

Nouveaux composés polyamine- et polyNHC-Boranes pour le relargage de dihydrogène et la formation de macro-radicaux boryles

Louis Le Moigne

► To cite this version:

Louis Le Moigne. Nouveaux composés polyamine- et polyNHC-Boranes pour le relargage de dihydrogène et la formation de macro-radicaux boryles. Polymères. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT: 2022LYO10099. tel-04356517

HAL Id: tel-04356517 https://theses.hal.science/tel-04356517

Submitted on 20 Dec 2023 $\,$

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.



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale N° 206 Chimie, Procédés, Environnement

Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 15/11/2022, par : Louis LE MOIGNE

Nouveaux composés polyamine- et polyNHC-Boranes pour le relargage de dihydrogène et la formation de macro-radicaux boryles

Devant le jury composé de :

MARTIN-VACA Blanca, Professeur, Univ. de Toulouse 3 ALCARAZ Gilles, Directeur de recherche CNRS, Univ. de Rennes 1 TOURY-PIERRE Bérangère, Maître de conférences, UCBL1 TATON Daniel, Professeur, Univ. de Bordeaux

LACÔTE Emmanuel, Directeur de recherche CNRS, UCBL1 LESAGE DE LA HAYE Jennifer, Ingénieure de recherche, UCBL1 RAYNAUD Jean, Chargé de recherche CNRS, UCBL1 Rapporteure Rapporteur Examinatrice Président du jury

Directeur de thèse co-encadrante co-encadrant

Université Claude Bernard – Lyon 1

Président de l'Université Président du Conseil Académique Vice-Président du Conseil d'Administration Vice-Présidente Commission formation et Vie Universitaire Vice-Président de la Commission de Recherche Vice-Présidente écoles Doctorales Directeur Général des Services M. Frédéric FLEURY M. Hamda BEN HADID M. Didier REVEL Mme Céline BROCHIER M. Petru MIRONESCU Mme Bénédicte DURAND M. Pierre ROLLAND

Composantes santé

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT	
Faculté d'Odontologie	Doyen : M. Jean-Christophe MAURIN	
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyen : M. Philippe PAPAREL	
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE	
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Jacques LUAUTE	
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directeur : M. Claude DUSSART	

Composantes & départements de sciences & technologie

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directrice : Mme Saida BOUAKAL BRONDEL
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Directeur : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1 (IUT)	Directeur : M. Michel MASSENZIO
Observatoire de Lyon	Directeur : M. Bruno GUIDERDONI
Polytechnique Lyon	Directeur : M. Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Directrice : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Guillaume BODET
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Résumé

Cette étude présente la synthèse et la caractérisation de nouveaux dimères, oligomères et polymères contenant des paires de Lewis amine- et NHC-boranes, ainsi que leurs utilisations dans le domaine du stockage de l'hydrogène et la mise en évidence de macro-radicaux boryles inédits.

En effet, les fonctions amine-boranes permettent le stockage chimique du dihydrogène grâce à leurs liaisons B-H et N-H. L'intégration de ce type de fonctions au sein d'un squelette carboné permet entre autres, d'envisager leur utilisation en tant que réservoirs de dihydrogène ou sources de dihydrogène pour la réduction de fonctions chimiques. Le premier objectif de cette étude a été de réaliser la synthèse de nouveaux composés contenant des paires de Lewis amine-boranes et d'établir une relation structure-réactivité, notamment avec leur température de déshydrogénation ou encore avec leur capacité à hydrogéner des fonctions chimiques.

L'étude de ces réactivités a permis la formation de nombreux dimères et oligomères amine-boranes à l'aide de méthodologies simples à mettre en place. Ces différents composés ont par la suite été employés dans la réduction de nombreuses fonctions chimiques, telles que des carbonyles, imines, alcynes et alcènes.

Les fonctions amines et carbènes *N*-hétérocycliques servent également à stabiliser les fonctions boranes, en tant que bases de Lewis, permettant de former des paires de Lewis plus ou moins stables. Dans ce contexte, il est ainsi possible de stabiliser les radicaux boryles obtenus à partir de ces paires de Lewis borées. Le deuxième objectif de cette étude a été de réaliser la synthèse de polymères amineet NHC-boranes dans le but de former des macro-radicaux boryles stabilisés à l'aide de ces bases de Lewis.

Cette stratégie a ainsi permis la formation de macro-radicaux boryles présents au sein de structures polymériques. Ces macro-radicaux ont pu être utilisés et valorisés en photopolymérisations en solution et en émulsion, menant à des copolymères aux structures originales de type peigne et brosse ainsi qu'à des latex stables présentant des particules aux tailles variables. Le double caractère réducteur et stabilisant de ces polymères NHC-boranes a également permis l'obtention de nanoparticules métalliques.

<u>Mots</u> <u>clés</u>: <u>dimères</u>; <u>oligomères</u>; <u>polymères</u>; <u>amine-boranes</u>; <u>NHC-boranes</u>; <u>hydrogénation</u>; <u>radicaux</u> <u>boryles</u>; <u>photopolymérisation</u>; <u>émulsion</u>; <u>nanoparticules</u> <u>d'argent</u>.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés (LHCEP) – UMR5278 dépendant de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL1) et situé au 2 rue Victor Grignard, 69622 Villeurbanne.

Abstract

This study reports the synthesis and the characterization of new amine- and NHC-borane Lewis pair containing dimers, oligomers and polymers, as well as their use in the field of hydrogen storage or for the formation of new boryl macroradicals.

Amine-borane functions can store dihydrogen thanks to their B-H and N-H bonds. The integration of these functions in a carbon backbone make their use possible as dihydrogen reservoirs or even as hydrogen sources for the reduction of chemical functions. The first objective of this study was to synthesize new compounds containing amine-borane Lewis pairs and to highlight a structure-reactivity relationship, in particular with their dehydrogenation temperature or their ability to hydrogenate chemical functions.

Thanks to the study of these reactivities, the formation of numerous dimers and oligomers has been possible, using simple methodologies. These different compounds were subsequently used in the reduction of numerous chemical functions, like carbonyls, imines, alkynes and alkenes.

The amine and *N*-heterocyclic carbene functions stabilize the borane functions, as Lewis bases, thus forming more or less stable Lewis pairs. The second objective of this study was to carry out the synthesis of amine- and NHC-borane polymers to form boryl macroradicals, stabilized by the Lewis base.

This strategy led to the formation of boryl macroradicals inside polymeric structures. These radicals could be used and enhanced in solution or emulsion photopolymerizations, leading to the formation of original comb- and brush-like copolymers or latexes with various particle sizes. The both reducing and stabilizing character of these NHC-borane polymers led to the formation of metallic nanoparticles.

<u>Keywords</u>: dimers; oligomers; polymers; amine-boranes; NHC-boranes; hydrogenation; boryl radicals; photopolymerization; emulsion; silver nanoparticles

This work was conducted at the Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés (LHCEP) - UMR5278 under the authority of the Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL1) located at 2 rue Victor Grignard, 69622 Villeurbanne.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Emmanuel Lacôte, directeur de recherche CNRS, en tant que directeur d'unité pour m'avoir accueilli au sein du LHCEP, dans un premier temps lors de mon M2, puis par la suite pour ma thèse en m'ayant fait passer le concours ED. Je tiens également à le remercier en tant que directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance lors de mes travaux et permis de participer à plusieurs congrès.

