tenu de leur grande utilité et de leur réactivité spécifique, de nombreux efforts ont en parallèle été entrepris pour simplifier leur utilisation et faciliter leur recyclage. Une stratégie pour atteindre ces objectifs consiste à immobiliser/fixer les NHCs sur un support polymère, ce qui permet une séparation en fin de réaction, et éventuellement de réutiliser ces supports. Ce sont ces supports polymères de NHCs ou poly(NHC)s qui sont décrits dans la suite de ce chapitre.

Comme leurs homologues moléculaires, les poly(NHC)s s'avèrent être des ligands efficaces pour la capture de CO₂ dont le captage est un enjeu majeur pour l'environnement.⁹² La revue de Huang *et al.* rassemble les travaux sur les polymères organiques poreux (POPs) utilisés dans ce domaine.⁹³ Les POPs sont des matériaux polymères à porosité et fonctionnalité contrôlés ; ils sont utilisés dans de nombreux domaines, tels que la chromatographie (séparation de composés), l'immobilisation d'enzymes (bioréacteurs), les techniques de nanofiltration (membranes sélectives), ou encore pour la catalyse supportée.⁹⁴ Dans les travaux de Coskun *et al.* par exemple, des NHCs ont été intégrés dans un polymère nanoporeux (noté NP pour nanoporous polymer).⁹⁵

La réaction du tétraphénylméthane avec le 2,6-diisopropylaniline et le glyoxal permet de former un polymère nanoporeux incorporant des fonctions imines (noté NP-Imine).⁹⁵ Ensuite, en réagissant avec le paraformaldéhyde en présence d'HCl, le NP-Imidazolium correspondant peut être déprotonné par le *tert*-butoxylate de potassium, pour générer les carbènes ainsi supportés (**Figure 21**). Ce matériau nanoporeux, sélectif et recyclable, permet de réaliser la capture du CO₂ (97% à température ambiante), mais aussi de transformer le CO₂ en produits chimiques à valeur ajoutée dans des conditions douces. Les auteurs ont par exemple réalisé la cycloaddition de CO₂ sur des époxydes pour former des carbonates cycliques à 120 °C à pression atmosphérique et avec des conversions de 98% en 24h.

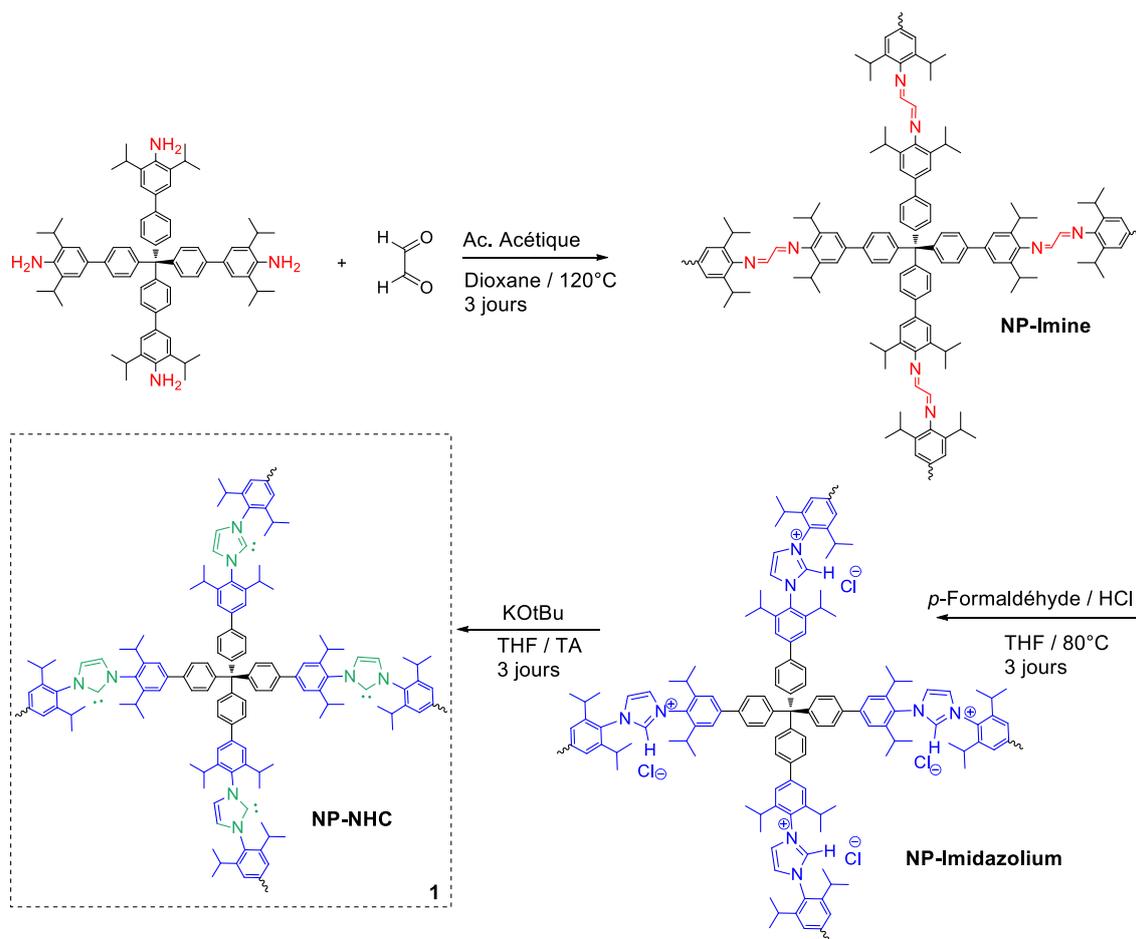


Figure 21. Synthèse de polymères nanoporeux à partir de tétraphénylméthane contenant des NHCs pour la capture et la transformation de CO₂.⁹⁵

Ying *et al.* ont préparé des particules solides de poly(NHC)s à des fins de réactions de catalyse hétérogène.⁹⁶ Sur la **Figure 22**, le composé (**2**) permet de réaliser l'hydrosilylation de cétones et d'imines.

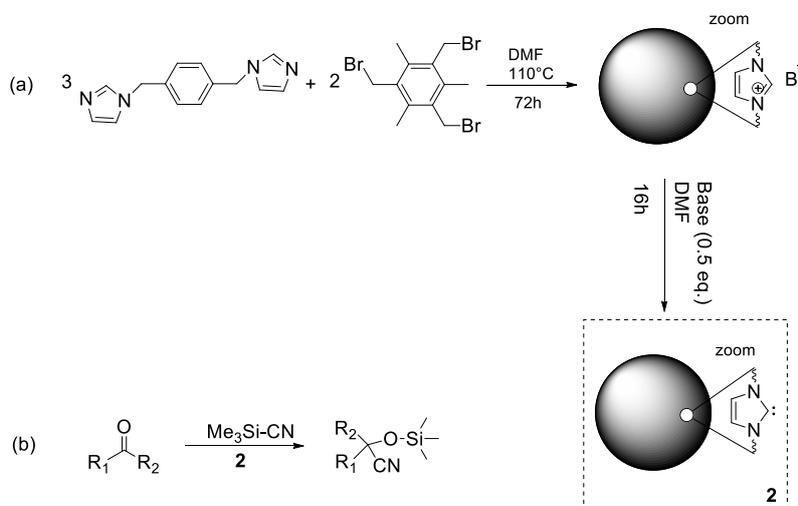


Figure 22. (a) Synthèse de poly(NHC)s utilisés pour (b) l'hydrosilylation de cétone.⁹⁶

Les particules solides ont été synthétisées par condensation de bis-imidazole et du 2,4,6-tris(bromoéthyl)mésitylène, dans le DMF à 110 °C pendant 72h. Les poly(NHC)s sont générés par ajout d'une base de type NaO-*t*-Bu. Les particules stables et robustes de poly(NHC)s ont été facilement récupérées et recyclées.

Un dérivé du poly(NHC) (**2**) a également été préparé pour servir de catalyseur pour la réduction du CO₂ (**Figure 23**).⁹⁷ Les particules sphériques de poly(imidazolium) obtenues, puis traitées avec une base forte (NaH), ont permis de former des particules de poly(NHC)s, notées **3**. Après introduction du CO₂, le carboxylate de poly(imidazolium) est obtenu sous la forme d'un précipité blanc. Les particules de poly(NHC)s se sont révélées efficaces pour catalyser la réduction du CO₂ en méthanol en milieu hétérogène, avec des hydrosilanes comme donneurs d'hydrure.

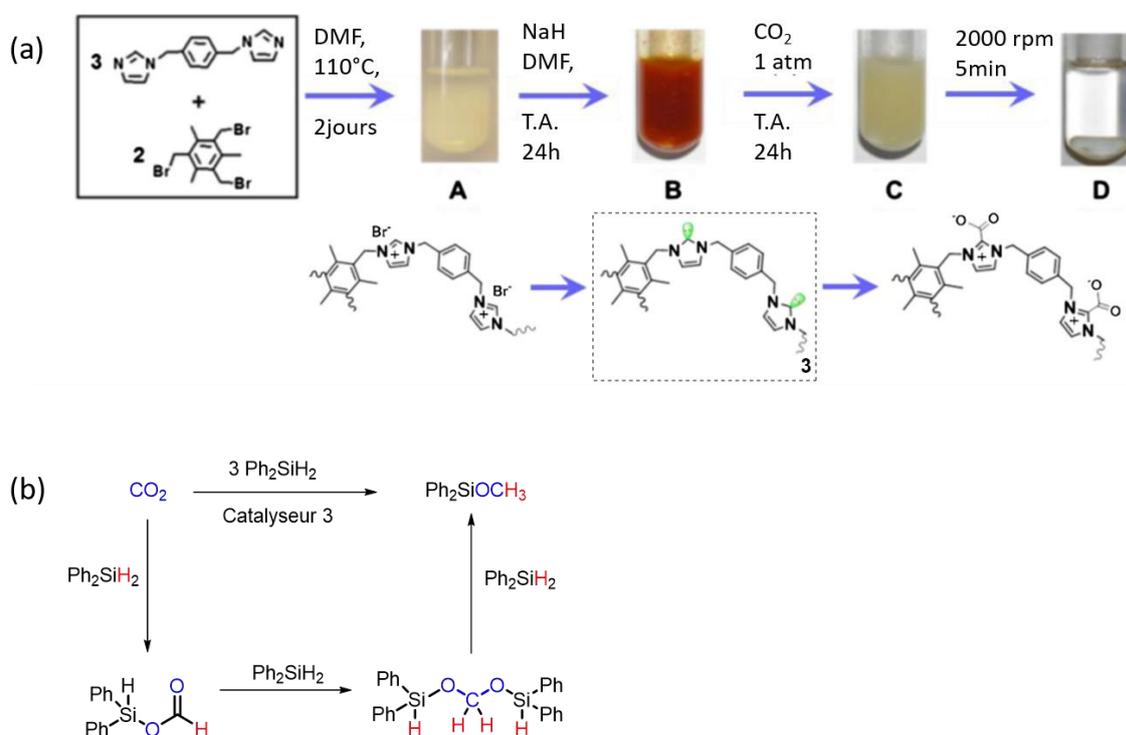


Figure 23. (a) Préparation du catalyseur. **A** : bromure de poly-imidazolium ; **B** : poly(NHC) ; **C** : Carboxylate de poly-imidazolium ; **D** : Après centrifugation - Figure extraite de Zhang *et al.*; (b) Réaction d'hydrosilylation du CO₂.⁹⁷

Toutefois, les rendements des produits de réactions sont faibles (entre 19 et 60%), comparés à l'utilisation d'homologues moléculaires en conditions homogènes.⁹⁷ Ces catalyseurs poreux peuvent être recyclés en rajoutant du NaH pour le prochain cycle catalytique.

La synthèse de poly(NHC)s par modification chimique post-polymérisation a été démontrée par Lu *et al.* en 2009 (**Figure 24**).⁹⁸

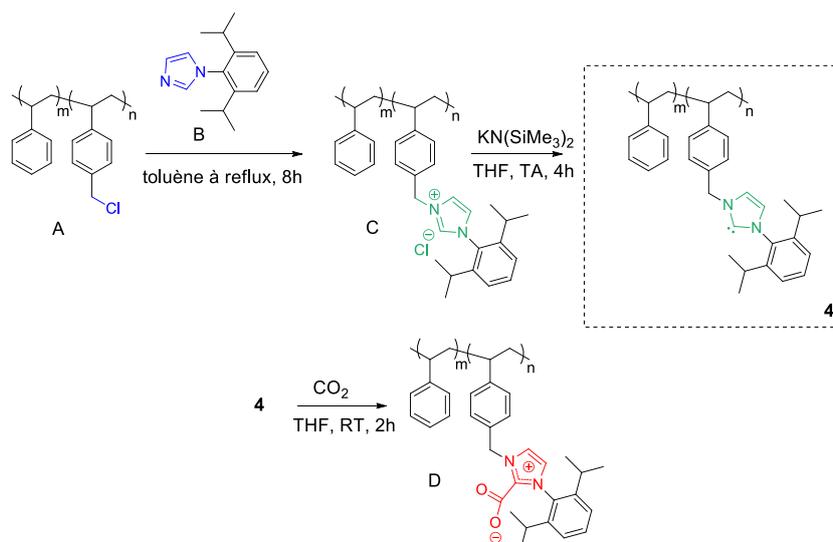


Figure 24. Poly(NHC)s synthétisés par Lu *et al.* avec modification post polymérisation et capture du CO_2 .⁹⁸

Un copolymère de styrène et de chlorure de 4-vinylbenzyle a d'abord été préparé par polymérisation radicalaire (=free radical polymerisation, FRP, en anglais). Le précurseur (**A**) peut alors réagir avec l'imidazole (**B**) pour donner un sel de polyimidazolium (**C**), réaction suivie d'un traitement avec $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ pour former le poly(NHC) (**4**). Les auteurs ont ainsi mis au point un adsorbant sélectif de CO_2 à base de poly(NHC). Les NHCs immobilisés peuvent en effet réagir rapidement avec le CO_2 , pour donner des adduits de type bêtaïne (NHC- CO_2 (**D**)), à des températures inférieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$. Le CO_2 piégé peut alors être libéré par un flux de N_2 à $140\text{ }^\circ\text{C}$. L'application en organocatalyse n'a cependant pas été évoquée.

Taton *et al.* ont synthétisé des poly(NHC)s de type poly(imidazolium) (**Figure 25**).⁵⁵ Ici, les précurseurs polymères ont été préparés par polymérisation du 1-vinyl-3-alkylimidazolium (**Aa-c**), suivie d'un échange d'anions avec du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (LiNTf_2) (**C**), puis d'une dernière étape de déprotonation par une base forte, pour donner les poly(NHC)s **5**.

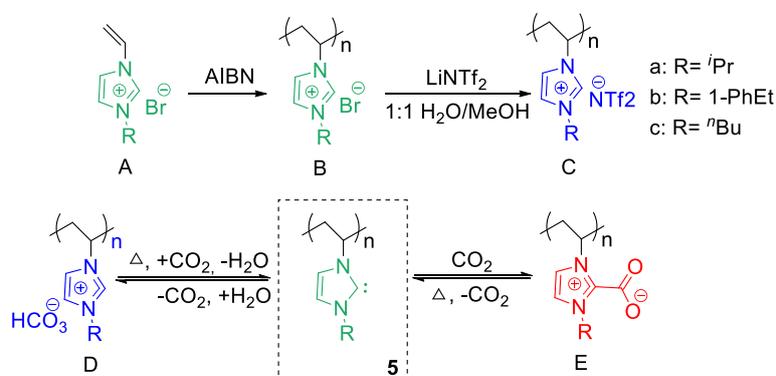


Figure 25. Poly(NHC) synthétisé par polymérisation radicalaire et préparation de poly(imidazolium) à anion hydrogénocarbonate et capture du CO_2 .⁵⁵

Comme attendu, l'étape de carboxylation est réversible et fournit une méthode pratique pour masquer et démasquer les poly(NHC)s (**E**), ouvrant la voie à la récupération de ces catalyseurs supportés. Le retour à la forme masquée se fait en effet, simplement, par bullage de CO₂ dans le milieu. Avec les poly(NHC-CO₂) comme pré-catalyseurs, d'excellents rendements d'organocatalyse ont été obtenus pour la réaction de transestérification de l'alcool benzylique avec l'acétate de vinyl dans le THF sec. La nature du substituant alkyle sur l'imidazol-2-ylidène semble toutefois jouer un rôle important. En effet, le poly(1-vinyl-3-phényléthylimidazolium) (**b**) s'est révélé plus efficace que son homologue poly(1-vinyl-3-isopropylimidazolium) (**a**). Dans le cas de la condensation benzoïne, la cinétique relativement lente (24h) de la réaction à 80 °C, n'a pas permis de recycler efficacement le poly(NHC-CO₂), probablement en raison de sa dégradation.

En s'inspirant des travaux de Rogers *et al.* qui ont démontré que les adduits NHC-CO₂ s'hydratent, en formant des sels d'imidazolium à contre-anion hydrogénocarbonates (HCO₃⁻),⁶⁷ Taton *et al.* ont synthétisé des versions polymères de ce type de composés. Ainsi, des poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium hydrogénocarbonate)s, désignés poly([NHC(H)][HCO₃])s (**Figure 25, D**), où R est une chaîne alkyle (éthyl, butyle, phényléthyle, dodécyle), ont pu être synthétisés.^{65,69} La synthèse implique la polymérisation radicalaire du 1-vinyl-3-alkylimidazolium comportant l'hydrogénocarbonate comme contre-anion. Ces sels peuvent être préparés simplement par échange d'anion, en une étape à partir de sels précurseurs, par perte formelle de H₂CO₃ (H₂O+CO₂) (**Figure 18**).

Certains catalyseurs ont été testés dans des réactions d'organocatalyse de la chimie moléculaire, notamment la réaction de condensation benzoïne, la transestérification et la cyanosilylation du benzaldéhyde dans le THF (**Figure 26**). Les précurseurs ont pu être réutilisés jusqu'à 5 cycles catalytiques, avec des rendements supérieurs à 63%.⁵³

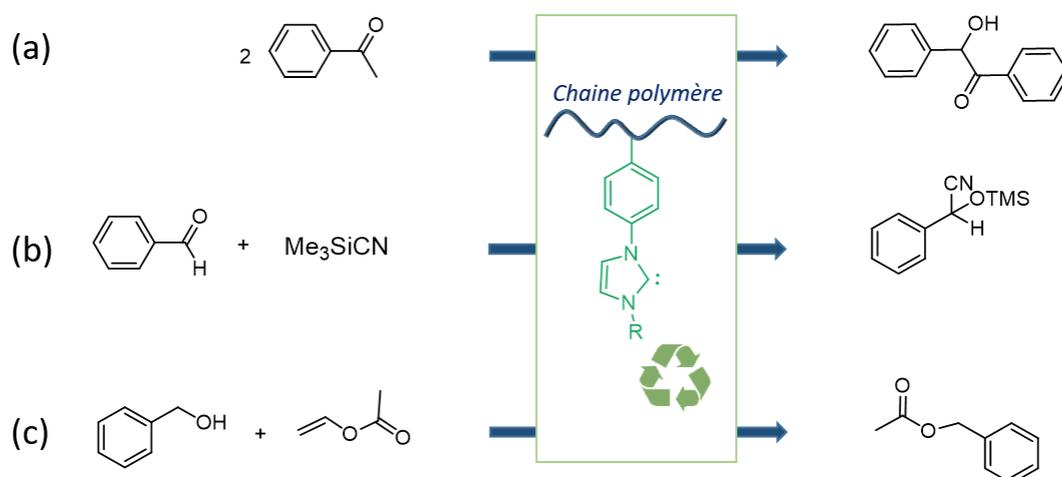


Figure 26. Utilisation des poly(NHC)s en organocatalyse avec (a) condensation benzoïne ; (b) Cyanosilylation ; (c) Transestérification ; (TMS=tétraméthylsilane).

En 2014, Taton, Yuan *et al.* ont élaboré des monolithes fonctionnalisés par des entités imidazolium et servant de précurseurs de poly(NHC)s (**Figure 27**). Ces monolithes (**6**) ont été synthétisés « one-pot » en présence de divinylbenzène comme co-monomère réticulant. Les réseaux réticulés ont été directement utilisés après traitement par une base forte conduisant aux poly(NHC)s correspondants, pour des réactions de catalyse organique : condensation benzoïne et cyanosilylation. Des rendements de 73 à 100% en 24h ont été obtenus dans le THF. Jusqu'à 3 cycles catalytiques ont pu être effectués, en récupérant les monolithes, par simple filtration.⁹⁹

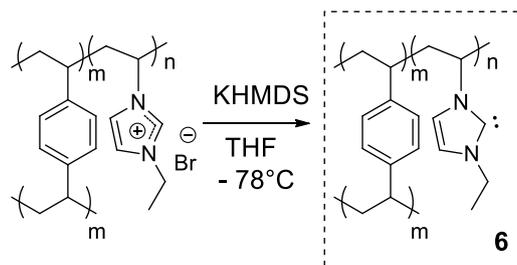


Figure 27. Monolithes réticulés par du DVB comme précurseurs de NHC à basse température.⁹⁹

En 2011, Cowley *et al.* ont synthétisé et étudié l'activité catalytique de sels d'imidazolium (**7** ; **Schéma 12**).¹⁰⁰ Ces derniers ont été obtenus en trois étapes, incluant l'alkylation du dibromoimidazole, suivie de la polymérisation par étapes de ce monomère avec un diester d'acide fluorénylboronique, *via* une catalyse au palladium. Le polymère ainsi obtenu a pu être utilisé dans la réaction de condensation benzoïne dans le DMSO, conduisant à des rendements entre 9% et 67% en 40 heures, dans le DMSO en présence de DBU comme base.

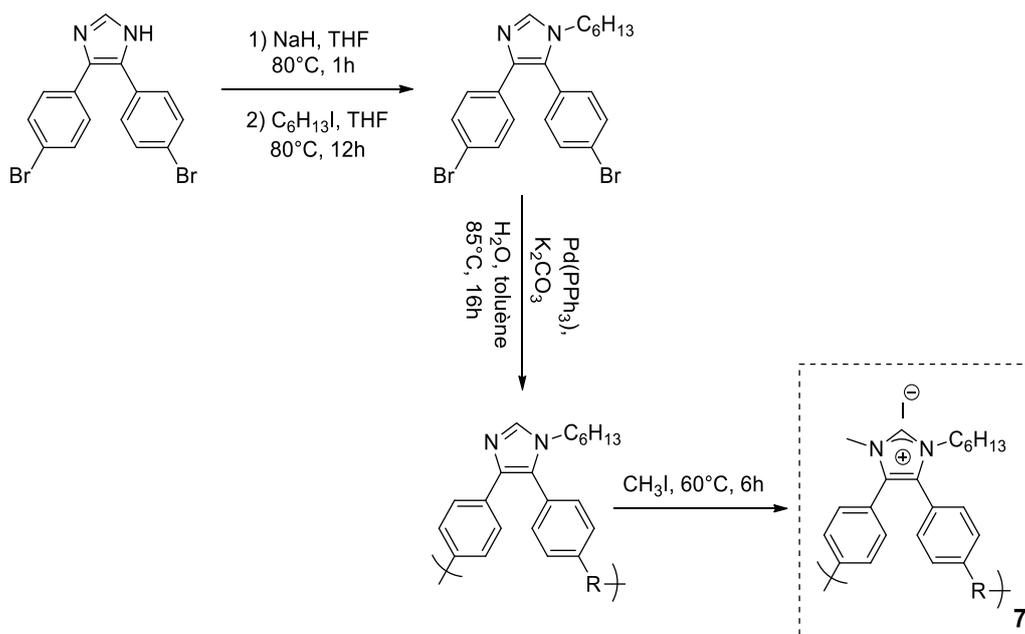


Schéma 12. Catalyseur synthétisé par Cowley *et al.* pour la réaction de condensation benzoïne (R= 9,9-Dihexylfluorene).¹⁰⁰

En 2016, Toy *et al.* ont synthétisé des précurseurs de poly(NHC)s de type sel d'imidazolium ou de benzimidazolium auto-supportés (**Schéma 13**).¹⁰¹ Ces polymères ont été synthétisés en trois étapes à partir de l'imidazole ou du benzimidazole. Les monomères de départ (imidazole ou benzimidazole) sont tout d'abord déprotonnés par NaH, puis alkylés avec 1 équivalent de 1,4-bis(bromométhyl)benzène. Une étape d'alkylation dans le DMF permet ensuite d'obtenir les sels d'imidazolium ou de benzimidazolium à anions bromures. Les précurseurs sont alors déprotonnés à l'aide d'une base forte pour générer les poly(NHC)s. La réaction de condensation benzoïne a alors pu être conduite dans différents solvants organiques, avec des temps de réactions compris entre 5 et 18h, menant à des conversions de 7 à 92%. Le précurseur de poly(NHC) **10** a donné les meilleurs résultats et a pu être récupéré et réutilisé pour 5 cycles catalytiques. Ces résultats sont certainement liés au fait que le catalyseur **10** est soluble dans le THF, contrairement au catalyseur **8**.

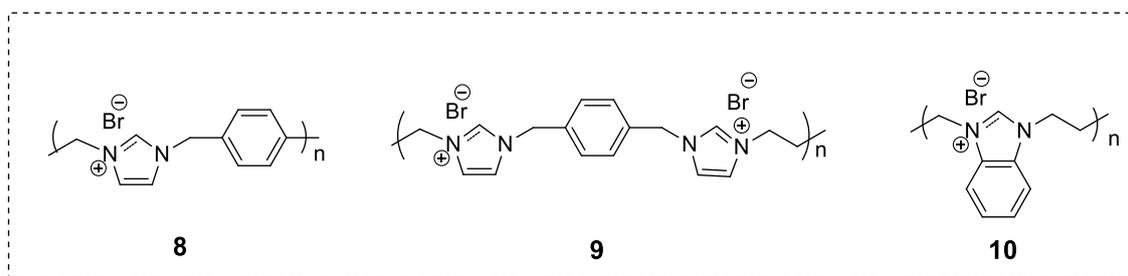


Schéma 13. Précurseurs de Poly(NHC)s de type imidazolium ou de benzimidazolium.¹⁰¹

Dans cet exemple, comme dans bien d'autres, les poly(NHC)s sont générés grâce à l'utilisation d'une base forte, ce qui permet de déprotonner la position en C₂ pour la réaction de catalyse. Ces conditions sont relativement difficiles à mettre en œuvre : réaction à basse température, manipulation d'une base forte. C'est pourquoi plusieurs équipes ont cherché des méthodes plus « douces » pour générer les NHCs ou poly(NHC)s.

Notamment, en chimie moléculaire, les équipes de Rogers et Nyulaszi ont démontré qu'un contre-anion acétate est suffisamment basique pour déprotonner le carbone en C-2 du groupe imidazolium, générant le carbène correspondant *in situ* (**Schéma 14**).^{57,66-68,102,103}

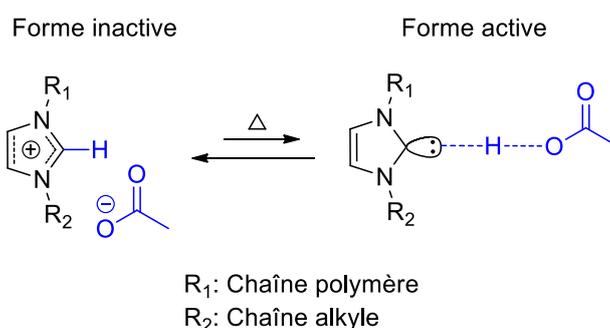


Schéma 14. Précurseur de carbène masqué décrit par Rogers et Nyulaszi.¹⁰²

C'est donc en considérant cette propriété que Taton *et al.* ont conçu des versions polymères de tels précurseurs de NHCs (**11**, Schéma 15),⁵³ la perspective étant de recycler facilement les supports sans ajout de réactif chimique (base ou CO₂).

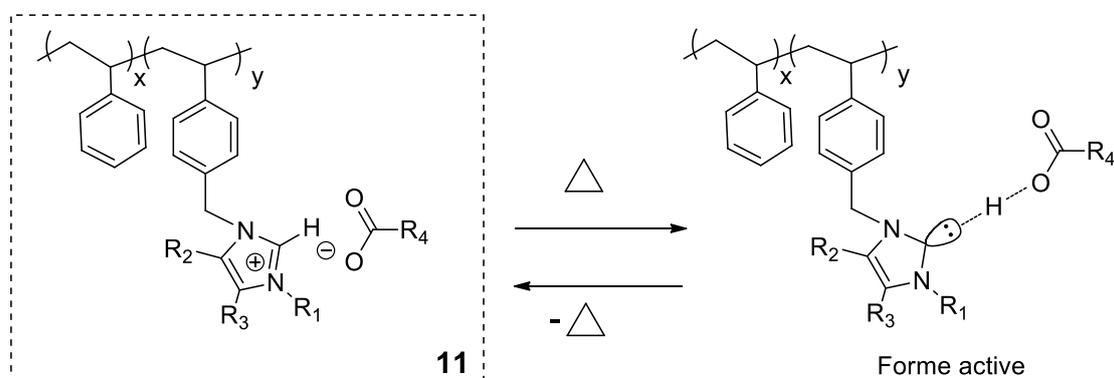


Schéma 15. Équilibre entre le précurseur (forme masquée à anion acétate) et le poly(NHC)s généré par simple chauffage par déprotonation du H en C₂.⁵³

Le caractère thermo-latent provient de l'équilibre entre l'anion acétate et le proton en position C2 du cycle imidazolium. Les copolymères statistiques correspondants (noté copILs) ont été synthétisés par polymérisation radicalaire de dérivés du styrène et d'un monomère liquide ionique, à base d'unités acétates d'imidazolium. Des conversions supérieures à 70% ont été obtenues avec ces supports pour la catalyse de la condensation benzoïne dans le THF sec, le catalyseur ayant pu être efficacement recyclé 3 fois consécutives.^{53,104}

Ces unités monomères, de type acétate de benzimidazolium, ont aussi été introduits dans des nanoparticules à chaîne unique (= single chain nanoparticules (SCNPs) en anglais). Les SCNPs résultent du repliement d'une chaîne polymère unique sur elle-même, par réticulation intramolécule en milieu dilué.⁷² Ces SCNPs ont ici été synthétisées par polymérisation RAFT à partir de plusieurs monomères répartis statistiquement le long de la chaîne, incluant des unités benzimidazole et des groupements chlorobenzyl, le styrène ainsi que des chaînes de poly(oxyde d'éthylène). L'intérêt du repliement ici est d'apporter un effet de confinement des « sites actifs » catalytiques à l'intérieur de la nanoparticule et d'ainsi augmenter les performances catalytiques des supports par un effet de confinement.

Le catalyseur **12** a ainsi été testé dans les réactions d'organocatalyse décrites précédemment. Concernant la réaction de condensation benzoïne, des rendements de 65% ont été obtenus en 24h dans le THF. De plus, ces structures peuvent être stabilisées dans l'eau par les chaînes de poly(oxyde d'éthylène), avec un intérieur hydrophobe poly(styrène) (Schéma 16).

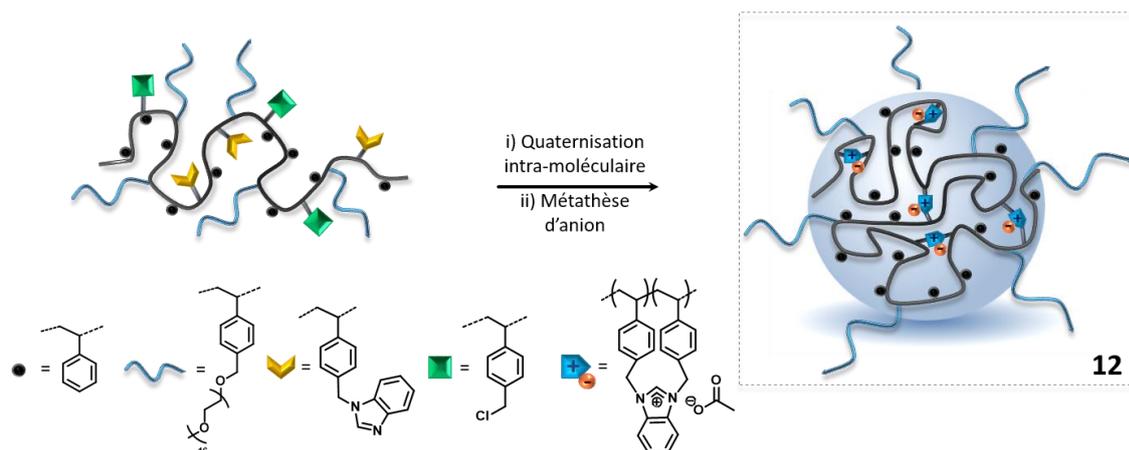


Schéma 16. Synthèse d'une chaîne unique par polymérisation RAFT à partir de styrène, de chaînes de PEO et quaternisation intra-moléculaire du benzimidazole avec le chlorobenzyl pour générer directement les SCNPs.⁷²

Dans l'eau, cependant, dans les conditions testées, aucune réaction d'organocatalyse n'a pu être mise en œuvre, probablement en raison de la dégradation des NHCs.⁷²

Buchmeiser *et al.* ont synthétisé des supports polymères réticulés contenant des NHCs protégés par du CO₂ (**13**).⁷⁴ Ces supports ont été synthétisés par polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (ring-opening metathesis polymerisation, ROMP en anglais). Pour cela, les auteurs ont eu recours aux 3-(bicyclo[2,2, 1]hept-5-én-2-ylméthyl)-1-(2-propyl)-3,4,5,6-tétrahydropyrimidine-1-ium-2-carboxylate (M1) et de 1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4,5,8-*exo,endo*-diméthano-naphtalène (DMNH6) en tant que monomère réticulant (**Figure 28**).

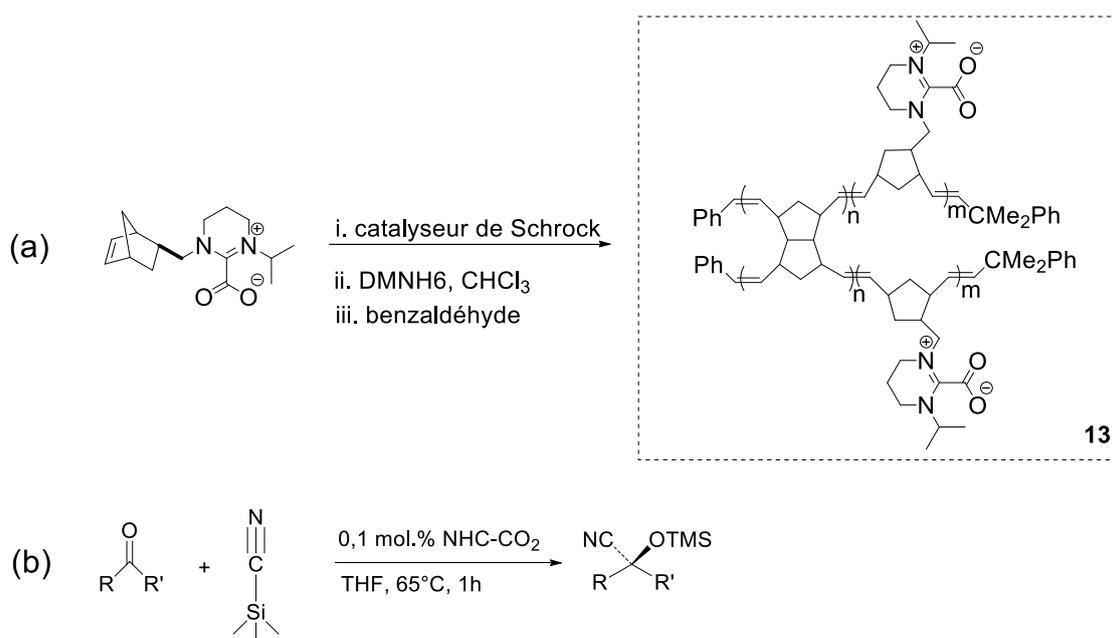


Figure 28. (a) Synthèse de NHC masqués par du CO₂ immobilisés sur support polymère ; (b) Cyanosilylation de composés carbonyles.⁷⁴

Le catalyseur (**13**) s'est avéré très efficace en catalyse organique vis-à-vis de la réaction de cyanosilylation de composés carbonylés, dans le THF à 65 °C, permettant d'obtenir des TON de 1000-5000 en 20-90 minutes.

Cowley *et al.* ont synthétisé un sel de poly(imidazolium) (**14**) comme précurseur de NHCs (**Figure 29**).¹⁰⁰ La génération des NHCs, *in situ*, par traitement avec le DBU, a été évaluée sur la réaction de la condensation benzoïne dans le DMSO avec 10 mol.% de catalyseur.

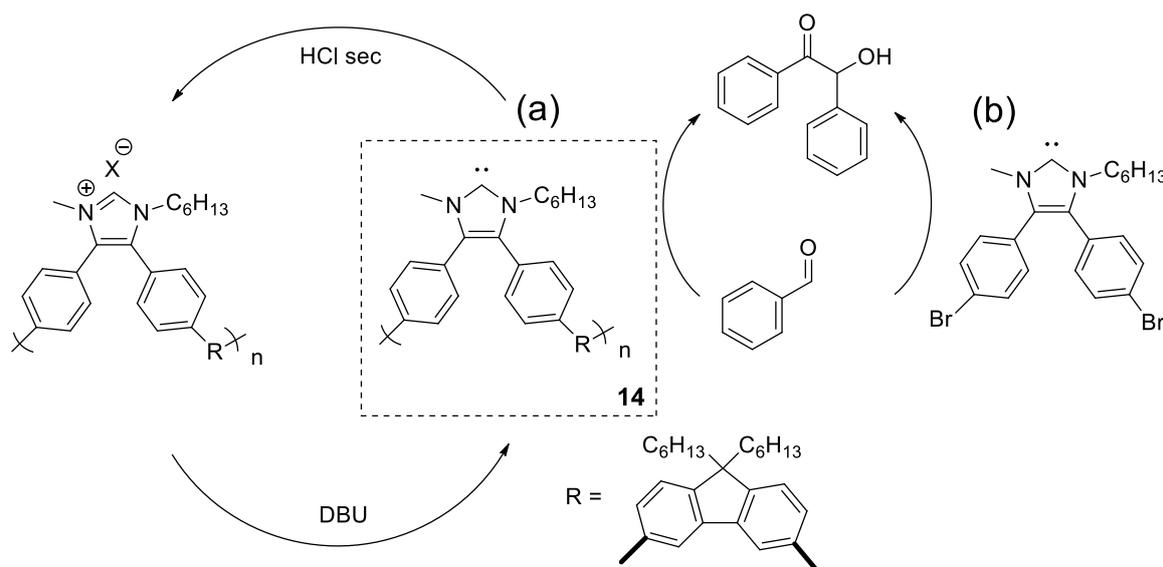


Figure 29. (a) Représentation schématique de la génération des poly(NHC)s par ajout de DBU pour la réaction de condensation benzoïne et recyclage de celui-ci par ajout d'HCl; (b) Analogue moléculaire.¹⁰⁰

L'intérêt de ce support a été mis en évidence en comparant le poly(imidazolium) (**14**) à un analogue moléculaire. Les auteurs ont alors montré l'augmentation de l'activité catalytique avec le support polymère, ainsi que la possibilité de récupération de celui-ci, par traitement avec HCl, afin d'être régénéré et recyclé (3 cycles ont été effectués), ce qui est impossible dans le cas de l'analogue moléculaire. Après trois cycles de catalyse, une diminution de la réactivité du système a toutefois été observée.

Zhang *et al.* ont synthétisé des poly(NHC)s supportant des nanoparticules d'argent (**Figure 30**).¹⁰⁵ Les nanocomposites obtenus, **15**, c'est-à-dire des polymères contenant des nanoparticules, ont montré une bonne réactivité catalytique pour la carboxylation d'alcynes terminaux avec le CO₂ à 25 °C. L'activité des poly(NHC)s-Ag a été ensuite démontrée et comparée à celles d'homologues moléculaires. Un mécanisme de réaction est proposé où les poly(NHC)s-Ag interviennent en activant les alcynes terminaux. De plus, le catalyseur est stable à l'air et à l'humidité et peut être facilement récupéré et réutilisé.

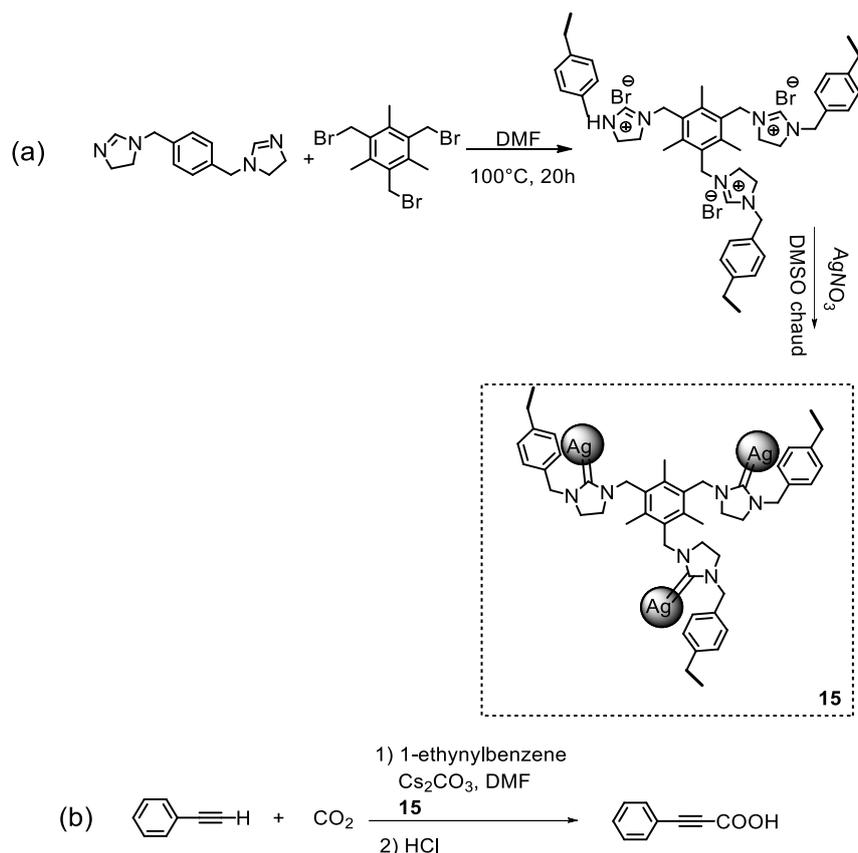


Figure 30. (a) Nano-composite poly(NHC)s-Ag; (b) Carboxylation du 1-éthynylbenzène en présence du composé **15**.¹⁰⁵

Dove *et al.* ont synthétisé des SCNPs réticulées par l'argent par la formation de ponts NHC-Ag(I) dans un copolymère styrène-benzimidazolium en conditions diluées.¹⁰⁶ Ces SCNPs ont été synthétisés par copolymérisation radicalaire contrôlée procédant par addition fragmentation réversible par transfert de chaîne (procédé RAFT). L'augmentation de la température a permis aux chaînes de se déployer, libérant des NHCs libres et catalysant les réactions de condensation benzoïne, avec des rendements de l'ordre de 10 à 30% en 48h dans le THF à 80 °C. Ces SCNPs ont été comparées à un homologue moléculaire qui a montré des conversions de l'ordre de 50% en 24h. Même en augmentant le temps de réaction, la conversion n'augmente pas, signe que le catalyseur se dégrade à 80 °C, ce qui ne permet pas d'obtenir de hautes conversions ni de le recycler.

Un autre exemple de complexes poly(NHC)s-Ag a été publié par Gao *et al.* Les auteurs ont élaboré ces complexes pour catalyser la cycloaddition entre le CO₂ et des époxydes (**Figure 31-(a)**).¹⁰⁷ Ces supports de NHCs ont été préparés par copolymérisation radicalaire de liquides ioniques de type *N*-vinylimidazolium, de monomères NHC-Ag et de divinylbenzène (DVB). La structure 3D microporeuse ainsi obtenue a montré une grande efficacité vis-à-vis de la fixation du CO₂ à température ambiante. Le catalyseur a pu être recyclé quatre fois sans diminution de l'activité, tandis que la nature

stériquement encombrée des sites actifs a donné une sélectivité au substrat. De plus, un effet synergique du bromure et du complexe NHC-Ag a permis d'augmenter l'activité catalytique.

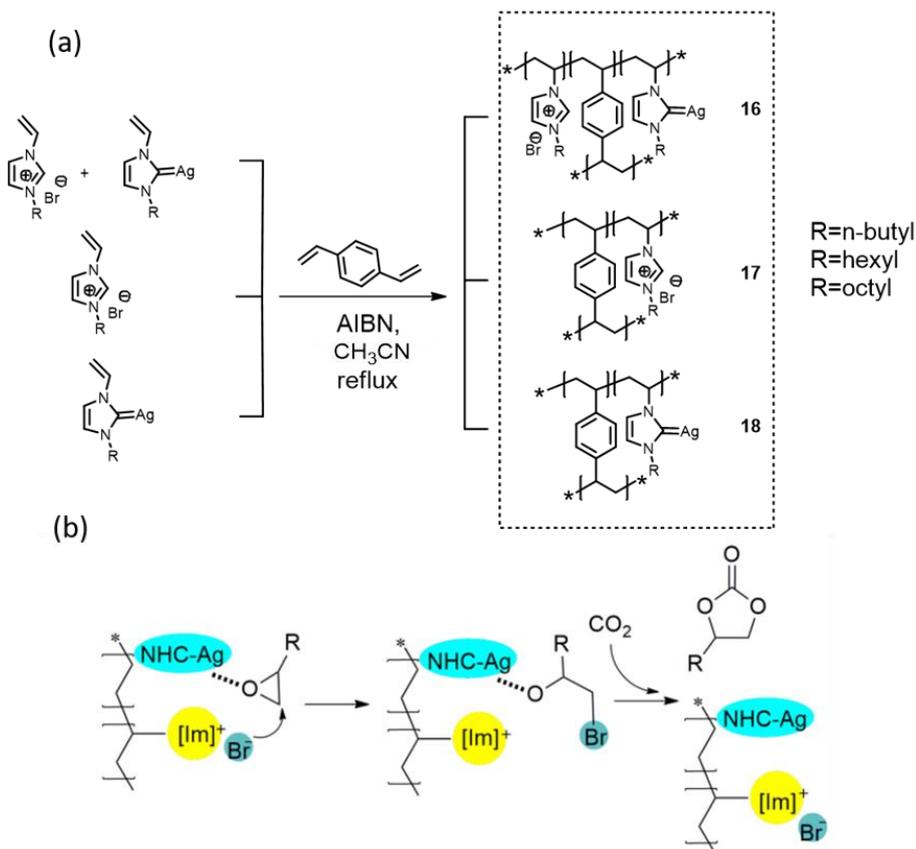


Figure 31. (a) Synthèse des poly(NHC)s par copolymérisation radicalaire de *N*-vinylimidazolium, de monomère NHC-Ag et de divinylbenzène ; (b) Cycloaddition du dioxyde de carbone sur les époxydes grâce au catalyseur **16**.¹⁰⁷

En effet, les sites NHC-Ag peuvent activer l'époxyde par coordination avec l'oxygène, ce qui entraîne l'ouverture du cycle (**Figure 31-(b)**). D'excellents rendements ont été obtenus avec une large gamme de substrats.

Les exemples discutés dans cette partie démontrent tout l'intérêt de supporter des précurseurs de NHCs sur des chaînes polymères, car celles-ci permettent de faciliter la manipulation de ces catalyseurs pour les réactions d'organocatalyse. Le recyclage du catalyseur est très souvent possible, et ce, sans perte d'activité catalytique. Des améliorations semblent toutefois encore envisageables. En premier lieu, le support polymère ne montre pas vraiment de performances catalytiques améliorées par rapport à des versions moléculaires non supportées. En outre, les réactions nécessitent le plus souvent l'emploi de solvants secs et des manipulations sous atmosphère inerte compte tenu de la sensibilité des NHCs à l'humidité et à l'air.

3.3. Carbènes *N*-hétérocycliques supportés sur polymère pour la catalyse organométallique

3.3.1. Introduction

Comme déjà mentionné, les NHCs sont d'excellents ligands des métaux de transition, notamment en raison de leur caractère σ donneur très marqué. Ce domaine de recherche a fait l'objet de nombreuses revues que le lecteur pourra consulter.^{8,84,108} Dans ce contexte, la littérature est foisonnante concernant l'utilisation de complexes organométalliques contenant des NHCs comme ligands pour des réactions de catalyse.^{109–114} Les résultats les plus remarquables ont été obtenus avec les complexes de ruthénium, ce qui a valu le prix Nobel en 2005 à Grubbs, pour la métathèse des oléfines (voir paragraphe 2.2.1).⁶⁰ Les NHCs sont aussi de très bons ligands du palladium et du cuivre.^{115–118} Les complexes de palladium ont par exemple été employés pour former des liaisons C-C : couplages de Suzuki, de Heck ou de Sonogashira.^{119,120} Les complexes de cuivre, quant à eux, ont été principalement développés pour des réactions de « chimie-click » notamment pour le couplage de Huisgen 1,3 dipolaire entre un alcyne et un azoture.^{115,116,118,121} La **Figure 32** illustre quelques-unes des réactions emblématiques qui peuvent utiliser les NHCs comme ligands.

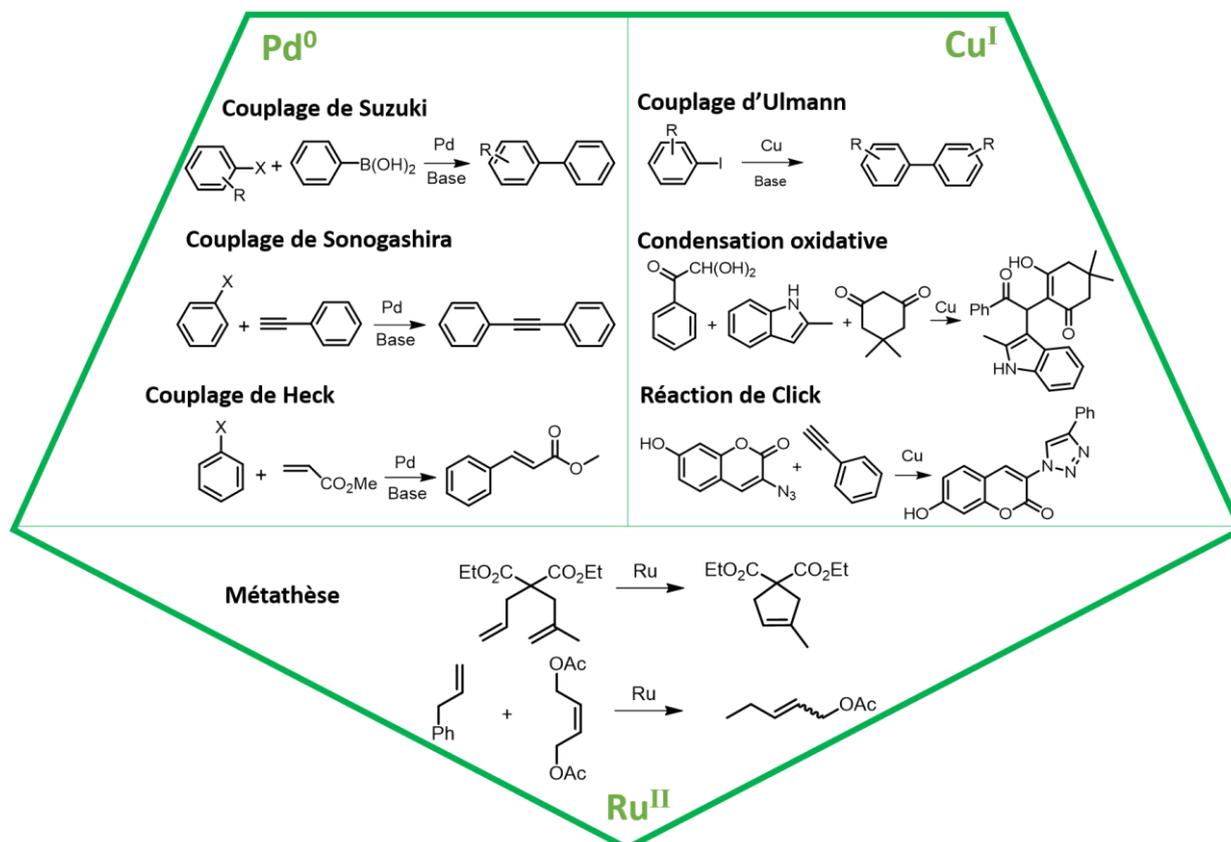


Figure 32. Réactions de couplage typiques utilisant des catalyseurs à base de palladium^{122–127}, de cuivre^{115,116,118,121} et de ruthénium.^{128,129}

Les réactions de couplage C-C sont certainement les plus étudiées en chimie depuis plusieurs décennies, en raison de leurs innombrables applications, non seulement en synthèse moléculaire mais aussi en chimie des polymères. Dans la suite de ce chapitre, la conception de supports polymères incorporant des NHCs comme ligands pour la catalyse organométallique à base de palladium et de cuivre sera discutée. S'agissant d'autres métaux, le lecteur peut se référer notamment à la revue de Tamm *et al.*⁸³

3.3.2. Poly (carbènes *N*-hétérocyclique)s complexés par du palladium ou poly(NHC-Pd)s

Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire l'état de l'art concernant les versions polymères supportant des unités NHC-palladium le long des chaînes. A la fin de ce paragraphe, le lecteur pourra retrouver un tableau avec une synthèse des catalyseurs supportés, avec la référence associée classée par ordre chronologique.

En 2004, Yoon-Sik Lee *et al.* ont rapporté la synthèse de précurseurs de NHCs supportés sur des polymères, de type chlorométhyl polystyrène, comme ligands du palladium (**19**, **Figure 33**).¹³⁰ Ces matériaux ont été préparés à partir de poly(chloro méthyl styrène) et de 1-méthylimidazole. Des composés avec des taux différents de 1-méthylimidazole ont été préparés afin d'étudier leurs propriétés de gonflement en solvant organique. Lorsque la charge en imidazolium augmente, le taux de gonflement augmente dans les solvants polaires tels que l'eau et le méthanol, mais il diminue dans le dichlorométhane, le tétrahydrofurane et le toluène. Le palladium est alors ajouté sous la forme de Pd(OAc)₂, en mélangeant un composé contenant 1,91 mmol/g d'imidazolium avec le Pd(OAc)₂ dans un mélange DMF/H₂O à 50°C pendant 2h. L'ajout de Na₂CO₃ est nécessaire pour former les complexes NHC-Pd.

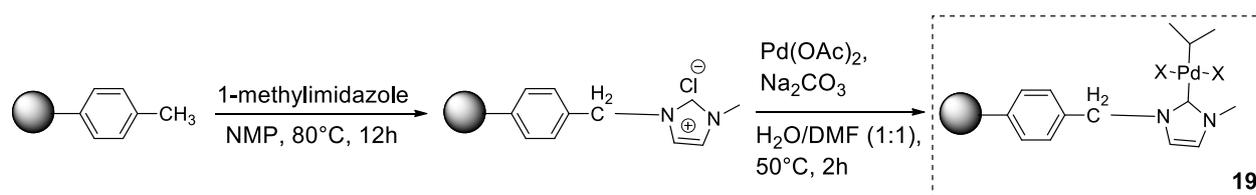


Figure 33. Préparation des supports polymères contenant les imidazoliums et formation des complexes NHC-Pd **19**.¹³⁰

L'efficacité des composés **19** a été testée pour le couplage de Suzuki dans des mélanges H₂O/DMF. De bons rendements (de 25 à 93% en 3 à 12h) ont ainsi été obtenus. Cependant, ces supports catalytiques n'ont pas pu être recyclés (entrée 1, **Tableau 1**).

Bhanage *et al.* ont utilisé des polymères assez similaires comme supports de complexes NHCs-Palladium (**19**) dans plusieurs types de réactions (**Schéma 17**): réaction de Suzuki, amidation, cyclisation et aminocarbonylation.¹³¹⁻¹³⁴ Pour cette dernière réaction, les auteurs ont travaillé sous

pression d'hydrogène à 35 bar dans l'eau ; ils ont réussi à recycler leur catalyseur 5 fois, avec un rendement de 80 à 90 % en 6 à 10h (entrée 11, **Tableau 1**).

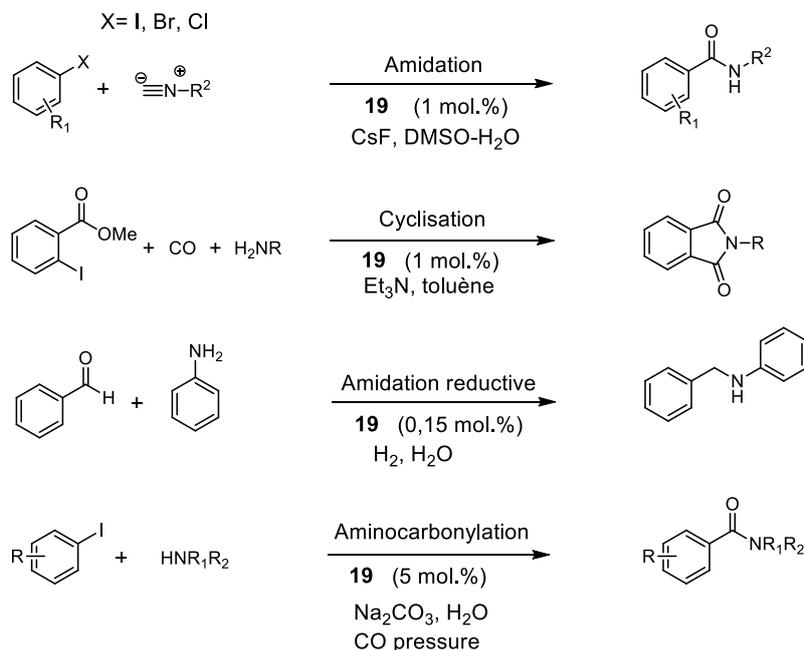


Schéma 17. Réactions mises en œuvre avec le catalyseur PS-NHC-Pd (**19**).¹³⁴

En 2006, la même équipe a mis au point la synthèse de copolymères amphiphiles supportant des précurseurs de NHCs (**Schéma 18**).¹³⁵ Une partie hydrophile est ici composée de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) de 200 ou 600 g/mol. Le PEO est ensuite mono-substitué par un groupement tosyl, puis mélangé avec l'1-méthyl imidazole.

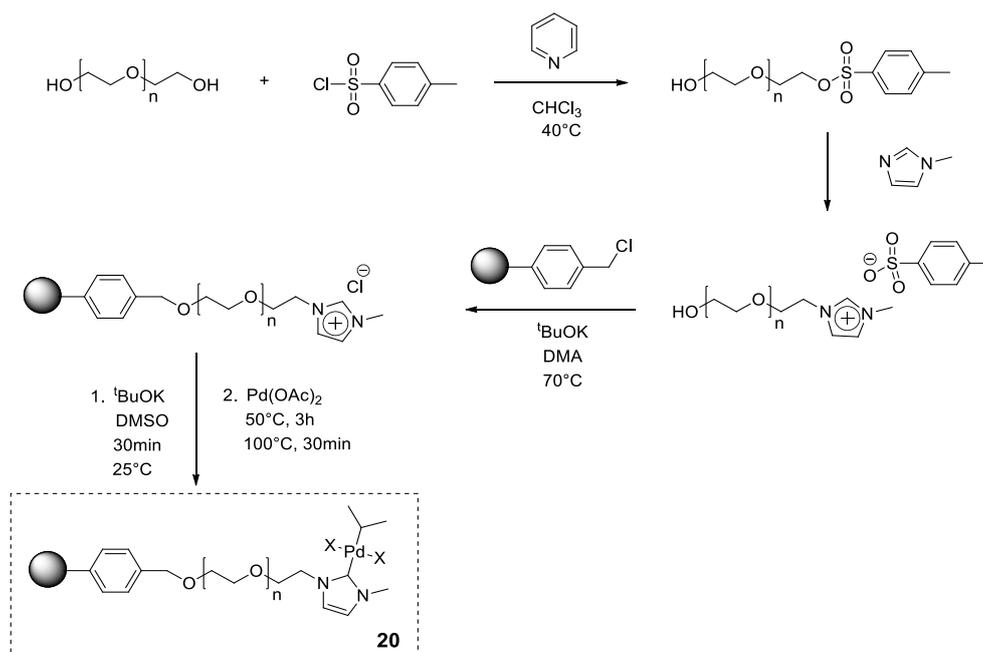


Schéma 18. Synthèse du complexe PS-PEG-NHC-Pd.¹³⁵

Les précurseurs obtenus sont ensuite couplés à un polymère réticulé de type poly(chloro méthyl styrène). L'ajout d'un bloc hydrophile permet d'augmenter le taux de gonflement dans les solvants polaires. Ces catalyseurs se sont avérés stables et ont montré une bonne activité catalytique dans le mélange H₂O et DMF. Le catalyseur (**20**) a par exemple été testé pour la réaction de Suzuki entre divers iodures et bromure d'aryle avec l'acide phénylboronique. De bons rendements ont été obtenus avec le PEO-600 et, dans ce cas, le catalyseur a pu être recyclé 5 fois (rendements entre 57 et 99% en 12h ; entrée 2, **Tableau 1**).¹³⁵

La même année, Luo *et al.* ont décrit la synthèse d'un polymère réticulé précurseur de NHCs dérivé du sel de bis-imidazolium, lui-même préparé à partir du 1,3-dichloro-2-propanol et 2 équivalents de 1-méthyl-imidazole (**Schéma 19**).¹³⁶ Les complexes de palladium obtenus ont été testés pour la réaction de Suzuki dans des solvants organiques comme le DMF ou le THF. Dans ces conditions, le catalyseur supporté a pu être recyclé 3 fois en conduisant à des rendements de 50 à 90% en 15 à 20h (entrée 3, **Tableau 1**).

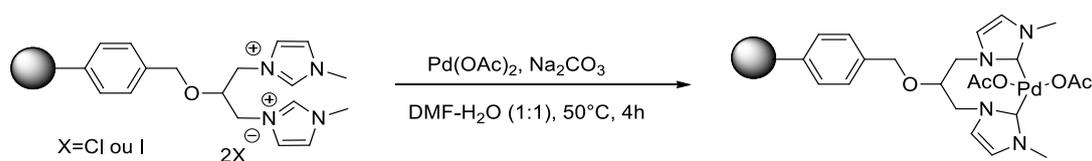


Schéma 19. Sel de bis-imidazolium complexé par le palladium.

Le champ d'applications de ces catalyseurs a ensuite été élargi à des réactions de catalyse de Suzuki impliquant des 1-aryl-triazènes comme substrats.¹³⁷ Ces réactions ont été réalisées dans des solvants organiques sur 8 cycles de catalyse et avec de bons rendements (>77% en 8h ; entrée 7, **Tableau 1**).

En 2006, Weck *et al.* ont élaboré des poly(norbornène)s supportant des NHCs comme ligands du palladium. Des monomères à base *N*-mésityl-imidazole ont ainsi été polymérisés par ouverture de cycle par métathèse (= ring-opening metathesis polymerisation (ROMP), en anglais ; **Schéma 20**). Les polymères obtenus ont été testés comme catalyseurs pour des réactions de Suzuki-Miyaura, de Sonogashira ainsi que pour le couplage de Heck.¹³⁸ Les réactions ont été effectuées dans un mélange DMF/dioxane. Le catalyseur (**21**) a ainsi montré une grande stabilité, puisque qu'il a pu être recyclé 3 fois avec des rendements supérieurs à 80% en 30 min, pour le premier cycle, puis en 3h pour les cycles suivants (entrée 4, **Tableau 1**).

En 2007, Lee *et al.* ont eu recours à des polymères réticulés avec le DVB incorporant des unités NHC₂-Pd.¹³⁹ Ces copolymères ont été utilisés pour la réaction de couplage de Sonogashira. De bons rendements ont été notés (85% en 2 ou 3h) dans un mélange DMF/H₂O à température ambiante, pour

4 cycles de catalyse (entrée 5, **Tableau 1**). Ce catalyseur supporté peut alors être facilement récupéré après réaction, par simple filtration.

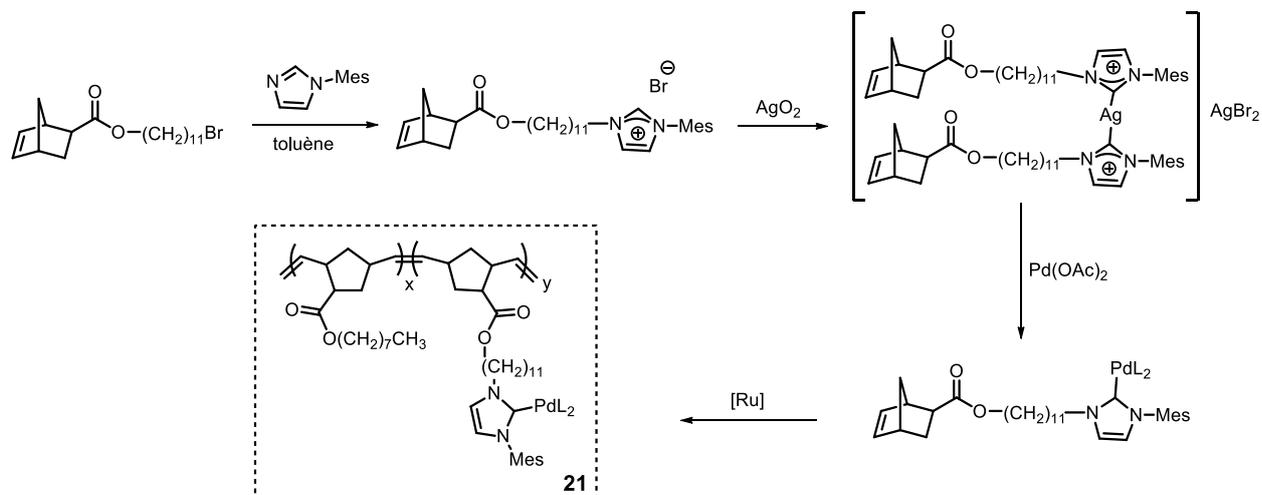


Schéma 20. Précurseur de carbènes à base de poly(norbornène)s.¹³⁸

En 2009, Ying *et al.* ont utilisé des sels dérivés de polyimidazolium pour la synthèse de particules réticulées colloïdales rigides par polymérisation par étape (**Figure 34**).¹⁴⁰ Après formation des entités poly(NHC-Pd)s (**22**) pour la réaction de Suzuki, ces particules ont pu être manipulées facilement et recyclées plusieurs fois (entrée 8, **Tableau 1**).

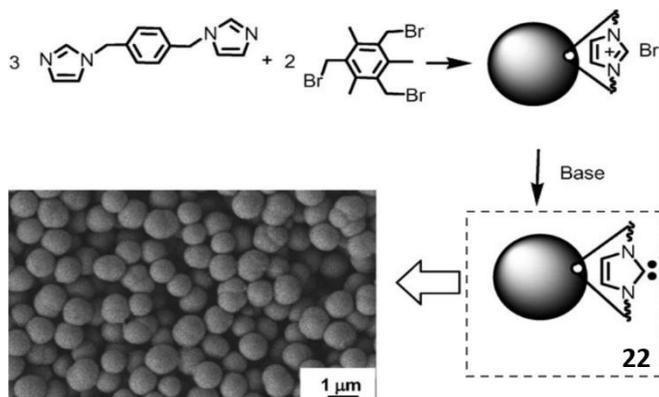


Figure 34. Particules contenant les précurseurs de NHCs. Modification de la surface en générant les NHCs supportés *in situ*. Figure extraite de Ying *et al.*¹⁴⁰

En 2009 et 2011, Karimi *et al.* ont proposé un autre exemple de polymère supportant les NHCs comme ligands du palladium dans la chaîne principale (**Schéma 21**).^{123,141} En s'inspirant des travaux de Bielawski concernant la synthèse de polymères organométalliques contenant le métal dans la chaîne principale,¹⁴² les auteurs ont directement fait réagir des composés bis(azolium) avec des quantités stœchiométriques de palladium. Les composés obtenus ont montré une très grande stabilité face à l'hydrolyse à haute température (jusqu'à 300 °C). Pour la réaction de Suzuki-Miyaura dans l'eau, le

catalyseur (**23**) a pu être recyclé 6 fois ($R > 70\%$ en 10 à 30h). L'ajout de DMSO est toutefois indispensable pour introduire le catalyseur (entrée 9, **Tableau 1**).^{123,141}

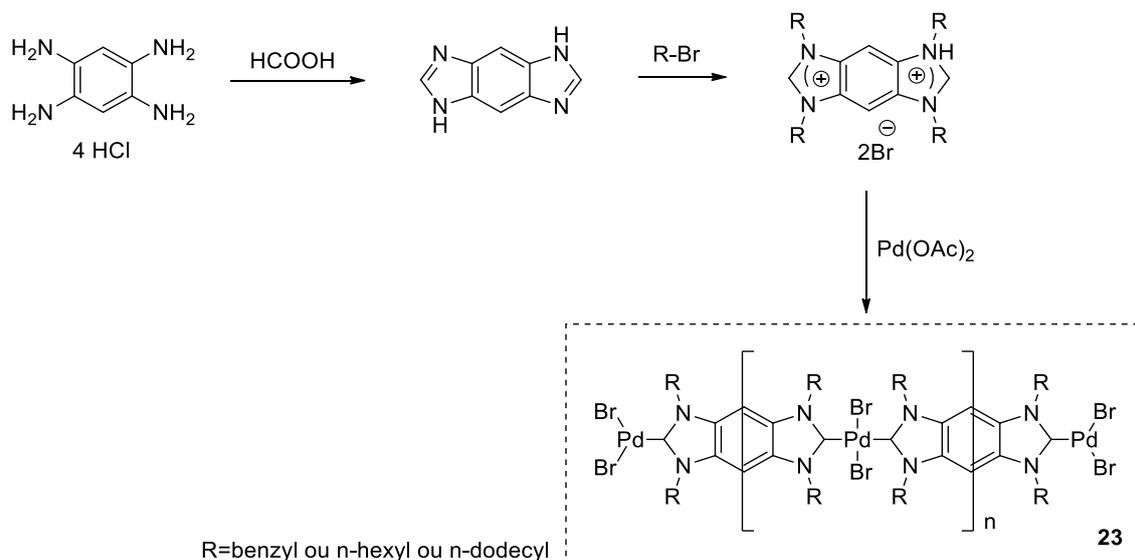


Schéma 21. Polymère organométallique contenant le métal dans sa chaîne principale pour une activité sur la réaction de Suzuki.¹²³

En 2010, Luis *et al.* ont également décrit la synthèse de complexes poly(NHC-Pd)s supportés sur des réseaux de type PS-DVB.¹⁴³ Une autre étude parue en 2012 a concerné la modification des structures par la présence ou non de groupements espaceurs (chaîne linéaire de 2 à 6 carbones) entre le support et le site actif catalytique.¹⁴⁴ Ces catalyseurs ont été testés pour la réaction de Heck. Dans le premier cas (entrée 6, **Tableau 1** ; **Schéma 22-a**), le pré-catalyseur, sous la forme de gel, a montré une bonne activité catalytique avec des rendements supérieurs à 90% en 24h dans le DMF, pour 5 cycles consécutifs.

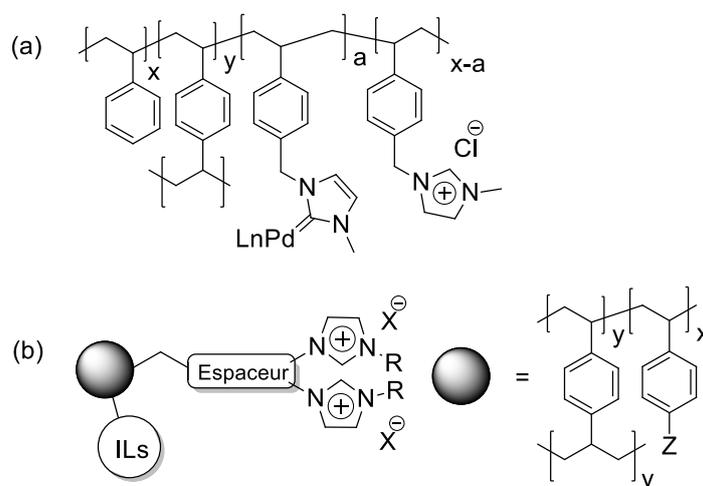


Schéma 22. Réseaux de type PS-DVB avec ou sans espaceur pour la réaction de Heck.

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire le catalyseur contenant le groupement espaceur, 5 cycles de catalyse ont été effectués avec des rendements supérieurs à 75% en 2,5 à 48h (entrée 10, **Tableau 1** ; **Schéma 22-b**).

En 2015, Li *et al.* et Tan *et al.* ont synthétisé des polymères par réaction de Friedel Crafts afin de supporter des complexes NHC-Palladium.^{145,146} Ces catalyseurs ont été testés pour la réaction de Suzuki dans un mélange éthanol/H₂O pour 5 cycles (R>80% en moins d'1h ; entrée 12, **Tableau 1**).

Salunkhe *et al.* se sont concentrés sur la réaction de Sonogashira sans solvant : les auteurs ont synthétisé des polymères à partir d'un réseau de polystyrène sur lequel ont été supportés des complexes palladium-NHCs.¹⁴⁷ Le catalyseur a montré une bonne activité pour la réaction de Sonogashira, avec des rendements de 30 à 95% sur 5 cycles consécutifs en 2 à 10h (entrée 13, **Tableau 1**).

En 2015, Rodionov *et al.* ont développé une structure de polymère en étoile à base de poly(styrène-co-poly(divinylbenzène)) (PS/DVB).¹²⁴ Les auteurs ont synthétisé un polystyrène linéaire par polymérisation radicalaire contrôlée de type NMP (= nitroxide-mediated polymerization) suivant la méthode « arm-first ». Puis celui-ci a été mis en présence de divinylbenzène et de chlorométhylstyryène dans le DMF à 125 °C pour former le polymère en étoile. Ces étoiles polymères (**24**) ont été testées pour le couplage de Heck entre un alcène et un dérivé iodé dans le DMF (>99% en 1h). Le catalyseur a pu être recyclé sans perte d'activité catalytique (**Schéma 23** ; entrée 14, **Tableau 1**).

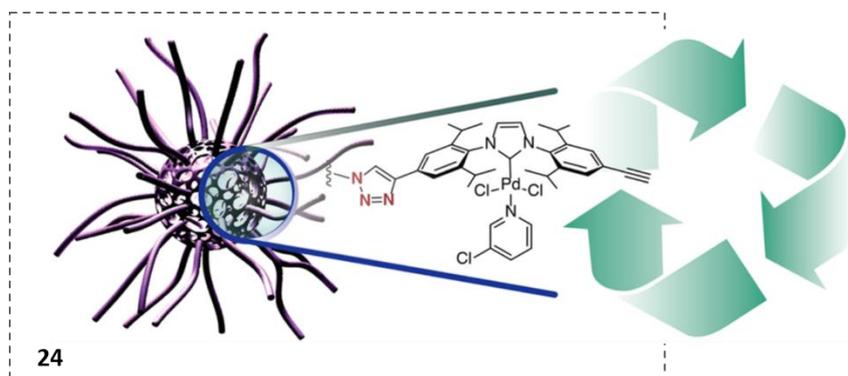


Schéma 23. Précurseur de NHC à base de polystyrène-co-poly(divinylbenzène). Figure extraite de l'article de Rodionov *et al.*¹²⁴

Su *et al.* ont décrit la polymérisation par étape d'un polymère poreux par alkylation du tetrakis[4-(1H-imidazole-1-yl)phenyl]méthane avec le 1,4-bis(bromométhyl)benzène.¹⁴⁸ Les réseaux obtenus, complexés avec du palladium, ont montré une bonne activité catalytique pour la réaction de Suzuki-Miyaura (rendements de 20 à 99% en fonctions des réactifs en 1h) dans un mélange méthanol/H₂O. De plus, le catalyseur a pu être recyclé 10 fois (entrée 15, **Tableau 1**).

Qian *et al.* en 2018 ont utilisé un complexe NHC-Pd encombré.¹⁴⁹ Ce catalyseur a été synthétisé par simple addition nucléophile entre une amine aromatique et l'isopropyle, un composé encombrant. Le support de type chlorure de polyimidazolium est chélaté avec le palladium et utilisé pour la réaction de Suzuki. Celui-ci a montré une très bonne activité catalytique avec des rendements supérieurs à 85% dans différents solvants organiques ou des mélanges H₂O/ Ethanol et le catalyseur, totalement hétérogène, a été recyclé 6 fois par centrifugation (entrée 16, **Tableau 1**).

Barahman Movassagh *et al.* en 2016 ont développé des complexes NHC-Pd supportés sur des billes de polystyrène réticulées. Le catalyseur obtenu a été utilisé pour la réaction de couplage de Heck dans l'éthanol pour 8 cycles consécutifs (rendements > 78% ; entrée 21, **Tableau 1**).¹²⁵

La silice peut aussi servir de support de catalyseur NHC-métal, comme l'ont montré Moghadam *et al.* en 2018 (entrée 17, **Tableau 1**), avec l'exemple du composé montré **Schéma 21**. L'activité catalytique a été vérifiée dans le DMF sur 8 cycles de recyclages, procurant des rendements supérieurs à 90% (**Schéma 24**).¹⁵⁰

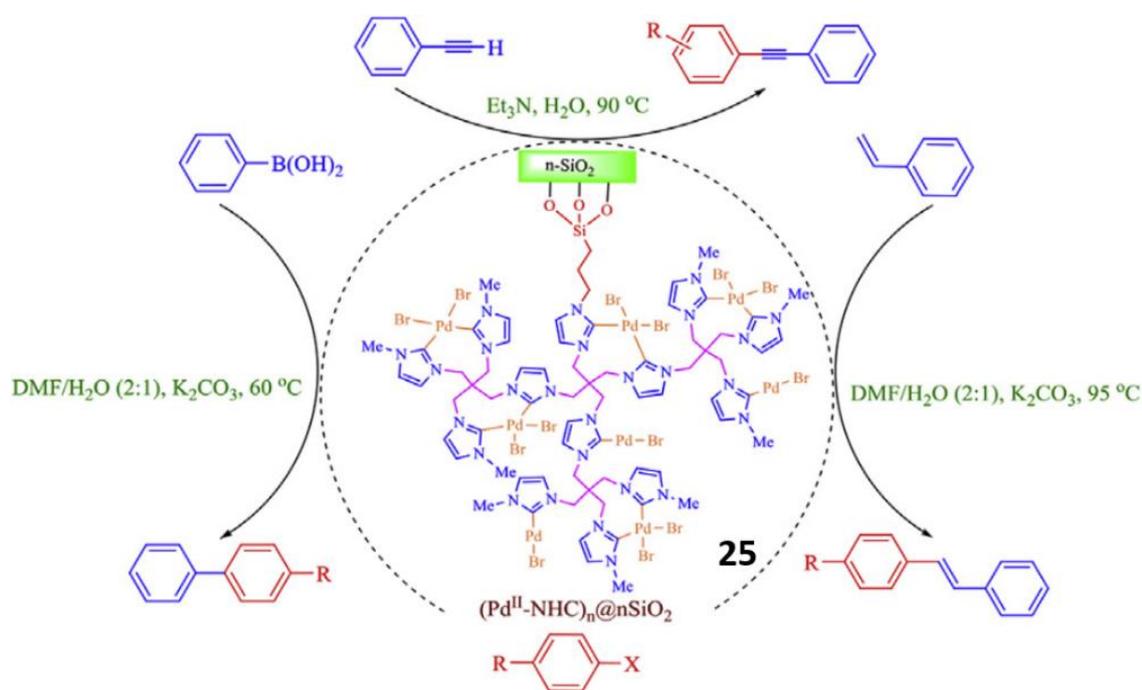


Schéma 24. Catalyseur **25** supporté sur particules de silice (10-20nm) pour une utilisation sur la réaction de Suzuki, de Sonogashira et de Heck. Figure extraite de l'article de Moghadam *et al.*¹⁵⁰

Goldsmith *et al.* ont également décrit des catalyseurs immobilisés sur des particules de silice pour la réaction de Suzuki dans les solvants organiques, mais aucun recyclage n'a été mentionné (entrée 20, **Tableau 1**).¹⁵¹

D'autres exemples de catalyses hétérogènes peuvent être cités, comme celui de Qian *et al.* avec la synthèse d'un polymère de type chlorure de polyimidazolium à partir 1,4-diaminobenzène, du glyoxal

et du formaldéhyde dans le DMSO à température ambiante. Les catalyseurs obtenus ont été testés sur la réaction de Suzuki avec des rendements supérieurs à 80% pour 3 cycles consécutifs (entrée 18, **Tableau 1**).¹⁵²

Plus récemment, des exemples sont décrits comme la synthèse de polyglycidol hyperramifiés à base de polyglycidol hyperbranchés contenant en périphérie des complexes NHC-Pd, tels que rapporté par Sreekumar *et al.*¹²⁶ Ces composés ont été synthétisés par polymérisation anionique par ouverture de cycle du glycidol sur une résine dérivée du poly(chlorométhyl styrène) réticulée avec 2% de DVB, et en incorporant des greffons de bis-3-hydroxypropyl amine. Ces polymères ont montré une bonne activité catalytique pour la réaction de couplage de Suzuki sur 4 cycles avec des rendements supérieurs à 78% en 3h dans le DMF (entrée 23, **Tableau 1**).

En 2018, au LCPO, Taton *et al.* ont élaboré des SCNPs par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT. La présence de chaînes hydrophiles PEO permet la stabilisation des SCNPs dans l'eau pure.¹⁵³ Ces SCNPs (**26**) ont montré une bonne activité catalytique dans l'eau avec un rendement de 100% en 5 heures sur la réaction de couplage de Suzuki. Ce catalyseur n'a cependant pas pu être recyclé du fait de la dégradation des nanostructures (**Schéma 25** ; entrée 22, **Tableau 1**).

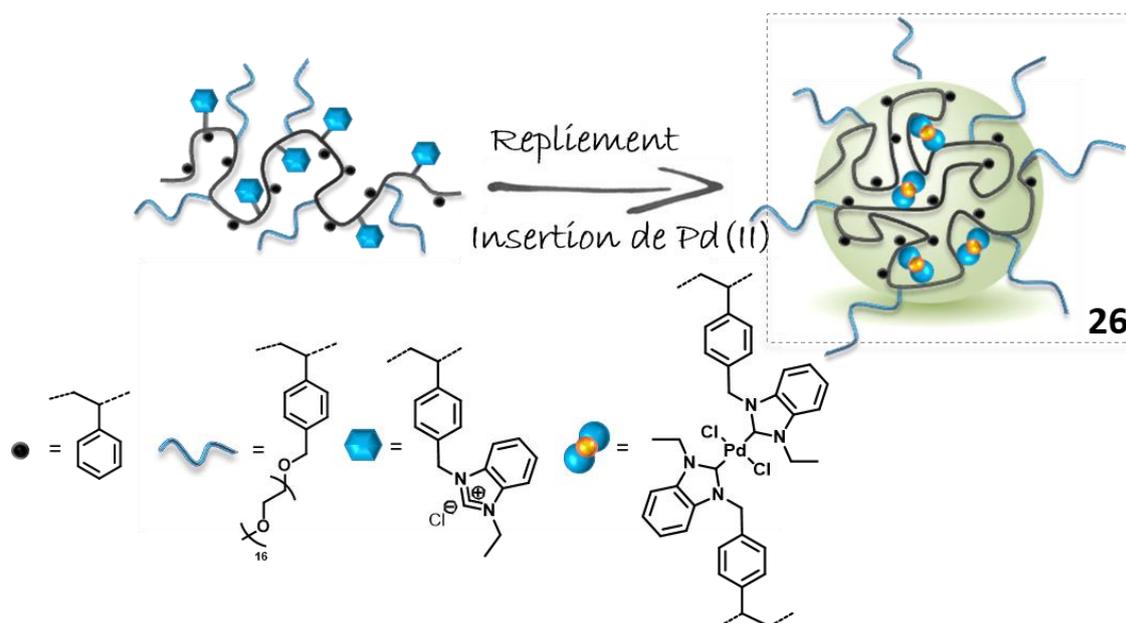


Schéma 25. SCNPs (**26**) synthétisées par RAFT contenant des chaînes hydrophiles de PEO pour une catalyse organométallique dans l'eau pure. Figure extraite de l'article de Taton *et al.*¹⁵³

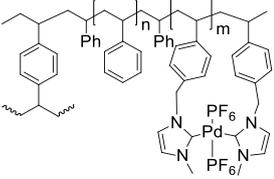
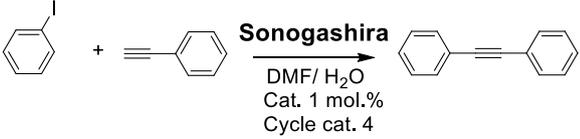
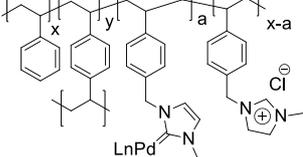
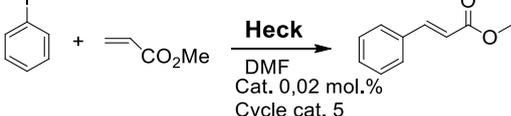
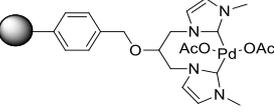
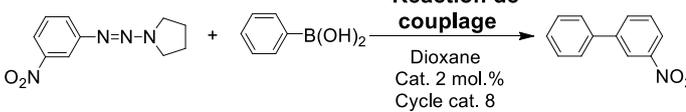
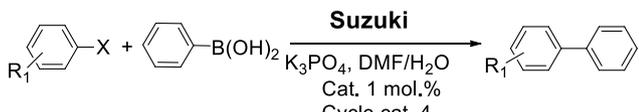
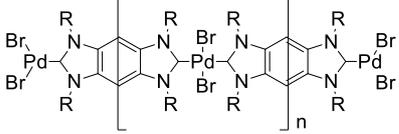
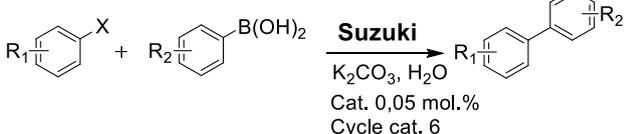
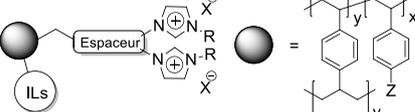
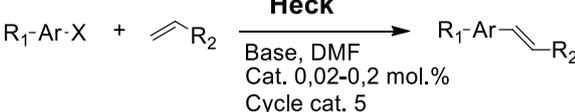
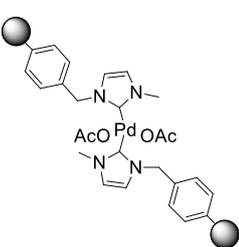
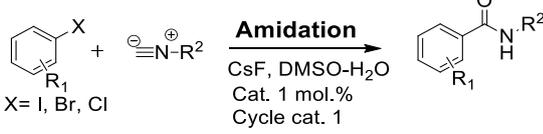
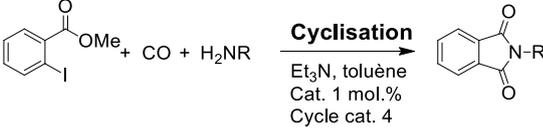
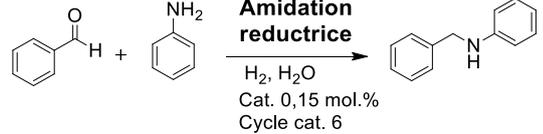
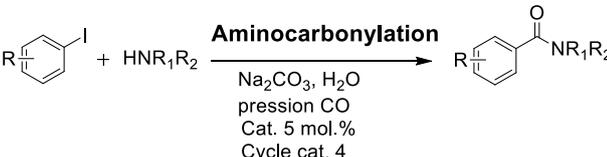
Notre équipe en 2019, a eu recours à des micelles de copolymères pour permettre le recyclage du catalyseur. Ces micelles au cœur hydrophobe contiennent le complexe NHC-Pd. L'écorce de la micelle est constituée de PEO pour une stabilisation des micelles dans l'eau. La catalyse a été effectuée dans

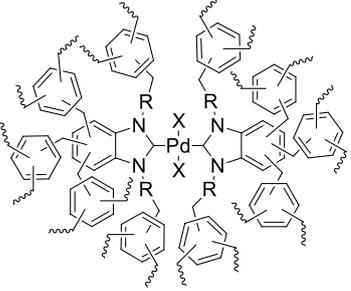
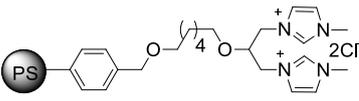
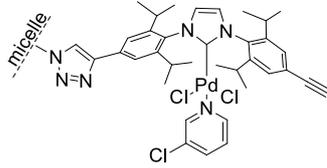
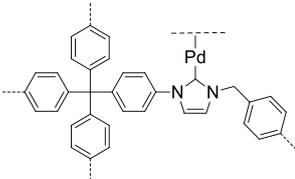
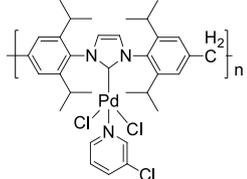
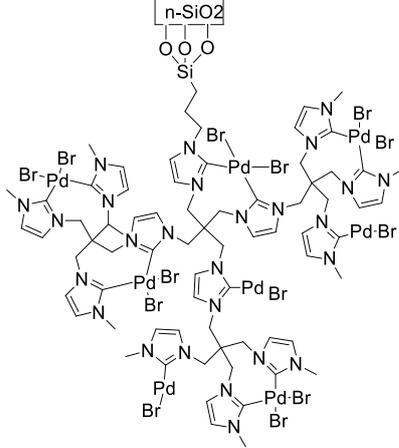
l'eau pure et le catalyseur a pu être recyclé 3 fois (entrée 24, **Tableau 1**). Ce travail fait l'objet du chapitre suivant où il sera discuté en détail.

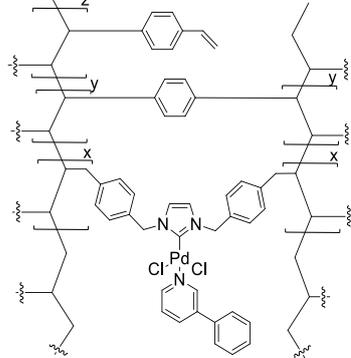
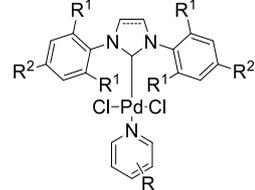
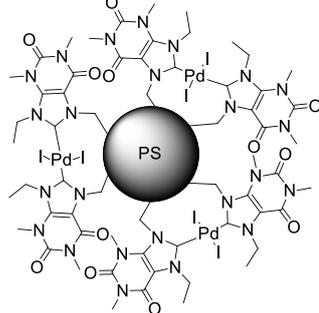
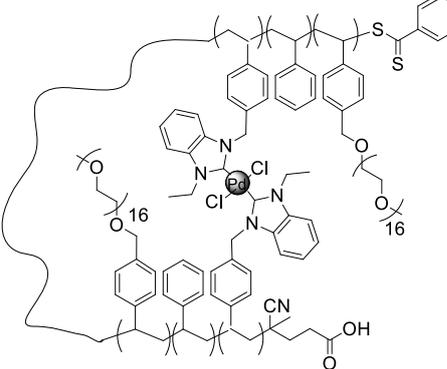
En résumé, les différents travaux portant sur la conception de polymères supports de complexes NHC-Pd, montrent qu'il est possible de réaliser des réactions de couplage C-C, tels que les couplages de Suzuki, de Sonogashira ou de Heck. L'immobilisation des sites organométalliques à base de NHC-Pd sur un support polymère permet son recyclage sur plusieurs cycles de catalyse avec des performances catalytiques au moins identiques et parfois plus élevées, que celles observées avec des catalyseurs moléculaires homologues. En outre, quelques exemples ont montré que ces réactions de catalyse peuvent être conduites dans l'eau. Enfin, des effets de nanostructuration des supports polymères par conception rationnelle et recours aux méthodes de polymérisation « vivantes/contrôlées » permettent d'accroître l'efficacité catalytique, tout en protégeant le site actif de la dégradation, grâce au confinement/compartimentation des sites catalytiques au cœur des nanostructures. Pourtant, aucun des systèmes décrits dans la littérature, n'a réussi à combiner la robustesse du support, l'utilisation de charges catalytiques très faibles, la réaction de catalyse dans l'eau pure, ainsi que l'effet de confinement.