Je remercie également Jean Raynaud, chargé de recherche CNRS, pour m'avoir co-encadré lors de cette thèse. Ton expertise en polymérisation ainsi que tes idées m'ont permis de débloquer certaines situations que je pensais insolvables. Ton optimisme m'a également permis plusieurs fois de voir le verre à moitié plein et permis de repartir avec plus de vigueur.

Je remercie tout particulièrement Jennifer Lesage De La Haye, ingénieure de recherche CNRS, pour m'avoir co-encadré au laboratoire durant mes travaux et suivi mon projet jusqu'aux corrections du manuscrit. Ton expertise, ta rigueur et ton soutien m'ont beaucoup servi, je t'en suis reconnaissant.

Je tiens à remercier Blanca Martin-Vaca, Professeur à l'université de Toulouse 3, et Gilles Alcaraz, directeur de recherche CNRS, pour avoir accepté le rôle de rapporteur(e) de mon manuscrit et avoir ainsi jugé mon travail.

Je remercie également Bérangère Toury-Pierre, maître de conférences à l'UCBL1, et Daniel Taton, Professeur à l'université de Bordeaux, pour avoir accepté de juger mon travail en tant qu'examinateurs.

Je remercie les différents laboratoires et personnes ayant collaborés au projet. J'exprime ma reconnaissance à David Gajan, Ingénieur de recherche CNRS au CRMN de l'ISA, pour les analyses RMN solide du bore. Son expertise dans le domaine a été grandement appréciée. Je remercie Lhoussain Khrouz, assistant ingénieur à l'ENS Lyon, pour les analyses RPE réalisées ainsi que l'apport de son expertise.

Je remercie les membres du laboratoire CP2M qui m'ont aidé dans l'analyse de mes polymères, notamment Manel Taam, ingénieure d'études, pour son aide sur les analyses SEC, et Pierre Yves Dugas, assistant ingénieur, pour son expertise sur les analyses TEM et Cryo-TEM.

Je tiens à remercier les équipes du CCRMN et CCSM de l'ICBMS pour l'aide qu'ils m'ont apporté lors de l'analyse des nombreux composés réalisés au cours de cette thèse.

Je remercie fortement tous les membres permanents du laboratoire LHCEP, au sein duquel s'est déroulé ce travail de thèse. Je les remercie pour leur implication, personnelle et professionnelle, ainsi que pour l'ambiance de travail qu'ils apportent. Lionel, puit de connaissances chimiques du laboratoire, toujours prompt à aider et à discuter de tout lors des pauses café ; Anne, pour m'avoir encadré pendant mon M2, pour son aide, sa gentillesse et sa bienveillance ; François, toujours disponible pour apporter son aide ; Olivier, pour son authenticité, toujours là pour aider, que ce soit au laboratoire ou en dehors ; virginie, pour sa présence et son soutien, et Chaza, pour sa gentillesse.

Je remercie évidemment tous les doctorants et stagiaires, passés et présents, du laboratoire LHCEP.

Les anciens, John et Emma, anciens co-bureaux ayant soutenu ; Gwen, le dernier à avoir soutenu et Débora, la doyenne post-doc, merci pour l'ambiance et la cohésion du laboratoire, pour les conseils apportés, que ce soit d'un point de vue chimie ou projet à plus long terme. Je n'oublie pas nos lundis soirs blind-test, même si j'étais meilleur pour boire les shots gagnés que pour trouver les musiques.

Remerciements

Les nouveaux, Romane, co-bureau, avec qui j'ai commencé la thèse le même jour. Copains du bore, nos pas se sont suivis tout au long de la thèse, dont nous avons partagé les moments, compliqués (CST, rédaction) comme plus joyeux (courses autour du parc, congrès). Maxime, qui est arrivé l'année d'après, qui n'a pas un sujet facile mais qui a su prendre ses marques, le prochain à soutenir ;) ; Antoine, Laeticia, avec qui je partage le fait pas toujours évident de jongler entre deux labos, et Pierre, merci de vos soutiens tout au long de ces années, de nos discussions, et bon vent pour vos futures soutenances, qui se passeront j'en suis sûr à merveille.

Merci aux stagiaires qui sont passés au laboratoire, Alexandre, Lucas, Djemel et Célestine, vous avez fait preuve d'une grande implication dans vos projets et dans la vie du laboratoire, je suis sûr que vous réussirez vos projets futurs.

De manière globale, je remercie le LHCEP pour les rires et l'ambiance qui était juste parfaite.

Je remercie également ma famille : papa, maman, Emma et Mélo, pour leur soutien durant ces trois années.

Je remercie tout particulièrement Brenda, ma chérie, qui m'a soutenu durant les moments de doute, qui était là pendant tous les moments difficiles, et à qui je dois en partie d'en être arrivé là.

Sommaire

R	és	umé	5
Д	bs	tract	6
R	en	nerciements	7
S	om	nmaire	9
А	cro	onymes	13
II	ntr	oduction Générale	17
Cha	pit	re 1 : Etat de l'art	19
١.		Amine-boranes pour le stockage et le relargage du dihydrogène	21
	A	. Le borazane	22
	В	. Amine-boranes contenant des hydrogènes incorporés dans un squelette carboné	43
II	•	Polymères contenant des paires de Lewis borées	58
	A	. Synthèse de polyamine-borane par hydroboration	58
	В	. Formation de polymères par déshydropolymérisation du borazane et de ses dérivés	58
	С	. Synthèse de poly(<i>B</i> -vinylborazines)	60
	D	. Synthèse de poly(pyrazaboles)	61
	E	. Synthèse de polymères BODIPY	63
	F.	. Synthèse de polymères ferrocènylboranes	68
	G	. Polymères stabilisés par formation de liaisons datives B-N	68
	Н	. Synthèse de polymères contenant des paires de Lewis Frustrées (PLFs) et leurs applications	71
II	I.	Références Bibliographiques	74
Cha	pit	re 2 : Amine-boranes oligomères comme sources de dihydrogène	79
١.		Introduction	81
	A	. Polycondensation par métathèse de sels	81
	В	. Objectif et stratégie	81
II		Synthèse pas à pas d'amine-boranes dimériques	83
	A	. Stratégie de synthèse	83
	В	. Mono-protection de diamines	84
	С	. Synthèse de diamine-boranes par métathèse de sels de borohydrure et d'ammonium	89
	D	. Synthèse d'amine-boranes urées dimériques	94
II	I.	Synthèse d'oligomères amine-boranes par polycondensation	97
	A	. Rappels sur la synthèse de polyamine-boranes	97
	В	. Développement de la méthodologie d'obtention d'oligomères	98
	С	. Synthèse d'homologues moléculaires1	.03
	D	Variation de l'espaceur boré1	.03

Sommaire

١١	И. Т	ransfert d'hydrogène sur différents substrats : études comparatives 1	L07
	A. Tra	nsfert d'hydrogène sur des groupements carbonyles1	L08
	B. Tra	nsfert d'hydrogène sur des fonctions imines1	L10
	C. Tra	nsfert d'hydrogène sur des fonctions alcynes1	L12
	D. Tra	nsfert d'hydrogène sur des fonctions alcènes1	L16
	E. Con	nclusion de la réactivité et proposition de mécanismes1	L16
	F. Util	isation du deuxième équivalent de dihydrogène des amine-boranes 1	L19
	G. Ter	ntative de régénération : utilisation de pression de dihydrogène	L20
V	. Etu	de de la déshydrogénation thermique1	L23
	A. Ana	alyses par calorimétrie différentielle à balayage1	123
	B. Pro	duits de déshydrogénation thermique et chimique : analyses et comparaisons1	L25
V	I. C	Conclusion et perspectives1	130
V	II. P	Partie expérimentale	L31
	A. Syn	thesis of molecular amine-boranes: experimental procedures and characterizations 1	131
	B. Syn	thesis of oligomeric amine-borane: experimental procedures and characterizations 1	143
	C Trar	nsfer Hydrogenation: experimental procedures and characterisation	146
V	III. B	3ibliographie1	156
Cha	pitre 3	: Synthèse de polymères amine-boranes et NHC-boranes inédits : vers la formation	de
mac	ro-radi	icaux boryles1	157
١.	Intr	oduction1	159
	A. Rad	dicaux boryles neutres stabilisés par une base de Lewis1	159
	B. Util	lisation des radicaux boryles neutres en polymérisation1	L73
II N	Syn HC-bor	thèses de nouveaux polymères contenant des paires de Lewis amine-boranes ranes1	et 180
	A. Stra	atégies de synthèses1	180
	B. Syn rattac	thèses et analyses de nouveaux polymères possédant des paires de Lewis en chaine latér hées par le bore	ale 181
	C. Syn rattac	thèses et analyses de nouveaux polymères possédant des paires de Lewis en chaine latér hées par la base de Lewis	ale 192
II	l. F	ormation de macro-radicaux boryles2	202
	A. For Electro	mation et mise en évidence des macro-radicaux boryles par Résonance Paramagnétic onique (RPE)	que 202
	B. Ma de str	cro-radicaux boryles pour la photopolymérisation radicalaire et la formation de polymè uctures peignes et brosses2	res 209
١١	<i>и</i> . с	Conclusion	227
V	. Par	tie expérimentale2	228
	A. Am	nine-borane or NHC-borane containing polymers by post-functionalisation: experimer dure and characterisation	ntal 228

Sommaire

Summary table of the functionalized polymer characteristics	
B. Synthesis of molecular homologues of the Amine-borane / NHC-borane con	taining polymers 242
C. Radical photopolymerizations with functionalized copolymers: synthesis and	characterisation
Summary table of the grafted polymer characteristics	258
VI. Bibliographie	259
Chapitre 4 : Synthèse de poly-(vinyl-imidazolidinène-boranes) : Modulation de utilisation	la solubilité et 263
I. Introduction	265
A. Les polymères liquides ioniques (PILs) : caractéristiques clefs	265
B. Réactivité des PILs	
II. Synthèse de différents poly(vinyl-NHC-boranes) et étude de leurs solubilités	
A. Synthèse des poly(vinyl-NHC-boranes)	268
B. Etude des solubilités et caractérisations	273
III. Valorisation des poly(vinyl-NHC-boranes)	277
A. Organocatalyse à partir de la fonction NHC	277
B. Formation de complexes métalliques supportés	
C. Photopolymérisation	
D. Formation de nanoparticules métalliques	
IV. Conclusion	
V. Partie expérimentale	
A. Synthesis of PV-NHC-BH $_3$ and derivatives	299
B. Reactivity	
VI. Bibliographie	
Conclusion générale et perspectives	
Matériels et méthodes expérimentales	

Acronymes

1,2-TMDAB	1,2-diaminopropane-borane
1,3-TMDAB	1,3-diaminopropane-borane
α-MBA	α-Méthylbenzylamine
ABu	Acrylate de Butyle
AcV	Acétate de Vinyle
AIBN	2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) ou (azobisisobutyronitrile)
AL	Acide de Lewis
AO	Acrydine Orange
B ₂ pin ₂	di(pinacolato)diboré
B3LYP	Becke-3-parameter-Lee-Yang-Parr
BCBD	B-(Cyclo-diborazanyl) aminoborohydrure
bipy	2,2'-bipyridine
BL	Base de Lewis
BnCl	Chlorure de benzyle
Boc ₂ O	dicarbonate de di- <i>tert</i> -butyl
BODIPY	4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène
BP	Benzophénone
BPO	Peroxyde de Benzoyle
BZ	Borazine
$C_2H_2CI_4$	Tétrachloroéthane
CAAC	Carbène (alkyl)(amino) Cylique
CBD	Cumyl Dithio Benzoate
CES	Colonne d'Exclusion Stérique
СМС	Concentration Micellaire Critique
СР	Composé Photosensible
СТВ	Cyclotriborane
Ð	Dispersité
DEAD	Diéthylacéthylènedicarboxylate
DETAB	Diéthylènetriamine-borane
DFT	Density Fonctional Theory

Acronymes

DLS	Dynamic Light Scattering
DMAB	Diméthyle-amine-borane
DMAD	Diméthylacéthylènedicarboxylate
DMPO	5,5-diméthyl-1-pyrroline-N-oxide
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
<i>DP</i> n	degré de polymérisation moyen en nombre
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
ECD	Etape Cinétiquement Déterminante
EDAB	Ethane-1,2-diamine-borane
Et₃N	Triéthylamine
FmocCl	Chlorure de fluorénylméthoxycarbonyle
FT-IR	Fourier Transform Infrared
GCMS	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
HDI	hexaméthylène diisocyanate
HFIP	Hexafluoroisopropanol
IL	Liquide Ionique
KHMDS	bis-triméthylsilyle amide de potassium
LDH	Liaison di-hydrogène
LiAlH ₄	Tétrahydruroaluminate de lithium
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
М	Monomère
MMA	Méthacrylate de Méthyle
NHC	Carbène N-hétérocyclique
NP-M	Nanoparticules Métalliques
NTf ₂ -	bis(trifluorométhane)sulfonimide
OLED	Organic Light-Emitting Diodes
PA	Photoamorceur
PBN	α-phényl-N- <i>tert</i> -butylnitrone
PBZ	Poly(borazine)
PIL	Polymère Liquide Ionique
PLF	Paire de Lewis Frustrée
PVB	Pinacol 4-vinylboronate

Acronymes

RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
SDS	Sodium Dodécyl Sulfate
Tg	Température de transition vitreuse
TBAF	Tetrabutyl ammonium Fluoride
TBDMSCI	Chlorure de tert-butyldiméthylsilyle
TEM	Microscopie Electronique en Transmission
TEPAB	Tétraéthylènepentamine-borane
TETAB	Triéthylènetétramine-borane
ТМРТА	Triméthylopropane tri-acrylate
TMS	Triméthyle silyle
UR	Unité de Répétition
VP	4-vinyl pyridine

Introduction Générale

La stabilisation de composés borés par une base de Lewis trouvent un intérêt dans de nombreux domaines d'applications de la chimie.

En effet, depuis le début du XXI^{ème} siècle, le borazane, paire de Lewis entre l'ammoniac et le borane (BH₃), ainsi que ses dérivés sont utilisés dans le stockage et le relargage d'hydrogène. Le borazane est composé de 19,6% massique d'hydrogène, et il peut en libérer 13,9%, en dessous de 200 °C. La chimie de ces composés a donc été grandement étudiée dans un but premier de stockage dense de dihydrogène. Dans ce contexte, la recherche de nouvelles molécules plus performantes dans le stockage de dihydrogène, mais également dans l'hydrogénation de fonctions chimiques suscite encore un fort intérêt. Nous nous sommes alors intéressés à la synthèse de nouveaux composés amine-boranes comportant des atomes d'hydrogène.