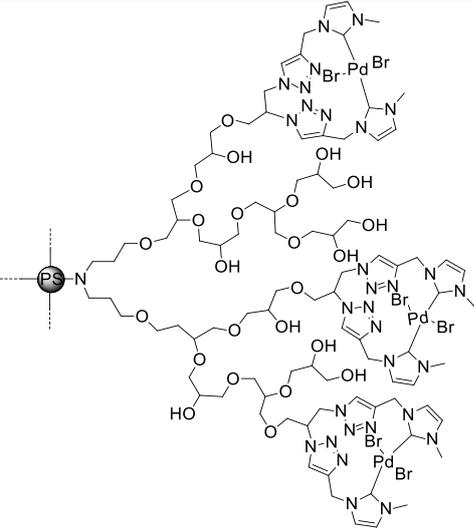
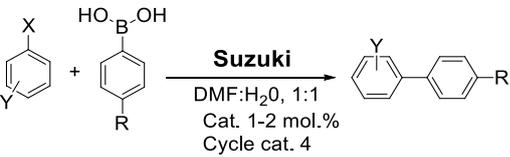
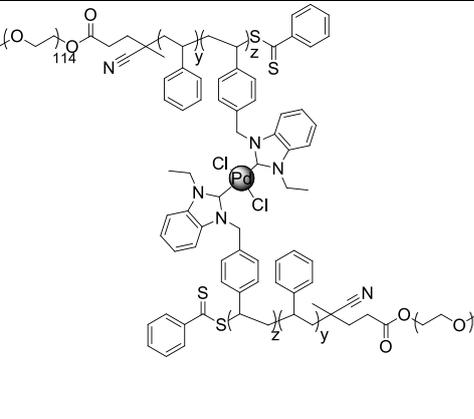
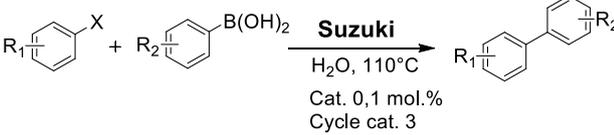
Tableau 1. Précurseurs de NHCs supportés sur polymères, servant de ligands pour la catalyse organométallique au palladium.

| | Système catalytique | Réaction étudiée | Réf |
|---|---------------------|------------------|-----|
| 1 | | | 130 |
| 2 | | | 135 |
| 3 | | | 136 |
| 4 | | | 138 |

| | | | |
|----|---|---|--------------------------|
| 5 |  |  <p>Sonogashira DMF/ H₂O Cat. 1 mol.% Cycle cat. 4</p> | 139 |
| 6 |  |  <p>Heck DMF Cat. 0,02 mol.% Cycle cat. 5</p> | 143 |
| 7 |  |  <p>Réaction de couplage Dioxane Cat. 2 mol.% Cycle cat. 8</p> | 137 |
| 8 |  |  <p>Suzuki K₃PO₄, DMF/H₂O Cat. 1 mol.% Cycle cat. 4</p> | 140 |
| 9 |  |  <p>Suzuki K₂CO₃, H₂O Cat. 0,05 mol.% Cycle cat. 6</p> | 123 141 |
| 10 |  |  <p>Heck Base, DMF Cat. 0,02-0,2 mol.% Cycle cat. 5</p> | 144 |
| 11 |  |  <p>Amidation CsF, DMSO-H₂O Cat. 1 mol.% Cycle cat. 1</p>  <p>Cyclisation Et₃N, toluène Cat. 1 mol.% Cycle cat. 4</p>  <p>Amidation reductrice H₂, H₂O Cat. 0,15 mol.% Cycle cat. 6</p>  <p>Aminocarbonylation Na₂CO₃, H₂O pression CO Cat. 5 mol.% Cycle cat. 4</p> | 131 132 133 134 |

| | | | |
|----|---|---|-----|
| 12 |  | $\text{R}_1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X} + (\text{HO})_2\text{B-C}_6\text{H}_4\text{-R}_2 \xrightarrow[\text{EtOH/H}_2\text{O (3:2)}]{\text{Suzuki}} \text{R}_1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-R}_2$ <p>Cat. 0,06 mol.% Cycle cat. 5</p> | 145 |
| 13 |  | $\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-Br} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-H} \xrightarrow[\text{Sans solvant}]{\text{Sonogashira}} \text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$ <p>Cat. 1 mol.% Cycle cat. 5</p> | 147 |
| 14 |  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-I} + \text{Sn(n-Bu)}_3\text{-CH=CH-COOEt} \xrightarrow[\text{DMF, MW}]{\text{réaction de couplage croisé}} \text{Ph-CH=CH-COOEt}$ <p>Cat. 2 mol.% Cycle cat. 5</p> | 124 |
| 15 |  | $\text{R}_1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X} + \text{R}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-B(OH)}_2 \xrightarrow[\text{MeOH-H}_2\text{O}]{\text{Suzuki}} \text{R}_1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-R}_2$ <p>Cat. 0,2 mol.% Cycle cat. 10</p> | 148 |
| 16 |  | $\text{Ar-X} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-B(OH)}_2 \xrightarrow[\text{EtOH: H}_2\text{O (1:1)}]{\text{Suzuki}} \text{Ar-C}_6\text{H}_5$ <p>Cat. 0,1.10⁻³ mol.% Cycle cat. 6</p> | 149 |
| 17 |  | $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-X} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-B(OH)}_2 \xrightarrow[\text{DMF/H}_2\text{O (2:1)}]{\text{Suzuki}} \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5$ <p>K₂CO₃ (1,5 mmol) Cat. 0,27-0,54 mol.% Cycle cat. 8</p> $\text{ArH} + \text{Ph-C}\equiv\text{C-H} \xrightarrow[\text{Et}_3\text{N, H}_2\text{O, 90}^\circ\text{C}]{\text{Sonogashira}} \text{Ar-C}\equiv\text{C-Ph}$ | 150 |

| | | | |
|-----------|---|---|------------|
| <p>18</p> | <p>$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 + \text{O}=\text{C}-\text{O} \xrightarrow[\text{DMSO/RT}]{p\text{-Formaldehyde/HCl}} \left[\text{NH}-\text{N}^+\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{O} \right]_n$</p> <p>$\text{O}=\text{C}-\text{O} = \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{ou} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{ou} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2\text{---}$</p> | <p>Suzuki</p> <p>$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{B}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$</p> <p>Cat. 1.10^{-3} mol. % Cycle cat. 1</p> | <p>152</p> |
| <p>19</p> |  | <p>Acetoxylation</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\text{Cat. 4 mol. \%}]{\text{AcOH}:\text{Ac}_2\text{O} (9:1)} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OAc}$</p> <p>Cycle cat. 1</p> | <p>154</p> |
| <p>20</p> |  | <p>Suzuki</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{B}(\text{OH})_2 \xrightarrow[\text{Cat. 5 mol. \%}]{\text{Solvant organique: H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$</p> <p>Cycle cat. 1</p> | <p>151</p> |
| <p>21</p> |  | <p>Heck</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2\text{BF}_4^+ + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et} \xrightarrow[\text{Cat. 0,9 mol. \%}]{\text{EtOH}} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$</p> <p>Cycle cat. 8</p> | <p>125</p> |
| <p>22</p> |  | <p>Suzuki</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_4-\text{I} + \text{R}'-\text{C}_6\text{H}_2(\text{R})-\text{B}(\text{OH})_2 \xrightarrow[\text{Cat. 0,15 mol. \%}]{\text{K}_2\text{CO}_3 (2\text{eq.}), \text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_2(\text{R})-\text{R}'$</p> <p>a) $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{OH}$ b) $\text{R} = \text{R}' = \text{F}$ Cycle cat. 1</p> | <p>153</p> |

| | | | |
|-----------|--|---|------------|
| <p>23</p> |  |  <p>Suzuki DMF:H₂O, 1:1 Cat. 1-2 mol.% Cycle cat. 4</p> | <p>126</p> |
| <p>24</p> |  |  <p>Suzuki H₂O, 110°C Cat. 0,1 mol.% Cycle cat. 3</p> | <p>127</p> |

3.3.3. Poly(carbènes N-hétérocyclique)s complexés par du cuivre, poly(NHC-Cu)s

3.3.3.1. Introduction

La catalyse métallique à base de cuivre est un domaine très étudié en chimie.¹⁵⁵ Notamment, le concept de réaction de « chimie click », tel que proposé en 2001 par Kolb, Finn et Sharpless,¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ consiste à assembler une large gamme de blocs sélectifs, modulables pour un vaste champ d'applications.¹⁵⁷ Ces réactions permettent de lier deux molécules ensemble, sélectivement, avec de haut rendements, dans des conditions relativement douces, offrant aussi la possibilité d'opérer directement dans l'eau (**Figure 35**).

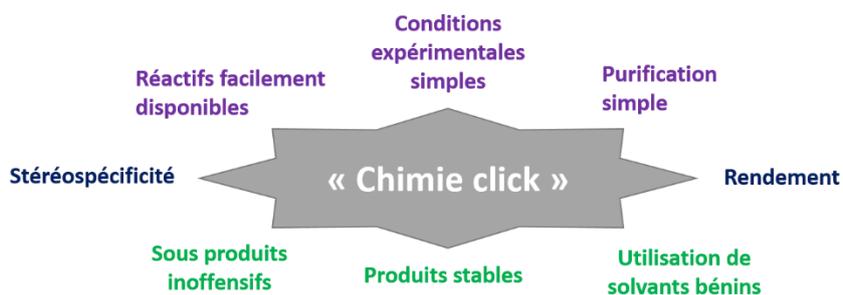


Figure 35. Critères définissant une réaction de « chimie click ».

Les réactions satisfaisant ces critères impliquent généralement une enthalpie de réaction élevée (> 20 kcal mol⁻¹), afin de conduire rapidement à un produit unique. Ainsi, selon Sharpless *et al.*, plusieurs classes de transformations chimiques peuvent être considérées comme relevant d'une chimie click : des cycloadditions d'espèces insaturées (1,3 dipolaire, Diels-Alder), certaines substitutions nucléophiles (ouverture d'hétérocycles électrophiles), ou additions sur liaisons C-C (époxydation, dihydroxylation, aziridination, addition de Michael,...).¹⁵⁷

Ces dernières réactions ont toutefois été éclipsées par la cycloaddition 1,3 dipolaire catalysée par le Cu(I) entre un alcyne et un azoture : copper(I)-catalysed alkyne-azide cycloaddition, noté CuAAC (**Figure 36**), simultanément découverte en 2002 par les équipes de Médal et de Sharpless.¹⁵⁶⁻¹⁶⁰

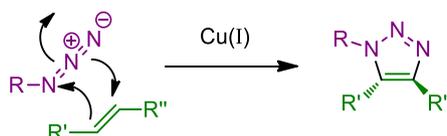


Figure 36. Cycloaddition 1,3 de Huisgen.¹⁶¹

Sa fiabilité et sa relative simplicité de mise en œuvre en font rapidement un domaine de recherche très dynamique des années 2000. Ainsi, la littérature à ce sujet révèle la publication de plus de 40 000

articles (source Scifinder décembre 2020 ; mot clef : « click chemistry »). La chimie click est devenue un outil très puissant, tant pour les biologistes que pour les organiciens ou les chimistes des matériaux. Dans ce contexte, l'utilisation des NHCs comme ligands auxiliaires du cuivre pour une catalyse en chimie click a été étudiée.^{12,17,18,162,163} Plus généralement, et au-delà de la chimie click, c'est en 1993 que le premier exemple de complexes de cuivre associant des ligands NHCs a été publié par Arduengo *et al.*, en l'occurrence, un complexe de di-carbène cationique (**Figure 37**).¹⁶⁴ L'année suivante, Raubenheimer *et al.* ont décrit un complexe de cuivre mono-carbène neutre (**Figure 37**).¹⁶⁵

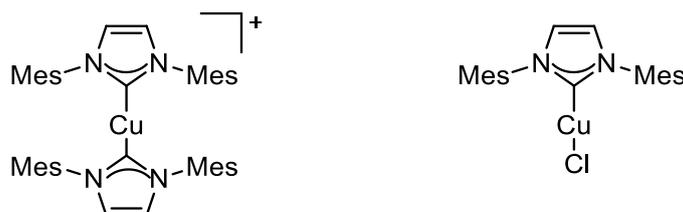


Figure 37. Premiers complexes de type Cu(NHC) d'Arduengo *et al.* (gauche) et de Raubenheimer *et al.* (droite)^{164,165}

L'ajout d'un (ou plusieurs) ligand(s) du cuivre judicieusement choisi(s) permet d'améliorer l'activité catalytique, ce qui permet de réduire la charge en cuivre et aussi d'utiliser des conditions plus douces. Ainsi, Nolan *et al.* ont eu recours aux NHCs IPr, IMes et SIMes, complexés avec le chlorure de cuivre, pour catalyser la réaction de cyclodaddition de Huisgen (**Figure 38**).¹⁶⁶ Les auteurs ont montré que ces complexes sont très efficaces au plan cinétique et donnent de très bons rendements de réaction. De plus, ces complexes présentent une très grande stabilité à la chaleur, à l'oxygène et à l'humidité.

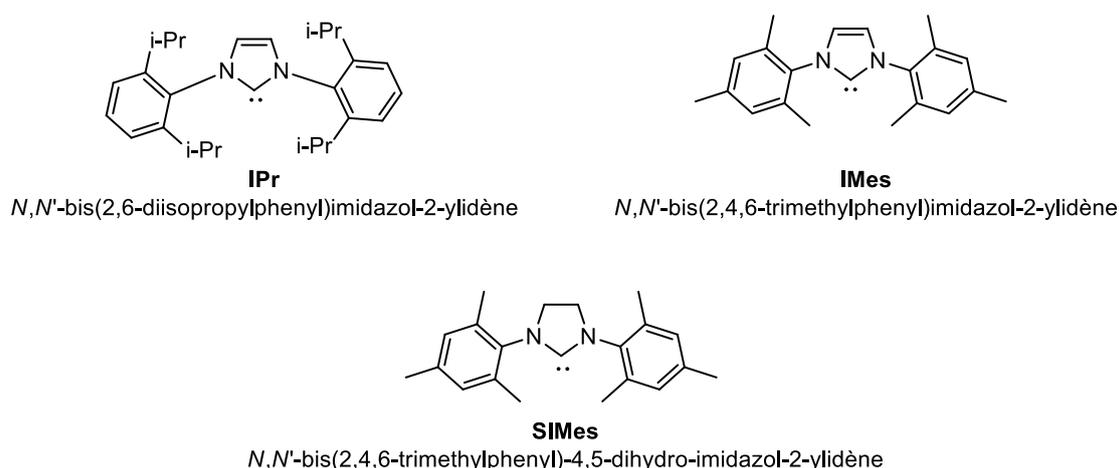


Figure 38. Structure des NHCs utilisés pour la catalyse de la CuAAC.¹⁶⁶

Dans ce paragraphe, nous discuterons des ligands carbéniques pour le cuivre, mais il est important de noter qu'il existe de nombreux autres ligands pour ce métal, comme par exemple les ligands azotés, phosphorés ou encore oxygénés.^{167,168}

3.3.3.2. Polymères supportant des complexes NHC-Cu

Dès sa découverte en 2002, les multiples avantages de la chimie click ont attiré l'attention des scientifiques. Mais il existe cependant quelques limitations. Dans un souci d'écocompatibilité et de catalyse plus respectueuse de l'environnement, la présence d'agent réducteur (jusqu'à 5 équivalents) est nécessaire pour réduire le cuivre (II) en cuivre (I). Il faut aussi parfois jusqu'à 100 mol.% de catalyseur par rapport au substrat, ce qui pose alors la question de la toxicité du cuivre résiduel, notamment dans le domaine des biotechnologies où cette réaction est très utilisée.¹⁶⁹ Un autre inconvénient est la possibilité d'homocouplage de deux fonctions alcynes terminales, également catalysé par le cuivre, appelé le couplage de Glaser (**Figure 39**).¹⁷⁰ Enfin, et surtout dans le laboratoire, de grandes précautions sont nécessaires pour manipuler les azotures en toute sécurité, certains pouvant se décomposer de façon explosive.¹⁷¹

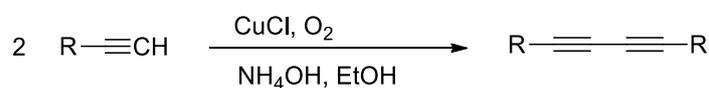


Figure 39. Couplage de Glaser découvert en 1869.¹⁷⁰

Par conséquent, et comme avec d'autres métaux, le recours à un support polymère conçu à façon pour « fixer » le cuivre peut permettre de diminuer la charge catalytique, mais également, de rendre le catalyseur ainsi supporté plus robuste et recyclable.¹⁷²

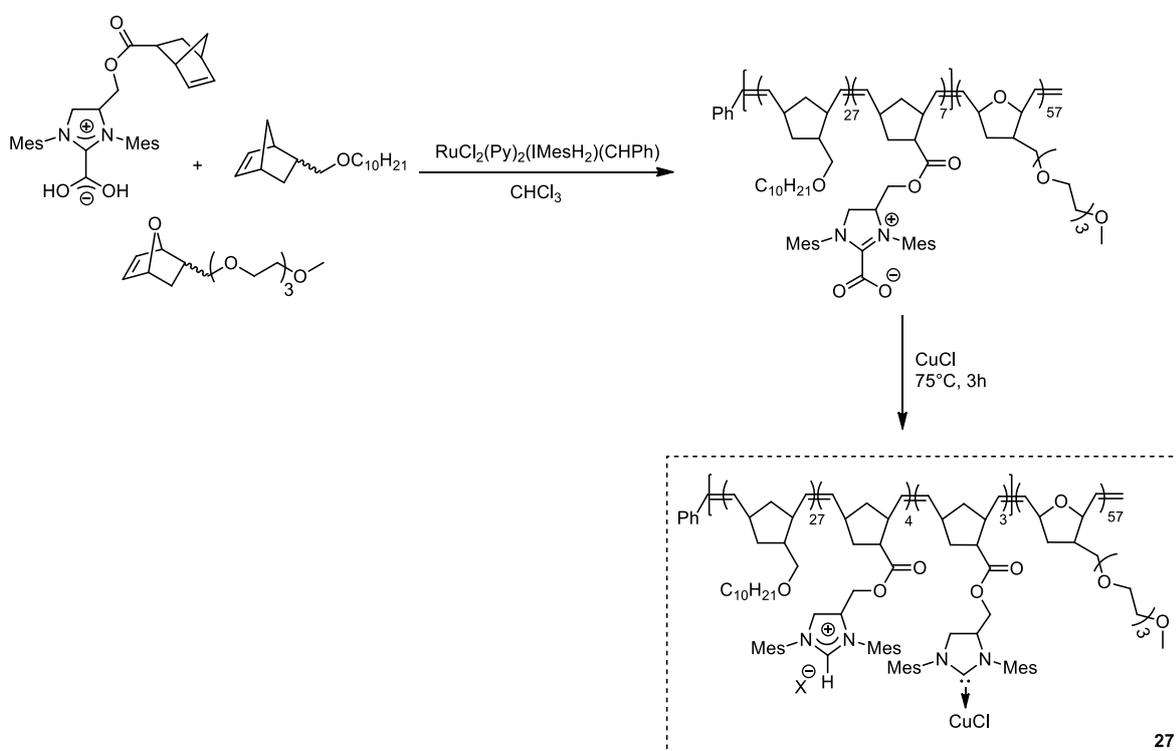


Figure 40. Copolymère à bloc amphiphile **27** pour catalyser la réaction de CuAAC.¹⁷³

Plusieurs modifications du catalyseur d'origine, Cu(SiMes)Br (**Figure 38**) ont été rapportées dans la littérature. Blechert, Buchmeiser *et al.* ont par exemple immobilisé le complexe Cu(SiMes)Br sur un copolymère à blocs amphiphile synthétisé par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse, à partir de norborn-2-ène et de 7-oxanornorn-2-ène (27, **Figure 40**).¹⁷³

La catalyse de la réaction CuAAC se fait alors à température ambiante dans un mélange THF/eau, en présence de seulement 0,2 mol.% de ce catalyseur. Dans ces conditions, des rendements modérés (jusqu'à 75 %) ont été obtenus après une nuit de réaction, avec des TONs¹ de 200 à 375. Les produits ont été isolés par filtration, puis purifiés par recristallisation.

Verpoort *et al.* ont développé des complexes de bis-NHC-Cu(I), fonctionnalisés par des sulfonates, solubles dans l'eau.¹¹⁵ Le catalyseur a d'abord été testé pour la réaction de cycloaddition de Huisgen. Puis, les complexes formés ont fait preuve d'une grande stabilité en permettant aussi la bioconjugaison à travers la fonctionnalisation d'une chaîne peptidique de 25 acides aminés dans un mélange eau/DMSO, avec une charge catalytique de 0,5 mol.% (**Schéma 26**).

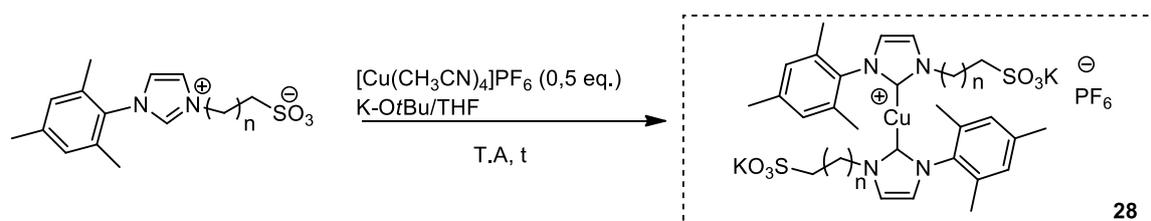


Schéma 26. Complexes de bis-NHC-Cu synthétisés par Verpoort *et al.* en 2019.¹¹⁵

Wilczewska *et al.* ont réussi à immobiliser des complexes de cuivre (I) sur des nanoparticules magnétiques constituées d'oxyde de fer (**Schéma 27**).¹¹⁷

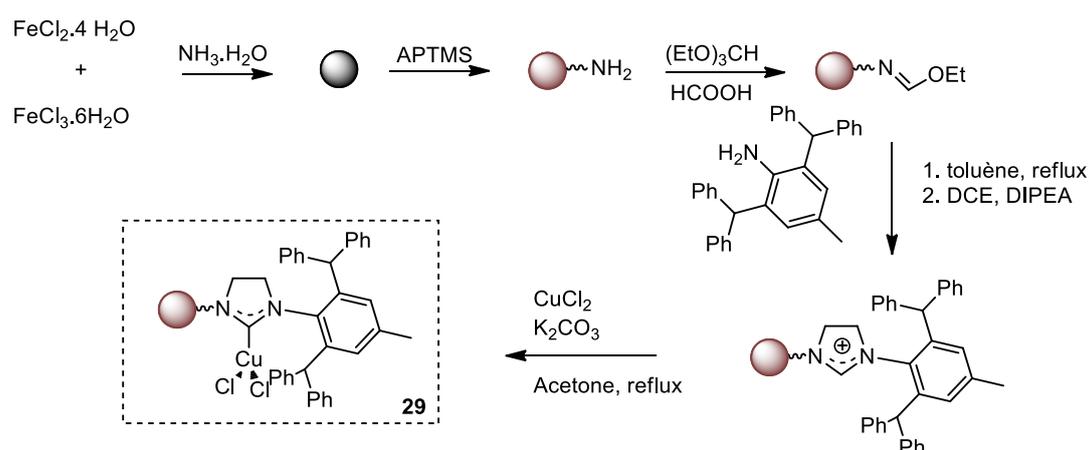


Schéma 27. Catalyseur à base de NHC-Cu(II) supporté sur nanoparticules utilisé par Wilczewska *et al.* pour la cycloaddition de Huisgen.¹¹⁷

¹ TON : Turnover number, indique l'utilisation maximale d'un catalyseur pour une réaction particulière et dans des conditions de réaction données.

De bons résultats de catalyse ont été obtenus (conversions entre 77 et 80%) pour la réaction de cycloaddition de Huisgen dans le THF ou le méthanol. Les complexes de cuivre (I) ont montré une plus grande instabilité comparé aux complexes de cuivre (II) (**29**) qui ont pu être recyclés jusqu'à 3 fois.

En 2017, Binder *et al.* ont proposé de combiner les propriétés des NHCs supportés sur chaînes polymères aux propriétés de ligands des métaux de transition comme le cuivre, pour réaliser une réaction de « chimie click » par activation mécanique (concept de mécano-chimie) (**Figure 41**).⁷³ Les auteurs ont à cet effet synthétisé un polyisobutylène bromo-téléchélique par polymérisation cationique « vivante » de l'isobutène, ainsi qu'un polystyrène bromo-téléchélique synthétisé par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Les complexes de bis-carbène [Cu(polymère-NHC)₂]X (**30**) n'ont montré aucune activité catalytique par rapport à un système catalytique standard (composé d'azoture de benzyle et de phénylacétylène), jusqu'à ce que les ultrasons activent ces unités permettant d'obtenir des conversions de 97%. Binder *et al.* ont ainsi montré que l'activation « mécano-chimique » dépend de la masse molaire des polymères étudiés.

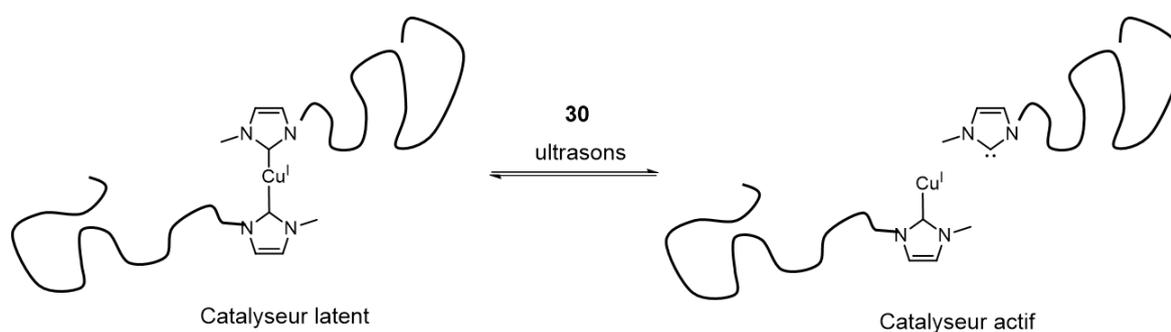


Figure 41. Schématisation de la mécano-chimie proposée par Binder *et al.*⁷³

En 2019, la même équipe a développé des complexes de cuivre (I) bis(*N*-hétérocyclique carbène) à base de polystyrène synthétisé par RAFT, pour catalyser la réaction de cycloaddition alcyne/azoture, à nouveau de façon mécano-chimique (**Schéma 28**).¹¹⁸

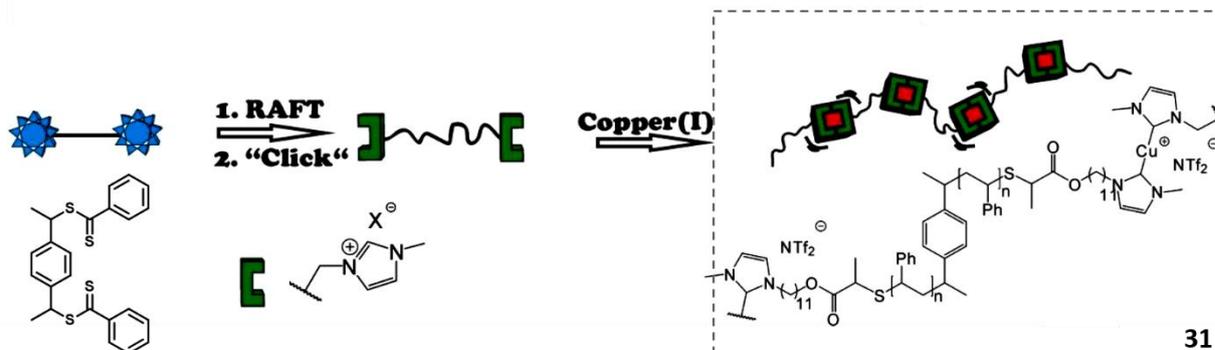


Schéma 28. Polymères supportant les complexes de Cu(I) pour la réaction de CuAAC. Figure extraite de l'article de Binder *et al.*¹¹⁸

La déprotonation par NaOtBu, suivie de la coordination à un cuivre (I) central, ont permis de générer des complexes de cuivre(I) bis(NHC)s. L'activité catalytique a été démontrée à travers une réaction de « click » avec des conversions de 44%, après 20 cycles de compressions.

Cette approche a ensuite été adaptée à des réseaux réticulés générés par RAFT ou par ATRP, avec des conversions supérieures à 44%.

En conclusion sur cette partie, il y a peu d'exemples de polymères supportant des NHCs complexés au cuivre. Les exemples récents montrent bien l'intérêt d'utiliser de tels supports, de par leur robustesse, et la facilité de recyclage du catalyseur. Dans le cas de la réaction de « chimie click », une assez grande quantité de base est ajoutée à chaque cycle de catalyse, ce qui entraîne la lixiviation du métal dans les produits de réactions. En conséquence, des quantités importantes de catalyseur sont utilisées pour pallier ce problème de lixiviation.

Une autre approche pour améliorer la compatibilité des catalyseurs avec l'eau est de construire un édifice macromoléculaire adéquat pour isoler et protéger les sites actifs. Ceux-ci pourront être protégés de la dégradation par la création d'un microenvironnement particulier pour la catalyse. C'est dans ce contexte qu'ont été imaginés des copolymères amphiphiles auto-assemblés pour augmenter la stabilité des complexes métalliques avec l'eau.¹⁷⁴

4. Catalyse micellaire

4.1. Concept

Comme discuté dans la première partie de ce chapitre, les carbènes ne peuvent pas classiquement être manipulés à l'air et *a fortiori* en milieux aqueux, en raison de leur très grande sensibilité/instabilité. Le concept présenté ci-après permet d'augmenter la stabilité et la compatibilité des catalyseurs avec un environnement aqueux, en les immobilisant au cœur de nanostructures issues de copolymères amphiphiles. Quelques exemples ont déjà été cités précédemment, comme celui de Rodionov *et al.*¹²⁴ ou encore de Taton *et al.*⁵³

Les espèces amphiphiles, telles que les tensioactifs de faible masse molaire et les polymères amphiphiles, ont été intensivement exploités.^{64,175,176} Comme les enzymes, les micelles sont caractérisées par un cœur hydrophobe protégé de l'eau et une surface hydrophile assurant la solubilité en phase aqueuse.¹⁷⁷

Les micelles peuvent ainsi induire un effet de concentration locale des sites catalytiques en les isolant/confinant en leur cœur. Les substrats et les entités catalytiques subissent donc cet effet d'environnement confiné de la structure micellaire et peuvent être ainsi mieux stabilisés, ce qui

augmente la durée de vie du système catalytique. Les premiers articles de synthèse sur le sujet de la « catalyse micellaire » *via* l'utilisation de tensio-actifs moléculaires remontent aux années 1970.¹⁷⁸

Ces travaux ont démontré l'effet dû au confinement des substrats sur la cinétique réactionnelle. Ce domaine a connu un intérêt croissant, comme le montre le nombre de publications, avec plus de 3000 articles par an qui sont référencés. (en utilisant les mots clef « catalyse micellaire » ; source Scifinder).^{177,179,180}

Les solutions aqueuses de tensioactifs permettent ainsi une grande variété de transformations en chimie organique synthétique. Les tensio-actifs les plus représentatifs incluent le dodécyle sulfate de sodium (SDS), le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC), le polyoxyéthanyl- α -tocopheryl sebacate (PTS), ou encore le β -sitosterol methoxyéthylenglycol succinate (Nok) (**Figure 42**).¹⁷⁷

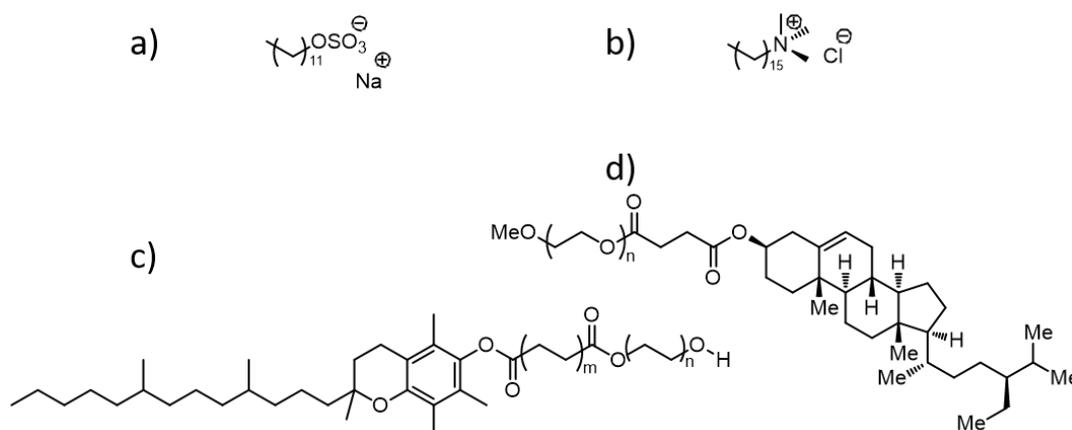


Figure 42. Exemples de tensioactifs moléculaires commerciaux utilisés en « catalyse micellaire » : a) SDS ; b) CTAC ; c) PTS et d) Nok.^{177,181}

Récemment, l'équipe de Lipshutz a montré que l'utilisation du Nok améliore significativement l'activité enzymatique.¹⁸¹ Il est important de noter que les auto-assemblages en milieu aqueux issus de ces tensioactifs moléculaires intègrent, le plus souvent, un « catalyseur indépendant » c'est-à-dire encapsulé et non lié à la molécule tensioactive (**Figure 43-A**). Dans la **Figure 43-B**, le catalyseur, mimant les enzymes, est supporté dans le cœur de la micelle ; il est donc *a priori*, plus robuste que dans le premier cas.

Les différences entre la chimie en solvant organique traditionnel et celle en milieu micellaire aqueux sont significatives. En milieu aqueux, en effet, la réaction se produit au cœur du nanoréacteur, qui contient donc à la fois les substrats et le catalyseur. Les espèces présentes incluent les substrats, les produits, les catalyseurs et d'éventuels additifs. Les espèces amphiphiles qui composent les micelles s'échangent entre-elles dans l'eau. Enfin, la concentration est plus importante au cœur de la micelle que celle utilisée couramment dans les solvants organiques, grâce à cet « effet de concentration locale ».

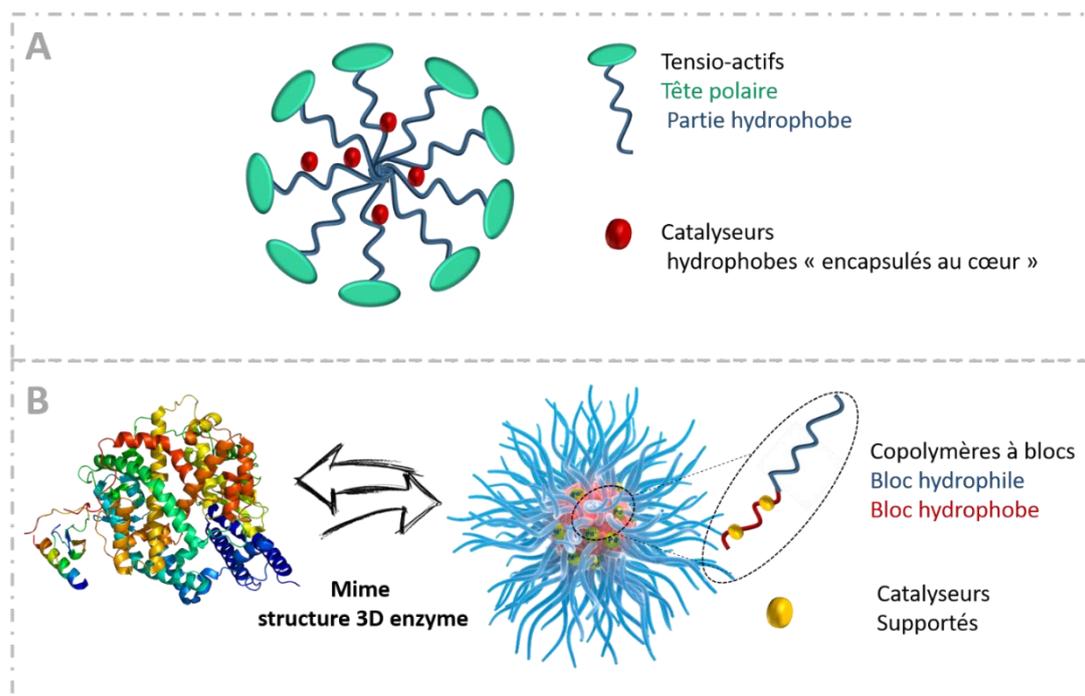


Figure 43. Schéma simplifié du principe de la catalyse micellaire : (A) Tensioactifs moléculaires ; (B) Versions polymère-mime d'enzyme.

Dans la **Figure 44** sont montrés deux exemples de réactions de catalyse organométallique en milieu confiné. Dans le premier cas, il s'agit d'une réaction d'hydrogénation du (Z)-methyl α -acetamidocinnamate insaturé, telle que décrite par Oehme *et al.* en 1992, avec un catalyseur à base de rhodium (I) dans l'eau.¹⁸⁰

Les auteurs ont comparé l'effet de l'ajout de tensioactifs ; ils ont montré une nette amélioration sur la cinétique de réaction en présence de SDS ou de CTAC. Ceci peut donc être interprété par l'effet de concentration locale : le substrat et le catalyseur se rencontrent dans un espace restreint et confiné, formant un complexe stable.

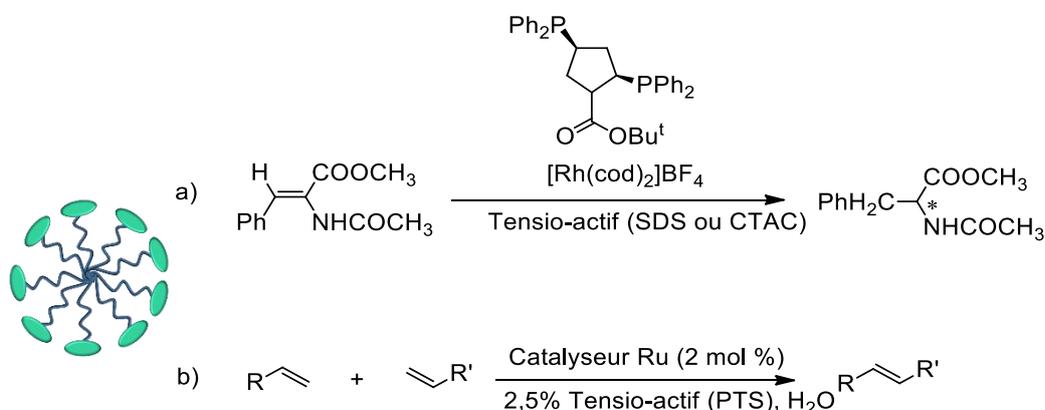


Figure 44. Exemples de réactions réalisées avec des tensio-actifs a) Travaux de Oehme *et al.* b) Travaux de Lipshutz *et al.*^{180,181}

Le deuxième exemple est celui de Lipshutz *et al.* qui concerne l'effet de l'ajout de tensio-actifs pour la réaction de métathèse utilisant le catalyseur de Grubbs de seconde génération.¹⁸¹ L'allylbenzène et le tert-butyl acrylate ont ainsi été mélangés en présence de 2,5% massique de tensio-actif et de 2 mol.% de catalyseur dans l'eau pure à température ambiante. En présence du tensio-actif, un rendement de 97% peut être atteint contre 71% sans celui-ci.

En dépit des performances catalytiques améliorées qu'ils procurent, les nano-réacteurs micellaires à base de tensioactifs moléculaires sont toutefois difficiles à recycler. De surcroît, leur utilisation peut conduire à la pollution par la lixiviation des métaux (« leaching ») dans les milieux aqueux.

L'utilisation de l'eau comme solvant ouvre la voie à l'extraction biphasique des produits et au recyclage du catalyseur. Cela est possible si le catalyseur ne reste pas confiné dans les agrégats micellaires pendant l'extraction des produits. Dans le meilleur des cas, le produit est insoluble et peut être séparé par filtration du mélange réactionnel, mais le plus souvent, il est extrait à l'aide d'un solvant organique non miscible à l'eau (**Figure 45**). Un problème fréquent est la formation d'émulsions empêchant la récupération du catalyseur micellaire.^{177,182,183}

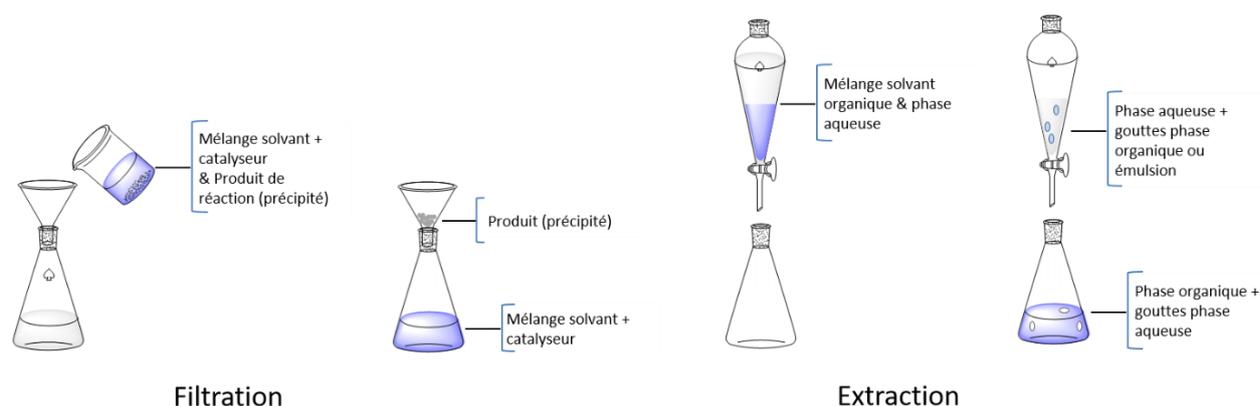


Figure 45. Recyclage du catalyseur par filtration ou par extraction.

Lipshutz *et al.* ont mis en évidence un effet positif sur le facteur E (kgs déchets/ kg produit) de l'utilisation de tensio-actifs et d'eau, par rapport à l'emploi de solvants organiques.¹⁸⁴ Les auteurs ont en effet observé que le facteur E chute de façon spectaculaire d'une catalyse en solvant, à celle micellaire en milieu aqueux. En outre, le recyclage du milieu micellaire réduit encore la dépendance aux solvants organiques. Un des moteurs d'une perspective de mise en œuvre d'une catalyse micellaire dans l'industrie, est évidemment lié à la réduction des déchets. C'est un facteur limitant pour ce qui concerne l'utilisation de tensioactifs dont la lixiviation est nocive pour l'environnement, car lors de l'extraction, le solvant élimine ces tensio-actifs partiellement – de même que le catalyseur – de la phase aqueuse.

Ainsi, des tensioactifs macromoléculaires, c'est-à-dire à base de copolymères à blocs amphiphiles, plus robustes en raison d'une plus grande stabilité thermodynamique, constitués d'unités monomères permettant de supporter les espèces catalytiques, sont décrites dans la littérature récente.^{180,183,185} Outre l'amélioration significative des cinétiques réactionnelles, les catalyseurs micellaires issus de copolymères à blocs peuvent être plus efficacement recyclés et réutilisés dans de nouveaux cycles catalytiques, permettant de fait de limiter à la fois la pollution de l'environnement et les coûts liés à leur utilisation.

4.2. Quelques exemples de catalyse micellaire

Uozumi *et al.* ont développé des copolymères amphiphiles composés de poly(oxyde d'éthylène) et de poly(styrène) commerciaux sur lesquels ils ont immobilisé des catalyseurs contenant du palladium pour des réactions dans l'eau pure.¹¹³ Yamada *et al.* ont décrit la préparation d'un catalyseur hétérogène au palladium par auto-assemblage supramoléculaire de $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ et de poly[(N-isopropylacrylamide)-co-(4-diphénylstyrylphosphine)]. Un tel catalyseur s'est révélé très efficace pour la réaction de couplage de Suzuki.^{186,187} Weberskirch *et al.* ont, quant à eux, démontré l'efficacité de copolymères amphiphiles auto-assemblés et porteurs de complexes pendants à base de carbène/palladium pour des réactions de couplage Heck et de Suzuki dans un mélange eau/ K_2CO_3 (conversions supérieures à 90% en 30 min à 110 °C avec 0,67 mol.% de catalyseurs en équivalents Palladium ; **Figure 46**).¹⁸⁷

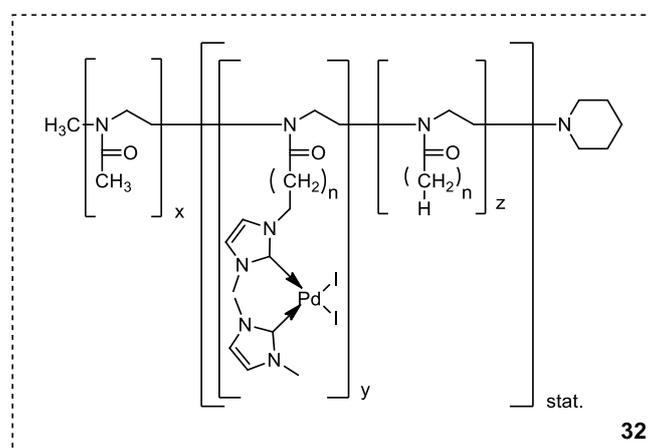


Figure 46. Structure et composition du copolymère à bloc amphiphile **32** utilisé par l'équipe de Weberskirch sur les réactions de couplage de Suzuki et de Heck.¹⁸⁷

O'Reilly *et al.* ont élaboré des copolymères à blocs, de type polyacrylate (**33**) par RAFT, avec un bloc supportant des groupements L-proline. Ces micelles ont ensuite servi en catalyse organique pour des réactions d'aldolisation en milieu aqueux, avec une conversion de 95% en 24h à 50 °C pour 10 mol.% de catalyseur (**Figure 47**).¹⁸⁸

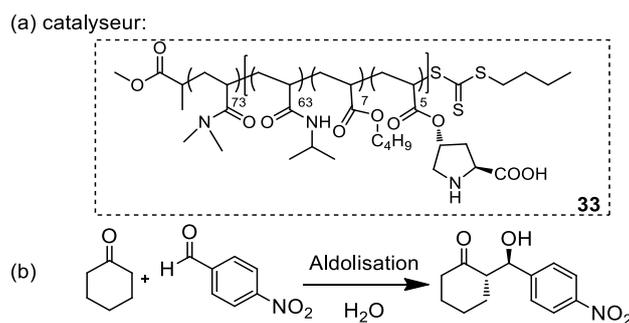


Figure 47. (a) copolymères à blocs polyacrylate-co-L-proline **33** (b) réaction d'aldolisation.¹⁸⁸

Un autre exemple de catalyse micellaire utilisant des copolymères à blocs a été proposée en 2014 par Lansalot, Poli *et al.*, en vue de réactions d'hydroformylation de l'octène par catalyse organométallique.^{189–191} Un copolymère triblocs amphiphile, **34**, comportant des unités fonctionnalisées par des phosphines et servant ultérieurement de supports du rhodium, a d'abord été synthétisé par « polymerization-induced self-assembly » (PISA), suivant la méthode RAFT. Dans ce cas, le bloc hydrophobe est formé *in situ* pour induire l'auto-assemblage en solution aqueuse pendant le processus de polymérisation (avec des conversions de l'ordre de 93% en 2h à 100 °C ; **Figure 48**).

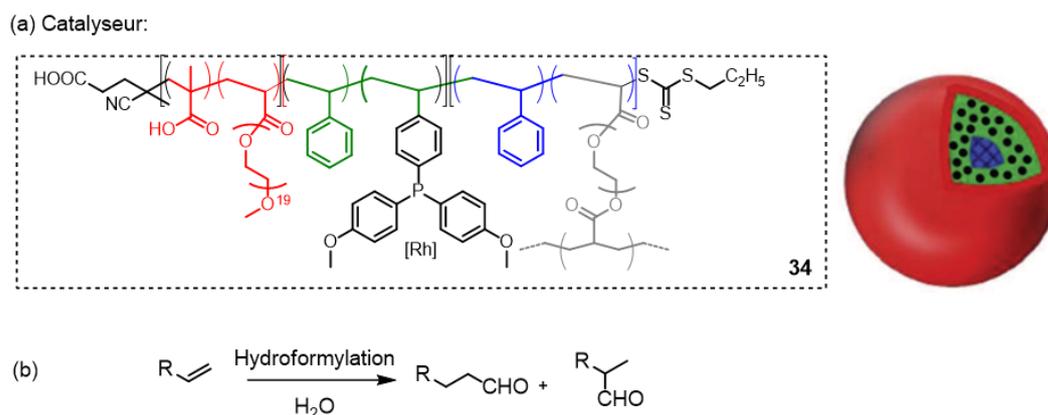


Figure 48. (a) Triblock amphiphile **34** synthétisé par PISA et contenant des phosphines pour des supports rhodium (b) réaction d'hydroformylation.^{189–191}

Weck *et al.* ont décrit un très bel exemple de catalyseur micellaire dual (**35**), c'est-à-dire doté à la fois d'unités à base de cobalt et d'autres à base de rhodium. Un tel système a permis la catalyse organométallique et synergique de réactions tandem.¹⁸⁵ Le copolymère à blocs est ici constitué de chaînes de poly(2-alkyl-oxazoline) obtenues par polymérisation par ouverture de cycle cationique, où chaque bloc permet de ségréger un type d'espèces métalliques se retrouvant, après auto-assemblage, dans différents domaines de la micelle. Le catalyseur au cobalt permet la réaction d'hydratation d'alcynes et est confiné dans le cœur hydrophobe de la micelle, tandis que le catalyseur au rhodium permet d'hydrogéner la cétone formée après la première étape en étant localisé dans la partie

hydrophile des micelles. Des conversions proches de 100% ont été obtenues en 24h avec 2 mol.% de catalyseur à 40 °C dans le méthanol. (**Figure 49**).

(a) Catalyseur:

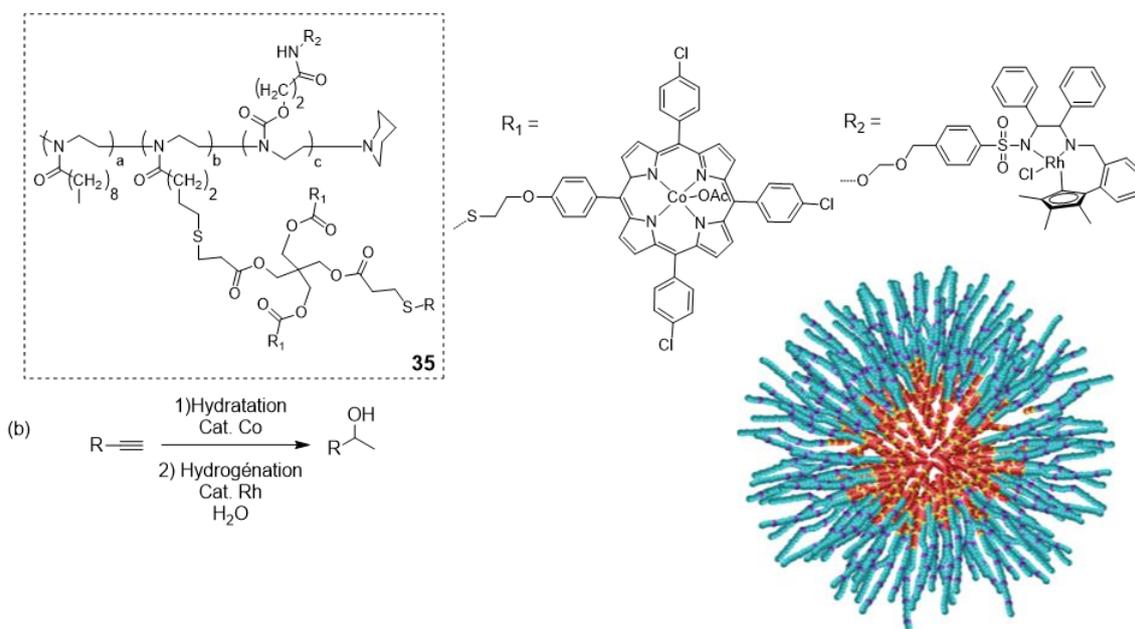


Figure 49. (a) Copolymère à bloc synthétisé par CROP supportant le cobalt et le rhodium (**35**) ; (b) réaction tandem d'hydratation et d'hydrogénation.¹⁸⁵

Un autre système, permettant cette fois une catalyse organique séquentielle, a été développé par la même équipe en 2016.¹⁹² Des groupements acides carboxyliques présents sur la couronne hydrophile permettent de catalyser une réaction de déacétalysation, tandis que le cœur de la micelle est fonctionnalisé par une amine tertiaire, ici le tris(2-aminoéthyl)amine (TREN), pour catalyser la réaction de nitro-aldol entre un nitroalcane et un aldéhyde. Ce système conduit à des rendements supérieurs à 80%, pour cette cascade déacétalysation/réaction nitroaldol en milieu aqueux (**Figure 50**).

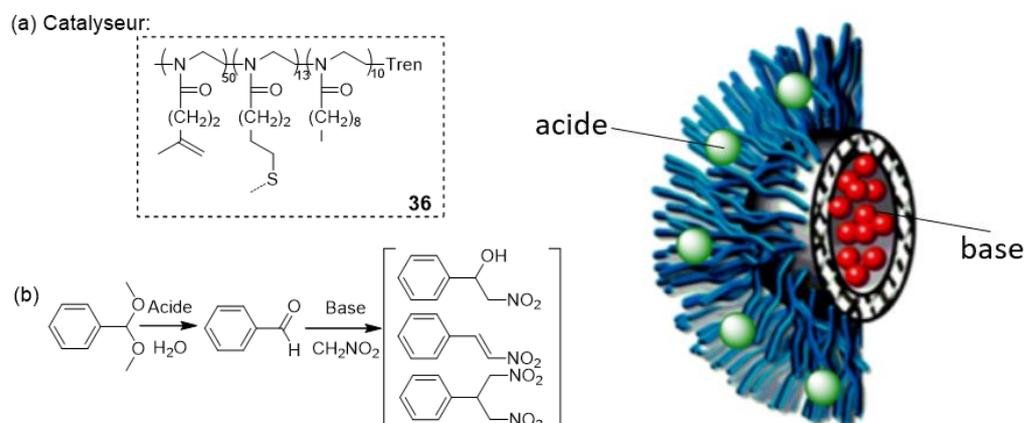


Figure 50. (a) Catalyseur **36** synthétisé par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) ; (b) Réaction en cascade déacétalysation / réaction nitroaldol.

Le système développé par Rodionov *et al.*, cité dans le paragraphe 3.3, utilise quant à lui, une structure de polymère en forme d'étoile, à base de polystyrène-co-poly(divinylbenzène) (PS/DVB). Ces étoiles polymères ont été synthétisées par NMP,² avant d'être fonctionnalisées par des dérivés NHC-Pd au cœur. Des rendements élevés pour la réaction de couplage de Heck entre un alcène et un dérivé iodé dans le DMF ont été obtenus : >99% en 1h. (Figure 51).¹²⁴

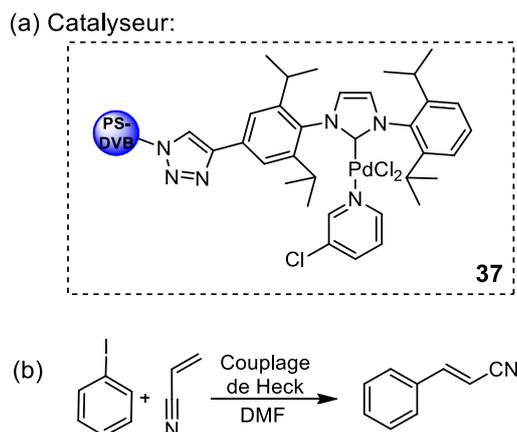


Figure 51. (a) Polymère en étoile PS-DVB **37** synthétisé par NMP ; (b) Réaction de couplage de Heck.¹²⁴

En 2016, Webersckirch *et al.* ont synthétisé par polymérisation par ouverture de cycle (CROP) des copolymères amphiphiles (**38**) à base de poly(2-oxazoline), avec des compositions différentes et des groupes terminaux hydrophobes (semblables aux hydrocarbures ou partiellement fluorés).¹⁹³ Plusieurs tailles de micelles ont été ainsi obtenues. Des réactions de cyclisation d'allènes ou d'alcyne fonctionnalisés ont pu être catalysées par des catalyseurs à base d'or comme AuBr₃, AuCl₃ ou encore AuCl (Figure 52). Il convient de noter ici que le catalyseur n'est pas lié de manière covalente à la micelle amphiphile. Des conversions de 67 à 80%, suivant la composition de la micelle, ont été obtenues dans l'eau.

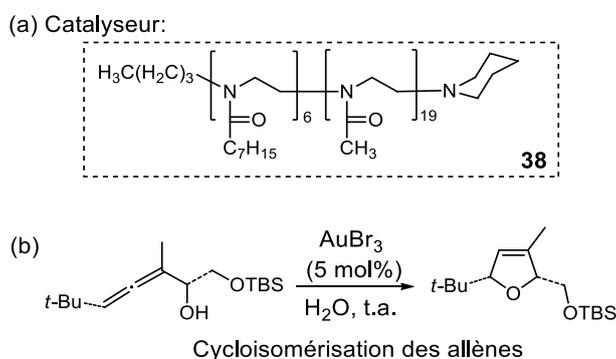


Figure 52. (a) Copolymères synthétisés par CROP à base de poly(2-oxazoline) **38** (b) Réaction de cyclisation des allènes.¹⁹³

² NMP : Nitroxide-mediated polymerization

Un effet de confinement au cœur de la partie hydrophobe a été démontré et le catalyseur a pu être recyclé. Ensuite, les auteurs ont étudié l'influence de l'addition de NaCl sur la conversion. L'ajout de 5M de NaCl change la taille des micelles, permettant d'augmenter la conversion de 48 à 100%. De plus, les auteurs ont étudié la corrélation entre la taille des micelles, la nature et la réactivité des substrats. Le diamètre des micelles obtenues change ainsi avec l'ajout de NaCl, mais aussi suivant la nature du bloc hydrophobe.

En 2017, Lipshutz *et al.* ont mis au point une méthode permettant d'utiliser des quantités stœchiométriques de boronates 2-pyridyl MIDA, comme partenaires de couplage, dans des réactions de couplage croisé de Suzuki-Miyaura avec des halogénures d'aryle.¹⁹⁴ Leur objectif étant d'améliorer les conditions de réactions utilisées habituellement : quantités excessives de cuivre, températures de réaction élevées, excès de base et utilisation du DMF comme solvant. Le catalyseur moléculaire se retrouve au cœur des micelles de tensio-actif, le TPGS-750-M, composé d'une fraction lipophile d' α -tocophérol et d'une chaîne hydrophile de PEG-750-M liés par un acide succinique. Celui-ci, en se solubilisant dans l'eau, forme spontanément des micelles. Plusieurs types de réactions ont pu être réalisées : hydrodésalogenation, réactions de substitution nucléophile de type S_NAr ainsi que le couplage de Suzuki-Miyaura avec des conversions de 45 à 99% suivant les substrats (**Figure 53**).

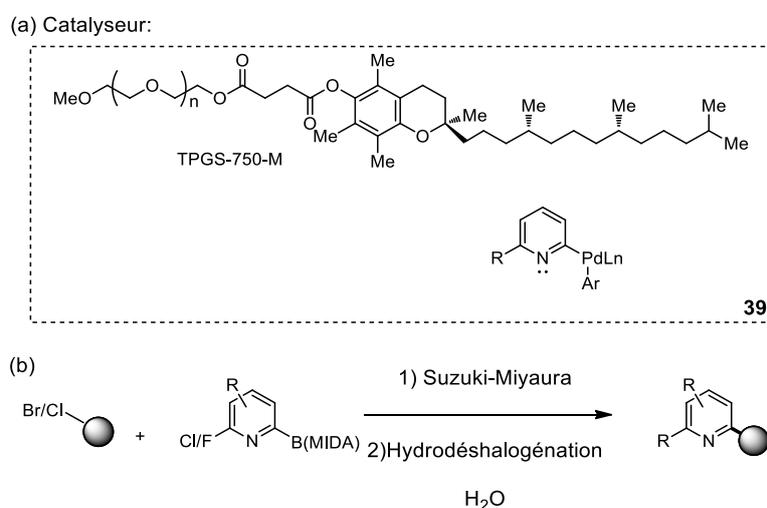
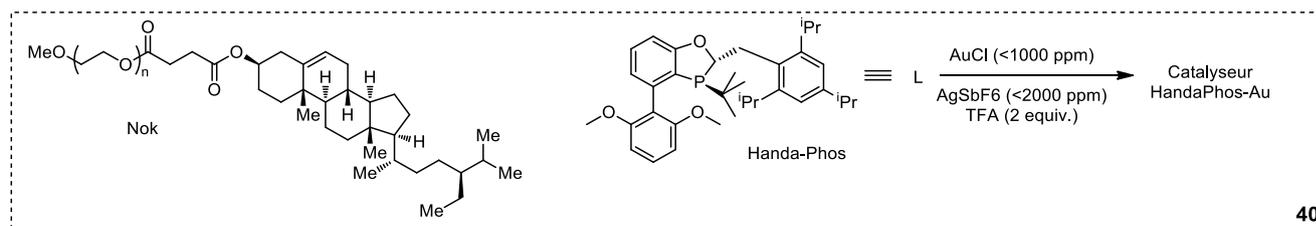


Figure 53. (a) Catalyseur moléculaire et tensioactif TPGS-750-M **39** (b) Réactions de Suzuki et Hydrodésalogenation.¹⁹⁴

La même année, la même équipe a décrit un principe de catalyse micellaire (Nok) à base d'or de nature intra- et intermoléculaire pour la réaction de cycloisomérisation d'allènes (**Figure 54**).¹⁹⁵ Des quantités plus faibles -de l'ordre du ppm- plutôt que l'ajout typique de 1 à 5 % en moles ont pu être utilisés. Les auteurs ont ainsi limité l'utilisation de solvants organiques et ont pu recycler leur catalyseur.

(a) Catalyseur:



(b)

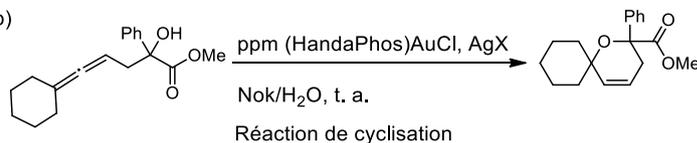
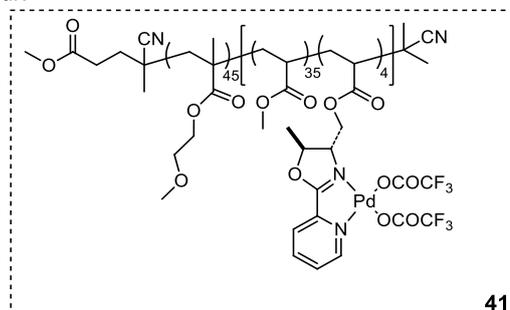


Figure 54. (a) Catalyseurs composés de tensio-actifs Nok et Handa-Phos **40** (b) Réaction de cyclisation.¹⁹⁵

O'Reilly *et al.* ont élaboré des copolymères diblocs amphiphiles incorporant un catalyseur chiral à base de pyridine-oxazoline palladium dans le bloc hydrophobe (par RAFT ; **Figure 55**).¹⁹⁶ Des nanoréacteurs amphiphiles de type cœur-écorce contenant du palladium ont été formés par auto-assemblage des copolymères amphiphiles dans l'eau. Ces auto-assemblages ont ensuite été utilisés pour l'addition conjuguée asymétrique d'acides arylboroniques aux chromones en milieu aqueux. Les nanoréacteurs à base de palladium ont ensuite été utilisés avec succès avec une faible charge de palladium (0,5 % molaire) pour synthétiser des flavanones, avec un rendement de 97% et une énantiosélectivité de 84%.

(a) Catalyseur:



(b)

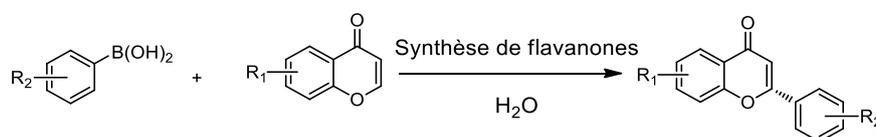


Figure 55. (a) Copolymères amphiphiles chiraux synthétisé par RAFT (b) Synthèse de flavanones.¹⁹⁶

En conclusion, les exemples discutés dans cette partie témoignent des avantages procurés par une catalyse micellaire à partir de copolymères à blocs amphiphiles, incluant un gain cinétique significatif, une utilisation facile en milieux aqueux, un catalyseur robuste et recyclable. Ce concept semble être adapté à des réactions catalytiques telles que les réactions de couplage des liaisons carbone-carbone : réaction de Suzuki, couplage de Sonogashira ou encore couplage de Heck. De plus, ce concept peut

être étendu, si on change de métal, suivant la structure et la nature des polymères, à d'autres réactions en catalyse organométallique. Par exemple, dans le cas du cobalt ou de l'or, cités dans ce chapitre, pour les réactions d'hydratation ou de cyclisation, respectivement. Une différence à souligner ici entre les différents systèmes décrits, concerne le fait que le catalyseur soit ou non supporté sur une chaîne polymère. En effet, les systèmes contenant des catalyseurs ajoutés apparaissent moins robustes du fait de la dynamique de la nanostructure, ce qui peut entraîner la lixiviation du catalyseur. Enfin, l'utilisation d'un solvant aqueux n'est pas encore systématique, plusieurs catalyseurs nécessitant l'utilisation de solvants organiques pour être solubilisés et permettre une activité en catalyse ou encore leur recyclage.

Conclusion et objectifs de ce travail de thèse

Au cours des trois dernières décennies, les recherches se sont intensifiées en « chimie verte » et notamment, dans ce contexte, le développement de catalyseurs robustes, recyclables, non toxiques et utilisables en faibles quantités a été fortement intensifié. De plus, des efforts importants ont été consentis pour concevoir des catalyseurs supportés sur des chaînes polymères, de manière à faciliter leur recyclage. Une classe particulière de catalyseurs, en l'occurrence, les carbènes *N*-Hétérocycliques (NHCs), a suscité un engouement considérable, en raison notamment de leur grande diversité structurale et leur coût relativement faible. Cependant, les NHCs ne peuvent pas être classiquement manipulés à l'air et *a fortiori* en milieu aqueux, à cause de leur sensibilité/instabilité.

Ce chapitre a permis de rendre compte des travaux réunissant ces deux sujets, à savoir l'immobilisation des NHCs sur des supports polymères pour une utilisation en catalyse. Ces études montrent qu'il est possible de combiner l'activité catalytique élevée avec une charge catalytique relativement faible, en plus de pouvoir recycler les supports et d'utiliser des solvants « verts » pour, globalement, une manipulation plus aisée. Il est important de souligner ici que la plupart des méthodes de protection/déprotection des carbènes nécessite l'addition d'au moins une espèce chimique pour revenir à la forme masquée.

Dans ce contexte, le recours à des nanostructures où les catalyseurs dérivés de NHCs pourraient être ségrégués et isolés, permettrait d'augmenter significativement l'activité catalytique et d'utiliser ces nanostructures directement dans l'eau via une « catalyse micellaire ». A notre connaissance, aucun catalyseur supportant des NHCs ne réunit tous les critères, à savoir robustesse, absence de lixiviation ou faible charge catalytique, facilité de recyclage, champ d'application suffisamment large des substrats et enfin activité catalytique exacerbée dans l'eau.

Dans l'équipe, de nombreux travaux de recherche ont été effectués pour concevoir des polymères supportant les NHCs à des fins de catalyse. Par exemple, des copolymères statistiques, de type styrénique et à base d'imidazolium, pouvant servir de précurseurs recyclables de NHCs pour des réactions d'organocatalyse.⁵³ Ou encore, des structures nanoparticulaires résultant du repliement de chaînes polymères uniques sur elles-mêmes montrant la possibilité de confiner les sites catalytiques.^{72,106,153}

C'est dans ce contexte que se situe une partie de mes travaux de thèse et qui fait l'objet des deux prochains chapitres. Le développement de supports polymères précis allié à la présence de précurseurs de carbènes vont permettre une diversification de leurs utilisations en catalyse organique et organométallique. Grâce à la synthèse de nanostructures conçues à façon, une large gamme de

substrats va être évaluée, l'utilisation des catalyseurs va être facilitée et leur utilisation dans des solvants bénins tels que l'eau pure va être étudiée. L'idée est d'allier les développements récents des NHCs, tels que l'utilisation de NHCs masqués pour de l'organocatalyse, ou encore leurs qualités de ligands des métaux de transition, aux supports polymères pour permettre une utilisation simplifiée mais robuste.

Références

1. Igau, A., Grutzmacher, H., Baceiredo, A. & Bertrand, G. Analogous .alpha.,.alpha.'-bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable .lambda.3-phosphino carbene-.lambda.5-phosphaacetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6463–6466 (1988).
2. Arduengo, A. J., Harlow, R. L. & Kline, M. A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 361–363 (1991).
3. Enders, D., Niemeier, O. & Henseler, A. Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes. *Chem. Rev.* **107**, 5606–5655 (2007).
4. Zeitler, K. N-Heterocyclic carbenes in synthesis. Edited by Steven P. Nolan. *Angew. Chemie Int. Ed.* **46**, 2142–2143 (2007).
5. Krische, M. J. *Metal catalyzed reductive C–C bond formation. Topics in Current Chemistry* **279**, (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
6. Kamber, N. E., Waymouth, R. M., Lohmeijer, B. G. G. & Hedrick, J. L. Organocatalytic ring-opening polymerization. *Chemical Reviews* **107**, 5813–5840 (2007).
7. Kiesewetter, M. K., Shin, E. J., Hedrick, J. L. & Waymouth, R. M. Organocatalysis: Opportunities and challenges for polymer synthesis. *Macromolecules* **43**, 2093–2107 (2010).
8. Danopoulos, A. A., Simler, T. & Braunstein, P. N-heterocyclic carbene complexes of copper, nickel and cobalt. *Chem. Rev.* **119**, 3730–3961 (2019).
9. Gómez-Suárez, A., Nelson, D. J. & Nolan, S. P. Quantifying and understanding the steric properties of N-heterocyclic carbenes. *Chem. Commun.* **53**, 2650–2660 (2017).
10. Nelson, D. J. & Nolan, S. P. Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 6723 (2013).
11. Arduengo, A. J. & Bertrand, G. Carbenes Introduction. *Chem. Rev.* **109**, 3209–3210 (2009).
12. Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M. & Glorius, F. An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature* **510**, 485–496 (2014).
13. Flanigan, D. M., Romanov-Michailidis, F., White, N. A. & Rovis, T. Organocatalytic reactions enabled by N-heterocyclic carbenes. *Chem. Rev.* **115**, 9307–9387 (2015).
14. Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P. & Bertrand, G. Stable carbenes. *Chem. Rev.* **100**, 39–92 (2000).
15. Hahn, F. E. & Jahnke, M. C. Heterocyclic carbenes: Synthesis and coordination chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 3122–3172 (2008).
16. Dröge, T. & Glorius, F. The measure of all rings - N-Heterocyclic carbenes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 6940–6952 (2010).
17. Dixneuf, J M Brown, P H Glorius, F. *N-Heterocyclic carbenes in transition metal catalysis and organocatalysis. N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis* **21**, (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
18. Díez-González, S., Marion, N. & Nolan, S. P. N-Heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis. *Chem. Rev.* **109**, 3612–3676 (2009).
19. Poyatos, M., Mata, J. A. & Peris, E. Complexes with poly(N-heterocyclic carbene) ligands: Structural features and catalytic applications. *Chem. Rev.* **109**, 3677–3707 (2009).
20. Smith, M. B. & March, J. Carbocations, carbanions, free radicals, carbenes, and nitrenes. in *March's Advanced Organic Chemistry* 234–295 (John Wiley & Sons, Inc., 2007).
21. Wanzlick, H.-W. & Schikora, E. Ein nucleophiles Carben. *Chem. Ber.* **94**, 2389–2393 (1961).
22. Hahn, F. E., Wittenbecher, L., Le Van, D. & Fröhlich, R. Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **39**, 541–544 (2000).
23. Trnka, T. M. & Grubbs, R. H. The development of L₂X₂ RuCHR olefin metathesis catalysts: An organometallic success story. *Acc. Chem. Res.* **34**, 18–29 (2001).
24. Green, M. L. H. A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements. *J. Organomet. Chem.* **500**, 127–148 (1995).
25. Alder, R. W., Blake, M. E., Chaker, L., Paolini, F. & Schütz, J. When and how do diaminocarbenes

- dimerize? *Angew. Chemie Int. Ed.* **43**, 5896–5911 (2004).
26. Wanzlick, H. W. Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1**, 75–80 (1962).
 27. Wanzlick, H.-W., Lachmann, B. & Schikora, E. Chemie nucleophiler carbene, VIII. Zur bildung und reaktivität des bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)]. *Chem. Ber.* **98**, 3170–3177 (1965).
 28. Boehme, C. & Frenking, G. Electronic structure of stable carbenes, silylenes, and germynes. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2039–2046 (1996).
 29. Arduengo, A. J., Dias, H. V. R., Harlow, R. L. & Kline, M. Electronic stabilization of nucleophilic carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5530–5534 (1992).
 30. Heinemann, C., Müller, T., Apeloig, Y. & Schwarz, H. On the question of stability, conjugation, and ‘aromaticity’ in imidazol-2-ylidenes and their silicon analogs. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2023–2038 (1996).
 31. Kamplain, J. W. & Bielawski, C. W. Dynamic covalent polymers based upon carbene dimerization. *Chem. Commun.* **16**, 1727–1729 (2006).
 32. Denk, M. K., Hatano, K. & Ma, M. Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: A reinvestigation. *Tetrahedron Lett.* **40**, 2057–2060 (1999).
 33. Denk, M. K., Hezarkhani, A. & Zheng, F.-L. Steric and Electronic Effects in the Dimerization of Wanzlick Carbenes: The Alkyl Effect. *Eur. J. Inorg. Chem.* **22**, 3527–3534 (2007).
 34. Díez-González, S. & Nolan, S. P. Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. *Coord. Chem. Rev.* **251**, 874–883 (2007).
 35. Vignolle, J., Cattoën, X. & Bourissou, D. Stable noncyclic singlet carbenes. *Chem. Rev.* **109**, 3333–3384 (2009).
 36. Soleilhavoup, M. & Bertrand, G. Stable carbenes, nitrenes, phosphinidenes, and borylenes: Past and future. *Chem* **6**, 1275–1282 (2020).
 37. Liu, M. T. H. The thermolysis and photolysis of diazirines. *Chem. Soc. Rev.* **11**, 127 (1982).
 38. Hudnall, T. W. & Bielawski, C. W. An N, N'-Diamidocarbene: Studies in C–H Insertion, Reversible Carbonylation, and Transition-Metal Coordination Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16039–16041 (2009).
 39. Hallett, J. P. & Welton, T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* **111**, 3508–3576 (2011).
 40. Fei, Z. & Dyson, P. J. The making of iLiquids – the chemist’s equivalent of the iPhone. *Chem. Commun.* **49**, 2594–2596 (2013).
 41. Plechkova, N. V. & Seddon, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 123–150 (2008).
 42. Pandey, S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Anal. Chim. Acta* **556**, 38–45 (2006).
 43. Ghandi, K. A review of ionic liquids, their limits and applications. *Green Sustain. Chem.* **04**, 44–53 (2014).
 44. Yuan, J. & Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer*. **52**, 1469–1482 (2011).
 45. Yuan, J., Mecerreyes, D. & Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: An update. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1009–1036 (2013).
 46. Green, M. D. & Long, T. E. Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies. *Polym. Rev.* **49**, 291–314 (2009).
 47. Zhou, X., Weber, J. & Yuan, J. Poly(ionic liquid)s: Platform for CO₂ capture and catalysis. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **16**, 39–46 (2019).
 48. Lu, J., Yan, F. & Texter, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 431–448 (2009).
 49. Qian, W., Texter, J. & Yan, F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: Syntheses and applications. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 1124–1159 (2017).
 50. Kuhn, N. & Kratz, T. Synthesis of imidazol-2-ylidenes by reduction of imidazole-2(3 H)-thiones. *Synthesis*. **06**, 561–562 (1993).

51. Wang, H. M. J. & Lin, I. J. B. Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents. *Organometallics* **17**, 972–975 (1998).
52. Bertelsen, S. & Jørgensen, K. A. Organocatalysis - After the gold rush. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2178–2189 (2009).
53. Lambert, R., Coupillaud, P., Wirotius, A.-L., Vignolle, J. & Taton, D. Imidazolium-based poly(ionic liquid)s featuring acetate counter anions: Thermally latent and recyclable precursors of polymer-supported N-heterocyclic carbenes for organocatalysis. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 1143–1149 (2016).
54. Fèvre, M., Pinaud, J., Gnanou, Y., Vignolle, J. & Taton, D. N-Heterocyclic carbenes (NHCs) as organocatalysts and structural components in metal-free polymer synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2142–2172 (2013).
55. Pinaud, J., Vignolle, J., Gnanou, Y. & Taton, D. Poly(N-heterocyclic-carbene)s and their CO₂ adducts as recyclable polymer-supported organocatalysts for benzoin condensation and transesterification reactions. *Macromolecules* **44**, 1900–1908 (2011).
56. Hans, M., Delaude, L., Rodriguez, J. & Coquerel, Y. N-heterocyclic carbene catalyzed carba-, sulfa-, and phospho-Michael additions with NHC-CO₂ adducts as precatalysts. *J. Org. Chem.* **79**, 2758–2764 (2014).
57. Rodríguez, H., Gurau, G., Holbrey, J. D. & Rogers, R. D. Reaction of elemental chalcogens with imidazolium acetates to yield imidazole-2-chalcogenones: Direct evidence for ionic liquids as proto-carbenes. *Chem. Commun.* **47**, 3222–3224 (2011).
58. Coulembier, O., Dubois, P., Waymouth, R. M. & Hedrick, J. L. Alcohol adducts of N-heterocyclic carbenes: Latent catalysts for the thermally-controlled living polymerization of cyclic esters. *Macromolecules* **39**, 5617–5628 (2006).
59. Nyce, G. W., Csihony, S., Waymouth, R. M. & Hedrick, J. L. A general and versatile approach to thermally generated N-heterocyclic carbenes. *Chem. - A Eur. J.* **10**, 4073–4079 (2004).
60. Blum, A. P., Ritter, T. & Grubbs, R. H. Synthesis of N-heterocyclic carbene-containing metal complexes from 2-(pentafluorophenyl)imidazolidines. *Organometallics* **26**, 2122–2124 (2007).
61. Fèvre, M.; Pinaud, J.; Leteneur, A.; Gnanou, Y.; Vignolle, J.; Taton, D.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M. Imidazol(in)ium Hydrogen Carbonates as a Genuine Source of N-Heterocyclic Carbenes (NHCs): Applications to the Facile Preparation of NHC Metal Complexes and to NHC-Organocatalyzed Molecular and Macromolecular Syntheses. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6776–6784 (2012).
62. Delaude, L. Betaine adducts of N-heterocyclic carbenes: synthesis, properties, and reactivity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1681–1699 (2009).
63. Tudose, A., Demonceau, A. & Delaude, L. Imidazol(in)ium-2-carboxylates as N-heterocyclic carbene precursors in ruthenium-arene catalysts for olefin metathesis and cyclopropanation. *J. Organomet. Chem.* **691**, 5356–5365 (2006).
64. Lin, J. C. Y., Huang, R. T. W. & Hwang, W. S. Coinage metal-N-heterocyclic carbene complexes. *Chem. Rev.* **109**, 3561–3598 (2009).
65. Coupillaud, P., Vignolle, J., Mecerreyes, D. & Taton, D. Post-polymerization modification and organocatalysis using reactive statistical poly(ionic liquid)-based copolymers. *Polymer.* **55**, 3404–3414 (2014).
66. Kelemen, Z., Hollóczki, O., Firaha, D. S. & Nyulászi, L. An abnormal N-heterocyclic carbene-carbon dioxide adduct from imidazolium acetate ionic liquids: The importance of basicity. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 13002–13008 (2014).
67. Gurau, G., Janiczek, P., Kalb, R. S. & Rogers, R. D. Demonstration of chemisorption of carbon dioxide in 1,3-dialkylimidazolium acetate ionic liquids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 12024–12026 (2011).
68. Hollóczki, O., Massone, K., Veszprémi, T. & Nyulászi, L. Carbenes in ionic liquids. *New J. Chem.* **34**, 3004–3009 (2010).
69. Coupillaud, P., Pinaud, J., Fèvre, M., Mecerreyes, D. & Taton, D. Poly(ionic liquid)s based on imidazolium hydrogen carbonate monomer units as recyclable polymer-supported N-

- heterocyclic carbenes: Use in organocatalysis. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **51**, 4530–4540 (2013).
70. Hollóczki, O., Terleczyk, P., Szieberth, D., Mourgas G., Gudat D. et Nyulaszi. L. Hydrolysis of Imidazole-2-ylidenes. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 780–789 (2011).
 71. Fèvre, M., Coupillaud, P., Miqueu, K., Vignolle, J. & Taton, D. Imidazolium hydrogen carbonates versus imidazolium carboxylates as organic precatalysts for N-heterocyclic carbene catalyzed reactions. *J. Org. Chem.* **77**, 10135–10144 (2012).
 72. Lambert, R., Wirotius, A.-L. & Taton, D. Intramolecular Quaternization as Folding Strategy for the Synthesis of Catalytically Active Imidazolium-Based Single Chain Nanoparticles. *ACS Macro Lett.* **6**, 489–494 (2017).
 73. Michael, P., Sheidaee Mehr, S. K. & Binder, W. H. Synthesis and characterization of polymer linked copper(I) bis(N-heterocyclic carbene) mechanocatalysts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **55**, 3893–3907 (2017).
 74. Pawar, G. M. & Buchmeiser, M. R. Polymer-supported, carbon dioxide-protected n-heterocyclic carbenes: Synthesis and application in organo- and organometallic catalysis. *Adv. Synth. Catal.* **352**, 917–928 (2010).
 75. Breslow, R. On the mechanism of thiamine action. IV. 1 Evidence from studies on model systems. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3719–3726 (1958).
 76. Bugaut, X. & Glorius, F. Organocatalytic umpolung: N-heterocyclic carbenes and beyond. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 3511 (2012).
 77. Izquierdo, J., Hutson, G. E., Cohen, D. T. & Scheidt, K. A. A continuum of progress: Applications of N-heterocyclic carbene catalysis in total synthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 11686–11698 (2012).
 78. Ryan, S. J., Candish, L. & Lupton, D. W. Acyl anion free N-heterocyclic carbene organocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 4906 (2013).
 79. Mahatthananchai, J. & Bode, J. W. On the mechanism of N-heterocyclic carbene-catalyzed reactions involving acyl azoliums. *Acc. Chem. Res.* **47**, 696–707 (2014).
 80. Martin, D., Canac, Y., Lavallo, V. & Bertrand, G. Comparative reactivity of different types of stable cyclic and acyclic mono- and diamino carbenes with simple organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5023–5030 (2014).
 81. Paul, M., Breugst, M., Neudörfl, J. M., Sunoj, R. B. & Berkessel, A. Keto-Enol Thermodynamics of Breslow Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 5044–5051 (2016).
 82. Biju, A. T. N-heterocyclic carbenes in organocatalysis. *Focus Catal.* **2019**, 7 (2019).
 83. Doddi, A., Peters, M. & Tamm, M. N-heterocyclic carbene adducts of main group elements and their use as ligands in transition metal chemistry. *Chem. Rev.* **119**, 6994–7112 (2019).
 84. Zhao, Q., Meng, G., Nolan, S. P. & Szostak, M. N-heterocyclic carbene complexes in C-H activation reactions. *Chem. Rev.* **120**, 1981–2048 (2020).
 85. Van Ausdall, B. R., Glass, J. L., Wiggins, K. M., Aarif, A. M. & Louie, J. A systematic investigation of factors influencing the decarboxylation of imidazolium carboxylates. *J. Org. Chem.* **74**, 7935–7942 (2009).
 86. Smith, C. A., Narouz, M. R., Nazemi, A., Li, C. H. & Crudden, C. M. N-heterocyclic carbenes in materials chemistry. *Chem. Rev.* **119**, 4986–5056 (2019).
 87. Grossmann, A. & Enders, D. N-heterocyclic carbene catalyzed domino reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 314–325 (2012).
 88. McGraw, M. & Chen, E. Y. X. Catalytic Lewis Pair Polymerization of Renewable Methyl Crotonate to High-Molecular-Weight Polymers. *ACS Catal.* **8**, 9877–9887 (2018).
 89. Orhan, B., Wirotius, A. L., Dove, A. P., Coulembier, O. & Taton, D. Isolelective Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide from Chiral Takemoto's Organocatalysts: Elucidation of Stereocontrol. *ACS Macro Lett.* **7**, 1413–1419 (2018).
 90. Holschumacher, D., Bannenberg, T., Hrib, C. G., Jones, P. G. & Tamm, M. Heterolytic dihydrogen activation by a frustrated carbene-borane Lewis pair. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 7428–7432 (2008).

91. Chase, P. A., Jurca, T. & Stephan, D. W. Lewis acid-catalyzed hydrogenation: B(C₆F₅)₃-mediated reduction of imines and nitriles with H₂. *Chem. Commun.* **2**, 1701–1703 (2008).
92. Cox, P. M., Betts, R. A., Jones, C. D., Spall, S. A. & Totterdell, I. J. Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model. *Nature* **408**, 184–187 (2000).
93. Huang, K., Zhang, J. Y., Liu, F. & Dai, S. Synthesis of porous polymeric catalysts for the conversion of carbon dioxide. *ACS Catal.* **8**, 9079–9102 (2018).
94. Wu, D., Xu, F., He, H. & Matyjaszewski, K. Design and preparation of porous polymers. *Chem. Rev.* **112**, 3959–4015 (2012).
95. Talapaneni, S. N., Buyukcakir, O., Polychronopoulou, K. & Coskun, A. Nanoporous polymers incorporating sterically confined N-heterocyclic carbenes for simultaneous CO₂ capture and conversion at ambient pressure. *Chem. Mater.* **27**, 6818–6826 (2015).
96. Tan, M., Zhang, Y. & Ying, J. Y. Hydrosilylation of ketone and imine over poly-N-heterocyclic carbene particles. *Adv. Synth. Catal.* **351**, 1390–1394 (2009).
97. Riduan, S. N., Ying, J. Y. & Zhang, Y. Solid poly-N-heterocyclic carbene catalyzed CO₂ reduction with hydrosilanes. *J. Catal.* **343**, 46–51 (2016).
98. Zhou, H., Zhang, W. Z., Wang, Y. M., Qu, J. P. & Lu, X. B. N-heterocyclic carbene functionalized polymer for reversible fixation-release of CO₂. *Macromolecules* **42**, 5419–5421 (2009).
99. Kuzmich, D., Coupillaud, P., Ambrogi, M., Taton, D. & Yuan, J. Functional mesoporous poly(ionic liquid)-based copolymer monoliths: From synthesis to catalysis and microporous carbon production. *Polymer*. **55**, 3423–3430 (2014).
100. Powell, A. B., Suzuki, Y., Ueda, M., Bielawski, C. W. & Cowley, A. H. A recyclable, self-supported organocatalyst based on a poly(N-heterocyclic carbene). *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 5218–5220 (2011).
101. Ma, S. & Toy, P. H. Self-supported N-heterocyclic carbenes and their use as organocatalysts. *Molecules* **21**, 1100–1112 (2016).
102. Kelemen, Z., Hollóczki, O., Nagy, J. & Nyulászi, L. An organocatalytic ionic liquid. *Org. Biomol. Chem.* **9**, 5362–5364 (2011).
103. Kakuchi, R., Yamaguchi, M., Ninomiya, K., Maeda, K. & Takahashi, K. Efficient and rapid direct transesterification reactions of cellulose with isopropenyl acetate in ionic liquids. *RSC Adv.* **5**, 72071–72074 (2015).
104. Garmendia, S., Lambert, R., Wirotius, A.-L., Dove, A. P. & Taton, D. Facile synthesis of reversibly crosslinked poly(ionic liquid)-type gels: Recyclable supports for organocatalysis by N-heterocyclic carbenes. *Eur. Polym. J.* **107**, 82–88 (2018).
105. Yu, D., Tan, M. X. & Zhang, Y. Carboxylation of terminal alkynes with carbon dioxide catalyzed by Poly(N-heterocyclic carbene)-supported silver nanoparticles. *Adv. Synth. Catal.* **354**, 969–974 (2012).
106. Garmendia, S., O'Reilly, R. K., Taton, D. & Dove, A. P. Catalytically active N-heterocyclic carbene release from single-chain nanoparticles following a thermolysis-driven unfolding strategy. *Macromol. Rapid Commun.* **40**, 1–8 (2019).
107. Qin, L., Liu, B., Wang, R., Ji, L. & Gao, G. Poly(ionic liquid)s-supported N-heterocyclic carbene silver complexes for the cycloaddition of CO₂ with epoxides. *Catal. Letters* **150**, 1196–1203 (2020).
108. Peris, E. Smart N-heterocyclic carbene ligands in catalysis. *Chem. Rev.* **118**, 9988–10031 (2018).
109. Yin, L. & Liebscher, J. Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts. *Chem. Rev.* **107**, 133–173 (2007).
110. Zhang, Q., Zhang, H., Wang, J., Chen, Y. & Li, C. Pd-catalysed oxidative C-H/C-H coupling polymerization for polythiazole-based derivatives. *Polymer*. **68**, 227–233 (2015).
111. Cheng, Y. J., Yang, S. H. & Hsu, C. S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chem. Rev.* **109**, 5868–5923 (2009).
112. Liu, S. Y., Li, H. Y., Li, W. Q., Fu, L. & Chen, H. Z. Pd/C as a clean and effective heterogeneous catalyst for C-C couplings toward highly pure semiconducting polymers. *Macromolecules* **45**, 9004–9009 (2012).

113. Uozumi, Y. Recent progress in polymeric palladium catalysts for organic synthesis. in *Topics in Current Chemistry* 77–112 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004).
114. Miyaura, N. & Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **95**, 2457–2483 (1995).
115. Díaz Velázquez, H., Ruiz García, Y., Vandichel, M., Madder, A. & Verpoort, F. Water-soluble NHC-Cu catalysts: applications in click chemistry, bioconjugation and mechanistic analysis. *Org. Biomol. Chem.* **12**, 9350–9356 (2019).
116. Touj, N., Özdemir, I., Yaşar, S. & Hamdi, N. An efficient (NHC) Copper (I)-catalyst for azide–alkyne cycloaddition reactions for the synthesis of 1,2,3-trisubstituted triazoles: Click chemistry. *Inorganica Chim. Acta* **467**, 21–32 (2017).
117. Misztalewska-Turkowicz, I., Markiewicz, K. H., Michalak, M. & Wilczewska, A. Z. NHC-copper complexes immobilized on magnetic nanoparticles: Synthesis and catalytic activity in the CuAAC reactions. *J. Catal.* **362**, 46–54 (2018).
118. Biewend, M., Neumann, S., Michael, P. & Binder, W. H. Synthesis of polymer-linked copper(I) bis(: N -heterocyclic carbene) complexes of linear and chain extended architecture. *Polym. Chem.* **10**, 1078–1088 (2019).
119. Fortman, G. C. & Nolan, S. P. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: A perfect union. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5151–5169 (2011).
120. Marion, N. & Nolan, S. P. Well-defined N-heterocyclic carbenes-palladium(II) precatalysts for cross-coupling reactions. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1440–1449 (2008).
121. Lin, Y. C., Chen, Y. J., Senadi, G. C., Chen, H. Y. & Chen, H. Y. Mechanistic study in click reactions by using (N-heterocyclic carbene)copper(I) complexes: anionic effects. *Organometallics* **38**, 223–230 (2019).
122. Sonogashira, K., Tohda, Y. & Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **16**, 4467–4470 (1975).
123. Karimi, B. & Fadavi Akhavan, P. A study on applications of N-substituted main-chain NHC-palladium polymers as recyclable self-supported catalysts for the suzuki-miyaura coupling of aryl chlorides in water. *Inorg. Chem.* **50**, 6063–6072 (2011).
124. Bukhryakov, K. V, Mugemana, C., Vu, K. B. & Rodionov, V. O. Palladium N-heterocyclic carbene precatalyst site isolated in the core of a star polymer. *Org. Lett.* **17**, 4826–4829 (2015).
125. Mohammadi, E. & Movassagh, B. Synthesis of polystyrene-supported Pd(II)-NHC complex derived from theophylline as an efficient and reusable heterogeneous catalyst for the Heck-Matsuda cross-coupling reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **418–419**, 158–167 (2016).
126. Anjali, J. K. & Sreekumar, K. Heterogeneous high-loading hyperbranched polyglycidol with peripheral NHC–Pd complex: Synthesis and application as catalyst in Suzuki coupling reaction. *Catal. Letters* **149**, 1952–1964 (2019).
127. Lambert, R., Wirotius, A. L., Vignolle, J. & Taton, D. C-C couplings in water by micellar catalysis at low loadings from a recyclable polymer-supported Pd(II)-NHC nanocatalyst. *Polym. Chem.* **10**, 460–466 (2019).
128. Zhang, L., Chen, X., Sharpless, K. B., Fokin, V. V. & Jia, G. Ruthenium-catalyzed cycloaddition of alkynes and organic azides. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15998–15999 (2005).
129. Samantaray, M. K., Mehdi, A., Lesage, A., Copéret, C. & Thieuleux, C. Evidence for metal–surface interactions and their role in stabilizing well-defined immobilized Ru–NHC alkene metathesis catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3193–3199 (2013).
130. Byun, J. W. & Lee, Y. S. Preparation of polymer-supported palladium/N-heterocyclic carbene complex for Suzuki cross-coupling reactions. *Tetrahedron Lett.* **45**, 1837–1840 (2004).
131. Khairnar, B. J. & Bhanage, B. M. Amidation of aryl halides with isocyanides using a polymer-supported palladium-n-heterocyclic carbene complex as an efficient, phosphine-free and heterogeneous recyclable catalyst. *Synth.* **46**, 1236–1242 (2014).
132. Khedkar, M. V, Khan, S. R., Dhake, K. P. & Bhanage, B. M. Carbonylative cyclization of o-halobenzoic acids for synthesis of N-substituted phthalimides using polymer-supported

- palladium-N-heterocyclic carbene as an efficient, heterogeneous, and reusable catalyst. *Synth.* **44**, 2623–2629 (2012).
133. Bagal, D. B., Watile, R. A., Khedkar, M. V., Dhake, K. P. & Bhanage, B. M. PS-Pd-NHC: An efficient and heterogeneous recyclable catalyst for direct reductive amination of carbonyl compounds with primary/secondary amines in aqueous medium. *Catal. Sci. Technol.* **2**, 354–358 (2012).
 134. Qureshi, Z. S., Deshmukh, K. M., Tambade, P. J. & Bhanage, B. M. A simple, efficient, and recyclable phosphine-free catalytic system for carbonylative Suzuki coupling reaction of aryl and heteroaryl iodides. *Synthesis.* **2**, 243–250 (2011).
 135. Kim, J. W., Kim, J. H., Lee, D. H. & Lee, Y. S. Amphiphilic polymer supported N-heterocyclic carbene palladium complex for Suzuki cross-coupling reaction in water. *Tetrahedron Lett.* **47**, 4745–4748 (2006).
 136. Zhang, S., Zeng, X., Zhang, W., Yan, M. & Luo, M. Desulfitative Suzuki cross-couplings of arylsulfonyl chlorides and boronic acids catalyzed by a recyclable polymer-supported N-heterocyclic carbene-palladium complex catalyst. *Synlett* **12**, 1891–1894 (2006).
 137. Nan, G., Ren, F. & Luo, M. Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of 1-aryltriazenes with arylboronic acids catalyzed by a recyclable polymer-supported N-heterocyclic carbene-palladium complex catalyst. *Beilstein J. Org. Chem.* **6**, 6–11 (2010).
 138. Sommer, W. J. & Weck, M. Poly(norbornene)-supported N-heterocyclic carbenes as ligands in catalysis. *Adv. Synth. Catal.* **348**, 2101–2113 (2006).
 139. Kim, J. H., Lee, D. H., Jun, B. H. & Lee, Y. S. Copper-free Sonogashira cross-coupling reaction catalyzed by polymer-supported N-heterocyclic carbene palladium complex. *Tetrahedron Lett.* **48**, 7079–7084 (2007).
 140. Zhang, Y., Zhao, L., Patra, P. K., Hu, D. & Ying, J. Y. Colloidal poly-imidazolium salts and derivatives. *Nano Today* **4**, 13–20 (2009).
 141. Karimi, B. & Akhavan, P. F. Main-chain NHC-palladium polymer as a recyclable self-supported catalyst in the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides in water. *Chem. Commun.* **25**, 3750–3752 (2009).
 142. Williams, K. A., Boydston, A. J. & Bielawski, C. W. Main-chain organometallic polymers: Synthetic strategies, applications, and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 729–744 (2007).
 143. Burguete, M. I., García-Verdugo, E., Licence, P., Luis, S. V & Sans, V. Pd catalysts immobilized onto gel-supported ionic liquid-like phases (g-SILLPs): A remarkable effect of the nature of the support. *J. Catal.* **269**, 150–160 (2010).
 144. Sans, V., Gelat, F., Burguete, M. I., Garcia-Verdugo, E. & Luis, S. V. Polymer-supported Pd-NHC complexes: Strategies for the development of multifunctional systems. *Catal. Today* **196**, 137–147 (2012).
 145. Xu, S., Song, K., Li, T. & Tan, B. Palladium catalyst coordinated in knitting N-heterocyclic carbene porous polymers for efficient Suzuki-Miyaura coupling reactions. *J. Mater. Chem. A* **3**, 1272–1278 (2015).
 146. Li, B., Gong, R., Wang, W. & Tan, B. A new strategy to microporous polymers: Knitting rigid aromatic building blocks by external cross-linker. *Macromolecules* **44**, 2410–2414 (2011).
 147. Jadhav, S. N., Kumbhar, A. S., Mali, S. S., Hong, C. K. & Salunkhe, R. S. A Merrifield resin supported Pd-NHC complex with a spacer(Pd-NHC@SP-PS) for the Sonogashira coupling reaction under copper- and solvent-free conditions. *New J. Chem.* **39**, 2333–2341 (2015).
 148. Lin, M., Wang, S., Liu, H., Wang, W. & Su, C. Y. Guest uptake and heterogeneous catalysis of a porous Pd(II) N-heterocyclic carbene polymer. *J. Mol. Catal. A Chem.* **394**, 33–39 (2014).
 149. Peng, L., Zhang, W., Zhang, Y. & Qian, H. Preparation of poly(Bulky N-heterocyclic carbene) as the self-supporting catalyst toward Suzuki-Miyaura reaction. *Macromol. Chem. Phys.* **219**, 2–7 (2018).
 150. Khajehzadeh, M. & Moghadam, M. A new poly(N-heterocyclic carbene Pd complex) immobilized on nano silica: An efficient and reusable catalyst for Suzuki-Miyaura, Sonogashira and Heck-Mizoroki C–C coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* **863**, 60–69 (2018).
 151. Marquard, A. N., Slaymaker, L. E., Hamers, R. J. & Goldsmith, R. H. Investigation of activity,

- stability, and degradation mechanism of surface-supported Pd-PEPPSI complexes for Suzuki-Miyaura coupling. *Mol. Catal.* **429**, 10–17 (2017).
152. Zhang, W., Peng, L., Deng, C., Zhang, Y. & Qian, H. A simple method for preparing imidazolium-based polymer as solid catalyst for Suzuki-Miyaura reaction. *Mol. Catal.* **445**, 170–178 (2018).
 153. Lambert, R., Wirotius, A. L., Vignolle, J. & Taton, D. Pd(II)-NHC coordination-driven formation of water-soluble catalytically active single chain nanoparticles. *Polym. Chem.* **9**, 3199–3204 (2018).
 154. Majeed, M. H., Shayesteh, P., Wallenberg, L. R., Persson, A. R. & Wendt, O. F. Polymer-supported palladium(II) carbene complexes: catalytic activity, recyclability, and selectivity in C–H acetoxylation of arenes. *Chem. - A Eur. J.* **23**, 8457–8465 (2017).
 155. Liang, L. & Astruc, D. The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) ‘click’ reaction and its applications. An overview. *Coord. Chem. Rev.* **255**, 2933–2945 (2011).
 156. Kolb, H. C. & Sharpless, K. B. The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discov. Today* **8**, 1128–1137 (2003).
 157. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40**, 2004–2021 (2001).
 158. Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V. & Sharpless, K. B. A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective ‘ligation’ of azides and terminal alkynes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41**, 2596–2599 (2002).
 159. Iha, R. K., Wooley, K. L., Burke, D. J. & Hawker, C. J. Applications of Orthogonal “Click” Chemistries in the Synthesis of Functional Soft Materials. *Chem. Rev.* **109**, 5620–5686 (2009).
 160. Tornøe, C. W., Christensen, C. & Meldal, M. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *J. Org. Chem.* **67**, 3057–3064 (2002).
 161. Huisgen, R. Kinetics and mechanism of 1,3-dipolar cycloadditions. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **2**, 633–645 (1963).
 162. Egbert, J. D., Cazin, C. S. J. & Nolan, S. P. Copper N-heterocyclic carbene complexes in catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 912–926 (2013).
 163. Díez-González, S. & Ed. *N-heterocyclic carbenes: From laboratory curiosities to efficient synthetic tools. [In: RSC Catal. Ser., 2011; 6].* (2011).
 164. Arduengo, A. J., Dias, H. V. R., Calabrese, J. C. & Davidson, F. Homoleptic carbene-silver(I) and carbene-copper(I) complexes. *Organometallics* **12**, 3405–3409 (1993).
 165. Raubenheimer, H. G., Cronje, S., Olivier, P. J., Toerien, J. G. & van Rooyen, P. H. Synthesis and crystal structure of a monocarbene complex of copper. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **33**, 672–673 (1994).
 166. Díez-González, S., Correa, A., Cavallo, L. & Nolan, S. P. (NHC)copper(I)-catalyzed [3+2] cycloaddition of azides and Mono- Or disubstituted alkynes. *Chem. - A Eur. J.* **12**, 7558–7564 (2006).
 167. Lipshutz, B. H. & Taft, B. R. Heterogeneous copper-in-charcoal-catalyzed click chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 8235–8238 (2006).
 168. Binder, W. H. & Kluger, C. Combining ring-opening metathesis polymerization (ROMP) with Sharpless-type “Click” reactions: An easy method for the preparation of side chain functionalized poly(oxynorbornenes). *Macromolecules* **37**, 9321–9330 (2004).
 169. Jiang, X., Hao, X., Jiu, X. & Zhan, P. Recent applications of click chemistry in drug discovery. *Expert Opin. Drug Discov.* **14**, 779–789 (2019).
 170. Helms, B., Mynar, J. L., Hawker, C. J. & Fréchet, J. M. J. Dendronized linear polymers via “Click Chemistry”. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15020–15021 (2004).
 171. Bräse, S., Gil, C., Knepper, K. & Zimmermann, V. Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 5188–5240 (2005).
 172. Neumann, S., Biewend, M., Rana, S. & Binder, W. H. The CuAAC: principles, homogeneous and heterogeneous catalysts, and novel developments and applications. *Macromol. Rapid Commun.* **41**, (2020).
 173. Pawar, G. M., Blechert, S., Wurst, K. & Buchmeiser, M. R. Ring-opening metathesis

- polymerization-derived, polymer-bound Cu-catalysts for click-chemistry and hydrosilylation reactions under micellar conditions. *Dalt. Trans.* 9043 (2009).
174. Levin, E., Ivry, E., Diesendruck, C. E. & Lemcoff, N. G. Water in N-heterocyclic carbene-assisted catalysis. *Chem. Rev.* **115**, 4607–4692 (2015).
 175. Handa, S., Andersson, M. P., Gallou, F., Reilly, J. & Lipshutz, B. H. HandaPhos: A general ligand enabling sustainable ppm levels of Palladium-catalyzed cross-couplings in water at room temperature. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 4914–4918 (2016).
 176. Lu, A. & O'Reilly, R. K. Advances in nanoreactor technology using polymeric nanostructures. *Curr. Opin. Biotechnol.* **24**, 639–645 (2013).
 177. Sorella, G. La, Strukul, G. & Scarso, A. Recent advances in catalysis in micellar media. *Green Chem.* **17**, 644–683 (2015).
 178. Morawetz, H. Catalysis and inhibition in solutions of synthetic polymers and in micellar solutions. in *Advances in Catalysis* **20**, 341–371 (1969).
 179. Vriezema, D. M., Aragonès, M. C., Rowan, A. E. & Nolte, R. J. M. Self-assembled nanoreactors. *Chem. Rev.* **105**, 1445–1489 (2005).
 180. Dwars, T., Paetzold, E. & Oehme, G. Reactions in micellar systems. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 7174–7199 (2005).
 181. Lipshutz, B. H., Aguinaldo, G. T., Ghorai, S. & Voigtritter, K. Olefin cross-metathesis reactions at room temperature using the nonionic amphiphile “PTS”: Just add water. *Org. Lett.* **10**, 1325–1328 (2008).
 182. Poli, R. Effects of nanoconfinement on catalysis. *Focus Catal.* **1**, 7 (2017).
 183. Lipshutz, B. H., Ghorai, S. & Cortes-Clerget, M. The hydrophobic effect applied to organic synthesis: recent synthetic chemistry “in water”. *Chem. - A Eur. J.* **24**, 6672–6695 (2018).
 184. Lee, N. R., Linstadt, R. T. H., Gloisten, D. J., Gallou, F. & Lipshutz, B. H. B-Alkyl sp³–sp² Suzuki–Miyaura couplings under mild aqueous micellar conditions. *Org. Lett.* **20**, 2902–2905 (2018).
 185. Lu, J., Dimroth, J. & Weck, M. Compartmentalization of incompatible catalytic transformations for tandem catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12984–12989 (2015).
 186. Yamada, Y. M. A., Takeda, K., Takahashi, H. & Ikegami, S. An efficient heterogeneous Heck reaction promoted by a new assembled catalyst of palladium and non-cross-linked amphiphilic polymer. *Tetrahedron Lett.* **44**, 2379–2382 (2003).
 187. Schönfelder, D., Nuyken, O. & Weberskirch, R. Heck and Suzuki coupling reactions in water using poly(2-oxazoline)s functionalized with palladium carbene complexes as soluble, amphiphilic polymer supports. *J. Organomet. Chem.* **690**, 4648–4655 (2005).
 188. Zayas, H. A., Lu, A., Valade, D., Amir, F., Jia, Z., O'Reilly, R.K. and Monteiro, M. Thermoresponsive polymer-supported L-proline micelle catalysts for the direct asymmetric aldol reaction in water. *ACS Macro Lett.* **2**, 327–331 (2013).
 189. Zhang, X., Cardozo, A. F., Chen, S., Zhang, W., Julcour, C., Lansalot, M., Blanco, J.F., Gayet, F., Delmas, H., Charleux, B., Manoury, E., D'Agosto, F. & Poli, R. Core-shell nanoreactors for efficient aqueous biphasic catalysis. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 15505–15517 (2014).
 190. Cardozo, A. F., Julcour, C., Barthe, L., Blanco, J.F., Cen, S., Gayet, F., Manoury, E., Zhang, X., Lansalot, M., Charleux, B., D'Agosto, F., Poli, R. & Delmas, H. Aqueous phase homogeneous catalysis using core-shell nanoreactors: Application to rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-octene. *J. Catal.* **324**, 1–8 (2015).
 191. Chen, S., Zhang, X., Cardozo, A., Lansalot, M., D'Agosto, F., Charleux, B., Manoury, E., Gayet, F., Julcour, C., Blanco, J.F., Barthe, L., Delmas, H. & Poli, R. Amphiphilic core-cross-linked micelles functionalized with bis(4-methoxyphenyl)phenylphosphine as catalytic nanoreactors for biphasic hydroformylation. *Polymer.* **72**, 327–335 (2015).
 192. Lee, L.-C., Lu, J., Weck, M. & Jones, C. W. Acid–base bifunctional shell cross-linked micelle nanoreactor for one-pot tandem reaction. *ACS Catal.* **6**, 784–787 (2016).
 193. Lempke, L., Ernst, A., Kahl, F., Weberskirch, R. & Krause, N. Sustainable micellar gold catalysis - poly(2-oxazolines) as versatile amphiphiles. *Adv. Synth. Catal.* **358**, 1491–1499 (2016).
 194. Isley, N. A., Wang, Y., Gallou, F., Aue, D. H. & Lipshutz, B. H. A micellar catalysis strategy for

- Suzuki–Miyaura cross-couplings of 2-pyridyl MIDA boronates: No copper , in water, very mild conditions. *ACS Catal.* **7**, 8331–8337 (2017).
195. Klumphu, P., Desfeux, C., Gallou, F. & Lipshutz, B. H. Micellar catalysis-enabled sustainable ppm Au-catalyzed reactions in water at room temperature. *Chem. Sci.* **8**, 6354–6358 (2017).
 196. Lestini, E., Blackman, L. D., Inam, M., Couturaud, B. & O'Reilly, R. K. Palladium-polymer nanoreactors for the aqueous asymmetric synthesis of therapeutic flavonoids. *Polym. Chem.* **9**, 820–823 (2018).