Dans un domaine différent, l'obtention et la stabilisation par des paires de Lewis de radicaux boryles ainsi que leurs utilisations dans des réactions de chimie radicalaire ou de synthèses de polymères ont été étudiées depuis ces 3 dernières décennies. Nous nous sommes intéressés à la formation de radicaux boryles stabilisés par des bases de Lewis, supportés sur des chaines polymères. L'architecture du polymère pourrait modifier la réactivité des macro-radicaux formés.

Cette thèse a ainsi un double objectif ayant en commun l'utilisation de composés contenant de multiples paires de Lewis borées. D'une part, en s'appuyant sur des travaux du laboratoire, de nouveaux composés amine-boranes ont été synthétisés dans le but d'être utilisés dans l'hydrogénation de substrats chimiques. D'autres parts, des polymères comportant des fonctions amine-boranes ou NHC-boranes ont été synthétisés dans le but de servir de précurseurs pour la formation et l'étude de macro-radicaux boryles.

Ce manuscrit est composé de 4 chapitres. Le premier chapitre sera une étude bibliographique, séparée en deux parties. La première partie est basée sur la réactivité du borazane dans l'hydrogénation de fonctions chimiques ainsi que la présentation des synthèses de dérivés amine-boranes, aliphatiques cycliques et polymères, permettant également la réduction de fonctions chimiques, telles que les carbonyles, imines, alcynes et alcènes. La deuxième partie présente la synthèse de polymères contenant des paires de Lewis borées.

Le deuxième chapitre portera dans un premier lieu sur la synthèse de nouveaux composés amine-boranes dimères et oligomères. Leurs propriétés, notamment leurs déshydrogénations thermiques ainsi que leur capacité à pouvoir hydrogéner des substrats organiques seront par la suite étudiées.

Le troisième chapitre sera d'abord consacré à une courte étude bibliographique sur l'obtention de radicaux boryles neutres par stabilisation à l'aide d'une base de Lewis, puis à leur utilisation en tant que co-amorceurs de photopolymérisation. La synthèse de nouveaux polymères amine-boranes et NHC-boranes sera par la suite présentée, puis la formation et la caractérisation de macro-radicaux boryles à partir de ces polymères fonctionnalisés. Ces nouveaux polymères borés seront également utilisés comme co-amorceurs en photopolymérisation de type II.

Le quatrième chapitre abordera la synthèse de polymères NHC-boranes dérivés de poly-liquides ioniques, ainsi que de leurs utilisations en tant que co-amorceurs en photopolymérisation en émulsion ou pour la formation de nanoparticules métalliques.

Introduction générale

Chapitre 1 : Etat de l'art

Table des matières

Chapitre 1 : Etat de l'art
I. Amine-boranes pour le stockage et le relargage du dihydrogène
A. Le borazane
B. Amine-boranes contenant des hydrogènes incorporés dans un squelette carboné
II. Polymères contenant des paires de Lewis borées58
A. Synthèse de polyamine-borane par hydroboration58
B. Formation de polymères par déshydropolymérisation du borazane et de ses dérivés58
C. Synthèse de poly(<i>B</i> -vinylborazines)60
D. Synthèse de poly(pyrazaboles)62
E. Synthèse de polymères BODIPY63
F. Synthèse de polymères ferrocènylboranes68
G. Polymères stabilisés par formation de liaisons datives B-N
H. Synthèse de polymères contenant des paires de Lewis Frustrées (PLFs) et leurs applications 7
III. Références Bibliographiques74

I. Amine-boranes pour le stockage et le relargage du dihydrogène

C'est en 1923 que Gilbert Lewis décrit pour la première fois le comportement entre un donneur et un accepteur de paires d'électrons, qui seront nommés respectivement Bases de Lewis (BL) et Acides de Lewis (AL). L'adduit formé par la création de cette liaison dative est alors appelé paire de Lewis (Schéma I-1).^[1]

La combinaison de l'orbitale vacante p d'un borane, acide de Lewis, et d'un doublet non liant d'une base de Lewis, tel que des éthers, sulfures, amines, phosphines ou carbènes permet de former un complexe neutre de type paire de Lewis. Le bore passe alors d'une géométrie trigonale sp² à une géométrie tétraédrique sp³.^[2] L'énergie de la liaison formée peut varier d'une liaison faible (1-3 kcal/mol) à une liaison forte, proche d'une liaison covalente (30-60 kcal/mol).



Schéma I-1 : Formation d'une paire de Lewis entre un acide et une base

Les composés amine-boranes proviennent de la réaction entre une amine en tant que base de Lewis et un composé boré en tant qu'acide de Lewis, le borazane étant la structure la plus simple de ces composés (NH₃•BH₃). En s'appuyant sur la théorie de Lewis, la liaison formée génère l'apparition d'une charge partielle, positive sur l'azote et négative sur le bore. Plusieurs représentations des paires de Lewis existent (Figure I-1). Dans ce manuscrit, nous allons représenter la liaison dative par une flèche entre la base et l'acide (représentation encadrée).

$$H_{3}BI: NH_{3} \longrightarrow H_{3}B - NH_{3} \longrightarrow H_{3}B - NH_{3}$$

Figure I-1 : Différentes représentation de la paire de Lewis du borazane

Les amine-boranes ont suscité un très fort intérêt pour de nombreuses applications. En effet, ce sont des analogues isoélectroniques aux composés carbonés,^[3,4] mais qui possédent des hydrogènes protiques (N-H) et à caractère hydrures (B-H), qui peuvent par exemple servir dans le stockage chimique de l'hydrogène. Ces composés pourraient avoir de nombreux avantages, comme servir de réservoir d'hydrogène plus sûr que le dihydrogène sous pression ou cryogénique, que ce soit dans le stockage ou l'utilisation. Le dihydrogène libéré par déshydrogénation chimique ou thermique, est aidé par la formation intermoléculaire de liaisons dihydrogènes (LDH) (Figure I-2).



Figure I-2 : Liaisons dihydrogènes intermoléculaires formées entre deux borazanes

Dans cette partie sera abordée l'utilisation du borazane pour l'hydrogénation de substrats, ainsi que l'incorporation de cette paire de Lewis « BH-NH » dans différents squelettes carbonés. La synthèse des

différentes structures sera décrite, ainsi que leur utilisation en hydrogénation par transfert ou en tant que réservoirs d'hydrogène, par l'étude de leur déshydrogénation.

A. Le borazane

Le borazane est un candidat de choix pour le stockage chimique d'hydrogène. En effet, il possède une grande capacité de stockage (19,6% en masse de H₂).^[5] De nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation du borazane en tant que réservoir de dihydrogène.^[6–13] Sa déshydrogénation chimique, catalysée par un métal de transition a également été grandement étudiée,^[7,14–22] mais ne sera pas détaillée dans ce manuscrit. Dans cette première partie, nous allons nous focaliser sur l'utilisation du borazane en tant que source de dihydrogène pour la réduction de composés organiques.^[23,24] Les différentes parties seront abordées par type de fonction réduite, impliquant ou non un catalyseur organique ou métallique.

A.1 Réduction des aldéhydes et cétones

A.1.1 Chimiosélectivité

Les premiers travaux impliquant l'utilisation du borazane comme agent réducteur ont été reportés par Andrews *et al.* en 1980.^[25,26] Ces travaux ont permis de montrer qu'il est possible de réduire des composés carbonyles en présence de borazane de façon efficace dans des conditions douces. En effet, le borazane a permis de réduire la 4-butyl cyclohexanone dans un mélange eau/méthanol à température ambiante avec un rendement de 99%. La réaction a été étendue à différents aldéhydes et cétones. Il a été mis en évidence que les aldéhydes peuvent être réduits sélectivement dans des solvants protiques par rapport aux cétones avec un ratio de 93/3.^[26]

La réduction d'aldéhydes et de cétones a également été réalisée en 2012 par le groupe de Zhang, utilisant l'eau comme solvant, à température ambiante, avec 1 équivalent de borazane.^[27] Ces conditions ont permis de montrer la compatibilité de cette méthode avec la présence de nombreuses fonctions, telles que des oléfines, esters ou encore des groupes nitro. Cette méthode a également permis de mettre en évidence la chimiosélectivité de la réduction de la fonction cétone par rapport à la fonction ester d' α et β -céto esters, pour donner des α et β -hydroxyl esters. Par opposition, le NaBH₄ n'est pas chimiosélectif et réduit les deux fonctions pour former des diols (Schéma I-2).



Schéma I-2 : Comparaison de la réduction d' α et β -céto esters avec NH₃-BH₃ et NaBH₄

A.1.2 Etudes mécanistiques

Des études ont été réalisées pour élucider le mécanisme mis en jeu dans ces réductions. Deux mécanismes ont ainsi été mis en évidence, le premier en plusieurs étapes, faisant intervenir un état de transition à 4 centres ; et le deuxième concerté, passant par un état de transition à 6 centres (Schéma I-3).

Le groupe de Berck a réalisé en 2011, la réduction d'aldéhydes et de cétones dans le THF avec 0,5 équivalents de borazane.^[28] II a réalisé une étude mécanistique sur la benzophénone et a déterminé par RMN la présence d'alkyl borates (signal RMN du ¹¹B vers 19 ppm). Ces réactions d'hydroborations ont été confirmées par RMN ¹H et ¹³C. La réaction a été poussée à 60 °C dans le cas des cétones pour obtenir une bonne conversion en quelques heures, alors que la majorité des hydroborations des aldéhydes ont été obtenues à température ambiante en moins de 30 minutes. Seul le H du bore (H_B) semble impliqué et non le H de l'amine (H_N), car de l'ammoniac libre est observé (Schéma I-3 (a)). C'est donc le traitement postérieur qui permet la réduction formelle des carbonyles. De plus, lors de l'utilisation de CD₃OD comme solvant, l'alcool désiré a bien été obtenu, avec le groupement hydroxyle deutéré. Les auteurs en ont donc conclu qu'un transfert de deutérium du solvant au substrat s'est produit, appuyant le passage par un intermédiaire de type borate avec un état de transition à 4 centres.

De même, le groupe de Chen a également réalisé des réactions de réduction d'aldéhydes dans le THF avec une quantité stœchiométrique de borazane.^[29] La réduction des aldéhydes a été réalisée rapidement à température ambiante, sur de nombreux composés. Cependant, la présence de NH₃ libre n'a pas été détectée. Le groupe de Chen a alors proposé un mécanisme différent, passant par un double transfert d'hydrogène concerté, avec un état de transition à 6 centres (Schéma I-3 (b)). Une étude mécanistique réalisée par FT-IR et RMN a alors été menée. Pour confirmer que les protons transférés sur le carbonyle viennent bien du NH₃•BH₃, le NH₃•BD₃ et le ND₃•BH₃ ont alors été employés dans du THF deutéré. Dans le cas du NH₃•BD₃, le pic correspondant au O-H a bien été observé en RMN ¹H, ce qui confirme la participation du H_N. De plus, dans le cas de l'utilisation du ND₃•BH₃, le pic correspondant au O-D a été observé en RMN ²H. Dans les deux cas, ni NH₃ libre ni ND₃ libre n'ont été observés dans le milieu. Ces résultats semblent confirmer leurs hypothèses selon lesquelles le chemin majoritaire est le double transfert d'hydrogène où H_N et H_B sont tous les deux impliqués, dans le cas de la réduction d'aldéhydes.



Schéma I-3 : Mécanismes suggérés pour la réduction d'aldéhydes et de cétones proposés par (a) le groupe de Berck (mécanisme multi-étapes) et (b) Chen (mécanisme concerté)^[28,29]

Des investigations mécanistiques, partant de cétones, ont été réalisées par l'équipe de Fan d'un point de vue théorique en étudiant les deux mécanismes présentés ci-dessus en utilisant des calculs de DFT (*« Density Functional Theory »*).^[30] II en ressort que le mécanisme le plus probable est le mécanisme concerté passant par un double transfert d'hydrogène (Schéma I-3 (b)), même lorsque les conditions ou substrats changent. En effet, dans tous les cas étudiés, le mécanisme multi-étapes, passant par l'hydroboration du carbonyle avec un état de transition à 4 centres (Schéma I-3 (a)) a une barrière énergétique de 3 à 10 kcal/mol plus haute par rapport au mécanisme concerté. Ils considèrent le passage par le mécanisme multi-étape obtenu dans le cas de l'étude de Berck, comme étant dû à l'utilisation d'une quantité non-stœchiométrique de borazane par rapport au composé carbonylé. En effet, avec l'ajout de 3 équivalents de cétones par rapport au borazane, les deuxièmes et troisièmes équivalents sont réduits par le passage par une hydroboration, menant au borate (Schéma I-4).



Schéma I-4 : Mécanisme proposé pour la réaction de cétones en sur-stœchiométrie avec le borazane, menant à l'ester de borate correspondant

Plus récemment, Ma et son équipe ont réalisé des calculs de chimie théorique par DFT, sur des substrats benzaldéhydes. Le mécanisme concerté de double transfert d'hydrogène est encore une fois favorisé.^[31] Dans leur cas, une énergie plus importante pour l'hydroboration de 4,7 kcal/mol est calculée, que ce soit en solvants protiques ou aprotiques.

Pour conclure, le mécanisme concerté à 6 centres semble privilégié dans le cas des carbonyles, fortement polarisé. Cependant, il semblerait moins envisageable pour des substrats non polarisés, où le passage par une hydroboration est plus probable.

A.1.3 Réduction stéréosélective de carbonyles

La première réaction de réduction stéréosélective de cétones a été réalisée en 1984 par le groupe de Williams.^[32] Lors de la réduction, un éther couronne chiral a été ajouté au borazane, le (*S,S,S,S* ou *R,R,R,R*)tétraphenyl-18-couronne-6 (Figure I-3). Ces éthers couronnes forment un complexe cristallin avec le borazane. La réduction énantiosélective permet de réduire des cétones prochirales avec des rendements de 63 à 80% et des excès énantiomériques modérés allant de 20 à 67%. L'éther couronne crée des liaisons hydrogènes non-covalentes avec deux borazanes au niveau des H_N protiques du NH₃ et les oxygènes de l'éther couronne. Cela permet de créer un auxiliaire chiral pour la réduction énantiosélective de cétones prochirales.