**Chapitre II : Catalyse organométallique micellaire à
partir d'auto-assemblages de copolymères à blocs
dérivés d'unités imidazolium et induits par coordination
métal-carbène**

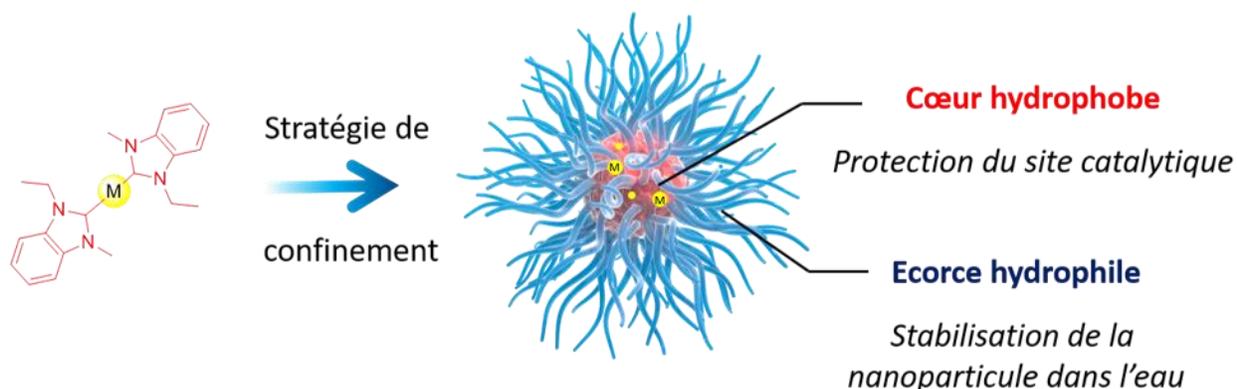
Table des matières

| | |
|--|------------|
| Table des matières..... | 83 |
| Résumé et illustration graphique | 84 |
| 1. Introduction et objectifs | 85 |
| 2. Synthèse du copolymère à blocs amphiphile | 88 |
| 2.1 Introduction | 88 |
| 2.2 Préparation de l'agent macro-RAFT à base de PEO | 89 |
| 2.3 Préparation du chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium | 90 |
| 2.4 Synthèse du polymère PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PIL(Cl)) | 91 |
| 2.5 Synthèse des copolymères PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS ₂₄ - <i>co</i> -(NHC-Pd) ₁₁) 5 et PEO ₁₁₄ - <i>b</i> -(PS ₂₄ - <i>co</i> -(NHC-Cu) ₁₁) 5bis. | 93 |
| 3. Auto-assemblage en solution aqueuse des composés 5 et 5bis. | 95 |
| 4. Caractérisation des structures micellaires issues des copolymères | 96 |
| 5. Catalyse micellaire | 98 |
| 5.1 Micelles contenant du palladium | 98 |
| 5.2 Synthèse de l'homologue moléculaire | 98 |
| 5.3 Catalyse micellaire au palladium pour des réactions de couplages C-C en milieu aqueux | 100 |
| 5.4 Catalyse micellaire au cuivre pour des réactions de cycloaddition de Huisgen (CuAAC)..... | 106 |
| 5.5 Analyse des phases aqueuses et des produits de réaction après catalyse micellaire..... | 110 |
| Conclusion et perspectives | 114 |
| Références..... | 117 |
| Partie expérimentale | 122 |
| Annexe | 136 |

Résumé et illustration graphique

Ce chapitre décrit l'auto-assemblage en milieu aqueux de copolymères diblocs spécialement conçus, composés d'un premier bloc de poly(oxyéthylène) (PEO), et d'un second bloc constitué d'unités styrène et d'unités vinylbenzylethylimidazolium. L'auto-assemblage est provoqué en milieu aqueux par l'addition de sels d'acétate de palladium ou de cuivre. Les fonctions benzimidazolium servent ici de précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs). L'introduction du sel métallique induit, en effet, la formation d'unités organométalliques, où le centre métallique est coordonné à deux ligands NHCs (= unités NHC₂-M). Ce processus contribue également à la réticulation chimique du cœur des micelles en solution aqueuse.

Les copolymères à blocs correspondants ont d'abord été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée procédant par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (reversible addition-fragmentation chain transfer, procédé RAFT). Pour ce faire, un agent RAFT macromoléculaire (macro-RAFT) dérivé de PEO a été préalablement préparé.



Des structures micellaires ont alors pu servir de nano-catalyseurs organométalliques pour des réactions de couplage C-C et pour la cycloaddition de Huisgen, dans le cas du palladium et du cuivre, respectivement. Par rapport à des catalyseurs moléculaires homologues opérant en milieu homogène, les nano-catalyseurs micellaires ont montré une activité catalytique très significativement améliorée, en raison d'un effet de confinement des sites catalytiques NHC₂-M au cœur des micelles. De plus, les micelles ont pu être aisément recyclées et réutilisées dans des cycles catalytiques successifs, en maintenant une efficacité remarquable, en plus de pouvoir être manipulées directement dans l'eau.

1. Introduction et objectifs

Pendant des millions d'années, la nature a évolué pour produire des enzymes dont l'efficacité est considérée comme inatteignable avec des mimes synthétiques. Ces processus catalytiques ont généralement lieu en milieu confiné, permettant des cinétiques réactionnelles extrêmement élevées et un contrôle stéréochimique optimal. L'environnement chimique ultra-précis et la taille sub-nanométrique des cavités biocatalytiques des enzymes sont à l'origine de telles sélectivités et réactivités.

Un objectif ambitieux en chimie est d'imiter les enzymes qui sont capables d'accueillir des réactions avec des substrats -insolubles dans l'eau- dans l'eau et dans des conditions de réaction douces.¹ D'innombrables systèmes synthétiques ont ainsi été conçus depuis plusieurs décennies.^{2,3}^{2,3}¹⁻⁹ Mimant les enzymes, l'idée est d'utiliser ces systèmes synthétiques dans l'eau. L'eau est souvent utilisée en combinaison avec des solvants organiques, c'est-à-dire que les réactions se déroulent « avec de l'eau ». La réalisation de réactions chimiques véritablement « dans l'eau » est toutefois particulièrement difficile, car le substrat y est généralement insoluble. La chimie supramoléculaire comme outil polyvalent peut résoudre en partie ces problèmes liés aux réactions catalytiques dans l'eau.¹⁰

Dans ce contexte, l'immobilisation de pré-catalyseurs sur des supports polymères est une stratégie très développée, comme cela a été discuté dans le chapitre bibliographique. Plusieurs avantages peuvent être mis en avant : lixiviation limitée du métal, robustesse, facilité de séparation et recyclabilité du support catalytique. L'intérêt est de minimiser ou totalement éviter la contamination des produits de réaction.¹¹

Dans ce chapitre, cette stratégie a été appliquée avec succès à la synthèse de catalyseurs recyclables à base de palladium et de cuivre porteurs de ligands NHCs. En premier lieu, une méthodologie « d'ingénierie de polymérisation » a été mise au point pour des réactions de catalyse au palladium (Pd).¹²⁻¹⁴ Les ressources en palladium s'amenuisent et sont de plus en plus coûteuses. La possibilité de récupérer les catalyseurs à base de palladium en les immobilisant sur un support pour les récupérer apparaît ainsi pertinente. Nous décrivons ensuite des systèmes analogues supportant des catalyseurs à base de cuivre (Cu). Ceux-ci ont été développés pour des réactions de « chimie-click ». Ici encore, nous tirons profit d'un effet de confinement sur les performances catalytiques et le recyclage des supports.^{15,16}

Dans les deux cas (catalyse au palladium et au cuivre), l'objectif était de pouvoir opérer dans l'eau pure.^{1,2,17-22} Des catalyseurs à base de métaux de transition directement utilisables dans l'eau pure ont déjà été décrits dans la littérature.²³⁻²⁶ Cependant, leur recyclage n'est pas aisé. De plus, les substrats moléculaires et les produits de réaction n'étant généralement pas solubles dans l'eau, le recours à des

nanostructures catalytiques micellaires, résultant de l'auto-assemblage de composés amphiphiles, permet d'envisager de réaliser la réaction de catalyse en milieu confiné. Il est en effet attendu que l'intérieur hydrophobe de la micelle fournisse un micro-environnement favorable, où le substrat et le catalyseur sont tous deux intégrés pour déclencher la réaction.

En dépit des nombreux efforts déployés pour concevoir des catalyseurs à base de métaux sur supports polymères, une lixiviation des métaux et/ou une réduction des espèces est souvent observée. C'est notamment le cas avec des supports à base de palladium incluant des complexes de Pd(II) en nanoparticules de Pd(0) agrégées, ou de Cu(I) en Cu(0).^{11,27,28} Dans le cas du cuivre, l'utilisation de quantités importantes de catalyseur, ainsi que l'ajout d'une grande quantité d'additifs pour réduire le cuivre (II) en cuivre (I) sont à déplorer. En revanche, les catalyseurs moléculaires à base de métaux utilisés en catalyse homogène sont structurellement bien définis. De plus, la relation activité-structure catalytique peut généralement être bien rationalisée. Cependant, ces versions moléculaires sont difficilement recyclables.^{14,29–31}

La nanostructuration du support polymère peut donc apporter un avantage supplémentaire, en l'occurrence la compartimentation des sites actifs, dans la perspective d'améliorer l'activité catalytique.^{18,32} D'une certaine manière, c'est bien ainsi que les métalloenzymes naturels opèrent, c'est-à-dire dans un environnement confiné, avec un contrôle cinétique et une stéréosélectivité élevés.¹⁹ Comme déjà signalé dans le chapitre bibliographique, de nombreux systèmes synthétiques à structure globulaire auto-organisée et de taille nanométrique ont été rapportés pour imiter la structure et le comportement des enzymes naturelles. Dans ces « mimes d'enzymes », les catalyseurs sont positionnés à des endroits précis, par exemple, dans des polymères à séquence contrôlée,³³ des nanoparticules composées de chaînes uniques (SCNPs),^{20–22} des dendrimères,^{2,34} ou encore des micelles oligomères et copolymères en étoile.^{1,32,35–37}

Dans ce contexte, nous proposons ici la conception rationnelle de nouveaux nanocatalyseurs polymères, capables de procurer une activité catalytique très élevée pour des réactions de couplage croisé et catalysées par le palladium ou le cuivre, et ce, directement dans l'eau. Par une ingénierie macromoléculaire ciblée, nous décrivons la synthèse de catalyseurs recyclables pour une catalyse dans l'eau pure, impliquant des charges catalytiques faibles et sans lixiviation. Pour ce faire, les unités catalytiques métal-NHC₂ ont été ségréguées au sein d'un cœur hydrophobe de micelles résultant de l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles. Dans ces micelles, les nœuds de réticulation sont en fait constitués de liaisons métal-NHC₂ au sein de l'intérieur hydrophobe. La coque hydrophile, à base de PEO,

garantit la solubilité de la micelle dans l'eau. Les exemples de complexes métal-NHC ainsi supportés dans des copolymères amphiphiles auto-assemblés, en vue d'une catalyse micellaire dans l'eau, sont très rares.¹⁷ Le bloc hydrophobe est composé d'unités styrène et chlorure de 4-vinylbenzylethylimidazolium, réparties statistiquement dans la chaîne styrénique.

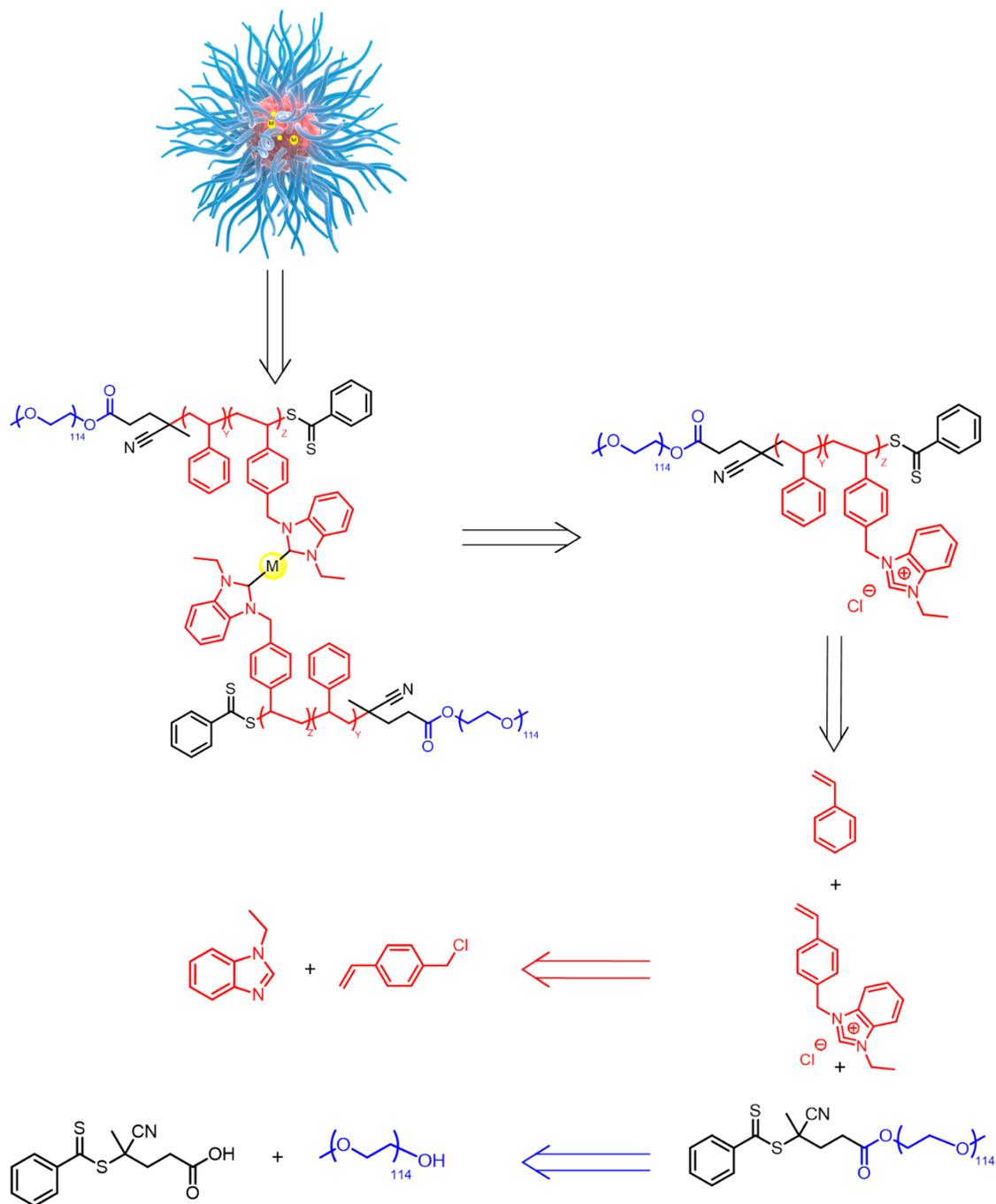


Schéma 1. Schéma de rétrosynthèse des micelles amphiphiles en vue d'une catalyse organométallique micellaire, impliquant des unités métal-NHC₂ supportés au cœur.

Les unités benzimidazolium jouent ici le rôle de précurseurs de NHCs, servant eux-mêmes de ligands pour se coordonner et supporter les atomes de métal. Les copolymères à blocs amphiphiles dérivés, portant ainsi des unités de type $\text{NHC}_2\text{-M}$, seront alors nano-précipités dans l'eau pour former des micelles stables avec un cœur hydrophobe renfermant le métal, et protégées par l'écorce hydrophile à base de PEO. Le schéma de rétrosynthèse de telles micelles catalytiquement actives est illustré dans le **Schéma 1**.

Les performances catalytiques de ces micelles seront comparées à celles d'un catalyseur moléculaire homologue connu. Dans le cas du palladium, le système micellaire sera aussi comparé à un catalyseur supporté de type copolymère statistique, mais sans PEO, c'est-à-dire l'équivalent du bloc hydrophobe du copolymère à blocs. Le potentiel de ces nanocatalyseurs en catalyse organométallique dans l'eau pure pour les couplages de Suzuki et de Heck pour le palladium, puis de la cycloaddition 1,3 de Huisgen pour le cuivre, sera alors évalué.

2. Synthèse du copolymère à blocs amphiphile

2.1 Introduction

Des travaux précédents de notre équipe avaient montré que les copolymères statistiques, de type styrénique et à base d'imidazolium, peuvent servir de précurseurs recyclables de NHCs supportés pour des réactions d'organocatalyse.^{38,39} En particulier, la présence d'un groupement phényle entre la chaîne polymère et la partie imidazolium favorise l'accès du substrat au site actif, permettant ainsi des réactions d'organocatalyse plus efficaces (**Schéma 2**).⁴⁰

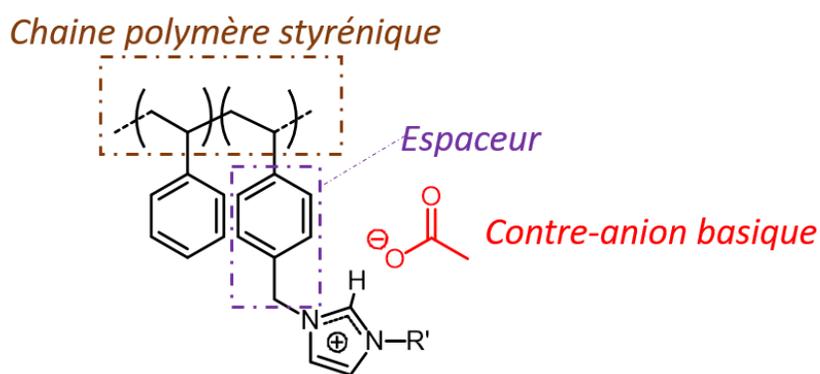


Schéma 2. Mise en évidence de la chaîne polymère, de l'espaceur ainsi que du contre-anion basique.⁴¹

Des nanoparticules résultant du repliement d'une chaîne polymère unique sur elle-même (= single chain nanoparticles (SCNPs)) ont également été conçues pour ségréger des complexes organométalliques à base de ligands NHCs au cœur.⁴² Ces SCNPs catalytiques se sont révélées efficaces pour le couplage de

Suzuki dans l'eau. Cependant, aucun effet de confinement des SCNPs n'a pu être constaté, par rapport à une version moléculaire homologe.

Le choix de recourir à des motifs benzimidazolium, plutôt qu'imidazolium, est justifié à la fois par son caractère hydrophobe plus marqué, et par le fait que les groupements benzimidazoles sont d'excellents ligands des métaux de transition, générant des complexes carbone-métal robustes.⁴³

Ici, un copolymère à blocs amphiphile, portant des unités benzimidazolium distribuées statistiquement le long du bloc hydrophobe, a été synthétisé avec précision par polymérisation par transfert de chaîne par fragmentation par addition réversible (RAFT). L'addition de métal sous la forme acétate (palladium ou cuivre) suivie d'une nano-précipitation dans l'eau entraîne alors la réaction de réticulation du cœur par coordination métal-NHC, pour former des micelles polymères très robustes.

2.2 Préparation de l'agent macro-RAFT à base de PEO

L'agent macro-RAFT à base de PEO, noté PEO-CTA, a été préparé dans le toluène sec. Il s'agit de fonctionnaliser le PEO hydroxylé monométhyle éther (5 kg.mol⁻¹) par un agent RAFT, ici l'acide 4-cyano-4-(phénylcarbonothioylthio)pentanoïque. La réaction est effectuée en présence de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et de 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), permettant la réaction d'estérification dans des conditions douces (**Schéma 3**).⁴⁴

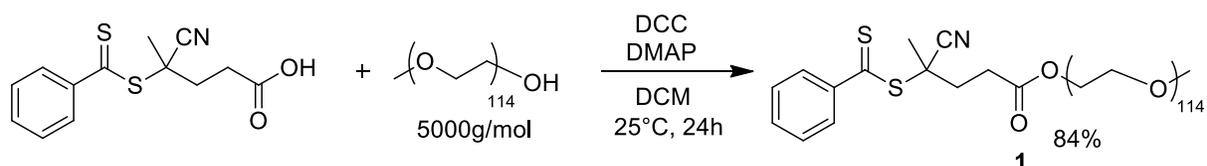


Schéma 3. Synthèse de l'agent macro-RAFT **1**.

Le composé obtenu (**1**) a été caractérisé par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C. Les spectres correspondants sont conformes aux résultats de la littérature (**Figure 1 et Partie expérimentale pour le ¹³C, Figure S01**).⁴⁴ Sur le spectre RMN, nous pouvons notamment observer la disparition des signaux de l'acide carboxylique de départ, et le ratio entre les protons **a**, **b** et **c** du groupement aromatique, d'une part, et le pic **g** à 3,4 ppm, correspondant aux protons méthoxy des chaînes de PEO, d'autre part. On en déduit que la réaction de couplage est effective.

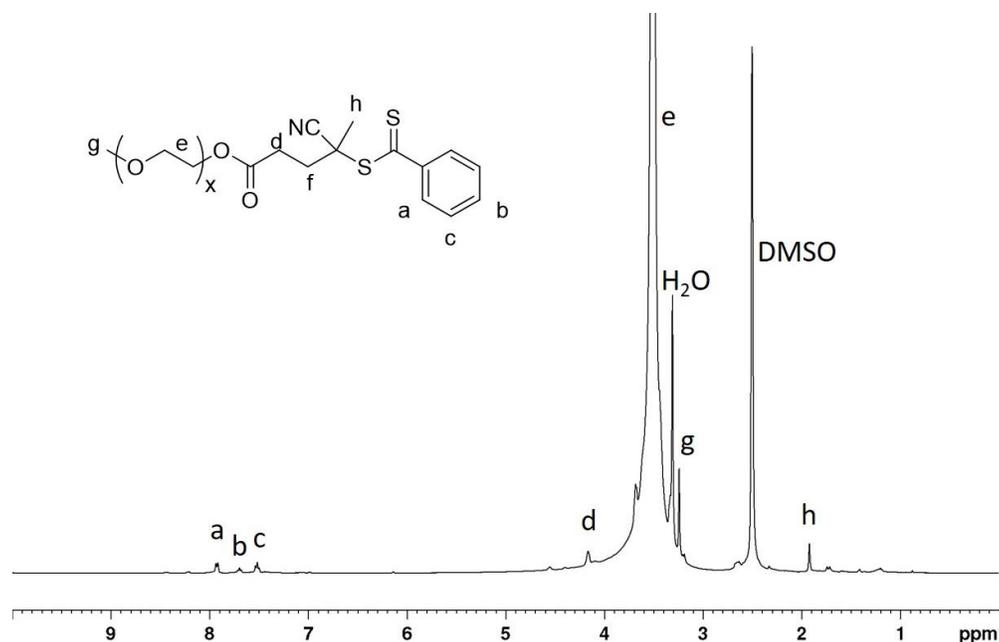


Figure 1. Spectre de RMN ^1H de l'agent macro-RAFT **1** dans le DMSO- d_6 .

2.3 Préparation du chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium

Le monomère de type liquide ionique, **3**, est obtenu en deux étapes, incluant l'alkylation du benzimidazole avec le bromoéthane dans le DMF à 40 °C en présence de KOH, pour former le *N*-éthylbenzimidazole (Figure S02). Cette étape est suivie de la quaternisation de l'intermédiaire, par le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène, dans l'acétonitrile à 80 °C (Schéma 4, Figure S03).

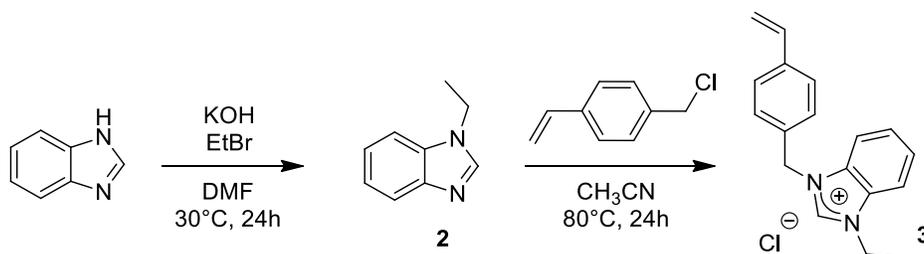


Schéma 4. Synthèse du monomère 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium **3**.

Le chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 93%. Le composé est insoluble dans l'eau, mais soluble dans la plupart des solvants polaires, comme le DMSO, le méthanol, l'éthanol ou encore le DMF. L'intermédiaire *N*-éthylbenzimidazole, ainsi que le monomère liquide ionique, chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium, ont été caractérisés par RMN du proton et du carbone dans le DMSO- d_6 (Annexe, Figures A1 à A4). L'analyse de ces quatre spectres montre tous les pics et les intégrations attendus en RMN du proton. Une attribution complète du spectre

de ^{13}C permet de compléter la caractérisation. Hormis la présence de traces de solvants résiduels facilement identifiables, aucun pic parasite attribuable à l'un des réactifs ou bien à une impureté n'est visible, ce qui prouve la très bonne pureté chimique de ces produits de réaction.

2.4 Synthèse du polymère $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-(PS-}co\text{-PIL(Cl))}$

Le bloc statistique $\text{PS-}co\text{-PIL(Cl)}$ a été synthétisé par copolymérisation RAFT du chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium et du styrène, en utilisant l'agent macro-RAFT **1** (Schéma 5, Figure S04).

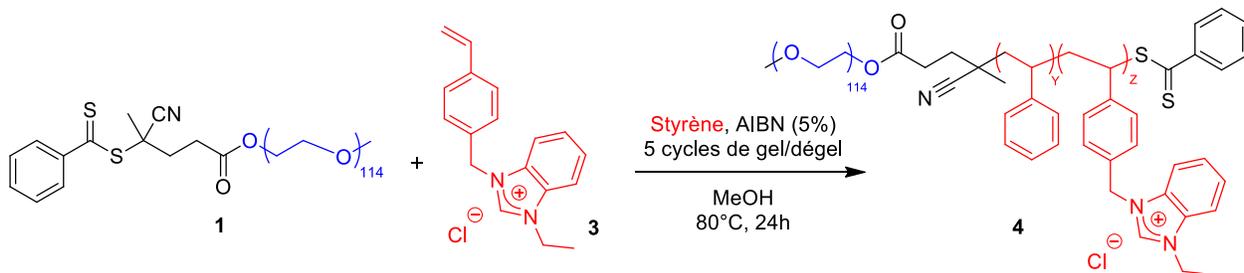


Schéma 5. Synthèse du copolymère à blocs $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-(PS-}co\text{-PIL(Cl))}$ **4** par copolymérisation RAFT.

La polymérisation a été réalisée dans le méthanol à 80 °C, en présence d'azo-bisisobutyronitrile (AIBN) comme source de radicaux (Schéma 5).

Pour aboutir à la formation de micelles sphériques, nous avons visé une fraction massique égale à environ 35% pour le bloc hydrophile PEO. Par ailleurs, le ratio entre le monomère neutre et le monomère chargé, au sein du bloc hydrophobe, a été fixé égal à 0,66/0,33 suite aux travaux précédents effectués dans l'équipe, celui-ci permettant d'obtenir une activité catalytique exacerbée.⁴⁰ Après copolymérisation RAFT, le composé est obtenu sous la forme d'une poudre de couleur légèrement rosée. Sa caractérisation par RMN du proton est montrée dans la Figure 2. Plusieurs compositions différentes ont été synthétisées, nous allons ici développer les résultats pour la composition ayant montré la plus grande activité en catalyse.

On note la présence du signal dû au proton en position C_2 des groupements imidazolium, entre 10,0 et 11,0 ppm, les protons aromatiques des unités issues du monomère liquide ionique **3**, ainsi que les protons styréniques et ceux dérivés du PEO-CTA entre 6,2 et 8,2 ppm. Les protons caractéristiques des chaînes de PEO apparaissent à 3,6 ppm, tandis que les protons styréniques de la chaîne principale résonnent entre 0,9 et 2,0 ppm. La composition globale de ce copolymère, noté $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-(PS}_{24}\text{-}co\text{-PIL(Cl))}_{11}$, a été déterminée en intégrant la totalité des signaux des protons imidazoliums et des unités styréniques, par rapport à la valeur de l'intégrale du signal du PEO. La copolymérisation RAFT a ainsi permis de former un

bloc hydrophobe, PS-co-PIL(Cl), de masse molaire égale à $5,8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit une fraction massique du bloc hydrophile PEO d'environ 45 % se situant ainsi dans la gamme ciblée.

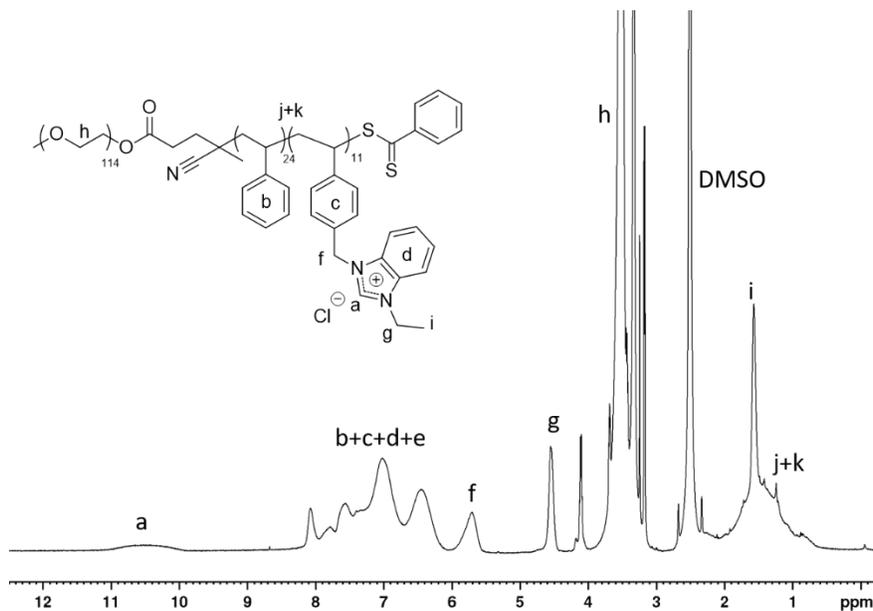


Figure 2. Spectre de RMN ^1H du PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-co-PIL(Cl)₁₁) **4** dans le DMSO-*d*₆.

Ce copolymère a aussi été caractérisé par SEC avec le THF comme éluant, en présence de sel LiTFSI suivant la procédure développée par Matyjaszewski *et al.*⁴⁶ Les chromatogrammes montrent des distributions de masses molaires relativement étroites, avec des valeurs de dispersité, $\mathcal{D} = 1,15$ et $\mathcal{D} = 1,22$ pour le PEO-CTA et le copolymère à blocs **4**, respectivement. Ces valeurs et l'observation d'un déplacement très net du pic vers les masses molaires plus élevées, après la croissance du bloc PS-co-PIL(Cl) (trait noir, **Figure 3**), témoignent du caractère contrôlé de la copolymérisation RAFT à partir du PEO-CTA.

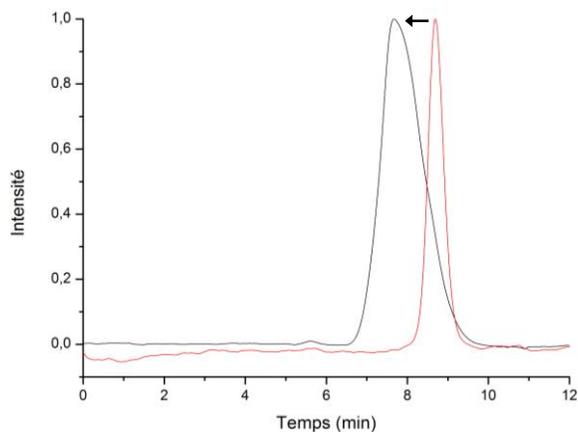


Figure 3. Traces SEC du macro-agent RAFT PEO-CTA **1** (trait rouge), PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-co-PIL(Cl)₁₁) (trait noir) utilisant le THF en présence de LiTFSI (10mM) comme éluant.

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

2.5 Synthèse des copolymères $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-(PS}_{24}\text{-}co\text{-(NHC-Pd)}_{11})$ **5** et $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-(PS}_{24}\text{-}co\text{-(NHC-Cu)}_{11})$ **5bis**.

Comme mentionné, le $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-(PS}_{24}\text{-}co\text{-PIL(Cl)}_{11})$ **4** a servi de précurseur pour générer les copolymères à blocs amphiphiles, notés $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-(PS}_{24}\text{-}co\text{-(NHC-Pd)}_{11})$ **5** et $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-(PS}_{24}\text{-}co\text{-(NHC-Cu)}_{11})$ **5bis**, respectivement, en fonction du métal utilisé, après addition d'un demi équivalent d'acétate de palladium ou de cuivre, par rapport aux unités imidazolium. Celles-ci jouent en effet le rôle de précurseurs de NHCs. Cette ultime modification chimique a été réalisée dans le DMSO à une concentration de 10 g/L, à 120 °C pendant 24h (**Schéma 6**).

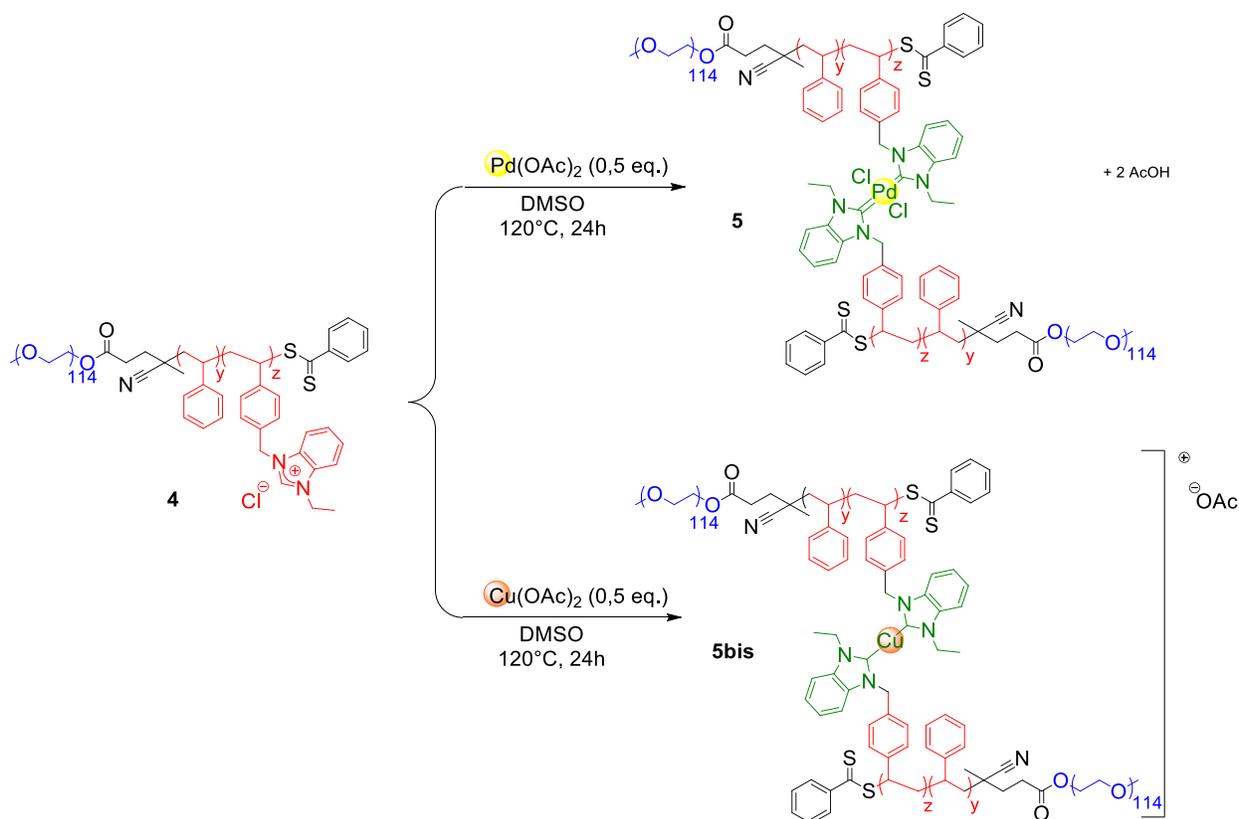


Schéma 6. Synthèse des précurseurs organométalliques **5** et **5bis** : $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-(PS}_{24}\text{-}co\text{-(NHC-Pd)}_{11})$ et $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-(PS}_{24}\text{-}co\text{-(NHC-Cu)}_{11})$, respectivement.

On pouvait s'attendre, dans ces conditions, à observer une réticulation macroscopique des chaînes copolymères par le palladium. Cependant, nous avons seulement noté une légère augmentation de la viscosité et le maintien d'une solution homogène. Ceci peut s'expliquer par le taux relativement faible de nœuds de réticulation au sein du copolymère. Dans le cas du cuivre, l'acétate de cuivre est de couleur bleu, et, après réaction, nous pouvons observer une couleur jaune caractéristique d'une réduction du cuivre (II) en cuivre (I).

L'introduction des sels de palladium et de cuivre provoque ainsi deux effets : ils permettent non seulement de fonctionnaliser les chaînes copolymères et leur conférer des propriétés catalytiques, mais aussi de coupler les unités monomères entre elles, par coordination de deux ligands NHCs par atome de métal. En d'autres termes, cette étape génère des unités Pd-NHC₂ et Cu-NHC₂, respectivement (**Schéma 6, Figures S05 et S06**).

Qualitativement, après évaporation complète des solvants, nous avons obtenu un solide jaune caractéristique de la présence de Pd(II), et un solide blanchâtre caractéristique du Cu(I), respectivement. Cette étape de post-fonctionnalisation des unités imidazoliums par des précurseurs métalliques peut être suivie par RMN du proton dans le DMSO-d₆, en considérant la disparition du proton caractéristique du proton en C₂ (**Figure 4**). Dans la zone entre 10 et 11 ppm, on observe effectivement la disparition totale du pic de ces protons. Le pic apparaissant à 10 ppm correspondant à l'acide acétique résiduel. Le spectre correspondant au poly(NHC)-Cu(I) est montré dans la partie expérimentale.

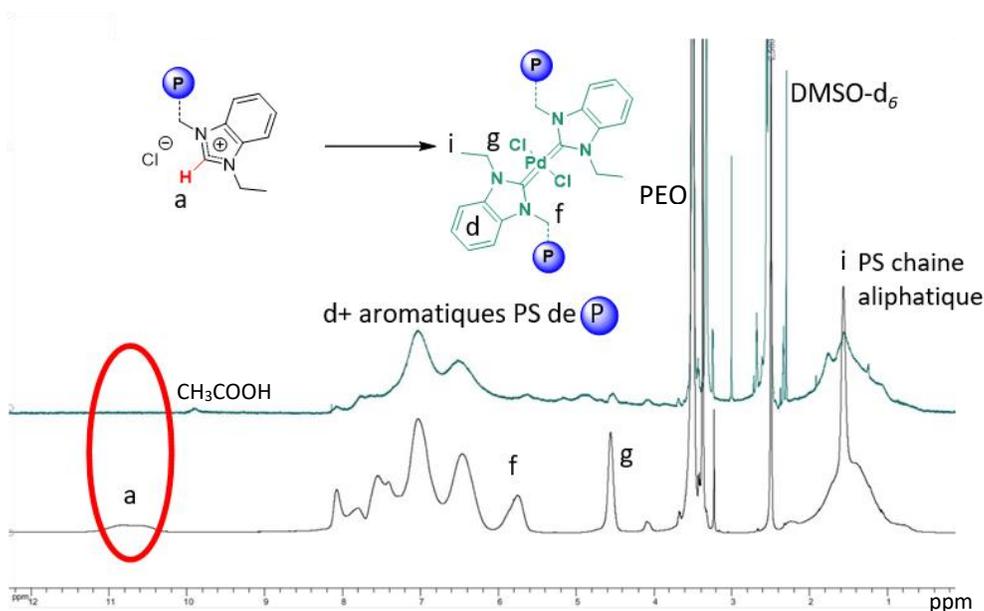


Figure 4. Spectre de RMN ¹H du PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-PIL(Cl)₁₁) **4** (en noir) et du PEO₁₁₄-*b*-(PS₂₄-*co*-NHC-Pd₁₁) **5** (en vert) dans le DMSO-d₆.

Les copolymères à blocs fonctionnalisés au palladium ont aussi été caractérisés par RMN avec la séquence « Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) » dans le DMSO- d_6 (**Figure 5**). Cette technique d'analyse permet de déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce dans un solvant.⁴⁷⁻⁵⁰ Ce coefficient étant directement relié par la loi de Stokes-Einstein à la taille de l'objet, il peut être utilisé pour déterminer la dimension des micelles. Cette technique a été utilisée ici pour démontrer l'existence d'une seule et unique population correspondant au copolymère à blocs fonctionnalisé. Sur le spectre présenté, trois populations sont observables, incluant celle correspondant *a priori* au copolymère **5** ciblé (la plus haute), celle correspondant au DMSO et celle due à l'eau dans le DMSO. La netteté de ce spectre de RMN DOSY rend donc compte de la présence d'une seule population de chaînes, attribuable au composé **5** attendu.

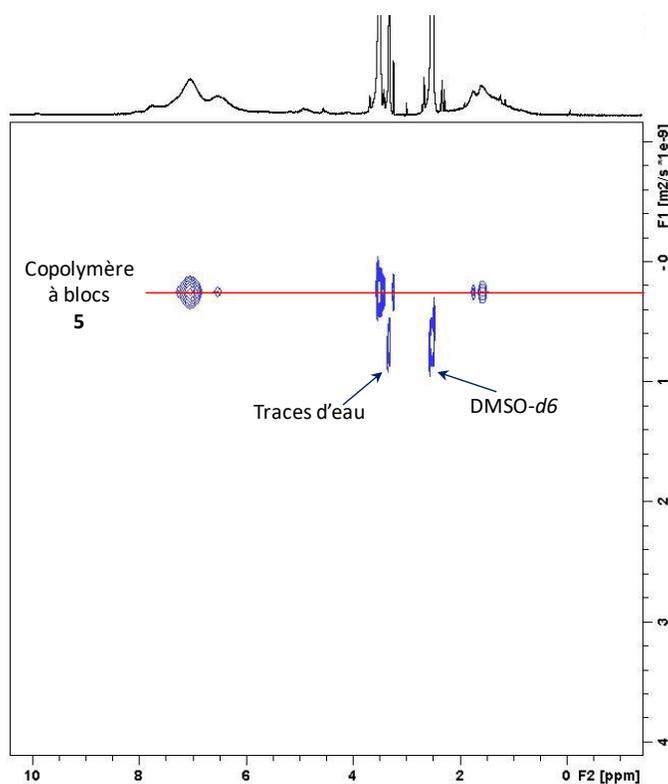


Figure 5. Spectre de RMN DOSY du copolymère à blocs **5** dans le DMSO- d_6 .

3. Auto-assemblage en solution aqueuse des composés **5** et **5bis**.

Les copolymères **5** et **5bis** (**Schéma 6**) ont pu être manipulés en milieu aqueux pour former les nano-réacteurs micellaires à cœur de Cu(I)-NHC₂ ou Pd(II)-NHC₂. Ils ont ainsi été solubilisés dans un minimum de DMSO comme bon solvant des deux blocs (50g/L). Puis, la solution correspondante a été précipitée très lentement dans un volume très important d'eau, conduisant à une concentration en composés **5** et **5bis**

égale à 1g/L (**Schéma 7 et Figure S07**). La solution jaune ainsi formée a été agitée à 30 °C pendant 24h, puis traitée 15 minutes par les ultrasons afin d'éliminer d'éventuels agrégats.

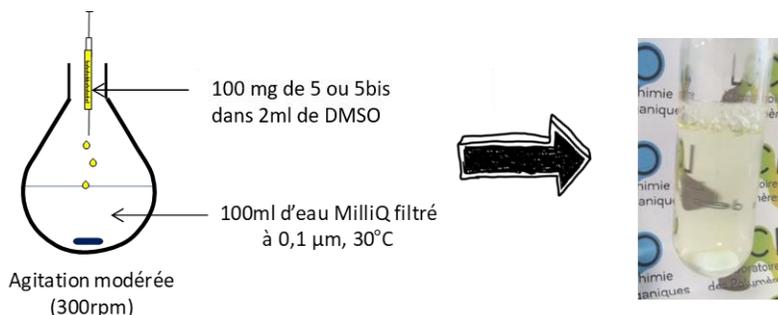


Schéma 7. Procédé de nano-précipitation dans l'eau du copolymère **5** ou **5bis** (gauche) ; solution obtenue après nanoprecipitation (droite).

4. Caractérisation des structures micellaires issues des copolymères

Les composés obtenus, avant et après nanoprecipitation, ont été d'abord caractérisés par RMN du proton dans le DMSO, ce qui est illustré dans la **Figure 6**. Pour le composé **5bis**, le spectre RMN est disponible dans la partie expérimentale. Le DMSO étant un bon solvant des deux blocs, on note avant le processus, la présence des pics caractéristiques du bloc hydrophile PEO, d'une part, notamment les protons méthyléniques $-CH_2-CH_2-O$ à 3,6 ppm, et ceux caractéristiques du bloc hydrophobe, d'autre part. On détecte en particulier les massifs dus aux protons aromatiques entre 6 et 8 ppm et aux protons $-CH_2-$ de la chaîne principale entre 1 et 2 ppm. Après nanoprecipitation du composé **5** dans le D_2O , les pics représentatifs du bloc hydrophobe ont alors disparu.

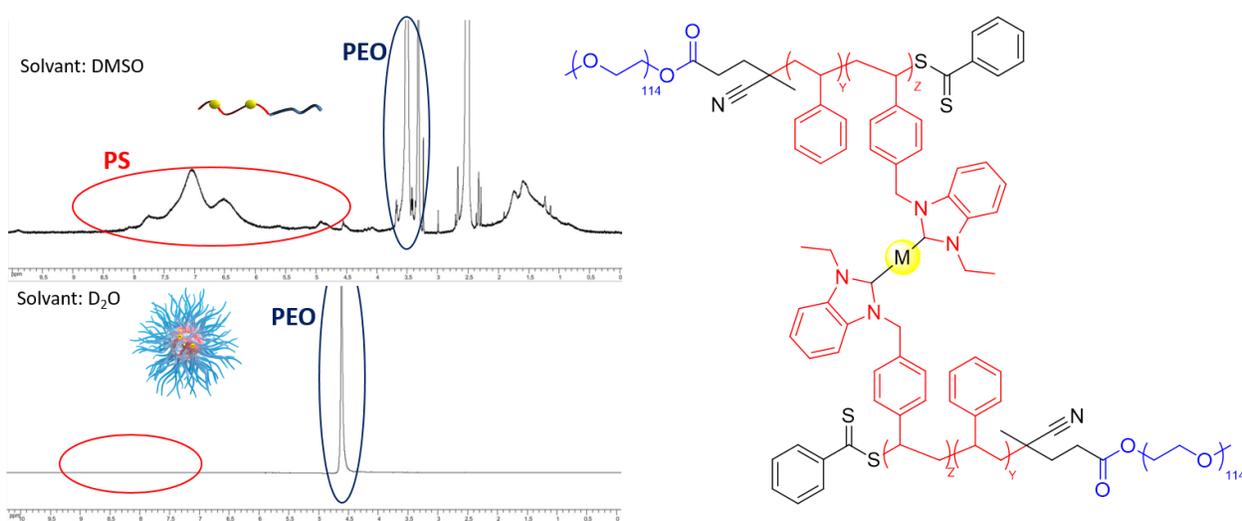


Figure 6. Spectre de RMN 1H du $PEO_{114}-b-(PS_{24}-co-NHC-Pd_{11})$ **5** dans le $DMSO-d_6$ (haut) et dans le D_2O (bas).

Les structures micellaires ainsi obtenues ont ensuite été analysées par diffusion dynamique de la lumière à 90° (DLS) dans l'eau, ainsi qu'en microscopie électronique en transmission (TEM), à partir d'une solution aqueuse évaporée directement sur la grille de TEM. La **Figure 7** correspondante, montre, dans les deux cas, une population unique. Dans le cas des structures à base de palladium, les micelles obtenues ont un diamètre moyen de 7,8 nm. Une analyse en diffusion dynamique de la lumière a aussi été effectuée. Des tailles similaires sont observées et la courbe est disponible en Annexe, **Figure D1**. Concernant les structures à base de cuivre, le diamètre moyen des micelles sphériques observées est de 30-40 nm.

En conclusion sur cette partie, deux copolymères à blocs amphiphiles constitués d'un bloc PEO hydrophile et d'un bloc statistique hydrophobe de type PS-co-poly(NHC-Métal), ont été synthétisés par polymérisation RAFT dans le méthanol. Ces copolymères à blocs ont été auto-assemblés dans l'eau pure sous forme de micelles sphériques, en ségrégeant les unités catalytiques de cuivre ou de palladium dans le cœur hydrophobe, les micelles étant protégées par l'écorce hydrophile de PEO.

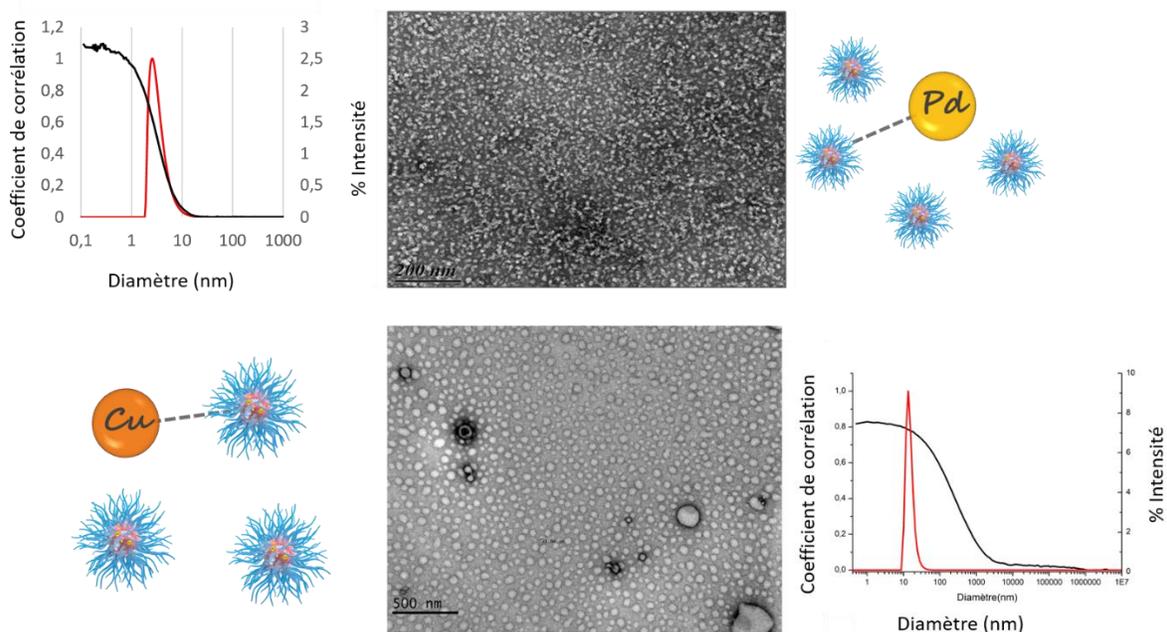


Figure 7. Mesure du diamètre moyen des micelles issues des copolymères **5** et **5bis** par DLS à un angle de 90° dans l'eau à 25°C ; Images TEM des micelles obtenues après nanoprécipitation des copolymères à blocs amphiphile **5** et **5bis**.

Ces structures micellaires ont été caractérisées par RMN ^1H , ^{13}C ainsi que par diffusion dynamique de lumière et par microscopie électronique à transmission. Toutes ces techniques concordent et permettent de déterminer un diamètre des objets compris entre 30 et 40 nm pour les micelles à base de cuivre, et de 10 nm pour les micelles issues de la réticulation par le palladium. L'activité catalytique de ces systèmes

micellaires a alors pu être évaluée pour des réactions de couplage C-C dans le cas du palladium, et pour la réaction de cycloaddition de Huisgen dans le cas du cuivre.

5. Catalyse micellaire

5.1 Micelles contenant du palladium

Les micelles sphériques obtenues à partir du copolymère **5** ont été utilisées comme supports polymères micellaires du palladium (II), pour les réactions de couplage de Suzuki et de Heck.^{13,14,51,52} Comme discuté dans le chapitre précédent, ces réactions chimiques sont connues pour être catalysées par des complexes organométalliques à base de palladium portant des ligands organiques généralement azotés, aussi bien en version moléculaire²⁴ qu'en version supportée sur des polymères organiques.⁵³ Des conditions expérimentales similaires à celles décrites dans la littérature ont été mises en œuvre.¹⁴ En l'occurrence, les réactions ont été réalisées dans l'eau, à 110 °C, sous atmosphère d'argon, en présence de 0,1% molaire de pré-catalyseur (basé sur la quantité de palladium) et de 2 équivalents de base (ici K₂CO₃), permettant à la fois la réduction du Pd^{II} en Pd⁰ et entrant dans le mécanisme réactionnel de la réaction de Suzuki (voir Annexe, **Figure C1**).

5.2 Synthèse de l'homologue moléculaire

À titre de comparaison, un catalyseur moléculaire homologue, en l'occurrence dérivé du chlorure de 1-méthyl-2-éthylbenzimidazolium après complexation au palladium(II) dans le DMSO pour former le complexe de bischlorure-bisbenzimidazol-2-ylidène palladium (II) **6**, a été préparé séparément (**Figure 8 et Schéma 8**).

La synthèse de ce composé moléculaire homologue, réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées dans notre travail, a été décrite par Tahir *et al* (**Figure 8**).⁵⁴

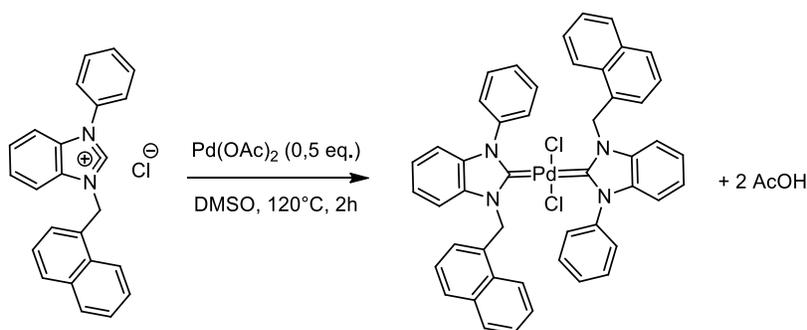


Figure 8. Synthèse de dimères de benzimidazol-2-ylidène pontés par un atome de palladium, (NHC)₂Pd, inspiré par l'article de Tahir *et al*.⁵⁴

Il s'agit donc de dimères de benzimidazol-2-ylidène pontés par un atome de palladium, la neutralité du complexe étant assurée par la présence des deux anions chlorures. Dans ce cas, les deux protons libérés sont captés par les anions acétates, formant ainsi deux molécules d'acide acétique. Ces composés ont été isolés et caractérisés par diffraction des rayons X, donnant des images précises de leur structure et de leur conformation (Annexe, **Figure B1**).

Nous avons également synthétisé un composé styrénique à base de palladium montrant une structure plus proche de celle de notre structure dans le polymère, et nous l'avons fait cristalliser (**Figure S14**). La microscopie optique à lumière polarisée a permis d'observer la formation des cristaux (**Figure 9**). Puis par analyse aux rayons X, nous avons alors observé que les deux groupements benzimidazoles adoptent une conformation *cis*, malgré l'encombrement des groupements styréniques.

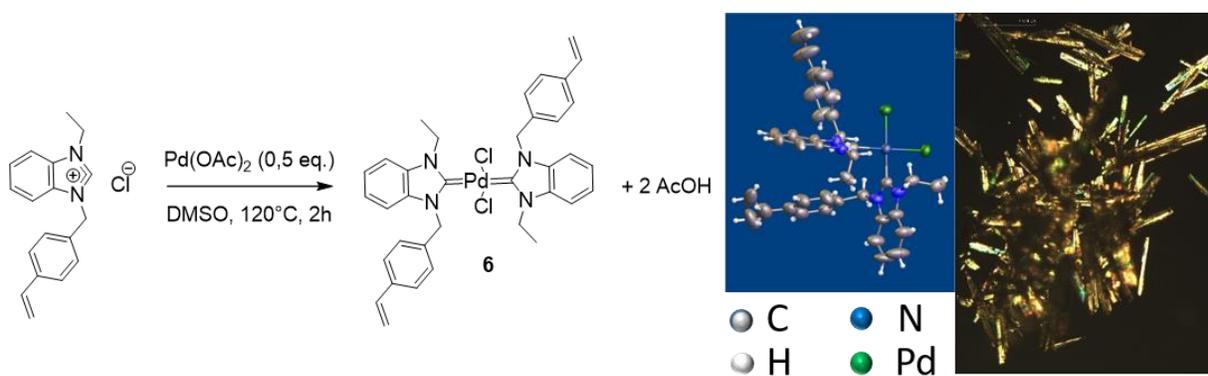


Figure 9. Synthèse d'un modèle moléculaire à base de palladium et de ligands NHCs ; analyse RX & Microscopie optique à lumière polarisée.

En plus de cette version moléculaire, un support de complexe Pd(NHC)₂, de type copolymère statistique, a aussi été synthétisé par copolymérisation (non contrôlée) dans le méthanol (**Figure S15**).

Ce copolymère statistique présente la même structure et la même composition que le bloc hydrophobe dans le copolymère amphiphile **5**. Dépourvu de couronne hydrophile PEO, le composé **7** ne peut donc pas, *a priori*, former de structures micellaires dans l'eau (**Schéma 8**).

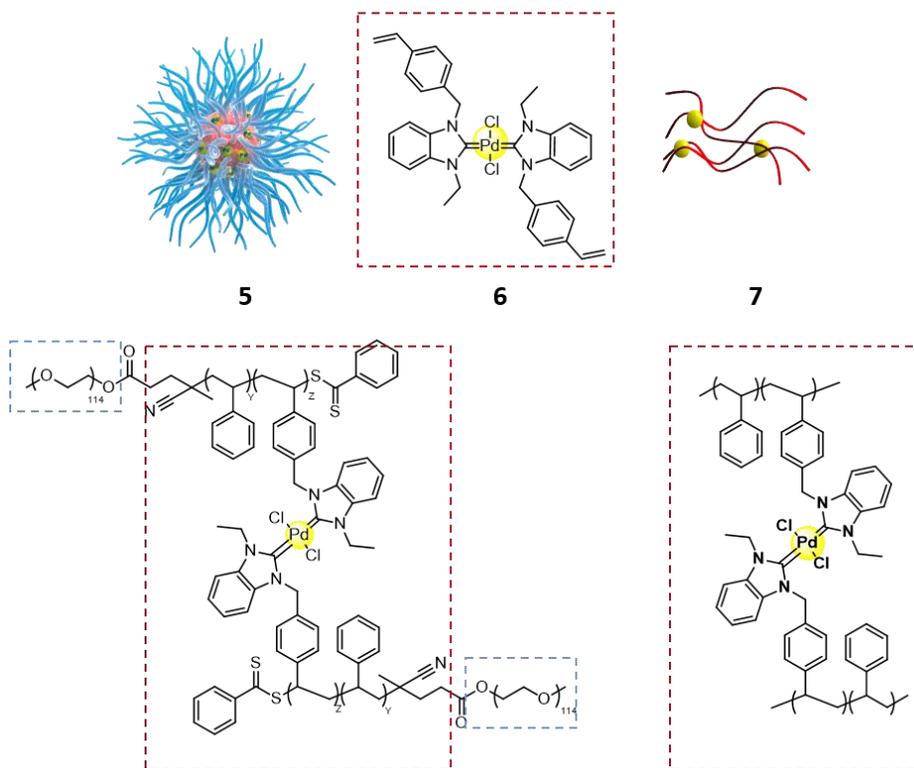


Schéma 8. Représentation schématique des systèmes catalytiques utilisés pour cette étude comparative avec le système micellaire, (5) ; le système moléculaire correspondant, (6), ainsi que le système copolymère statistique correspondant sans le bloc PEO hydrophile, (7).

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

Dans un premier temps, des réactions de couplage de Suzuki impliquant des halogénures aromatiques et un dérivé d'acide boronique aromatique, ont été testées en présence de K₂CO₃ comme base (**Figure S08**).^{12,51}

En pratique, les réactifs (le 4-iodotoluène, le 4-bromotoluène et le 4-chlorotoluène et l'acide (4-hydroxyméthyl)phénylboronique) sont ajoutés dans un tube de type Schlenk, suivis par l'ajout de 2 équivalents de base (**Schéma 9**). Puis, 5 mL de solution micellaire (contenant 0,1 mol.% d'espèces actives en catalyse) sont ajoutés dans le tube Schlenk et la solution est mise à buller sous argon pendant 20 minutes. Enfin la réaction est laissée à 110 °C pendant différents temps, comme présenté dans le **Tableau 1 (Figure S09)**. Le choix de ces trois substrats halogénés permet de comparer l'efficacité du catalyseur sur des réactions de plus en plus difficiles. En effet, plus l'halogène considéré est petit (I > Br > Cl), plus l'étape d'addition oxydante est défavorable.⁵⁵ L'efficacité du catalyseur est donc déterminante pour cette étape.

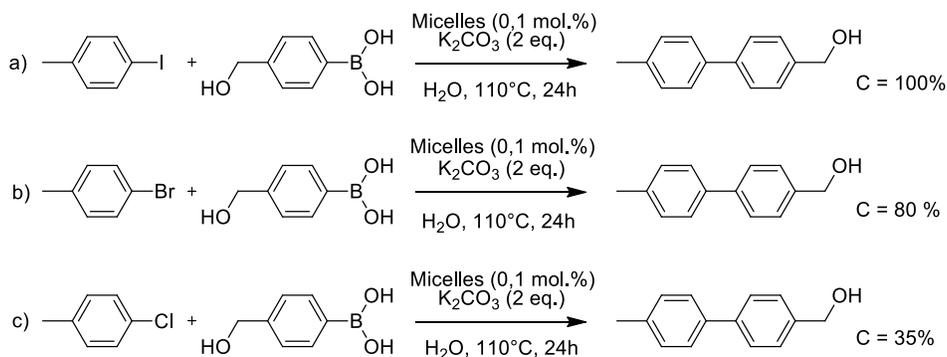


Schéma 9. Réactions de couplage de Suzuki catalysées par les micelles de copolymère 5.

Avec le dérivé iodé, des conversions complètes ont été atteintes en 1h (**Schéma 9** et **Tableau 1 entrée 1**). Le spectre du produit brut de couplage (**Figure 10**) montre, en effet, tous les pics caractéristiques, avec notamment les 4 types de protons aromatiques, entre 7 et 7,5 ppm (*a-c*), les protons $-CH_2-$ *e* à 4,5 ppm et enfin les protons méthyléniques $-CH_3$ *f* à 2,3 ppm. Il faut noter que, l'excès d'acide boronique est visible à travers les pics apparaissant à 7,2 ppm et 4,5 ppm.

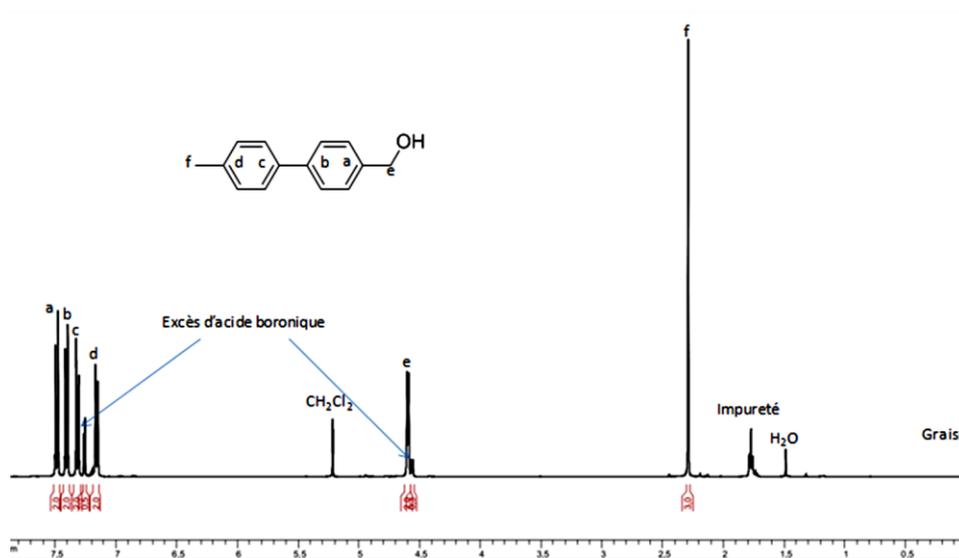


Figure 10. Spectre de RMN 1H brut du produit de couplage de Suzuki dans le $CDCl_3$.

Les tests réalisés avec les dérivés bromés et chlorés (**Schéma 9b** et **c**, respectivement, **Tableau 1, entrées 4** et **5**) ont conduit à des conversions plus faibles (85% et 35%, respectivement), comme on pouvait s'y attendre avec ces substrats halogénés bromés et chlorés moins réactifs que leurs homologues iodés.⁵⁶ Ceci est probablement dû au fait que ces atomes sont plus "durs" et par conséquent rendent l'étape d'addition oxydante plus difficile.⁵⁷ Nous avons tout de même obtenu avec notre système micellaire des conversions supérieures à 80%, en augmentant la charge catalytique avec 5 mol.% sur le dérivé chloré (**Tableau 1,**

entrées 6 à 8). Le catalyseur micellaire au palladium ne permet donc pas de surmonter totalement le manque de réactivité des substrats chlorés et bromés, à 0,1 mol.% de charge catalytique, mais nous constatons une nette augmentation de la conversion à 5 mol.% de catalyseur. Il faut noter ici que les dérivés chlorés montrent la plus faible réactivité ; cette famille de substrats est intéressante en raison de leur faible coût.^{58,59} Plusieurs équipes ont tenté d'améliorer cette réactivité, notamment Buchwald *et al.* avec des phosphines,⁶⁰ ou encore Nolan *et al.* avec des NHCs.⁶¹ Les réactions se passent cependant dans des conditions difficiles, en particulier à haute température (100 °C et 80 °C, respectivement) et en solvant organique (dioxane). Augmenter cette réactivité *via* le développement de nouveaux catalyseurs reste donc un défi.

L'activité catalytique a été comparée dans l'eau pure pour les trois composés **5**, **6** et **7**, en considérant la réaction de couplage de Suzuki entre le iodotoluène et un dérivé d'acide boronique aromatique, réalisée en présence de base K_2CO_3 (**Figure 11** & **Tableau 1 entrées 1 à 3**).^{12,51} Dans chaque cas, le système catalytique a été récupéré dans la phase aqueuse après extraction du produit de couplage par du dichlorométhane pour les micelles **5**, ou bien après filtration pour les composés **6** et **7**. Le pré-catalyseur a alors été réutilisé tel quel dans un nouveau cycle réactionnel.

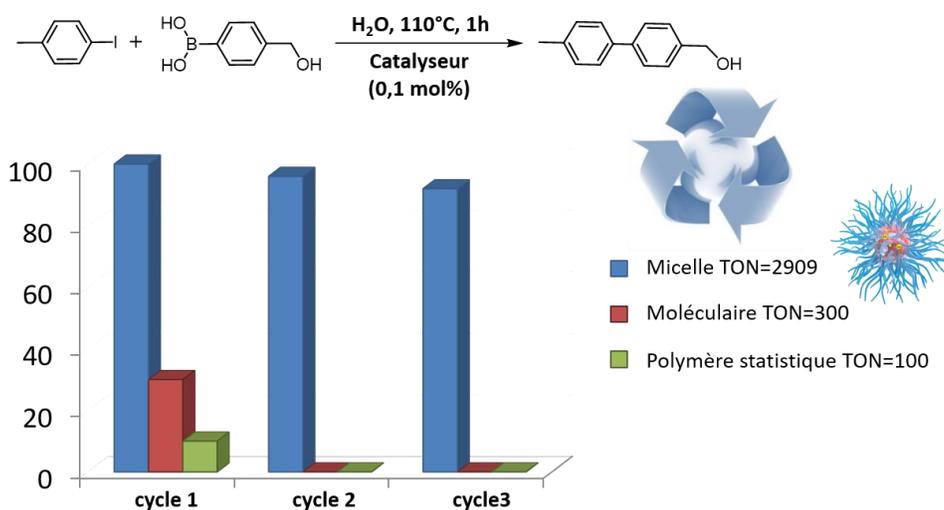
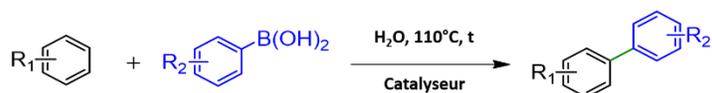


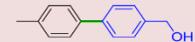
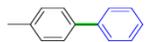
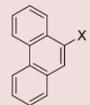
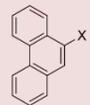
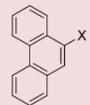
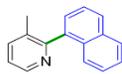
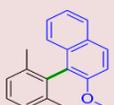
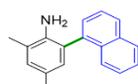
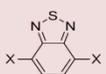
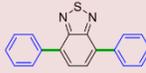
Figure 11. Résultats de catalyse de la réaction de Suzuki avec différents systèmes catalytiques (les graphes montrent la conversion pour les trois premiers cycles catalytiques pour chaque système).

Les résultats du premier cycle catalytique (**Figure 12**) montrent une conversion complète, uniquement dans le cas du catalyseur micellaire, avec une amélioration très significative par rapport aux deux autres systèmes (30% et 10% de conversion dans le cas du catalyseur moléculaire et du support dérivé du copolymère statistique, respectivement **Tableau 1, entrées 1 à 3**). Ces résultats sont très positifs et

peuvent être à nouveau expliqués par un effet de confinement des sites catalytiques $\text{NHC}_2\text{-Pd}$ au cœur de la structure micellaire issue du copolymère à blocs. Ces nano-réacteurs semblent ainsi bien favoriser la diffusion des substrats hydrophobes et les ségréger au cœur des nanoréacteurs, en exerçant un effet de concentration locale, améliorant très nettement l'activité catalytique par rapport aux homologues non-micellisés.

Tableau 1. Tests catalytiques utilisant les complexes de palladium (II) pour des réactions de couplage de Suzuki.



| Entrée | Catalyseur | Conc. (mol.%) | X | R1 | R2 | t(h) | Conv. (%) | Produit de réaction |
|--------|------------|---------------|----|---|--|------|-----------|---|
| 1 | 5 | 0,1 | I | | | 1 | 100 | |
| 2 | 6 | 0,1 | I | | | 1 | 30 | |
| 3 | 7 | 0,1 | I | | | 1 | 10 | |
| 4 | 5 | 0,1 | Br |  | | 12 | 85 | |
| 5 | 5 | 0,1 | Cl |  |  | 24 | 35 |  |
| 6 | 6 | 0,1 | Cl |  | | 24 | 0 | |
| 7 | 5 | 5 | Cl |  | | 24 | 86 | |
| 8 | 6 | 5 | Cl |  | | 24 | 14 | |
| 9 | 5 | 0,1 | Br |  |  | 1 | 85 |  |
| 10 | 5 | 0,1 | I | | | 1 | 98 | |
| 11 | 6 | 0,1 | I |  | | 1 | 63 | |
| 12 | 6 | 5 | I |  |  | 1 | 86 |  |
| 13 | 5 | 0,1 | Br |  | | 1 | 97 | |
| 14 | 5 | 0,1 | I |  | | 1 | 100 | |
| 15 | 5 | 0,1 | Br |  |  | 6 | 100 |  |
| 16 | 5 | 0,1 | I | | | 1 | 100 | |
| 17 | 6 | 0,1 | I |  | | 1 | 49 | |
| 18 | 6 | 5 | I |  |  | 1 | 52 |  |
| 19 | 5 | 0,1 | Cl |  | | 6 | 100 | |
| 20 | 5 | 0,1 | Br |  |  | 6 | 100 |  |
| 21 | 5 | 0,1 | Br |  |  | 1 | 100 |  |

En outre, le catalyseur micellaire peut être facilement recyclé puisque le procédé mis en œuvre consiste simplement à réutiliser directement la phase aqueuse liée à l'extraction du produit de couplage (**Figure 45 - Chapitre 1**). Après recyclage et réutilisation dans deux autres cycles catalytiques successifs, les résultats

résumés dans la **Figure 11** montrent que seul le catalyseur micellaire maintient des conversions de réaction de couplage très élevées (supérieures à 90%), celles obtenues avec les deux autres systèmes catalytiques (homologue moléculaire et copolymères statistique sans partie PEO) étant nulles. Des valeurs de « turn over number » (TON¹) de 10 à 30 fois plus élevées pour les micelles issues de **5** ont été obtenues par rapport aux homologues non micellaires.

En complément, dans le **Tableau 1**, plusieurs substrats ont été testés et l'efficacité catalytique a été comparée avec le catalyseur moléculaire **6**. On peut ainsi noter qu'avec le 4-chlorotoluène, la réaction de Suzuki en présence de 5 mol.% de **6** n'aboutit à une conversion que de 14%, alors qu'avec le système micellaire, la même charge catalytique a permis d'obtenir 86% de conversion.

Ainsi, et malgré la difficulté de faire réagir les dérivés chlorés, nos micelles ont montré une bien meilleure activité catalytique que celle de l'homologue moléculaire. La comparaison entre le système micellaire **5** et le modèle moléculaire **6** a également été réalisée sur d'autres substrats (**Tableau 1, entrées 10 à 12 et entrées 16 à 18**). On observe systématiquement de meilleures conversions avec le système micellaire. Par exemple, avec le 2-iodo-1,3-diméthylbenzène et l'acide boronique 2-methoxynaphthalen-1-yl, la conversion est de 100% avec les micelles, alors que l'on obtient un plateau à 50% avec le modèle moléculaire même en augmentant la charge catalytique jusqu'à 5%.

Cette réaction de couplage catalysée par les micelles à base de Pd(II)-NHC₂ dans l'eau a ainsi été évaluée pour toute une série de précurseurs halogénés et d'acides boroniques (**Tableau 1, entrée 9 et entrées 13 à 16 et entrées 19 à 21**). La réaction de Suzuki-Miyaura a ainsi été mise en œuvre avec succès, en utilisant le précurseur **5** pour un large spectre d'acides phénylboroniques et d'halogénures d'aryle comme partenaires de réaction (**Tableau 1**, voir aussi Partie Expérimentale pour les spectres RMN). Des rendements bons à excellents en produit ont été obtenus en augmentant la charge du catalyseur à 5 % en moles.

Une seconde réaction de couplage C-C, en l'occurrence le couplage de Heck entre un halogénure aromatique et un dérivé acrylique, a aussi été étudiée afin de démontrer la polyvalence de notre catalyseur micellaire **5** (**Figure S10**).^{13,62} Le mécanisme du cycle catalytique de cette réaction est présenté en **Annexe (Figure C2)**: il implique une addition oxydante de l'halogénure aromatique sur le palladium, suivie de la formation d'un complexe π avec la double liaison du composé acrylique. L'étape suivante est une insertion de l'alcène sur la liaison C-Pd^{II} selon une conformation cis. Vient ensuite une étape d'élimination avec

¹ TON= Nombre de molécules de substrat convertit en produit par le catalyseur

formation d'un nouveau complexe π Pd-alcène. Enfin, une élimination réductrice permet de libérer le Pd⁰ de départ et le produit de couplage.

Cette réaction a été testée en milieu aqueux avec le 4-iodotoluène et l'acrylate de méthyle, en présence des micelles catalytiques et de K₂CO₃ (**Figure 12**). Cette réaction modèle a été utilisée par Ortega-Alfaro *et al.* afin de démontrer l'efficacité de ligands aminés dérivés d'hydrazone et de Pd(OAc)₂.⁶³ Des conversions de l'ordre de 90% ont été obtenues dans le DMF à 140 °C, en utilisant une charge catalytique de 1 mol.% de palladium.

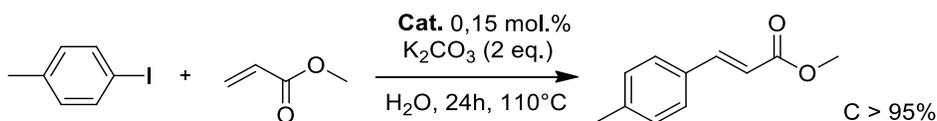


Figure 12. Couplage de Heck catalysé par le système micellaire 5.

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

Le spectre de RMN ¹³C est présenté en partie expérimentale (**Heck coupling**) et correspond en tout point au spectre attendu.⁶⁴

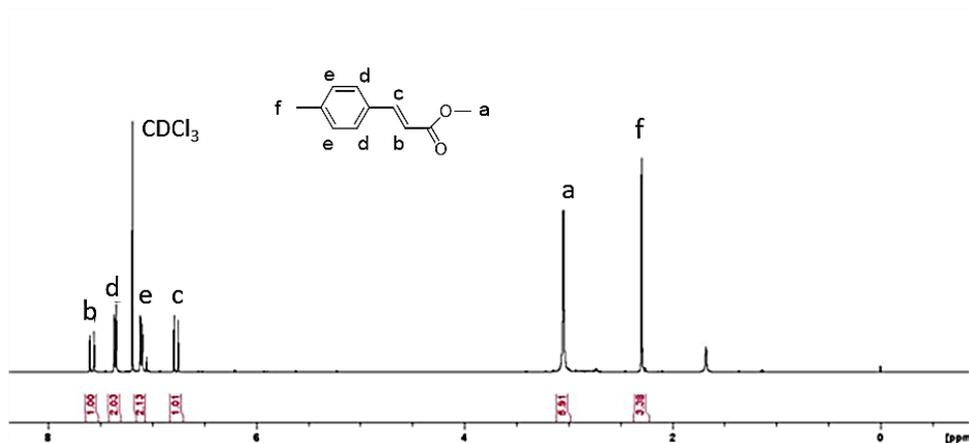


Figure 13. Spectre de RMN ¹H du produit de couplage de Heck dans le CDCl₃.

Cette étude démontre donc clairement la très grande efficacité d'une catalyse micellaire dans l'eau pure, à partir d'un nouveau copolymère à blocs amphiphiles conçu à façon et précurseur de NHCs immobilisés dans le cœur hydrophobe. Les micelles catalytiques sont, en effet, non seulement plus efficaces sur le plan cinétique, très probablement grâce à un effet de confinement, mais aussi plus facilement et bien plus efficacement recyclables que des composés moléculaires ou copolymères statistiques ne formant pas de micelles. Ces propriétés particulières sont aussi liées à l'activité du palladium (II) coordonné à des ligands benzimidazol-2-ylidènes très robustes.

Comme discuté dans le chapitre bibliographique, un autre métal très utilisé pour la synthèse de complexes pour la catalyse organométallique est le cuivre. En effet, la catalyse au cuivre, et plus particulièrement la catalyse de la réaction de « chimie click » constitue un outil puissant et précieux en synthèse organique avec des applications dans divers domaines.⁶⁵

5.4 Catalyse micellaire au cuivre pour des réactions de cycloaddition de Huisgen (CuAAC)

La réaction azoture/alcyne est connue depuis 1883, date à laquelle, A. Michaël a réalisé la première synthèse de 1,2,3-triazoles, à partir d'acétylène-dicarboxylate de diéthyle et d'azoture de phényle. Cette réaction est connue sous le nom de réaction de cycloaddition de Huisgen (**Figure 14**).⁶⁶

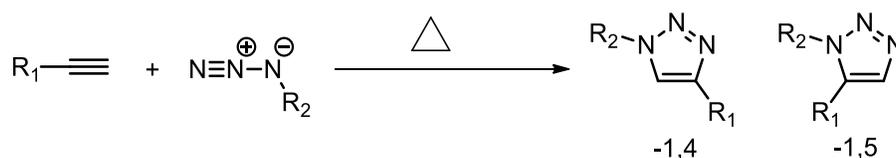


Figure 14. Cycloaddition de Huisgen non catalysée.⁶⁶

Quand elle n'est pas catalysée, cette réaction est peu efficace pour la grande majorité des alcynes et des azotures, en nécessitant des temps de réaction (24 à 72 heures) et des températures relativement élevées (> 80 °C). De plus, elle est peu sélective, conduisant en général à la formation d'un mélange stœchiométrique de triazoles-1,4 et -1,5 (**Figure 14**). En 2002, les groupes de recherche de Sharpless⁶⁷ et Meldal⁶⁸ ont découvert que cette réaction, lorsqu'elle est catalysée par le Cuivre (I), conduit exclusivement à l'isomère-1,4.⁶⁹

Le cuivre(I) permet d'améliorer les conversions, de diminuer les temps de réaction et de réaliser la réaction à température ambiante. Depuis cette découverte, les principaux avantages de cette cycloaddition sont devenus clairs. Elle tolère une grande variété de groupes fonctionnels, est très sélective, permet de former

un lien rigide et stable entre deux molécules et nécessite peu d'efforts de purification car elle ne génère pas de sous-produits (100 % économe en atomes). Tous ces avantages rendent cette réaction très pratique, utilisée dans de nombreux domaines des sciences chimiques et biologiques,^{15,70-72} avec de nombreux systèmes catalytiques développés et étudiés.^{65,68,73}

Le mécanisme de la réaction a été proposé par Sharpless *et al.*⁶⁹ et est disponible en Annexe, **Figure C3 et Figure S12**. Dans un premier temps, il y a déprotonation de l'alcyne et formation d'un complexe cuivre-acétylure. Puis, l'azoture se lie au cuivre (I) via l'azote interne, le rapprochement des réactifs favorisant la cycloaddition et la formation d'un métallacycle vinylidène. Enfin, une contraction de cycle, suivie d'une protonation conduit au triazole.

Dans ce travail, les micelles sphériques obtenues à partir du copolymère **5** ont donc aussi été utilisées comme supports polymères micellaires du cuivre (I) (**5bis**) (**Figure 15**), pour la réaction de cycloaddition de Huisgen (CuAAC). Comme discuté dans la partie précédente, de très nombreux exemples de réaction de CuAAC en version moléculaire ont été rapportés dans la littérature.⁷⁴⁻⁷⁶



Figure 15. Réaction de cycloaddition de Huisgen réalisée avec les catalyseurs au cuivre (I).

À titre de comparaison, comme dans le cas du palladium, un catalyseur moléculaire homologue, en l'occurrence dérivé du chlorure de 1-méthyl-2-éthylbenzimidazolium, après complexation à du cuivre (II) dans le DMSO, pour former le complexe de bischlorure-bisbenzimidazol-2-ylidène cuivre (I) (**6bis**), a été préparé séparément (**Figure 16**).

Dans la littérature, et à notre connaissance, il n'existe pas d'exemple de synthèse de composés homologues à base de NHCs moléculaires dimérisés par l'acétate de cuivre. Nous avons donc fait l'hypothèse que la réaction est similaire à celle avec l'acétate de palladium. Nous avons synthétisé un composé styrénique à base de cuivre de la même façon que précédemment (**Figure 16**). Nous n'avons malheureusement pas pu obtenir de cristaux pour réaliser l'analyse RX qui nous aurait permis de confirmer la structure (**Figure S14**). Nous pouvons tout de même constater que la couleur change du bleu au beige, signe que le cuivre a bien été réduit. Le nombre de ligands NHCs liés au cuivre (un ou deux) a été discuté dans la littérature ; le lecteur pourra retrouver en **Annexe F** les exemples et les références associées.

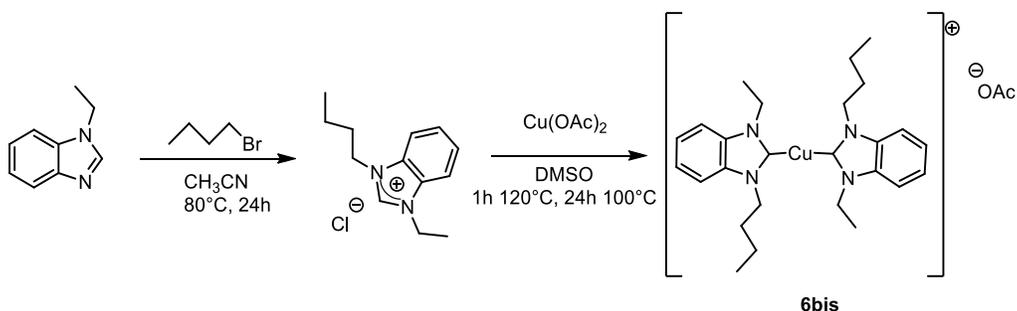


Figure 16. Synthèse du modèle moléculaire à base de cuivre.

Pour la réaction de chimie click, des conditions expérimentales similaires à celles de la littérature ont été mises en œuvre.⁷⁷ Les réactions ont été réalisées dans l'eau pure, à température ambiante, sous atmosphère d'argon, en présence de 0,017% molaire de pré-catalyseur (basé sur la quantité de cuivre), sans ajout de base de type ascorbate de sodium. Les résultats du premier cycle catalytique présentés **Figure 17** montrent une conversion complète, uniquement dans le cas du catalyseur micellaire, avec une amélioration très nette par rapport au système moléculaire (30%).

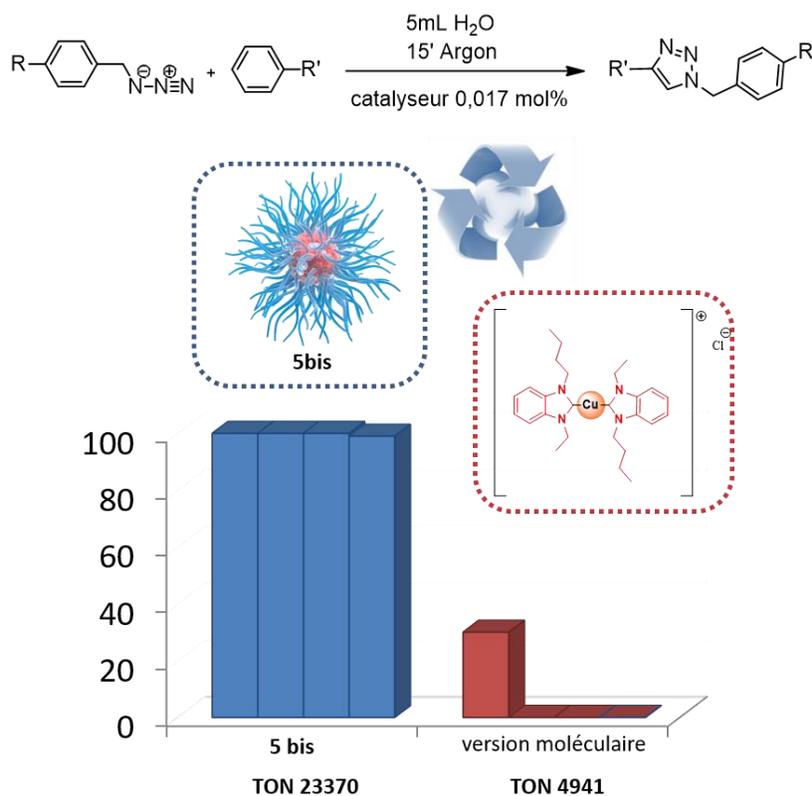


Figure 17. Résultats de catalyse de la réaction CuAAC avec le système **5bis** et la comparaison avec le moléculaire sur les 4 cycles de catalyse.

Ces résultats prouvent tout d'abord que le cuivre contenu dans les micelles est au degré d'oxydation (I). Ceci nous permet de ne pas ajouter d'agent réducteur. Ces résultats sont très encourageants et peuvent à nouveau être expliqués par un effet de confinement des sites catalytiques $\text{NHC}_2\text{-Cu}$ au cœur de la structure micellaire dérivée de **5bis**. Comme dans le cas du palladium, ces nano-réacteurs semblent ainsi bien favoriser la diffusion des substrats hydrophobes au cœur des nanostructures. L'effet de confinement est à nouveau démontré avec le cuivre sur la réaction de CuAAC. Il nous reste à déterminer comment le cuivre est réduit lorsqu'il est lié au NHC. Une hypothèse est la formation du dimère de carbène et ainsi la formation d'électrons qui viendrait réduire le cuivre de degré d'oxydation II en degré d'oxydation I.

En outre, le nanocatalyseur micellaire peut être facilement recyclé, soit directement par filtration car les produits de réaction précipitent, soit par extraction. Il n'y a alors plus qu'à réutiliser la phase aqueuse pour un nouveau cycle de catalyse. Après recyclage et réutilisation dans trois autres cycles catalytiques successifs, les résultats résumés dans la **Figure 17** montrent que seul le catalyseur micellaire maintient des conversions de réaction de couplage très élevées (supérieures à 95%). Le catalyseur moléculaire ne permet lui aucune réaction. Des valeurs de TON 5 fois plus élevées avec le composé **5bis** ont été obtenues par rapport à son homologue non micellaire.

La variabilité des substrats de cette réaction de couplage catalysée micellaire induite par le Cu(I)-NHC_2 dans l'eau pure a ensuite été examinée. La réaction de cycloaddition de Huisgen a ainsi été mise en œuvre avec succès, en utilisant **5bis** avec un large spectre d'azotures et d'alcyne comme partenaires de réaction (**Tableau 2 et Figure S13**). Deux azotures différents ont été synthétisés (Synthèse décrite en « Partie Expérimentale ») et manipulés avec précaution. Pour chaque couple azoture/alcyne, la charge catalytique a été modifiée de 0,0035 à 0,017 mol.%. Ces quantités restent très faibles mais permettent d'obtenir des rendements quantitatifs. Les valeurs de TON ont été calculées pour un cycle de catalyse : l'efficacité du catalyseur est ainsi démontrée avec des valeurs de TON de 1000 à 28000. Une optimisation des temps de réaction a été réalisée (entre 1h et 48h suivant la réactivité des substrats) afin de déterminer les TOFs et les TONs de notre catalyseur micellaire (TOF en fonction du temps).

Comme discuté dans le chapitre bibliographique, il y a peu d'exemples de catalyseurs supportés utilisés pour la réaction CuAAC. Dans une majorité d'articles, les valeurs de TON ne sont généralement pas rapportées et la charge catalytique est souvent supérieure à 5 mol.%. De plus, l'ajout d'agent réducteur est indispensable et les réactions sont effectuées dans des solvants organiques tels que le toluène ou le DMF.^{78,79} Dans les exemples où la réaction est réalisée dans l'eau, comme dans les travaux de Hamdi *et al.*⁷⁵ Verpoort *et al.*⁸⁰ ou Binder *et al.*,⁸¹ le recyclage du catalyseur n'a pas été discuté.

Pour élargir la comparaison de nos systèmes avec des catalyseurs utilisés pour la réaction de chimie click, nous avons examiné l'efficacité de catalyseurs moléculaires et celle de dendrimères utilisés comme supports et ne contenant pas de NHCs.⁸² Par exemple avec catalyseurs moléculaires, Purohit *et al.*⁷⁴ et Li *et al.*⁸³ ont rapporté des valeurs de TON plus de 1000 fois inférieures à celles déterminées avec nos systèmes micellaires. Avec des supports dendritiques développés par Astruc *et al.*,⁸² (qui ne contiennent pas de NHCs), des valeurs de TON supérieures à ceux obtenus avec nos systèmes micellaires ont été publiées. Cependant, le métal est dans ce cas non lié au dendrimère et il est donc difficile de le récupérer après catalyse. Les supports dendritiques sont recyclés par extraction dix fois, cependant, à chaque cycle catalytique, le complexe de cuivre -non lié au dendrimère- et l'ascorbate de sodium doivent être ajouté à nouveau.

Dans notre cas, les couples azotures/alcyne testés avec des charges catalytiques inférieures à 0,02 mol.% n'ont pas nécessité l'ajout d'agent réducteur de type ascorbate. Des rendements bons à excellents ont été obtenus. Ceci nous permet d'affirmer que le cuivre intégré dans notre catalyseur (NHC-Cu) est au degré d'oxydation 1 directement après fonctionnalisation du copolymère **5bis** par l'acétate de cuivre.

Nous avons ainsi démontré que nos micelles supportant des complexes au palladium et au cuivre sont extrêmement efficaces pour un large éventail de réactions et de substrats. En plus de la possibilité d'une augmentation significative des valeurs de TON, par rapport aux données de la littérature, les nanocatalyseurs peuvent être aisément recyclés et réutilisés dans de nouveaux cycles catalytiques sans perte d'efficacité.

5.5 Analyse des phases aqueuses et des produits de réaction après catalyse micellaire

Les produits de réaction et les micelles catalytiques ont été analysés après réaction, afin de démontrer la robustesse et la stabilité de ce dernier après plusieurs cycles de catalyse. Trois types d'analyses ont été effectuées : (i) analyses haute résolution TEM permettant de vérifier que la structure est intacte, (ii) analyses par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) permettant de vérifier le degré d'oxydation du métal après catalyse, (iii) et analyses par ICP-MS pour vérifier l'absence de lixiviation des métaux. Les résultats issus de l'utilisation des micelles **5** et **5bis** ont été rassemblés. Après recyclage, l'analyse par HRTEM de la phase aqueuse a été réalisée pour les deux systèmes à base de palladium et de cuivre (**Figure 18**).

Tableau 2. Substrats testés pour la cycloaddition de huisgen du nanocatalyseur **5bis**.

| Azoture | Alkyne | Catalyseur (mol. %) | Temps (h) | Rendement (%) | TON | TOF (h ⁻¹) | Produit |
|---------|--------|---------------------|-----------|---------------|------------------------------------|------------------------|---------|
| | | 0,0035 | 24 | 70 | 20065 | 836 | |
| | | 0,017 | 7 | 35 | 2058 | 85 | |
| | | 0,017 | 24 | 100 | 5882 (1 cycle) 23372 (4 cycles) | 245 | |
| | | 0,0035 | 24 | 65 | 18632 | 776 | |
| | | 0,017 | 24 | 100 | 5882 | 245 | |
| | | 0,017 | 6 | 95 | 5588 | 465 | |
| | | 0,017 | 1 | 21 | 1235 | 1235 | |
| | | 0,0035 | 24 | 100 | 28664 | 1194 | |
| | | 0,017 | 24 | 100 | 5882 | 245 | |
| | | 0,017 | 12 | 93 | 5470 | 456 | |
| | | 0,017 | 1 | 21 | 1235 | 1235 | |
| | | 0,0035 | 24 | 4 | 1146 | 48 | |
| | | 0,017 | 24 | 56 | 3294 | 137 | |
| | | 0,0035 | 24 | 20 | 5733 | 239 | |
| | | 0,017 | 24 | 70 | 4118 | 171 | |
| | | 0,0035 | 24 | 30 | 8588 | 358 | |
| | | 0,017 | 6 | 100 | 5882 | 980 | |
| | | 0,017 | 1 | 21 | 1235 | 1235 | |
| | | 0,0035 | 24 | 0 | / | / | |
| | | 0,017 | 6 | 30 | 1765 | 294 | |
| | | 0,017 | 24 | 80 | 4706 | 196 | |
| | | 0,0035 | 24 | 90 | 25725 | 1072 | |
| | | 0,017 | 6 | 98 | 5765 | 961 | |
| | | 0,0035 | 24 | 0 | / | / | |
| | | 0,017 | 6 | 18 | 1059 | 176 | |
| | | 0,017 | 24 | 33 | 1941 | 81 | |
| | | 0,0035 | 48 | 70 | 18918 | 394 | |
| | | 0,017 | 6 | 37 | 2176 | 363 | |
| | | 0,017 | 24 | 53 | 3118 | 130 | |

Pour le palladium, l'analyse par HRTEM après recyclage montre à nouveau des particules sphériques d'une taille moyenne légèrement supérieure à celle observée avant le premier cycle catalytique (8 nm contre 20 nm ; **Figure 18-a**). Nous avons attribué cette légère augmentation de taille à un phénomène d'agrégation, bien que cela puisse également s'expliquer par un certain réarrangement dû à des échanges de ligands au sein du noyau des micelles. Dans le cas des micelles dérivées du cuivre, les particules ont une taille similaire avant et après catalyse (50 nm ; **Figure 18-b**).

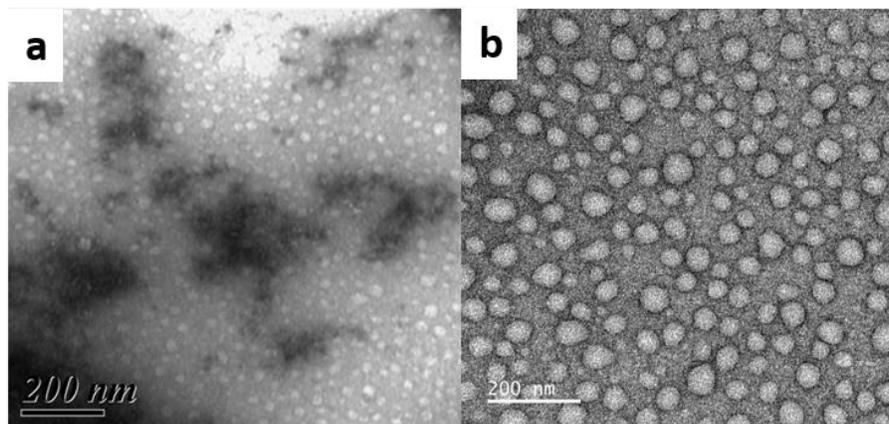


Figure 18. TEM partie aqueuse après 3 cycles de catalyse (a) pour les micelles palladium ; (b) pour les micelles cuivre.

La caractérisation par XPS a permis de déterminer le degré d'oxydation des atomes de métal porteurs des ligands NHC (**Figure 19**). Dans le cas du palladium, le pic observé correspond à une énergie de liaison de 337 eV, ce qui est en bon accord avec la présence du palladium de degré d'oxydation 2 (**Figure 19-a**).⁸⁴ En particulier, aucun pic correspondant aux énergies de liaison à l'état métallique Pd(0) n'a été noté à 335 eV, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu d'étape de réduction de Pd(II) en Pd(0) pendant la réaction de catalyse. Dans le cas du cuivre, le pic observé à une énergie de liaison de 932,66 eV est en accord avec la présence d'espèces de cuivre au degré d'oxydation 1 (**Figure 19-b**).⁸⁵ Aucun pic correspondant aux énergies de liaison de Cu²⁺ à 941 eV ou à l'état métallique à 959 eV n'a été noté, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de réduction de Cu(0) pendant la catalyse. En d'autres termes, l'étape de réticulation génère directement le Cu(I) actif pour la réaction de cycloaddition de Huisgen. Toutes ces analyses démontrent donc que le catalyseur n'est ni dégradé, ni modifié pendant le cycle réactionnel, témoignant de la robustesse de nos systèmes micellaires. Le lecteur retrouvera en Annexe (**Figure D**) l'analyse XPS du composé **5bis** et la comparaison avec le moléculaire **6bis**.

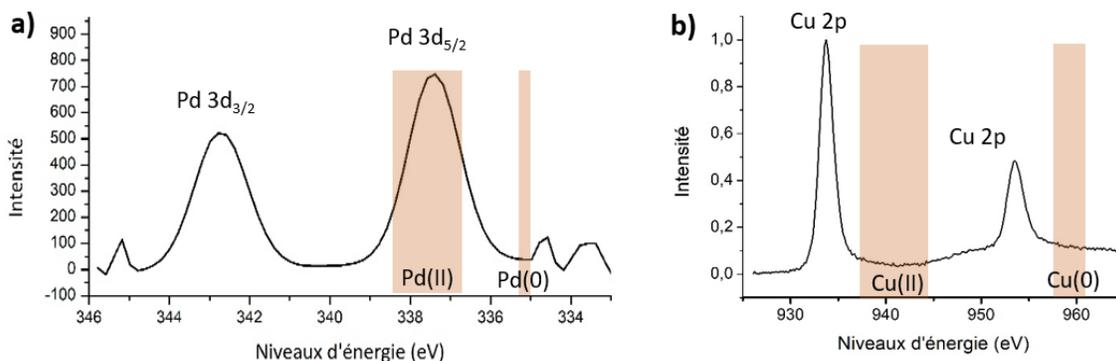


Figure 19. (a) XPS 3d du spectre de palladium du composé **5** après catalyse ; (b) XPS 2p du cuivre du composé **5bis** après catalyse.

Enfin, la lixiviation des métaux a été évaluée par ICP-MS pour les composés **5** et **5bis**. En effet, la concentration de métal dans le filtrat de réaction a pu être déterminée. Que ce soit pour le palladium ou le cuivre, des quantités très faibles ont été obtenues dans les produits de réaction. S'agissant des micelles catalytiques au palladium, 0,22 ppm et 0,33 ppm ont ainsi été détectées dans le produit de réaction, après le 1^{er} et le 2^{ème} cycle, respectivement. Ces données correspondent à moins de 0,05 % en masse de perte de catalyseur, par rapport à la charge initiale en Pd(II). Pour les micelles à base de cuivre, 0,39 ppm, 0,019 ppm et 0,006 ppm ont été détectées dans le produit de réaction après le 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} cycle, respectivement, ce qui correspond à moins de 0,9 % en masse de perte de catalyseur, par rapport à la charge initiale de Cu(I). Dans le cas du palladium, la perte pourrait être liée à l'étape d'extraction du produit avec de l'éther diéthylique. Cette phase a d'ailleurs été analysée, mais nous n'avons observé aucune trace du nanocatalyseur. Dans le cas du cuivre, la très faible perte peut subvenir lors de la filtration du produit précipité dans la phase aqueuse.

Cette étude démontre tout l'intérêt d'une catalyse micellaire dans l'eau pure à partir de copolymères à blocs amphiphiles, ici précurseur de ligands NHCs et dérivés de PILs de type benzimidazolium. Les micelles catalytiques sont, en effet, non seulement plus efficaces au plan cinétique, grâce à l'effet de confinement, mais aussi plus facilement et plus efficacement recyclables que des composés moléculaires ou copolymères statistiques. Cette approche présente de multiples avantages par rapport aux systèmes déjà décrits, notamment la robustesse, l'absence quasi-totale de lixiviation des métaux, la faible charge du catalyseur, la facilité de recyclage, le champ d'application très large des substrats et l'activité catalytique exceptionnellement élevée dans l'eau.

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, un copolymère à blocs amphiphiles, conçu à façon, composé d'un bloc hydrophile de PEO linéaire et d'un bloc hydrophobe issu d'un copolymère statistique à base d'unités styrène et d'unités chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium, a été exploité en catalyse organométallique micellaire. Deux types de précurseurs métalliques, à base de palladium ou de cuivre, ont été utilisés à cet effet. Le copolymère à blocs précurseur synthétisé « sur mesure » par copolymérisation RAFT, s'auto-assemble en milieu aqueux sous la forme de micelles sphériques. Suivant le métal choisi, la taille des micelles varie de 10nm à 40nm. Le cœur hydrophobe et réticulé de ces micelles permet aussi de supporter les sites catalytiques de palladium(II) ou de cuivre(I) et les micelles sont stabilisées par l'écorce hydrophile à base de PEO. La post-fonctionnalisation du copolymère par le palladium(II) ou le cuivre(I) est réalisée en présence d'acétate de palladium (PdOAc_2) ou d'acétate de cuivre (CuOAc_2), ce qui permet de générer des complexes organométalliques M-NHC₂, où le métal (M) est coordonné à deux ligands NHCs issues des unités benzimidazolium. La manipulation en milieu aqueux des composés résultants conduit à des micelles catalytiques réticulées au cœur, ce qui renforce leur cohésion et les rend très robustes pour des manipulations aisées, notamment dans l'eau.

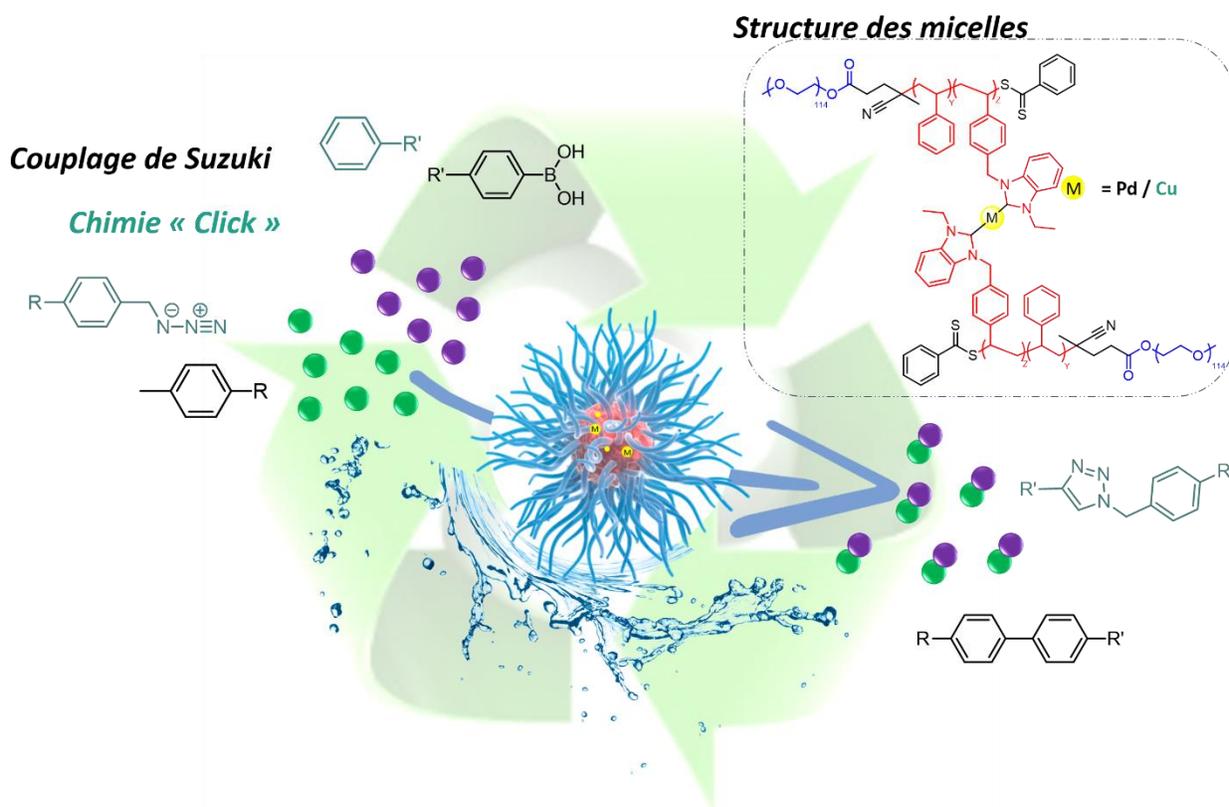
Le principe d'une catalyse micellaire dans l'eau a alors pu être mis en évidence, à partir de ces nouvelles nanostructures et à travers plusieurs réactions, suivant le métal de départ sélectionné : couplage de Suzuki, couplage de Heck, dans le cas du palladium, et réaction de cycloaddition 1,3 de Huisgen dans le cas du cuivre. Pour ces réactions, des substrats hydrophobes ont été utilisés. D'excellents résultats de catalyse ont ainsi été obtenus, témoignant de la polyvalence de ces catalyseurs micellaires par rapport à des catalyseurs moléculaires homologues.

En outre, ces micelles catalytiques s'avèrent bien plus faciles à recycler –en l'occurrence par simple filtration ou en récupérant simplement la phase aqueuse résultante de l'extraction du produit de couplage- que le système moléculaire où la récupération est impossible.

Globalement, la stratégie proposée dans cette partie du travail permet de combiner les effets de cinétique d'un catalyseur opérant en milieu homogène au cœur de la micelle, avec les avantages, en termes de recyclage, d'une catalyse hétérogène. Elle permet également de montrer l'intérêt de la synthèse « sur-mesure » de nos catalyseurs, comparés à des analogues moléculaires, par une efficacité catalytique exacerbée et des propriétés de recyclage très avantageuses. Cette nano-structuration permet ainsi

d'induire un effet de confinement au cœur de la micelle rendant possible des réactions de catalyse avec un bien meilleur effet cinétique.

Ces systèmes catalytiques micellaires montrent une très grande efficacité pour la catalyse organométallique au palladium et au cuivre. Les nanocatalyseurs obtenus sont uniques par les multiples avantages qu'ils combinent, incluant la facilité de recyclage, la stabilité des espèces $\text{NHC}_2\text{-M}$, la faible charge catalytique, et surtout une performance catalytique nettement améliorée dans l'eau, par rapport aux analogues moléculaires et non-auto-assemblés. Nous pouvons maintenant imaginer les utiliser sur d'autres réactions, comme par exemple pour le couplage de Sonogashira ou encore pour le couplage d'Ullmann, concernant les catalyseurs micellaires au palladium et au cuivre, respectivement. Nous pouvons aussi imaginer des micelles réticulées au cœur avec d'autres métaux, comme par exemple, le ruthénium pour des réactions de métathèse, ou encore l'argent pour l'activation d'alcynes.



Des systèmes équivalents utilisant directement la réactivité des centres carbéniques – par exemple en catalyse organique - pourraient aussi être imaginés permettant, ainsi de rendre compatibles les NHCs, avec un solvant aqueux de réaction en protégeant le centre actif au cœur d'une structure micellaire. La principale limitation actuelle pour des systèmes de catalyseurs NHCs dans l'eau demeure « l'étanchéité »

du système, c'est-à-dire sa capacité à protéger le site actif du milieu aqueux. Les systèmes nanoparticulaires, micelles ou SNCPs, semblent prometteurs à ce titre grâce aux effets de confinement qu'ils peuvent procurer. Ainsi, le chapitre suivant propose une voie d'accès à de tels nanoréacteurs micellaires pour une organocatalyse dans l'eau.

Références

1. Lipshutz, B. H., Ghorai, S. & Cortes-Clerget, M. The hydrophobic effect applied to organic synthesis: recent synthetic chemistry “in water”. *Chem. - A Eur. J.* **24**, 6672–6695 (2018).
2. Wang, D. & Astruc, D. The recent development of efficient Earth-abundant transition-metal nanocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 816–854 (2017).
3. Deraedt, C. & Astruc, D. Supramolecular nanoreactors for catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **324**, 106–122 (2016).
4. Vriezema, D. M., Aragonès, M. C., Rowan, A. E. & Nolte, R. J. M. Self-assembled nanoreactors. *Chem. Rev.* **105**, 1445–1489 (2005).
5. Gao, H. Development of star polymers as unimolecular containers for nanomaterials. *Macromol. Rapid Commun.* **33**, 722–734 (2012).
6. Bosman, A. W., Janssen, H. M. & Meijer, E. W. About dendrimers: structure, physical properties, and applications. *Chem. Rev.* **99**, 1665–1688 (1999).
7. Hanlon, A. M., Lyon, C. K. & Berda, E. B. What is next in single-chain nanoparticles? *Macromolecules* **49**, 2–14 (2016).
8. Altintas, O. & Barner-Kowollik, C. Single-chain folding of synthetic polymers: a critical update. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 29–46 (2016).
9. Pera-Titus, M., Leclercq, L., Clacens, J. M., De Campo, F. & Nardello-Rataj, V. Pickering interfacial catalysis for biphasic systems: From emulsion design to green reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 2006–2021 (2015).
10. Thakore, R. R., Takale, B. S., Jin, H. S. & Lipshutz, B. H. Chemoselective reductive aminations in aqueous nanoreactors using parts per million level Pd/C catalysis. *Org. Lett.* **22**, 6324–6329 (2020).
11. Munnik, P., De Jongh, P. E. & De Jong, K. P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. *Chem. Rev.* **115**, 6687–6718 (2015).
12. Miyaura, N., Yamada, K. & Suzuki, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett.* **20**, 3437–3440 (1979).
13. Heck, R. F. & Nolley, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.* **37**, 2320–2322 (1972).
14. Molnár, Á. Efficient, selective, and recyclable palladium catalysts in carbon-carbon coupling reactions. *Chem. Rev.* **111**, 2251–2320 (2011).
15. Lutz, J.-F. 1,3-Dipolar cycloadditions of azides and alkynes: a universal ligation tool in polymer and materials science. *Angew. Chemie Int. Ed.* **46**, 1018–1025 (2007).
16. Bräse, S., Gil, C., Knepper, K. & Zimmermann, V. Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 5188–5240 (2005).
17. Lambert, R., Wirotius, A. L., Vignolle, J. & Taton, D. C-C couplings in water by micellar catalysis at low loadings from a recyclable polymer-supported Pd(II)-NHC nanocatalyst. *Polym. Chem.* **10**, 460–466 (2019).
18. Poli, R. Effects of nanoconfinement on catalysis. *Focus Catal.* **1**, 7 (2017).
19. Schwizer, F., Okamoto, Y., Köhler, V., Lewis, J. C. & Ward, T. R. Artificial metalloenzymes: reaction scope and optimization strategies. *Chem. Rev.* **118**, 142–231 (2018).
20. Rothfuss, H., Knöfel, N. D., Roesky, P. W. & Barner-Kowollik, C. Single-chain nanoparticles as catalytic nanoreactors. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 5875–5881 (2018).
21. Rubio-Cervilla, J., González, E. & Pomposo, J. Advances in single-chain nanoparticles for catalysis applications. *Nanomaterials* **7**, 341 (2017).
22. Liu, Y., Pujals, S., Meijer, E. W., Albertazzi, L. & Palmans, A. R. A. Catalytically active single-chain

- polymeric nanoparticles: exploring their functions in complex biological media. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 3423–3433 (2018).
23. Lestini, E., Blackman, L. D., Inam, M., Couturaud, B. & O'Reilly, R. K. Palladium-polymer nanoreactors for the aqueous asymmetric synthesis of therapeutic flavonoids. *Polym. Chem.* **9**, 820–823 (2018).
 24. Fleckenstein, C., Roy, S., Leuthäuser, S. & Plenio, H. Sulfonated N-heterocyclic carbenes for Suzuki coupling in water. *Chem. Commun.* 2870–2872 (2007).
 25. Anderson, K. W. & Buchwald, S. L. General catalysts for the Suzuki-Miyaura and Sonogashira coupling reactions of aryl chlorides and for the coupling of challenging substrate combinations in water. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 6173–6177 (2005).
 26. Lipshutz, B. H., Chung, D. W. & Rich, B. Sonogashira couplings of aryl bromides: room temperature, water only, no copper. *Org. Lett.* **10**, 3793–3796 (2008).
 27. Wang, Z., Chen, G. & Ding, K. Self-supported catalysts. *Chem. Rev.* **109**, 322–359 (2009).
 28. Biewend, M., Neumann, S., Michael, P. & Binder, W. H. Synthesis of polymer-linked copper(I) bis(: N -heterocyclic carbene) complexes of linear and chain extended architecture. *Polym. Chem.* **10**, 1078–1088 (2019).
 29. Díez-González, S. & Nolan, S. P. [(NHC)₂Cu]X complexes as efficient catalysts for azide-alkyne click chemistry at low catalyst loadings. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 8881–8884 (2008).
 30. Danopoulos, A. A., Simler, T. & Braunstein, P. N-heterocyclic carbene complexes of copper, nickel and cobalt. *Chem. Rev.* **119**, 3730–3961 (2019).
 31. DeAngelis, A. & Colacot, T. J. CHAPTER 2. Prominent ligand types in modern cross-coupling reactions. in *RSC Catalysis Series* **21**, 20–90 (2015).
 32. Lu, A. & O'Reilly, R. K. Advances in nanoreactor technology using polymeric nanostructures. *Curr. Opin. Biotechnol.* **24**, 639–645 (2013).
 33. Lutz, J.-F., Ouchi, M., Liu, D. R. & Sawamoto, M. Sequence-controlled polymers. *Science.* **341**, 1238149 (2013).
 34. Wang, D., Deraedt, C., Ruiz, J. & Astruc, D. Magnetic and dendritic catalysts. *Acc. Chem. Res.* **48**, 1871–1880 (2015).
 35. Chen, S., Cardozo, A. F., Julcour, C., Blanco, J.F., Barthe, L., Gayet, F., Lansalot, M., D'Agosto, F., Delmas, H., Manoury, E. & Poli, R. Amphiphilic core-cross-linked micelles functionalized with bis(4-methoxyphenyl)phenylphosphine as catalytic nanoreactors for biphasic hydroformylation. *Polymer.* **72**, 327–335 (2015).
 36. Lu, J., Dimroth, J. & Weck, M. Compartmentalization of incompatible catalytic transformations for tandem catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12984–12989 (2015).
 37. Bukhryakov, K. V., Mugemana, C., Vu, K. B. & Rodionov, V. O. Palladium N-heterocyclic carbene precatalyst site isolated in the core of a star polymer. *Org. Lett.* **17**, 4826–4829 (2015).
 38. Coupillaud, P., Vignolle, J., Mecerreyes, D. & Taton, D. Post-polymerization modification and organocatalysis using reactive statistical poly(ionic liquid)-based copolymers. *Polymer.* **55**, 3404–3414 (2014).
 39. Kuzmich, D., Coupillaud, P., Ambroggi, M., Taton, D. & Yuan, J. Functional mesoporous poly(ionic liquid)-based copolymer monoliths: From synthesis to catalysis and microporous carbon production. *Polymer.* **55**, 3423–3430 (2014).
 40. Coupillaud, P., Pinaud, J., Fèvre, M., Mecerreyes, D. & Taton, D. Poly(ionic liquid)s based on imidazolium hydrogen carbonate monomer units as recyclable polymer-supported N-heterocyclic carbenes: Use in organocatalysis. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **51**, 4530–4540 (2013).
 41. Lambert, R., Coupillaud, P., Wirotius, A.-L., Vignolle, J. & Taton, D. Imidazolium-based poly(ionic liquid)s featuring acetate counter anions: Thermally latent and recyclable precursors of polymer-supported N -heterocyclic carbenes for organocatalysis. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 1143–1149

- (2016).
42. Lambert, R., Wirotius, A.-L. & Taton, D. Intramolecular Quaternization as Folding Strategy for the Synthesis of Catalytically Active Imidazolium-Based Single Chain Nanoparticles. *ACS Macro Lett.* **6**, 489–494 (2017).
 43. Huang, W., Guo, J., Zou, G. & Tang, J. Palladium–benzimidazolium salt catalyst systems for Suzuki coupling: development of a practical and highly active palladium catalyst system for coupling of aromatic halides with arylboronic acids. *Tetrahedron* **61**, 9783–9790 (2005).
 44. Li, J., Liang, J., Zhang, K. & Zhou, H. AuCl₄--responsive self-assembly of ionic liquid block copolymers for obtaining composite gold nanoparticles and polymeric micelles with controlled morphologies. *New J. Chem.* **38**, 2508–2513 (2014).
 45. Discher, D. E. Polymer Vesicles. *Science*. **297**, 967–973 (2002).
 46. He, H., Zhong, M., Luebke, D., Nulwala, H. & Matyjaszewski, K. A Simple and universal gel permeation chromatography technique for precise molecular weight characterization of well-defined poly(ionic liquid)s. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4227–4230 (2013).
 47. Altintas, O. & Barner-Kowollik, C. Single chain folding of synthetic polymers by covalent and non-covalent interactions: current status and future perspectives. *Macromol. Rapid Commun.* **33**, 958–971 (2012).
 48. Stilbs, P. Molecular self-diffusion coefficients in fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometric analysis of complex mixtures. *Anal. Chem.* **53**, 2135–2137 (1981).
 49. Johnson, C. S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **34**, 203–256 (1999).
 50. Holz, M. & Weingartner, H. Calibration in accurate spin-echo self-diffusion measurements using ¹H and less-common nuclei. *J. Magn. Reson.* **92**, 115–125 (1991).
 51. Miyaura, N. & Suzuki, A. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 866 (1979).
 52. Yin, L. & Liebscher, J. Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts. *Chem. Rev.* **107**, 133–173 (2007).
 53. Uozumi, Y. Recent progress in polymeric palladium catalysts for organic synthesis. in *Topics in Current Chemistry* 77–112 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004).
 54. Akkoç, S., Gök, Y., Akkurt, M. & Tahir, M. N. Catalytic activities in the direct C5 arylation of novel palladium N-heterocyclic carbene complexes containing benzimidazol-2-ylidene nucleus. *Inorganica Chim. Acta* **413**, 221–230 (2014).
 55. Miyaura, N. & Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **95**, 2457–2483 (1995).
 56. Li, S., Lin, Y., Cao, J. & Zhang, S. Guanidine/Pd(OAc)₂-catalyzed room temperature suzuki cross-coupling reaction in aqueous media under aerobic conditions. *J. Org. Chem.* **72**, 4067–4072 (2007).
 57. Marion, N., Navarro, O., Mei, J., Stevens, E. D., Scott, N. M. et Nolan, S. P. Modified (NHC) Pd (allyl) Cl (NHC) N-heterocyclic carbene) complexes for room-temperature suzuki - miyaura and buchwald - hartwig reactions. 4101–4111 (2006).
 58. Zhang, S., Zeng, X., Zhang, W., Yan, M. & Luo, M. Desulfitative Suzuki cross-couplings of arylsulfonyl chlorides and boronic acids catalyzed by a recyclable polymer-supported N-heterocyclic carbene-palladium complex catalyst. *Synlett* **12**, 1891–1894 (2006).
 59. Littke, A. F., Dai, C. & Fu, G. C. Versatile catalysts for the Suzuki cross-coupling of arylboronic acids with aryl and vinyl halides and triflates under mild conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4020–4028 (2000).
 60. Old, D. W., Wolfe, J. P. & Buchwald, S. L. A highly active catalyst for palladium-catalyzed cross-coupling reactions: Room-temperature suzuki couplings and animation of unactivated aryl

- chlorides [22]. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9722–9723 (1998).
61. Zhang, C., Huang, J., Trudell, M. L. & Nolan, S. P. Palladium–imidazol-2-ylidene complexes as catalysts for facile and efficient Suzuki cross-coupling reactions of aryl chlorides with arylboronic acids. *J. Org. Chem.* **64**, 3804–3805 (1999).
 62. De Meijere, A. & Meyer, F. E. Fine feathers make fine birds: the Heck reaction in modern garb. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **33**, 2379–2411 (1995).
 63. Ortega-Martínez, R. Synthesis, characterization and evaluation of nonlinear optical properties of chiral hydrobenzoin monomers. **7**, 435–444 (2004).
 64. Ortega-Jiménez, F., Penieres-Carrillo, J. G., Álvarez-Toledano, C. & Ortega-Alfaro, M. C. Infrared irradiation assisted both the synthesis of (Z)-(aminomethyl)(aryl)phenylhydrazones via the Mannich coupling reaction and their application to the palladium-catalyzed Heck reaction. *RSC Adv.* **5**, 80911–80918 (2015).
 65. Liang, L. & Astruc, D. The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) ‘click’ reaction and its applications. An overview. *Coord. Chem. Rev.* **255**, 2933–2945 (2011).
 66. Huisgen, R. Kinetics and mechanism of 1,3-dipolar cycloadditions. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **2**, 633–645 (1963).
 67. Kolb, H. C. & Sharpless, K. B. The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discov. Today* **8**, 1128–1137 (2003).
 68. Tornøe, C. W., Christensen, C. & Meldal, M. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *J. Org. Chem.* **67**, 3057–3064 (2002).
 69. Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V. & Sharpless, K. B. A stepwise huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective ‘ligation’ of azides and terminal alkynes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41**, 2596–2599 (2002).
 70. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40**, 2004–2021 (2001).
 71. Struthers, H., Mindt, T. L. & Schibli, R. Metal chelating systems synthesized using the copper(i) catalyzed azide-alkynecycloaddition. *Dalt. Trans.* **39**, 675–696 (2010).
 72. Nájera, C. & Sansano, J. M. 1,3-Dipolar cycloadditions: applications to the synthesis of antiviral agents. *Org. Biomol. Chem.* **7**, 4567 (2009).
 73. Díez-González, S. & Ed. *N-heterocyclic carbenes*. (Royal Society of Chemistry, 2010).
 74. Purohit, V. B., Karad, S. C., Patel, K. H. & Raval, D. K. Cu(N-heterocyclic carbene)chloride: An efficient catalyst for multicomponent click reaction for the synthesis of 1,2,3-triazoles in water at room temperature. *RSC Adv.* **4**, 46002–46007 (2014).
 75. Touj, N., Özdemir, I., Yaşar, S. & Hamdi, N. An efficient (NHC) Copper (I)-catalyst for azide–alkyne cycloaddition reactions for the synthesis of 1,2,3-trisubstituted triazoles: Click chemistry. *Inorganica Chim. Acta* **467**, 21–32 (2017).
 76. Doddi, A., Peters, M. & Tamm, M. N-heterocyclic carbene adducts of main group elements and their use as ligands in transition metal chemistry. *Chem. Rev.* **119**, 6994–7112 (2019).
 77. Neumann, S., Biewend, M., Rana, S. & Binder, W. H. The CuAAC: Principles, Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, and Novel Developments and Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **41**, 1900359–1900391 (2020).
 78. Lipshutz, B. H. & Taft, B. R. Heterogeneous copper-in-charcoal-catalyzed click chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 8235–8238 (2006).
 79. Zhang, L., Chen, X., Sharpless, K. B., Fokin, V. V. & Jia, G. Ruthenium-catalyzed cycloaddition of alkynes and organic azides. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15998–15999 (2005).
 80. Díaz Velázquez, H., Ruiz García, Y., Vandichel, M., Madder, A. & Verpoort, F. Water-soluble NHC-Cu catalysts: applications in click chemistry, bioconjugation and mechanistic analysis. *Org. Biomol.*

- Chem.* **12**, 9350–9356 (2019).
81. Michael, P. & Binder, W. H. A mechanochemically triggered 'click' catalyst. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 13918–13922 (2015).
 82. Deraedt, C., Pinaud, N. & Astruc, D. Recyclable catalytic dendrimer nanoreactor for part-per-million Cu I catalysis of 'click' chemistry in water. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12092–12098 (2014).
 83. Wang, W., Wu, J., Xia, C. & Li, F. Reusable ammonium salt-tagged NHC–Cu(I) complexes: Preparation and catalytic application in the three component click reaction. *Green Chem.* **13**, 3440–3445 (2011).
 84. Majeed, M. H., Shayesteh, P., Wallenberg, L. R., Persson, A. R. & Wendt, O. F. Polymer-supported palladium(II) carbene complexes: catalytic activity, recyclability, and selectivity in C–H acetoxylation of arenes. *Chem. - A Eur. J.* **23**, 8457–8465 (2017).
 85. Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R. & Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 887–898 (2010).
 86. Díez-González, S., Correa, A., Cavallo, L. & Nolan, S. P. (NHC)copper(I)-catalyzed [3+2] cycloaddition of azides and Mono- Or disubstituted alkynes. *Chem. - A Eur. J.* **12**, 7558–7564 (2006).

Partie expérimentale

(Experimental part)

Materials

Benzimidazole (>95%), ethyl bromide (99%), 1-chlorobutane (99%), 4-vinylbenzyl chloride (90%), 4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (CPAD; $\geq 97\%$), were obtained from Aldrich and used as received. Poly(ethylene oxide) monomethylester ($\text{CH}_3\text{O-PEG}_{114}\text{-OH}$; $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) was obtained from Fluka and used as received. Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 99%) was received from Aldrich and was purified by recrystallization from methanol. Styrene was dried over CaH_2 and distilled prior to use. 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (99%) was obtained from Alfa Aesar and 4-dimethylaminopyridine (99%) was obtained from TCI and use as received. Palladium (II) acetate (99%) was obtained from Aldrich and used as received. Copper (II) acetate (98%) was obtained from Alfa Aesar and used as received. Iodotoluene and 4-hydroxymethyl-phenyl boronic acid was received from Alfa Aesar and used as received. Other phenylboronic acids and aryl halides were used as received from Aldrich. For azide synthesis, Benzyl bromide (99%) and 4-(Bromomethyl)benzotrile (99%) were obtained from Aldrich and used as received. All Alkynes were purchased from Aldrich and used as received at low temperature. Tetrahydrofuran (THF) was distilled over Na/benzophenone. Ethyl acetate, dimethylsulfoxide, dimethylformamide and acetonitrile (99.7%, Aldrich) were used without further purification. Methanol was distilled over metallic Na prior to use. Dichloromethane was distilled over CaH_2 before use.

Instrumental analyses

^1H NMR, ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE III HD-400 spectrometer in appropriate deuterated solvents. All ^{13}C measurements were performed at 298 K on a spectrometer operating at 100.7 MHz. To describe the multiplicities of the signals, the following abbreviations were used: s: singlet, bs: broad signal, d: doublet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet. DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) measurement was performed at 298K on a Bruker Avance NEO 400 spectrometer operating at 400.3 MHz and equipped with a 5mm Bruker multinuclear z-gradient direct cryoprobe-head capable of producing gradients in the z direction with strength 53.5 G cm^{-1} . 3 mg was dissolved in 0.4 mL of DMSO- d_6 for internal lock. The dosy spectrum was acquired with the *ledbpgp2s* pulse program from Bruker topspin software. The duration of the pulse gradients and the diffusion time were adjusted in order to obtain full attenuation of the signals at 95 % of maximum gradient strength. The values were 5.0 ms for the duration of the gradient pulses and 300 ms for the diffusion time. The gradient strength was linearly incremented in 32

steps from 5% to 95% of the maximum gradient strength. A delay of 5 s between echoes was used. The data were processed using 8192 points in the F2 dimension and 64 points in the F1 dimension with the Bruker topspin software. Field gradient calibration was accomplished at 25°C using the self-diffusion coefficient of H₂O+D₂O at $19.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Polymer molar masses were determined by Size Exclusion Chromatography (SEC) using tetrahydrofuran (THF + lithium bromide LiTf2N 10Mm) as the eluent. Measurements in THF were performed on an Ultimate 3000 system from ThermoScientific equipped with diode array detector DAD. The system also include a multi-angles light scattering detector MALS, a viscometer and differential refractive index detector dRI from Wyatt technology. Polymers were separated on a PSS SDV Linear S gel columns (300 x 8 mm) (exclusion limits from 1000 Da to 150 000 Da) at a flowrate of 1 mL/min. Columns temperature was held at 36°C. dn/dc were determined using the differential refractive index detector dRI from Wyatt technology. Transmission Electron Microscopy (TEM) images were recorded at Bordeaux Imaging Center (BIC) on a Hitachi H7650 microscope working at 80 kV. Samples of micelles nanoprecipitated in water were prepared by dropping 0.4 μL of the micelles solution in water onto a copper grid (200 mesh coated with carbon) and removing the excess after 3 minutes. Uranyl acetate was used as contrast agent. Dynamic light scattering (DLS) experiments of the micelles prepared in water were performed using an ALV CGS-3 Compact Goniometer System, equipped with a 35 mW HeNe linear polarized laser with a wavelength of 632.8 nm and an ALV/LSE-5004 light scattering electronic and Multiple Tau Digital correlator. The accessible scattering angles ranged from 30° to 150°.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was carried out on 9 to study the oxidation state of palladium atoms. K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer from Thermo Fisher Scientific equipped with monochromatized AlK α source ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$) was used for surface analysis. The full spectra (0-1350eV) and high resolution spectra were recorded with constant pass energy of 200 eV and 40 eV respectively. Ar⁺ sputtering was used for depth profiles. High resolution spectra were processed and fitted with AVANTAGE software from Thermo Fisher Scientific. All the scans were corrected considering C(1s) as the reference (285.0 eV).

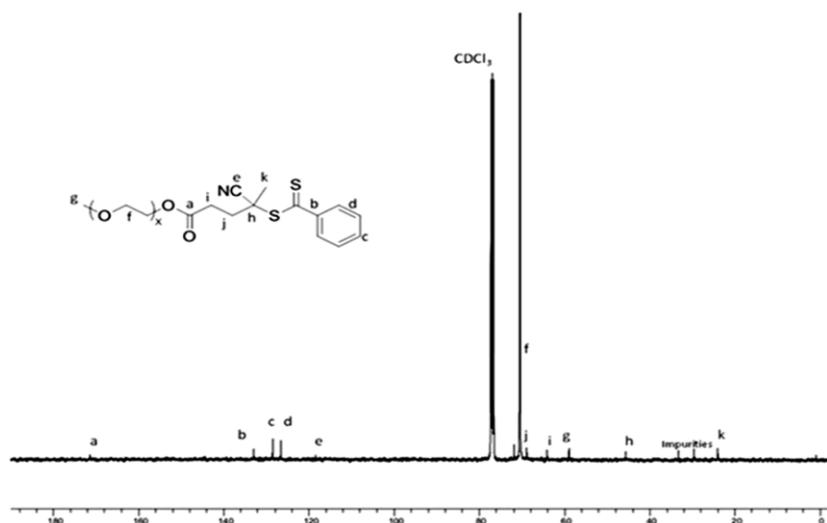
For copper, a ThermoFisher Scientific K-ALPHA spectrometer was used for XPS surface analysis with a monochromatized AlK α source ($h\nu=1486.6\text{eV}$) and a 400 microns X-Ray spot size (200 microns one when sputtering). A pressure of 10^{-7} Pa was reached in the chamber when transferring the samples pressed onto indium foil. The full spectra (0-1100 eV) were obtained with a constant pass energy of 200eV and high resolution spectra at a constant pass energy of 40eV. Charge neutralization was applied during analysis and depth profiles were fulfilled with an Ar⁺ ion gun. High resolution spectra (i.e. C1s, O1s, Cu2p,...) were

operated for quantification (Scofield sensitivity factors) and fitted using the AVANTAGE software provided by ThermoFisher Scientific.

High-resolution ICP-MS. Leaching of the palladium catalyst in the organic phase was measured by high-resolution ICP-MS. Samples (~80 mg) were ashed in porcelain crucibles at 800°C during 8h. Then samples were acid-digested according to an adapted protocol for trace element detection in organic matrixes as described in Abdou *et al.* (2017). After crucibles had cooled down, 2 mL HCl (12 M Suprapur®, Merck) and 1 mL HNO₃ (14 M) were added to the ashed residues. The mixture was heated with caps during 3h at 110°C. After cooling, the digested solution was quantitatively transferred into 15 mL polypropylene tubes (KARTELL) and made up to 10 mL using Milli-Q® water. The precise final volume was obtained by weighing. Palladium concentrations were measured by Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS by external calibration using certified mono-elementary standard solution 1000 µg•mL⁻¹ (PLASMACAL, SCP Science); precision ≤ 2%.

Single crystals analysis was selected on a Rigaku FRX AFC10 diffractometer. The crystal was kept at 130K during data collection. Using Olex2, the structure was solved with the ShelXT structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the ShelXL refinement package using Least Squares minimisation.

Figure S01: Synthesis of PEG-CTA macro-RAFT agent, CH₃O-PEO₁₁₄-OH (5.0 g, 1.0 mmol) was dissolved in 100 mL of tetrahydrofuran and added in a three-neck round-bottom flask equipped with a magnetic stirring bar. After azeotropic distillation of tetrahydrofuran at reduced pressure to remove water traces, dichloromethane (20 mL), 559 mg (2.0 mmol) of CPAD and 61.7 mg (0.5 eq., 0.50 mmol) of 4-dimethylaminopyridine (DMAP) were added. After homogenization by stirring, 1.03 g (5 eq., 5 mmol) of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) were added in portions. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 days. The precipitated urea was filtered. The resulting pinkish compound was recovered by precipitation into a large excess of diethyl ether, and this procedure was repeated three times. The solid compound was dried under vacuum at room temperature: 4.2 g (yield = 84 %). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 7.85 (m, 2H), δ = 7.50 (m, 1H), δ = 7.30 (m, 2H), δ = 4.30 (t, 2H), δ = 3.50-3.80 (m, 114H), δ = 3.40 (m, 2H), δ = 3.30 (s, 3H), δ = 1.85 (s, 3H). ¹³C-NMR (100.7 MHz, CDCl₃): δ = 166.0, 126.4, 125.0, 124.0, 118.5, 65.0, 64.2, 61.8, 59.8, 43.0, 22.0.



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

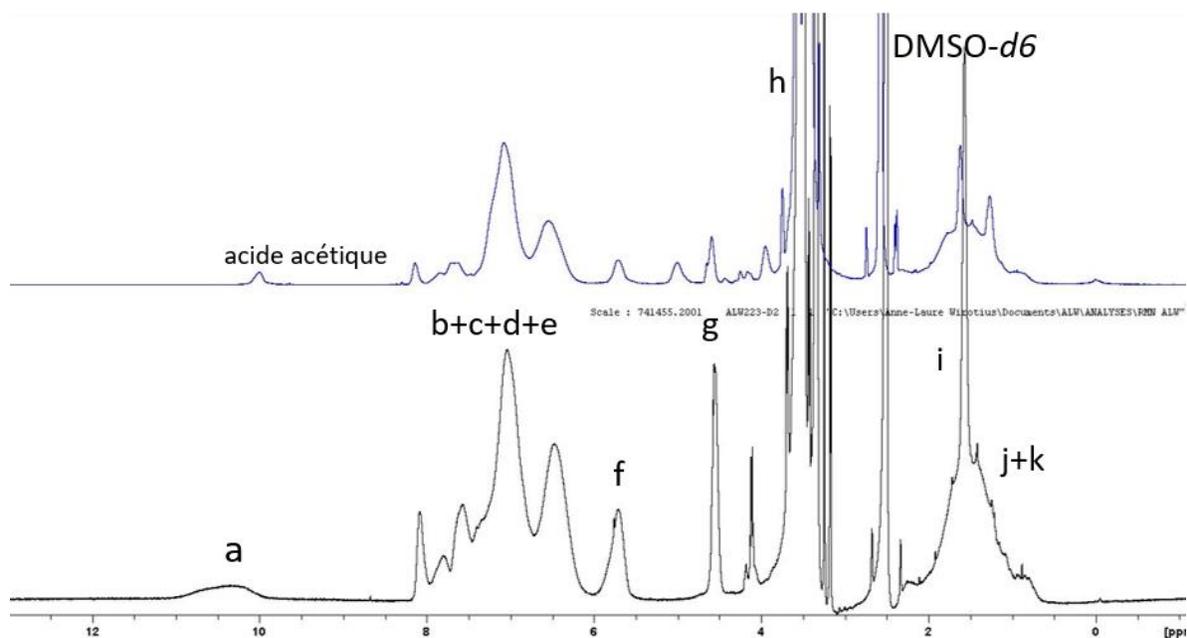
Figure S02: Synthesis of *N*-ethylbenzimidazole, Benzimidazole (6 g, 51 mmol) was dissolved in DMF (50 mL) and 5.72 g of potassium hydroxide were added (2 eq., 102 mmol). The solution was stirred for 30 minutes and 4.17 mL of ethyl bromide were added drop-wise. After stirring at room temperature for 24h, the solution was diluted with 50 mL of water and extracted with chloroform (6 x 25 mL). Organic phases were combined, dried over MgSO_4 and evaporated, yielding a white powder (6.62 g, 45 mmol, yield = 89 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.65-7.70 (m, 2H), δ = 7.05-7.20 (m, 3H), δ = 3.80 (q, 2H), δ = 1.50 (t, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, CDCl_3): δ = 144.0, 142.0, 133.0, 123.0, 122.0, 120.0, 109.8, 39.5, 15.0.

Figure S03: Synthesis of 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride by quaternization, 1-Vinyl-4-chloromethylstyrene (2.82 mL, 20 mmol) and 2.92 g (20 mmol) of *N*-ethylbenzimidazole were dissolved in acetonitrile (10 mL) and heated to 80°C for 24h, resulting in a yellow solution. The solvent was evaporated and the resulting oil was washed with ethyl acetate and diethyl ether. The product was dried for three hours under vacuum, yielding a white powder (5.12 g, 17.1 mmol, yield = 91 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 13.0 (s, 1H), δ = 8.10-7.90 (dd, 2H), δ = 7.65 (m, 2H), δ = 7.50 (m, 4H), δ = 6.85 (m, 1H), δ = 5.80 (d, 2H), δ = 5.80 (s, 2H), δ = 5.22 (d, 2H), δ = 4.50 (q, 2H), δ = 1.59 (t, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, CDCl_3): δ = 143.0, 137.8, 136.0, 133.0, 130.2, 129.0, 128.2, 115.0, 114.0, 49.6, 42.0, 13.6.

Figure S04: Synthesis of $\text{PEO}_{114}\text{-b-(PS-co-PIL(Cl))}$, PEO-CTA, 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride, styrene and AIBN were dissolved in methanol. The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80°C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (1 KDa membrane); yield = 65 %.

Figure S05: Palladium insertion, PEO₁₁₄-b-(PS₂₄-co-PIL(Cl)₁₁) (500 mg, 6.88mmol) and palladium acetate (0.5 eq., 57 mg, 0.25 mmol) were dissolved in DMSO (5 mL). The solution was stirred 1h at 120°C and for 24h at 100°C. The as-obtained copolymer was purified by precipitation in diethylether and was dried for three hours under vacuum.

Figure S06: Copper insertion, PEO₁₁₄-b-(PS₂₄-co-PIL(Cl)₁₁) (500 mg, 8.80mmol) and copper acetate (0.5 eq., 48mg, 0.26 mmol) were dissolved in DMSO (5 mL). The solution was stirred 1h at 120°C and for 24h at 100°C. The as-obtained copolymer was purified by precipitation in diethylether and was dried for three hours under vacuum.



¹H NMR spectra of PEO₁₁₄-b-(PS₂₄-co-PIL(Cl)₁₁) **4** (black) and PEO₁₁₄-b-(PS₂₄-co-NHC-Cu₁₁) **5bis** (blue) in DMSO-*d*₆.

Figure S07: Nanoprecipitation process, 100 mg of palladium/copper based catalyst was dissolved in 2 mL of DMSO-*d*₆ and nanoprecipitated in 100mL of water under 300 rpm stirring at 30°C.

Figure S08: Suzuki coupling, In a typical experiment, iodotoluene (480 mg, 2.2 mmol), 4-hydroxymethylphenyl boronic acid (1.2 eq., 401 mg, 2.6 mmol) and potassium carbonate (3 eq., 912 mg, 6.6 mmol) were introduced in a Schlenk tube. 5 mL of micelles were added (cat. 0.1 mol.%) and solution was stirred under argon during 20 minutes. The solution was stirred for 1 h at 110°C. After cooling down to room temperature, the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 20 mL). Organic phases were

combined, dried on MgSO_4 and evaporated under vacuum during 1h. Product was analyzed by ^1H NMR in CDCl_3 . A total conversion was observed by ^1H NMR in CDCl_3 without any iodotoluene residue.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.30\text{-}7.50$ (m, 8H), $\delta = 4.72$ (s, 2H), $\delta = 2.37$ (s, 3H). ^{13}C -NMR (100.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.0, 139.8, 139.0, 138.5, 129.0, 128.2, 62.1, 21.5$.

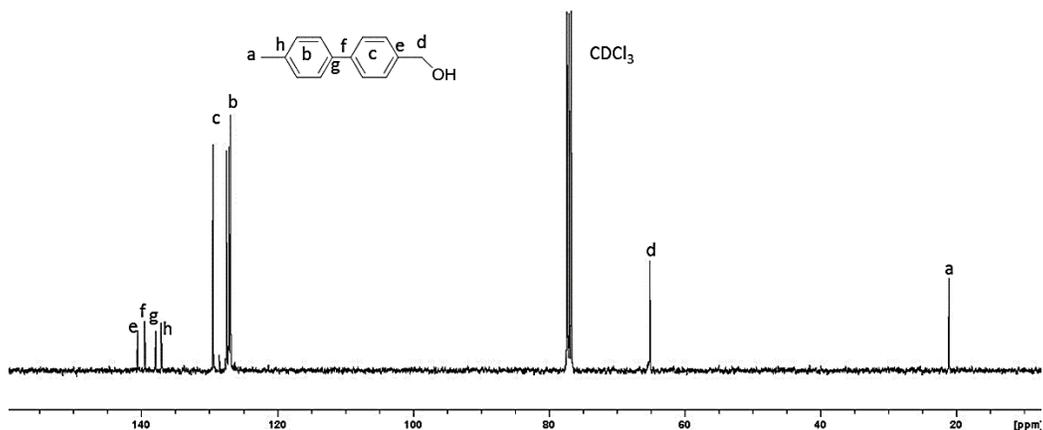
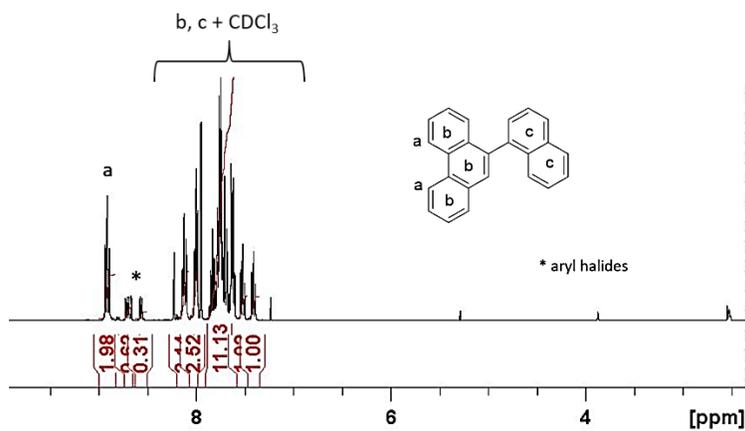
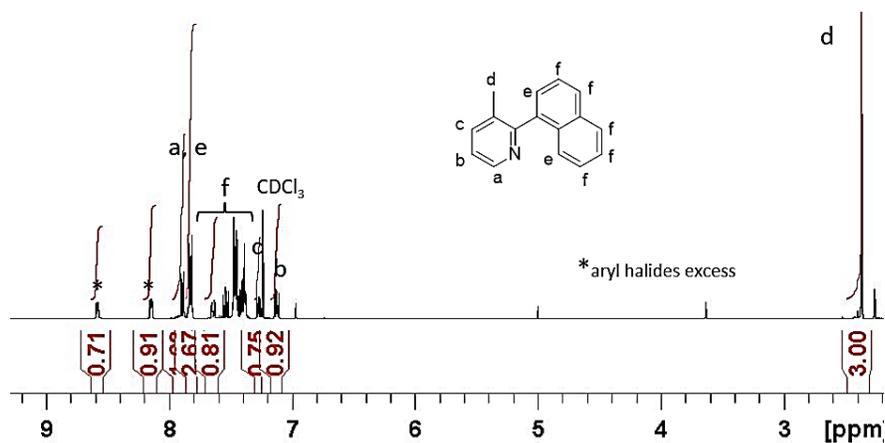


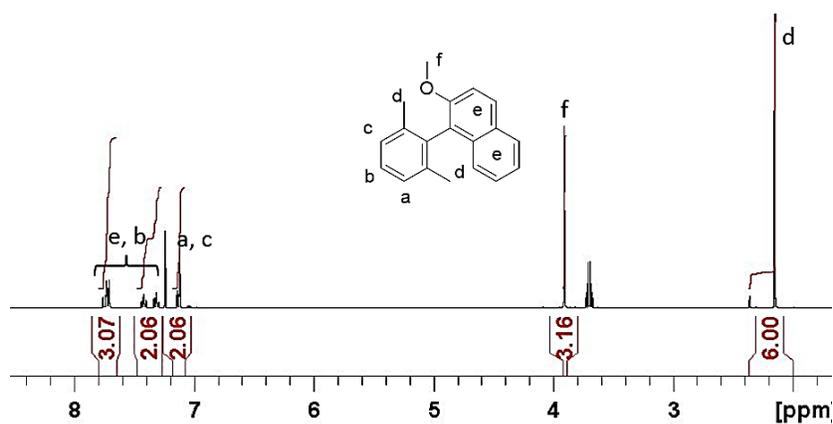
Figure S09: Substrate scope for Suzuki coupling in water



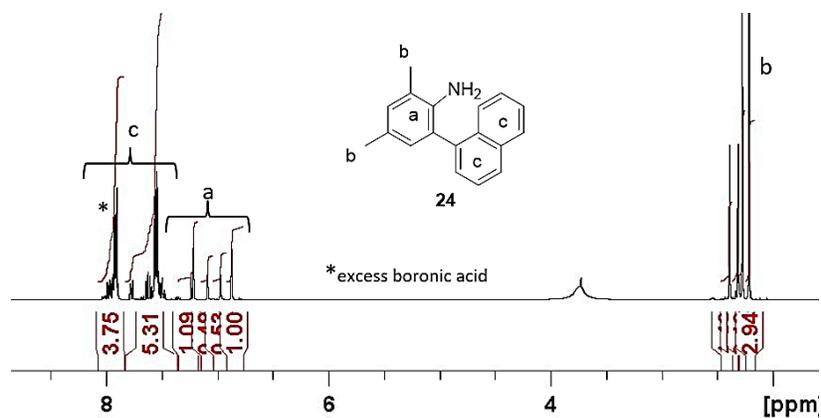
^1H spectrum of Suzuki coupling product in CDCl_3 . (Table 1; entry 10-13)



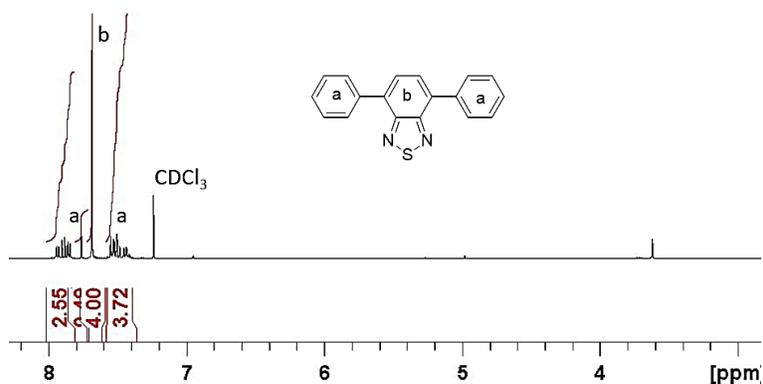
¹H spectrum of Suzuki coupling product in CDCl₃. (Table 1; entry 14-15)



¹H spectrum of Suzuki coupling product in CDCl₃. (Table 1; entry 16-19)



¹H spectrum of Suzuki coupling product in CDCl₃. (Table 2; entry 20)



¹H spectrum of Suzuki coupling product in CDCl₃. (Table 1; entry 21)

Figure S10: Heck coupling, In a typical experiment, iodotoluene (480 mg, 2.2 mmol), methyl acrylate (1.5 eq., 299 μ L, 3.3 mmol) and potassium carbonate (2 eq., 608 mg, 4.4 mmol) were introduced in a Schlenk tube. 5 mL of micelles were added (cat. 0.1 mol%) and solution was stirred under argon during 20 minutes. The solution was stirred for 24 h at 110°C. After cooling down to room temperature, the mixture was washed by ethylacetate three times, dried on MgSO₄ and evaporated under vacuum during 1h. Product was analyzed by ¹H NMR in CDCl₃. A total conversion was calculated by ¹H NMR in CDCl₃ without any residual iodotoluene.

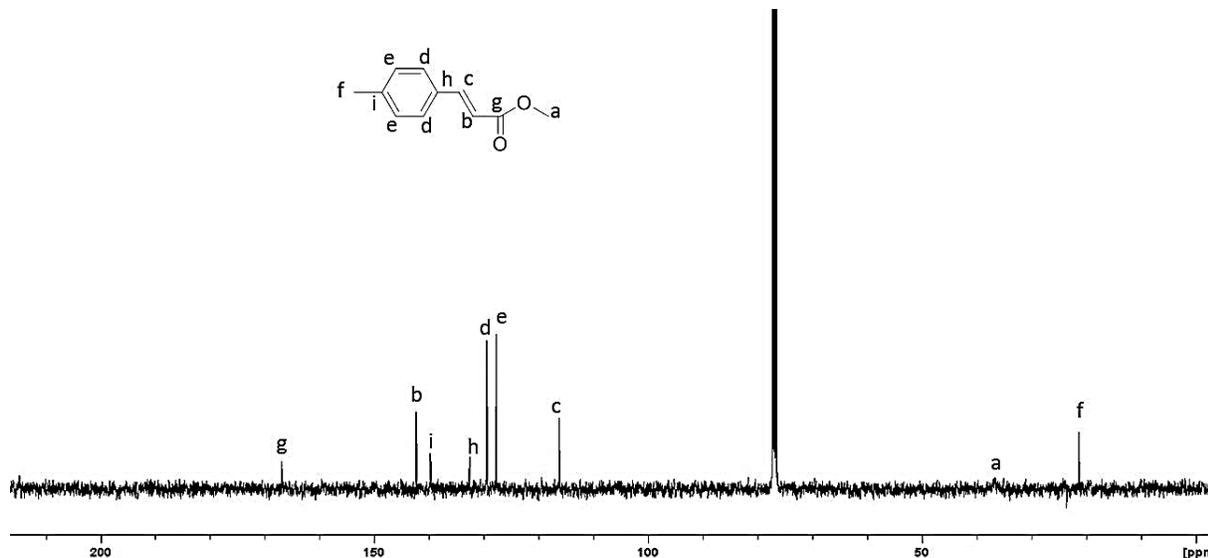


Figure S11: Synthesis of alkyl azides, A stock solution of 0.5 M NaN₃ in DMSO was prepared by stirring the solution for 24 hours at 25°C. To a 100 mL round-bottom flask equipped with a magnetic stir bar, was added a 0.5 M solution of NaN₃ (0.715 g, 11 mmol) in DMSO (22 mL) at 25°C. To this solution was added the alkyl halide (10 mmol), and the mixture was stirred until all the starting material had been consumed, as observed by NMR analyses. The reaction was quenched with H₂O (50 mL) [slightly exothermic] and

stirred until it cooled to r.t. The mixture was extracted with Et₂O (3 x 30 mL); the Et₂O extracts were washed with H₂O (2 x 50 mL) and once again with brine (50 mL). The organic layer was dried (MgSO₄), filtered, and the solvent removed in vacuo to afford the pure alkyl azides and store at low temperature (4°C).

Figure S12: General procedure for CuAAC Reaction, A typical CuAAC reaction was exemplified by the synthesis of Table 3 using the catalyst **5bis** (6.4. 10⁻⁵ mmol). Benzyl azide (0.751 mmol), and phenylacetylene (0.751 mmol) were introduced in a Schlenk tube. 1.5 mL of micelles were added (cat. 0.017 mol%) and solution was stirred under argon during 20 minutes at room temperature. The mixture was stirred slowly (150 rpm) overnight, following by NMR. Products which precipitate in water were collected by simple filtration.

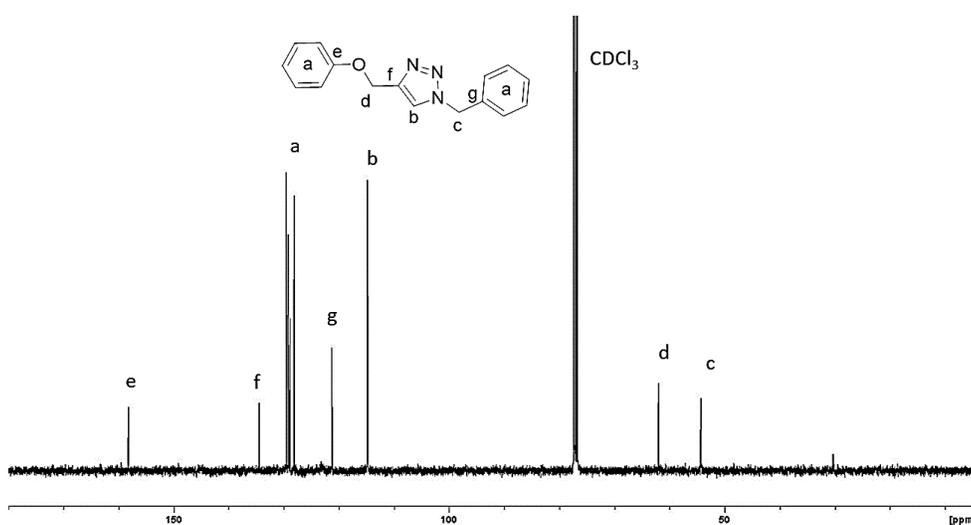
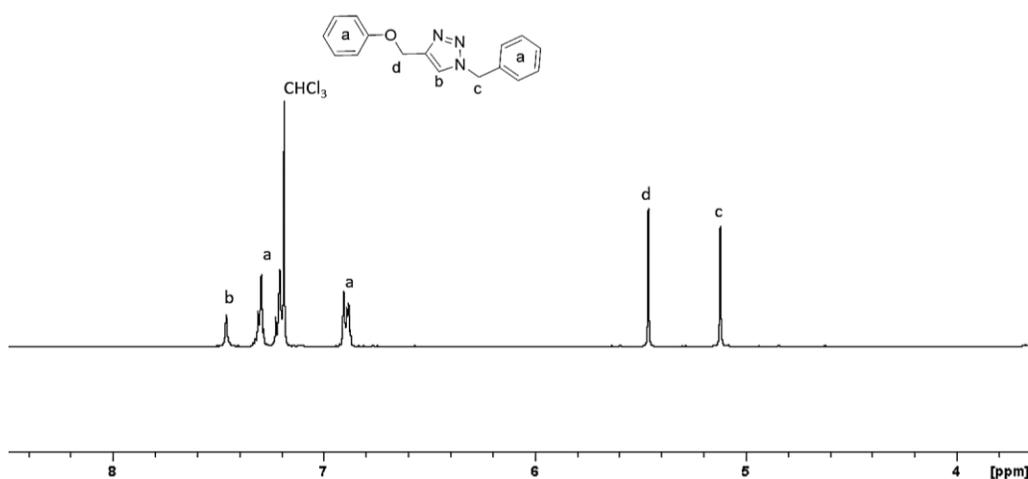
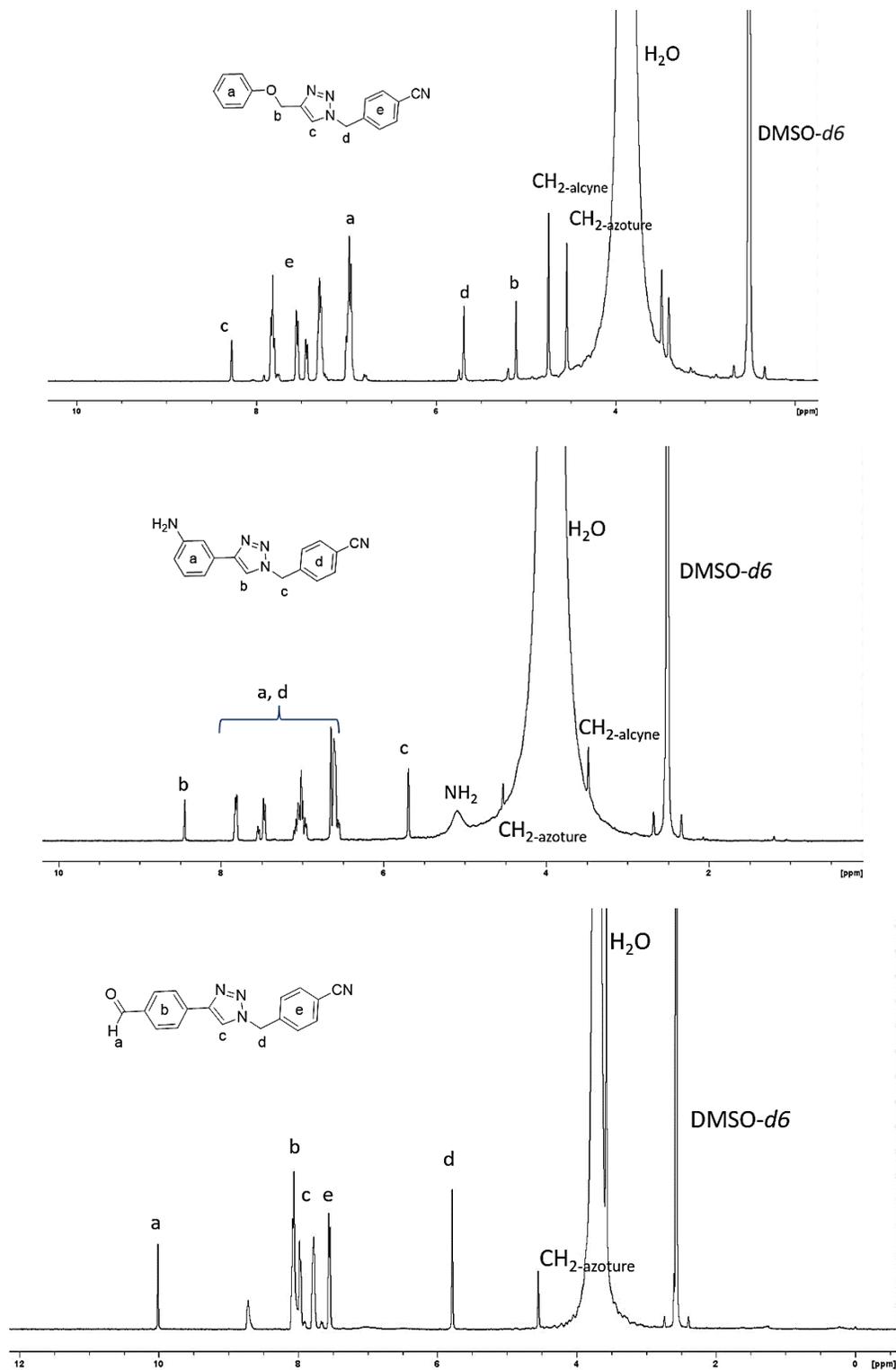
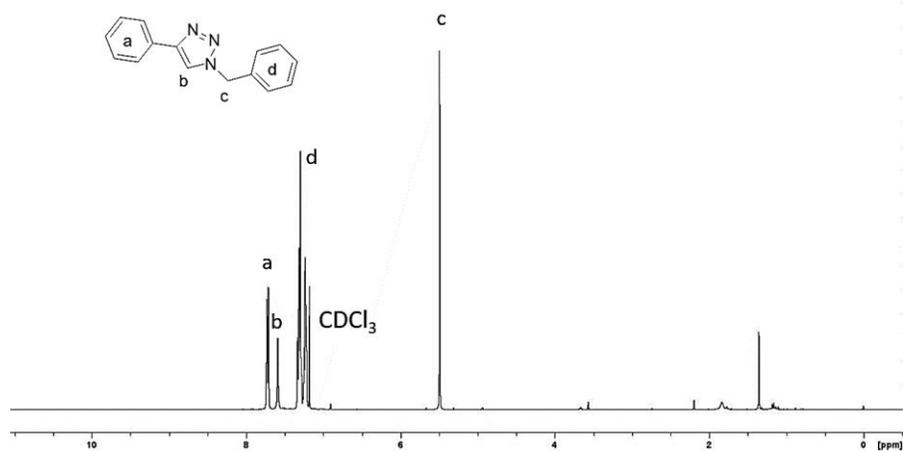
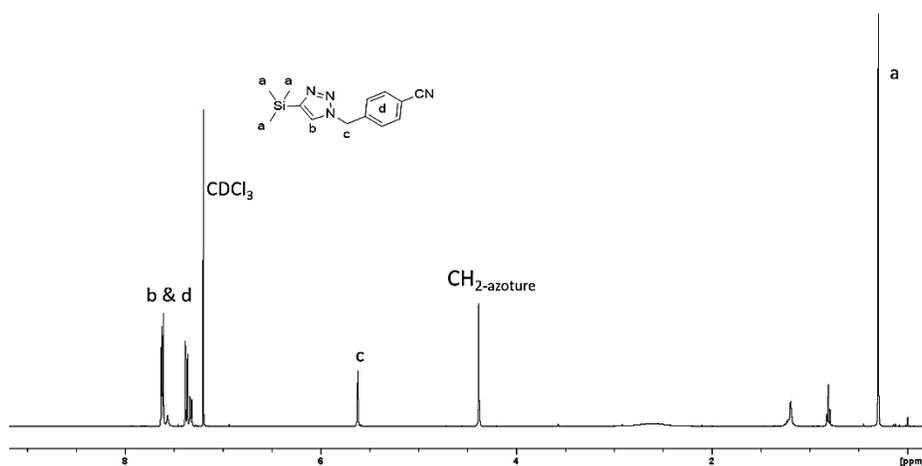
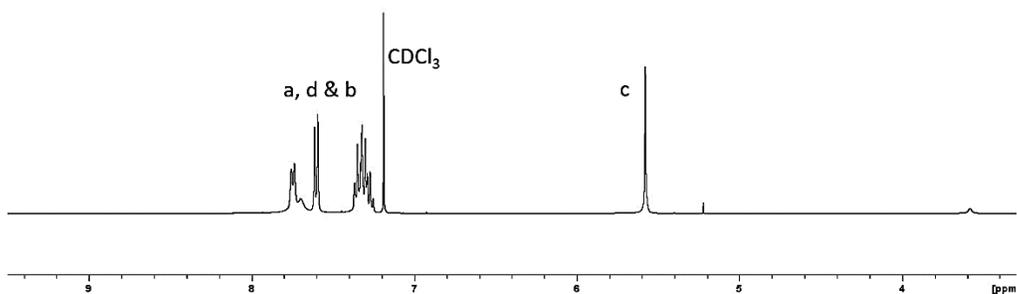
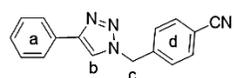


Figure S13: Substrate scope for CuAAC reaction in water – ^1H spectrum of CuAAC coupling in $\text{DMSO-}d_6$ or CDCl_3 .(Table 2)





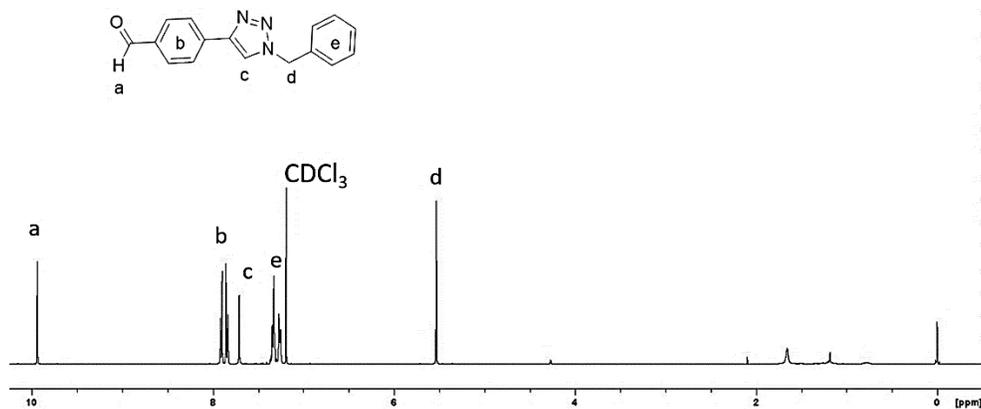
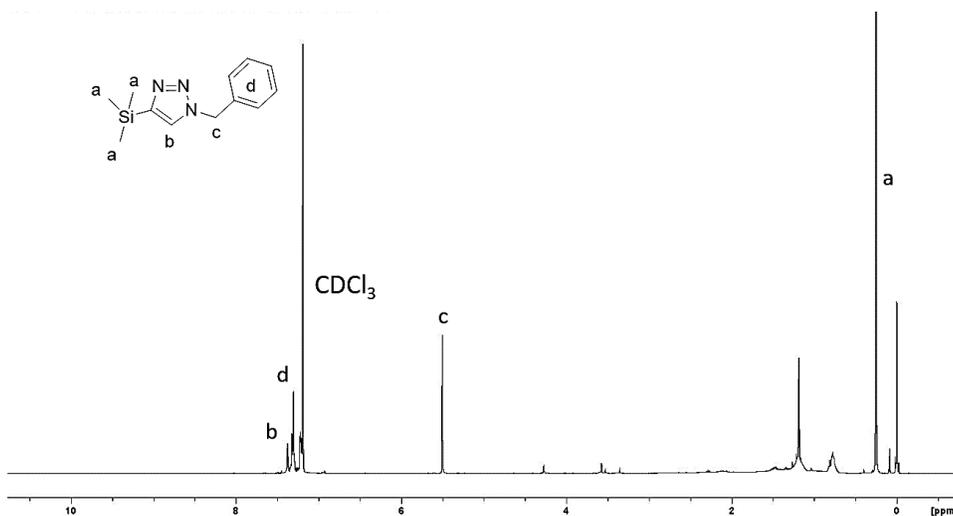
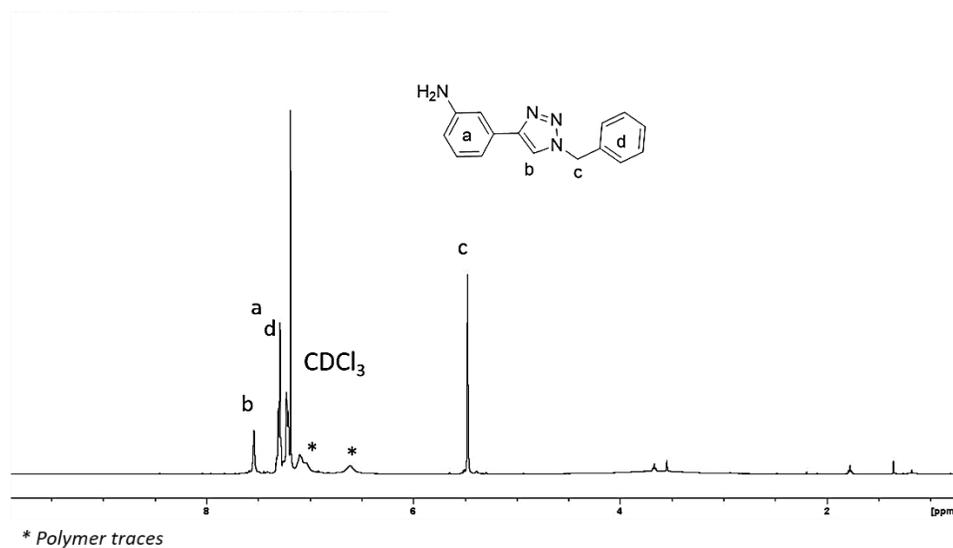
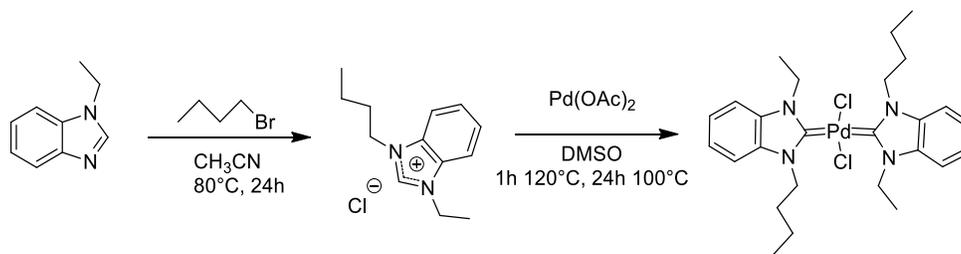


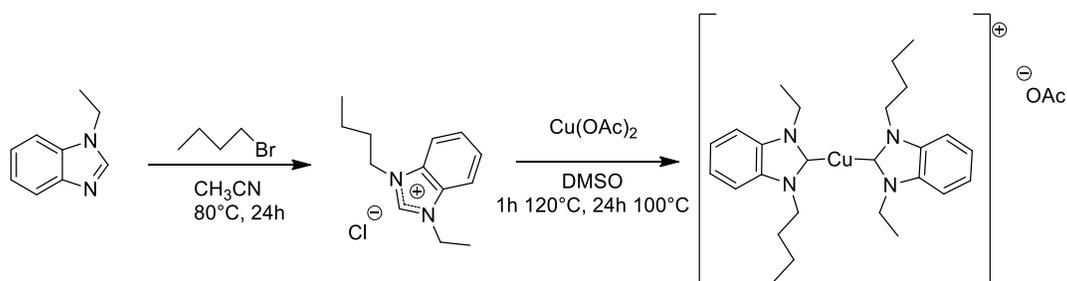
Figure S14: Synthesis of the molecular model Pd: bis(1-butyl-3-ethyl-1H-benzo[d]imidazol-2(3H)-ylidene)palladium(VI) chloride



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

The next step consists to the addition of Pd(OAc)₂ (0.5 eq., 313 mg, 1,4 mmol) on *N*-ethyl-*N*-methylbenzimidazolium chloride (0.673 g, 2.8 mmol) in DMSO (5mL). After stirring 24h at 120°C, the resulting yellow powder was purified by successive precipitation in Et₂O. (0.574 g, 1.7 mmol, yield= 62%).

Synthesis of the molecular model Cu: bis(1-butyl-3-ethyl-1H-benzo[d]imidazol-2(3H)-ylidene)copper(I) chloride



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

The next step consists to the addition of Cu(OAc)₂ (0.5 eq., 9.59 mg, 5.28.10⁻⁵ mol) on *N*-ethyl-*N*-methylbenzimidazolium chloride (0.200 g, 3,52 mmol) in DMSO (5mL). After stirring 24h at 120°C, the resulting light yellow powder was purified by successive precipitation in Et₂O. (0.145g, 2.5 mmol, yield= 70%).

Figure S15: Synthesis of PS-co-P(NHC-Pd), 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride (2.3g, 7.6 mmol), styrene (1.59g, 15 mmol) and AIBN (0,5 mol.%) were dissolved in methanol (12 mL). The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80°C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (1 KDa membrane). 2.70g, yield = 70 %

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

Annexe

A. Spectres de RMN du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium

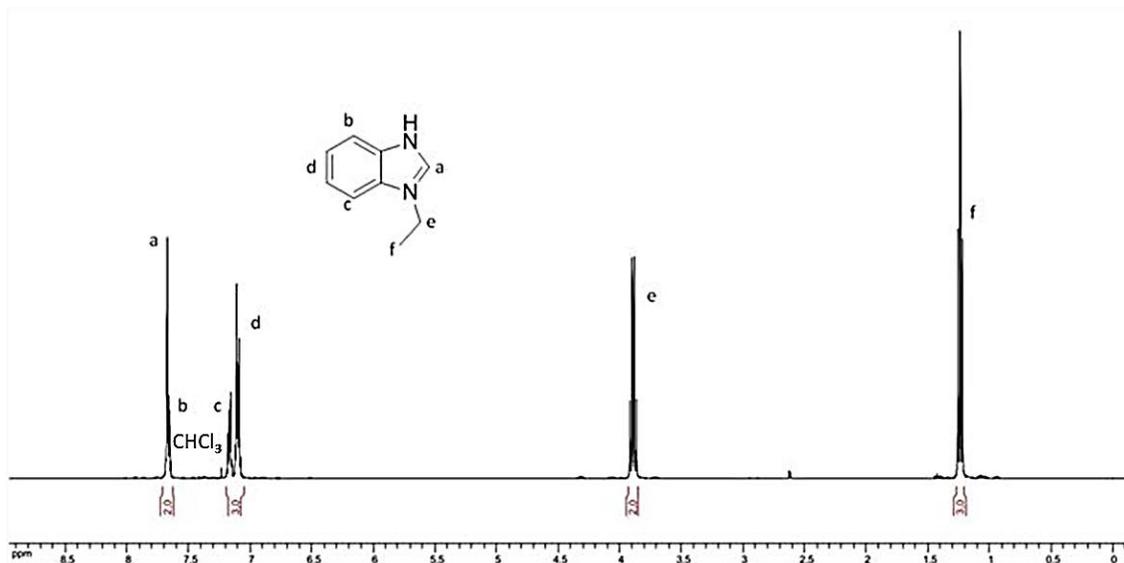


Figure A1. Spectre de RMN ^1H du *N*-éthylbenzimidazole **2** dans le CDCl_3 .

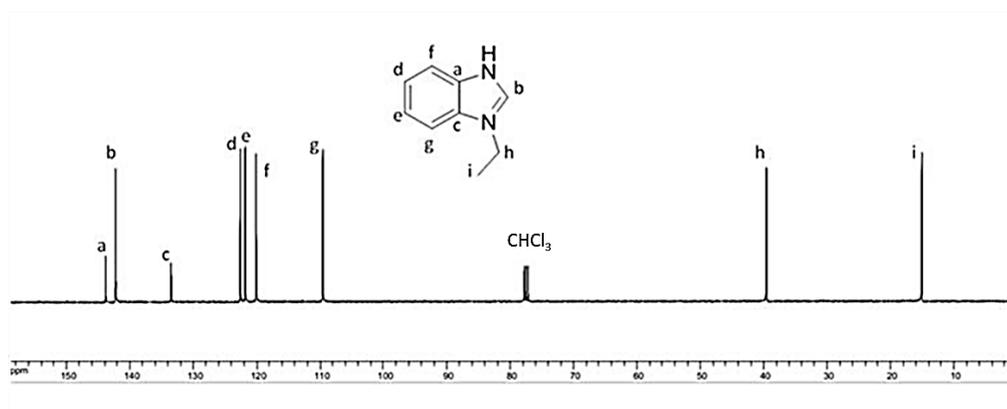


Figure A2. Spectre de RMN ^{13}C du *N*-éthylbenzimidazole **2** dans le CDCl_3 .

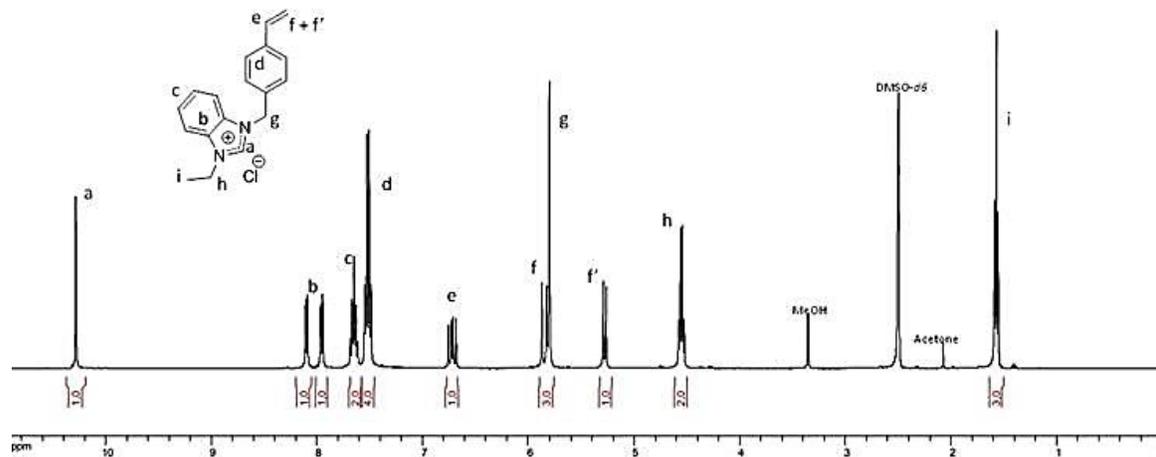


Figure A3. Spectre de RMN ^1H du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium **3** dans le $\text{DMSO-}d_6$.

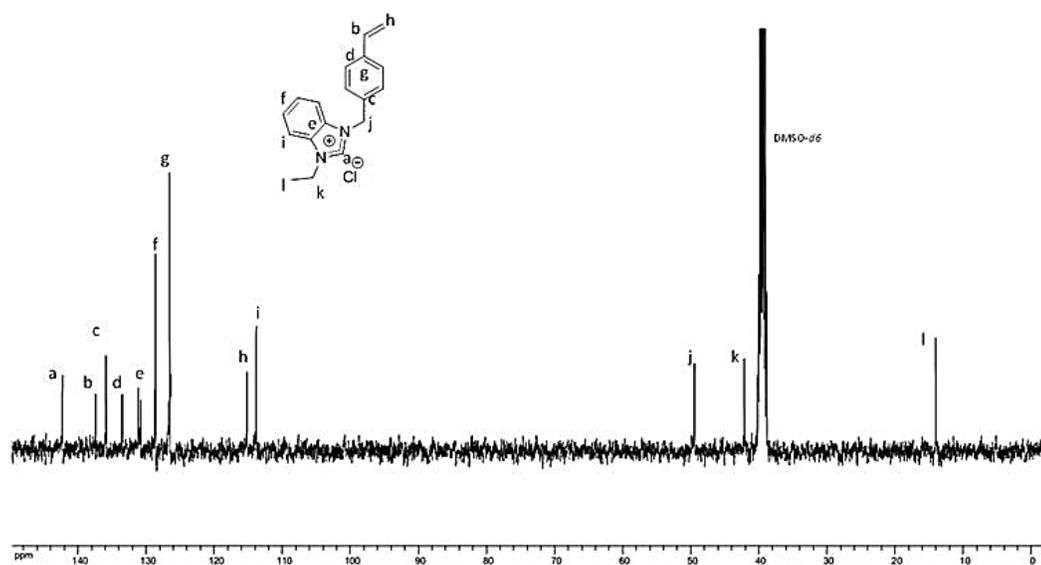
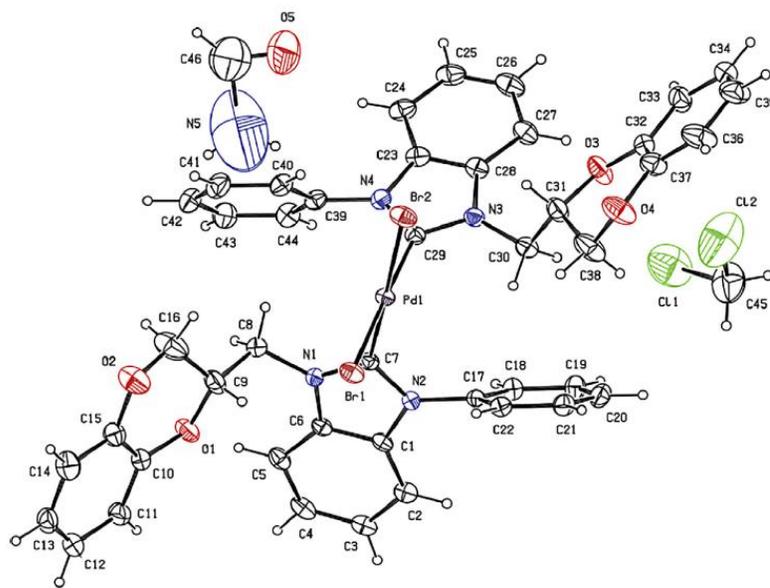


Figure A4. Spectre de RMN ^{13}C du chlorure de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium **3** dans le $\text{DMSO-}d_6$.