Figure I-3 : Ethers couronnes chiraux utilisés en réduction asymétriques de cétones^[32]

Bien plus tard, en 2019, un autre exemple impliquant un auxiliaire chiral pour la réduction de cétones de façon asymétrique a été décrit par le groupe de Yang.^[33] Un acide phosphorique chiral a été utilisé comme organocatalyseur. Cette méthode permet de réduire des cétones avec un rendement en alcool secondaire de 71 à 97% et un excès énantiomérique allant de 43 à 77%, avec un taux catalytique en acide phosphorique de seulement 0,5% molaire et l'ajout d'eau comme additif. Le modèle proposé lors de l'étude est un double transfert d'hydrogène entre la cétone, liée par une liaison non-covalente à l'acide de Brønsted chiral, qui active le carbonyle, et le borazane (Figure I-4).



Figure I-4 : Etat de transition proposé lors de l'utilisation d'acide phosphorique chiral pour la réduction de cétones à partir du borazane^[33]

L'activation par la formation d'une liaison entre l'oxygène de l'acide phosphorique avec le bore du borazane, proposé par la même équipe lors de réductions d'imines quelques années auparavant et abordé par la suite au cours de ce chapitre (p. 29), a pu être discriminée par la mise en place d'une expérience témoins, faisant intervenir l'amine-borane chiral correspondant, précédemment synthétisé. En effet, aucune trace de réduction n'a pu être observée lors du traitement pendant 10 heures d'une cétone par 1 équivalent d'amine-borane chiral, montrant bien son inactivité vis-à-vis de la réduction de cétones (Schéma I-5).

L'hydrogénation de carbonyles par le borazane organocatalysée permet donc l'obtention d'alcools secondaires chiraux. Cependant, les excès énantiomériques restent faibles. Pour pallier ce problème, il faudrait s'orienter dans la recherche d'un catalyseur permettant l'apport d'une plus grande stéréosélectivité au substrat, par l'ajout d'une plus grande contrainte stérique.



Schéma I-5 : Expérience contrôle avec une amine-borane chiral, liée sur l'acide phosphorique

A.2 Réduction des imines et énamines

A.2.1 Réductions non catalysées et mécanismes

D'autres fonctions polarisées ont également été réduites par le borazane, telles que les imines et énamines. La réduction d'imines sans catalyseur a été décrite par le groupe de Berke en 2010.^[34] De nombreuses imines aromatiques ont ainsi pu être réduites en amines correspondantes, en utilisant 1 équivalent de borazane avec des rendements en majorité aux alentours de 99%. Cependant, la réaction est plus lente qu'avec les fonctions carbonyles et il est nécessaire de chauffer le milieu à 60 °C pour obtenir une conversion en quelques heures. Il est possible d'obtenir une conversion acceptable à température ambiante, mais le temps de réaction passe alors de quelques heures à plusieurs jours.

Les auteurs ont pu mettre en évidence de nombreux produits de réactions par RMN ¹¹B, dérivés de l'aminoborane (NH₂=BH₂), obtenus après déshydrogénation. Ainsi, le *B*-(cyclo-diborazanyl)aminoborohydrure (BCDB), le cyclotriborazane (CTB), le borazine (BZ) et le poly(borazylène) (PBZ) ont pu être observés (Schéma I-6). Il a aussi été remarqué que seuls le BZ et le PBZ sont détectés si la réaction est poussée sur des temps plus longs, montrant que le BCBD et le CTB sont des intermédiaires.

Les sous-produits de déshydrogénation du borazane obtenus après hydrogénation des imines par transfert sont similaires à ceux obtenus lors de la déshydrogénation thermique ou catalytique du borazane. Ce sont des produits très stables d'un point de vue thermodynamique, ce qui rend leurs réhydrogénations difficile, dans un but de recyclage.



Schéma I-6 : Chemin réactionnel proposé pour l'obtention des différents dérivés de l'aminoborane NH2=BH2^[34]

Le mécanisme mis en jeu par les auteurs, appuyé par une étude mécanistique et des calculs de DFT, est un double transfert d'hydrogène concerté entre le borazane et l'imine (Schéma I-7). Ce mécanisme passant par un état de transition à 6 centres est également soutenu par les équipes de Chen et Fan.^[30,35]



Schéma I-7 : Mécanisme suggéré pour la réduction d'imines par le borazane^[30,34,35]

A.2.2 Réductions impliquant un catalyseur métallique

Dans le but de diminuer la température ou le temps de réaction, d'autres études ont été menées sur la réduction d'imines, catalysées par un complexe métallique. En 2019, un complexe de cobalt α -diimine, réputé pour être un bon catalyseur de déshydrogénation d'amine-boranes, a permis de réaliser l'hydrogénation de différentes fonctions, notamment les imines, avec comme source d'hydrogène le borazane.^[36] Leurs études ont permis de mette en évidence que l'étape cinétiquement déterminante (ECD) était le transfert de protons des amine-boranes sur le complexe métallique. De plus, la loi de vitesse semble suggérer que plus d'un centre de cobalt peut être impliqué. L'équipe propose alors un mécanisme passant par une "activation" du catalyseur de cobalt par déshydrogénation de l'amine-borane, menant à un système di-nucléaire, qui va à son tour réaliser un transfert direct de H₂ sur l'imine (Schéma I-8). Par cette méthode, 5% molaire de catalyseur ont permis, avec 1 équivalent de borazane, de réduire des imines avec des rendements allant de 77 à 99% à température ambiante en 6 heures. Cependant, il semblerait que les deux autres équivalents de dihydrogène du borazane n'ont pas pu être activés.



Schéma I-8 : Mécanisme proposé dans le transfert d'hydrogène du borazane aux imines à partir d'un complexe de cobalt I^[36]

A.2.3 Réduction stéréosélective d'imines et d'énamines

La réduction d'imines et d'énamines par le borazane a également été entreprise de façon stéréosélective. Le groupe de Yang, qui a réalisé la réduction de carbonyles avec un acide phosphorique chiral,^[33] a utilisé ce même catalyseur pour réduire de façon stéréosélective des imines dans des travaux antérieurs.^[37] Cette méthode a permis de réduire un grand panel d'imines et également de β -énamino esters, avec des rendements de 55 à 96% et un excès énantiomérique de 66 à 94%. L'amine-borane chiral est continuellement regénéré durant le transfert hydrogénatif avec l'assistance de H₂O et du borazane, ce qui permet l'utilisation de seulement 0,1% molaire d'acide phosphorique chiral. L'activation de ce dernier, contrairement au modèle proposé pour la réduction du carbonyle, passe par la formation d'une liaison entre l'oxygène de l'acide phosphorique avec le bore du borazane, générant l'amine-borane chiral réactif. Celui-ci réalise alors un transfert d'hydrogènes sur l'imine, passant par un état de transition concerté à 6 centres. L'acide phosphorique est par la suite regénéré par l'eau et peut ensuite de nouveaux réagir avec une molécule de borazane (Schéma I-9). Cependant, les réductions d'imines étant des travaux antérieurs de ceux réalisés sur les réductions de cétones, il est possible que le groupe n'ait pas fait toutes les expériences contrôles nécessaires, réalisées lors de leurs travaux les plus récents (Schéma I-5).



Schéma I-9 ; Mécanisme proposé lors de l'utilisation d'acide phosphorique chiral pour la réduction d'imines à partir du borazane^[37]

Cette même étude a également montré la réduction de β -énamino esters de façon stéréosélective avec l'utilisation du même catalyseur acide phosphorique chiral, passant par un état de transition similaire (Schéma I-10).



Schéma I-10 : Réduction de 6-énamino esters de façon stéréosélective catalysé par un acide phosphorique chiral^[37]

Enfin, des paires de Lewis frustrées (PLF) ont également été employées pour la réduction énantiosélective d'imines.

Les PLF sont connues pour interagir avec le dihydrogène pour générer un hydrure ($H^{\delta-}$) et un proton ($H^{\delta+}$), respectivement sur l'acide et la base de Lewis (Figure I-5). Différents substrats, comme les imines, peuvent alors être hydrogénés par les PLF, qui sont ensuite régénérées au cours d'un cycle catalytique

(Figure I-5). Si la base de Lewis impliquée dans la PLF possède un centre asymétrique, elle peut alors influencer la stéréosélectivité du produit d'hydrogénation formé.



Figure I-5 : Cycle catalytique de l'hydrogénation des PLFs

Récemment, l'utilisation d'une PLF asymétrique, composé du borane de Piers (BH(C₆F₅)₂ et d'un sulfinamide chirale, le (*R*)-*tert*-butylsulfinamide a été employée dans des hydrogénations par transfert d'imines utilisant comme source de dihydrogène le borazane par le groupe de Du.^[38] Avec 10% molaire du borane de Piers et du *tert*-butylsulfinamide chirale, ils ont pu réaliser la réduction d'imines avec 1 équivalent de borazane à température ambiante, obtenant des rendements de 78 à 99% et des excès énantiomériques de 84 à 95%. Des études mécanistiques, expérimentales et théoriques, ont été menées et permettent d'indiquer que le borane de Piers se complexe avec le *tert*-butylsulfinamide chirale, menant à la formation d'une PLF réactive, qui peut alors réaliser le transfert d'hydrogène, passant par un état de transition à 8 centres (Schéma I-11). De plus, l'équipe a pu mettre en évidence que le produit de déshydrogénation de ce complexe réagissait avec le borazane, permettant sa réhydrogénation, passant par un état de transition à 6 centres, et regénérant la PLF réactive, permettant ainsi de former un cycle catalytique (Schéma I-11). Cependant, le devenir du borazane après hydrogénation de la PLF n'a pas été étudié.



Schéma I-11 : Cycle catalytique proposé pour le transfert de dihydrogène sur une imine et de la réhydrogénation de la PLF par le borazane^[38]

Les PLF chirales montrent également cette capacité à réduire les β -amino esters N-substitués, avec des rendements de 50 à 90% et des excès énantiomériques allant de 41 à 91% (Schéma I-12).^[39]



Schéma I-12 Réduction de β-énamino esters de façon stéréosélective catalysé par une PLF chiral^[39]

A.2.4 Amination réductrice

Depuis la réduction d'imines par Berke,^[34] de nombreux protocoles d'amination réductrice ont été développés. Le premier a été étudié en 2010 et implique deux étapes en un seul pot.^[40] La première étape consiste en la formation de l'imine à partir d'un aldéhyde ou d'une cétone en utilisant 1,2 équivalents d'amine, et 1,2 équivalents de Ti(OiPr)₄. La deuxième étape, réalisée *in situ*, consiste en l'ajout de 1,5 équivalents de borazane pour réduire l'imine ainsi formée (Schéma I-13).

$$(1 \text{ éq.})$$
 R_1 R_2 + $(1,2 \text{ éq.})$ R_3 R_4 R_1 R_2 R_1 R_2 R_3 R_4 R_4 $(1,2 \text{ éq.})$ R_1 R_2 R_3 R_4 $(1,2 \text{ éq.})$ $(1,2 \text{ éq.})$ R_1 R_2 R_3 R_4 $(1,2 \text{ éq.})$ $(1,2 \text{ éq.})$ R_1 R_2 R_3 $(1,2 \text{ éq.})$ $(1,2 \text{$

Schéma I-13 : Amination réductrice d'aldéhydes et de cétones^[40]

D'autres protocoles ont ensuite été développés, comme par exemple pour former des acides aminés à partir d'amines et d'acides carboxyliques comportant un groupement carbonyle;^[41] (Schéma I-14) ou des réactions tandem d'ozonolyse d'alcènes en présence d'amines, suivies de la réduction *in situ* de l'imine par le borazane;^[42] (Schéma I-15) ou encore des synthèses de β -amino alcools à partir d'aldéhydes et d'isocyanates (Schéma I-16).^[43] Cette dernière stratégie a été complétée par les mêmes auteurs en introduisant de l'hexafluoroisopropanol (HFIP) qui joue le rôle du composé acide dans une réaction de type Passerini. Ils ont ainsi pu étendre la formation de β -amino alcools à de nombreux groupements fonctionnels.^[44]



Schéma I-14 : amination réductrice à partir d'un groupement carbonyle et d'une amine^[41]

$$R_1 \xrightarrow{NH_2} + R_2 \xrightarrow{1) O_3 / H_2 O} R_1 \xrightarrow{N_1 N_2 R_2}$$

Schéma I-15 : amination réductrice à partir d'une amine et d'un alcène^[42]

$$\begin{array}{c} O \\ H \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} \odot \\ C \end{array} + \begin{array}{c} \odot \\ C \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} 1) \operatorname{SiCl}_4 (1, 1 \text{ éq.}) \\ H \\ H \\ 2) \operatorname{NH}_3 BH_3 (1, 5 \text{ éq.}) \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ R_2 \end{array} + O \\ + O \\ R_2 \end{array} + O \\ +$$

Schéma I-16 : amination réductrice à partir d'un aldéhyde et d'un nitrile^[43]

Une version asymétrique de cette réaction a été introduite. Elle utilise une PLF asymétrique, comprenant le $B(C_6F_5)_3$ en tant qu'acide de Lewis et l' α -methylbenzylamine (α -MBA) en tant que base de Lewis chirale. Cette méthode en réacteur permet d'obtenir, à partir de cétones, d'amines primaires et de borazane comme source d'hydrogène, des amines secondaires chirales avec des rendements de 81 à 95% et des excès diastéréo-isomériques de 80 à 99%.^[45]

L'équipe de Du a réalisé un test d'amination réductrice d'une cétone et d'une amine primaire en utilisant l'acide phosphorique chiral et le borazane comme source de dihydrogène. Une amine secondaire avec un rendement de 62% et un excès énantiomérique de 84% a pu être obtenue.^[37]

A.3 Réduction des alcynes et alcènes

La réduction par le borazane d'alcynes et d'oléfines est plus difficile à réaliser car la fonction est bien moins polarisée que les aldéhydes, cétones ou imines. Pour ce faire, il faut soit aider cinétiquement la réaction avec l'utilisation d'un catalyseur, soit biaiser le système en partant sur des oléfines polarisées ou appauvries par des groupements fortement électroattracteurs.

A.3.1 Réduction d'alcynes catalysée par un complexe organométallique

L'utilisation d'un métal de transition permet de jouer le rôle de médiateur entre l'hydrogène libéré par le borazane, source indirecte de l'hydrogénation, et la fonction à réduire, qui joue le rôle de ligand de type L.