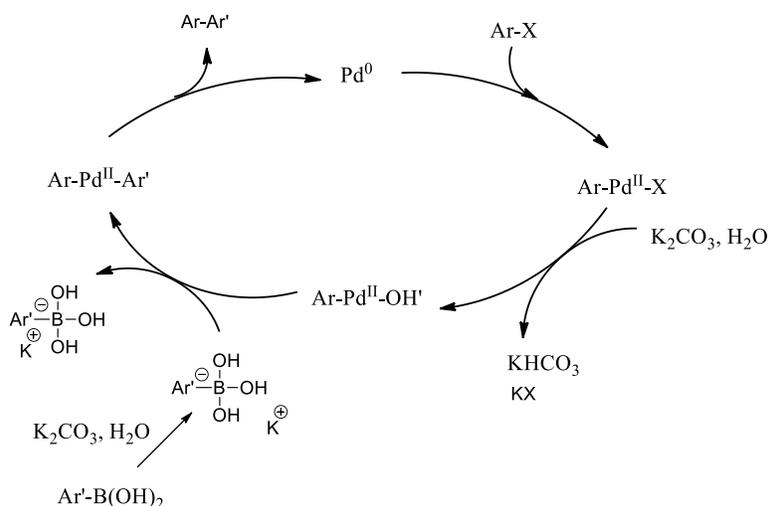
B. Structure déterminée par RX du dimère de benzimidazol-2-ylidène ponté par un atome de palladium de l'article de Tahir *et al.*⁵⁴



C. Mécanismes de réaction

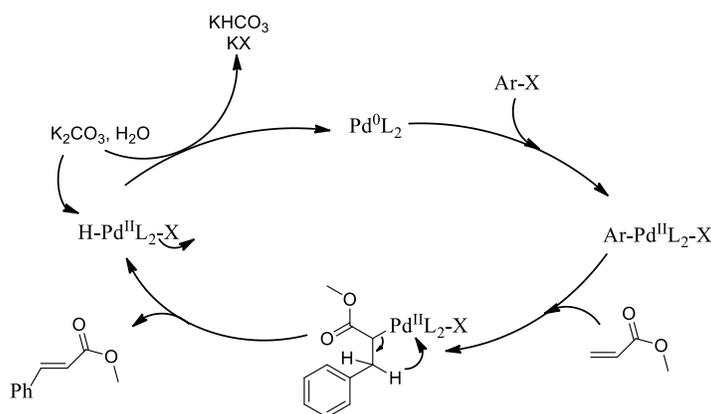
➤ Mécanisme de la réaction de couplage de Suzuki (Figure C1).

La réaction de couplage de Suzuki-Miyaura est le couplage entre un dérivé halogéné et un acide boronique formant une liaison C-C. Le Pd⁰ généré subit une addition oxydante après insertion du composé halogéné, puis un échange d'anion par un anion hydroxyle généré dans l'eau par la base K₂CO₃. L'étape suivante consiste en une transmétallation entre le complexe de Pd^{II} et le dérivé boré, avant l'étape d'élimination réductrice permettant de libérer le Pd⁰ et le produit de couplage bis-aromatique.



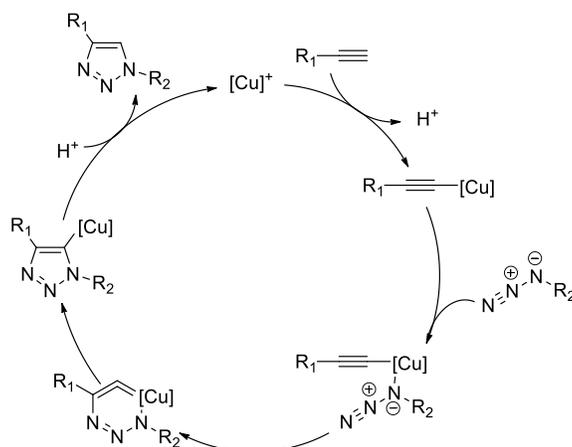
➤ **Mécanisme de la réaction de couplage de Heck (Figure C2).**

Réaction entre les halogénures d'aryles et l'acrylate de *n*-butyle en présence des complexes de palladium. Ce mécanisme implique une addition oxydante de l'halogénure aromatique sur le palladium, suivie de la formation d'un complexe π avec la double liaison du composé acrylique. L'étape suivante est une insertion de l'alcène sur la liaison C-Pd(II) selon une conformation *syn*. Vient ensuite une étape d'élimination avec formation d'un nouveau complexe π Pd-alcène. Enfin une élimination réductrice permet de libérer le Pd⁰ de départ et le produit de couplage.



➤ **Mécanisme proposé en 2002 par Sharpless et Fokin pour la CuAAC⁶⁹ (Figure C3).**

La réaction de Huisgen est une cycloaddition entre un alcyne terminal et un azoture pour former un triazole. Le mécanisme réactionnel de la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre (I), est proposé par Sharpless *et coll.*⁶⁹ Ce mécanisme est composé de cinq étapes. Dans un premier temps, il y a déprotonation de l'alcyne et formation d'un complexe cuivre-acétylure. Puis, l'azoture se lie au cuivre (I) via l'azote interne, le rapprochement des réactifs favorisant la cycloaddition et la formation d'un métallacycle vinylidène. Enfin, une contraction de cycle suivie d'une protonation conduit au triazole.



D. Diffusion de la lumière multi angle du composé 5 nanoprécipité.

Cette étude en solution a été complétée en variant l'angle d'incidence de 30° à 110°. Une droite linéaire répondant à une fonction affine de type $y = ax + b$ a été obtenue rendant compte du caractère sphérique des objets étudiés (**Figure C1**). Le coefficient directeur de cette droite permet par ailleurs, en utilisant la loi de Stokes Einstein, de retrouver une taille moyenne de 7,2 nm.

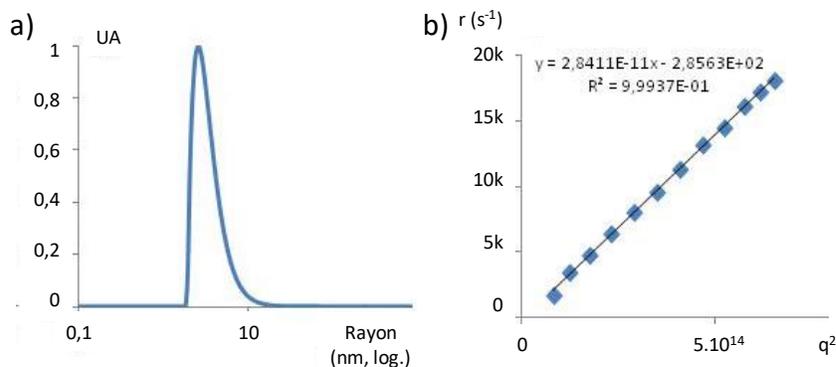
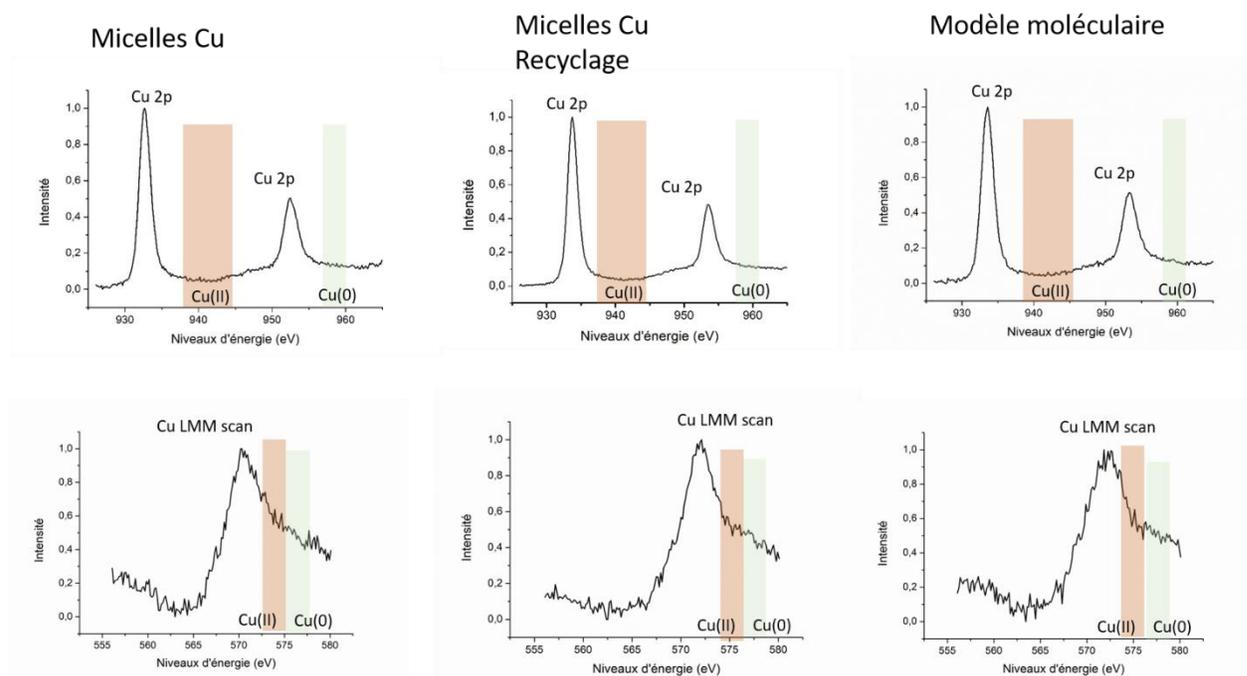


Figure C1 : (a) Mesure du diamètre moyen des micelles issues du copolymère 5 par DLS à un angle de 90° dans l'eau à 25°C, puis (b) à un angle compris entre 30° et 110°C.

D'après la loi de Stokes Einstein : $d = 7,2$ nm

E. Comparaison XPS du catalyseur micellaire à base de cuivre, du recyclage et du modèle moléculaire.



F. Le cuivre a-t-il un ou deux ligands NHC ?

Les complexes à ligands NHCs sont fortement σ -donneurs et plus faiblement π -accepteurs. Ils possèdent une activité remarquable pour la CuAAC. Le complexe $[\text{Cu}(\text{SiMes})]\text{Br}$ (**Schéma E1**) a été le premier complexe avec un ligand NHC utilisé pour cette réaction. Avec 0,8 mol.% de catalyseur, divers triazoles ont été préparés dans l'eau (« on water ») ou sans solvant, et isolés après filtration ou extraction.⁸⁶ De manière remarquable, ce catalyseur permet de réaliser la cycloaddition à partir d'alcynes disubstitués. Les auteurs ont ainsi effectué des études mécanistiques avec les alcynes disubstitués et démontré que c'est l'effet σ -donneur du ligand qui augmente l'activité catalytique du cuivre et qui permet de faire cette réaction.⁸⁶

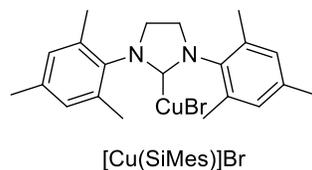


Schéma F1. Catalyseur $[\text{Cu}(\text{SiMes})]\text{Br}$.

Une seconde catégorie de complexes incorporant deux ligands NHCs, dont la formule générale est $[\text{Cu}(\text{NHC})_2]\text{X}$, a aussi été étudiée.²⁹ Le catalyseur $[\text{Cu}(\text{ICy})_2]\text{PF}_6$ à 0,5 mol% (**Schéma F2**) conduit à de bons rendements à « température ambiante » dans des conditions sans solvant ou dans l'acétonitrile. En augmentant la température à 50 °C, la quantité de catalyseur a pu être diminuée jusqu'à 0,04 mol%. Des études mécanistiques sur ce système catalytique, ont montré que le catalyseur est complètement transformé en quelques minutes en présence de l'alcyne, avec formation du sel azolium $(\text{ICyH})\text{PF}_6$, et de l'acétylure de cuivre qui a pu être isolé. Ces résultats montrent qu'un des ligands NHCs agit comme base et déprotone l'alcyne pour initier le cycle catalytique. La dernière étape du cycle étant la protonation de l'intermédiaire triazolote de cuivre par le sel azolium.

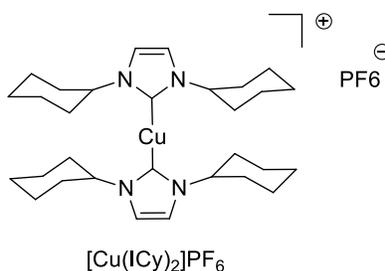


Schéma F2. Exemple de catalyseur de type $[\text{Cu}(\text{NHC})_2]\text{X}$.

Il existe donc des exemples de catalyseur au cuivre à un ou deux ligands NHC. Pour en savoir plus sur les versions moléculaires des catalyseurs contenant du Cuivre pour la réaction de CuAAC notamment, le lecteur peut se référer à une revue récente de Binder *et al.*⁷⁷

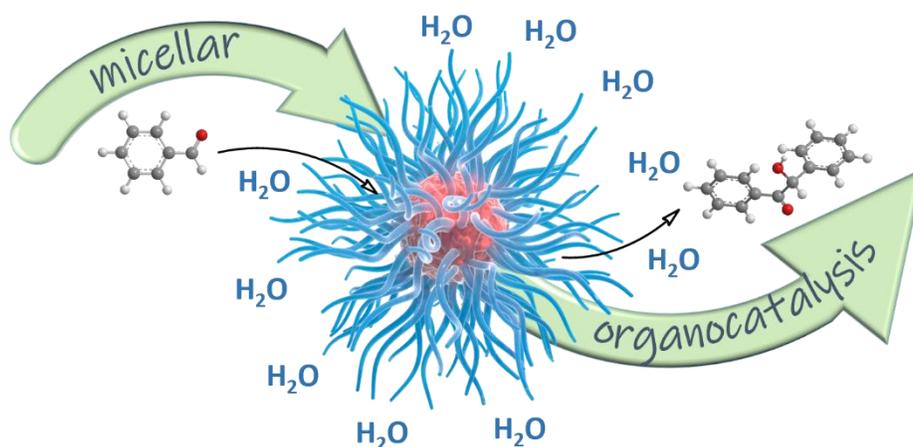
**Chapitre III : Nanoréacteurs micellaires intégrant des
carbènes *N*-Hétérocycliques
pour des réactions d'organocatalyse dans l'eau pure**

Table des matières

| | |
|--|------------|
| Table des matières | 144 |
| Résumé et illustration graphique | 145 |
| 1. Introduction et objectif du travail | 146 |
| 2. Synthèse et caractérisations des pré-catalyseurs dérivés d'acétate de benzimidazolium | 154 |
| 2.1 Préparation de l'agent macro-RAFT de PEO | 154 |
| 2.2 Synthèse du chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium | 154 |
| 2.3 Synthèse du chlorure de bis- <i>N-N</i> -4-vinylbenzylimidazolium | 156 |
| 2.4 Synthèse de l'acétate de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium et de l'acétate de bis- <i>N-N</i> -4-vinylbenzylimidazolium | 158 |
| 2.5 Synthèse du copolymère PEO ₂₂₇ - <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PIL _m (OAc)- <i>co</i> -PIL _d (OAc)) | 158 |
| 3. Formation de NHCs et applications en catalyse micellaire | 162 |
| 3.1 Mise en évidence de la formation de NHCs dans l'eau | 162 |
| 3.2 Evaluation de l'activité des micelles en catalyse organique | 163 |
| 3.2.1 Condensation benzoïne | 164 |
| 3.2.2 Effet des différents composés (anion, réticulant) sur la catalyse de la condensation benzoïne | 169 |
| 3.2.3 Transestérification | 170 |
| 3.2.4 Cyanosilylation | 171 |
| Conclusion | 172 |
| Références | 174 |
| Partie expérimentale | 177 |

Résumé et illustration graphique

Ce chapitre décrit l'auto-assemblage en milieu aqueux d'un copolymère diblocs, composé d'un premier bloc de poly(oxyéthylène), et d'un second bloc constitué d'unités liquides ioniques de type acétate de 4-vinylbenzylethylimidazolium, réparties statistiquement avec des unités styrènes et des unités réticulantes de type acétate de *N,N*-bis(4-vinylbenzyl)benzimidazolium. L'auto-assemblage a été réalisé pendant la croissance du bloc hydrophobe par polymérisation radicalaire, au cours de laquelle un monomère particulier permet de réticuler le cœur de la micelle. Les fonctions acétate de benzimidazolium ont alors permis de générer *in situ* des carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) ainsi immobilisés sur les chaînes polymères et ségrégués au cœur des micelles. En effet, l'interaction due à la faible basicité du groupement acétate avec le proton porté par le carbone C₂ du motif benzimidazolium, permet de former spontanément le groupement NHC. Nous présentons ici le premier exemple d'une catalyse NHC, hautement efficace et compatible avec l'eau, grâce à une conception macromoléculaire « sur mesure ». L'application et le recyclage de ces NHCs supportés sur micelle polymère pour la catalyse organique ont été démontrés à travers les réactions de condensation benzoïne, de transestérification et de cyanosilylation dans l'eau pure, avec une économie d'atomes idéale de 100 %. Les différentes réactions étudiées ont été mises en œuvre avec d'excellentes conversions pour au minimum cinq cycles catalytiques consécutifs.



1. Introduction et objectif du travail

Dans le chapitre bibliographique, nous avons discuté de l'intérêt croissant des chercheurs pour l'utilisation des carbènes *N*-Hétérocycliques (NHCs) comme catalyseurs organiques. Comme discuté, ces composés neutres sont particulièrement puissants pour la catalyse organique, car ils montrent une grande diversité structurale et permettent d'opérer dans des conditions de réaction relativement douces, pour conduire à des produits réactionnels dépourvus de contamination métallique.

Holloczki *et al.* ont publié en 2020 une revue portant notamment sur l'utilisation des NHCs en organocatalyse et sur les origines de ces recherches, ainsi que des différents mécanismes sous-jacents, depuis la découverte de la thiamine et de son activité catalytique.¹ La thiamine ou vitamine B1 est un précurseur métabolique de la thiamine pyrophosphate (TPP), une coenzyme essentielle à certaines décarboxylases (**Figure 1**).

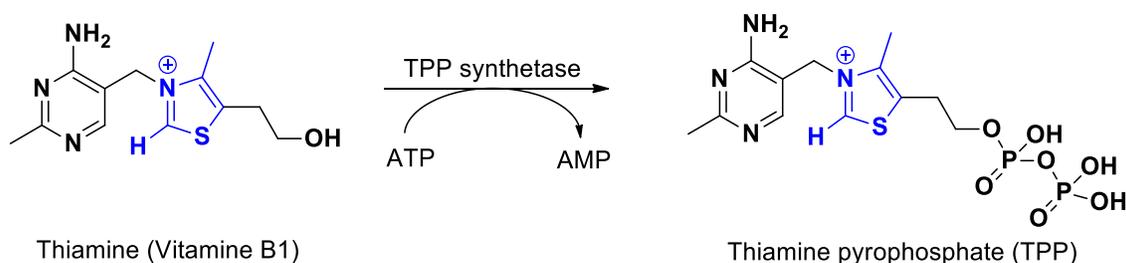


Figure 1. Thiamine pyrophosphate (ATP : Adénosine triphosphate ; AMP: Adénosine monophosphate)

Elle est synthétisée par les bactéries, les plantes et les champignons et est indispensable à la transformation des glucides en énergie par le cycle de Krebs. Elle permet la transformation du pyruvate produit par la glycolyse et toxique pour le système nerveux. Elle est donc nécessaire au bon fonctionnement du système nerveux et des muscles. Chez l'être humain, une carence alimentaire en vitamine B1 cause le béribéri et peut aussi causer une encéphalopathie de Gayet-Wernicke, un trouble neurologique sévère. Découverte par Umetaro Suzuki qui cherchait à soigner ces maladies, elle a été isolée en 1912 puis caractérisée en 1931 (**Figure 2**).²

Une des premières réactions biochimiques catalysées par la thiamine correspond à la décarboxylation du pyruvate formant l'acétaldéhyde.² L'équipe de Green a ensuite découvert que les enzymes -pyruvate oxydase- ne decarboxyleraient pas seulement le pyruvate, mais qu'elles coupleraient également le produit, l'acétaldéhyde, pour former l'acétoïne. Ce résultat constitue le premier exemple de condensation benzoïne sans cyanure comme catalyseur.³

Les benzoïnes, en l'occurrence des α -hydroxy cétones, sont donc synthétisées par couplage de deux aldéhydes pour former une nouvelle liaison carbone-carbone. C'est ce que l'on appelle la condensation benzoïne, la plus connue des réactions « d'Umpolung » (inversion de polarité en allemand), utilisée pour la préparation des acyloïnes.⁴⁻⁷ À notre connaissance, industriellement, à ce jour, cette réaction est catalysée uniquement par les cyanures ou la thiamine.⁸

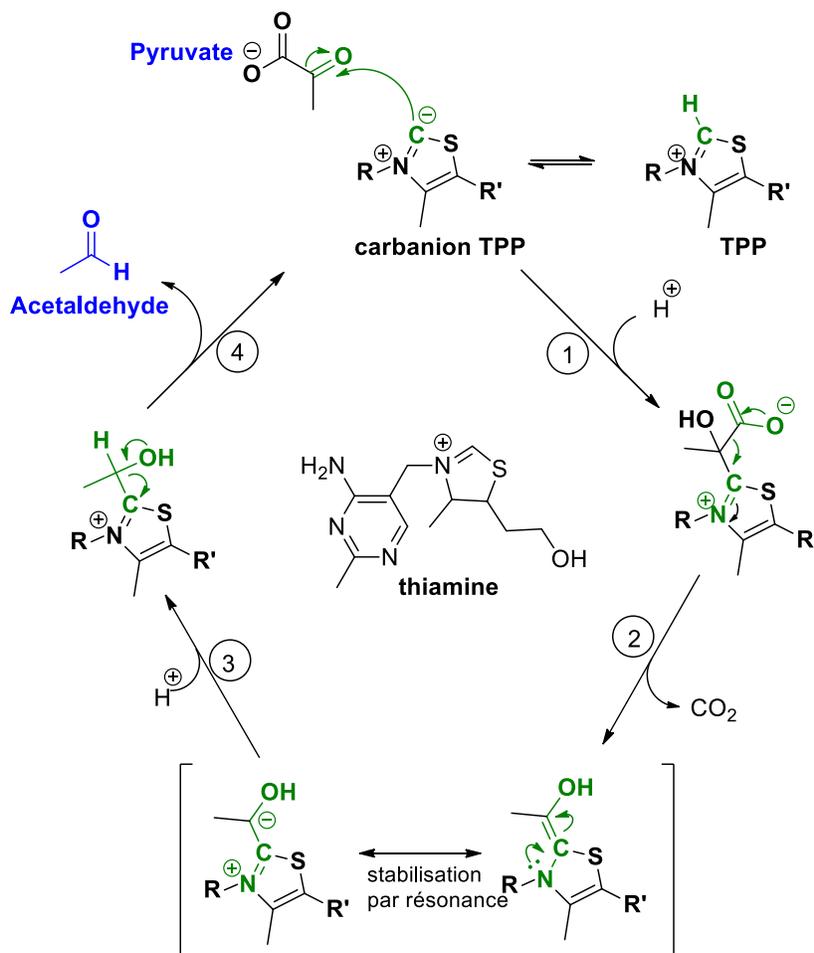


Figure 2. Mécanisme d'action de la thiamine.²

L'utilisation de cyanure comme nucléophile pour la condensation benzoïne reste la voie utilisée industriellement. L'addition de l'ion CN^- sur le benzaldéhyde forme un cyanhydrine stable. Le carbanion ainsi généré joue à son tour un rôle de nucléophile en attaquant une seconde molécule de benzaldéhyde. L'intermédiaire ainsi formé subit alors un transfert de proton –d'où le terme Umpolung- et restitue l'ion cyanure qui produit la benzoïne (Figure 3).⁸ Le cyanure s'avère être un bon catalyseur pour la réaction « Umpolung », car il peut jouer trois rôles distincts : c'est un bon nucléophile, il est attractif pour les électrons et abaisse suffisamment le pKa de l'hydrogène aldéhydique pour que les doublets non liants de

l'oxygène soient capables de déprotoner l'hydrogène aldéhydique. Enfin, le cyanure est un anion stable et s'avère ainsi un bon groupe partant.

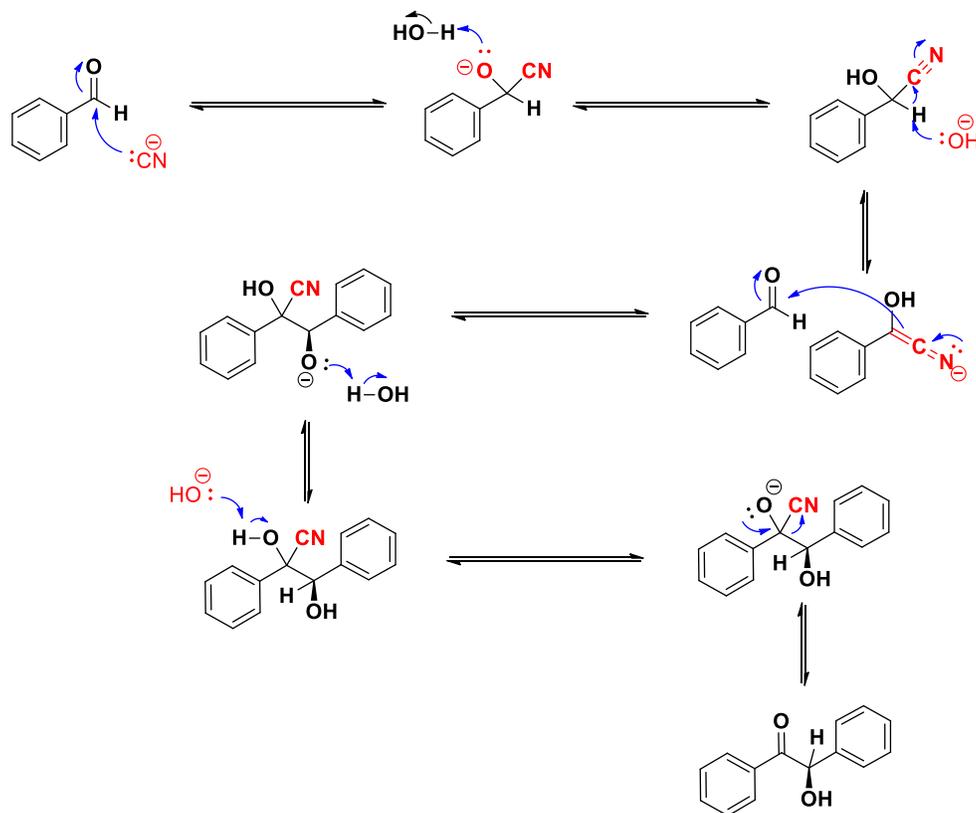


Figure 3. Mécanisme de la réaction de condensation benzoïne avec le cyanure.⁸

En 1954, l'équipe de Ugai et de Mizuhara ont dissout des sels de thiazolium dans de l'éthanol avec du benzaldéhyde. Les auteurs ont alors observé la formation de benzoïne comme Green l'avait déjà mentionné.⁹ Puis, Horecker et Racker ont découvert que l'enzyme thiamine-dépendante transkolétase réalise le transfert d'une unité glucidique à deux atomes de carbone entre les sucres.¹⁰⁻¹² L'équipe de Stetter, qui a reconnu la valeur synthétique de ces réactions, a posé les fondements des NHCs en organocatalyse.¹³ Les NHCs ont ainsi joué un rôle important dans le développement de la biochimie et de la médecine, de la chimie synthétique, de la chimie générale et de la théorie des structures électroniques. Selon Holloczki, malgré le grand nombre d'articles disponibles sur le sujet, il existe une multitude de données qui ne sont pas toutes cohérentes quant au mécanisme, suggérant que celui-ci est resté assez mal connu.^{4,5,7,14,15} Aujourd'hui, le mécanisme est clairement établi ; il a été proposé par Breslow *et al.* en 1958 et est illustré dans la **Figure 4.**¹⁶

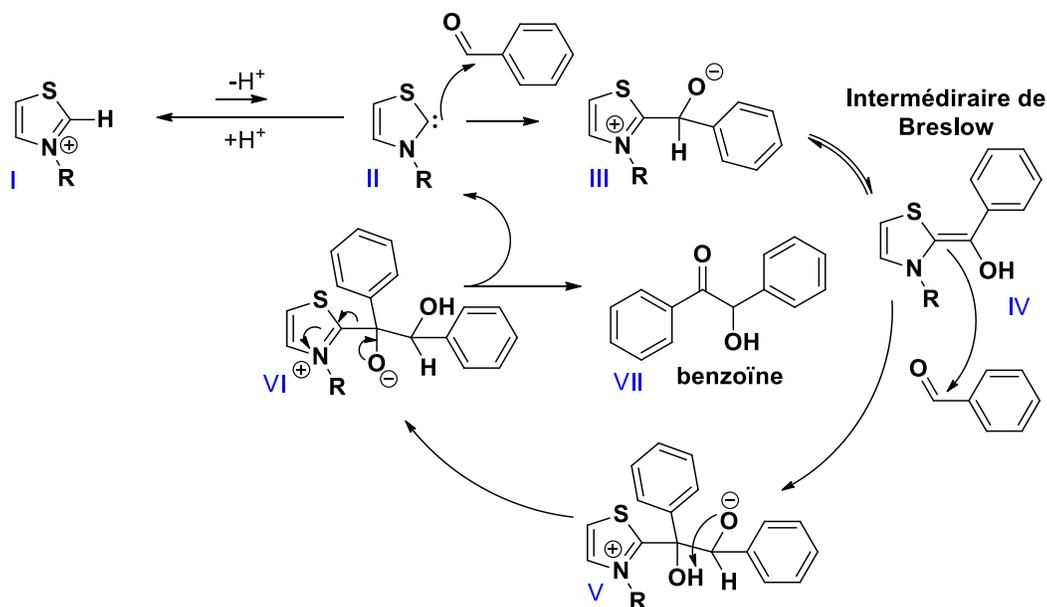


Figure 4. Mécanisme d'action de la thiamine proposé par Breslow.¹⁶

Dans ce mécanisme, l'étape initiale consiste à déprotoner le sel d'azolium **I** pour former le NHC **II**. Celui-ci est nucléophile et réagit avec le substrat électrophile, le benzaldéhyde, pour conduire à l'adduit **III**. Ce dernier peut s'isomériser en **IV** par un mécanisme de protonation/déprotonation.¹⁶ Cette structure appelée « intermédiaire de Breslow » est clef dans le mécanisme, car la double liaison se polarise de telle sorte qu'elle puisse venir réagir avec le substrat (une autre molécule de benzaldéhyde). Après la formation de la nouvelle liaison et un transfert de proton, le NHC **II** et le produit **VII** peuvent se dissocier, fermant ainsi le cycle catalytique.

Contrairement aux cyanures qui ne sont actifs en catalyse qu'avec les substrats aromatiques, les cations azolium permettent aussi de catalyser des réactions analogues avec des substrats aliphatiques.¹ Récemment, un sel de thiazolium a été adapté pour une étude en spectrométrie de masse qui a permis d'observer l'intermédiaire NHC libre, ce qui prouve de manière définitive la présence de cette espèce lors du mécanisme de réaction.¹⁷

Au cours des dernières décennies, plusieurs études théoriques ont également été publiées, montrant que par ce mécanisme, de nombreuses réactions observées expérimentalement peuvent être expliquées.^{1,18-23} Ce mécanisme suppose la formation *in situ* du NHC dans le mélange réactionnel.

Au cours des années 1990, lorsque l'équipe de Regitz évoque la « renaissance des carbènes »,²⁴ Teles *et al.* ont montré que les composés de type thiazolium, imidazolium et triazolium peuvent catalyser ces réactions en suivant le même mécanisme.²⁵ La communauté a alors progressivement remplacé les termes

« catalyse au thiazolium » utilisé par Breslow par « organocatalyse par les carbènes *N*-hétérocycliques ». ²⁶ Pour pouvoir élargir les possibilités de ces catalyseurs, de nouveaux NHCs peuvent donc être conçus spécifiquement pour l'organocatalyse.

Cependant, les NHCs ne peuvent pas être classiquement manipulés à l'air et *a fortiori* en milieu aqueux, en raison de leur sensibilité/instabilité. De ce fait, il existe très peu d'exemples dans la littérature combinant les NHCs et les réactions de catalyse dans l'eau car ils se dégradent rapidement (Voir Chapitre 1, **Figure 19**). On peut tout de même citer les travaux de l'équipe d'Iwamoto en 2006, où les auteurs ont synthétisé un bis(benzimidazolium) pour la synthèse d' α -hydroxy cétones. ^{27,28} La réaction est possible dans l'eau uniquement en présence d'une grande quantité de base (40 mol.%) et de catalyseur (20 mol.%). Les auteurs ont pu recycler le catalyseur, mais celui-ci n'est cependant pas autonome et la base doit être ajoutée à chaque cycle. Ainsi, le catalyseur perd rapidement son activité (au 5^e cycle, le rendement tombe à 40%) (**Figure 5**).

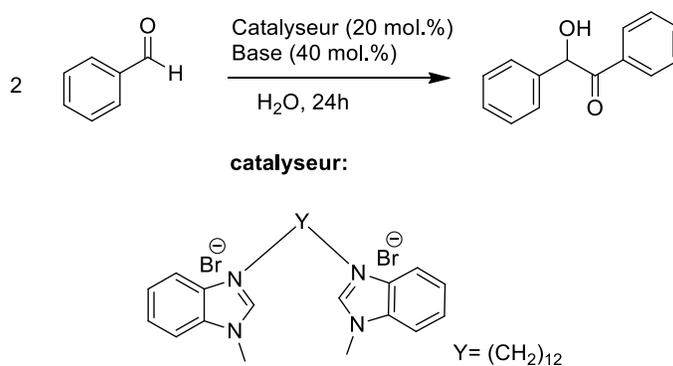


Figure 5. Catalyseur proposé par Iwamoto *et al.* en 2006 pour la réaction de condensation benzoïne dans l'eau. ^{27,28}

Un exemple similaire a été publié par Yan *et al.* concernant le même type de réaction, avec ajout de base pour générer le NHC, dans ce cas, pour une catalyse énantiosélective. ²⁹ Le recyclage du catalyseur n'a cependant pas été discuté. Récemment, Desvergnès *et al.* ont utilisé un catalyseur précurseur de NHC pour la réaction de Stetter en conditions aqueuses. ³⁰ Les auteurs ont utilisé 30 % molaire de catalyseur avec la même quantité de base (DBU). Là encore, le recyclage n'a pas été mentionné. Pour tous ces exemples, l'utilisation d'une quantité importante de base inorganique pour générer le NHC semble indispensable. Les catalyseurs ne s'avèrent pas recyclables, excepté dans l'exemple d'Iwamoto, mais dans ce cas, 20 à 40 mol.% de base ont été ajoutés à chaque cycle. Tous ces travaux sont décrits dans la revue d'Eelkema *et al.* publiée en 2019. ³¹

Dans l'exemple de la condensation benzoïne, la synthèse permet d'obtenir des α -hydroxy cétones. Ce groupe fonctionnel est présent dans de nombreux produits naturels biologiquement actifs, notamment les antidépresseurs et les anti-inflammatoires (**Figure 6**).³² La famille d' α -hydroxy cétones est aussi bien connue pour une utilisation comme catalyseurs de photopolymérisation.³³ Ce type de composé est aussi employé pour traiter les troubles de la peau,^{34,35} pour ses propriétés en optique non linéaire,³⁶ ou bien encore comme chromophores.³⁷ Les benzoïnes constituent un type d' α -hydroxy cétones préparées en couplant deux aldéhydes pour former une nouvelle liaison carbone-carbone. Cette réaction, comme la condensation benzoïne -une réaction « d'umpolung »- est utilisée pour la préparation des acyloïnes.⁴⁻⁷ Comme mentionné, cette réaction est développée industriellement avec des catalyseurs au cyanure ou avec la thiamine.⁸

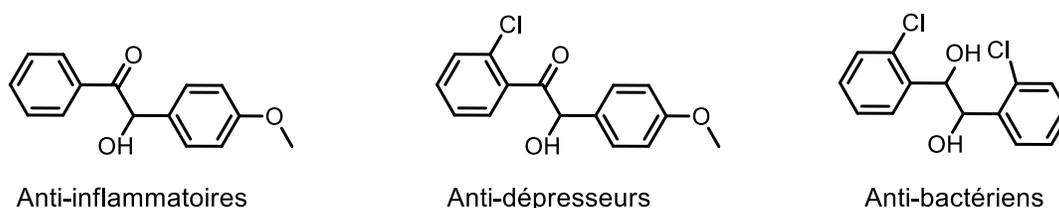


Figure 6. Exemple de molécules à activité biologique synthétisées par condensation benzoïne.

Dans cette partie de mon travail de thèse et comme dans le chapitre précédent, nous avons développé une stratégie pour mettre en œuvre cette réaction directement dans l'eau, en nous inspirant des enzymes et du concept de compartimentalisation des sites actifs. Comme décrit précédemment avec les micelles au cœur réticulé au palladium ou au cuivre, un des enjeux est de pouvoir protéger et isoler les espèces carbéniques de l'environnement aqueux grâce à une nanostructuration. Dans l'optique de se servir de NHCs catalytiques dans l'eau pure, notre stratégie a donc consisté à masquer/protéger et de venir immobiliser ces entités sur une chaîne polymère. Notre approche permettant de générer des cavités hydrophobes a consisté à concevoir des polymères amphiphiles cœur-écorce en forme d'étoile, en l'occurrence des micelles réticulées au cœur.

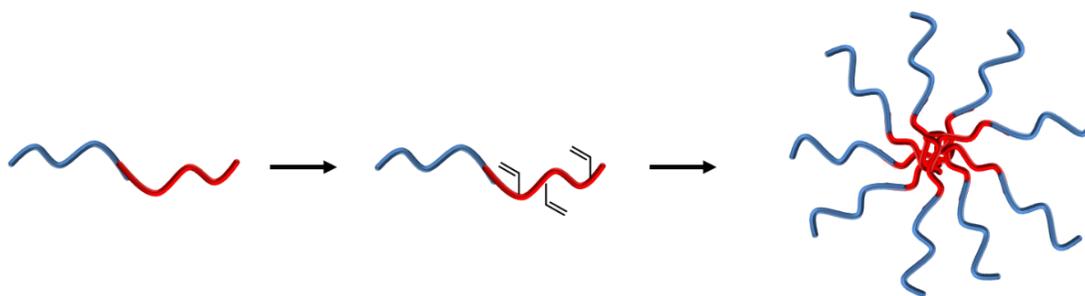


Figure 7. Structure schématique "arm-first".

Ces polymères en étoile ont été élaborés avec précision suivant la méthode dite « arm-first » : Ils sont ainsi constitués de plusieurs chaînes polymères linéaires reliées entre elles à un cœur central plus ou moins compact selon la densité de réticulation et la chimie mise en œuvre (**Figure 7**).³⁸

Comme discuté dans la partie bibliographique (Chapitre 1, **Figure 18**), plusieurs voies pour faciliter l'accès et la manipulation des NHCs ont été développées ces dernières années. Le plus souvent, les stratégies décrites reposent sur l'utilisation de précurseurs latents délivrant le carbène *in situ* par action d'un stimulus (température, addition d'une base ou simple effet de solvant). Ces exemples ont été détaillés dans le **chapitre 1**. On notera que la plupart des travaux décrits nécessitent l'addition d'une espèce chimique pour restituer le carbène sous sa forme masquée.

Notre travail a consisté à concevoir des copolymères dérivés du styrène et de monomères liquides ioniques, basés sur des unités acétate de benzimidazolium, utilisés comme précurseurs de poly(NHC)s stables à l'air. Comme montré par Rogers et Nyulaszi, l'anion acétate permet de générer le carbène *in situ* par simple chauffage (**Figure 8**).

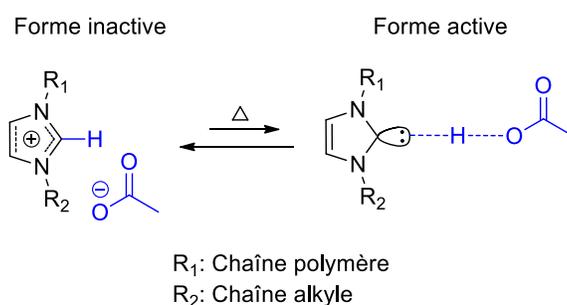


Figure 8. Précurseur de carbène masqué décrit par Rogers et Nyulaszi.^{39,40}

Ce rôle clé de l'anion acétate faiblement basique a été mis en évidence dans notre équipe, quant à sa capacité à déprotoner le carbone en C₂ du groupement imidazolium, dans la synthèse de copolymères statistiques composés de styrène et d'acétate de vinylimidazolium.⁴¹ La structure de ce copolymère est décrite dans la **Figure 9 (Composé A)**. L'activité catalytique du copolymère **A** a été étudiée dans un solvant organique sec. De par la présence de l'anion acétate, ce catalyseur s'avère totalement autonome, en ce sens qu'il ne nécessite pas l'emploi d'un réactif exogène pour déprotoner la position C-2. En effet, le poly(carbène) est généré par simple chauffage.

La compartimentalisation des sites actifs NHCs dans des nanostructures de type SCNPs a également été étudiée dans l'équipe (**Composé B**).⁴² Ces structures ont permis d'augmenter la cinétique de réaction, et donc, de procurer un léger effet de confinement. Toutefois, aucune activité catalytique n'a pu être

démontrée en opérant dans l'eau, le site actif n'étant probablement pas assez isolé de la phase aqueuse. C'est dans la continuité de ces efforts de compartimentalisation que le composé **13** a été synthétisé dans ce travail de thèse.

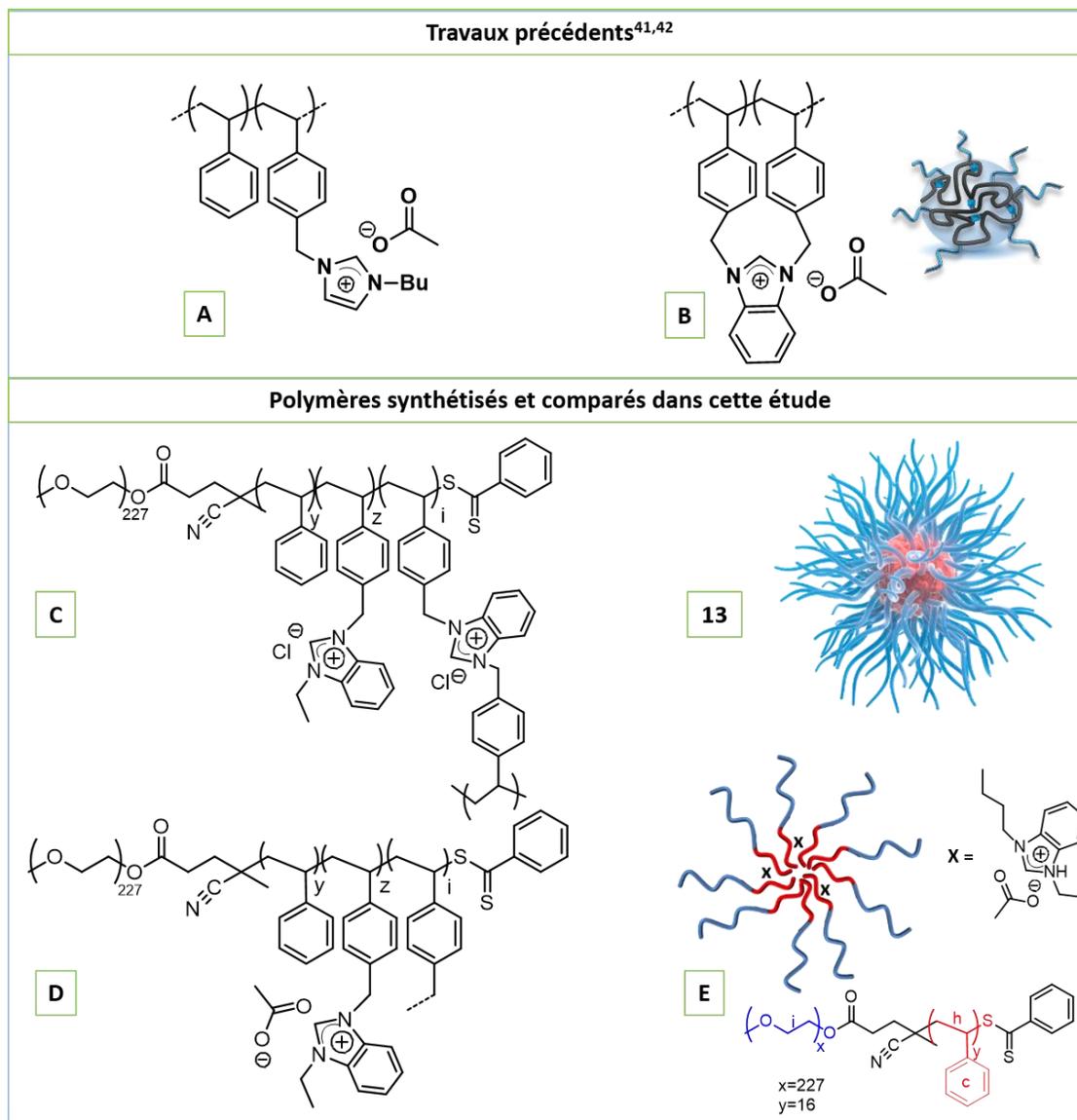


Figure 9. Composés macromoléculaires catalytiques comparés dans ce chapitre.

A titre de comparaison, et pour mettre en évidence l'efficacité de notre système micellaire, plusieurs synthèses ont été réalisées : des micelles neutres intégrant une version moléculaire (**E**), un polymère sans monomère réticulant de type benzimidazolium (**D**) et une structure identique à anion chlorure (**C**).

La synthèse de **C** a été réalisée pour mettre en évidence le rôle de l'anion acétate pour la formation de NHCs lors de la réaction catalysée. La structure **E** a été synthétisée pour montrer l'importance de la présence

du cœur réticulé : une micelle a été synthétisée et une version moléculaire a été ajoutée lors de la nanopréciipitation. Enfin, la structure **D** a été synthétisée sans le monomère réticulant de type benzimidazolium pour montrer son rôle clef lors de la synthèse de notre structure micellaire complexe.

2. Synthèse et caractérisations des pré-catalyseurs dérivés d'acétate de benzimidazolium

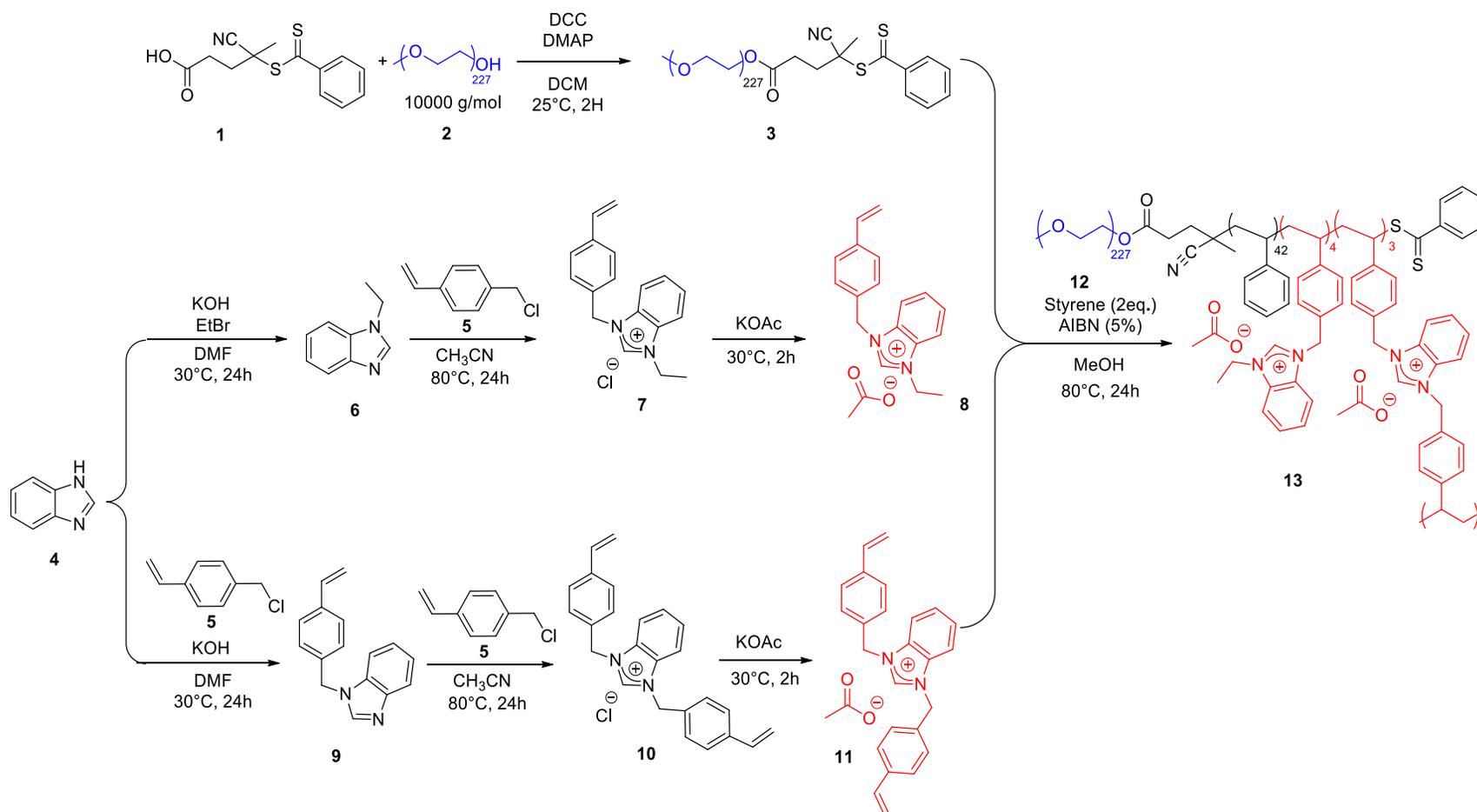
Suite aux travaux réalisés précédemment dans l'équipe, nous avons utilisé des copolymères statistiques de type styrénique comme précurseurs de poly(NHC)s. Ces copolymères incorporent un groupement espaceur entre la chaîne polymère et la partie imidazolium, permettant à priori un accès facilité des substrats aux sites actifs.^{41,43-45} La stratégie générale de synthèse est montrée dans le **Schéma 1**. Celle-ci implique tout d'abord une fonctionnalisation du PEO par l'agent RAFT (macro-RAFT). Trois étapes sont ensuite mises en œuvre, incluant la quaternisation du benzimidazole, la réaction de métathèse d'anion pour ajouter l'acétate, suivie de la copolymérisation radicalaire de type RAFT générant le bloc hydrophobe constitué de styrène et de deux monomères liquide ioniques.

2.1 Préparation de l'agent macro-RAFT de PEO

L'agent macro-RAFT à base de PEO, noté PEO-CTA a été préparé comme dans le chapitre précédent. Ici c'est un PEO hydroxylé monométhyle éther ($10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) (**2**) de masse molaire supérieure à celle du chapitre précédent qui est couplé avec un agent RAFT commercial portant une fonction acide carboxylique, à savoir l'acide 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoïque (**1**). La synthèse et les RMN sont disponibles dans la partie expérimentale (**Figure S01**).

2.2 Synthèse du chlorure de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium

Le monomère liquide ionique **7** est ensuite obtenu en deux étapes, incluant l'alkylation du benzimidazole (**4**) avec le bromoéthane dans le DMF à 30°C en présence de KOH, pour former le *N*-éthylbenzimidazole (**6**), suivie de la réaction de quaternisation de cet intermédiaire par le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène (**5**), dans l'acétonitrile, à 80°C (**Voir RMN et synthèse chapitre 2 ; Figure S02 et S04**). Un élément clef est l'apport d'un monomère de fonctionnalité égale à 4, en l'occurrence, un agent de réticulation, homologue du monomère **8** et permettant de figer/réticuler chimiquement le cœur de la micelle en procurant à la fois une plus grande stabilité et une protection optimale des sites actifs dans l'eau pure.

Schéma 1. Synthèse des nanostructures étoilées **13**.

2.3 Synthèse du chlorure de bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium (**10**)

Sur le même principe que pour le monomère précédent (**7**), le co-monomère réticulant liquide ionique **10** est obtenu en deux étapes. La première étape consiste à alkyler le benzimidazole (**4**) avec le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène (**5**), dans le DMF à 40°C en présence de KOH, pour former le *N*-vinylbenzimidazole (**9**). La deuxième étape implique la quaternisation de cet intermédiaire avec le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène (**5**), dans l'acétonitrile, à 80°C (**Schéma 2 ; Figure S03 et S05**).

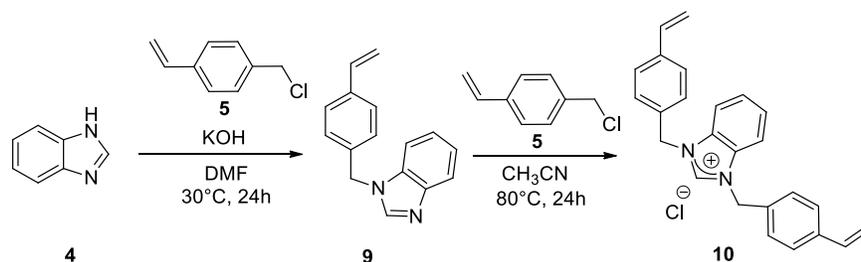


Schéma 2. Synthèse du chlorure de Bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium (**10**).

Le chlorure de bis-*N-N*-4-vinylbenzylbenzylimidazolium (**10**) est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 95%. Ce composé est insoluble dans l'eau, mais soluble dans la plupart des solvants polaires, comme le DMSO, le méthanol, l'éthanol ou encore le DMF. Le monomère a été caractérisé par RMN ¹H et ¹³C dans le DMSO-*d*₆ (**Figure 10-11**).

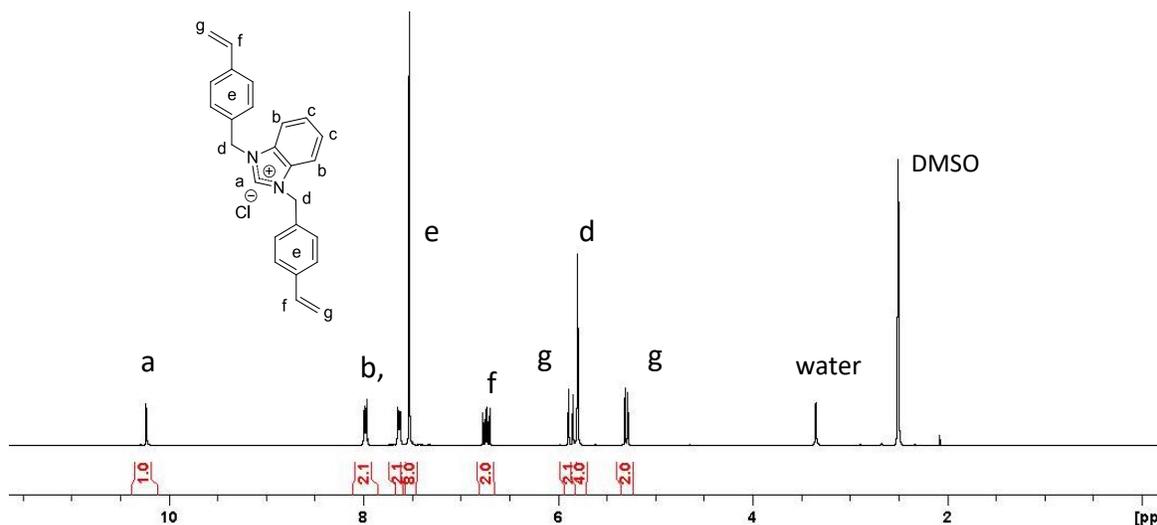


Figure 10. Spectre de RMN ¹H du chlorure de bis-*N-N*-4-vinylbenzylbenzylimidazolium (**10**) dans le DMSO-*d*₆.

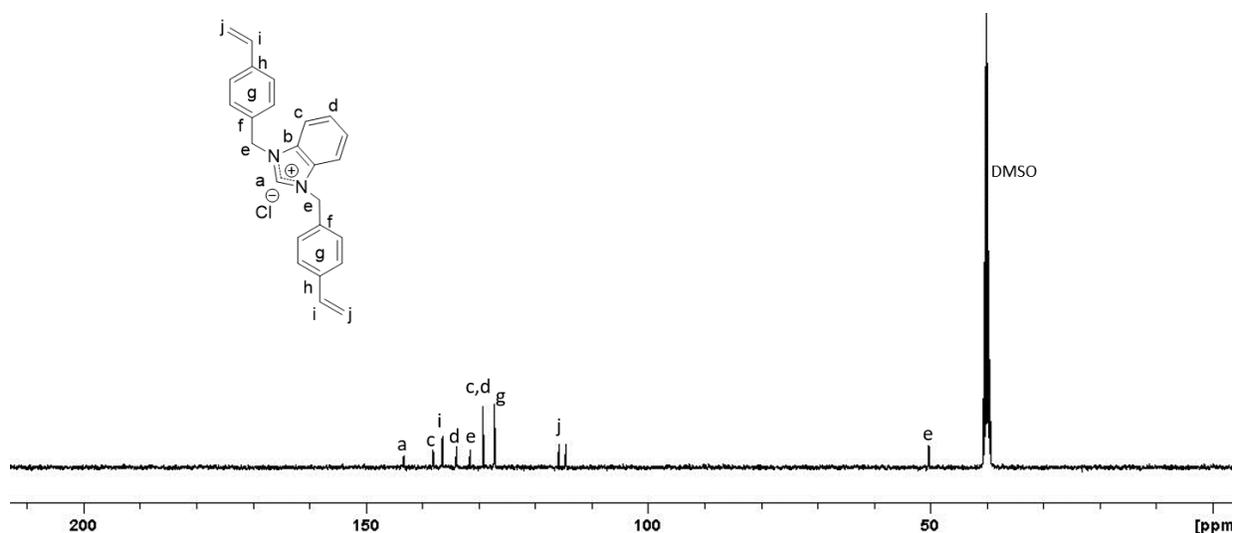


Figure 11. Spectre de RMN ^{13}C du chlorure de bis-*N,N*-4-vinylbenzylbenzylimidazolium (**10**) dans le $\text{DMSO-}d_6$.

Nous pouvons observer les pics de la double liaison (f et g) ainsi que le CH_2 (d) dont l'intégration est quadruplée par rapport au proton a. Le spectre ^{13}C a aussi été totalement attribué. Hormis la présence d'eau dans le $\text{DMSO-}d_6$, aucun pic parasite attribuable à l'un des réactifs ou bien à une impureté n'est visible ; le produit de réaction est donc pur.

Ce monomère a pu être recristallisé et observé en microscopie optique à lumière polarisée, puis caractérisé par diffraction des rayons X (**Figure 12**). La microscopie à lumière polarisée permet de vérifier la formation de cristaux, tandis que l'analyse par diffraction des rayons X nous indique que les 2 benzimidazoles adoptent une conformation *syn*, malgré l'encombrement des groupements styréniques. De plus, on peut voir qu'une molécule d'eau est piégée dans le cristal.

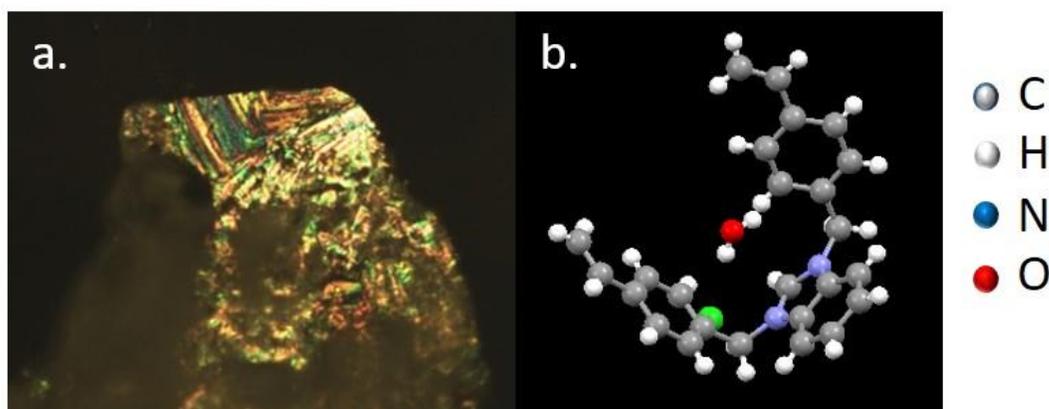


Figure 12. a) Cristaux du monomère dimère (**10**) observé en microscopie optique b) Structure RX.

2.4 Synthèse de l'acétate de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium et de l'acétate de bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium

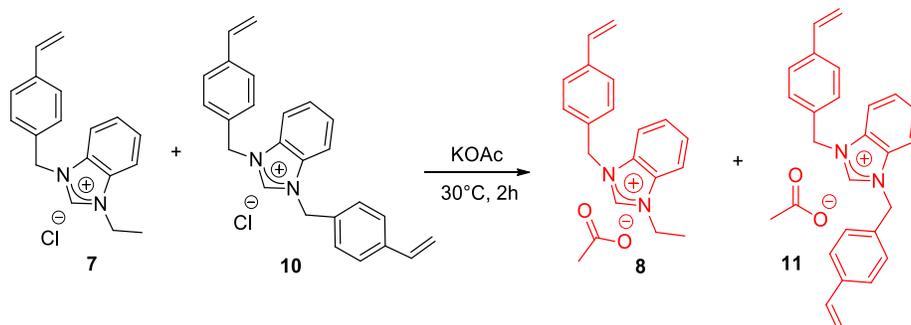


Schéma 3. Synthèse des monomères acétates de 4-vinylbenzyléthylbenzimidazolium et bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium par métathèse d'anion (**8**) et (**11**).

Les monomères fonctionnels générant *à posteriori* les NHCs supportés ont été obtenus par métathèse d'anion, du chlorure vers l'acétate, en utilisant l'acétate de potassium. La force motrice de cette réaction est l'affinité électronique plus forte pour l'acétate, d'une part, et la précipitation du sous-produit formé, le chlorure de potassium (KCl), d'autre part. Le méthanol, mauvais solvant pour les sels inorganiques,⁴⁶ est choisi pour sa bonne solvation des réactifs de départ et du composé final, laissant le chlorure de potassium précipiter. Pour accroître la précipitation du sel, on utilise le méthanol. L'analyse par RMN des monomères à contre anion acétate n'est pas possible car ils ne peuvent pas être isolés. En effet, ces composés semblent se polymériser spontanément au moment où ils sont séchés sous vide à la rampe en formant un gel totalement insoluble. Précédemment dans l'équipe, l'échange d'anion a été établi.⁴¹ Nous nous sommes donc placés ici dans les mêmes conditions pour assurer un échange quantitatif entre l'anion chlorure et l'anion acétate (**Figure S06**).

2.5 Synthèse du copolymère PEO₂₂₇-*b*-(PS-*co*-PIL_m(OAc)-*co*-PIL_d(OAc))

Le bloc statistique PS-*b*-PIL(OAc) a été synthétisé par co-polymérisation RAFT de l'acétate de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium (**8**), du bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium (**11**) et du styrène, en utilisant l'agent macro-RAFT (**3**) à base de PEO. La réaction est réalisée dans le méthanol à 80°C, en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme source de radicaux (**Schéma 4**). Les pointillés sur le **Schéma 4** représentent la liaison avec un autre copolymère amphiphile, le composé 11 permet donc de réticuler le cœur hydrophobe de notre nanostructure micellaire.

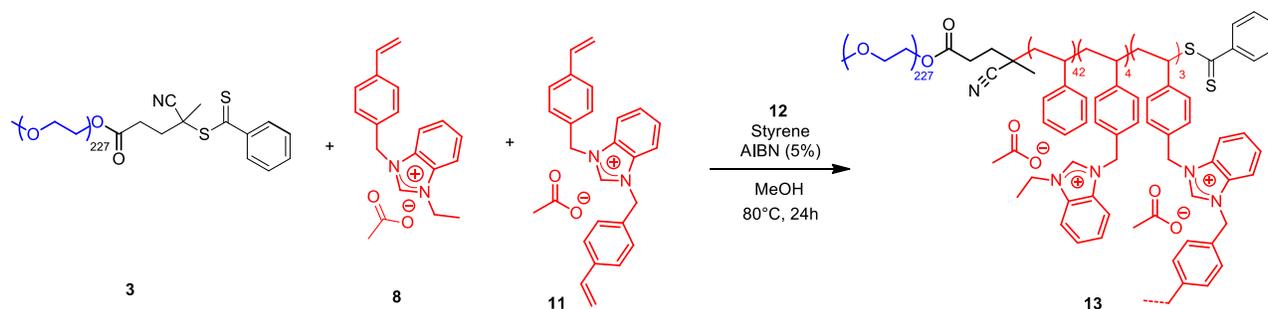


Schéma 4. Synthèse du copolymère (**13**) par RAFT.

Le ratio entre le monomère neutre (PS) et les monomères chargés, au sein du bloc hydrophobe, a été fixé à 0,66/0,33 pour la même raison que précédemment.. Après copolymérisation RAFT pendant 24h, le composé **13** est obtenu sous la forme d'une poudre de couleur jaune, stable à l'air et très soluble dans les solvants polaires, tels que le méthanol, le diméthylsulfoxyde et le tétrahydrofurane. Sa caractérisation par RMN du proton est montrée dans la **Figure 13** (**Figure S07**).

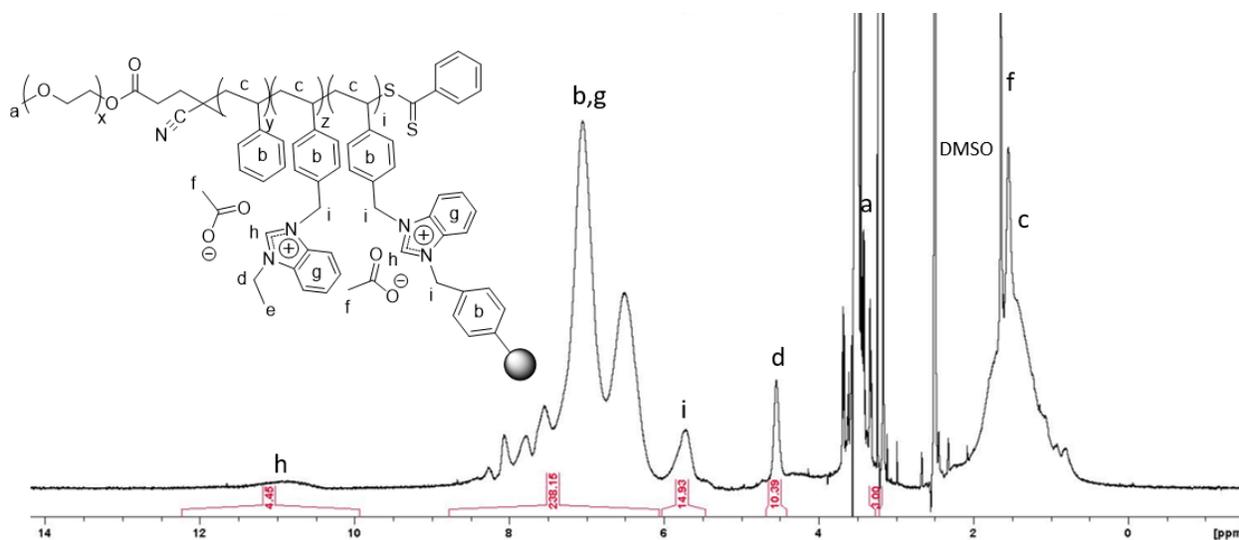


Figure 13. Spectre RMN ^1H du PEO₂₂₇-*b*-(PS-*co*-PIL_m(OAc)-*co*-PIL_d(OAc)) (**13**) dans le DMSO-*d*₆.

On note en particulier la présence du signal h des protons en C₂ des groupements imidazolium, entre 10,0 et 12,0 ppm, ainsi que les protons aromatiques de la partie PIL(OAc) et des unités styrènes (b et g). On peut aussi identifier les protons correspondant aux chaînes de PEO à 3,6 ppm et les protons de la chaîne styrénique entre 0,9 et 2,0 ppm. La composition globale de ce copolymère à blocs, PEO₂₂₇-*b*-(PS-*co*-PIL_m(OAc)-*co*-PIL_d(OAc)), a été déterminée en intégrant le bout de chaîne PEO pour 3H. Puis, le pic correspondant aux unités monomères PIL acétate (d à 4,5 ppm) avec la chaîne éthyl permet de déterminer la proportion de **8** dans le copolymère. Ensuite, on peut déduire du pic à 5,6 ppm (i) la proportion de **11** dans le copolymère. Enfin, les unités styréniques sont déterminées en déduisant les protons aromatiques

dus à la résonance des protons des unités ILs. La copolymérisation RAFT a ainsi permis de former un bloc PS-*co*-PIL(OAc) hydrophobe de masse molaire égale à 6,9 kg.mol⁻¹, soit une fraction massique du bloc hydrophobe de 41% au cœur réticulé par les monomères difonctionnels. Plusieurs compositions ont été synthétisées mais nous présentons ici, celle qui a donné les meilleurs résultats en catalyse.

Ce copolymère a aussi été analysé par SEC avec le THF comme éluant, en présence de LiTFSI suivant la procédure développée par Matyjaszewski et *al.*⁴⁷ et déjà mentionnée dans le chapitre précédent concernant l'élaboration de micelles contenant des métaux pour la catalyse organométallique (**Figure 14**).

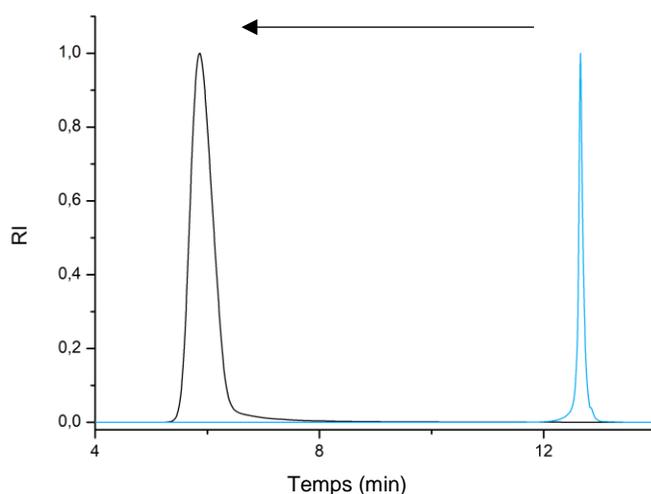


Figure 14. Traces SEC du macro-agent RAFT PEO-CTA (ligne bleue) $M_n = 10.0 \text{ kg.mol}^{-1}$ (**3**), PEO₂₂₇-*b*-(PS₂₄-*co*-PIL(Cl)₁₁) (**13**) $M_n = 1.423 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($dn/dc = 0.1327$) utilisant THF / LiTFSI (10mM) comme éluant.

Les valeurs de dispersité, $\mathcal{D} = 1,02$ et $\mathcal{D} = 1,10$ pour le PEO-CTA et le copolymère à blocs, respectivement, attestent du caractère bien défini des deux composés. L'observation d'un déplacement très net du pic vers les masses molaires plus élevées, après la croissance du bloc PS-*co*-PIL(OAc) (trait noir) témoigne du caractère contrôlé de la copolymérisation RAFT à partir du PEO-CTA.

Pour cette étoile de type « arm-first », le nombre moyen de bras de ces étoiles peut être évalué, notamment grâce à la chromatographie d'exclusion stérique équipée d'un détecteur de diffusion de la lumière. Cette technique nous permet en effet de déterminer la masse réelle grâce à la mesure du dn/dc de nos structures micellaires. Le détail du calcul est disponible dans la partie expérimentale. Ainsi, nous avons déterminé que chaque « étoile » possède 80 bras en moyenne.⁴⁸

Nous avons ensuite étudié les propriétés d'auto-assemblage de ces étoiles au cœur réticulé en milieu aqueux. Ces nano structures ont d'abord été analysées par diffusion de la lumière à 90° (DLS) dans l'eau pure. La **Figure 15-A** correspondante montre une population unique de diamètre moyen égal à 50 nm.

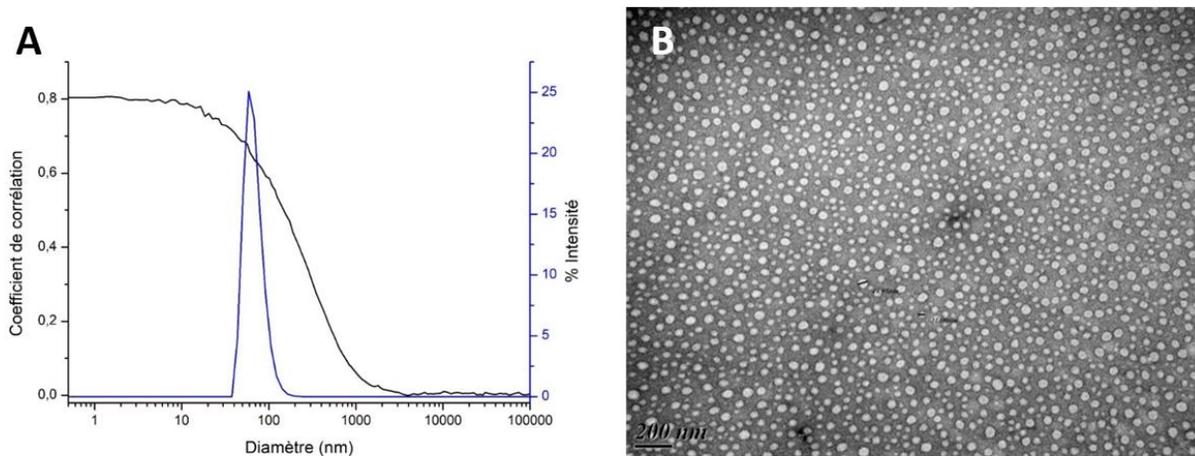


Figure 15. (A) Mesure du diamètre moyen des nanostructures micellaires issues du copolymère **13** par DLS à un angle de 90° dans l'eau à 25°C ; (B) HRTEM des nanostructures micellaires **13** obtenues dans l'eau.

Ces micelles ont aussi été caractérisées par microscopie électronique en transmission (TEM), à partir d'une solution aqueuse évaporée directement sur la grille de TEM. Les images obtenues montrent des objets sphériques de diamètre compris entre 40 et 50 nm (**Figure 15-B**), ce qui est très proche des tailles observées par DLS.

En conclusion, des structures tridimensionnelles formées d'un copolymère à blocs amphiphile composé d'un bloc PEO hydrophile et d'un bloc statistique hydrophobe réticulé de type PS-co-poly(NHC), ont été synthétisées par polymérisation RAFT dans le méthanol. Ces structures de type « arm-first » au cœur réticulé, grâce à la synthèse d'un monomère particulier qui sert ici de réticulant, peuvent être dispersées dans l'eau. Elles contiennent au cœur les sites actifs sous forme masquée pour la catalyse organique. Ces structures ont été caractérisées par RMN ^1H , ^{13}C , diffusion de la lumière et microscopie électronique à transmission. Toutes ces techniques ont permis de déterminer une taille moyenne de 40 à 50 nm. Le cœur hydrophobe est protégé par l'écorce PEO hydrophile. Nous allons maintenant étudier et rendre compte de l'activité catalytique et du fait que les NHCs immobilisés au cœur sont accessibles et suffisamment protégés d'une dégradation par l'eau.

3. Formation de NHCs et applications en catalyse micellaire

3.1 Mise en évidence de la formation de NHCs dans l'eau

Le comportement du composé **13** et son efficacité comme précurseur de NHCs a d'abord été mis en évidence en mettant en œuvre une réaction de couplage, dans des conditions stœchiométriques, entre les unités NHCs masquées et un réactif électrophile, en l'occurrence le disulfide de carbone (CS_2 , **Figure 16**).^{49,50} Cette réaction de couplage, spécifique des NHCs et non équilibrée, va nous permettre de démontrer la capacité des unités acétates de benzimidazolium au cœur à générer des carbènes *in situ*, dans l'eau pure, sans ajout d'aucun autre réactif (**Figure S17**).^{41,49,51}

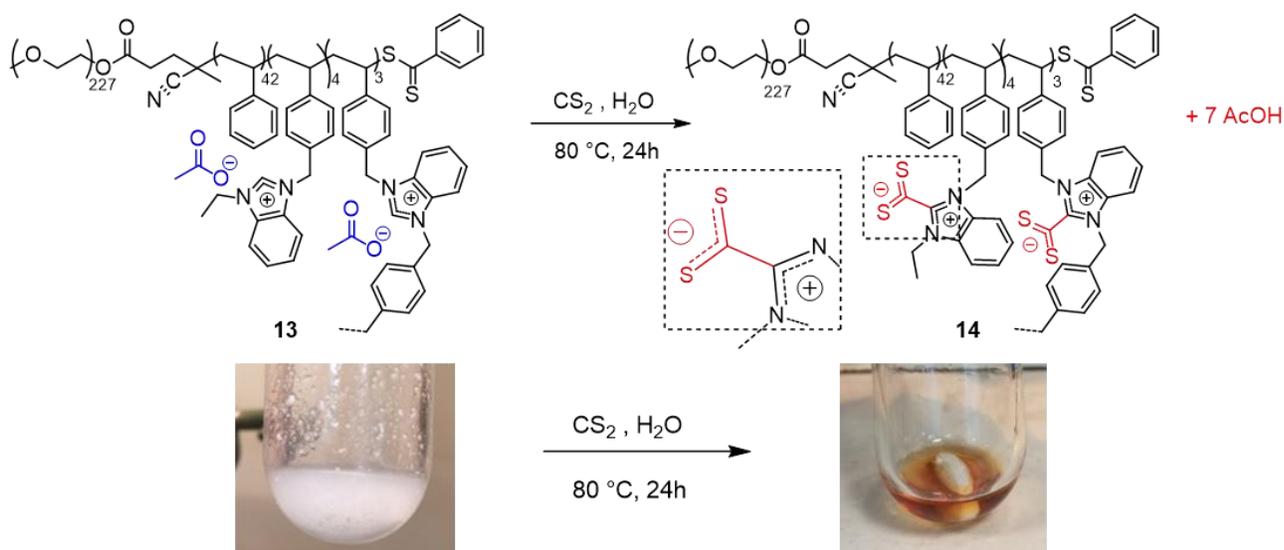


Figure 16. Post modification du polymère (**13**) en présence de CS_2 et synthèse de la polybétaine (**14**).

Il est attendu que la réaction entre le composé **13** et un excès de CS_2 (10 équivalents), dans l'eau à 80°C conduise à la formation de l'adduit de type bétaine $\text{PEO}_{227}\text{-}b\text{-(PS-co-PIL}_m\text{(OAc)-co-PIL}_d\text{(OAc)) dithiolate}$, que l'on peut aussi écrire $\text{PEO}_{227}\text{-}b\text{-(PS-co-(NHC-CS}_2\text{))}$. Ce type d'adduit forme généralement un solide de couleur rouge, caractéristique de la fonction dithiolate d'azolium (NHC-CS_2).⁵² La structure de cette polybétaine **14** a ainsi été authentifiée par RMN ^1H , le spectre correspondant révélant que le pic à 160 ppm dû au proton du carbone en position C_2 a en effet bien disparu. Par RMN ^{13}C , on note par ailleurs l'apparition d'un pic à $\delta = 231$ ppm, caractéristique du groupement dithiolate (**Figure 17**). Cette réaction « témoin » montre ainsi sans ambiguïté que les micelles **13** peuvent générer le copoly(NHC) *in situ* en solution.

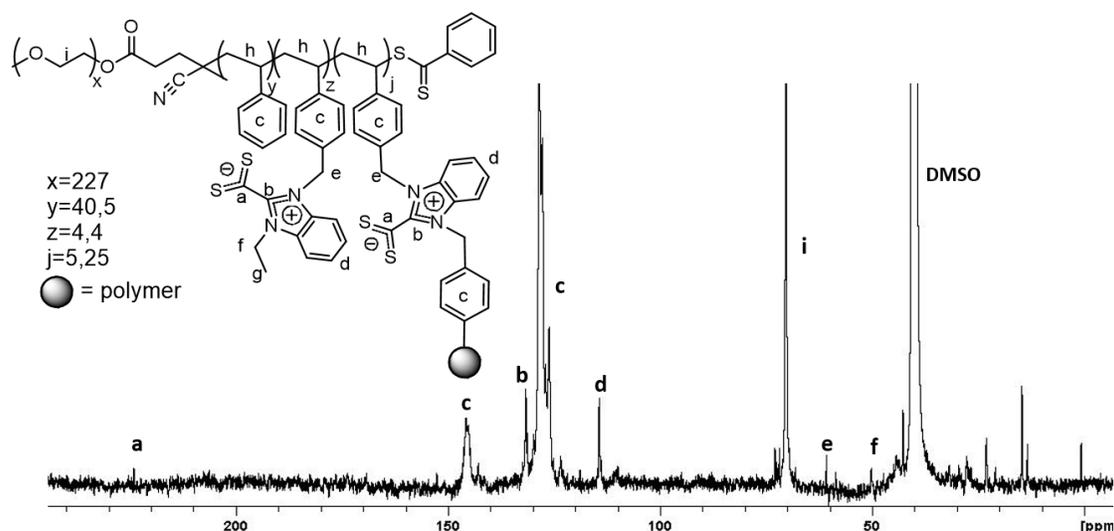


Figure 17. Spectre ^{13}C du composé **14** avec le pic correspondant à la polybétaine dans le $\text{DMSO-}d_6$.

3.2 Evaluation de l'activité des micelles en catalyse organique

Ces nanostructures micellaires ont alors pu être testées dans trois réactions distinctes connues pour être organocatalysées par les NHCs, en l'occurrence, la condensation benzoiné, une réaction de transestérification et une réaction de cyanosilylation (voir **Figure 18** et **Figures S08 à S10**).

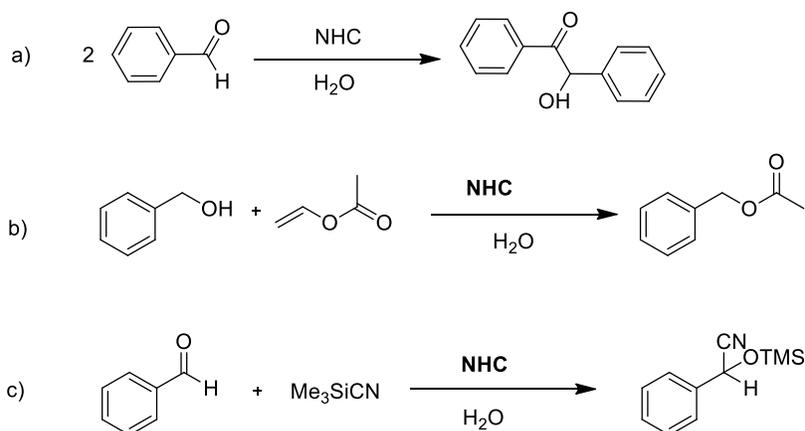


Figure 18. Réactions d'organocatalyse testées dans ce chapitre : a) réaction de condensation benzoiné ; b) transestérification ; c) cyanosilylation.

Toutes ces réactions peuvent en effet être catalysées par des NHCs moléculaires dans des solvants organiques secs.^{41,53,54} Des conditions expérimentales similaires ont été employées ici : les réactifs et les micelles **13** ont été dispersées dans l'eau pure et agitées à 80°C pour 1h, 2h ou 24h. Pour rappel, les réactions ont été brièvement décrites dans la partie bibliographique (**Chapitre 1**).

3.2.1 Condensation benzoïne

La condensation benzoïne est une réaction spécifique des NHCs et des dérivés cyanurés formant une liaison C-C. Cette réaction transforme un aldéhyde aromatique en benzoïne. L'atome de carbone portant la fonction hydroxyle est asymétrique ; cette réaction conduit donc à deux énantiomères. En 1832, Liebig et Wöhler ont synthétisé la benzoïne pour la première fois avec l'acide cyanhydrique (**Schéma 5**).^{55,56}

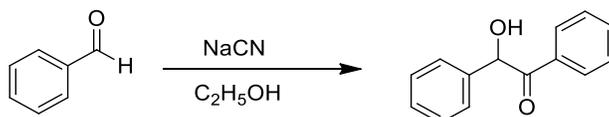


Schéma 5. Synthèse décrite par Liebig et Wöhler en 1832.⁵⁶

Dans les travaux précédents menés dans l'équipe, ces réactions ont toujours été effectuées en milieu inerte dans un solvant organique sec, afin d'éviter la dégradation des NHCs en présence d'eau.⁴¹

La condensation benzoïne a d'abord été testée dans le THF sec, puis dans l'eau pure, en présence de 10%, puis 5% molaire de catalyseur, par rapport à la quantité d'unités précurseur de NHCs (**Tableau 1**).

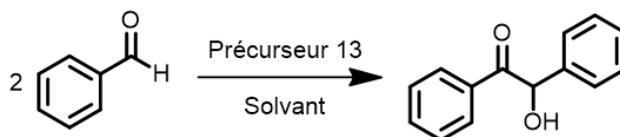
Un bullage d'argon a été réalisé afin de supprimer l'oxygène du milieu. Dans le THF, des conversions de l'ordre de 63% ont été obtenues (**Tableau 1, entrée 1**).⁴¹ L'ajout d'eau a été effectué progressivement et, dans ces nouvelles conditions, nos structures micellaires conservent leur activité catalytique. La réaction a lieu de manière aussi efficace en présence de 5% et même 20% d'eau (**Tableau 1, entrées 2 à 4**). Enfin, la réaction a été mise en œuvre dans l'eau pure. Ces nouvelles conditions ont conduit à des conversions en benzoïne de 90%, bien supérieures à celles obtenues dans le THF (63%) ; (**Tableau 1, entrée 6**).

Cette réaction est facile à suivre par RMN ¹H, en comparant les valeurs des intégrations du proton a du benzaldéhyde ($\delta = 9,8$ ppm) au proton b de la benzoïne formée ($\delta = 5,7$ ppm, voir **Figure 19**).

La nette amélioration notée en milieu aqueux peut être attribuée, entre autre, à la précipitation de la benzoïne qui est insoluble dans l'eau. Ainsi, cela permet d'une part d'éviter la désactivation des sites NHCs par les fonctions hydroxyles du produit. D'autre part, la benzoïne est très facilement récupérée par simple filtration. Une série d'expériences a alors été réalisée dans l'eau pure. La réaction a notamment été effectuée à 25°C, procurant un taux de conversion de 25% en 24h, et de 58% en 1 semaine. Aucune réaction n'avait pu être mise en évidence à cette température dans les travaux précédents (**Tableau 1, entrée 5**). Puis, la même réaction a été effectuée avec succès sans qu'il soit nécessaire de faire buller la solution aqueuse à l'argon. La cinétique de réaction est cependant plus lente : au bout de 24h en effet, une conversion de 53% a été observée (**Tableau 1, entrée 7**). Les **entrées 8 et 9** correspondent à des

expériences témoins effectuées sans catalyseur, en présence et en absence d'eau. Aucune réaction n'a été observée dans ces conditions. Enfin, la charge catalytique a été diminuée à 5 mol.% dans l'eau pure, conduisant à une conversion de 95% en 1 h à 80°C (**Tableau 1, entrée 10**).

Tableau 1. Condensation benzoïne en présence du catalyseur micellaire **13**.



| Entrée | Catalyseur (%) | Solvant | Temp (°C) | Argon | Time | Conversion ^a (%) |
|--------|----------------|---------------------------|-----------|-------|--------|-----------------------------|
| 1 | 10 | THF | 80°C | 20min | 24h | 63 |
| 2 | 10 | THF+ 5% H ₂ O | 80°C | 20min | 24h | 50 |
| 3 | 10 | THF+ 5% H ₂ O | 80°C | 20min | 3 days | 72 |
| 4 | 10 | THF+ 20% H ₂ O | 80°C | 20min | 24h | 54.5 |
| 5 | 10 | H ₂ O | 25°C | 20min | 24h | 25 |
| 6 | 10 | H ₂ O | 80°C | 20min | 24h | 90 |
| 7 | 10 | H ₂ O | 80°C | No | 24h | 53.7 |
| 8 | 0 | H ₂ O | 80°C | 20min | 24h | 0 |
| 9 | 0 | No | 80°C | 20min | 24h | 0 |
| 10 | 5 | H ₂ O | 80°C | 20min | 1h | 95 |

^a Conversion déterminée par RMN ¹H (**Figure 19**)

Il a aussi été vérifié que la benzoïne ne peut être obtenue avec un précurseur à anion chlorure. Ce résultat témoigne du rôle prépondérant du contre-anion acétate comme « auto-déprotonant ». Cet anion « non-innocent » permet en effet de générer les unités NHCs de manière autonome, *i.e* sans ajout de base externe. D'autre part, le rôle du monomère réticulant, **11**, permet au cœur d'être suffisamment hydrophobe pour « protéger » les sites actifs pour la catalyse.

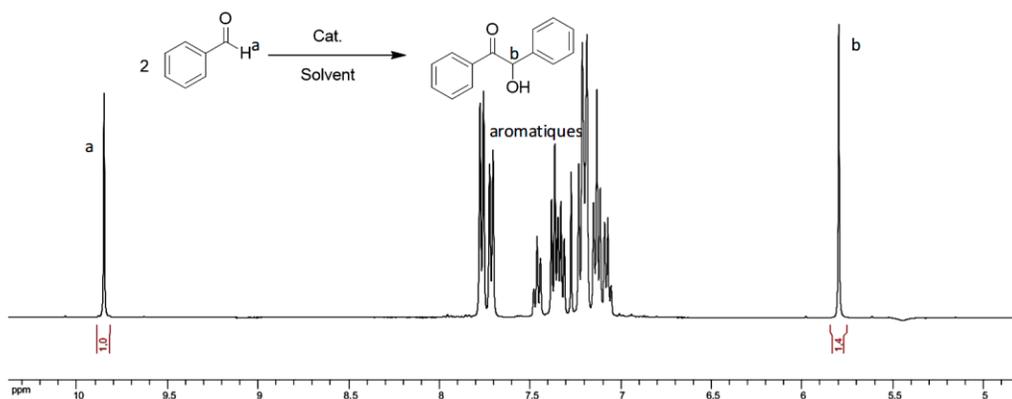


Figure 19. Exemple de suivi par RMN ^1H de la réaction de condensation benzoïne dans le CDCl_3 catalysée par **13**.

L'économie d'atomes a donc été calculée sur la réaction de condensation benzoïne dans nos conditions expérimentales. Dans les années 1990, Trost a publié un article définissant l'économie d'atome pour évaluer rapidement l'impact environnemental des réactions chimiques.⁵⁷ L'économie d'atome est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stœchiométrique.

Dans notre cas, la réaction de condensation benzoïne montre une économie d'atome de 100%, c'est-à-dire que tous les atomes impliqués se retrouvent dans les produits de réaction. L'eau et le catalyseur peuvent en outre être réutilisés pour un nouveau cycle (**Figure S16**).

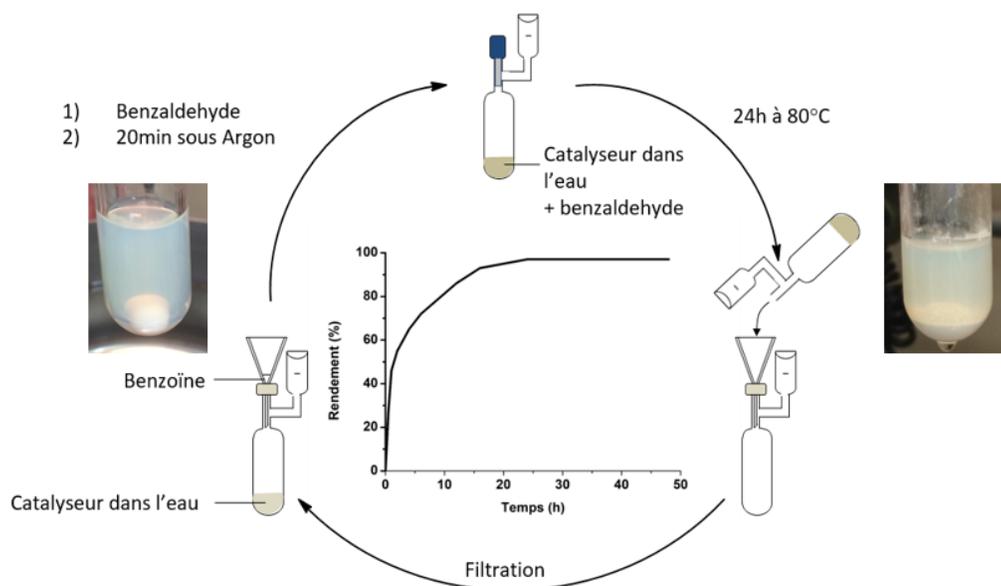


Figure 20. Réaction du benzaldéhyde à 80°C - Représentation schématique du procédé de recyclage mis en jeu avec le composé **13**, après la réaction d'organocatalyse dans l'eau pure.

Comme mentionné, le produit de réaction, insoluble dans l'eau, peut être très facilement recyclé par simple filtration sans ajout du moindre additif externe, contrairement aux précédents systèmes développés (**Figure 20**).^{41,43,58,59}

La cinétique de réaction a été étudiée sur la réaction de condensation benzoïne à 80°C. A notre solution contenant le catalyseur micellaire **13** est ajouté le benzaldéhyde. Puis, l'argon est mis à buller pendant 20min et la réaction est portée à 80°C. Dans le cas du benzaldéhyde, on observe déjà 80% de conversion en 10h de réaction (**Figure 21**). Des conversions entre 80% et 97% peuvent être atteintes après au moins cinq cycles catalytiques, démontrant la robustesse dans le temps du nanocatalyseur micellaire **13** à base de NHC masqués.

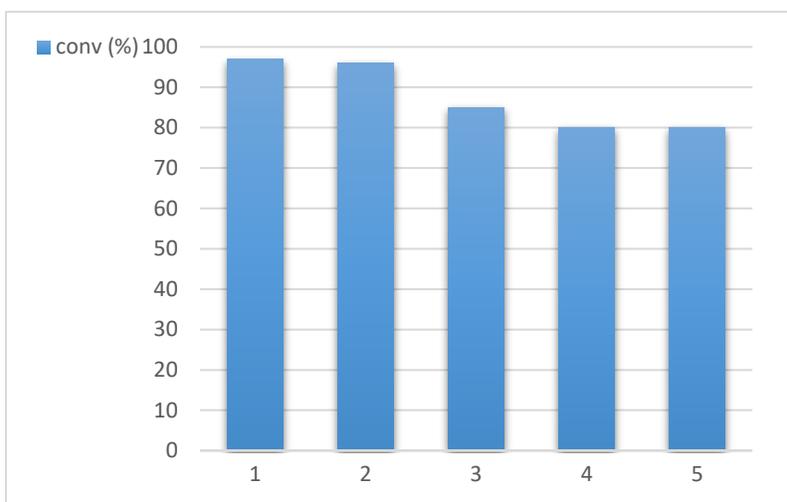


Figure 21. Cycles catalytiques pour la condensation benzoïne avec le catalyseur **13** dans l'eau pure à 80°C pendant 24h.

Le champ d'applications des substrats de cette réaction de condensation benzoïne dans l'eau pure a ensuite été examiné. Dans le cas des composés iodo-, bromo- et chloro- benzaldéhydes substitués en *ortho* ou en *para*, ainsi que pour l'acétaldéhyde, des conversions supérieures à 80% ont été obtenues comme montré dans la **Figure 22**. Le composé methoxy *para*-substitué réagit moins, peut-être dû à la délocalisation du doublet non-liant de l'oxygène avec le cycle aromatique et le carbonyle. Enfin, le composé fluoré donne une conversion plus faible en benzoïne, certainement dû à la nature de ce substrat qui est une poudre difficilement soluble dans l'eau. On note que la réaction s'avère très efficace avec la majorité des aldéhydes aliphatiques et aromatiques différemment substitués.

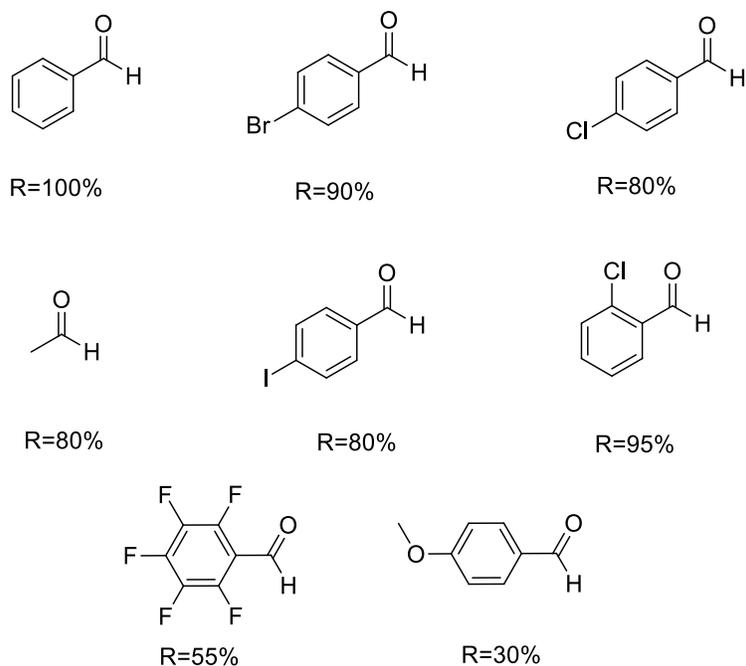


Figure 22. Champ d'application du nanocatalyseur **13**.

Il était important d'analyser les micelles catalytiques après réaction. L'analyse par HRTEM après recyclage (**Figure 23**) a permis de montrer que les composés conservent leur morphologie de particules sphériques, avec une taille assez similaire à celle observée avant catalyse (entre 30 et 50nm).

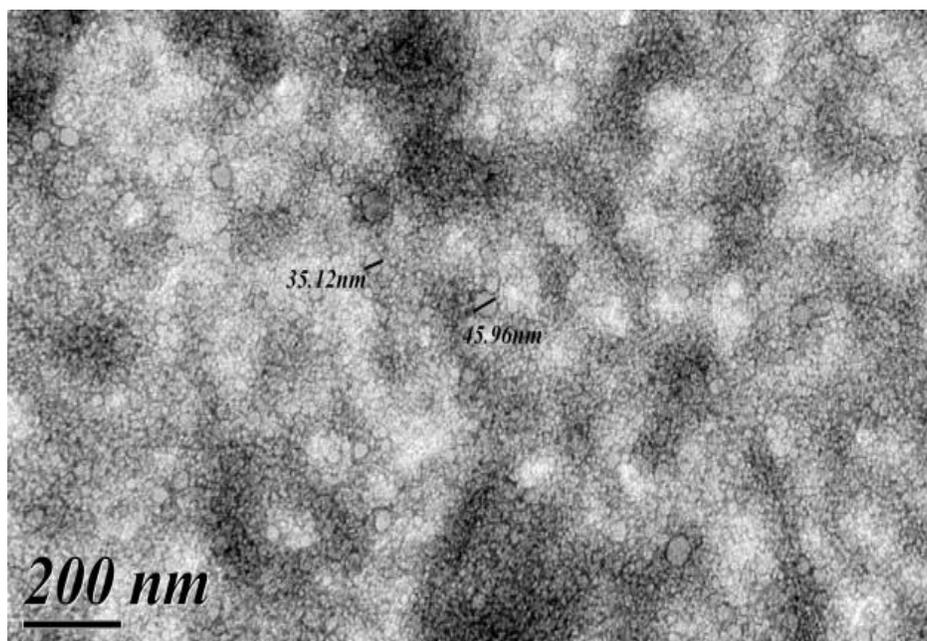


Figure 23. TEM partie aqueuse après catalyse.

3.2.2 Effet des différents composés (anion, réticulant) sur la catalyse de la condensation benzoïne

Pour mettre en évidence l'importance de la nanostructuration résultant d'une méthodologie conçue en amont employée pour la synthèse du catalyseur micellaire **13**, nous avons synthétisé des modèles déjà présentés dans la **partie 1, Figure 9**. Ainsi, nous avons comparé les performances catalytiques de ces différents systèmes (**Figure 24**).

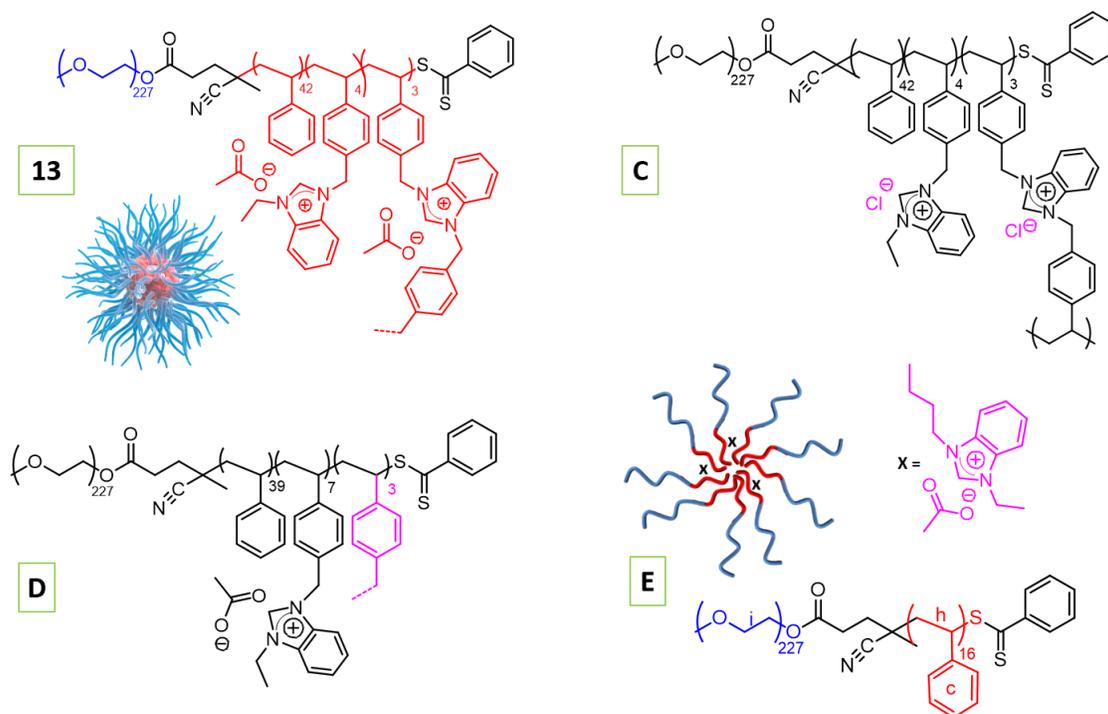


Figure 24. Modèles synthétisés dans ce travail pour comparer les activités catalytiques sur la réaction de condensation benzoïne.

Pour rappel, le composé **C** (voir la **partie expérimentale Figures S12, S13 et S18**) a été conçu pour rendre compte de l'effet de l'anion acétate. La structure **E** a été synthétisée pour mettre en avant le rôle du cœur réticulé. Quant à la structure **D**, elle a été synthétisée en l'absence du monomère particulier **11** pour mettre en évidence tout l'intérêt de ce composé vis-à-vis des performances catalytiques des micelles.

Aucune réaction n'a lieu en présence du composé **C** dans l'eau, ce qui démontre que la présence de l'anion acétate est indispensable pour générer les NHCs. Pour le composé **E**, le fait qu'aucune réaction n'ait lieu, témoigne du fait que le cœur réticulé permet de protéger le site actif de l'hydrolyse lorsque les NHCs sont libérés pendant la réaction de condensation benzoïne. Enfin, en présence du composé **D** contenant le divinylbenzène (DVB) à la place du composé **11**, la catalyse fonctionne de manière moindre (C=52% en

24h). Ce qui signifie que, à quantité d'acétate équivalente, l'efficacité catalytique des micelles **13** est largement supérieure. Le réticulant **11** est donc primordiale pour créer le microenvironnement nécessaire à la catalyse.

3.2.3 Transestérification

Les carbènes sont aussi de bons catalyseurs organiques de réactions de transestérification. Celles-ci ont lieu entre un alcool et un ester. Ici, nous avons étudié la réaction de transestérification entre l'alcool benzylique et l'acétate de vinyle. Cette réaction a été testée avec le pré-catalyseur **13** (Schéma 6).⁶⁰

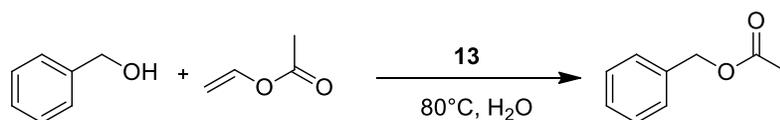


Schéma 6. Réaction de transestérification entre l'alcool benzylique et l'acétate de vinyle, en présence du pré-catalyseur **13**.

La conversion en acétate de benzyle peut être facilement suivie par RMN, en comparant le pic du proton **a** au -CH₂-OH de l'alcool benzylique (4,0 ppm) avec celui du proton **b** du -CH₂-O-CO- de l'acétate de benzyle (5,0 ppm), comme illustré **Figure 25** (**Figure S14**).

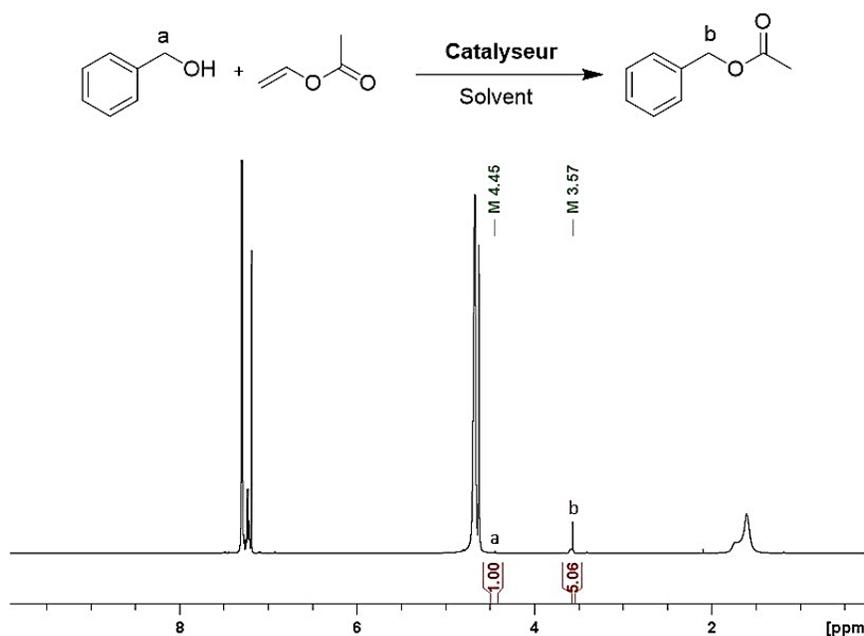


Figure 25. RMN ¹H du suivi de la réaction de transestérification entre l'alcool benzylique et l'acétate de vinyle dans le CDCl₃.

On en déduit que les micelles catalytiques **13** montrent une excellente activité catalytique pour le premier cycle, avec une conversion en acétate de benzyle calculée à environ 88% en 2 heures. En utilisant un

procédé de recyclage identique à celui mis en place pour la condensation benzoïne, d'excellentes conversions ont également été obtenues après 5 cycles, à savoir entre 80 et 90%.

3.2.4 Cyanosilylation

Une dernière réaction connue elle aussi pour être catalysée par les carbènes NHCs à été réalisée. Il s'agit de la cyanosilylation du benzaldéhyde par le cyanure de triméthylsilyle, toujours avec le catalyseur **13**, dans l'eau pure (**Schéma 7**).⁶¹

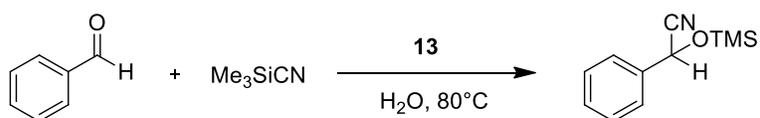


Schéma 7. Réaction de cyanosilylation entre le benzaldéhyde et le cyanure de triméthylsilyle, en présence du précurseur **13**.

En l'absence de catalyseur, cette réaction nécessite 26h pour parvenir à conversion complète. En présence de notre pré-catalyseur et dans les mêmes conditions, on peut effectuer cette réaction en 1h. La charge catalytique peut même être réduite à 5 mol.% du fait de la grande efficacité de notre système. A nouveau, le pré-catalyseur est facile à recycler par simple filtration et montre d'excellentes efficacités catalytiques. La réaction est facile à suivre par RMN ¹H, en comparant les intégrations du proton **a** de l'aldéhyde (9,8 ppm) au proton **b** en position α du groupement cyano du composé silylé final (5,3 ppm), comme illustré **Figure 26 (Figure S15)**. Les cinq cycles réalisés conduisent tous à une conversion complète en seulement 1h.

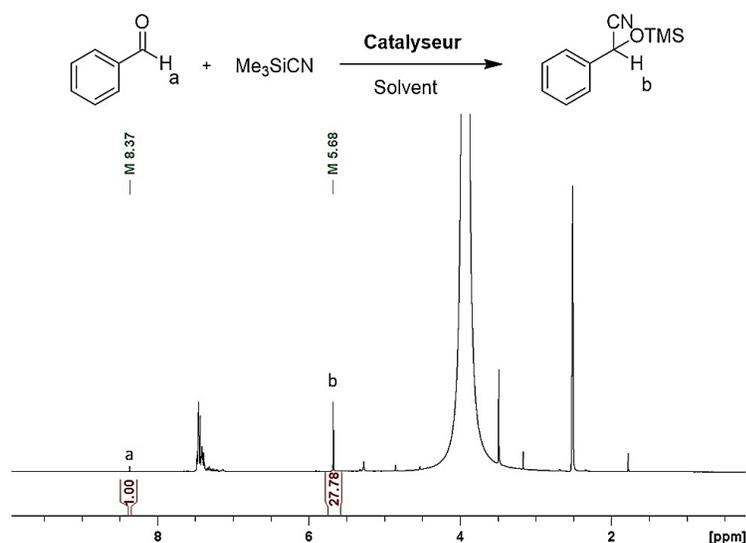


Figure 26. RMN ¹H de suivi de la réaction de cyanosilylation entre le benzaldéhyde et le cyanure de triméthylsilyle dans le CDCl₃.

Conclusion

Cette partie de la thèse propose une stratégie s'inspirant du principe d'une catalyse enzymatique -la pyruvate oxydase- où des entités carbéniques latents permettent une réaction de catalyse hautement sélective. Ce travail s'inscrit aussi dans le contexte de la conception de nanoréacteurs/nanocatalyseurs synthétiques mimant les enzymes. Les activités de recherches de notre équipe se focalisent depuis plusieurs années sur le développement de divers copolymères incorporant/immobilisant des fonctions carbènes pour la catalyse. Jusqu'à présent, cependant, tous ces catalyseurs supportés sur polymère n'avaient montré leur efficacité que dans des solvants organiques, et jamais dans l'eau pure. Pour relever ce défi, nous avons développé ici le concept « d'organocatalyse micellaire » par des carbènes *N*-hétérocycliques, ce qui, à notre connaissance, n'avait jamais été décrit dans la littérature. Ce chapitre a donc fait l'objet d'un dépôt d'un brevet (FR3102767 (30/10/2019) et WO2021083997 (29/10/2020).

Des micelles réactives, constituées d'un cœur hydrophobe réticulé chimiquement et immobilisant des fonctions carbènes latentes, ont ainsi été élaborées. Ces micelles sont issues de l'auto-assemblage de copolymères amphiphiles conçus à façon, et peuvent être dispersées dans l'eau pure, en procurant une activité catalytique unique, dans différentes réactions modèles de la chimie moléculaire utilisant les carbènes comme catalyseurs organiques. Les précurseurs de carbènes sont introduits sous la forme d'unités de type acétate de benzimidazolium dans le cœur hydrophobe du nanoréacteur. Les sites catalytiques carbéniques sont alors générés *in situ* par simple chauffage, et ce, de manière autonome, c'est à dire sans avoir recours à un composé chimique exogène. Les carbènes ainsi immobilisés sur les chaînes copolymères et ségrégués / confinés dans le cœur hydrophobe sont alors protégés d'une hydrolyse parasite. Comme réactions pouvant être catalysées par ces nanoréacteurs dans l'eau pure, on peut citer la condensation du benzaldéhyde pour former la benzoïne -avec un rendement quasi-quantitatif en seulement 1 heure-, et des réactions de transestérification et de cyanosilylation.

La principale avancée présentée dans ce chapitre est d'avoir mis en évidence la possibilité de générer et de manipuler des carbènes en milieu aqueux, sans hydrolyse ou dégradation prématurée, tout en procurant une activité organocatalytique exceptionnelle au cours des multiples cycles de réaction. De tels catalyseurs micellaires, montrant une telle activité, facilement séparables et exempts de métaux pourraient être adaptés à un large éventail de réactions qui ne peuvent généralement pas être réalisées en milieu aqueux, comme la réaction de Stetter ou encore des réactions de polymérisations (PMMA, lactones). En tant que tels, les nanocatalyseurs à base de NHCs pourraient trouver des applications,

notamment dans la synthèse pharmaceutique, où il est important de minimiser l'utilisation de catalyseurs et de solvants métalliques potentiellement toxiques.

Dans ces chapitres 2 et 3, des supports polymères ont été synthétisés pour supporter des précurseurs de carbènes : dans un cas comme ligands pour les métaux de transition, dans l'autre cas directement comme catalyseurs organiques dans l'eau pure. Dans le chapitre suivant, une autre facette de certains NHCs va être exploitée, en l'occurrence, leur capacité à s'auto-dimériser de manière réversible, pour élaborer des réseaux polymères dynamiques.

Références

1. Hollóczki, O. The mechanism of N-heterocyclic carbene organocatalysis through a magnifying glass. *Chem. – A Eur. J.* **26**, 4885–4894 (2020).
2. Peters, R. A. Professor of Bio-chemistry, University of Oxford. **XXXI**, 483–492 (1938).
3. Westerfeld, W. W., Knox, W. E. & Green, D. Carboxylases of animal tissues. **145**, 69–85 (1942).
4. Bugaut, X. & Glorius, F. Organocatalytic umpolung: N-heterocyclic carbenes and beyond. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 3511 (2012).
5. Enders, D., Niemeier, O. & Henseler, A. Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes. *Chem. Rev.* **107**, 5606–5655 (2007).
6. Díez-Gonzalez, S. & Ed. *N-heterocyclic carbenes*. (Royal Society of Chemistry, 2010).
7. Díez-González, S. & Nolan, S. P. Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. *Coord. Chem. Rev.* **251**, 874–883 (2007).
8. Tarr, J. C. & Johnson, J. S. Lanthanum tricyanide-catalyzed acyl silane - Ketone benzoin additions. *Org. Lett.* **11**, 3870–3873 (2009).
9. Mizuhara, S. & Handler, P. Mechanism of thiamine-catalyzed reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 571–573 (1954).
10. Horecker, B. L. The pentose phosphate pathway. *J. Biol. Chem.* **277**, 47965–47971 (2002).
11. Horecker, B. L. & Smyrniotis, P. Z. The coenzyme function of thiamine pyrophosphate in pentose phosphate metabolism. *Journal of the American Chemical Society* **75**, 1009–1010 (1953).
12. Racker, E., De La Haba, G. & Leder, I. G. Thiamine pyrophosphate, a coenzyme of transketolase. *Journal of the American Chemical Society* **75**, 1010–1011 (1953).
13. Stetter, H. & H., K. Acyloin condensation by thiazolium ion catalysis: butyroin. *Org. Synth.* **62**, 170 (1984).
14. Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M. & Glorius, F. An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature* **510**, 485–496 (2014).
15. Flanigan, D. M., Romanov-Michailidis, F., White, N. A. & Rovis, T. Organocatalytic reactions enabled by N-heterocyclic carbenes. *Chem. Rev.* **115**, 9307–9387 (2015).
16. Breslow, R. On the mechanism of thiamine action. IV. 1 Evidence from studies on model systems. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3719–3726 (1958).
17. Zeng, H., Wang, K., Hu, Z. & Lee, J. K. The benzoin condensation: Charge tagging of the catalyst allows for tracking by mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **369**, 92–97 (2014).
18. Dudding, T. & Houk, K. N. Asymmetric catalysis special feature Part II: Computational predictions of stereochemistry in asymmetric thiazolium- and triazolium-catalyzed benzoin condensations. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **101**, 5770–5775 (2004).
19. Hollóczki, O., Kelemen, Z. & Nyulászi, L. On the organocatalytic activity of N-heterocyclic carbenes: Role of sulfur in thiamine. *J. Org. Chem.* **77**, 6014–6022 (2012).
20. Reddi, Y. & Sunoj, R. B. Origin of stereoselectivity in a chiral N-heterocyclic carbene-catalyzed desymmetrization of substituted cyclohexyl 1,3-diketones. *Org. Lett.* **14**, 2810–2813 (2012).
21. Li, Z., Wei, D., Wang, Y., Zhu, Y. & Tang, M. DFT study on the mechanisms and stereoselectivities of the [4 + 2] cycloadditions of enals and chalcones catalyzed by N-heterocyclic carbene. *J. Org. Chem.* **79**, 3069–3078 (2014).
22. Johnston, R. C., Cohen, D. T., Eichman, C. C., Scheidt, K. A. & Ha-Yeon Cheong, P. Catalytic kinetic resolution of a dynamic racemate: highly stereoselective β -lactone formation by N-heterocyclic carbene catalysis. *Chem. Sci.* **5**, 1974–1982 (2014).
23. Langdon, S. M., Legault, C. Y. & Gravel, M. Origin of chemoselectivity in N-heterocyclic carbene catalyzed cross-benzoin reactions: DFT and experimental insights. *J. Org. Chem.* **80**, 3597–3610

- (2015).
24. Regitz, M. Nucleophile carbene: eine ungläubliche renaissance. *Angew. Chemie* **108**, 791–794 (1996).
 25. Henrique Teles, J., Melder, J.-P., Enders, D., Breuer, K. & Raabe, G. The chemistry of stable carbenes. Part 2. Benzoin-type condensations of formaldehyde catalyzed by stable carbenes. *Helv. Chim. Acta* **79**, 61–83 (1996).
 26. Breslow, R. & Schmuck, C. The mechanism of thiazolium catalysis. *Tetrahedron Lett.* **37**, 8241–8242 (1996).
 27. Iwamoto, K., Kimura, H., Oike, M. & Sato, M. Methylene-bridged bis(benzimidazolium) salt as a highly efficient catalyst for the benzoin reaction in aqueous media. *Org. Biomol. Chem.* **6**, 912 (2008).
 28. Iwamoto, K., Hamaya, M., Suzuki, Y. & Sato, M. Benzoin reaction in water as an aqueous medium catalyzed by benzimidazolium salt. *Tetrahedron Lett.* **47**, 7175–7177 (2006).
 29. Yan, J. N-heterocyclic carbene-catalyzed asymmetric benzoin reaction in water. *J. Org. Chem.* **83**, 7547–7552 (2018).
 30. Debais, M., Hamoud, A., Drain, R., Barthélémy, P. & Desvergnés, V. Bio-inspired NHC-organocatalyzed Stetter reaction in aqueous conditions. *RSC Adv.* **10**, 40709–40718 (2020).
 31. Van der Helm, M. P., Klemm, B. & Eelkema, R. Organocatalysis in aqueous media. *Nat. Rev. Chem.* **3**, 491–508 (2019).
 32. Mousavi, M. & Seyfi, H. Preparation of α -hydroxy ketones from aromatic aldehydes. *Org. Chem. J.* **1**, 17–23 (2011).
 33. Boczna, P.-. Photoactive epichlorohydrin, 2. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.* **237**, 163–171 (1996).
 34. Ghorab, M. ., El-Sharief, A. M. S., Ammar, Y. . & Mohamed, S. . Synthesis and radiation stability of novel biologically active sulfur compounds derived from 1,2-bis(4-amino-5-mercapto-s-triazol-3-yl)ethane. *Farm.* **55**, 354–361 (2000).
 35. Du, J., Singh, H. & Yi, T.-H. Antibacterial, anti-biofilm and anticancer potentials of green synthesized silver nanoparticles using benzoin gum (*Styrax benzoin*) extract. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **39**, 1923–1931 (2016).
 36. Ortega-martínez, R. Synthesis , characterization and evaluation of nonlinear optical properties of chiral hydrobenzoin monomers. **7**, 435–444 (2004).
 37. Kammath, V. B., Šebej, P., Slanina, T., Kříž, Z. & Klán, P. Photoremovable chiral auxiliary. *Photochem. Photobiol. Sci.* **11**, 500–507 (2012).
 38. Benaglia, M., Puglisi, A. & Cozzi, F. Polymer-supported organic catalysts. *Chem. Rev.* **103**, 3401–3430 (2003).
 39. Rodríguez, H., Gurau, G., Holbrey, J. D. & Rogers, R. D. Reaction of elemental chalcogens with imidazolium acetates to yield imidazole-2-chalcogenones: Direct evidence for ionic liquids as proto-carbenes. *Chem. Commun.* **47**, 3222–3224 (2011).
 40. Kelemen, Z., Hollóczki, O., Nagy, J. & Nyulászi, L. An organocatalytic ionic liquid. *Org. Biomol. Chem.* **9**, 5362–5364 (2011).
 41. Lambert, R., Coupillaud, P., Wirotius, A.-L., Vignolle, J. & Taton, D. Imidazolium-based poly(ionic liquid)s featuring acetate counter anions: Thermally latent and recyclable precursors of polymer-supported N-heterocyclic carbenes for organocatalysis. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 1143–1149 (2016).
 42. Lambert, R., Wirotius, A.-L. & Taton, D. Intramolecular quaternization as folding strategy for the synthesis of catalytically active imidazolium-based single chain nanoparticles. *ACS Macro Lett.* **6**, 489–494 (2017).
 43. Coupillaud, P., Vignolle, J., Mecerreyes, D. & Taton, D. Post-polymerization modification and

- organocatalysis using reactive statistical poly(ionic liquid)-based copolymers. *Polymer*. **55**, 3404–3414 (2014).
44. Kuzmicz, D., Coupillaud, P., Ambrogi, M., Taton, D. & Yuan, J. Functional mesoporous poly(ionic liquid)-based copolymer monoliths: From synthesis to catalysis and microporous carbon production. *Polymer*. **55**, 3423–3430 (2014).
 45. Lambert, R., Wirotius, A. L., Vignolle, J. & Taton, D. C-C couplings in water by micellar catalysis at low loadings from a recyclable polymer-supported Pd(II)-NHC nanocatalyst. *Polym. Chem.* **10**, 460–466 (2019).
 46. Pinho, S. P. & Macedo, E. A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents. *J. Chem. Eng. Data* **50**, 29–32 (2005).
 47. He, H. A Simple and universal gel permeation chromatography technique for precise molecular weight characterization of well-defined poly(ionic liquid)s. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4227–4230 (2013).
 48. Li, W. & Matyjaszewski, K. Star polymers via cross-linking amphiphilic macroinitiators by AGET ATRP in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10378–10379 (2009).
 49. Delaude, L., Demonceau, A. & Wouters, J. Assessing the potential of zwitterionic NHOCS₂ adducts for probing the stereoelectronic parameters of N-heterocyclic carbenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1882–1891 (2009).
 50. Tudose, A., Demonceau, A. & Delaude, L. Imidazol(in)ium-2-carboxylates as N-heterocyclic carbene precursors in ruthenium-arene catalysts for olefin metathesis and cyclopropanation. *J. Organomet. Chem.* **691**, 5356–5365 (2006).
 51. Coupillaud, P., Pinaud, J., Fèvre, M., Mecerreyes, D. & Taton, D. Poly(ionic liquid)s based on imidazolium hydrogen carbonate monomer units as recyclable polymer-supported N-heterocyclic carbenes: Use in organocatalysis. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **51**, 4530–4540 (2013).
 52. Delaude, L. Betaine adducts of N-heterocyclic carbenes: synthesis, properties, and reactivity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1681–1699 (2009).
 53. Fèvre, M., Pinaud, J., Leteneur, A., Gnanou, Y., Vignolle, J., Taton, D., Miqueu, K., Sotiropoulos, J.-M., Imidazol(in)ium Hydrogen Carbonates as a Genuine Source of N-Heterocyclic Carbenes (NHCs): Applications to the Facile Preparation of NHC Metal Complexes and to NHC-Organocatalyzed Molecular and Macromolecular Syntheses. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6776–6784 (2012).
 54. Glorius, F. N-heterocyclic carbenes in catalysis—An introduction. in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis* **21**, 1–20 (2006).
 55. Menon, R. S., Biju, A. T. & Nair, V. Recent advances in N-heterocyclic carbene (NHC)-catalysed benzoin reactions. *Beilstein J. Org. Chem.* **12**, 444–461 (2016).
 56. Wöhler & Liebig. Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure. *Ann. der Pharm.* **3**, 249–282 (1832).
 57. Trost, B. M. The atom economy - A search for synthetic efficiency. *Science*. **254**, 1471–1477 (1991).
 58. Fèvre, M., Coupillaud, P., Miqueu, K., Vignolle, J. & Taton, D. Imidazolium hydrogen carbonates versus imidazolium carboxylates as organic precatalysts for N-heterocyclic carbene catalyze reactions. *J. Org. Chem.* **77**, 10135–10144 (2012).
 59. Pinaud, J., Vignolle, J., Gnanou, Y. & Taton, D. Poly(N-heterocyclic-carbene)s and their CO₂ adducts as recyclable polymer-supported organocatalysts for benzoin condensation and transesterification reactions. *Macromolecules* **44**, 1900–1908 (2011).
 60. Grasa, G. A., Kissling, R. M. & Nolan, S. P. N-heterocyclic carbenes as versatile nucleophilic catalysts for transesterification/acylation reactions. *Org. Lett.* **4**, 3583–3586 (2002).
 61. Song, J. J. Activation of TMS-CN by N-heterocyclic carbenes for facile cyanosilylation of carbonyl compounds. *J. Org. Chem.* **71**, 1273–1276 (2006).

Partie expérimentale

(Experimental Section)

Materials

Benzimidazole (>95%), 4-vinylbenzyl chloride (90%) and Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (CPAD; ≥97%) were obtained from Aldrich and used as received. Poly(ethylene oxide) monomethylester (CH₃O-PEG₂₂₇-OH; 10000 g.mol⁻¹) was obtained from Fluka and used as received. Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 99%) was received from Aldrich and was purified by recrystallization from methanol. Styrene was dried over CaH₂ and distilled prior to use. 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (99%) was obtained from Alfa Aesar and 4-dimethylaminopyridine (99%) was obtained from TCI and use as received. Benzaldehyde (Aldrich, 99.5%), benzyl alcohol (Aldrich, 99%) and were distilled prior to use. Vinyl acetate (Aldrich, 99%) was dried over CaH₂ and distilled prior to use. Trimethylsilylcyanide (TMSCN, 98%, ABCR) was used as received. Potassium acetate (KOAc 99.7%, Aldrich) was dried at 50 °C for 12 h under vacuum prior to use. Tetrahydrofuran (THF) was distilled over Na/benzophenone. Ethyl acetate, Dimethylformamide (DMF) and acetonitrile (99.7%, Aldrich) were used without further purification. Methanol was distilled over metallic Na prior to use. Dichloromethane was distilled over CaH₂ before use. MilliQ water filtered at 0.22 μm was used.

Instrumental analyses

¹H NMR, ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker AC-400 spectrometer in appropriate deuterated solvents. All ¹³C measurements were performed at 298 K on a Bruker Avance III 400 spectrometer operating at 100.7 MHz and equipped with a 5 mm Bruker multinuclear direct cryoprobe. Transmission Electron Microscopy (TEM) images were recorded at Bordeaux Imaging center (BIC) on a Hitachi H7650 microscope working at 80 kV. Samples dissolved in THF (0.5 g.L⁻¹) were prepared by dropping 0.4 μL of the micelles solution in water onto a copper grid (200 mesh coated with carbon). Uranyl acetate was used as contrast agent. Dynamic light scattering (DLS) experiments of the samples prepared in THF were performed using an ALV CGS-3 Compact Goniometer System, equipped with a 35 mW HeNe linear polarized laser with a wavelength of 632.8 nm. Polymer molar masses were determined by Size Exclusion Chromatography (SEC) using tetrahydrofuran (THF + lithium bromide LiTf2N 10Mm) as the eluent. Measurements in THF were performed on an Ultimate 3000 system from Thermoscientific equipped with diode array detector DAD. The system also include a multi-angles light scattering detector MALS, a

viscometer and differential refractive index detector dRI from Wyatt technology. Polymers were separated on a PSS SDV Linear S gel columns (300 x 8 mm) (exclusion limits from 1000 Da to 150 000 Da) at a flowrate of 1 mL/min. Columns temperature was held at 36°C. dn/dc were determined using the differential refractive index detector dRI from Wyatt technology.

Figure S01: Synthesis of PEO-CTA macro-RAFT agent 3. CH₃O-PEO₂₂₇-OH (10.0 g, 1.0 mmol) was dissolved in 30 mL of dichloromethane and added in a three-neck round-bottom flask equipped with a magnetic stirring bar. After azeotropic distillation of tetrahydrofuran at reduced pressure to remove water traces, 558.8 mg (2.0 mmol) of CPAD and 30.5 mg (0.25 eq., 0.25 mmol) of 4-dimethylaminopridine (DMAP) were added. After homogenization by stirring, 618.9 mg (3 eq., 3 mmol) of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) were added in portions. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 days. The precipitated urea was filtered. The resulting pinkish compound was recovered by three successive precipitations into a large excess of diethyl ether. The solid pink compound was dried under vacuum at room temperature (9.0 g, yield = 90 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 (m, 2H), δ = 7.50 (m, 1H), δ = 7.30 (m, 2H), δ = 4.30 (t, 2H), δ = 3.50-3.80 (m, 227H), δ = 3.40 (dm, 2H), δ = 3.30 (s, 3H), δ = 1.85 (s, 3H).

¹³C-NMR (100.7 MHz, CDCl₃): δ = 166.0, 126.4, 125.0, 124.0, 118.5, 65.0, 64.2, 61.8, 59.8, 43.0, 22.0.

Figure S02: Synthesis of *N*-ethylbenzimidazole 6. Benzimidazole (6 g, 51 mmol) was dissolved in DMF (50 mL) and 5.72 g of potassium hydroxide were added (2 eq., 102 mmol). The solution was stirred for 30 minutes and 4.17 mL of ethyl bromide were added drop-wise. After stirring at room temperature for 24h, the solution was diluted with 50 mL of water and extracted with chloroform (6 x 25 mL). Organic phases were combined, dried over MgSO₄ and evaporated, yielding a yellow viscous oil (6.62 g, 45 mmol, yield = 89 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.65-7.70 (m, 2H), δ = 7.05-7.20 (m, 3H), δ = 3.80 (q, 2H), δ = 1.50 (t, 3H).

¹³C-NMR (100.7 MHz, CDCl₃): δ = 144.0, 142.0, 133.0, 123.0, 122.0, 120.0, 109.8, 39.5, 15.0.

Figure S03: Synthesis of 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride by quaternization (PIL_m(OAc)) 7. 1-Vinyl-4-chloromethylstyrene (2.9 mL, 20.8 mmol) and *N*-ethylbenzimidazole (2 mL, 20.8 mmol) were dissolved in acetonitrile (20 mL) and heated to 80 °C for 24h, resulting in a yellow solution. The solvent was evaporated and the resulting oil was washed with ethyl acetate and diethyl ether. The product was dried for three hours under vacuum, yielding white powder (5.78 g, 19.3 mmol, yield = 93%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.0$ (s, 1H), $\delta = 8.10\text{-}7.90$ (dd, 2H), $\delta = 7.65$ (m, 2H), $\delta = 7.50$ (m, 4H), $\delta = 6.85$ (m, 1H), $\delta = 5.80$ (d, 2H), $\delta = 5.80$ (s, 2H), $\delta = 5.22$ (d, 2H), $\delta = 4.50$ (q, 2H), $\delta = 1.59$ (t, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.0$, 137.8, 136.0, 133.0, 130.2, 129.0, 128.2, 115.0, 114.0, 49.6, 42.0, 13.6.

Figure S04: Synthesis of 4-vinylbenzylbenzimidazole 9. 1-Vinyl-4-chloromethylstyrene (8.9 ml, 64 mmol) and *N*-benzimidazole (5.0 g, 42 mmol) were dissolved in DMF (10 mL) with potassium hydroxide (4.7g, 85 mmol) and stirred at 45 °C for 18h. The solution was diluted with 50 mL of water and extracted with chloroform (6 x 25 mL). Organic phases were combined, dried over MgSO_4 and evaporated, yielding yellow viscous solution (9.9 g, 42 mmol, yield = 100 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.43$ (s, 1H), $\delta = 7.68$ (m, 1H), $\delta = 7.51$ (m, 1H), $\delta = 7.43$ (d, 2H), $\delta = 7.19$ (d, 2H), $\delta = 6.69$ (dd, 1H), $\delta = 5.79$ (d, 1H), $\delta = 5.49$ (s, 2H), $\delta = 5.23$ (d, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.7$, 144.0, 137.1, 137.0, 136.5, 134.1, 128.2, 126.9, 119.9, 115.0, 111.2, 47.9

Figure S05: Synthesis of Bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium chloride by quaternization (PIL_d(OAc)) 10.

1-Vinyl-4-chloromethylstyrene (8.9 mL, 64 mmol) and 4-vinylbenzylbenzimidazolium (9.9 g, 42 mmol) were dissolved in acetonitrile (40 mL) and stirred at 80 °C for 24h, resulting in a white precipitate at the bottom of the flask. The product was dried for three times with diethyl acetate and under vacuum, yielding a white powder (12.1 g, 31.2 mmol, yield = 73 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.50$ (s, 1H), $\delta = 8.00$ (d, 2H), $\delta = 7.60$ (d, 2H), $\delta = 7.55$ (m, 8H), $\delta = 6.75$ (dd, 2H), $\delta = 5.80$ (d, 2H), $\delta = 5.75$ (s, 4H), $\delta = 5.35$ (d, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.0$, 137.8, 136.0, 133.0, 130.2, 129.0, 128.2, 115.0, 114.0, 50.0.

Figure S06: Synthesis of 4-vinylbenzylimidazolium acetate and Bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium acetate by anion metathesis 8 & 11. 4-Vinylbenzylimidazolium chloride (0.34 g, 1.1 mmol) and Bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium chloride (0.17g, 0.42 mmol) were dissolved in 5 mL of dry methanol. In a separate flask, 0.17 g of potassium acetate (1.7 mmol) was dissolved in 5 mL of dry methanol. Both solutions were combined and stirred at 40 °C for 24h, leading to a white precipitate. The solution was filtered and directly use for radical copolymerization in order to avoid self-polymerization.

Figure S07: Synthesis of PEO₂₂₇-*b*-(PS-*co*-PIL_m(OAc)-*co*-PIL_d(OAc)) 13. PEO-CTA (0.5 g, 0.05 mmol) was dissolved in dry methanol. Then, the solution with 4-vinylbenzylbenzimidazolium acetate and Bis-*N-N*-4-

vinylbenzylimidazolium acetate in methanol was added. Finally, styrene (0.5 mL, 4.47 mmol) and AIBN were dissolved in methanol. The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (10 KDa membrane)(1.24 g, yield = 43 %).

Figure S08: Benzoin condensation. In a typical experiment, PEO₂₂₇-*b*-(PS-*co*-PIL_m(OAc)-*co*-PIL_d(OAc)) (114 mg, 1.87 mmol) was introduced in a Schlenk tube. Then, 3 mL of milliQ water and 0.095 mL (0.94 mmol) of benzaldehyde were added. Solution was stirred under argon for 20 minutes. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 1h or 24 h. A white suspension was obtained under these conditions, owing to the nonsolubility of precursor in water. The mixture was allowed to cool down to room temperature, and was filtered in atmospheric conditions. The water phase containing the catalyst was recycled for a next run of catalysis.

Figure S09: Acetoin condensation. In a typical experiment, PEO₂₂₇-*b*-(PS-*co*-PIL_m(OAc)-*co*-PIL_d(OAc)) (114 mg, 1.87 mmol) was introduced in a Schlenk tube. Then, 3 mL of milliQ water and 0.095 mL (0.94 mmol) of benzaldehyde were added. Solution was stirred under argon for 20 minutes. The reaction mixture was stirred at 35 °C for 24 h. A white suspension was obtained under these conditions, owing to the nonsolubility of precursor in water.

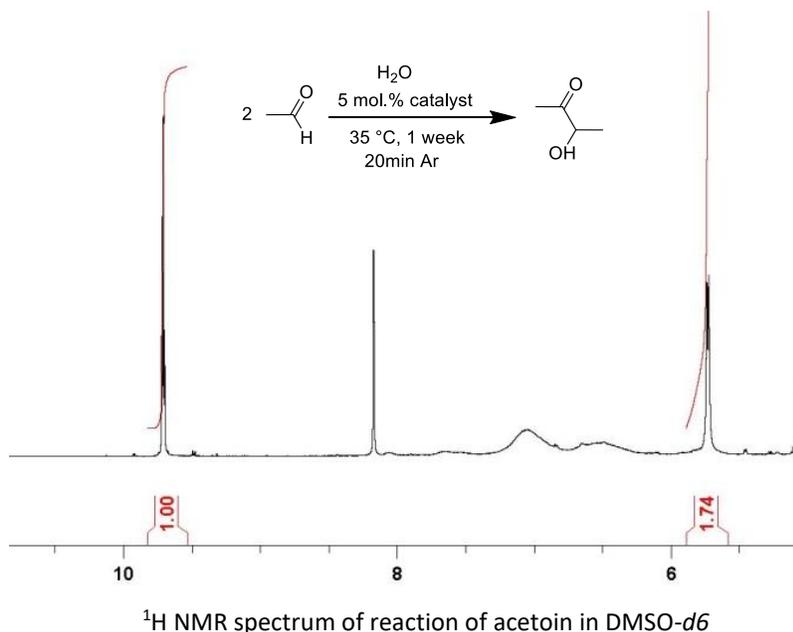
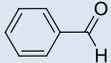
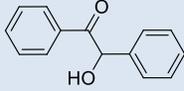
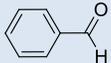
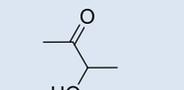
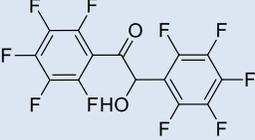
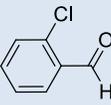
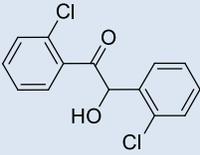
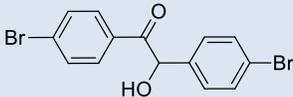
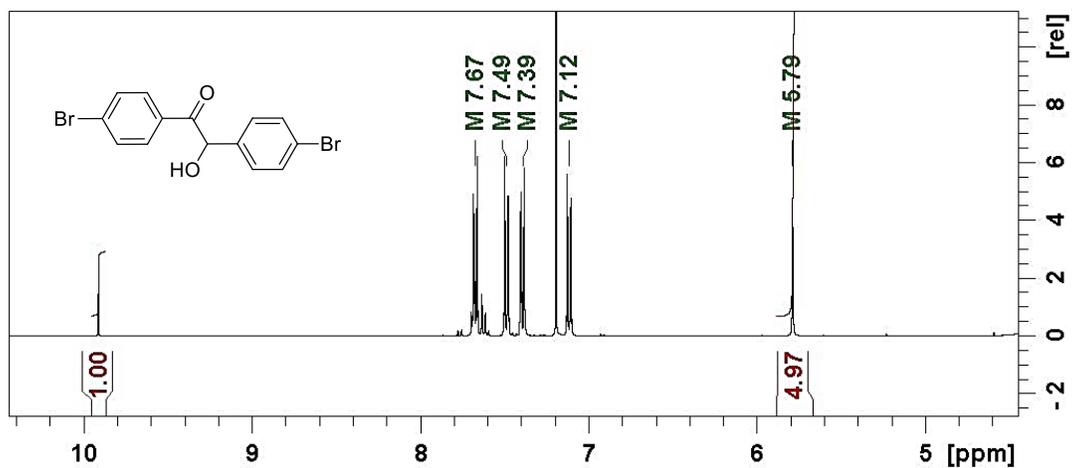


Figure S10: Scope of benzoin condensation

| Entry | reactif | Catalyst (mol.%) | time | Conv. (%) | Temp (°C) | Reaction product |
|-------|---|------------------|--------|-----------|-----------|---|
| 1 |  | 1 | 24h | 86 | 80 |  |
| 2 |  | 5 | 24h | 100 | 80 |  |
| 3 |  | 5 | 1 week | 78 | 35 |  |
| 4 |  | 5 | 24h | 55 | 80 |  |
| 5 |  | 5 | 24h | 98 | 80 |  |
| 6 |  | 5 | 24h | 91 | 80 |  |

¹H NMR of benzoin condensation scope reactions

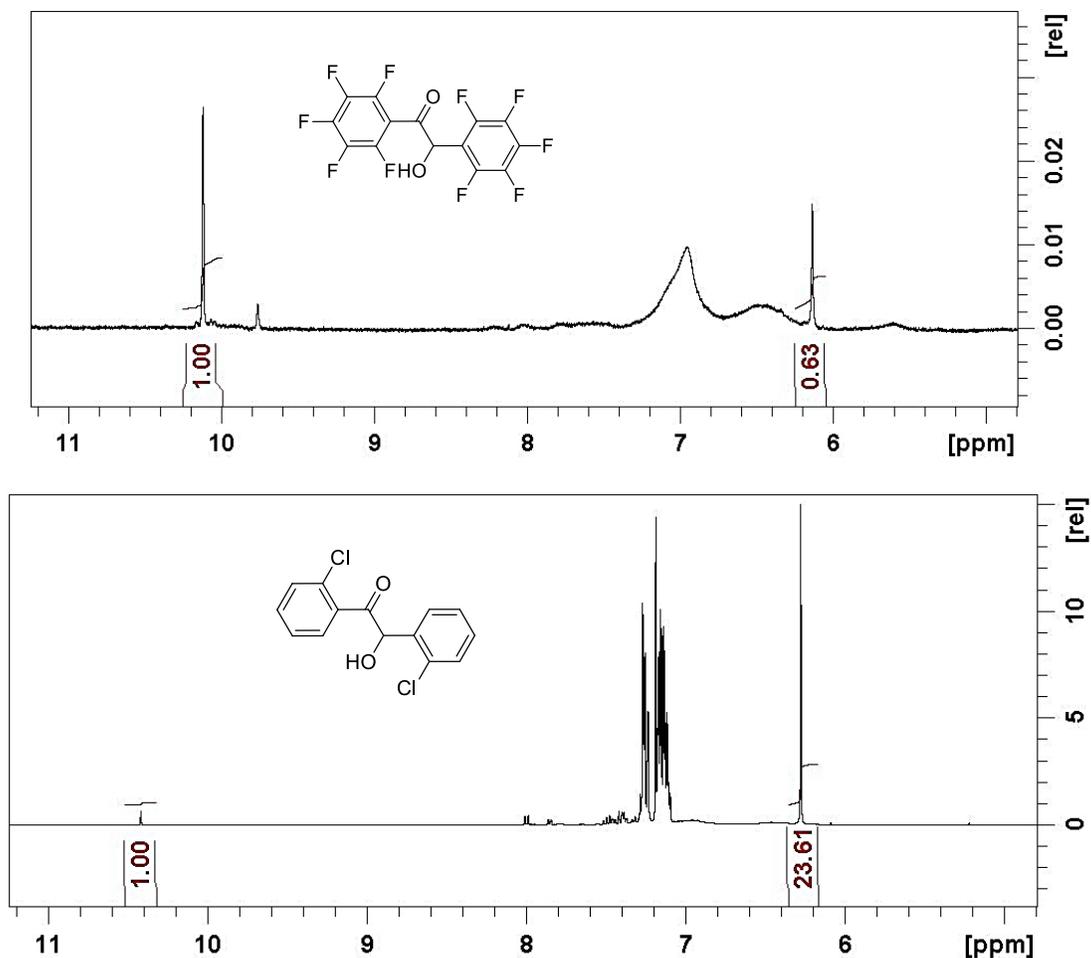


Figure S12: Synthesis of PEO₂₂₇-*b*-(PS-co-PIL_m(Cl)-co-PIL_d(Cl)) C. PEO-CTA (0.5 g, 0.05 mmol) was dissolved in dry methanol. Then, 4-vinylbenzylbenzimidazolium chloride and Bis-*N-N*-4-vinylbenzylimidazolium chloride in methanol was added. Finally, styrene (0.5 mL, 4.47 mmol) and AIBN were dissolved in methanol. The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (10 KDa membrane)(1.18 g, yield = 42 %).

Figure S13: Synthesis of PEO₂₂₇-*b*-(PS-co-PIL_m(Cl)-co-PDVB) D. PEO-CTA (0.5 g, 0.05 mmol) was dissolved in dry methanol. Then, the solution with 4-vinylbenzylbenzimidazolium chloride in methanol was added. Finally, styrene (0.5 mL, 4.47 mmol), divinyl benzene (0,06 mL, 0.425 mmol) and AIBN were dissolved in methanol. The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (10 KDa membrane)(1.30 g, yield = 40 %).

Figure S14: Transesterification. In a typical experiment, PEO₂₂₇-*b*-(PS-*co*-PIL_m(OAc)-*co*-PIL_d(OAc)) (114 mg, 1.87 mmol) was introduced in a Schlenk tube with 3 ml of water. Benzyl alcohol (0,097 mL, 0.94 mmol) and vinyl acetate (0,363 mL, 1.4 mmol) were added. Solution was stirred under argon for 20 minutes. The suspension was stirred for 2 h at 80 °C. After cooling down to room temperature, the solution was analyzed by ¹H NMR in CDCl₃. Conversion in benzyl acetate was calculated by ¹H NMR in CDCl₃ by comparing the integral value of the -CH₂- benzyl alcohol signal (*d* 3.6 ppm) to that of the -CH₂- benzyl acetate signal (*d*, 4.4 ppm).

Figure S15: Cyanosilylation. In a typical experiment, a Schlenk tube was charged with **13** (114 mg, 1.87 mmol) and 3 ml of water. 0.095 mL (0.94 mmol) of benzaldehyde and 0.59 mL of TMSCN (4.7 mmol) were added. The suspension was stirred for 1 h at 80 °C. Conversion in α-trimethylsilyloxy-phenylacetonitrile was determined by ¹H NMR in CDCl₃ by comparing the integral value of the aldehyde signal of benzaldehyde (*d*, 8.4 ppm) to that of the -CH- cyanide product (*d*, 5.68 ppm).

Figure S16: Schematic representation of the recycling system of catalyst.

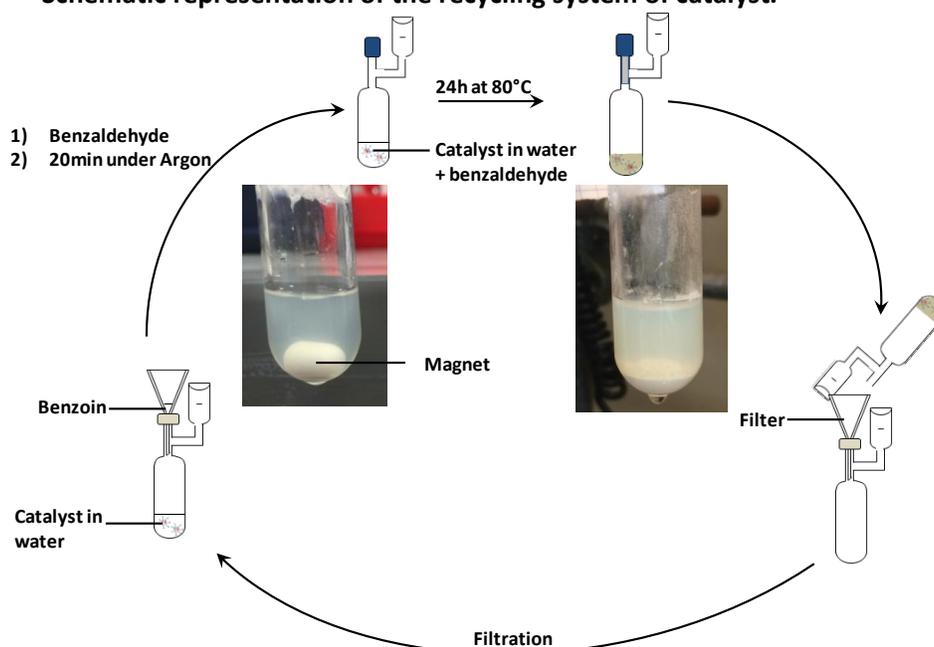


Figure S17: Synthesis of PEO₂₂₇-*b*-(PS-*co*-PIL_m(OAc)-*co*-PIL_d(OAc))-NHC-CS₂. In a Schlenk tube, dry PEO₂₂₇-*b*-(PS-*co*-PIL_m(OAc)-*co*-PIL_d(OAc)) (30 mg, 0.014 mmol) were dissolved in 1 mL of MilliQ water. CS₂ (25 μL, 0.41 mmol) was then added and the mixture was stirred under argon during 20 minutes and stirred at 60 °C for 24 hours. The solvent and the excess of carbon disulfide were evaporated under vacuum, forming a red powder.

Figure S18: Micellar model without NHCs with molecular active species

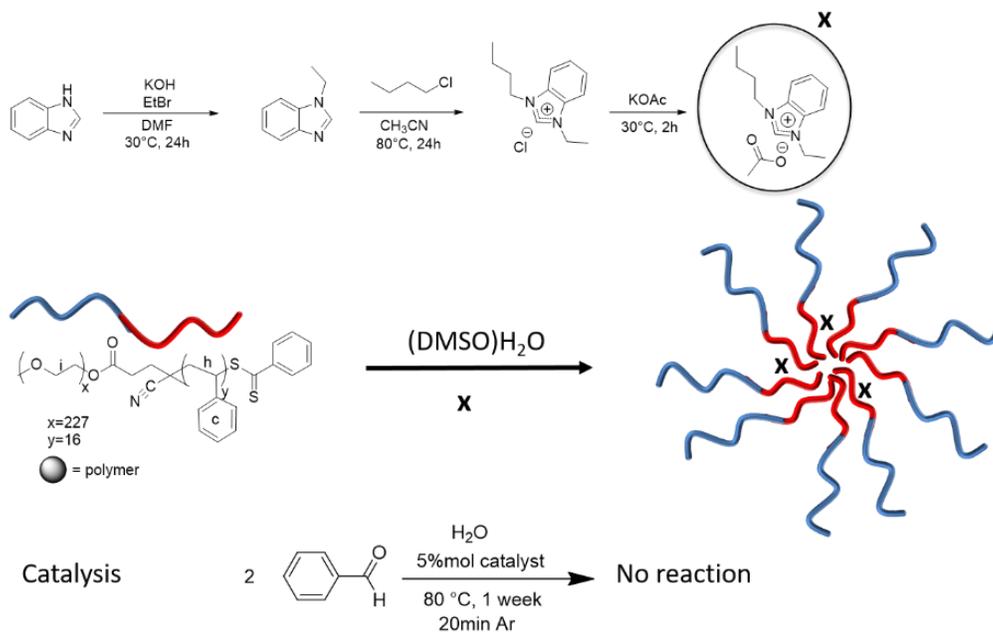


Figure S19: Determination of number of arms

$$N_{\text{arm}} = \frac{M_n(\text{star})(1 - W_{\text{core}})}{M_n(\text{arm})}$$

Where,

$M_n(\text{star})$ is determined by SEC with $dn/dc=0,1327$ $M_n=1423000$ g/mol

$W_{\text{core}}= 41\%$

$M_n(\text{arm})= 10279$ g/mol

$$D_s = D_n + \frac{1}{E(N) \cdot (D_x - 1)}$$

Where,

D_s =dispersity of the sum of $N \cdot x$

D_n = Dispersity of $N=1.10$

$E(\text{Number of arms})= \text{Average of } N=80$

D_x = Dispersity of arm= 1.02

$$D = 1 + \frac{\sigma^2}{\mu^2}$$

Where,

σ is standard deviation

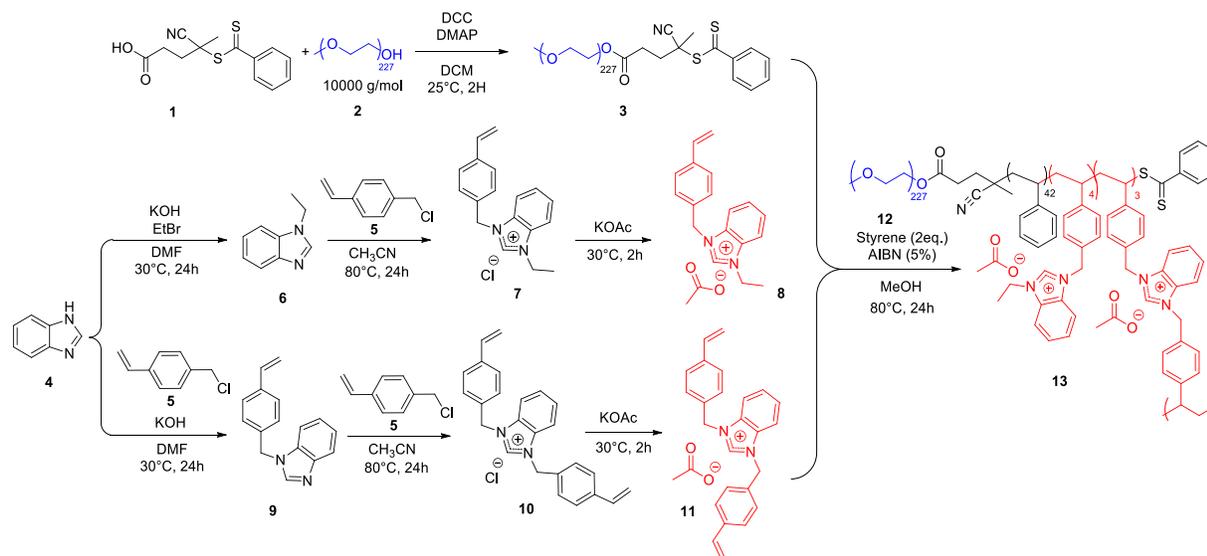
μ is average in number= 80

$$\frac{\sigma}{\mu} = \sqrt{0.10} = 0.32$$

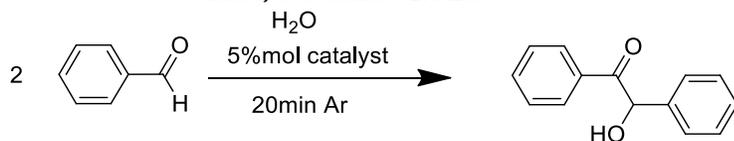
$\sigma=25$

So, $N_{\text{arm}}=80\pm 25$

Figure S20: Atom economy calculation:



$$\text{Atom economy} = \frac{\text{mass of desired product}}{\text{mass of all reactants}} = \frac{17696.77}{27682.60} = 64\%$$



$$\text{Atom economy} = \frac{17908.97}{17908.97} = 100\%$$

Chapitre IV : Réseaux covalents dynamiques dérivés de polymères vinyliques par dimérisation de carbènes *N*-hétérocycliques pour des applications en catalyse organique

Table des matières

| | |
|---|-------------|
| Table des matières..... | 187 |
| Résumé et illustration graphique | 188 |
| 1. Introduction, contexte bibliographique et objectifs du travail..... | 190 |
| 1.1 Réseaux covalents adaptables (CANs)..... | 190 |
| 1.2 Liaisons dynamiques | 192 |
| 1.3 CANs dérivés du polystyrène..... | 196 |
| 1.4 Dimérisation des NHCs..... | 200 |
| 2. Synthèse et caractérisation..... | 202 |
| 2.1 Etude de la réaction de dimérisation sur des modèles moléculaires..... | 202 |
| 2.2 Synthèse de CAN par co-polymérisation de styrène et d'un monomère tétrafonctionnel contenant la fonction dynamique covalente..... | 205 |
| 2.2.1 Synthèse du monomère tétrafonctionnel | 205 |
| 2.2.2 Co-polymérisation radicalaire du monomère tétrafonctionnel avec le styrène..... | 207 |
| 2.2.3 Propriétés thermiques des CANs | 208 |
| 2.3 Mise en évidence de la dynamique d'échange | 209 |
| 2.3.1 Remise en forme | 209 |
| 2.3.2 Ajout d'un précurseur de carbène moléculaire afin de dé-réticuler le réseau..... | 210 |
| 2.3.3 Ajout de disulfure de carbone : formation de l'adduit NHC-CS ₂ | 211 |
| 2.3.4 Réseaux dynamiques polymères et catalyse organique | 212 |
| 2.4 Synthèse de CANs par dimérisation de prépolymères possédant des fonctions précurseurs de NHC en chaîne pendante..... | 213 |
| 2.4.1 Préparation des monomères liquides ioniques | 213 |
| 2.4.2 Synthèse des prépolymères PS-co-PIL(TFSI) | 215 |
| 2.4.3 Réticulation des prépolymères par dimérisation des carbènes..... | 219 |
| 2.5 Synthèse de CANs à base d'acrylate de n-butyle | 222 |
| Conclusion | 226 |
| Références..... | 228 |
| Partie expérimentale | 233 |
| Annexe – A RMN..... | 2433 |
| Annexe B – Spectres de masse..... | 2499 |

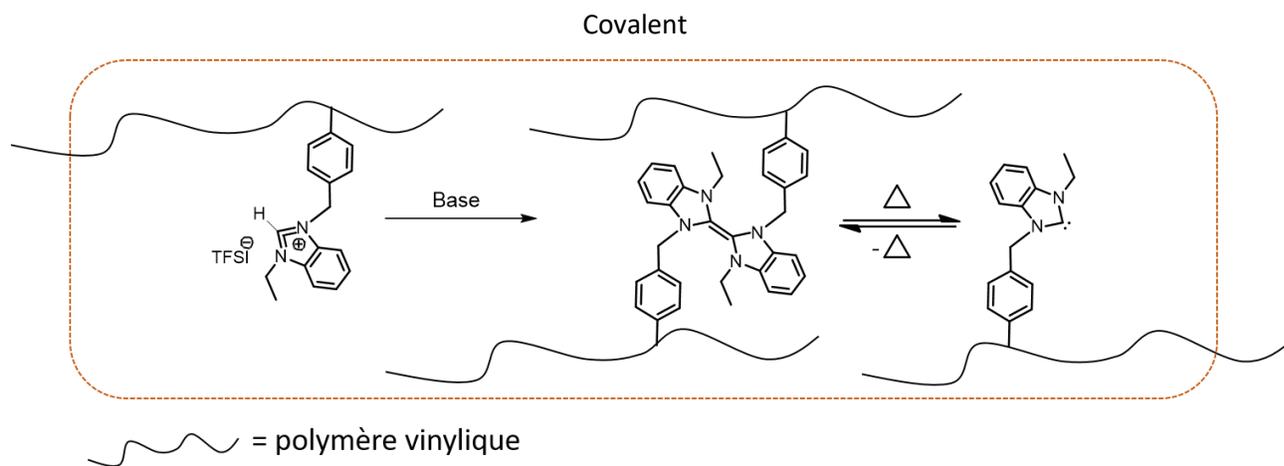
Résumé et illustration graphique

Les chapitres 2 et 3 ont proposé une approche de « catalyse micellaire » permettant de faciliter la manipulation des carbènes. Dans ce dernier chapitre, nous montrons une ouverture possible des carbènes en science des matériaux, à travers l'élaboration de réseaux polymères incorporant des liaisons covalentes dynamiques.

La réaction de dimérisation de certains carbènes mentionnée dans le chapitre bibliographique est souvent considérée comme délétère.¹⁻³ Cette réaction élémentaire apparaît pourtant intéressante : elle représente non seulement un moyen simple de créer des doubles liaisons, mais elle peut aussi être rendue réversible. Or, cette dernière propriété n'a suscité que très peu d'intérêt en sciences des polymères. Il s'agit ici de tirer profit de cette réversibilité pour élaborer des réseaux covalents dynamiques, capables de s'auto-réparer.

Ce chapitre présente ainsi la synthèse de réseaux copolymères à partir de styrène –ou d'acrylate de n-butyle (n-BuA)- et de monomères liquide ionique (IL). Les unités ILs vont servir de précurseurs de NHCs qui seront sujets à une réaction de dimérisation réversible. La première approche envisagée implique la synthèse d'un monomère tétrafonctionnel spécifique, *i.e.* contenant la liaison covalente dynamique, suivie de sa copolymérisation avec le styrène. La seconde approche consiste à synthétiser des co-polymères statistiques à base de styrène –ou d'acrylate de n-butyle- et de liquide ionique, puis de les réticuler par post modification chimique. Pour les deux approches, les points de réticulation sont créés *via* la formation de dimères de NHCs, par déprotonation du proton en C₂ du benzimidazolium à l'aide d'une base forte (**Chapitre 1, Schéma 8**). La dynamique d'échange a été mise en évidence, puis, la génération transitoire de NHCs supportés a été démontrée en mettant en œuvre des réactions de catalyse. Des comparaisons ont été faites avec un réseau polymère obtenu à partir d'un agent de réticulation aux liaisons covalentes irréversibles, en l'occurrence du divinylbenzène. L'objectif de ce chapitre est donc de réticuler des polymères avec des liaisons covalentes réversibles pour aboutir à des matériaux pouvant être remis en forme plusieurs fois. En d'autres termes, il s'agit de préparer des réseaux covalents adaptables (CAN en anglais) qui sont des réseaux polymères réticulés par des liens échangeables. Ils présentent à la fois des propriétés propres aux thermodurcissables, puisqu'ils sont insolubles en solvant et présentent une stabilité dimensionnelle, mais aussi des propriétés spécifiques aux thermoplastiques, en ce sens qu'ils peuvent être remis en forme.

Cette partie de ma thèse propose donc d'innover la chimie des CANs et d'introduire les carbènes, non plus comme catalyseurs ou encore comme ligand de complexes métalliques, mais bien en tant que briques de construction de structures polymères, en l'occurrence de points de réticulation réversibles, permettant la réparation, une facilité de mise en forme, le recyclage et la réutilisation de polymères vinyliques.



1. Introduction, contexte bibliographique et objectifs du travail

1.1 Réseaux covalents adaptables (CANs)

En raison de leur impact sur l'environnement, le modèle actuel de gestion des plastiques doit être reconsidéré. Leur recyclage, en prenant en compte l'ensemble de leur cycle de vie, est encore à ce jour la meilleure option pour réduire cet impact.⁵ Actuellement, la demande en matériaux plastiques est de plus en plus forte et les exigences en termes de performance et de recyclabilité sont de plus en plus élevées. Les matières plastiques sont très présentes dans notre quotidien aussi bien pour de l'emballage alimentaire, la construction, les vêtements ou encore l'automobile. On distingue deux catégories de plastiques : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les premiers sont exempts de liaisons covalentes entre les chaînes polymères, ce qui leur permet d'être facilement recyclés. Les thermodurcissables ne sont pas recyclables, en raison de leur structure réticulée permanente qui les rend résistants thermiquement, mécaniquement et chimiquement (**Figure 1**).

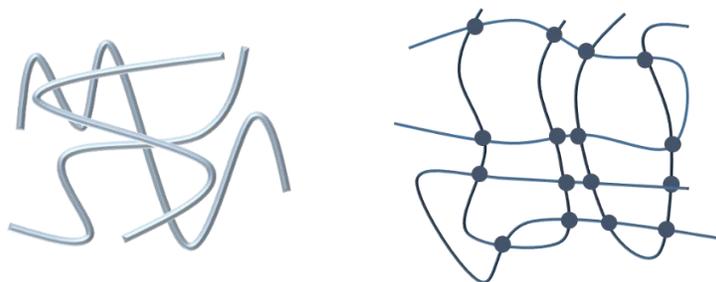


Figure 1. Représentation schématique des chaînes polymères enchevêtrées : thermoplastique (gauche) et chaînes polymères réticulées formant un réseau chimique : thermodurcissable (droite).

L'introduction de points de réticulation réversibles, *i.e.* dynamiques par stimulation, permet de conférer aux matériaux réticulés des propriétés de recyclabilité. Décrit par Bowman en 2010, les réseaux covalents adaptables (CANs) sont une nouvelle classe de matériaux organiques réticulés recyclables qui combinent de façon exceptionnelle résistance mécanique, thermique et chimique.⁶

De tels matériaux se comportent comme des thermodurcissables à température ambiante. À des températures plus élevées cependant, les nœuds de réticulation s'échangent par un mécanisme dissociatif ou associatif, permettant au matériau d'être remis en forme. La dynamique de ces réactions est déclenchée par un stimulus externe comme un changement de température ou une irradiation. Sous l'application du stimulus, les CANs peuvent se réarranger par des ruptures/créations de liaisons (mécanisme dissociatif, **Figure 2-a**) ou par des réactions d'échange (mécanisme associatif, **Figure 2-b**).

Lors d'échanges dissociatifs, les liaisons chimiques sont d'abord rompues puis reconstruites avec un autre partenaire de réaction réversible.^{7,8} Ceci permet de remettre en forme ou réparer le matériau mais cela entraîne une chute brutale de la viscosité (**Figure 2-A**).

La deuxième possibilité est d'utiliser un mécanisme d'échange associatif. Grâce à ce mécanisme, les polymères réticulés peuvent alors changer de topologie sans perte de connectivité. Pendant le processus de réorganisation dynamique, le nombre de points de réticulation reste constant à haute température.⁹ Ces matériaux combinent la robustesse des thermodurcissables avec la recyclabilité des thermoplastiques, sans altérer l'intégrité du réseau, c'est-à-dire avec une densité de réticulation constante (**Figure 2-B**).⁵

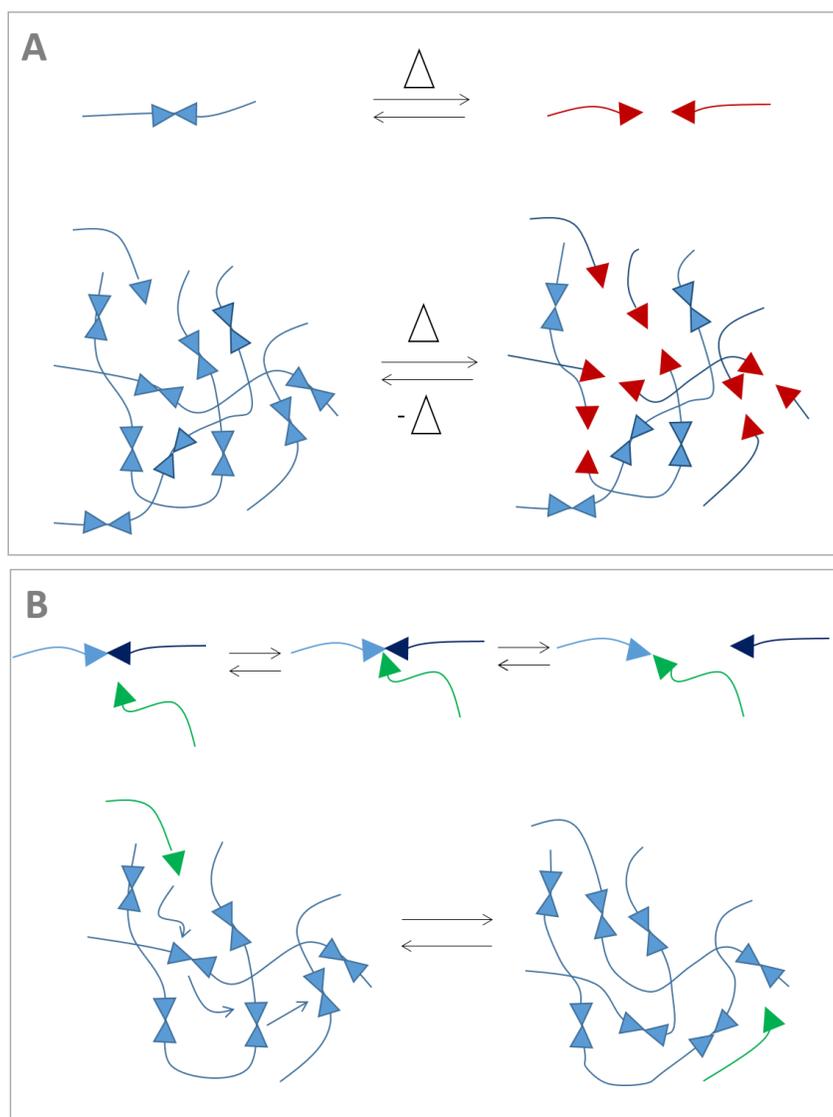


Figure 2. (A) Réaction d'échange dissociatif ; (B) représentation schématique de l'échange associatif.

Les vitrimères, inventés par Leibler *et al.* en 2011 appartiennent à la catégorie des CANs possédant un mécanisme associatif.⁴ Un CAN possède donc des liaisons covalentes dynamiques qui peuvent rapidement atteindre l'équilibre thermodynamique en réponse à un stimulus.^{5,10-12} Le temps de vie du lien covalent (entre 1 milliseconde et 1 minute) est une caractérisation essentielle de ces matériaux.¹³ Les propriétés macroscopiques et viscoélastiques des matériaux peuvent être contrôlées par la température, mais aussi par la dynamique moléculaire mise en jeu selon les liens introduits.

1.2 Liaisons dynamiques

Dans la plupart des exemples, les CANs sont obtenus par polymérisation par étapes. Les résines thermodurcissables à base d'époxy et d'uréthane incorporant des nœuds dynamiques sont des exemples représentatifs de la première génération de CAN, montrant malléabilité, mémoire de forme et soudabilité. De nombreuses réactions d'échanges ont ensuite été introduites pour la réticulation de CAN telles que la transestérification,^{9,10,14} la transamination,¹⁵⁻¹⁷ la métathèse d'oléfines,^{4,18} l'échange de thiol-disulfure, les trans-*N*-alkylations, les réactions de trans-carbamoylation, etc. Le **Tableau 1** résume les principales réactions d'échange dynamique présentées dans la littérature.

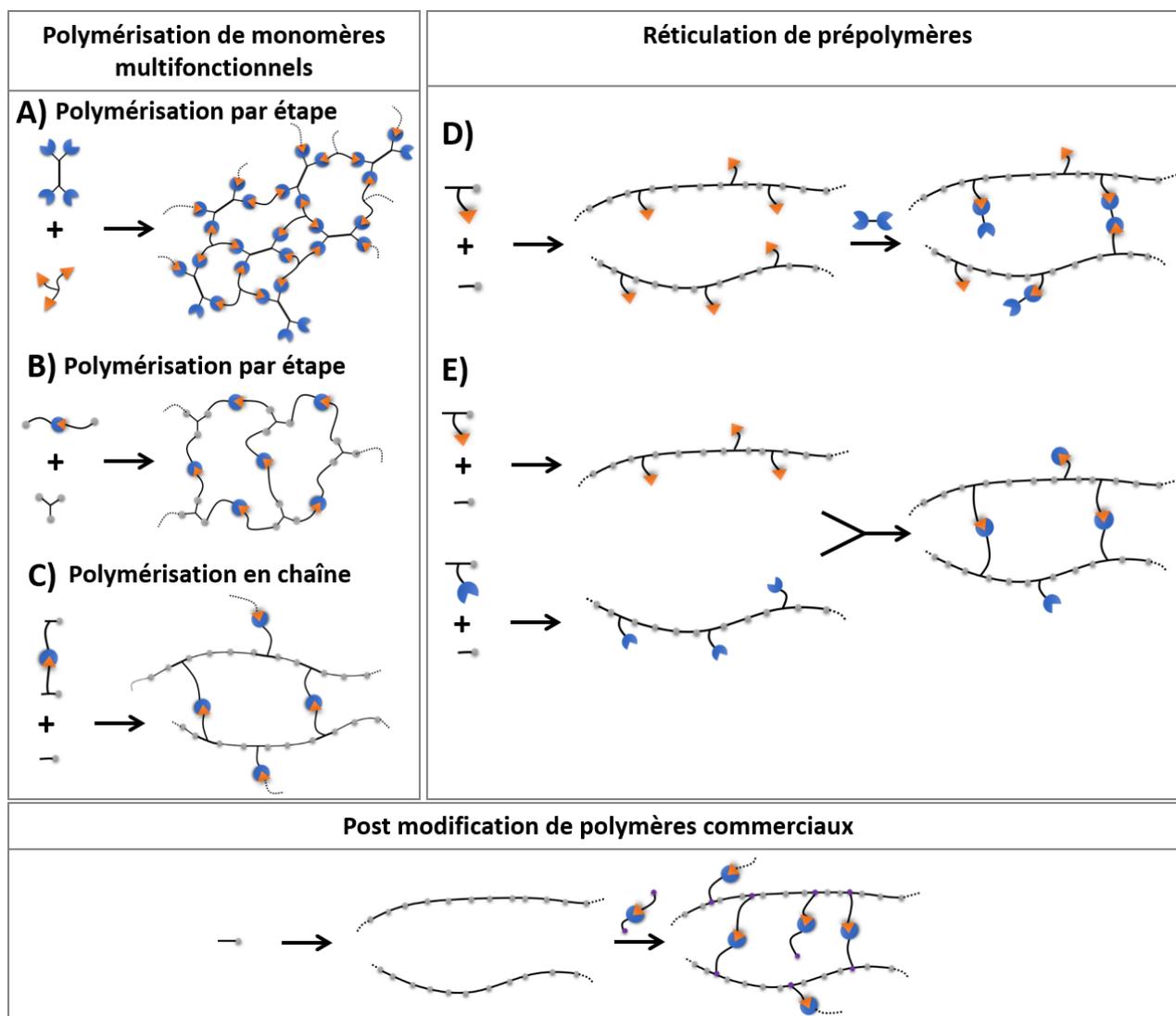
Le concept de CAN a récemment été étendu aux polymères vinyliques classiques comme le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et le polyéthylène, synthétisés par un processus de polymérisation en chaîne.¹⁹

Il existe trois stratégies principales pour préparer des CANs : (i) la polymérisation de monomères multifonctionnels, (ii) la réticulation par post-modification de pré-polymères et (iii) la post-modification de polymères commerciaux (**Figure 3**).⁵

La première stratégie consiste à polymériser un mélange de monomères multifonctionnels pour générer un réseau contenant des liaisons covalentes dynamiques. Dans le cas d'une polymérisation par étape, les liaisons covalentes dynamiques peuvent être générées pendant la formation du réseau (**Figure 3, A**)^{9,15,20-22} et/ou peuvent être déjà présentes dans au moins un des monomères avant la polymérisation (**Figure 3, B**).²³⁻²⁵ Dans le cas d'une polymérisation en chaîne, la voie la plus directe est de réaliser une copolymérisation en présence d'un réticulant bifonctionnel qui contient une liaison covalente dynamique (**Figure 3, C**).²⁶ Cette stratégie offre l'avantage de synthétiser des CANs en une seule étape.

Tableau 1. Réactions dynamiques utilisées dans la littérature pour synthétiser des CANs.

| | Groupements dynamiques et structure des liaisons impliquées | | | | Références | |
|--|---|---|--|----------------------|------------|----------|
| Esters | | + | | \rightleftharpoons | + | 9,27-29 |
| Carbonates | | + | | \rightleftharpoons | + | 30 |
| Uréthanes | | + | | \rightleftharpoons | + | 21,31,32 |
| Urées | | + | | \rightleftharpoons | + | 24,33,34 |
| Uréthanes vinylogues et dicétoénamines | | + | | \rightleftharpoons | + | 16,35,36 |
| Imines | | + | | \rightleftharpoons | + | 15,37,38 |
| Disulfides | | + | | \rightleftharpoons | + | 23, 40 |
| Oléfines | | + | | \rightleftharpoons | + | 4,41 |
| Esters boroniques | | + | | \rightleftharpoons | + | 19,42-46 |
| 1,2,3-Imidazolium | | + | | \rightleftharpoons | + | 20,47 |
| Siloxanes et éthers silylés | | + | | \rightleftharpoons | + | 48-50 |



 = lien covalent réversible

 = Fonction polymérisable

Figure 3. Stratégies principales pour créer des CANs. (figure inspirée de l'article de Nicolay *et al.*)⁵

La seconde stratégie consiste à induire la réticulation de pré-polymères (**Figure 3, D et E**).⁵ Ceci consiste à faire réagir les fonctions pendantes du pré-polymère avec un agent de réticulation en créant des liaisons dynamiques. Les polymères fonctionnels sont réticulés en CANs avec une molécule multifonctionnelle ou un polymère (**Figure 3-D et E**).^{4,28,51,52} Cette voie offre la plus grande flexibilité en terme de matrices polymères, de liaisons dynamiques et de conditions de synthèses.^{12,19,36,44,48,53}

En 2019, Sun *et al.* ont ainsi synthétisé des CANs à base monomères vinyliques contenant des groupes acides carboxyliques en même temps que des fonctions carboxylates de Zinc, ces derniers jouant le rôle de catalyseur intrinsèque. Les polymères ont alors été réticulés avec l'éther diglycidyle de bisphénol-A (DGEBA).⁵⁴ En plus de leur rôle catalytique, les ions Zn^{2+} agissent aussi comme points de réticulation par coordination (**Figure 4**). La concentration en catalyseur peut avoir un impact sur la durée de vie des liaisons covalentes dynamiques car celui-ci est susceptible de se dégrader dans le temps, de se lixivier et d'engendrer des problèmes de toxicité, suivant l'application visée.^{5,17,30,51,55-58}

Enfin, des thermoplastiques de commodité commerciaux peuvent être directement transformés en CANs en incorporant des liaisons dynamiques par fonctionnalisation post-polymérisation (**Figure 3, F**). Cependant, cette approche peut être limitée par le manque de réactivité de certains polymères, par exemple les polyoléfine, et/ou par leur faible solubilité et/ou par leur température de fusion élevée (cas des polyamides).^{19,45,46}

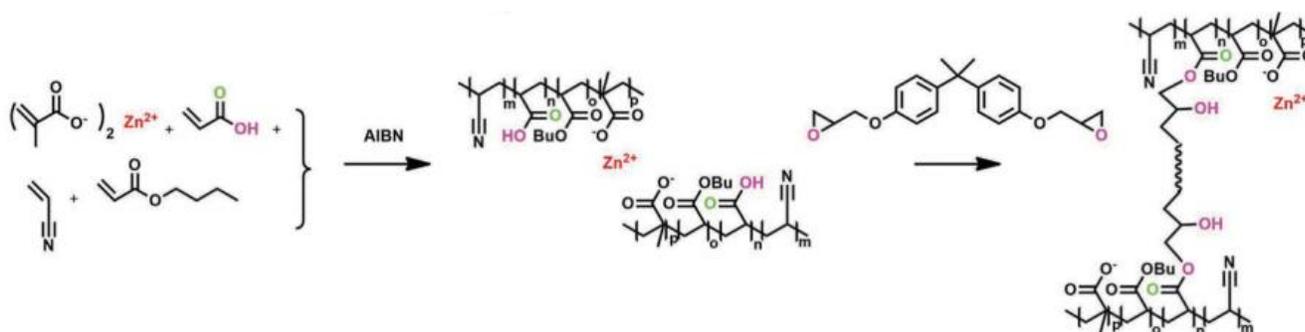


Figure 4. CANs à base de polyacrylates réticulés par le DGEBA (figure extraite de l'article de Niu *et al.*)⁵⁴

La relative faible résistance des matériaux CANs au fluage par rapport aux thermodurcissables « traditionnels » peut conduire à leur déformation de manière continue et permanente, lors de l'exposition à certaines contraintes mécaniques. Il est donc nécessaire de développer des méthodes simples, efficaces et valables pour supprimer ce phénomène de fluage des CANs. Notamment, il peut être intéressant d'introduire des réticulations permanentes, c'est-à-dire, non dynamiques, pour renforcer leurs propriétés mécaniques. Par exemple, les groupes de Torkelson,⁵⁹ Sumerlin,⁴² et Nicolay⁴⁵ ont mis en œuvre une telle approche de double réseaux pour moduler les propriétés mécaniques des CANs.

1.3 CANs dérivés du polystyrène

La revue d'Hayashi *et al.* en 2020, discute les possibilités d'applications de CANs dérivés de polymères commerciaux : polyesters, polylactides, polycarbonates, polydiméthylsiloxanes, polydiènes, polyuréthanes, polyoléfines, poly(méth)acrylates ou encore polystyrènes.⁶⁰ Dans la suite de ce chapitre, nous détaillerons uniquement la littérature existante autour des polystyrènes.

Nicolay, Leibler *et al.* ont synthétisé des copolymères statistiques de polystyrène (PS), ou de poly(méthyl méthacrylate (PMMA) et intégrant des fonctions dioxaborolanes.¹⁹ Les unités dioxaborolanes présentes en chaînes pendantes ont été réticulées par ajout de bis-dioxaborolane. L'énergie d'activation de la réaction d'échange mise en jeu dans ces CANs est de $76,7 \pm 5,5$ kJ/mol dans le cas du PMMA (la valeur concernant le PS n'a pas été mentionnée). Les CANs obtenus (**Figure 5**) ont été mis en forme plusieurs fois.

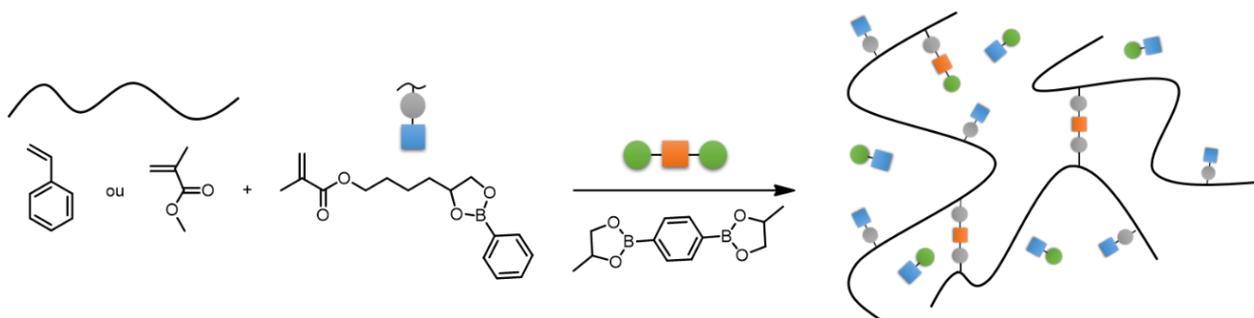


Figure 5. Synthèse de copolymères contenant des fonctions dioxaborolanes pendantes et greffage de ses fonctions sur des polymères thermoplastiques.¹⁹

Le CAN à base de PS réticulé avec 2,2 % de bis-dioxaborolane possède une Tg obtenue de 85 °C, et, un temps de relaxation de 208 secondes à 150 °C. De plus, les matériaux obtenus ont montré une bonne résistance aux solvants et une stabilité lors de mises en forme successives.

Guan *et al.* ont décrit la synthèse d'un CAN à base d'unités styrène et d'un agent de réticulation de type alcoxysilanes (**Figure 6**).⁴⁸ Deux agents de réticulation silyl éther ont été utilisés : l'un avec des groupements amino voisins accélérant la vitesse d'échange (PS-Bis- γ -NH), l'autre sans groupement amino (PS-Bis-C10). Des comportements de relaxation significativement différents ont été observés pour les deux types de matériaux. Bien que les valeurs de Tg des deux réseaux obtenus soient similaires (125 °C), des énergies d'activation de 81 kJ/mol et de 174 kJ/mol pour le PS-Bis- γ -NH et le PS-Bis-C10, respectivement ont été déterminées.

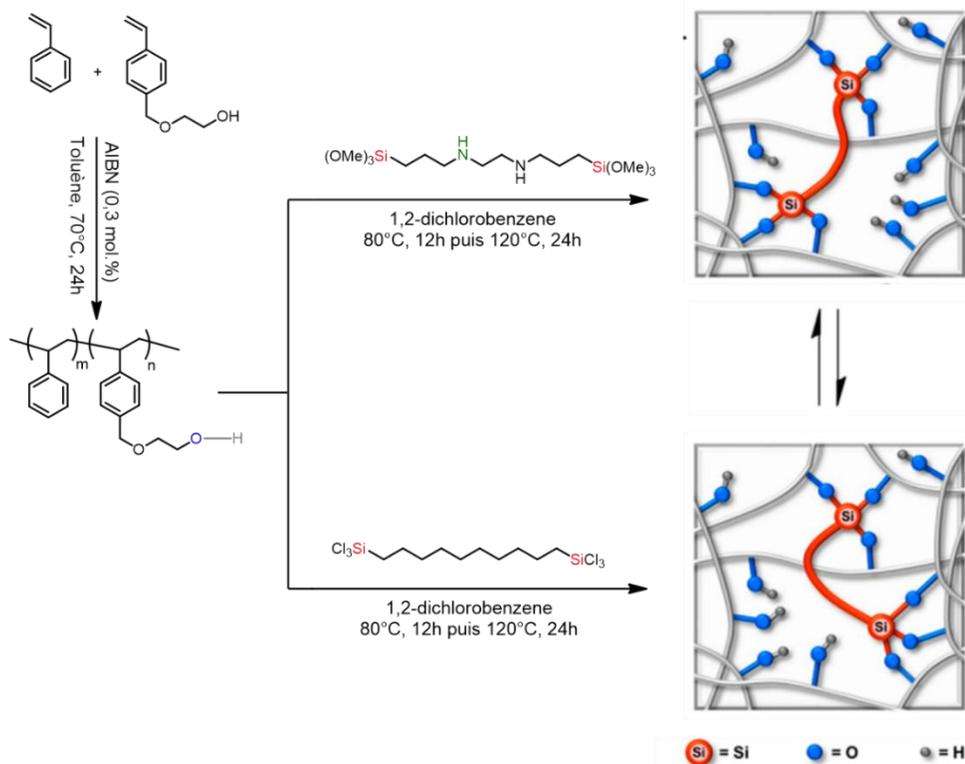


Figure 6. Réseaux covalents dynamiques à base de PS et d'unités silyl éther dynamiques (figure extraite de l'article de Nishimura *et al.*)⁴⁸

En 2019, Zhu *et al.* ont élaboré des CANs à base de PS avec des nœuds de réticulation de type acétal (**Figure 7**).⁶¹

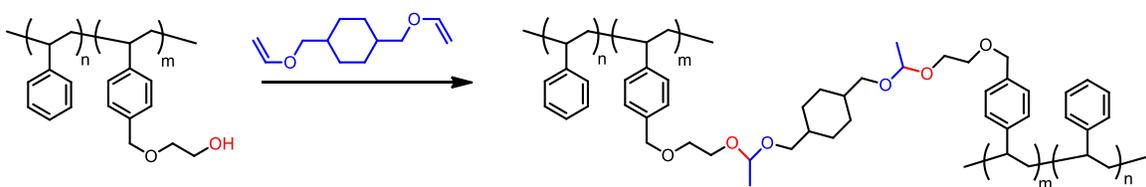


Figure 7. Préparation des CANs à base de poly(styrène-*co*-styrène-OH) réticulés par le 2-(4-vinylbenzyloxy)-éthanol.⁶¹

Le co-monomère styrénique possédant les fonctions OH pendantes responsables de la formation de liaisons dynamiques a été incorporé dans la chaîne polymère avec une proportion de 45%. Lorsque 100% de ces unités sont réticulées par formation de liaisons acétal, la Tg du réseau polymère est de 67 °C. Cette valeur diminue à 54 °C lorsque seulement 95% des unités sont réticulées. L'énergie d'activation des CANs a été déterminée à 126-136 kJ/mol. A 180 °C, ces CANs possèdent un temps de relaxation rapide, 89 s pour le réseau réticulé partiellement, tandis que le réseau totalement réticulé présente un temps de relaxation

de 123 s. Les matériaux peuvent être facilement remis en forme à la presse à chaud en 10 minutes à 150 °C.

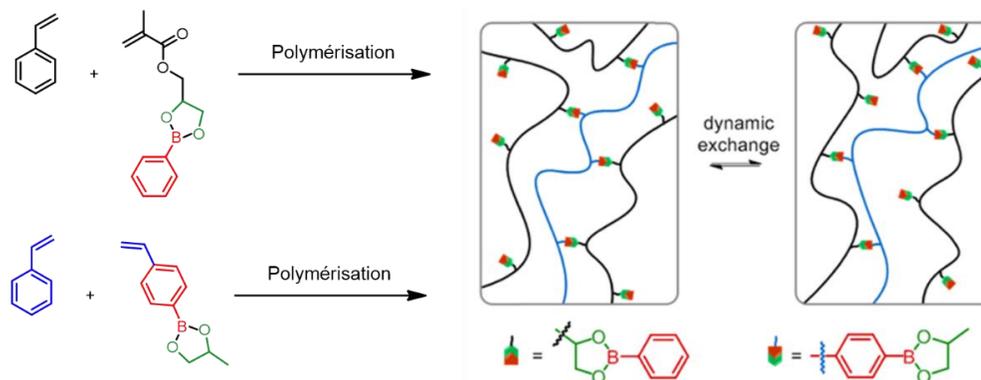


Figure 8. Réseaux CANs composés de styrène et de liaisons dynamiques d'ester boronique réversibles (figure extraite de l'article de Chen *et al.*)⁶²

Chen *et al.* ont conçu des réseaux polymères à base de PS contenant des liaisons dynamiques d'ester boronique réversibles par polymérisation RAFT (**Figure 8**).⁶² Avec 10% de réticulant, le matériau montre une valeur de Tg de 105 °C pour une énergie d'activation de $40,8 \pm 1,0$ kJ/mol, et un temps de relaxation entre 150 °C et 200 °C variant de 19,1 à 5,6 secondes.

Sumerlin *et al.* ont synthétisé des polymères composé d'unités styrènes et de 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate (AAEMA), obtenus par polymérisation RAFT.⁶³ Les fonctions esters ont été réticulées par addition de diamine xylylène pour former des réseaux CANs (**Figure 9**). Le matériau obtenu montre une Tg de 100 °C, nettement supérieure à celle du composé non réticulé (40 °C). Le réseau a été détruit et remis en forme sur trois cycles. Au 2^e cycle, la valeur de Tg augmente à 120 °C, traduisant une augmentation de la densité de réticulation dans le réseau. Les temps de relaxation ont été mesurés entre 135 °C et 160 °C : des valeurs entre 69,7 s et 3,7 s ont été obtenus, respectivement, une énergie d'activation de 165 ± 7 kJ/mol a été déterminée.

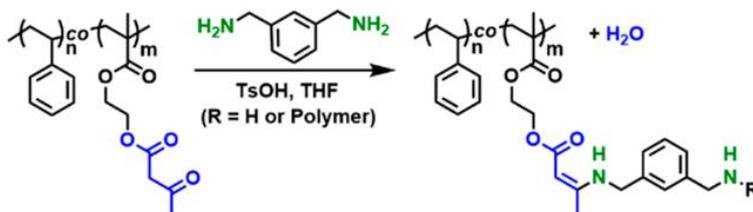


Figure 9. Synthèse de CANs composés de styrène, d'AAEMA et réticulés par addition de diamine xylylène (Figure extraite de l'article de Sumerlin *et al.*)⁶³

Ma *et al.* ont étudié la synthèse de polymères composés d'unités styrène et de méthacrylate de 2-hydroxyethyl par polymérisation radicalaire.⁶⁴ L'agent de réticulation, un éther divinyle, a été ajouté pendant la copolymérisation. L'énergie d'activation telle que déterminée par rhéologie, a été trouvée égale à 59 kJ/mol. Les Tg de ces CANs sont comprises entre 102 °C et 99 °C (**Figure 10**). Le matériau obtenu a pu être remis en forme plusieurs fois. Il a aussi pu être dégradé en conditions acides. Le copolymère obtenu après dégradation des nœuds de réticulation a alors pu être à nouveau réticulé par ajout d'éther divinyle, pour former un matériau aux propriétés thermomécaniques identiques à celui avant dégradation.

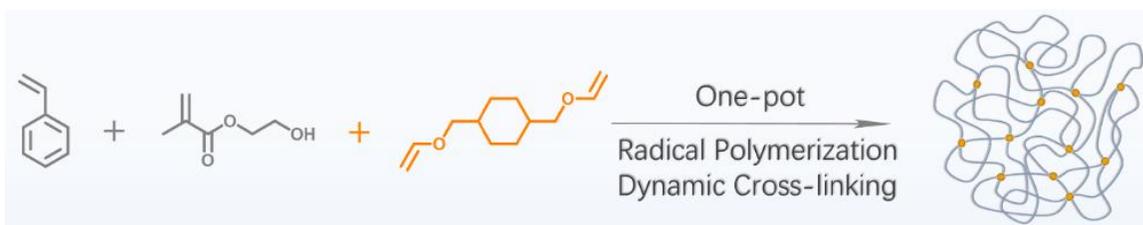


Figure 10. Représentation schématique sur la préparation et le recyclage de réseaux composés de polystyrène, d'HEMA et de réticulant (figure extraite de de l'article de Zhu *et al.*)⁶⁴

Le composé contenant 2,5 mol% d'HEMA et 1,25mol% de réticulant se relaxe instantanément à 140 °C, tandis que les composés contenant 5 mol% d'HEMA et 2,5 mol% de réticulant, ainsi que le composé contenant 10 mol% d'HEMA et 5 mol% de réticulant, ont donné des temps de relaxation de 1000 s et 4000 s à 190 °C, respectivement.