La première hydrogénation par le borazane catalysée par un métal correspond à la semi-hydrogénation d'alcynes catalysée par un complexe de nickel zéro à 1% molaire.^[46] La forme active du complexe est de type [(P-P)Ni(η^2 -C,C-alcyne)], formé *in situ*. Il a été remarqué que l'utilisation d'un solvant aprotique comme le THF menait à l'alcène *Z*, alors que l'utilisation d'un solvant protique, comme le MeOH, menait quant à lui à l'alcène *E* (Schéma I-17, (a)). En effet, l'équipe a montré que l'utilisation du MeOH permettait l'isomérisation des alcènes cis (*Z*), obtenue après transfert d'hydrogène, en trans (*E*).

Plus tard, d'autres groupes ont mis au point des méthodes avec d'autres complexes métalliques pour également réduire de façon sélective des alcynes en alcènes. Le groupe de Cazin réalise en 2012 la semi-hydrogénation d'alcynes à l'aide d'un catalyseur de palladium zéro, par réaction tandem de déshydrogénation du borazane/hydrogénation d'alcynes, passant par un complexe dihydrure, obtenant sélectivement la configuration *Z* (Schéma I-17, (b)).^[47] Les catalyseurs de cobalt ont également été utilisés dans les semi-hydrogénations d'alcynes, tel que des complexes de cobalt II de type pinces NNN, ou encore des nanoparticules de cobalts supportées sur graphène, utilisant le borazane comme source d'hydrures et le méthanol comme source de protons. La géométrie obtenue est également *Z*, à cause de l'encombrement des ligands autour de l'alcyne lors de l'élimination réductrice(Schéma I-17, (c, d)).^[48,49] Cependant, le groupe de Liu a réussi à avoir un contrôle sélectif de la réaction, notamment en jouant sur les ligands du métal.^[50] En effet, le composé *E* peut être obtenu en jouant sur l'effet stérique des ligands. En réduisant l'encombrement stérique des ligands, voire en utilisant des ligands hémi-labiles [Co] II et III (Schéma I-17, (e)), l'alcène formé peut alors s'isomériser vers la forme la plus stable *E*. Une semi-réduction d'alcyne en alcène *Z* a également été mise au point à l'aide d'un catalyseur au cuivre *N*-hétérocyclique stable à l'air, en 2017 (Schéma I-17, (f)).^[51]



[cond.] =

(a) : [Ni⁰] (1% mol.), NH₃BH₃ (1 éq.), THF **(Z)** ou MeOH **(E)**, 80 °C, 72 h

- (b) : [Pd⁰] (0,05 1% mol.),NH₃BH₃ (0,33 0,5 éq.), *i*PrOH, 50 °C, 16 h **(Z)**
- (c) : [Co^{II}] (4% mol.), NH₃BH₃ (1,2 éq.), MeOH, 80 °C, 18 h **(Z)**
- (d) : [Co⁰] (2 4% mol.), NH₃BH₃ (1,2 éq.), MeOH, 50 80 °C, 10 14 h (**Z**)
- (e) : $[Co^{II}] I (Z)$, $[Co^{II}] II et III (E) (1\% mol.)$, $NH_3BH_3 (1 éq.)$, MeOH, 50 °C, 16 h
- (f) : [Cu^I] (5% mol.), NH₃BH₃ (3 éq.), THF, 50 °C (**Z**)



Schéma I-17 : Conditions opératoires utilisées pour la semi-hydrogénation d'alcynes^[46–51]

La réaction d'hydroboration par le borazane sous air suivie par une oxydation a également été entreprise à partir d'alcynes, menant à l'obtention de diols vicinaux (Schéma I-18).^[52]



Schéma I-18 : Réaction d'obtention de diols vicinaux par hydroboration puis oxydation^[52]

A.3.2 Réduction d'alcènes par le borazane

La réduction d'alcènes a également été entreprise à l'aide de catalyseurs métalliques. Le groupe de Cazin a réalisé la réduction d'alcènes en alcanes avec un catalyseur de palladium (Schéma I-17, (b)), dans les mêmes conditions que pour la semi-réduction d'alcynes.^[47] En 2015, Waterman *et al.* réalisent

la réduction d'alcènes à l'aide d'un catalyseur de cobalt, en conditions aérobies, à l'aide de complexes de cobalt II semi-sandwich de type CpCo(CO)I₂, par déshydrocouplage du borazane, suivi par un transfert d'hydrogène sur le substrat.^[53] Maier et son groupe ont également réalisé la réduction d'alcènes à l'aide d'un complexe de cobalt présenté précédemment (Schéma I-8) sur un large choix de substrats.^[36]

Récemment, des catalyseurs de cobalt ont été utilisés, en présence de borazane, pour réaliser l'isomérisation stéréosélective d'oléfines, pour l'obtention d'alcènes substitués qui sont des intermédiaires clés en synthèse totale (Schéma I-19).^[54,55] Les mécanismes réactionnels proposés passent dans un premier temps par la formation *in situ* du complexe réactif de cobalt possédant un hydrure par réaction avec le borazane, à partir du complexe de cobalt II engagé. Par la suite, au sein d'un cycle catalytique, une insertion migratoire du substrat, préalablement ligandé au complexe, est réalisée, suivie par une élimination réductrice menant à l'isomère le plus substitué.



Schéma I-19 : Isomérisations d'oléfines à l'aide de borazane et d'un complexe de cobalt^[54]

La réduction d'oléfines par un transfert d'hydrogène à partir du borazane est aussi possible sans catalyseur, mais la double liaison doit être polarisée par des groupements fortement électroattracteurs.

Le groupe de Berke a développé une méthode de réduction d'alcènes, possédant deux groupes électroattracteurs, nitriles ou esters, positionnés sur un coté de la double liaison, la polarisant fortement.^[56] Leurs conditions douces ont été utilisées avec 0,5 équivalent de borazane dans l'acétonitrile. De nombreuses oléfines polarisées ont ainsi pu être réduites, avec un rendement de 92 à 99% en quelques heures (Figure I-6).


Figure I-6 : Exemples d'oléfines polarisées réduites par l'équipe de Berke^[56]

Une étude mécanistique a été menée avec l'utilisation de NH₃BH₃, ND₃BH₃ et NH₃BD₃, suivie par RMN ¹H, ²H et ¹³C. Elle a permis de confirmer la formation du produit d'hydroboration de façon régiosélective. Grâce à ces observations, le groupe de Berke propose alors un mécanisme réactionnel passant par une hydroboration, puis par le transfert intramoléculaire du H_N du borazane (Etape Cinétiquement Déterminante, E. C. D.), suivi par l'élimination de l'espèce [NH₂BH₂], très active. Rapidement, cette espèce réalise à son tour une réaction de transfert d'hydrogène, étant présumée similaire à la précédente (Schéma I-20). Cette voie réactionnelle a été confirmée dans une autre étude un an plus tard^[57], avec l'approfondissement des études mécanistiques, notamment en piégeant le réactif intermédiaire NH₂BH₂ par du cyclohexène en excès. De plus, du borazine (BZ, (BHNH)₃) a pu être observé, comme étant le produit de déshydrocouplage de l'espèce NH₂BH