Nicolay *et al.* ont transformé des polymères commerciaux existant en CANs par post-polymérisation.⁶⁵ Les auteurs ont fonctionnalisé et/ou réticulé des polymères vinyliques avec des fragments de dioxaborolane. Pour cela, deux agents de greffage azidoformate fonctionnels ont été synthétisés et leur efficacité à fonctionnaliser le polystyrène et le polyisoprène par moulage par compression et extrusion réactive a été évaluée. Des rendements de greffage supérieurs à 50% ont été obtenus avec le polystyrène. Seul le polyisoprène a été étudié sous sa forme CAN. Le recyclage mécanique de ces CANs a été étudié sur 4 cycles, mais les propriétés mécaniques ont été significativement impactées après le premier cycle de mise en forme.

En conclusion sur cette partie, et comme résumé dans le **tableau 2**, suivant la nature des polymères choisis ainsi que la nature des liaisons dans les points de réticulation, l'énergie d'activation et les temps de relaxation peuvent être modulés. Depuis la découverte des CANs, de nombreux progrès ont été réalisés notamment concernant les chimies appliquées dans les synthèses.

Tableau 2. Tableau résumant les références bibliographiques.

| Référence | Polymère & nature des liaisons dynamiques | Tg (°C) | Ea (kJ/mol) | Temps de relaxation |
|--------------------------------------|---|---------|-------------|-------------------------------------|
| Nicolay <i>et al.</i> ¹⁹ | PMMA & esters boroniques | 85 | 76,5±5,5 | À 150 °C, 208 s |
| Guan <i>et al.</i> ⁴⁸ | PS & éthers silylés | 125 | 81-174 | n. d. |
| Zhu <i>et al.</i> ⁶¹ | PS & acétals | 54 | 126-136 | À 180 °C, 89 s |
| Chen <i>et al.</i> ⁶² | PS & esters boroniques | 105 | 40,8±1,0 | À 150 °C, 19,1 s À 200 °C, 5,6 s |
| Sumerlin <i>et al.</i> ⁶³ | PS & uréthanes | 100 | 165±7 | À 135 °C, 69,7 s À 160 °C, 3,7s |
| Ma <i>et al.</i> ⁶⁴ | PS& éthers divinylques | 100 | 59 | À 190 °C, 4000 s |
| Nicolay <i>et al.</i> ⁶⁵ | PI & esters boroniques | -64 | n.d. | À 130 °C, 710 s |

Dans ces travaux de thèse, des CANs à base de polystyrène seront synthétisés. Les points de réticulation dynamiques des matériaux seront des dimères de carbènes.

1.4 Dimérisation des NHCs

Comme discuté dans le chapitre bibliographique de cette thèse, le phénomène de dimérisation établi par Wanzlick dans les années 60 a été, trente ans plus tard, étudié par l'équipe d'Arduengo. Celle-ci a en effet isolé un dimère de NHC de type imidazolydènes.⁶⁶ Suite à cette découverte, le mécanisme a été largement discuté dans la littérature.⁶⁶⁻⁶⁹ Celui-ci peut passer par deux voies différentes, soit la dimérisation directe des carbènes libres (voie A, **Schéma 1**), soit *via* un mécanisme catalysé par un proton (ou un électrophile) (voie B, **Schéma 1**).^{70,71}

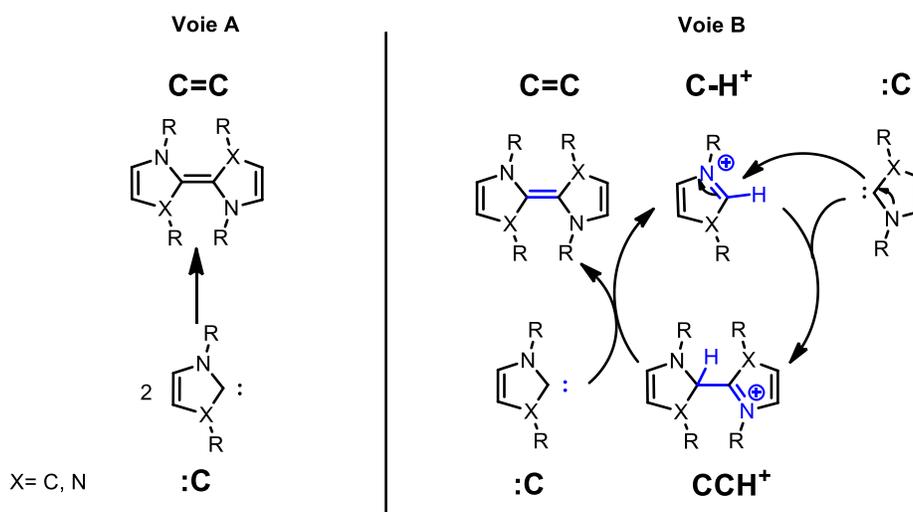


Schéma 1. Mécanismes proposés pour la dimérisation des NHCs.^{70,71} X=N-R⁷⁰, X=S⁷²

Alder *et al.* ont montré que la dimérisation des carbènes a lieu principalement selon le mécanisme catalysé par les électrophiles (voie B). Les auteurs ont montré que le bis(diéthylamino) carbène est cinétiquement stable sous sa forme « dimère » dans le THF à température ambiante.^{70,71} La formation du dimère est initiée par l'attaque nucléophile du NHC libre (:C) sur l'ion azolium (**C-H⁺**), menant à la formation de l'intermédiaire dimère chargé **CCH⁺** (**Schéma 1**). Puis, la déprotonation de cet intermédiaire par un autre NHC libre conduit au dimère neutre (**C=C**) avec en même temps la régénération du cation précurseur azolium (**C-H⁺**).

Arduengo *et al.* ont proposé que la paire d'électron du carbène 1,3-bis-mesitylimidazolin-2-ylidène engage une interaction hydrogène avec l'ion 1,3-bis-mesitylimidazolium, menant au cation dimère. Cet intermédiaire a d'ailleurs été mis en évidence par RMN, Rayons X et par spectroscopie Raman à l'état solide (**Schéma 2**).

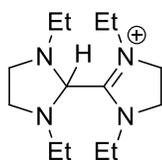
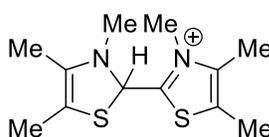
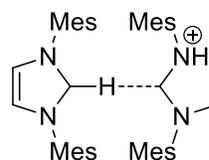
Alder 2004**CCH⁺****Jordan 1991****CCH⁺****Arduengo 1995****CHC⁺**

Schéma 2. Intermédiaires intervenant dans la formation des dimères de carbènes isolés dans la littérature.⁷⁰

Très récemment, Berkessel *et al.* ont étudié la formation des ions azoliums de type **CCH⁺** ou **CHC⁺** en phase gazeuse, par spectrométrie de mobilité ionique.⁷³ Ils ont ainsi pu vérifier les 2 versions d'Alder et d'Arduengo en caractérisant leurs modèles. Cette technique a donc mis en évidence pour la première fois que les NHCs insaturés peuvent former des dimères intramoléculaires avec l'azolium (**Schéma 2**). L'équilibre peut être contrôlé en faisant varier la structure de l'hétérocycle et le substituant pendant lié à l'azote.

Bielawski *et al.*, en 2005, ont étudié la possibilité d'utiliser la dimérisation des carbènes comme une nouvelle manière de synthétiser des polymères thermoréversibles (**Schéma 3 a et b**).⁶⁷ Cette thermoréversibilité est apportée par l'équilibre carbène/dimère, qui peut être déplacé par l'action de la température.

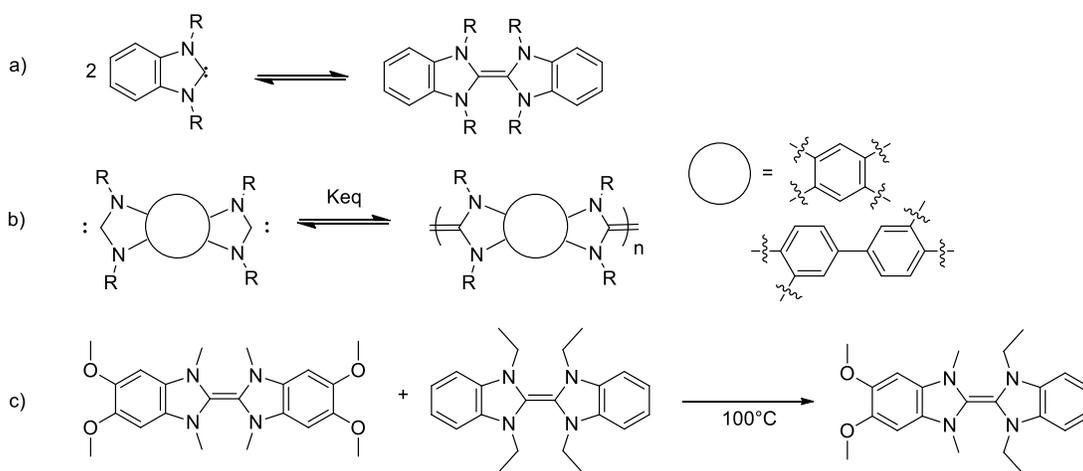


Schéma 3. a) équilibre entre le carbène libre et la forme dimérisée ; b) polymérisation de carbènes tétrafonctionnels ;⁶⁷ c) modèle moléculaire synthétisé par Bielawski *et al.* pour la mise en évidence de l'échange dynamique.⁶⁷

Les auteurs ont ainsi utilisé des bis-carbènes jouant le rôle de monomères dans un processus de « polymérisation dimérisante ». Ces polymères se sont avérés dynamiques, ce qui a été notamment établi à l'aide de modèles moléculaires dérivés de benzimidazolium portant des groupements différents sur le cycle aromatique et sur les atomes d'azotes (**Schéma 3-c**).

2. Synthèse et caractérisation

2.1 Etude de la réaction de dimérisation sur des modèles moléculaires

Une étape préliminaire à la synthèse de CANs consiste à établir la preuve de concept de dynamique d'échange des liaisons sur des composés moléculaires modèles.^{19,67} Les travaux de Bielawski *et al.* présenté dans la première partie de ce chapitre (**Schéma 3**) en sont une illustration. Les auteurs ont synthétisé des composés moléculaires de type précurseurs de carbènes à base de benzimidazolium et montré leur dimérisation. Malheureusement, aucune analyse RMN n'est présentée dans la publication concernant l'apparition du produit de métathèse croisé entre les deux molécules.⁶⁷

Nous avons donc souhaité démontrer cette dynamique d'échange grâce à la synthèse de deux molécules possédant des substituants différents sur l'atome d'azote, *i.e.* chaîne éthyle et hexyle (**Schéma 4 et Annexe A1-A2**). Le concept est de synthétiser les deux monomères à anion bromure pour former deux dimères éthyl-éthyl et hexyl-hexyl. Puis, ces dimères seront mis en solution avec un rapport stœchiométrique dans

le toluène à température ambiante afin de montrer une réaction de métathèse et donc la formation du dimère éthyl-hexyl.

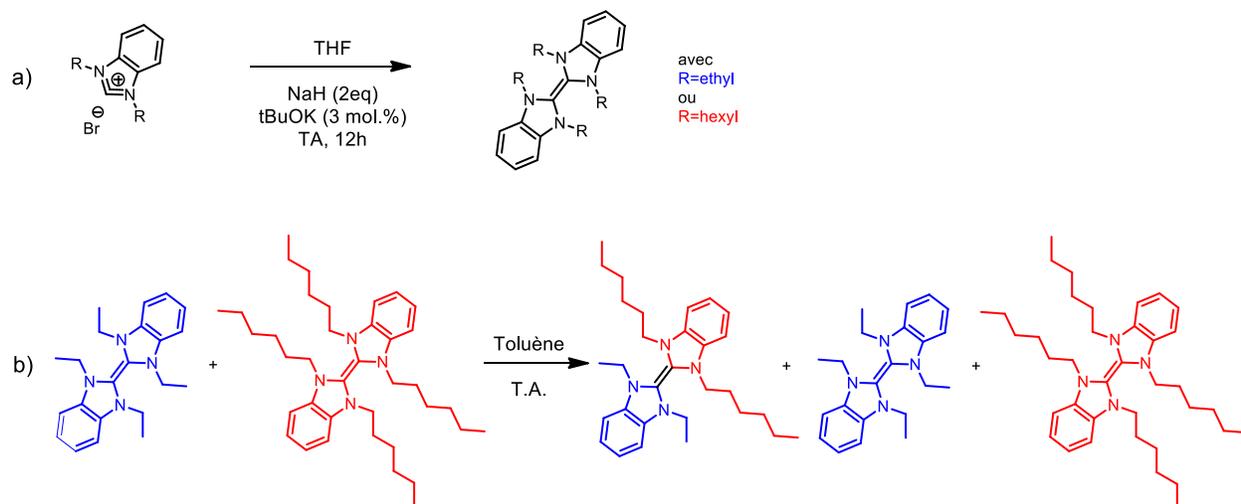


Schéma 4. (a) Synthèse des modèles moléculaires ; (b) mise en évidence de la dynamique d'échange.

Le produit de la réaction de dimérisation a été analysé par RMN ^1H . Le spectre correspond aux données RMN décrites dans la littérature.⁶⁹

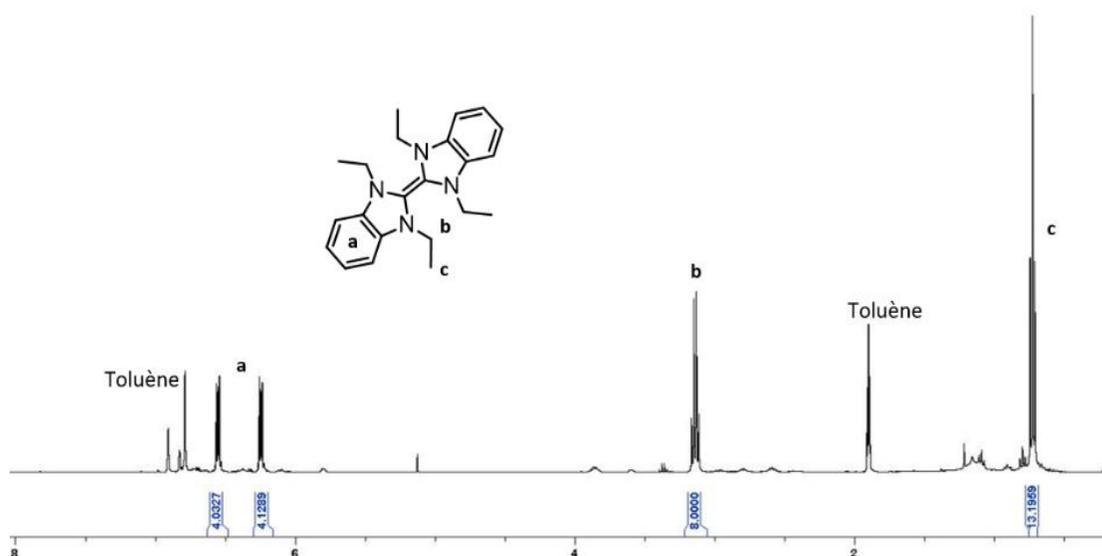


Figure 11. Spectre de RMN ^1H du dimère benzimidazolium à chaîne éthyle dans le toluène- d_8 .

En RMN ^1H , on note la totale disparition du proton en C2 et la modification des signaux aromatiques à 6,55 et 6,65 ppm (**Figure 11**). Le dimère a été caractérisé par RMN ^{13}C et 2D permettant de mettre en évidence

les carbones de la double liaison C=C à 116,9 ppm (**Figure 12, Annexe A3-A4**). Les spectres du dimère hexyl-hexyl sont disponibles en **Annexe A1** et **A2**. Les deux dimères de départ (**Annexe B1-B2**) ont été analysés par spectrométrie de masse par désorption de champ (FD-MS) afin de montrer leur pureté.

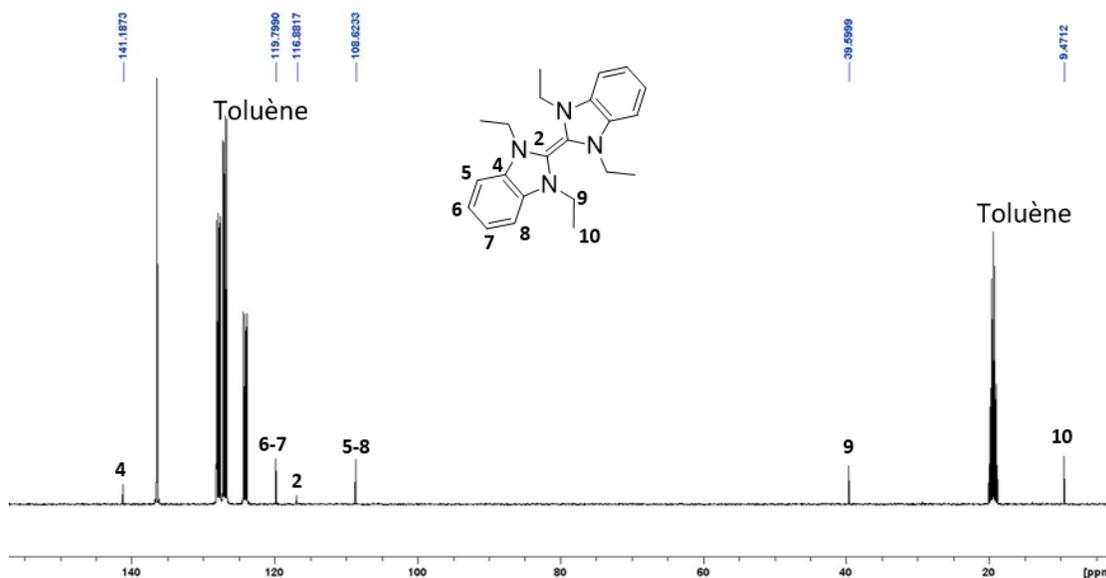


Figure 12. Spectre de RMN ^{13}C du dimère benzimidazolium à chaîne éthylye dans le toluène- d_8 .

Ensuite, la réaction de métathèse entre les dimères formés a été étudiée dans le toluène à température ambiante. Le milieu réactionnel a été analysé en RMN ^1H , et, au bout de 30min, de nouveaux massifs apparaissent en RMN ^1H correspondant au dimère mixte formé (**Figure 13**).

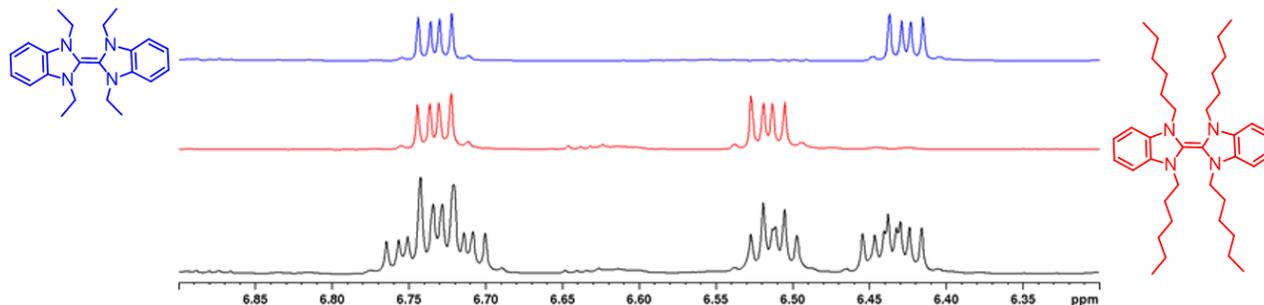


Figure 13. Spectre de RMN ^1H de la réaction de métathèse de dimères (zone aromatique) dans le toluène- d_8 .

Enfin, le composé obtenu a été analysé par spectrométrie de masse par désorption de champ (FD-MS) où le dimère mixte a été à nouveau mis en évidence (**Figure 14**).

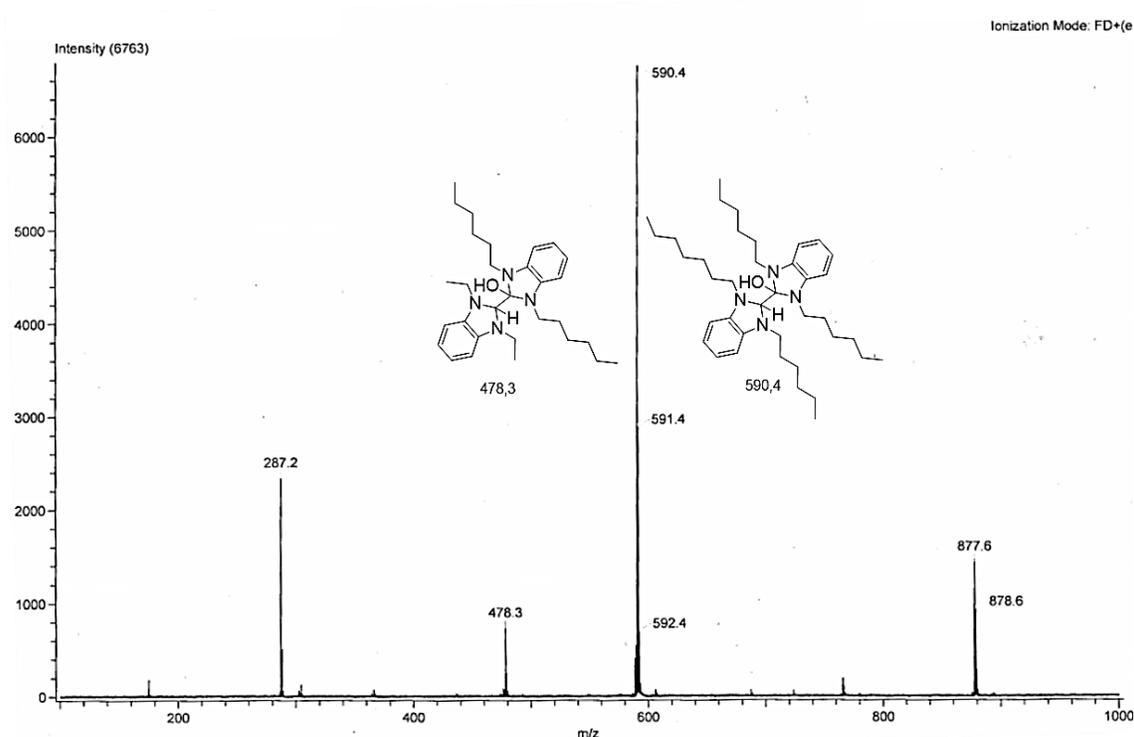


Figure 14. Spectre de masse par désorption de champ (FD-MS) du dimère « éthyle ».

Le produit de métathèse croisé (hydrolysé) est affiché à un m/z de 478,3 (**Figure 14**) permettant de démontrer l'échange entre les deux carbènes *n*-substitués par les groupements éthyl et hexyl. Des expériences quantitatives (GC-MS, ^{13}C quantitatif) permettraient de quantifier ce résultat à l'avenir.

Dans la suite de ce chapitre, cette réaction de dimérisation mise au point sur les modèles moléculaires a été transposée aux polymères afin de préparer des réseaux polymères dynamiques.

2.2 Synthèse de CAN par co-polymérisation de styrène et d'un monomère tétrafonctionnel contenant la fonction dynamique covalente.

2.2.1 Synthèse du monomère tétrafonctionnel

Comme déjà discuté dans les chapitres 2 et 3, le monomère liquide ionique **3** est obtenu en deux étapes, incluant l'alkylation du benzimidazole avec le bromoéthane dans le DMF à 30 °C en présence de KOH, pour former le *N*-éthylbenzimidazole suivie de la quaternisation de cet intermédiaire par le 1-vinyl-4-chlorométhylbenzène dans l'acétonitrile à 80 °C (**Schéma 5**).

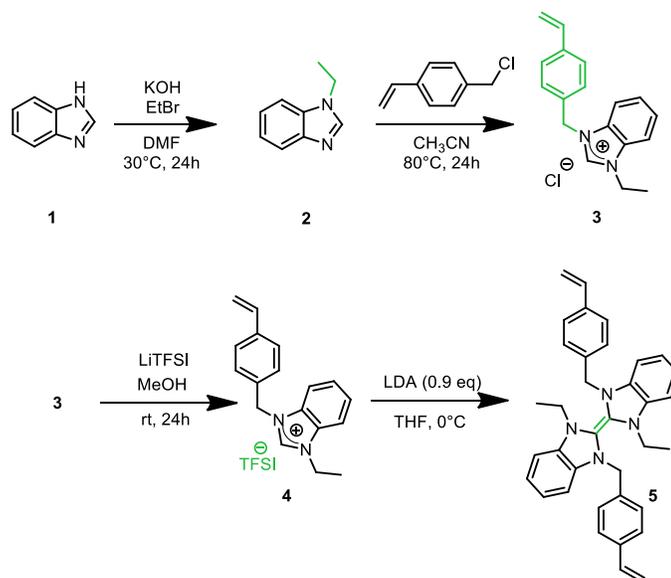


Schéma 5. Synthèse du monomère tétrafonctionnel (**5**) contenant la fonction oléfine.

Le monomère 4-vinylbenzyleéthylbenzimidazolium **3** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (R=93%). L'intermédiaire *N*-éthylbenzimidazole ainsi que le monomère liquide ionique, 4-vinylbenzyleéthylbenzimidazolium ont été préalablement caractérisés par RMN du proton et du carbone dans le DMSO-*d*6 (**Chapitre 2, paragraphe 2.3, Figures A1 à A4 ; Figures S01-S02**).

Une étape de métathèse d'anion, entre les anions chlorures et le bis(trifluorométhane)sulfonylimide (Tf₂N⁻ aussi noté TFSI), conduit à un monomère soluble dans le THF. Cette étape est réalisée dans le méthanol en présence d'un excès de LiTFSI (1,05 eq.) à température ambiante. Sur les spectres RMN ci-dessous, nous pouvons observer le léger blindage du proton et du carbone en C₂ du benzimidazolium dû à la présence de l'anion TFSI (**Figures 15 et Annexe A5 ; Figure S05**).

A partir du composé **4**, l'ajout d'une base de type diisopropylamide (LDA) dans le THF à basse température va permettre la déprotonation du proton en position C₂ puis la dimérisation du composé (**Schéma 5 et Figure S07**). La réaction a été suivie par RMN ¹H en vérifiant la disparition totale des protons en position C₂ du motif benzimidazolium. Le spectre permet aussi de vérifier que les doubles liaisons vinyliques sont toujours présentes après l'ajout de la base. Le produit obtenu a été directement utilisé après évaporation du solvant pour la polymérisation. Les impuretés sur le spectre RMN sont dues à la présence de sels dans le milieu, *i.e.*, le lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide et la diisopropylamine étant formés lors de la réaction (**Annexe A12**).

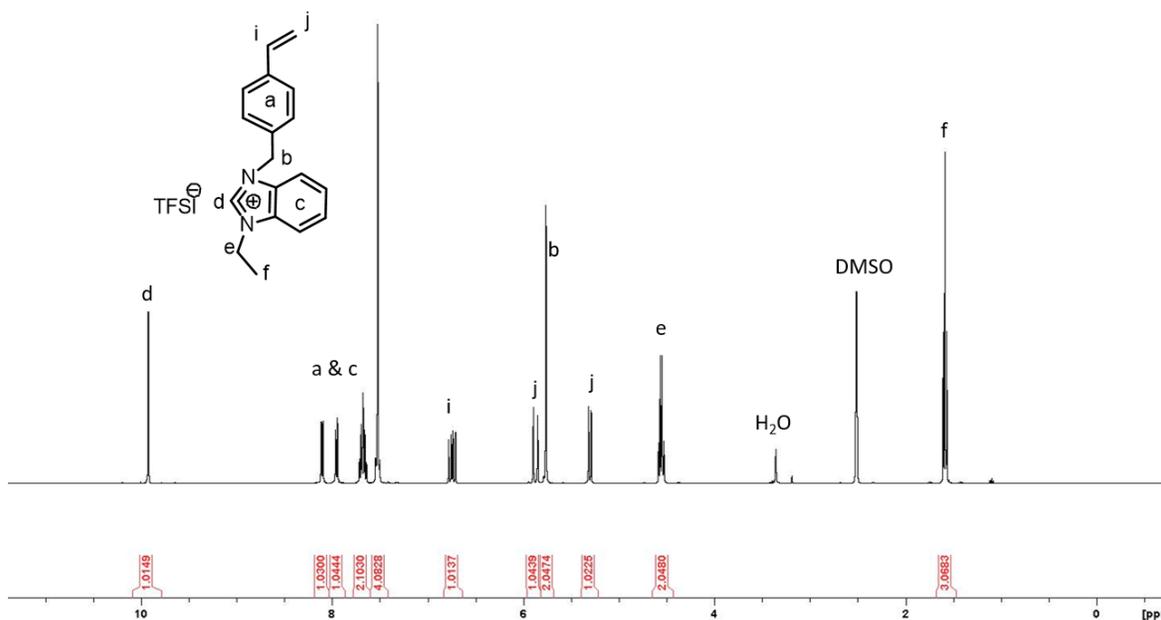


Figure 15. Spectre de RMN ^1H du de 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium à anion TFSI (**4**) dans le DMSO- d_6 .

2.2.2 Co-polymérisation radicalaire du monomère tétrafonctionnel avec le styrène

Le monomère tétrafonctionnel contenant la fonction dynamique covalente est directement polymérisé dans le THF par polymérisation radicalaire non contrôlée avec du styrène dans les proportions 66/33 de styrène/monomère tétrafonctionnel (**Schéma 6**). Ces proportions ont été choisies pour envisager par la suite une application en catalyse. Après 24h, le polymère obtenu est totalement insoluble dans le milieu réactionnel. Le polymère obtenu est lavé à l'éther puis dialysé dans le méthanol. Après immersion pendant 24h dans le THF, le polymère reste insoluble.

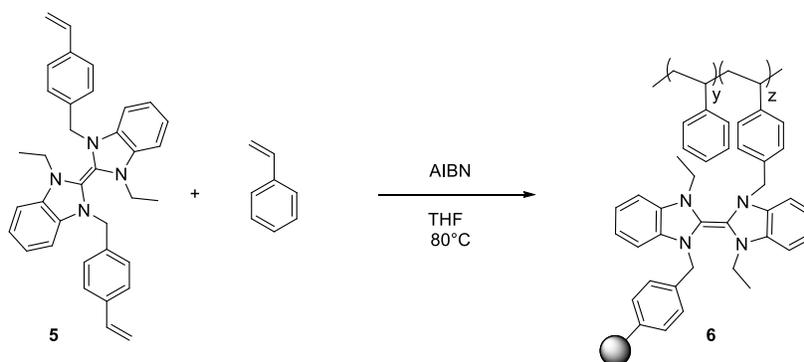


Schéma 6. Co-polymérisation radicalaire du styrène et du composé (**5**) contenant la liaison covalente dynamique.

2.2.3 Propriétés thermiques des CANs

Nous avons synthétisé un homologue contenant du divinylbenzène comme réticulant à 5, 10, 20 et 33% par polymérisation radicalaire non contrôlée afin de comparer les propriétés thermiques du CAN à ces polymères (**Figure 16** et **Figure S10**).

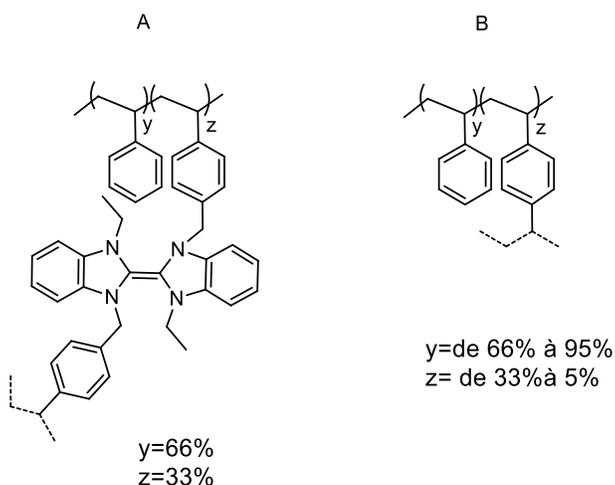


Figure 16. Structures des copolymères étudiés par analyses thermiques.

Tous les polymères ont été étudiés par analyse thermogravimétrique (TGA) puis par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous (**Tableau 3**). On peut tout d'abord noter que les polymères réticulés par du DVB (**B**, **Tableau 3**, **PS-co-DVB(x%)**) montrent une meilleure stabilité thermique que le polymère dérivé du monomère liquide ionique (**Tableau 3**, **PS-co-PILs(33%)_{éthyl}**).

Tableau 3. Températures de transition vitreuse et de dégradation des polymères choisis pour la suite de l'étude.

| Polymère | Température de dégradation 5% | Tg (°C) |
|-----------------------------|-------------------------------|---------|
| (PS-co-DVB) (ret :5%) | 403 °C | 117 |
| (PS-co-DVB) (ret :10%) | 409 °C | 132 |
| (PS-co-DVB) (ret :20%) | 406 °C | n.d. |
| (PS-co-DVB) (ret :33%) | 414 °C | n.d. |
| (PS-co-PILs)(ret :33%)ethyl | 240 °C | 113 |

Cette dégradation est due à la déalkylation de la chaîne alkyle liée sur l'azote du motif benzimidazolium. Pour les copolymères contenant 20 à 33% de réticulant de type DVB (**B**), la valeur de Tg n'est pas détectable par TGA due à la présence d'une trop grande densité de réticulation. Il faudrait réaliser des

analyses mécaniques dynamiques (DMA) pour pouvoir la déterminer. Par comparaison, la valeur de T_g du (PS-co-PILs)(ret :33%)_{éthyl} a pu être observée et est égale à 113 °C ce qui est légèrement inférieur au PS-co-DVB le moins réticulé (5%).

2.3 Mise en évidence de la dynamique d'échange

2.3.1 Remise en forme

Les poudres obtenues ont été broyées puis mise en forme à la presse (disques de 8 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur). La température a été réglée à 170 °C, avec 30 bars de pression et pendant 30 min. Dans la **Figure 17**, la mise en forme de l'échantillon PS-co-PILs(33%)_{éthyl} est comparée à celle de l'échantillon PS-co-DVB(33%).

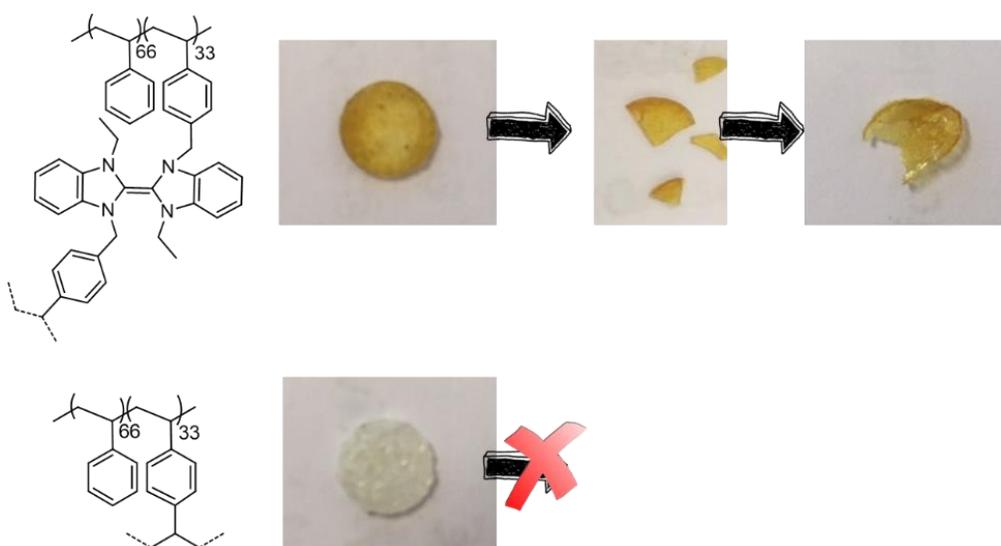


Figure 17. Comparaison des polymères PS-co-PILs(33%)_{éthyl} et PS-co-DVB(33%) lors de la mise en forme.

On notera ici, qu'après mise en forme, une pastille homogène peut être obtenue pour l'échantillon contenant les PILS, contrairement à son homologue contenant le DVB, où la poudre s'agglomère sans aucun écoulement même à très haute température et haute pression. De plus, la pastille obtenue est totalement insoluble dans le THF. Ces premiers éléments illustrent la réticulation ainsi que la capacité de remise en forme des réseaux polymères réticulés par le monomère tétrafonctionnel et donc, d'un point de vue qualitatif, de la dynamique de la liaison.

2.3.2 Ajout d'un précurseur de carbène moléculaire afin de dé-réticuler le réseau.

Pour confirmer la dynamique d'échange de la liaison C=C, le réseau polymère formé a été mis en présence d'un monomère liquide ionique à anion chlorure (**12**).

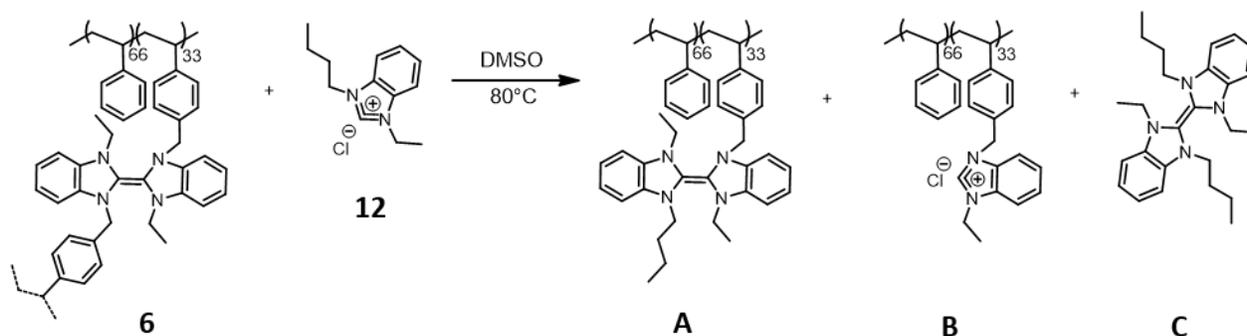


Figure 18. Synthèse d'un monomère liquide ionique (**12**) et réaction du composé PS-*co*-PILs réticulé à 33% dans le DMSO en présence du monomère **12**.

Si la liaison C=C est dynamique, une réaction d'échange entre le précurseur de carbène introduit et les dimères de carbènes présents au sein du réseau polymère permettra la dé-réticulation du réseau polymère. Pour cela, l'échantillon insoluble (PS-*co*-PILs(33%)) est dispersé dans le DMSO en présence du monomère liquide ionique **12**. Après une nuit à 80 °C, nous pouvons observer la dissolution de l'échantillon dans le solvant (**Figure 19**).

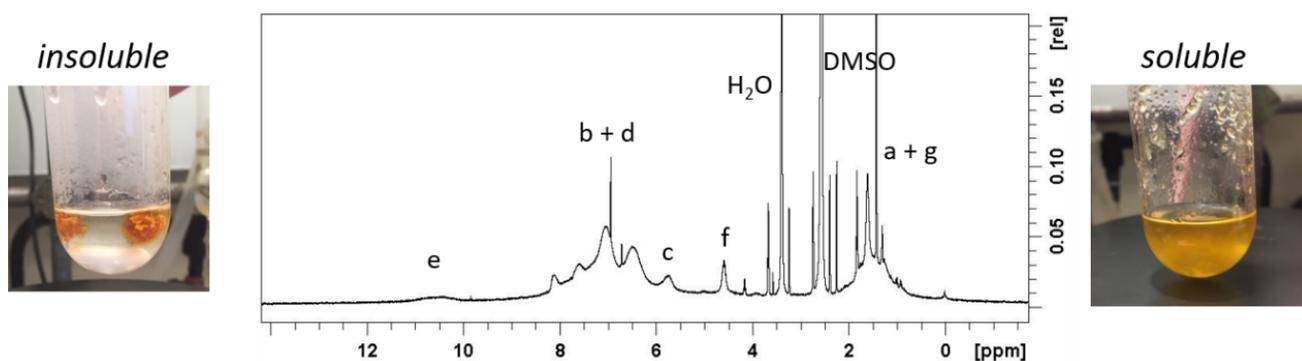


Figure 19. Dé-réticulation du PS-*co*-PILs(33%) et RMN ^1H dans le DMSO- d_6 .

La solution obtenue a été dialysée et analysée par RMN ^1H . Sur le spectre correspondant, on note la présence des protons H en position C₂ résonant vers 10 ppm, ce qui montre à nouveau la dynamique de la liaison C=C et l'échange de celle-ci avec le monomère liquide ionique (**12**).

2.3.3 Ajout de disulfure de carbone : formation de l'adduit NHC-CS₂

L'échantillon insoluble (PS-co-PILs(33%)) a été mis en présence de disulfure de carbone, un électrophile connu pour former l'adduit NHC-CS₂ en présence de carbène.^{74,75} Cette réaction de couplage, spécifique des NHCs et non équilibrée, va permettre de démontrer la réversibilité de la réaction de dimérisation (**Figure 20**).

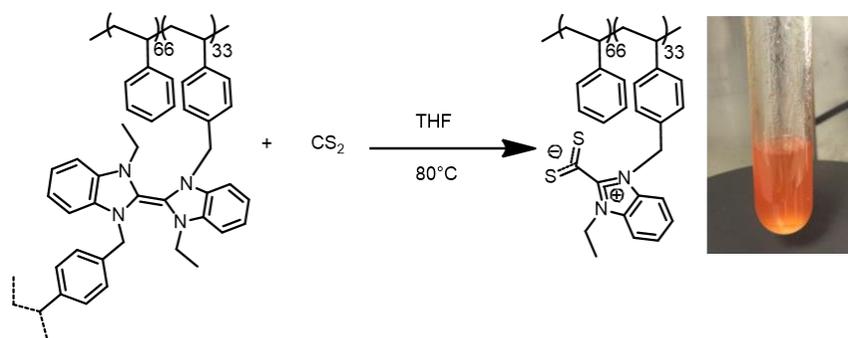


Figure 20. Ajout de CS₂ sur le polymère réticulé pour observer la formation de l'adduit NHC-CS₂.

Il est attendu que la réaction entre le composé **6** et un excès de CS₂ (10 équivalents), dans le THF à 80 °C conduise à la formation de l'adduit de type bétaïne PS-co-(NHC-CS₂). Ce type d'adduit forme généralement un solide de couleur rouge, caractéristique de la fonction dithiolate d'azolium (NHC-CS₂).⁷⁶

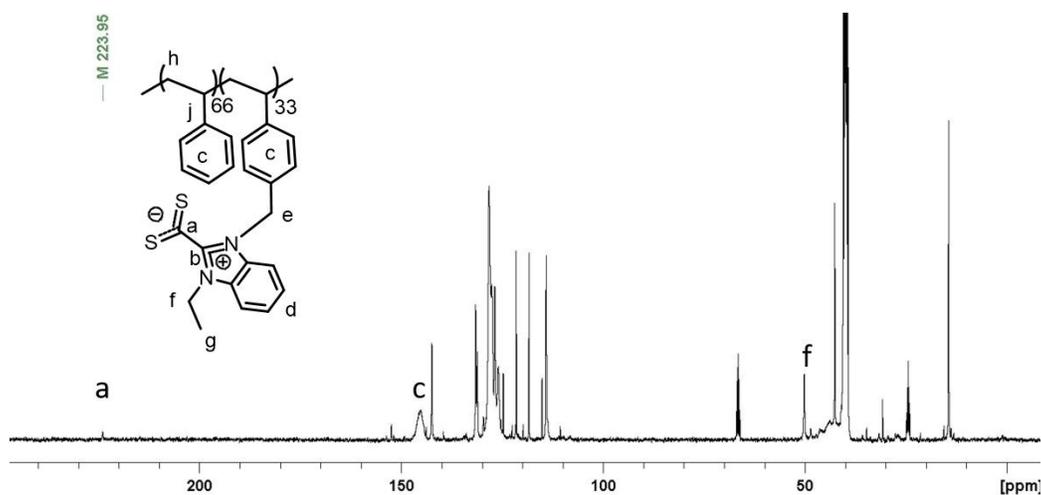


Figure 21. Spectre de RMN ¹³C de l'adduit NHC-CS₂.

La structure de cette polybétaïne a ainsi été authentifiée par RMN ¹³C, où l'on note bien l'apparition d'un pic a à $\delta = 231$ ppm, caractéristique du groupement dithiolate (**Figure 21**). Cette réaction « témoin » montre ainsi que le composé **6** peut générer le polyNHC *in situ* de manière transitoire en solution.

2.3.4 Réseaux dynamiques polymères et catalyse organique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la réaction de condensation de la benzoïne est une réaction catalysée efficacement par les NHCs.⁷⁷⁻⁷⁹ Les pastilles obtenues à partir du composé **6** (PS-co-PILS(33%)) ont été testées comme précurseurs de NHCs supportés pour la réaction de condensation de la benzoïne dans des conditions identiques à celles publiées précédemment dans l'équipe.⁷⁹

Cette réaction est facile à suivre par RMN ¹H, en comparant les valeurs des intégrations du proton du benzaldéhyde ($\delta = 9,8$ ppm) au proton de la benzoïne formée ($\delta = 5,7$ ppm, voir **Annexe A6 et Figure S13**).

Dans le THF, la réaction a lieu avec des conversions similaires à celles obtenues dans les travaux précédents de l'équipe (70%).⁷⁹ La pastille étant insoluble, après 24h, à la fin de la réaction, le solvant est éliminé à la seringue, la pastille lavée au THF et utilisée pour un nouveau cycle catalytique. Des conversions entre 65 et 73% peuvent être atteintes après 5 cycles catalytiques, démontrant la stabilité dans le temps du matériau formé, ainsi que la dynamique des échanges suivant le mécanisme de réaction montré **Figure 22-A**.

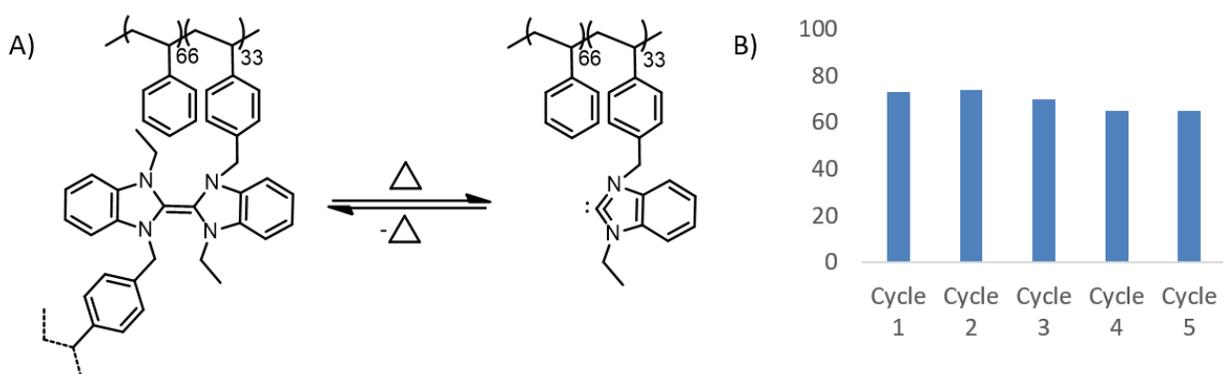


Figure 22. (A) Génération du carbène par chauffage à 80°C ; (B) Cycles de catalyse effectués avec le catalyseur **6** (PS-co-PILS(33%)) dans le THF.

Ces réactions montrent donc que le carbène est généré par simple chauffage et catalyse des réactions de condensation de benzoïne dans le THF. Il serait intéressant de refaire une analyse DSC du catalyseur après 5 cycles de catalyse pour voir si son comportement et notamment sa température de transition vitreuse restent inchangées. Ces résultats attestent que les liaisons covalentes C=C issues de la dimérisation des NHCs, sont stables dans le temps puisque les résultats de catalyse restent inchangés après 5 cycles à 80 °C (**Figure 22-B**).

La dynamique de la réaction d'échange a donc été démontrée ici par quatre méthodes : (i) en étudiant cette dynamique d'échange sur un composé moléculaire, (ii) en dé-réticulant le composé insoluble obtenu avec un monomère liquide ionique « compétiteur » qui va venir s'échanger avec la double liaison et ainsi dé-réticuler le réseau, (iii) en générant l'adduit NHC-CS₂, réaction caractéristique de la formation de carbènes et, enfin, (iv) en utilisant le matériau obtenu en catalyse organique.

Des mesures de rhéologie préliminaires ont été réalisées au laboratoire. Malheureusement, les échantillons mis en forme à base de PS-co-PILs ont des valeurs de T_g élevées, ce ne sont donc pas les meilleurs candidats pour effectuer des mesures de temps de relaxation de contrainte, la gamme de température étant très étroite entre la température de mobilité et la température de dégradation.

2.4 Synthèse de CANs par dimérisation de prépolymères possédant des fonctions précurseurs de NHC en chaîne pendante

2.4.1 Préparation des monomères liquides ioniques

Comme décrit précédemment pour le monomère liquide ionique **3**, le composé **15** est obtenu en deux étapes, *i.e.*, impliquant une réaction d'alkylation sur le benzimidazole avec le bromoéthane ou le bromohexane, suivie d'une quaternisation par le 1-chlorométhylbenzène (**Schéma 7**).

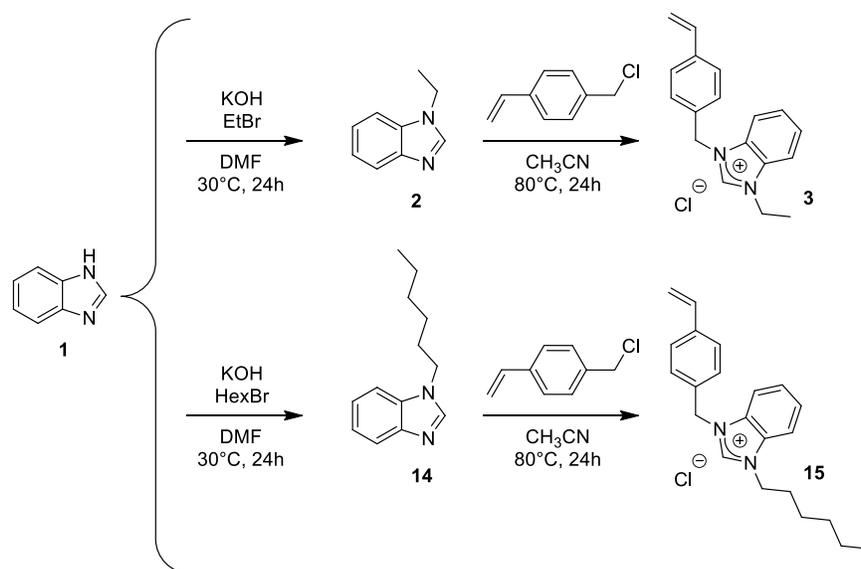


Schéma 7. Synthèse des monomères 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium (**3**) et 4-vinylbenzylhexylbenzimidazolium (**15**).

Les monomères 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium (**3**) et 4-vinylbenzylhexylbenzimidazolium (**15**) sont obtenus sous la forme de poudres blanches, avec des rendements de 93% et 94%, respectivement. Les composés sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants polaires comme le méthanol, le diméthylsulfoxyde ou encore le tétrahydrofurane. L'intermédiaire *N*-hexylbenzimidazole, ainsi que le monomère liquide ionique, 4-vinylbenzylhexylbenzimidazolium, ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C dans le $\text{DMSO-}d_6$. (**Annexe A7-A10** ; **Figures S03-S04 et S08-S09**). La synthèse et les spectres de l'intermédiaire **2** et du monomère **3** ont été détaillés préalablement dans le **Chapitre 2**. L'analyse de ces quatre spectres montre tous les pics et intégrations attendus en RMN ^1H . Une attribution complète du spectre de ^{13}C permet de finaliser la caractérisation. Hormis la présence de traces de solvants résiduels facilement identifiables, aucun pic parasite attribuable à l'un des réactifs ou bien à une impureté n'est visible, ce qui prouve la très bonne pureté chimique de ces produits de réaction.

Une réaction de métathèse d'anion a ensuite été réalisée entre les anions chlorures et le bis(trifluorométhane)sulfonylimide (TF_2N^- aussi noté TFSI ; **Schéma 8**). Cette étape est effectuée dans le méthanol en présence d'un excès de LiTFSI (1,05 eq.) à température ambiante (**Figure S06**).

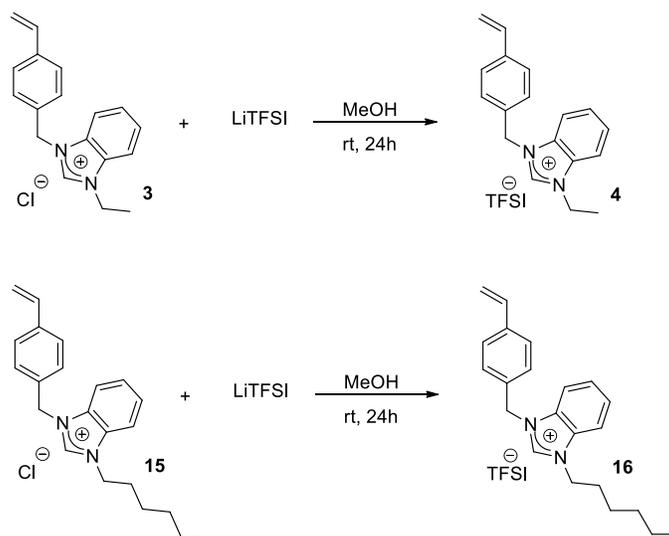


Schéma 8. Synthèse des monomères à anion TFSI (**4**) et (**16**).

Sur les spectres RMN ci-dessous, nous pouvons observer le léger blindage du proton et du carbone en C_2 du benzimidazolium par rapport au chlorure de 4-vinylbenzylhexylbenzimidazolium dû à la présence de l'anion TFSI (**Figures 23 et Annexe A11**). Cette étape a été réalisée afin que les polymères synthétisés soient solubles, pour la suite, dans le THF.

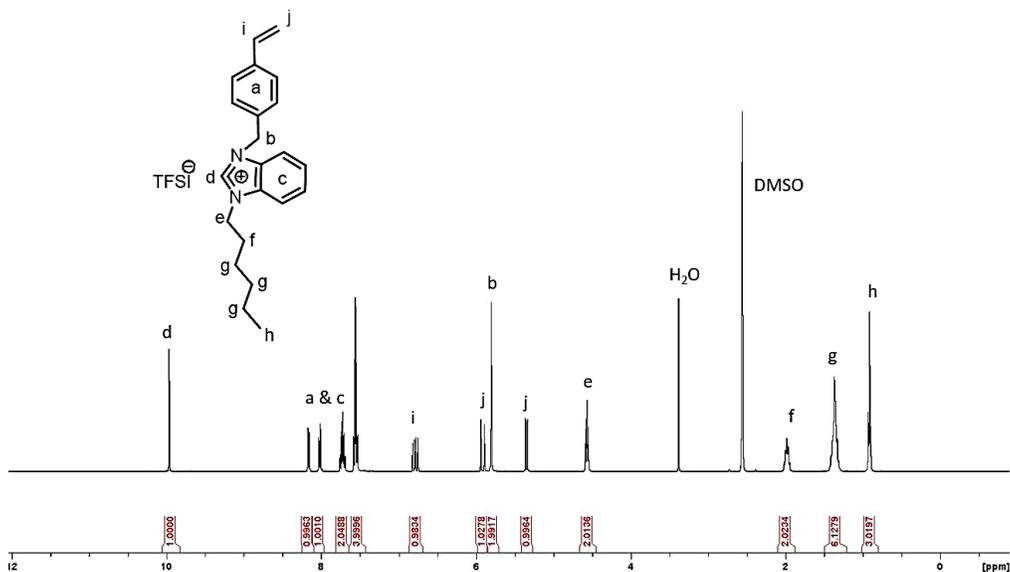


Figure 23. Spectre de RMN ^1H du de 4-vinylbenzylhexylbenzimidazolium (**16**) dans le DMSO- d_6 .

2.4.2 Synthèse des prépolymères PS-*co*-PIL(TFSI)

Les copolymères statistiques PS-*co*-PIL(TFSI) ont été synthétisés de deux manières : Premièrement par polymérisation radicalaire non contrôlée (FRP), et, deuxièmement par polymérisation contrôlée en utilisant un agent RAFT commercial portant une fonction acide carboxylique, à savoir l'acide 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoïque (**18** ; Schéma 9).

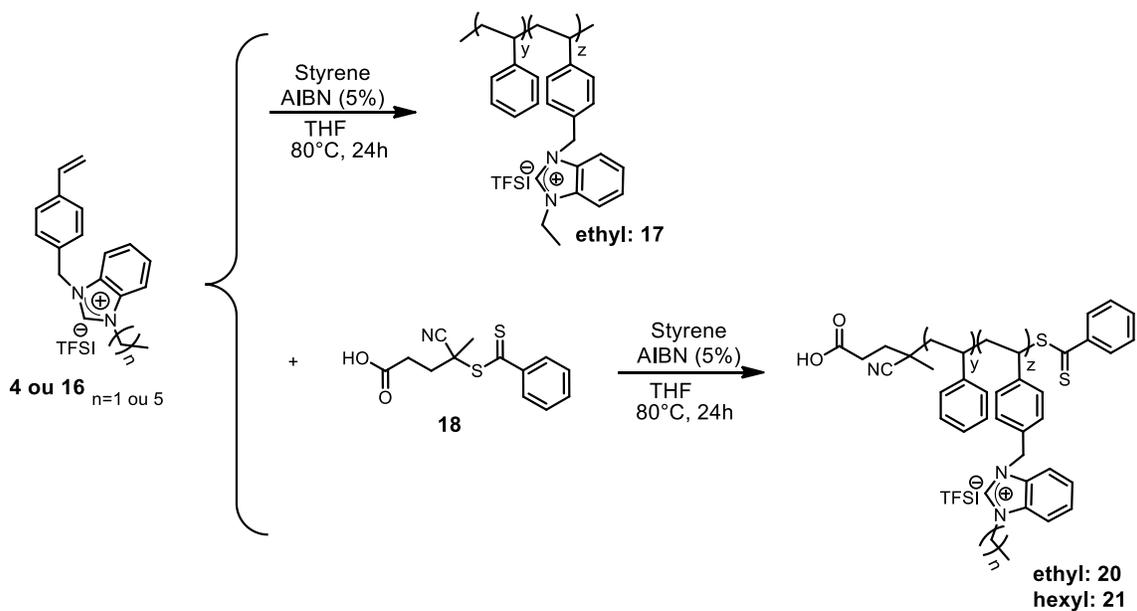


Schéma 9. Synthèse des polymères PS-*co*-PIL(TFSI)s par RAFT ou FRP.

Après copolymérisation FRP ou RAFT, les composés **17**, **20** et **21** sont obtenus sous la forme de poudres de couleur blanche dans le cas des polymérisations non contrôlée (FRP) et roses dans le cas de la polymérisation contrôlée (RAFT). Ils sont stables à l'air et très solubles dans les solvants polaires tels que le DMSO et le tétrahydrofurane mais insolubles dans le méthanol. La caractérisation par RMN du proton du composé **20** avec 12% de NHCs est montrée sur la **Figure 24**.

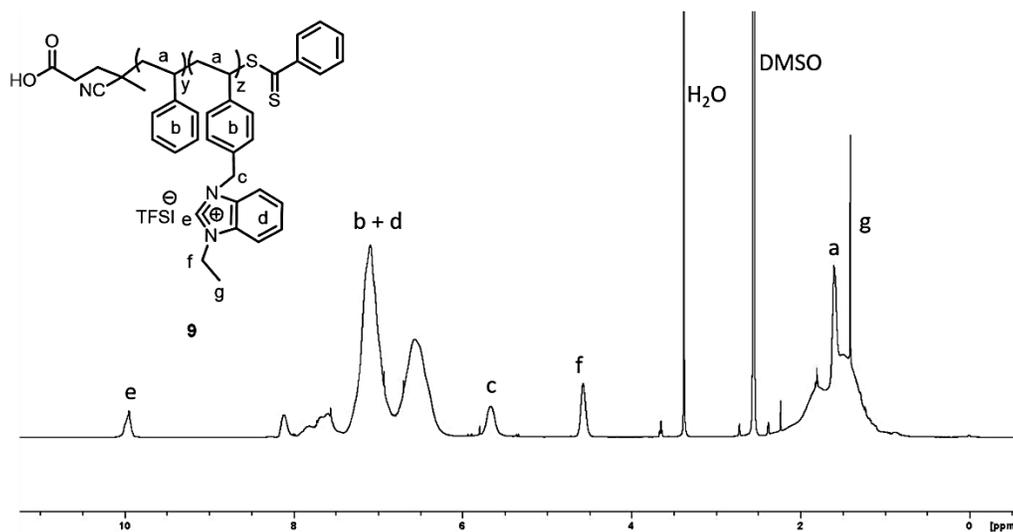


Figure 24. Spectre de RMN ^1H du PS-co-PIL(TFSI) (**Tableau 4**, **Entrée 8**) dans le DMSO- d_6 .

On note la présence du signal **e** des protons en C₂ des groupements benzimidazolium vers 10,0 ppm, ainsi que les protons aromatiques de la partie PIL(TFSI) et styrènes (**b** et **d**). On peut aussi voir les protons de la chaîne styrénique entre 0,9 et 2,0 ppm. Malheureusement, la RMN ne nous permet pas de calculer la masse molaire car aucun bout de chaîne n'est visible sur le spectre.

La polymérisation est réalisée dans du THF à 80 °C en utilisant l'azo-bisisobutyronitrile (AIBN) comme source de radicaux (**Schéma 9**). La polymérisation RAFT permet d'obtenir une meilleure reproductibilité et un meilleur contrôle de la masse molaire lors de la réaction ; Ici, les masses molaires visées sont de 30 000 g/mol.⁹ Plusieurs compositions en liquide ionique et styrène ont été étudiées (**Tableau 4**). La composition obtenue est en adéquation avec celle visée pour les compositions en ILs de 5 et 10%, quelle que soit la structure du IL et la technique de polymérisation utilisée (FRP ou RAFT). Par analogie avec la 1^{ère} approche décrite dans cette thèse, un prépolymère avec 33% de ILs a été synthétisé mais n'a pas pu être caractérisé par RMN à cause de son manque de solubilité. Une diminution de la quantité d'ILs à 20% n'a pas permis sa solubilisation (**Tableau 4**, **Entrées 1 à 4**).

Tableau 4. Différentes compositions de PS-co-PILs synthétisées dans cette étude.

| Entrées | Polymère | Type de polymérisation | ILs visés (%) | ILs (%) obtenus ¹ | \overline{Mn}_{SEC} (g/mol) | \bar{D} | dn/dc |
|---------|----------|------------------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|-----------|-------|
| 1 | 17 | FRP | 5 | 5,7 | n.d | n.d. | n.d |
| 2 | 17 | FRP | 10 | 8 | 70700 | 1,62 | 0,156 |
| 3 | 17 | FRP | 20 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 4 | 17 | FRP | 33 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 5 | 20 | RAFT | 5 | 6 | 26200 | 1,45 | 0,157 |
| 6 | 20 | RAFT | 10 | 12 | 29800 | 1,23 | 0,154 |
| 7 | 21 | RAFT | 5 | 5,8 | 23700 | 1,31 | 0,153 |
| 8 | 21 | RAFT | 10 | 10,8 | 23200 | 1,13 | 0,143 |

Ce copolymère a aussi été analysé par SEC dans le THF comme éluant, en présence de LiTFSI suivant la procédure développée par Matyjaszewski et *al.* et déjà mentionnée dans le chapitre précédent (**Figure 25**).⁸⁰

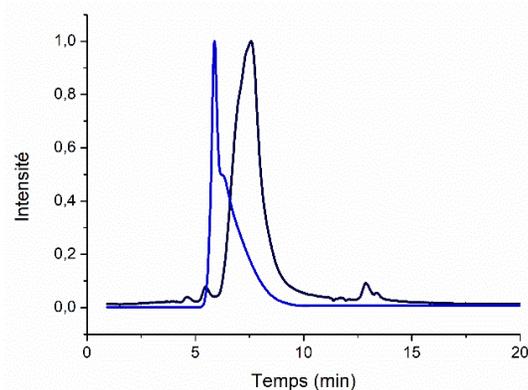


Figure 25. Traces SEC des PS-co-PIL(TFSI) utilisant THF / LiTFSI (10mM) comme éluant par FRP (courbe bleue) ; et par RAFT (courbe noire).

Nous pouvons souligner ici le meilleur contrôle de la polymérisation de type RAFT. En effet, sur la courbe bleue représentant la polymérisation radicalaire non contrôlée (**composé 17**), la présence d'un épaulement atteste d'un moins bon contrôle des masses molaires. Le **Tableau 4** ci-dessus rassemble les

¹ % déterminé par RMN ¹H en intégrant les protons correspondant au CH₂ de la chaîne éthyle du benzimidazolium en comparaison au massif des PS.

masses molaires vraies des échantillons solubles analysés par SEC avec la mesure de dn/dc . Comme observé dans la **Figure 25**, une diminution de la dispersité entre la FRP et la RAFT est obtenue avec des valeurs de 1,62 à 1,23, respectivement. Les masses molaires obtenues par polymérisation RAFT sont en accord avec les masses molaires visées (**Tableau 4**).

Le pourcentage d'unité liquide ionique correspond au pourcentage d'unités réticulables lors de la formation de réseaux polymères. Cette quantité a une influence sur les propriétés mécaniques de la chaîne polymère et sur les propriétés viscoélastiques et donc sur le temps de relaxation du polymère à une température donnée. Ces polymères ont donc aussi été analysés par analyse thermogravimétriques (TGA) puis par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour nous permettre d'obtenir la température de transition vitreuse notée T_g . Nous pouvons observer l'évolution de la T_g en fonction de la composition (**Figure 26**, Voir courbes Partie Expérimentale **Figure S14**).

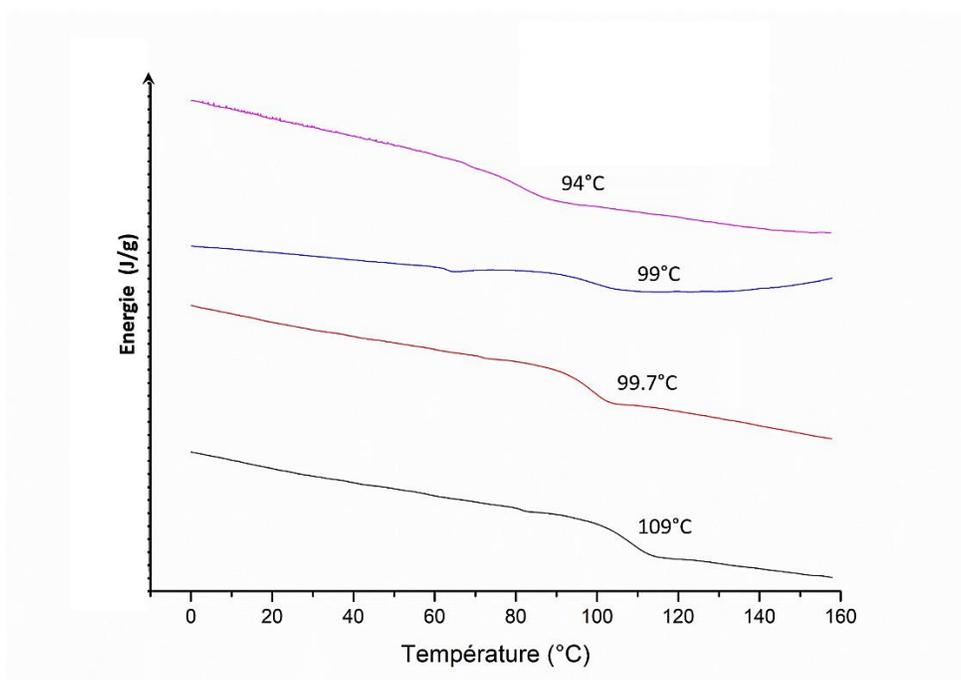


Figure 26. Superposition des thermogrammes de DSC en fonction de la composition des PS-co-PILs (courbe noire : 5% ethyl ; courbe rouge : 5% hexyl ; courbe bleu : 10% ethyl ; courbe rose : 10% hexyl).

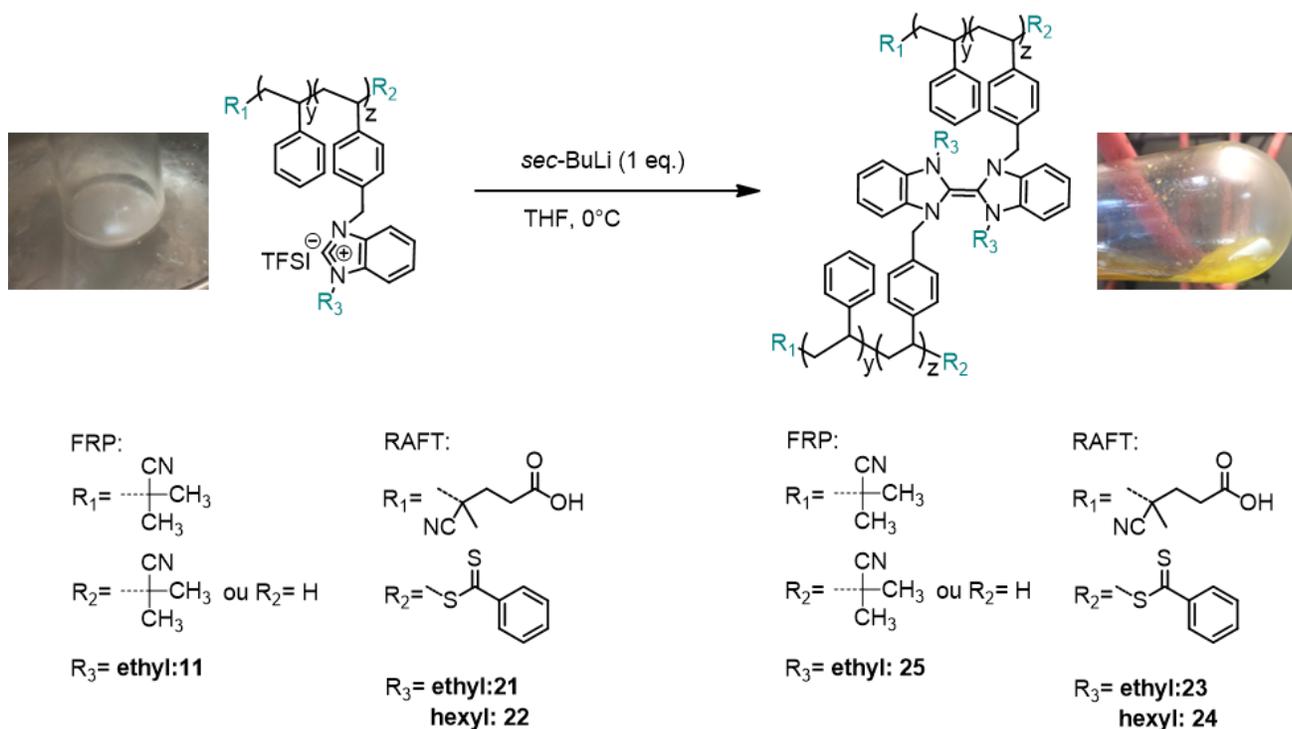
En effet, nous pouvons observer que la T_g diminue lorsque l'on augmente la quantité de monomère liquide ionique (**Tableau 5**). De plus, nous avons pu faire diminuer la T_g en modifiant la chaîne aliphatique présente sur les monomères liquides ionique en passant d'une chaîne éthyle à hexyle. Ceci permet de diminuer la T_g de 10 °C dans le cas du 5% et 10%.

Tableau 5. Propriétés thermiques des polymères linéaires à anion TFSI : évolution de la Tg en fonction de la composition (Masses molaires visées 30 000 g/mol).

| Méthode de polymérisation | Echantillon | \overline{Mn}_{SEC} (g/mol) | Tg (°C) |
|---------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------|
| RAFT | PS-co-PILs (5%) _{Et} | 26250 | 100 |
| RAFT | PS-co-PILs (5%) _{Hex} | 23740 | 93 |
| RAFT | PS-co-PILs (10%) _{Et} | 29870 | 90 |
| RAFT | PS-co-PILs (10%) _{Hex} | 23260 | 72 |

2.4.3 Réticulation des prépolymères par dimérisation des carbènes

Les polymères obtenus ont été dimérisés selon la méthode citée précédemment par ajout d'une base forte de type *sec*-Buli dans le tétrahydrofurane. Pour cela, les polymères PS-co-PILs(TFSI) sont solubilisés dans le THF dans un schlenk. Celui-ci est placé dans un bain à 0 °C, puis on ajoute 1 eq. de base goutte à goutte sous agitation. Le schlenk est ouvert au bulleur jusqu'au retour à température ambiante puis, est fermé en système clos, sous agitation à 40 °C une nuit pour avoir une dimérisation complète (**Schéma 10**).

**Schéma 10.** Dimérisation des systèmes PS-co-PILs grâce à la déprotonation par une base forte de type *sec*-Buli.

Après une nuit à 40 °C, la formation d'un gel est observée. Ce phénomène indique la formation de points de réticulation induits par la dimérisation des carbènes. La fraction soluble est analysée par RMN et la réaction est maintenue jusqu'à disparition du proton en C₂. Après réaction, les polymères obtenus ne sont plus solubles ou seulement partiellement. Ils sont dialysés dans le méthanol pour enlever les sels de type LiTFSI puis séchés sous vide.

Les polymères obtenus ont été mis en forme puis plongés dans du THF afin de vérifier leur insolubilité caractéristique de la formation d'un réseau polymère. Par exemple ici, le PS-co-PILs(10%)hexyle dont la poudre obtenue a été broyée puis mise en forme à la presse en 5 minutes à 150 °C (**Figure 27**).

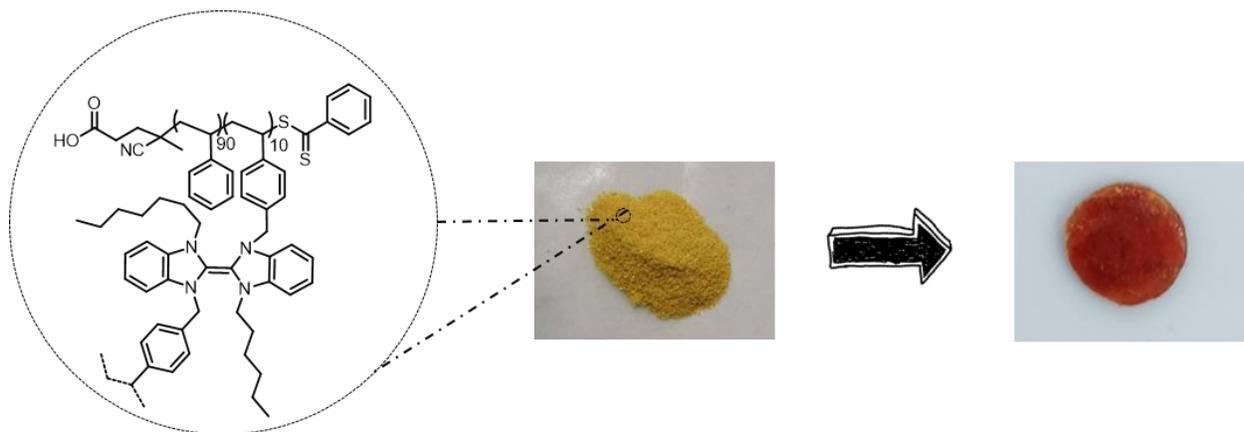


Figure 27. Mise en forme d'un copolymère PS-co-PILs(10%) à chaîne hexyle.

Les tests de solubilités ont été réalisés sur quatre échantillons dans le THF (**Tableau 6**). Nous pouvons observer que le prépolymère doit contenir au minimum 10% de précurseur NHC pour avoir un réseau polymère partiellement insoluble. 20% de précurseurs NHCs sont nécessaires pour obtenir un polymère totalement insoluble. Nous pouvons aussi ici observer pour tous les polymères l'augmentation de la T_g d'environ 10 °C lorsque le polymère est réticulé par l'intermédiaire de la dimérisation des carbènes (**Tableau 6, Partie expérimentale**). Par exemple, la T_g du copolymère PS-co-PILs(10%)hexyle passe de 72 °C à 94 °C.

Le réseau obtenu PS-co-PILs(10%)_{hexyl} a été broyé puis remis en forme plusieurs fois afin de vérifier la réversibilité des points de réticulation (**Figure 28 et Figure S12**). Nous pouvons ainsi observer que les réseaux peuvent systématiquement être remis en forme par chauffage à 150 °C.

Le matériau obtenu a été analysé par TGA ainsi que DSC à chaque cycle de remise en forme afin de vérifier ses propriétés thermiques et sa capacité de remise en forme. Le réseau a été analysé par DSC après la 1^{ère}

et 2^e mise en forme, la même valeur de Tg de 91 °C après remise en forme a été observée (**voir Partie expérimentale**). Une étude rhéologique sur les matériaux les plus réticulés devra être réalisée à l'avenir pour déterminer les temps de relaxations et les énergies d'activation associées à chacun de ces réseaux polymères.

Tableau 6. Tests de solubilité de 4 échantillons PS-co-PILs à chaîne éthyle/hexyle de 5 à 20 % de PILs.

| Composition | PS-co-PILs (5%)ethyl | PS-co-PILs (10%)ethyl | PS-co-PILs (10%)hexyl | PS-co-PILs (20%)ethyl |
|------------------------|---|---|--|---|
| Solubilité dans le THF | <i>Soluble</i>  | <i>Partiellement soluble</i>  | <i>Partiellement soluble</i>  | <i>Insoluble</i>  |
| Tg (°C) linéaire | 99 | 90 | 72 | 67 |
| Tg (°C) dimérisé | 109 | 99 | 94 | 112 |

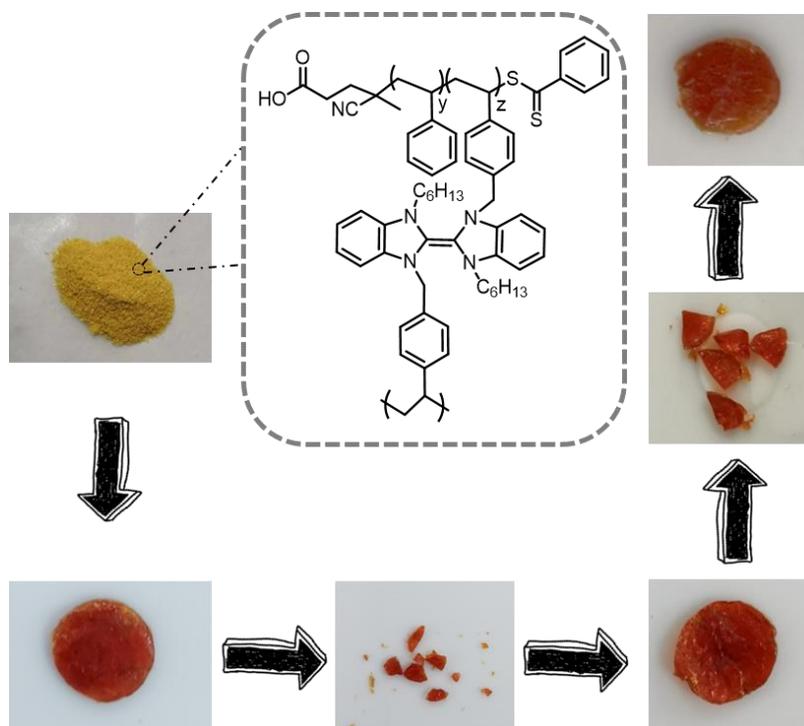


Figure 28. Mise en forme du copolymère PS-co-PILs (10%) à chaîne hexyle.

2.5 Synthèse de CANs à base d'acrylate de n-butyle

Afin de faciliter la manipulation des réseaux polymères en abaissant leur T_g , un autre monomère vinylique a été sélectionné, l'acrylate de n-butyle, pour la copolymérisation. Des copolymères statistiques à base de monomère liquide ionique à anion TFSI et d'acrylate de n-butyle ont alors été synthétisés par polymérisation RAFT puis dimérisés par l'ajout d'une base forte ici de type tBuOK dans le THF (**Figure 29**, **Figure S11** et **RMN en partie expérimentale Figure S15**). Trois copolymères aux compositions différentes ont alors été comparés (95/5, 86/14 et 75/25) en unités acrylates de n-butyle/liquide ionique, respectivement. Les copolymères ont été analysés par SEC, les chromatogrammes sont disponibles dans la partie expérimentale (**Figure S16**).

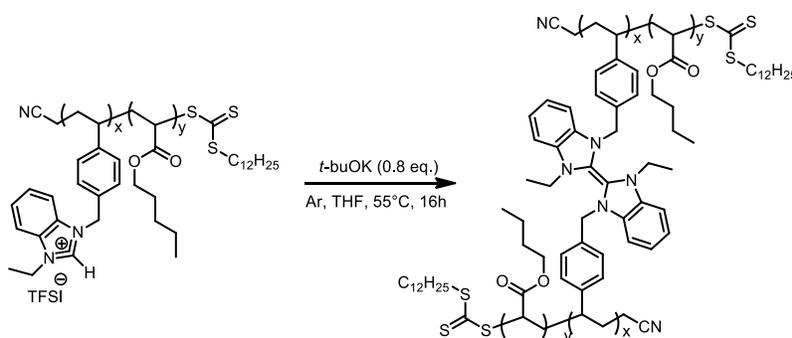


Figure 29. Réaction de dimérisation des copolymères acrylate de n-butyle/liquide ionique.

Les analyses de DSC nous permettent tout d'abord d'observer la nette diminution de T_g entre les composés synthétisés dans la première partie de ce chapitre à base de styrène et ceux à base d'acrylate de n-butyle (**Figure 30**).

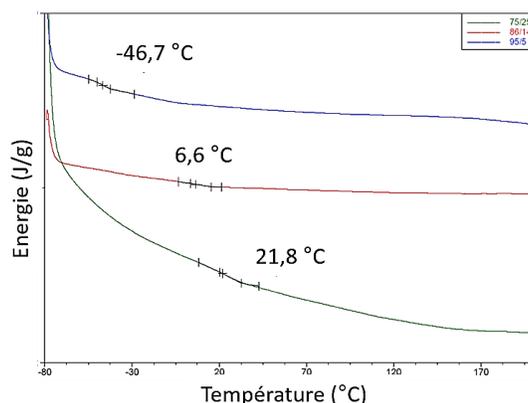


Figure 30. Evolution des T_g en fonction de la composition des copolymères n-BuA/PILs.

Pour le copolymère contenant 5% d'unités ILs par exemple, la valeur de la Tg passe de 100°C à -47°C (**Figure 31**). Les propriétés thermiques des copolymères obtenus ont été étudiées par TGA et DSC en comparant les valeurs obtenues pour le copolymère linéaire (à anion TFSI) au composé réticulé par dimérisation des carbènes. Après réticulation de ces copolymères à base d'acrylate de n-butyle, les réseaux obtenus affichent une meilleure stabilité thermique que les copolymères linéaires de départ. La température de dégradation à 5% est à 308°C contre 231°C pour le copolymère linéaire (**voir partie expérimentale Figure S17**). En DSC, par exemple, à nouveau pour le copolymère contenant 5% d'unités ILs, la valeur de la Tg passe alors à -30°C, cette augmentation est due, en effet, à la diminution de la mobilité des chaînes lors de la réticulation par dimérisation (**Figure 31**).

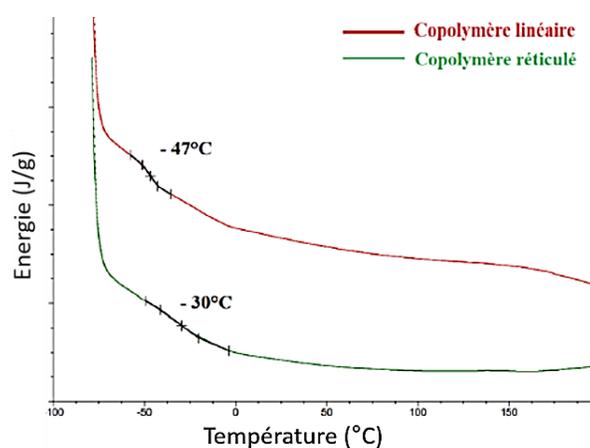


Figure 31. Comparaison des Tg entre le copolymère linéaire (93,5/6,5) et le réseau obtenu après dimérisation.

Afin de déterminer la parfaite réticulation des réseaux obtenus, le taux de gonflement et la solubilité ont été mesurés. Pour cela, chaque échantillon a été immergé dans le THF pendant 24 h (**Tableau 7**). Nous pouvons alors observer que, plus le réseau est réticulé, plus le taux de gonflement est faible. D'autre part, les valeurs relativement faibles du pourcentage de partie soluble après immersion dans le THF pendant 24 h, indiquent le succès de la réaction de réticulation.

Tableau 7. Tests de solubilité et mesures des taux de gonflements pour les 3 compositions d'acrylate de n-butyle/ILs.

| Composition n-BuA/ILs | Solubilité (%) | Taux de gonflement (%) |
|-----------------------|----------------|------------------------|
| 93,5/6,5 | 10 | 1400 |
| 86/14 | 20 | 650 |
| 75/25 | 15 | 470 |

Les propriétés mécaniques de réseaux polymères de différentes compositions ont ensuite été évaluées par analyse mécanique dynamique (DMA) en compression. La **Figure 32-A** montre l'évolution du module élastique (E') en fonction de la température. La valeur de E' sur le plateau vitreux est du même ordre de grandeur quelle que soit la composition du polymère, *i.e.* $3 \cdot 10^8$ Pa. Lorsque la température de mesure atteint la température de transition vitreuse, la valeur du module élastique chute avant de se stabiliser sur le plateau caoutchoutique. Les polymères linéaires (avant réticulation) n'ont pas pu être analysés par DMA au-delà de la T_g à cause de leur faible viscosité. La présence d'un plateau caoutchoutique après dimérisation atteste donc du succès de la réticulation de ces matériaux. Les trois polymères présentent un plateau caoutchoutique dont la valeur de E' varie en fonction de la composition et donc de la densité de réticulation. La valeur de E' sur le plateau caoutchoutique du réseau polymère possédant 5% d'unités réticulables est de $5.3 \cdot 10^4$ Pa. Cette valeur augmente à environ $11 \cdot 10^5$ Pa lorsque 14% d'unités réticulables sont introduites.

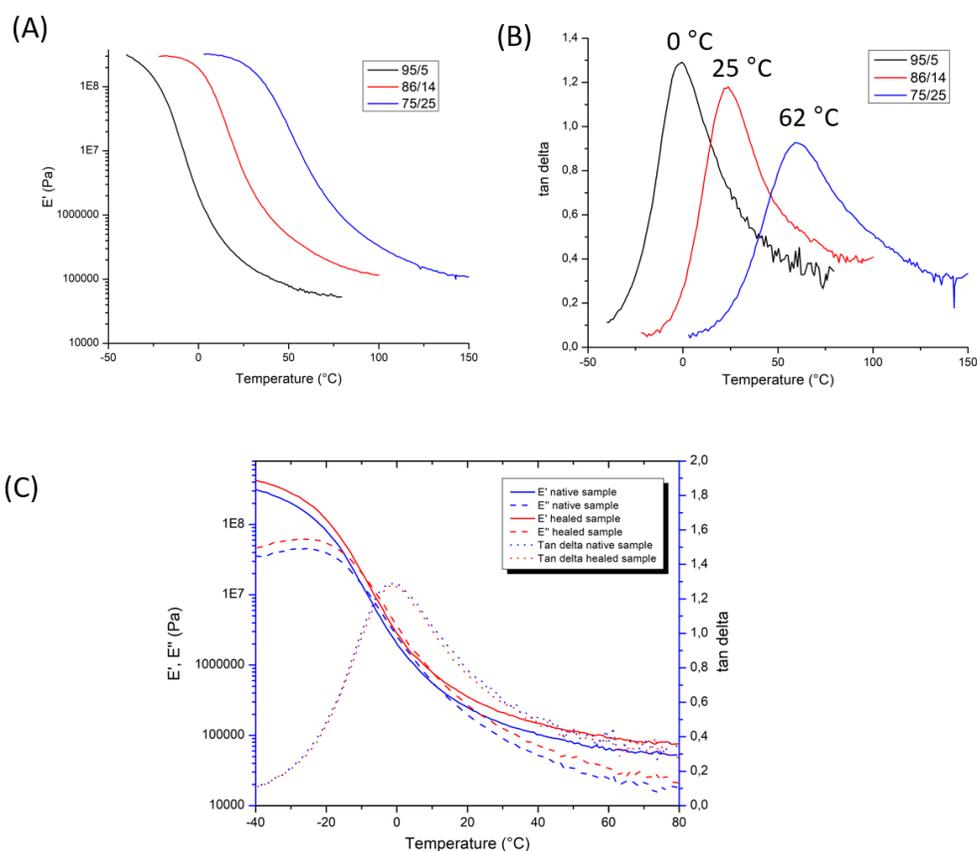


Figure 32. (A) Evolution du module élastique en fonction de la température ; (B) transitions vitreuses des réseaux ; (C) analyse par DMA du composé 93,5/6,5 (n-BuA/IIIs) après remise en forme.

L'augmentation jusqu'à 25% d'unités réticulables n'entraîne pas de modification de la valeur de E' du plateau caoutchoutique. La transition vitreuse des polymères est caractérisée par la température du sommet de $\tan \delta$ (**Figure 32-B**) lors d'un balayage en température. Ces valeurs augmentent avec l'introduction d'une plus grande quantité d'unités liquides ioniques, *i.e.* 0 °C, 25 °C et 62 °C respectivement pour des compositions de 5, 14 et 25% en liquides ioniques. Cette augmentation peut être expliquée par une augmentation de la densité de réticulation et par la composition, les polymères linéaires montrant une augmentation de la T_g avec l'incorporation d'unités liquides ioniques.

L'échantillon de composition 93,5/6,5 a été broyé et remis en forme, puis analysé à nouveau en DMA. Les tracés des modules E' , E'' et $\tan \delta$ en fonction de la température de l'échantillon initial et de l'échantillon broyé, puis remis en forme sont similaires. Les propriétés mécaniques de ce polymère n'ont donc pas été affectées par la remise en forme (**Figure 32-C**).

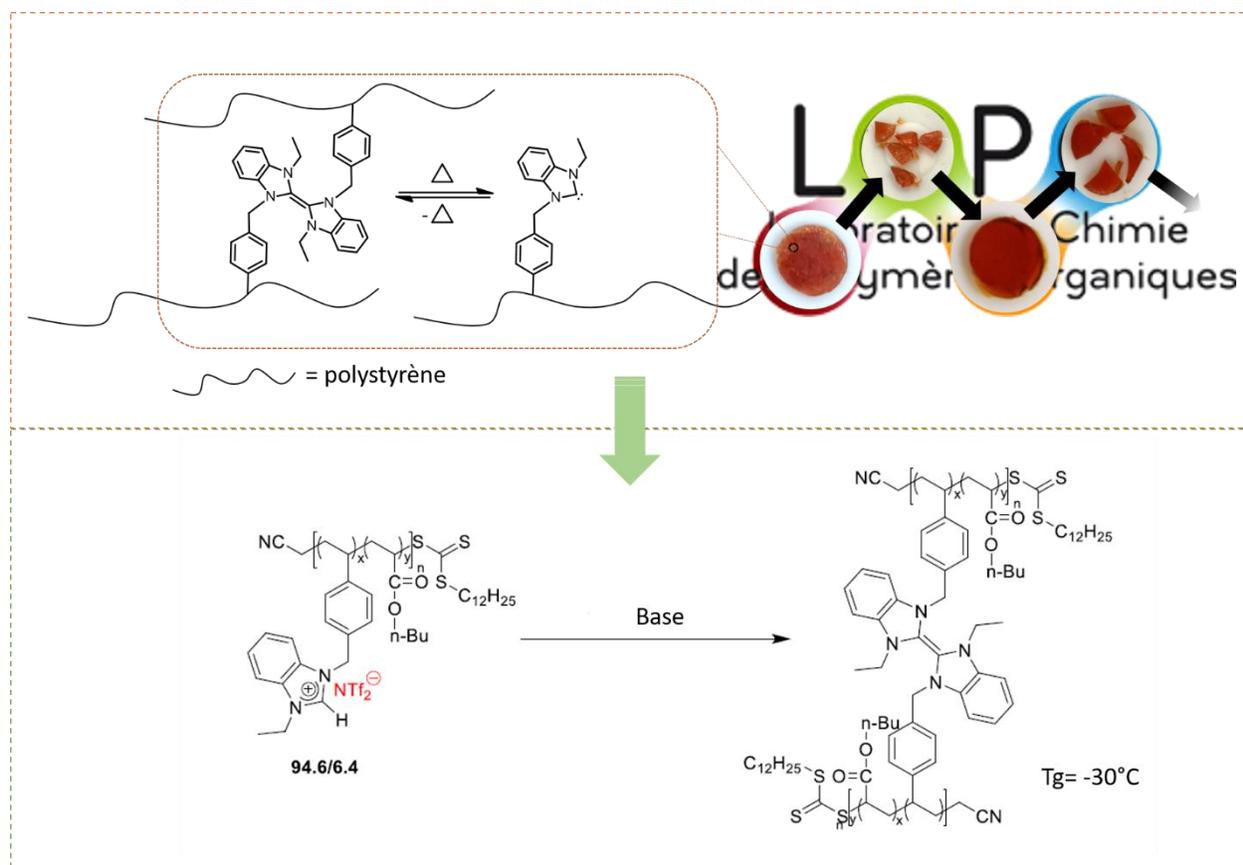
Les réseaux obtenus à base d'acrylate de n-butyle et de liquides ioniques ont permis une manipulation plus aisée ainsi qu'une meilleure stabilité comparée aux réseaux obtenus à base de styrène. Des mesures rhéologiques doivent être réalisées pour déterminer les temps de relaxation de ces réseaux.

Conclusion

Nous avons proposé dans ce chapitre une méthode innovante pour le recyclage de polymères vinyliques réticulés fondée sur la dimérisation réversible de carbènes de benzimidazolédènes. Cette stratégie générale présente de nombreux avantages, parmi lesquels : i) les monomères liquides ioniques peuvent être facilement synthétisés, ce qui procure une grande flexibilité pour ajuster les propriétés électroniques et stériques et, par conséquent, pour manipuler l'énergie de liaison de dissociation des liaisons C=C pendantes ; ii) elle devrait être compatible avec une large gamme de monomères commerciaux ; iii) la réaction d'échange entre les doubles liaisons pendantes est autonome et ne nécessite pas l'ajout d'un catalyseur qui pourrait s'exsuder du matériau et/ou endommager certaines de ces propriétés ; iv) la densité de réticulation et les propriétés physiques des (co)polymères peuvent être modifiées de manière modulaire.

Deux approches différentes ont été décrites : La première approche implique la synthèse d'un monomère tétrafonctionnel contenant la liaison dynamique covalente qui est copolymérisé avec du styrène. Les polymères ont été caractérisés, la solubilité et la mise en forme ont été étudiées. Les résultats obtenus avec le composé PS-co-PILs(33%) sont prometteurs quant au caractère dynamique de la liaison de dimères de carbènes et à la stabilité de celle-ci. Les matériaux obtenus ont pu être mis en forme plusieurs fois et la dynamique d'échange a été démontrée notamment par la dé-réticulation et leur activité en catalyse. Puis, grâce à la seconde approche, diverses structures polymères linéaires ont été synthétisées pour comparaison et optimisation des propriétés thermiques. Ces polymères linéaires contenant les monomères liquides ioniques ont été dimérisés, jouant alors le rôle de liaison dynamique covalente. Dans les deux stratégies, la mise en forme a été difficile car le matériau est cassant due à la présence de polystyrène à la Tg relativement haute. L'utilisation d'autres types de monomères tels que l'acrylate de n-butyle a permis de faire baisser la Tg des matériaux. Ces réseaux polymères sont, d'une part plus faciles à mettre en forme, et, d'autre part, permettent d'imaginer des temps de relaxation modérés aux températures élevées.^{12,60,81,82}

Une étude rhéologique poussée doit être réalisée pour vérifier si les réseaux polymères synthétisés possèdent un comportement de type vitrimère. Ce travail est préliminaire et porte sur le « concept » d'utilisation des NHCs pour créer des réseaux polymères portant des unités liquides ioniques réticulées. Ce travail servira de base pour de nouveaux projets dans l'équipe.



Références

1. Denk, M. K., Hatano, K. & Ma, M. Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: A reinvestigation. *Tetrahedron Lett.* **40**, 2057–2060 (1999).
2. Wanzlick, H.-W. & Schikora, E. A nucleophilic carbene. *Chem. Ber.* **94**, 2389–2393 (1961).
3. Wanzlick, H.-W., Lachmann, B. & Schikora, E. Chemistry of nucleophilic carbenes: On the formation and reactivity of bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidene]. *Chem. Ber.* **98**, 3170–3177 (1965).
4. Lu, Y. X., Tournilhac, F., Leibler, L. & Guan, Z. Making insoluble polymer networks malleable via olefin metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8424–8427 (2012).
5. Van Zee, N. J. & Nicolaÿ, R. Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology. *Prog. Polym. Sci.* **104**, 101233 (2020).
6. Kloxin, C. J., Scott, T. F., Adzima, B. J. & Bowman, C. N. Covalent adaptable networks (CANs): A unique paradigm in cross-linked polymers. *Macromolecules* **43**, 2643–2653 (2010).
7. Chen, X. A Thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science.* **295**, 1698–1702 (2002).
8. Gheneim, R., Perez-Berumen, C. & Gandini, A. Diels–Alder reactions with novel polymeric dienes and dienophiles: Synthesis of reversibly cross-linked elastomers. *Macromolecules* **35**, 7246–7253 (2002).
9. Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F. & Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science.* **334**, 965–968 (2011).
10. Bowman, C. N. & Kloxin, C. J. Covalent adaptable networks: Reversible bond structures incorporated in polymer networks. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 4272–4274 (2012).
11. Winne, J. M., Leibler, L. & Du Prez, F. E. Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective. *Polym. Chem.* **10**, 6091–6108 (2019).
12. Lessard, J. J., Garcia, L. F., Savin, D. A. & Sumerlin, B. S. Catalyst-free vitrimers from vinyl polymers. *Macromolecules* **52**, 2105–2111 (2019).
13. Aida, T., Meijer, E. W. & Stupp, S. I. Functional supramolecular polymers. *Science.* **335**, 813–817 (2012).
14. Capelot, M., Montarnal, D., Tournilhac, F. & Leibler, L. Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7664–7667 (2012).
15. Taynton, P., Yu, K., Shoemaker, R. K., Qi, H. J. & Zhang, W. Heat- or water-driven malleability in a highly recyclable covalent network polymer. *Adv. Mater.* **26**, 3938–3942 (2014).
16. Denissen, W., Rivero, G., Nicolaÿ, R., Leibler, L. & Du Prez, F. E. Vinylogous urethane vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2451–2457 (2015).
17. Denissen, W., Droesbeke, M., Nicolaÿ, R., Leibler, L., Winne, J. M. L. & Du Prez, F. E. Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers. *Nat. Commun.* **8**, 14857–14864 (2017).
18. Ogden, W. A. & Guan, Z. Recyclable, Strong, and Highly malleable thermosets based on boroxine networks. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6217–6220 (2018).
19. Röttger, M., Breuillac, A., Nicolaÿ, R. & Leibler, L. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science.* **356**, 62–65 (2017).
20. Obadia, M. M., Mudraboyina, B. P., Serghei, A., Montarnal, D. & Drockenmuller, E. Reprocessing and recycling of highly cross-linked ion-conducting networks through transalkylation exchanges of C-N bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6078–6083 (2015).
21. Fortman, D. J., Brutman, J. P., Cramer, C. J., Hillmyer, M. A. & Dichtel, W. R. Mechanically activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14019–14022 (2015).
22. Dhers, S., Vantomme, G. & Avérous, L. A fully bio-based polyimine vitrimer derived from fructose.

- Green Chem.* **21**, 1596–1601 (2019).
23. Scott, T. F., Schneider, A. D., Cook, W. D. & Bowman, C. N. Chemistry: Photoinduced plasticity in cross-linked polymers. *Science*. **308**, 1615–1617 (2005).
 24. Erice, A., Ruiz de Luzuriaga, A., Grande, H. J. & Rekondo, A. Reprocessable and recyclable crosslinked poly(urea-urethane)s based on dynamic amine/urea exchange. *Polymer*. **145**, 127–136 (2018).
 25. Fairbanks, B. D., Singh, S. P., Bowman, C. N. & Anseth, K. S. Photodegradable, photoadaptable hydrogels via radical-mediated disulfide fragmentation reaction. *Macromolecules* **44**, 2444–2450 (2011).
 26. Yang, Y., Du, F. S. & Li, Z. C. Thermally healable and reprocessable polymethacrylate networks based on diol-mediated metathesis of 6-membered boronic esters. *Polym. Chem.* **11**, 1860–1870 (2020).
 27. Demongeot, A., Groote, R., Tournilhac, F. & Leibler, L. Cross-linking of poly(butylene terephthalate) by reactive extrusion using Zn(II) epoxy-vitrimer chemistry. *Macromolecules* **50**, 6117–6127 (2017).
 28. Zhou, Y., Goossens, J. G. P., Sijbesma, R. P. & Heuts, J. P. A. Poly(butylene terephthalate)/glycerol-based vitrimers via solid-state polymerization. *Macromolecules* **50**, 6742–6751 (2017).
 29. Zhou, Y., Goossens, J. G. P., van den Bergen, S., Sijbesma, R. P. & Heuts, J. P. A. In situ network formation in PBT vitrimers via processing-induced deprotection chemistry. *Macromol. Rapid Commun.* **39**, 1–7 (2018).
 30. Snyder, R. L., Fortman, D. J., De Hoe, G. X., Hillmyer, M. A. & Dichtel, W. R. Reprocessable acid-degradable polycarbonate vitrimers. *Macromolecules* **51**, 389–397 (2018).
 31. Yan, P., Zhao, W., Hou, C. & Lei, J. Multifunctional polyurethane-vitrimers completely based on transcarbamoylation of carbamates: Thermally-induced dual-shape memory effect and self-welding. *RSC Adv.* **7**, 26858–26866 (2017).
 32. Kuhl, N., Abend, M., Schubert, U. S. & Hager, M. D. Urethanes as reversible covalent moieties in self-healing polymers. *Eur. Polym. J.* **104**, 45–50 (2018).
 33. Zhang, L. & Rowan, S. J. Effect of sterics and degree of cross-linking on the mechanical properties of dynamic poly(alkylurea-urethane) networks. *Macromolecules* **50**, 5051–5060 (2017).
 34. Ying, H., Zhang, Y. & Cheng, J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers. *Nat. Commun.* **5**, (2014).
 35. Christensen, P. R., Scheuermann, A. M., Loeffler, K. E. & Helms, B. A. Closed-loop recycling of plastics enabled by dynamic covalent diketoenamine bonds. *Nat. Chem.* **11**, 442–448 (2019).
 36. Stukenbroeker, T., Wang W., Winne, J. M., Du Prez, F. E., Nicolaÿ, R. & Leibler, L. Polydimethylsiloxane quenchable vitrimers. *Polym. Chem.* **8**, 6590–6593 (2017).
 37. Zheng, H., Liu, Q., Zhang, B. & Zhang, Q. A conjugation polyimine vitrimer: Fabrication and performance. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **56**, 2531–2538 (2018).
 38. Zhao, S. & Abu-Omar, M. M. Recyclable and malleable epoxy thermoset bearing aromatic imine bonds. *Macromolecules* **51**, 9816–9824 (2018).
 39. Nicolaÿ, R., Kamada, J., Van Wassen, A. & Matyjaszewski, K. Responsive gels based on a dynamic covalent trithiocarbonate cross-linker. *Macromolecules* **43**, 4355–4361 (2010).
 40. Pepels, M., Filot, I., Klumperman, B. & Goossens, H. Self-healing systems based on disulfide-thiol exchange reactions. *Polym. Chem.* **4**, 4955–4965 (2013).
 41. Lu, Y. X. & Guan, Z. Olefin metathesis for effective polymer healing via dynamic exchange of strong carbon-carbon double bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14226–14231 (2012).
 42. Cash, J. J., Kubo, T., Dobbins, D. J. & Sumerlin, B. S. Maximizing the symbiosis of static and dynamic bonds in self-healing boronic ester networks. *Polym. Chem.* **9**, 2011–2020 (2018).
 43. Bao, C., Jiang, Y. J., Zhang, H., Lu, X. & Sun, J. Room-temperature self-healing and recyclable tough

- polymer composites using nitrogen-coordinated boroxines. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1–10 (2018).
44. Cromwell, O. R., Chung, J. & Guan, Z. Malleable and self-healing covalent polymer networks through tunable dynamic boronic ester bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6492–6495 (2015).
 45. Breuillac, A., Kassalias, A. & Nicolaÿ, R. Polybutadiene vitrimers based on dioxaborolane chemistry and dual networks with static and dynamic cross-links. *Macromolecules* **52**, 7102–7113 (2019).
 46. Caffy, F. & Nicolaÿ, R. Transformation of polyethylene into a vitrimer by nitroxide radical coupling of a bis-dioxaborolane. *Polym. Chem.* **10**, 3107–3115 (2019).
 47. Obadia, M. M., Jourdain, A., Cassagnau, P., Montarnal, D. & Drockenmuller, E. Tuning the viscosity profile of ionic vitrimers incorporating 1,2,3-triazolium cross-links. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1–10 (2017).
 48. Nishimura, Y., Chung, J., Muradyan, H. & Guan, Z. Silyl Ether as a robust and thermally stable dynamic covalent motif for malleable polymer design. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14881–14884 (2017).
 49. Zheng, P. & McCarthy, T. J. A surprise from 1954: Siloxane equilibration is a simple, robust, and obvious polymer self-healing mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2024–2027 (2012).
 50. Wu, X., Yang, X., Zhang, Y. & Huang, W. A facile access to stiff epoxy vitrimers with excellent mechanical properties: Via siloxane equilibration. *J. Mater. Chem. A* **6**, 10184–10188 (2018).
 51. Brutman, J. P., Delgado, P. A. & Hillmyer, M. A. Polylactide vitrimers. *ACS Macro Lett.* **3**, 607–610 (2014).
 52. Demongeot, A., Groote, R., Tournilhac, F., Leibler, L. Cross-Linking of Poly(butylene terephthalate) by reactive extrusion using Zn(II) epoxy-vitrimer chemistry. *Macromolecules* **50**, 6117–6127 (2017).
 53. Ishibashi, J. S. A. & Kalow, J. A. Vitrimeric silicone elastomers enabled by dynamic meldrum's acid-derived cross-links. *ACS Macro Lett.* **7**, 482–486 (2018).
 54. Niu, X., Wang, F., Chen, T., Sun, P. & Shi, A. Dual cross-linked vinyl vitrimer with efficient self-catalysis achieving triple-shape-memory properties. *Macromol. Rapid Commun.* **40**, 1900313 (2019).
 55. Self, J. L., Dolinski, N. D., Zayas, M. S., Read De Alaniz, J. & Bates, C. M. Brønsted-acid-catalyzed exchange in polyester dynamic covalent networks. *ACS Macro Lett.* **7**, 817–821 (2018).
 56. Capelot, M., Unterlass, M. M., Tournilhac, F. & Leibler, L. Catalytic control of the vitrimer glass transition. *ACS Macro Lett.* **1**, 789–792 (2012).
 57. Liu, W., Schmidt, D. F. & Reynaud, E. Catalyst selection, creep, and stress relaxation in high-performance epoxy vitrimers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 2667–2672 (2017).
 58. Zhou, Y., Groote, R., Goossens, J. G. P., Sijbesma, R. P. & Heuts, J. P. A. Tuning PBT vitrimer properties by controlling the dynamics of the adaptable network. *Polym. Chem.* **10**, 136–144 (2019).
 59. Li, L., Chen, X., Jin, K. & Torkelson, J. M. Vitrimers designed both to strongly suppress creep and to recover original cross-link density after reprocessing: Quantitative theory and experiments. *Macromolecules* **51**, 5537–5546 (2018).
 60. Hayashi, M. Implantation of recyclability and healability into cross-linked commercial polymers by applying the vitrimer concept. *Polymers (Basel)*. **12**, 1322 (2020).
 61. Li, Q., Wang, B., Huang, K. & Zhu, J. Facile catalyst-free synthesis, exchanging, and hydrolysis of an acetal motif for dynamic covalent networks. *J. Mater. Chem. A* **7**, 18039–18049 (2019).
 62. Wang, Z., Gu, Y., Ma, M. & Chen, M. Strong, reconfigurable, and recyclable thermosets cross-linked by polymer-polymer dynamic interaction based on commodity thermoplastics. *Macromolecules* **53**, 956–964 (2020).
 63. Lessard, J. J., Scheutz, G. M., Hughes, R. W. & Sumerlin, B. S. Polystyrene-based vitrimers: Inexpensive and recyclable thermosets. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2**, 3044–3048 (2020).

64. Lu, N. Scalable and facile synthesis of acetal covalent adaptable networks with readily adjustable properties. *Eur. Polym. J.* **147**, 110291 (2021).
65. Breuillac, A., Caffy, F., Vialon, T. & Nicolaÿ, R. Functionalization of polyisoprene and polystyrene: Via reactive processing using azidoformate grafting agents, and its application to the synthesis of dioxaborolane-based polyisoprene vitrimers. *Polym. Chem.* **11**, 6479–6491 (2020).
66. Arduengo, A. J., Davidson, F., Dias, H. V. R., Marshall, W. J. & Prakasha, T. K. An air stable carbene and mixed carbene “dimers”. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12742–12749 (1997).
67. Kamplain, J. W. & Bielawski, C. W. Dynamic covalent polymers based upon carbene dimerization. *Chem. Commun.* **16**, 1727–1729 (2006).
68. Hahn, F. E., Wittenbecher, L., Le Van, D. & Fröhlich, R. Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **39**, 541–544 (2000).
69. Liu, Y., Lindner, P. E. & Lemal, D. M. Thermodynamics of a Diaminocarbene–Tetraaminoethylene Equilibrium. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10626–10627 (1999).
70. Alder, R. W., Blake, M. E., Chaker, L., Paolini, F. & Schütz, J. When and how do diaminocarbenes dimerize? *Angew. Chemie Int. Ed.* **43**, 5896–5911 (2004).
71. Alder, R. W., Chaker, L. & Paolini, F. P. V. Bis(diethylamino)carbene and the mechanism of dimerisation for simple diaminocarbenes. *Chem. Commun.* **10**, 2172–2173 (2004).
72. Chen, Y. T. & Jordan, F. Reactivity of the thiazolium C2 ylide in aprotic solvents: Novel experimental evidence for addition rather than insertion reactivity. *J. Org. Chem.* **56**, 5029–5038 (1991).
73. A. Herrmann, W., Reisinger, C.-P. & Spiegler, M. Chelating N-heterocyclic carbene ligands in palladium-catalyzed heck-type reactions. *J. Organomet. Chem.* **557**, 93–96 (1998).
74. Delaude, L., Demonceau, A. & Wouters, J. Assessing the potential of zwitterionic NHOCS₂ adducts for probing the stereoelectronic parameters of N-heterocyclic carbenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1882–1891 (2009).
75. Tudose, A., Demonceau, A. & Delaude, L. Imidazol(in)ium-2-carboxylates as N-heterocyclic carbene precursors in ruthenium-arene catalysts for olefin metathesis and cyclopropanation. *J. Organomet. Chem.* **691**, 5356–5365 (2006).
76. Delaude, L. Betaine adducts of N-heterocyclic carbenes: synthesis, properties, and reactivity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1681–1699 (2009).
77. Fèvre, M., Pinaud, J., Leteneur, A., Gnanou, Y., Vignolle, J., Taton, D., Miqueu, K., Sotiropoulos, J.-M. Imidazol(in)ium hydrogen carbonates as a genuine source of N-Heterocyclic carbenes (NHCs): Applications to the facile preparation of NHC Metal complexes and to NHC-organocatalyzed molecular and macromolecular syntheses. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6776–6784 (2012).
78. Glorius, F. N-heterocyclic carbenes in catalysis—An introduction. in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis* **21**, 1–20 (2006).
79. Lambert, R., Coupillaud, P., Wirotius, A.-L., Vignolle, J. & Taton, D. Imidazolium-based poly(ionic liquid)s featuring acetate counter anions: Thermally latent and recyclable precursors of polymer-supported N-heterocyclic carbenes for organocatalysis. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 1143–1149 (2016).
80. He, H., Zhong, M., Luebke, D., Nulwala, H. & Matyjaszewski, K. A Simple and universal gel permeation chromatography technique for precise molecular weight characterization of well-defined poly(ionic liquid)s. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4227–4230 (2013).
81. Lossada, F., Jiao, D., Yao, X. & Walther, A. Waterborne methacrylate-based vitrimers. *ACS Macro Lett.* **9**, 70–76 (2020).
82. Debnath, S., Kaushal, S. & Ojha, U. Catalyst-free partially bio-based polyester vitrimers. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2**, 1006–1013 (2020).

83. Angell, C. A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*. **267**, 1924–1935 (1995).
84. Michal, B. T., Jaye, C. A., Spencer, E. J. & Rowan, S. J. Inherently photohealable and thermal shape-memory polydisulfide networks. *ACS Macro Lett.* **2**, 694–699 (2013).

Partie expérimentale

(Experimental Section)

Materials

Benzimidazole (>95%), 4-vinylbenzyl chloride (90%) and Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (CPAD; ≥97%) were obtained from Aldrich and used as received. Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 99%) was received from Aldrich and was purified by recrystallization from methanol. Styrene was dried over CaH₂ and distilled prior to use. 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (99%) was obtained from Alfa Aesar and 4-dimethylaminopyridine (99%) was obtained from TCI and use as received. Benzaldehyde (Aldrich, 99.5%), benzyl alcohol (Aldrich, 99%) and were distilled prior to use. Vinyl acetate (Aldrich, 99%) was dried over CaH₂ and distilled prior to use. Trimethylsilylcyanide (TMSCN, 98%, ABCR) was used as received. Potassium acetate (KOAc 99.7%, Aldrich) was dried at 50 °C for 12 h under vacuum prior to use. NaH (60% dispersion in mineral oil) was washed with heptane and dried under vacuum prior to use. Tetrahydrofuran (THF) was distilled over Na/benzophenone. Ethyl acetate, Dimethylformamide (DMF) and acetonitrile (99.7%, Aldrich) were used without further purification. Methanol was distilled over metallic Na prior to use. Dichloromethane was distilled over CaH₂ before use. MilliQ water filtered at 0.22 μm was used.

Instrumental analyses

¹H NMR, ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker AC-400 spectrometer in appropriate deuterated solvents. All ¹³C measurements were performed at 298 K on a Bruker Avance III 400 spectrometer operating at 100.7 MHz and equipped with a 5 mm Bruker multinuclear direct cryoprobe. Polymer molar masses were determined by Size Exclusion Chromatography (SEC) using tetrahydrofuran (THF + lithium bromide LiTf₂N 10Mm) as the eluent. Measurements in THF were performed on an Ultimate 3000 system from ThermoScientific equipped with diode array detector DAD. The system also include a multi-angles light scattering detector MALS, a viscometer and differential refractive index detector dRI from Wyatt technology. Polymers were separated on a PSS SDV Linear S gel columns (300 x 8 mm) (exclusion limits from 1000 Da to 150 000 Da) at a flowrate of 1 mL/min. Columns temperature was held at 36°C. dn/dc were determined using the differential refractive index detector dRI from Wyatt technology. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a TA instruments Q500 under a nitrogen atmosphere, from room temperature (10°C/min) to 600°C. The weight loss was recorded as a function of

temperature. Differential scanning calorimetry (DSC): In a dry state, measurement of 5 mg sample was performed using a Q 100-RCS apparatus from TA Instruments over temperature range from -80 to 120 °C, in a heating cooling mode at 5 °C·min⁻¹. The analysis was carried out in a nitrogen atmosphere with aluminum pans. Stress relaxation experiments were performed with an Ares II rheometer (Rheometrics) using 25 mm plate–plate geometries. 1.5 to 2 mm thick samples were prepared by curing reactive mixtures in a Teflon mold. After loading the samples, equilibrating the temperature at 150 °C and waiting for sufficient mechanical equilibration time (ranging from a few minutes to several hours), a 1% strain step (within linear range) was applied and the evolution of the relaxation modulus $G(t)$ was monitored. The characteristic relaxation times (τ^*) were obtained by normalizing and fitting the relaxation moduli using an exponential decay function ($G(t) = G_0 \cdot \exp(-t/\tau^*)$).

Figure S01: Synthesis of *N*-ethylbenzimidazole 2. Benzimidazole (6 g, 51 mmol) was dissolved in DMF (50 mL) and 5.72 g of potassium hydroxide were added (2 eq., 102 mmol). The solution was stirred for 30 minutes and 4.17 mL of ethyl bromide were added drop-wise. After stirring at room temperature for 24h, the solution was diluted with 50 mL of water and extracted with chloroform (6 x 25 mL). Organic phases were combined, dried over MgSO₄ and evaporated, yielding a yellow viscous oil (6.62 g, 45 mmol, yield = 89 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.65\text{-}7.70$ (m, 2H), $\delta = 7.05\text{-}7.20$ (m, 3H), $\delta = 3.80$ (q, 2H), $\delta = 1.50$ (t, 3H).

¹³C-NMR (100.7 MHz, CDCl₃): $\delta = 144.0, 142.0, 133.0, 123.0, 122.0, 120.0, 109.8, 39.5, 15.0$.

Figure S02: Synthesis of 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium chloride by quaternization (PIE_{Ethyl}(Cl)) 3. 1-Vinyl-4-chloromethylstyrene (2.9 mL, 20.8 mmol) and *N*-ethylbenzimidazole (2 mL, 20.8 mmol) were dissolved in acetonitrile (20 mL) and heated to 80 °C for 24h, resulting in a yellow solution. The solvent was evaporated and the resulting oil was washed with ethyl acetate and diethyl ether. The product was dried for three hours under vacuum, yielding white powder (5.78 g, 19.3 mmol, yield = 93%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.0$ (s, 1H), $\delta = 8.10\text{-}7.90$ (dd, 2H), $\delta = 7.65$ (m, 2H), $\delta = 7.50$ (m, 4H), $\delta = 6.85$ (m, 1H), $\delta = 5.80$ (d, 2H), $\delta = 5.80$ (s, 2H), $\delta = 5.22$ (d, 2H), $\delta = 4.50$ (q, 2H), $\delta = 1.59$ (t, 3H).

¹³C-NMR (100.7 MHz, CDCl₃): $\delta = 143.0, 137.8, 136.0, 133.0, 130.2, 129.0, 128.2, 115.0, 114.0, 49.6, 42.0, 13.6$.

Figure S03: Synthesis of *N*-hexylbenzimidazole 14. Benzimidazole (6 g, 51 mmol) was dissolved in DMF (50 mL) and 5.72 g of potassium hydroxide were added (2 eq., 102 mmol). The solution was stirred for 30

minutes and 4.17 mL of hexyl bromide were added drop-wise. After stirring at room temperature for 24h, the solution was diluted with 50 mL of water and extracted with chloroform (6 x 25 mL). Organic phases were combined, dried over MgSO_4 and evaporated, yielding a yellow viscous oil (6.50 g, 45 mmol, yield = 85 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): $\delta = 7.65\text{-}7.70$ (m, 2H), $\delta = 7.05\text{-}7.20$ (m, 3H), $\delta = 3.80$ (q, 2H), $\delta = 1.50$ (t, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, DMSO): $\delta = 144.0, 142.0, 133.0, 123.0, 122.0, 120.0, 109.8, 39.5, 15.0$.

Figure S04: Synthesis of 4-vinylbenzylhexylbenzimidazolium chloride by quaternization ($\text{PIL}_{\text{Hexyl}}(\text{Cl})$) 15.

1-Vinyl-4-chloromethylstyrene (2.9 mL, 20.8 mmol) and *N*-hexylbenzimidazole (2 mL, 20.8 mmol) were dissolved in acetonitrile (20 mL) and heated to 80 °C for 24h, resulting in a yellow solution. The solvent was evaporated and the resulting oil was washed with ethyl acetate and diethyl ether. The product was dried for three hours under vacuum, yielding white powder (5.92 g, 19.5 mmol, yield = 94%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): $\delta = 13.0$ (s, 1H), $\delta = 8.10\text{-}7.90$ (dd, 2H), $\delta = 7.65$ (m, 2H), $\delta = 7.50$ (m, 4H), $\delta = 6.85$ (m, 1H), $\delta = 5.80$ (d, 2H), $\delta = 5.80$ (s, 2H), $\delta = 5.22$ (d, 2H), $\delta = 4.50$ (q, 2H), $\delta = 1.59$ (t, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, DMSO): $\delta = 143.0, 137.8, 136.0, 133.0, 130.2, 129.0, 128.2, 115.0, 114.0, 49.6, 42.0, 13.6$.

Figure S05: General procedure for anion metathesis ($\text{PIL}_{\text{Ethyl}}(\text{TFSI})$ and $\text{PIL}_{\text{Hexyl}}(\text{TFSI})$)-4 and 16

In a typical experiment, the 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium(Cl) and 4-vinylbenzylhexylbenzimidazolium(Cl) were dissolved in methanol and 1.05 eq. of LiTFSI were dissolved in a separate vial. In each case, the two solutions were combined and a precipitate formed after a few minutes. The mixture was stirred during a night and a large excess of water was added to precipitate the resulting $\text{PIL}_{\text{Ethyl}}(\text{TFSI})$. In the case of $\text{PIL}_{\text{Hexyl}}(\text{TFSI})$, we obtained a viscous solution. The two monomers were isolated by filtration or by removing water phase in the second case. Then, products were dried under vacuum (Yields >85%).

Figure S06: Synthesis of PS-co- $\text{PIL}_{\text{Ethyl}}(\text{TFSI})$ and PS-co- $\text{PIL}_{\text{Hexyl}}(\text{TFSI})$ 17, 20 and 21.

$\text{PIL}_{\text{Ethyl}}(\text{TFSI})$ and $\text{PIL}_{\text{Hexyl}}(\text{TFSI})$ were dissolved in dry tetrahydrofurane. Then, styrene (0.5 mL, 4.47 mmol) and AIBN were dissolved in methanol. The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol.

Figure S07: General procedure for dimerization. First with *sec*-BuLi.

Copolymer is dried overnight under vacuum at 40°C (m= 500mg). THF (5mL) was added then solution was stirred at 0°C during 30min. Then, *sec*-BuLi (1 eq.) was added under argon. Solution is stirred at room temperature for 1 hour. Then, solution

was stirred overnight at 40°C. The reaction is followed by NMR with the disappearance of H from C2 position if the product is soluble. **Second**, with LDA. Monomer **4** is dried overnight under vacuum at 40°C (m= 500mg). THF (5mL) was added then solution was stirred at 0°C during 30min. Then, LDA (0.9 eq.) was added under argon. Solution is stirred at room temperature for 1 hour. Then, solution was stirred overnight at 40°C. The reaction is followed by NMR with the disappearance of H from C2 position. **Third**, with NaH. In a typical experiment, product **17** (0.18 mmol) was dried overnight under vacuum at 40°C. Then 2 mL of THF was added. In another schlenk, NaH (2eq.) was washed with heptane and dried during 1 hour before adding THF (1ml). Then, the two solutions were mixed together and tBuOK (3.5 mol.%) was added. Solution was stirred overnight. After reaction, product was purified by filtration under 0.2 µm and analyzed by NMR. **Finally**, with *t*-BuOK. Copolymer is dried overnight under vacuum at 40°C (m= 500mg). THF (5mL) was added then solution was stirred at 0°C during 30min. Then, *t*-BuOK (0.8 eq.) was added under argon. Solution is stirred at room temperature for 1 hour. Then, solution was stirred overnight at 40°C. The reaction is followed by NMR with the disappearance of H from C₂ position if the product is soluble.

Figure S08: Synthesis of *N,N*-benzylhexylbenzimidazolium chloride by quaternization. Benzyl bromide (9.65 mL, 84.0 mmol) and *N*-ethylbenzimidazole (10.20g, 69 mmol) were dissolved in acetonitrile (30 mL) and heated to 80 °C for 24h, resulting in a yellow solution. The solvent was evaporated and the resulting oil was washed with ethyl acetate and diethyl ether. The product was dried for three hours under vacuum, yielding white powder (13.08 g, 55.2 mmol, yield = 80%).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 10.64 (s, 1H), δ = 8.12-7.37 (m, 9H), δ = 5.90 (d, 2H), δ = 5.80 (s, 2H), δ = 4.57 (d, 2H), δ = 4.50 (q, 2H), δ = 1.57 (t, 3H).

¹³C-NMR (100.7 MHz, DMSO): δ = 143.3, 134.2, 131.3, 129.0, 126.7, 114.0, 49.6, 42.2, 14.1.

Figure S09: Synthesis of *N,N*-1-ethyl-5,6-dimethyl-benzimidazolium. First step is alkylation. 1-ethyl-5,6-dimethyl-benzimidazole (5 g, 34 mmol) was dissolved in DMF (50 mL) and 3.84 g of potassium hydroxide were added (2 eq., 68 mmol). The solution was stirred for 30 minutes and 3.04 mL of hexyl bromide were added drop-wise. After stirring at room temperature for 24h, the solution was diluted with 50 mL of water and extracted with chloroform (6 x 25 mL). Organic phases were combined, dried over MgSO₄ and evaporated, yielding a white powder (5.15 g, 27.2 mmol, yield = 80 %).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 10.16 (s, 1H), δ = 7.41-7.89 (m, 7H), δ = 5.75 (s, 2H), δ = 4.50 (d, 2H), δ = 2.37 (dd, 6H), δ = 1.54 (t, 3H).

^{13}C -NMR (100.7 MHz, DMSO): $\delta = 143.0, 142.7, 132.6, 131.2, 130.1, 119.9, 110.7, 20.6, 20.3, 15.7$.

Second step quaternization. Benzyl bromide (4.07 mL, 35.4 mmol) and *N*-ethyl-5,6-dimethylbenzimidazole (5.15 g, 29.5 mmol) were dissolved in acetonitrile (30 mL) and heated to 80 °C for 24h, resulting in a yellow solution. The solvent was evaporated and the resulting oil was washed with ethyl acetate and diethyl ether. The product was dried for three hours under vacuum, yielding viscous solution. (7.32 g, 27.73 mmol, yield = 94%).

^1H -NMR (400 MHz, DMSO): $\delta = 9.81$ (s, 1H), $\delta = 7.87$ (s, 1H), $\delta = 7.75$ (s, 1H), $\delta = 7.50$ -7.38 (m, 5H), $\delta = 5.73$ (m, 2H), $\delta = 4.50$ (dd, 2H), $\delta = 2.41$ (s, 3H), $\delta = 2.38$ (s, 3H), $\delta = 1.57$ (t, 2H), $\delta = 1.59$ (t, 3H).

^{13}C -NMR (100.7 MHz, DMSO): $\delta = 141.5, 137.0, 135.0, 129.5, 129.0, 128.5, 113.7, 50.1, 42.5, 20.4, 14.6$.

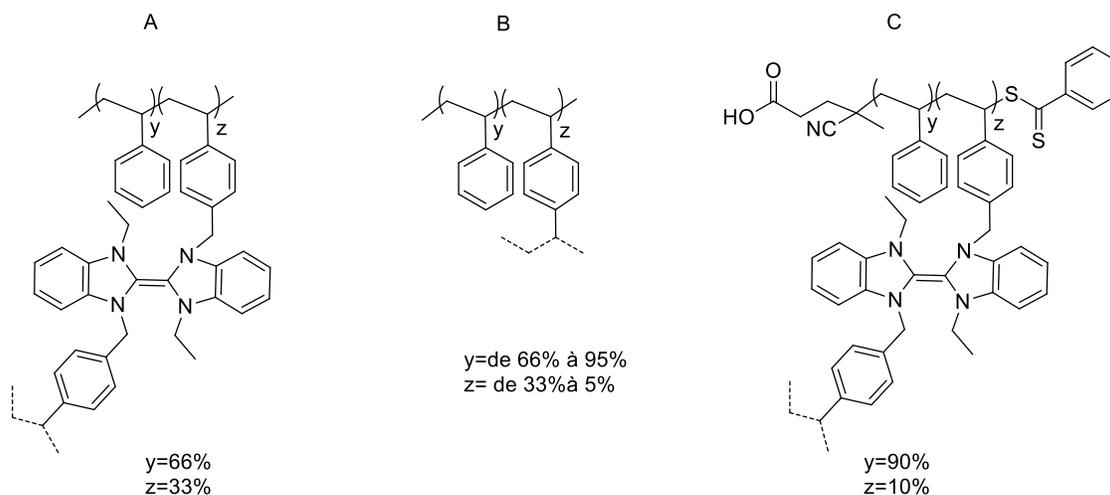
Figure S10: Synthesis of PS-co-P(DVB). 5 mL of dry THF was added in the schlenk. Then, styrene (1.10 mL, 9.61 mmol), divinyl benzene (0.07 mL, 0.506 mmol) and AIBN (10%) were added. The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (1 KDa membrane)(1.30 g, yield = 60 %).

Figure S11: Synthesis of n-BuA-co-PILs.(composition 90/10) 12 mL of dry MeOH was added in the schlenk. Then, n-BuA (2.17 mL, 15 mmol), **3** (0.50 mg, 1.67 mmol), RAFT agent (24mg) and AIBN (0.5 mg) were added. The solution was degassed by five successive freeze-pump cycles and stirred for 24h at 80 °C. The as-obtained copolymer was purified by dialysis against methanol (3.5 KDa membrane) (1.30 g, yield = 60 %).

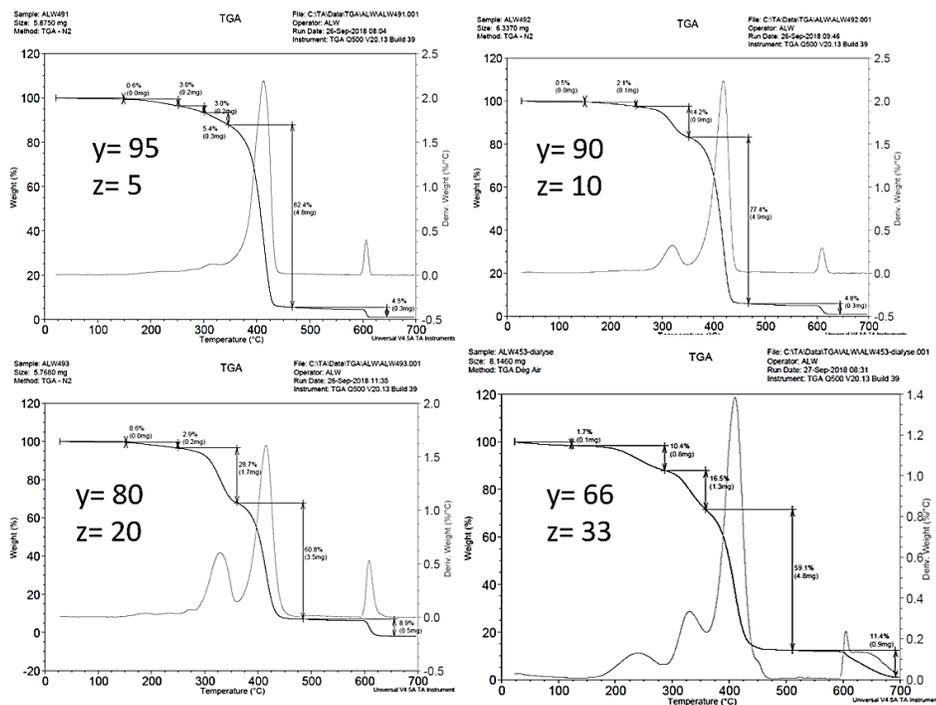
Figure S12: General procedure for forming and reforming process. Copolymer obtained after dialysis was crushed and forming by press at 150°C or 170°C with 30 bars during 5 to 30min depending of the copolymer used.

Figure S13: Benzoin condensation. In a typical experiment, PS-co-PILs (114 mg, 1.87 mmol) was introduced in a Schlenk tube. Then, 3 mL of dry THF and 0.095 mL (0.94 mmol) of benzaldehyde were added. Solution was stirred under argon for 20 minutes. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 24 h. The mixture was allowed to cool down to room temperature, Solution was removed and dried. The catalyst still insoluble was recycled for a next run of catalysis.

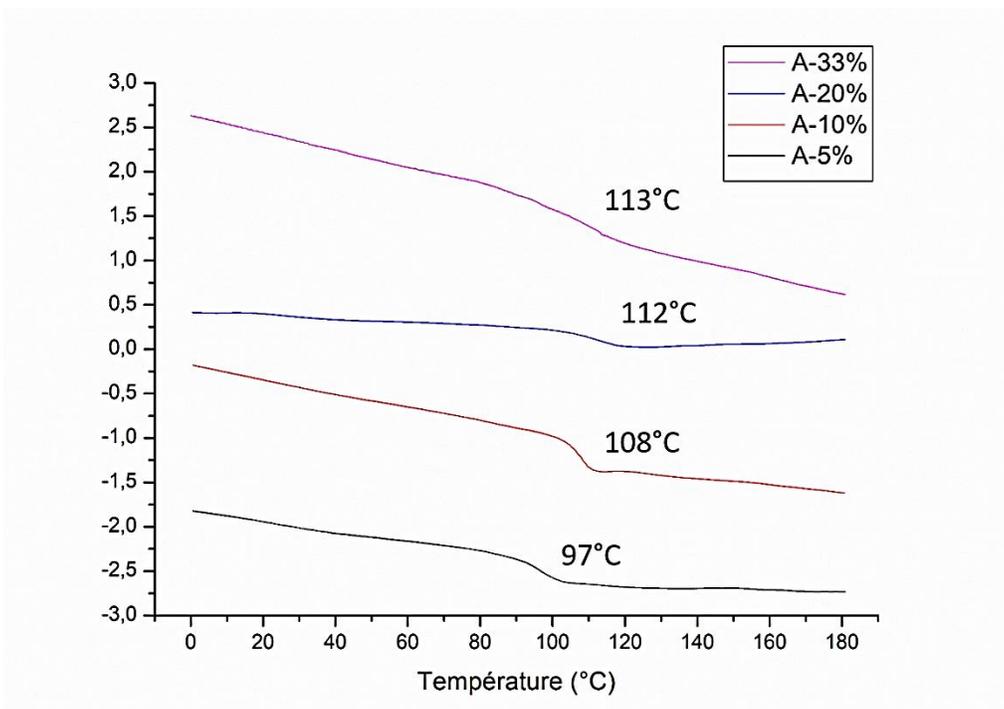
Figure S14: Thermal analysis - (Structure from Figure 16)



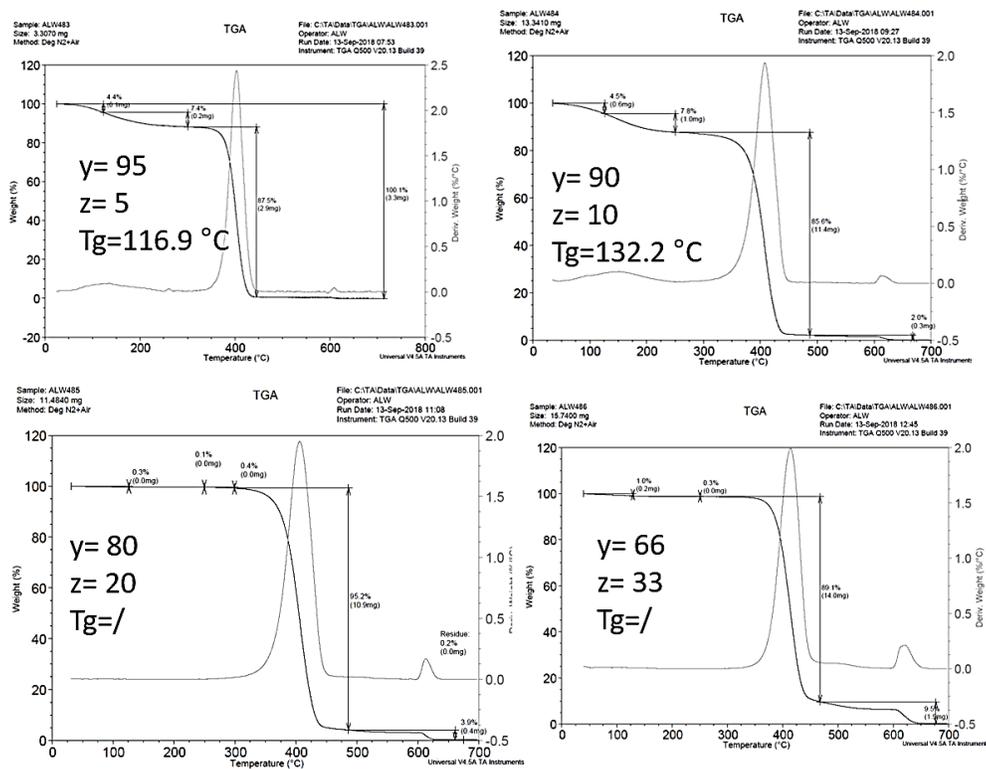
Compound A – PS-co-PILS – Synthesis by Free Radical Polymerisation-TGA.



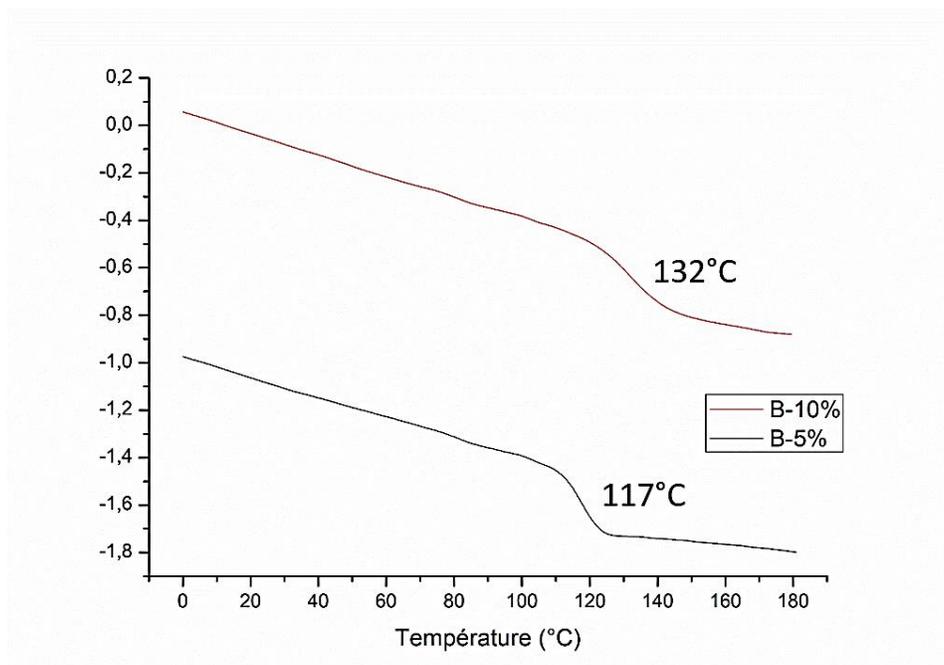
Compound A - PS-co-PILS – Synthesis by Free Radical Polymerisation-DSC.



Compound B – PS-co-DVB – Synthesis by Free Radical Polymerisation-TGA



Compound B – PS-co-DVB – Synthesis by Free Radical Polymerisation-DSC.



Compound C – PS-co-PILs – Synthesis by RAFT Polymerisation-TGA.

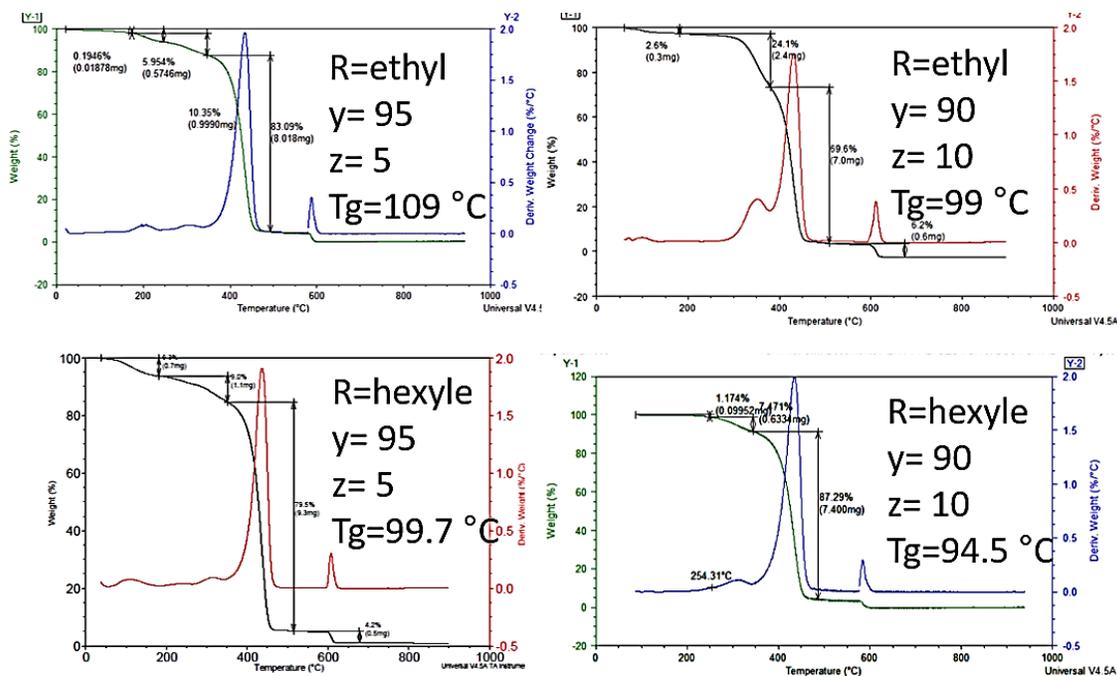


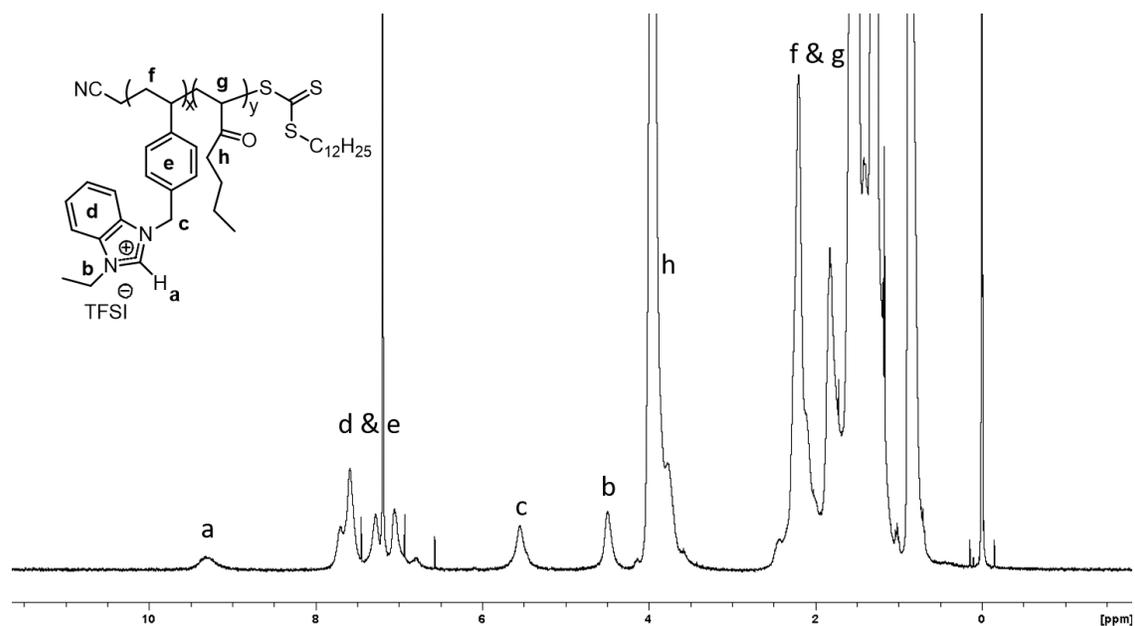
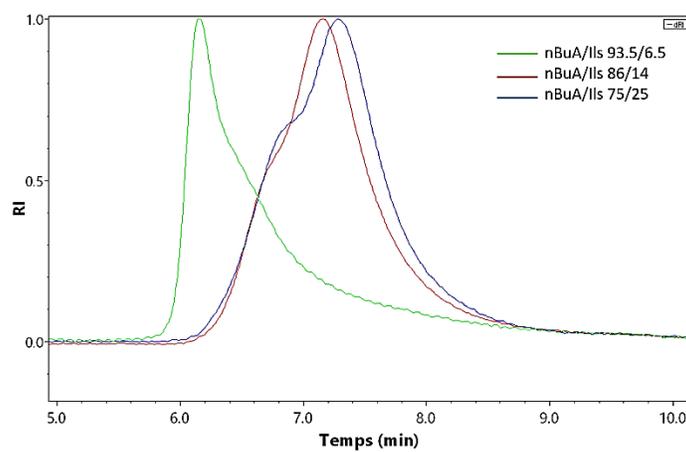
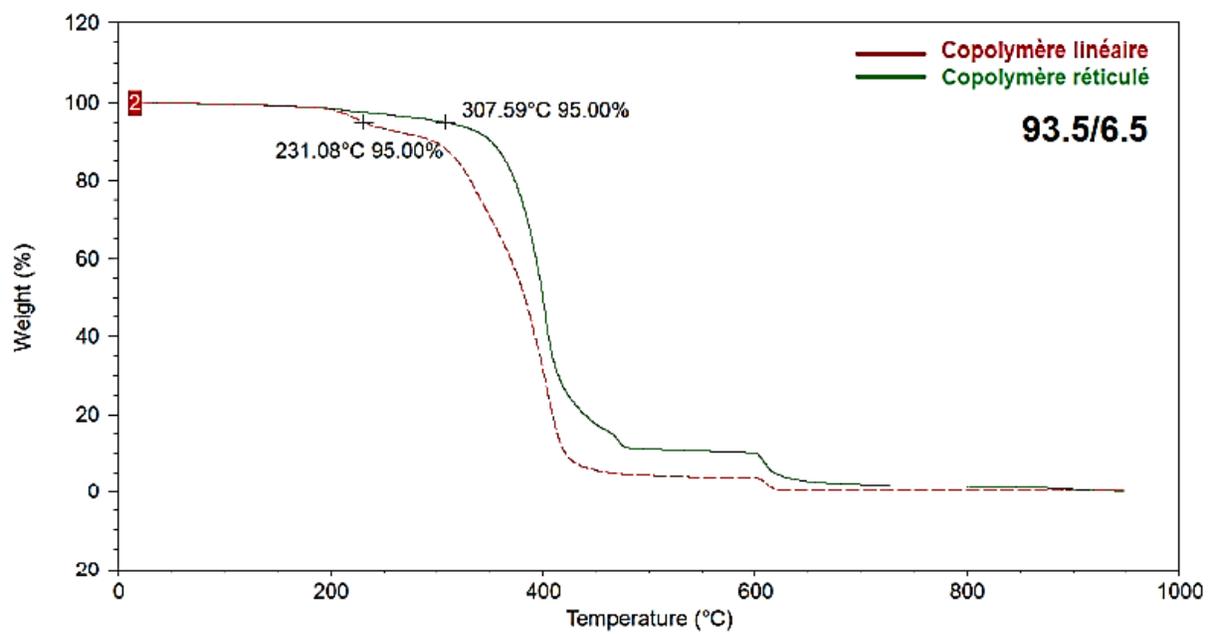
Figure S15: NMR of copolymer n-butyl acrylate/ionic liquid (93.5/6.5)**Figure S16: SEC of copolymers n-butyl acrylate/ionic liquid**

Figure S17: TGA of copolymer n-butyl acrylate/ionic liquid (93.5/6.5)

Annexe – A RMN

Figure A1. Spectre de RMN ^1H du dimère hexyl-hexyl dans le toluène- d_8 .

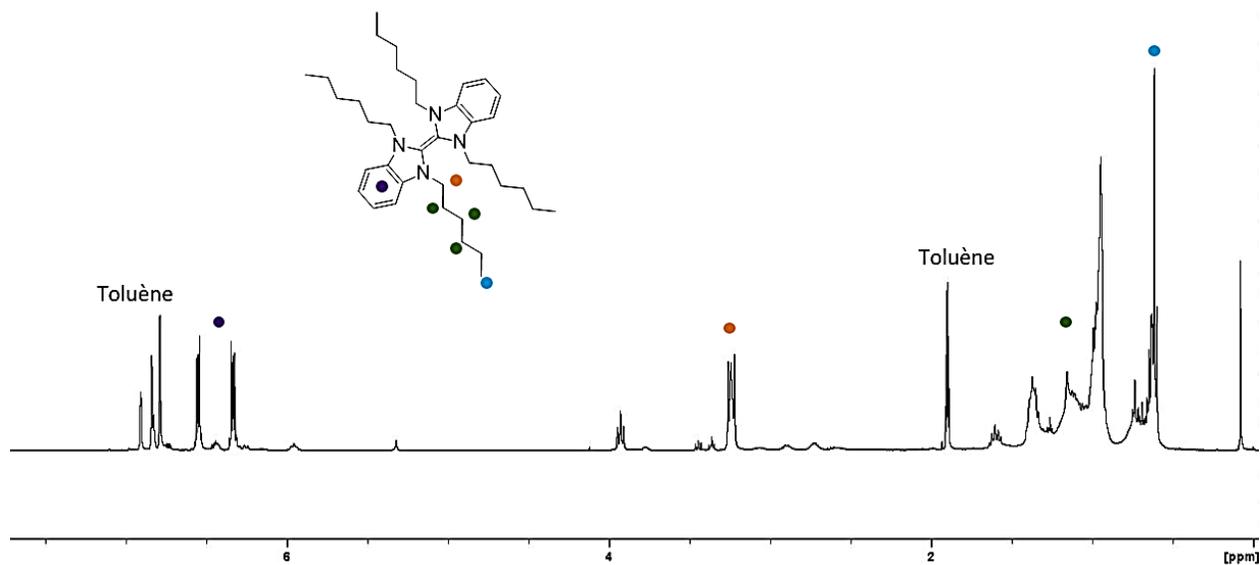


Figure A2. Spectre de RMN ^{13}C du dimère hexyl-hexyl dans le toluène- d_8 .

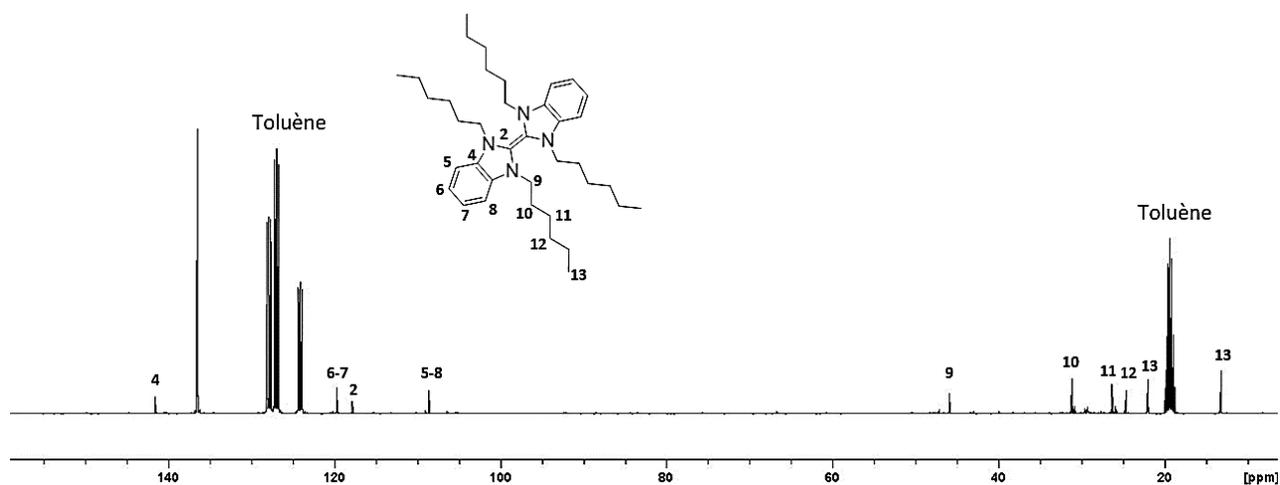


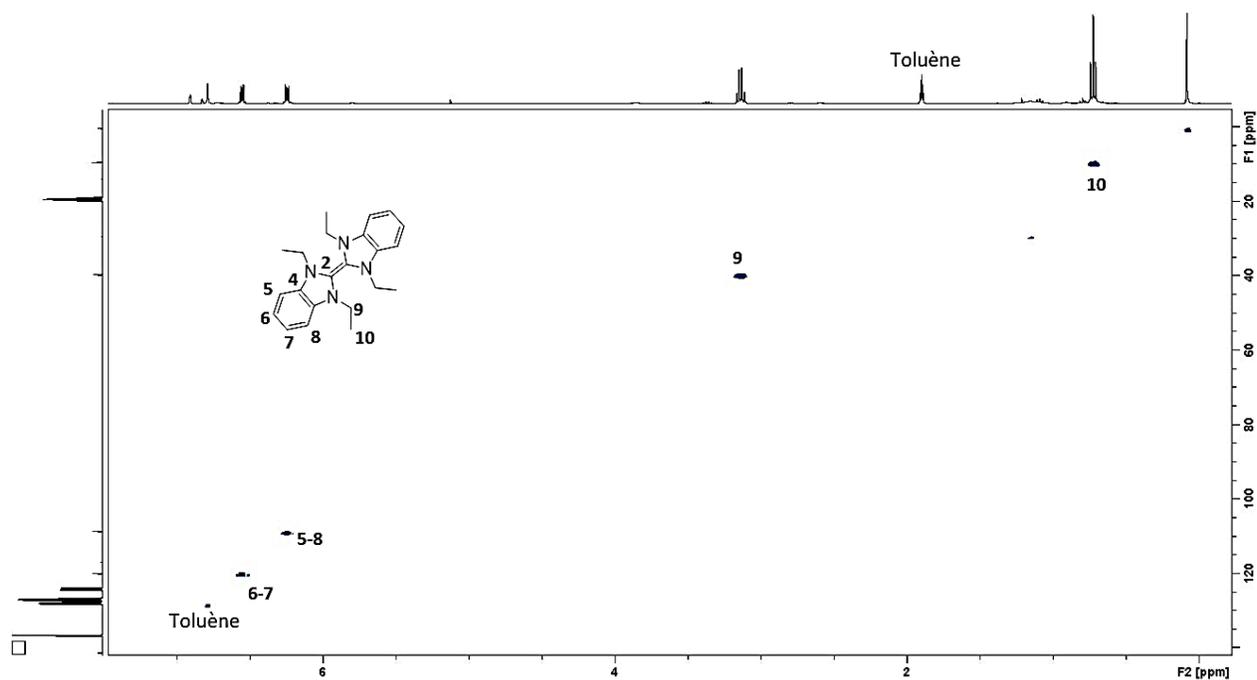
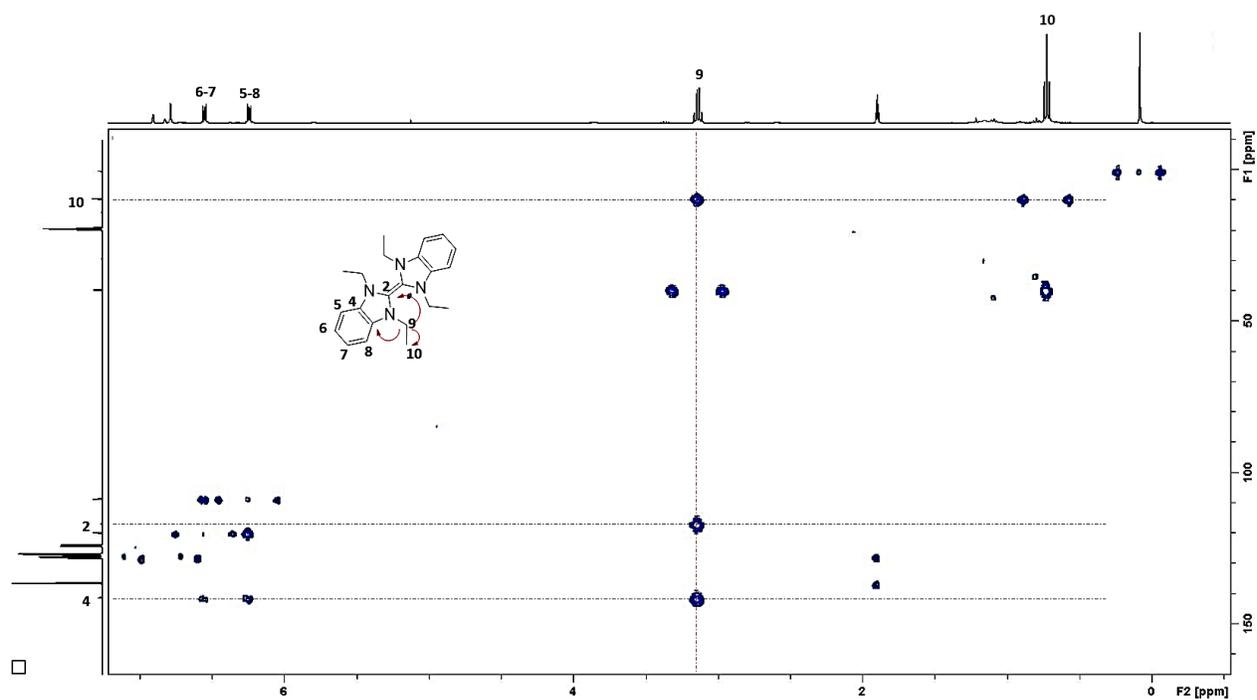
Figure A3. Spectre de RMN HSQC du dimère éthyl-éthyl dans le toluène- d_8 .**Figure A4.** Spectre de RMN HMBC du dimère éthyl-éthyl dans le toluène- d_8 .

Figure A5. Spectre de RMN ^{13}C du 4-vinylbenzylethylbenzimidazolium à anion TFSI (**4**) dans le DMSO- d_6 .

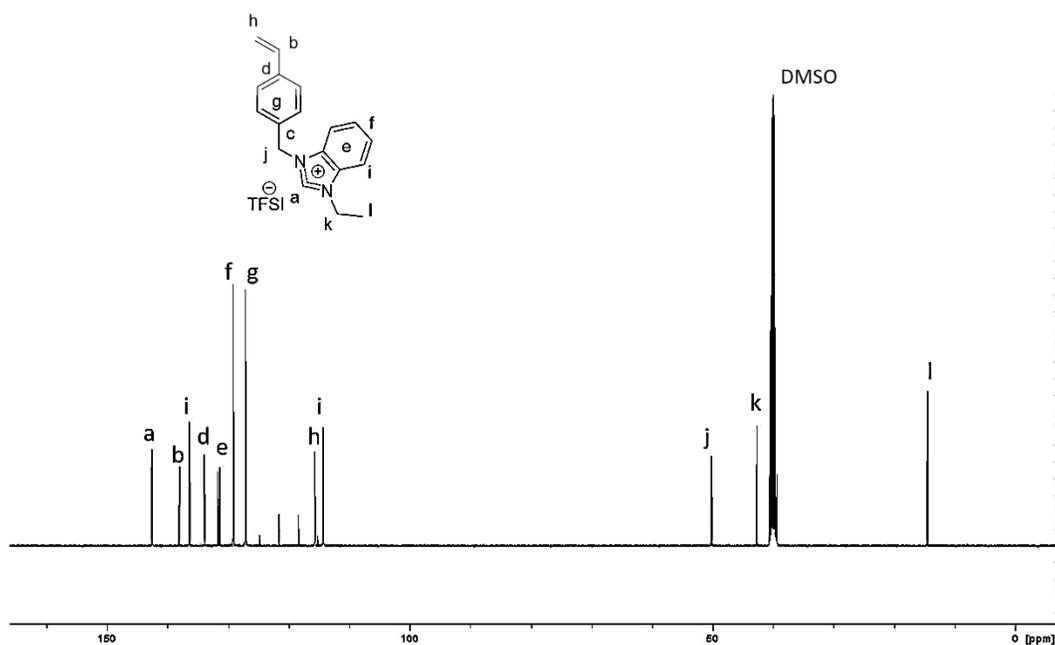


Figure A6. Spectre de RMN ^1H du suivi de la réaction de condensation de la benzoiné dans le CDCl_3 .

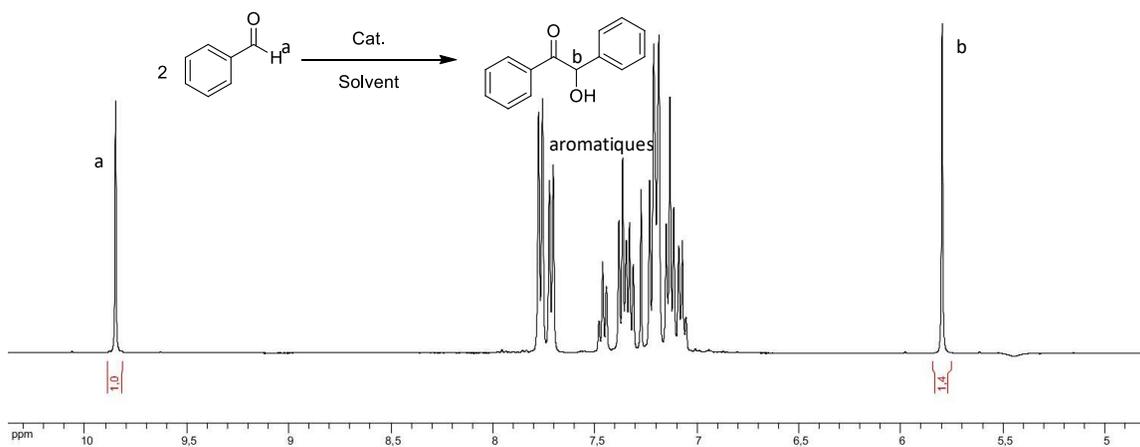


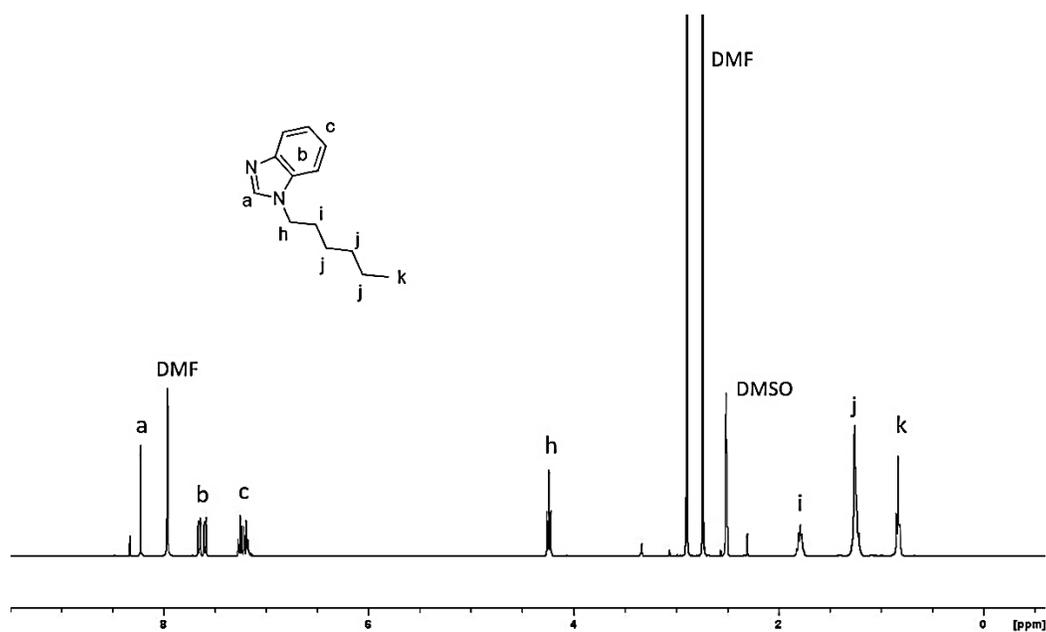
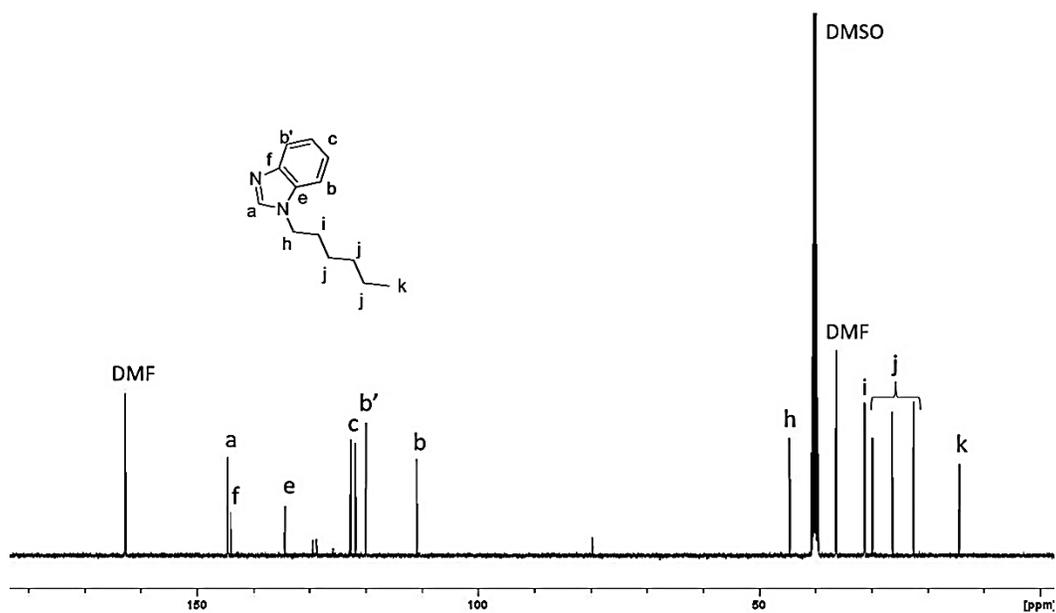
Figure A7. Spectre de RMN ^1H du *N*-hexylbenzimidazole (**14**) dans le $\text{DMSO-}d_6$.**Figure A8.** Spectre de RMN ^{13}C du *N*-hexylbenzimidazole (**14**) dans le $\text{DMSO-}d_6$.

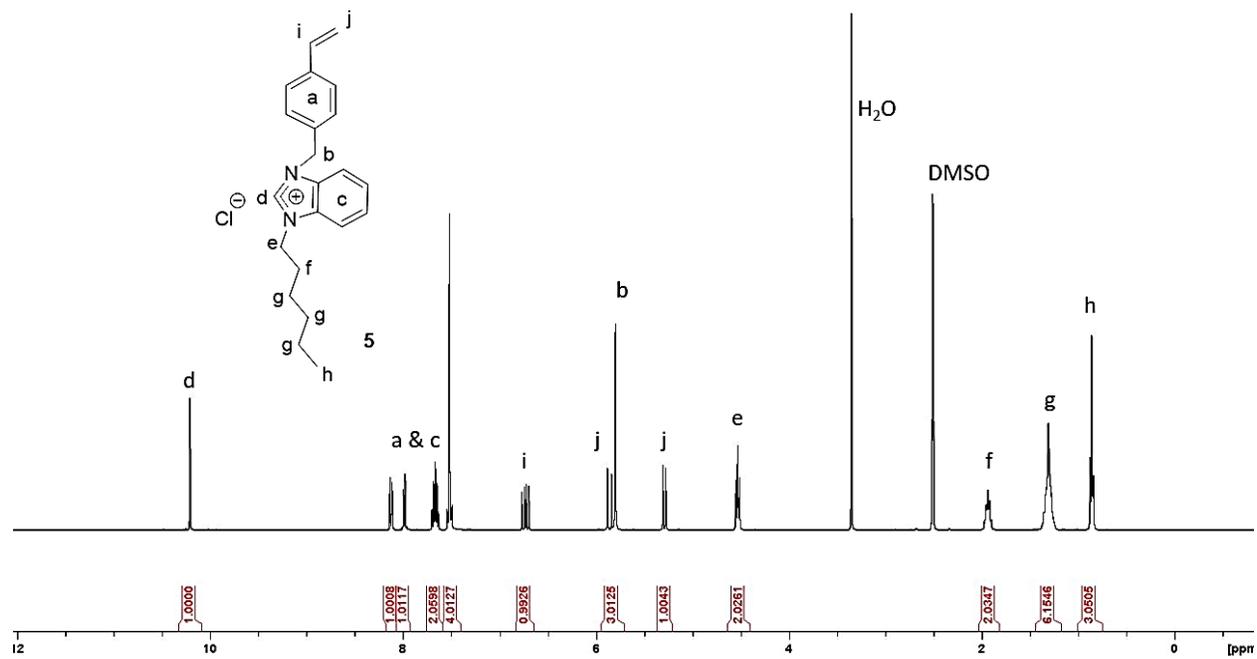
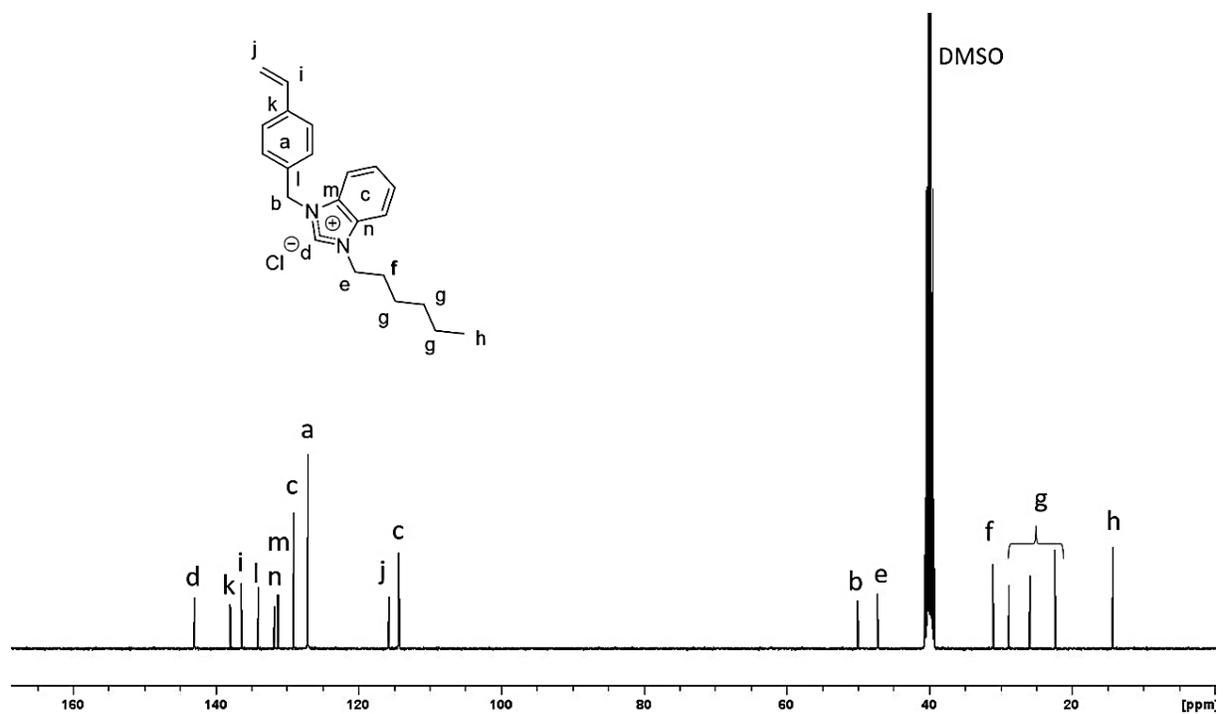
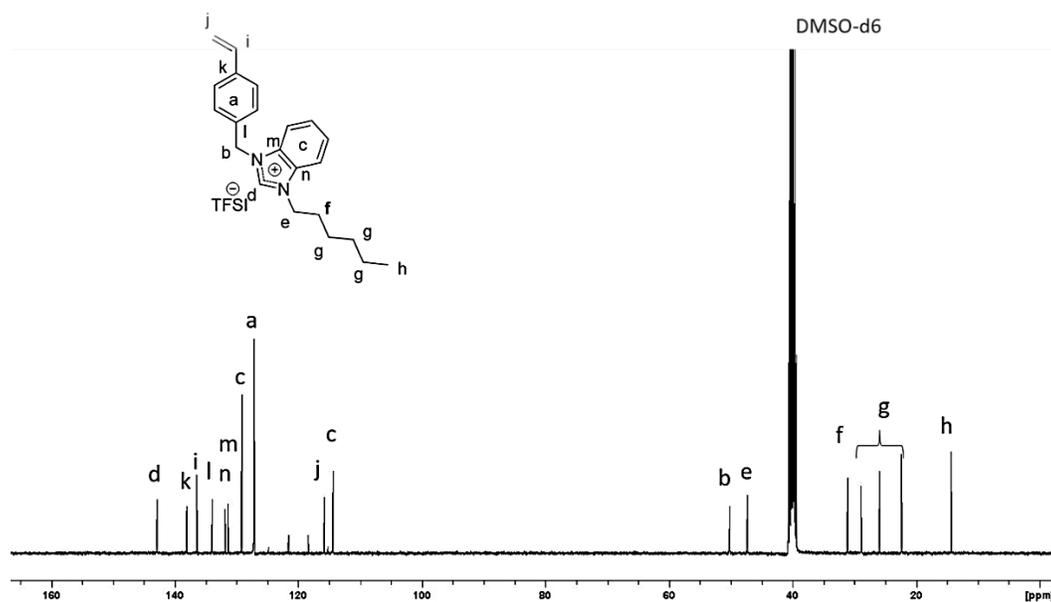
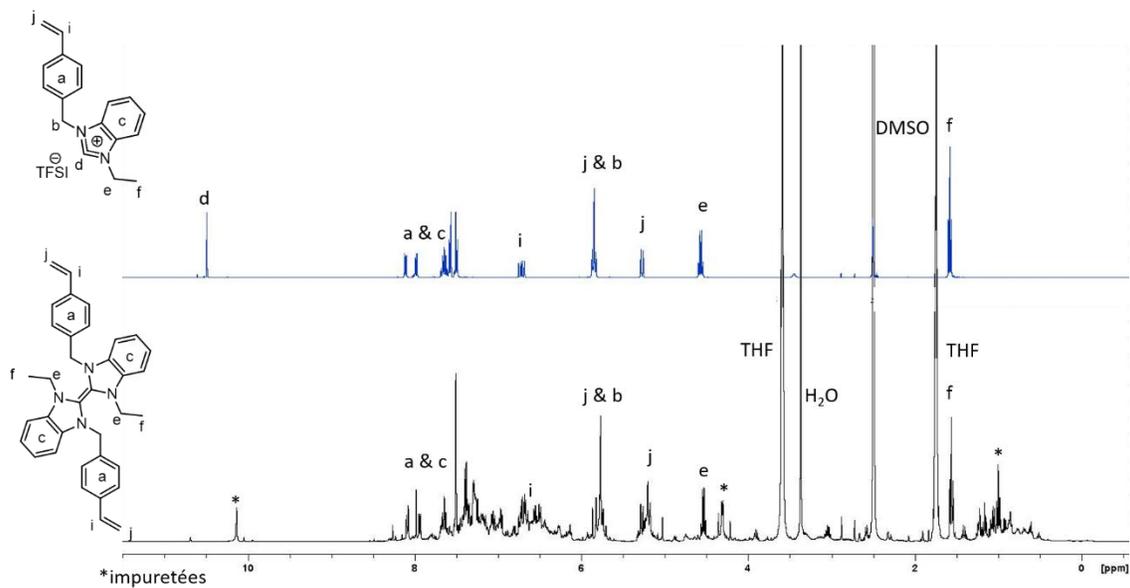
Figure A9. Spectre de RMN ^1H du chlorure de 4-vinylbenzylhexylbenzimidazolium (**15**) dans le DMSO- d_6 .**Figure A10.** Spectre de RMN ^{13}C du chlorure de 4-vinylbenzylhexylbenzimidazolium (**15**) dans le DMSO- d_6 .

Figure A11. Spectre de RMN ^{13}C du de 4-vinylbenzylhexylbenzimidazolium (**16**) dans le DMSO- d_6 .**Figure A12.** Superposition du monomère liquide ionique à anion TFSI et du monomère tétrafonctionnel contenant la fonction dynamique covalente.

Annexe B – Spectres de masse

Figure B1. Spectre de masse par désorption de champ (FD-MS) du dimère « éthyle ».

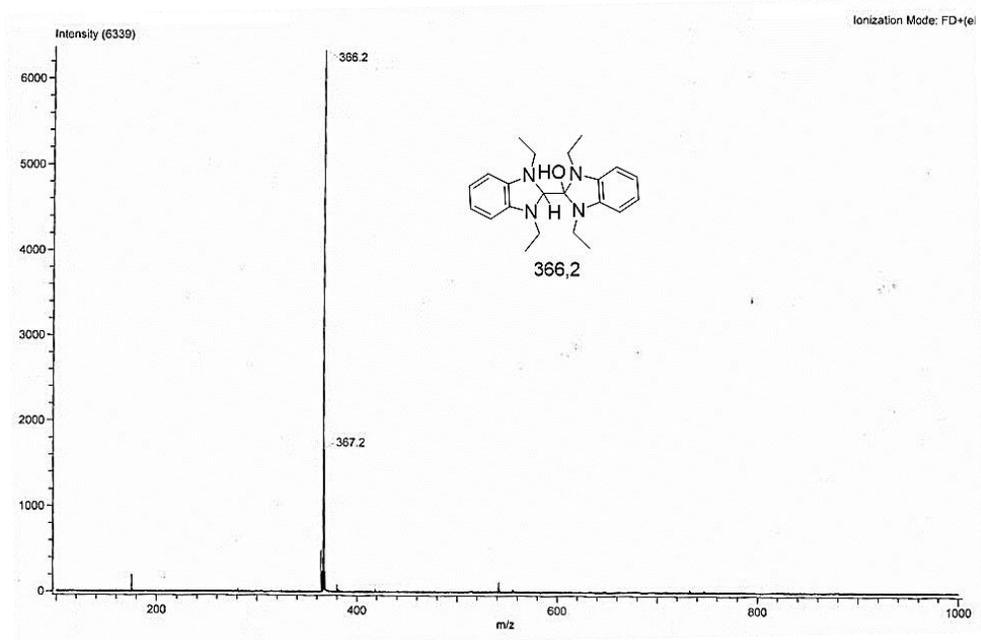
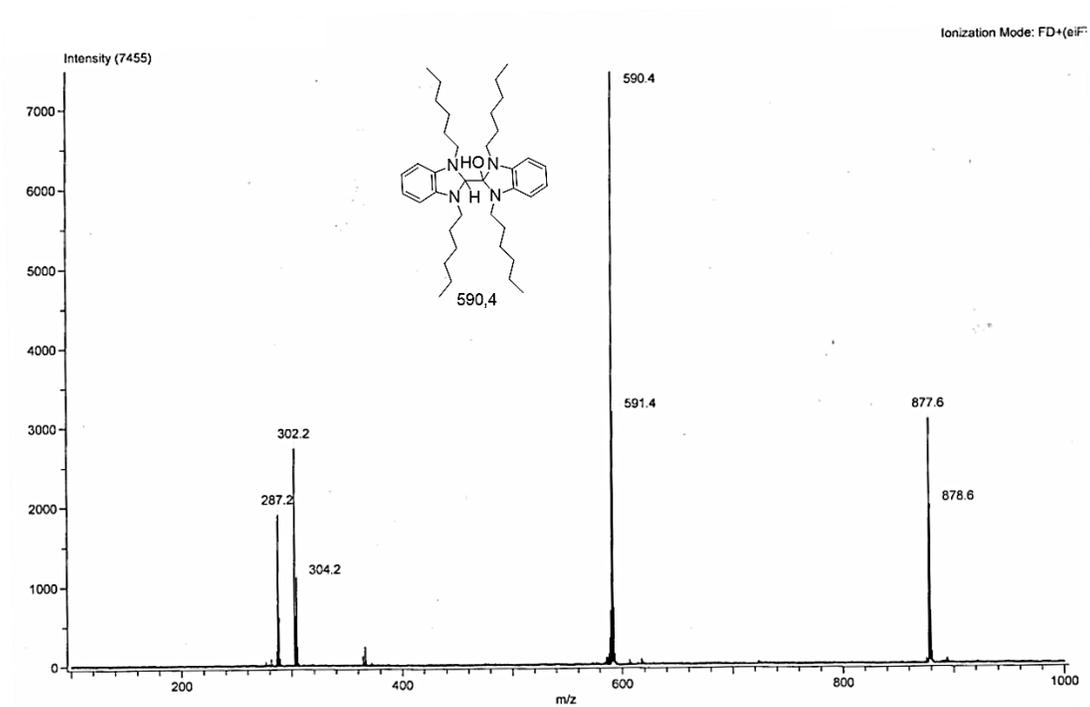


Figure B2. Spectre de masse par désorption de champ (FD-MS) du dimère « hexyle ».



Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour objectif principal de faciliter l'utilisation des carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs), en les immobilisant sur des supports polymères nanostructurés d'une part, et en permettant le recyclage de polymères de commodité. La conception de copolymères dérivés de liquides ioniques à motifs benzimidazolium, comme précurseurs de NHCs a d'abord permis une utilisation en catalyse micellaire organique et organométallique. Une telle approche offre la possibilité de relever un défi majeur concernant l'utilisation des NHCs, à savoir leur sensibilité à l'hydrolyse, rendant leur utilisation en milieu aqueux impossible. Ce travail de thèse a ainsi permis d'allier les propriétés des NHCs à celles de supports polymères conçus « sur mesure » pour des applications en catalyse dans l'eau.

De nouveaux précurseurs de NHCs supportés sur polymères, stables à l'air, faciles à manipuler, recyclables et capables de générer *in situ* les espèces carbéniques de manière autonome, *i.e.*, sans recourir à aucun additif chimique ont été élaborés de manière rationnelle par ingénierie macromoléculaire. De plus ces systèmes ont pu être manipulés dans l'eau pure. Des unités benzimidazoliums ont été réparties sur des chaînes polymères styréniques de manière statistique. Ces chaînes polymères ont alors été nanostructurées, pour accéder à des micelles catalytiques ou bien pour introduire des liens covalents dynamiques dans des réseaux polymères.

Pour cela, un copolymère à bloc amphiphile a été synthétisé, composé d'un bloc hydrophile de PEO linéaire et d'un bloc hydrophobe composé d'un copolymère statistique contenant les précurseurs de NHCs avec comme objectif principal de confiner les unités benzimidazolium au cœur de ces nanostructures. Des micelles catalytiques ont ainsi été conçues par polymérisation RAFT. La dérivatisation des groupements benzimidazolium pour former des unités Pd-NHC₂ ou Cu-NHC₂ provoque la réticulation du cœur des micelles en milieu aqueux et permet l'introduction des espèces catalytiques au cœur de ces nanostructures. D'excellents résultats ont été observés lors de l'utilisation de tels catalyseurs dans l'eau pour les réactions de couplages de Suzuki et de Heck, avec le palladium, et pour la cycloaddition 1,4 de Huisgen dans le cas du cuivre (chapitre 2). Un véritable effet de confinement des sites catalytiques a été mis en évidence, avec notamment un gain cinétique notable par rapport aux équivalents moléculaires non micellisés. Un procédé de recyclage des catalyseurs a pu être mis en œuvre jusqu'à cinq cycles catalytiques.

Des structures similaires ont été synthétisées pour une activité spécifique en catalyse organique. Les contres anions acétates, de par leur caractère basique, permettent de générer les NHCs *in situ* grâce à l'établissement d'un équilibre acido-basique entre groupements acétates et benzimidazolium modulable par simple variation de température et sans ajout d'aucun réactif externe (chapitre 3). La très grande sensibilité des NHCs contraignait auparavant de réaliser toutes les réactions de catalyse en conditions inerte et en solvants organique secs. Nous avons élaboré ici une synthèse précise, et,

grâce à l'ajout d'un monomère réticulant particulier, permis la nanostructuration pour figer chimiquement le cœur de la micelle. Plusieurs cycles de catalyse organique ont été réalisés sur la réaction de condensation de la benzoïne dans l'eau pure avec de très hauts rendements. La polyvalence du système a par la suite été exploitée à travers d'autres réactions de chimie moléculaire : la transestérification et la cyanosilylation catalysées aussi dans l'eau pure.

Des copolymères statistiques contenant des unités styrènes et benzimidazolium ont enfin été synthétisés (chapitre 4) dans le but de créer des réseaux polymères grâce à la faculté des carbènes à se dimériser en formant une double liaison. Cette réaction, souvent considérée comme délétère, a permis d'obtenir ici des réseaux covalents dont nous avons étudié la dynamique d'échange. De plus, ces matériaux ont été utilisés avec succès en catalyse organique sur la réaction de la condensation de la benzoïne. Ces résultats préliminaires permettent d'envisager l'utilisation de dimères de NHCs pour l'élaboration de CANs.

Ce travail de thèse a donc permis d'étendre le potentiel des carbènes pour la catalyse micellaire. Des innovations méthodologiques ont ainsi été proposées et permettent une très grande facilité d'utilisation des PILs. Ceux-ci vont générer des carbènes supportés sur diverses structures polymères. Les catalyseurs micellaires formés peuvent être testés sur une grande variété de réactions et de substrats, comme par exemple la réaction de Stetter ou la réaction de Sonogashira pour la catalyse organique et organométallique, respectivement. Nous avons enfin proposé une méthode innovante pour le recyclage et la remise en forme des polymères vinyliques. Un travail d'optimisation et une étude rhéologique poussée doivent être cependant réalisés et des pistes restent à explorer notamment sur la composition des chaînes, par exemple, en utilisant d'autres types de monomères vinyliques.

Title: Ionic liquid-derived copolymers as precursors of *N*-heterocyclic carbenes for applications in micellar catalysis and recycling of vinylic polymers.

Abstract: Although carbenes are among the most studied species in chemistry, some challenges remain to consider their larger adoption in (macro)molecular synthesis. In particular, their sensitivity to air and moisture still limits their use, sometimes requiring drastic and time-consuming synthesis conditions. It is therefore highly recommended to propose methods that could facilitate the manipulation of NHCs. This thesis combines the chemistry of carbenes and the design of polymers derived from polymerized ionic liquids (PILs), for applications in micellar catalysis and for the recycling of vinyl polymers. The first chapter of this manuscript is focused, on the one hand, to a state of the art concerning polymer supports used in catalysis with immobilized masked NHCs. On the other hand, the principle of micellar catalysis is presented, through some recent examples published in the literature. The next two chapters describe the rational construction of robust catalytic micelles, resulting from self-assembly in pure water of PIL-based block copolymers induced by chemical cross-linking. In both cases, amphiphilic block copolymers were synthesized by reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The hydrophilic block is composed of polyethylene oxide (POE) chains, while the hydrophobic block is composed of a cross-linked random copolymer based on polystyrene and benzimidazolium units. In chapter 2, the introduction of a palladium(II) or copper(II) salt allowed both the cross-linking of the parent block copolymer and the introduction of isolated Met-NHC₂ (Met = Cu or Pd) catalytic entities in the core of the micelles. These could then be used for Suzuki and Heck couplings (Met = Pd) or for Huisgen cycloaddition "click chemistry" reactions (Met = Cu), following the concept of organometallic micellar catalysis. By analogy, organic micellar catalysis reactions induced directly in water by NHCs (benzoin condensation, transesterification and cyanosilylation) are presented in chapter 3. In all cases, a confinement effect of the catalytic sites in pure water has been demonstrated, as evidenced by the significantly higher kinetic gain obtained with catalytic nanostructures, compared to homologous molecular catalysts. Furthermore, the micelles can be easily recycled and reused, while avoiding costly purification steps to isolate the reaction products. In the final chapter, another potential of benzimidazolylidene NHCs was exploited, namely their ability to self-dimerize, and this in a reversible manner. Following this principle, random copolymers based on PIL were synthesized by RAFT polymerization. Their treatment in a basic medium allowed to generate covalent adaptable networks, in the sense that the cross-linking nodes thus generated by reversible dimerization of carbenes can be broken and then reconstituted, allowing to repair, to reshape, and thus to recycle the source copolymers, here based on polystyrene or polyacrylate.

Keywords: Poly(ionic liquid)s, benzimidazoliums, *N*-heterocyclic carbenes, micellar catalysis, organic catalysis, organometallic catalysis, block copolymers, micelles, nano-structuration, catalysis in water, covalent adaptable networks.

**Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques
UMR5629
16 avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac**

Titre : Copolymères dérivés de liquides ioniques comme précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques pour des applications en catalyse micellaire et le recyclage de polymères vinyliques

Résumé : Bien que les carbènes soient parmi les espèces les plus étudiées en chimie, certains défis restent à relever pour envisager leur adoption plus large en synthèse (macro)moléculaire. En particulier, leur sensibilité à l'air et à l'humidité limite encore leur utilisation, nécessitant parfois des conditions de synthèse drastiques et chronophages. Il est donc hautement souhaitable de proposer des approches qui pourraient faciliter la manipulation des NHCs. Ce travail de thèse combine la chimie des carbènes et la conception de polymères dérivés de liquides ioniques polymérisés (PILs en anglais), pour des applications en catalyse dite micellaire et pour le recyclage de polymères vinyliques. Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré, d'une part, à un état de l'art concernant les supports polymères utilisés en catalyse avec des NHCs immobilisés masqués. D'autre part, le principe de la catalyse micellaire est présenté, à travers quelques exemples récents parus dans la littérature. Les deux chapitres suivants décrivent la construction rationnelle de micelles catalytiques robustes, résultant d'un auto-assemblage dans l'eau pure de copolymères à blocs à base de PIL et induit par réticulation chimique. Dans les deux cas, des copolymères à blocs amphiphiles ont été synthétisés par polymérisation procédant par addition fragmentation réversible par transfert de chaîne (polymérisation RAFT). Le bloc hydrophile est constitué de chaînes de poly(oxyde d'éthylène) (PEO), tandis que le bloc hydrophobe est composé d'un copolymère statistique réticulé à base de polystyrène et d'unités de type benzimidazolium. Dans le chapitre 2, l'introduction d'un sel de palladium(II) ou de cuivre(II) a permis à la fois de réticuler le copolymère à blocs parent et d'introduire des entités catalytiques de type Met-NHC₂ (Mét = Cu ou Pd) isolées au cœur des micelles. Celles-ci ont alors pu être utilisées pour des couplages de Suzuki et de Heck (Mét = Pd) ou bien pour des réactions de « chimie click » de cycloaddition de Huisgen (Mét = Cu), suivant le concept de catalyse micellaire organométallique. Par analogie, des réactions de catalyse micellaire organique, induites directement dans l'eau par des NHCs (condensation de benzoïne, transestérification et cyanosilylation), sont présentées dans le chapitre 3. Dans tous les cas, un effet de confinement des sites catalytiques dans l'eau pure a été mis en évidence, en témoigne le gain cinétique significativement plus élevé obtenu avec les nanostructures catalytiques, par rapport à des catalyseurs moléculaires homologues. En outre, les micelles peuvent être facilement recyclées et réutilisées, tout en permettant d'éviter des étapes de purification coûteuses pour isoler les produits de réaction. Dans le quatrième et dernier chapitre, une autre facette des NHCs de type benzimidazolium a été exploitée, à savoir leur capacité à s'auto-dimériser, et ce de manière réversible. Suivant ce principe, des copolymères statistiques à base de PIL ont été synthétisés par polymérisation RAFT. Leur traitement en milieu basique a permis de générer des réseaux covalents adaptables, en ce sens que les nœuds de réticulations ainsi générés par dimérisation réversible de carbènes peuvent être rompus puis reconstitués, permettant de réparer, de remettre en forme, et donc de recycler les copolymères parents, ici à base de polystyrène ou de polyacrylate.

Mots clés : Poly(liquides ioniques), benzimidazolium, carbènes *N*-hétérocyclique, catalyse micellaire, catalyse organique, catalyse organométallique, copolymères à blocs, micelles, nano-structuration, catalyse dans l'eau, Réseaux covalents adaptable.

English version on the other side

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques

UMR5629

16 avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac

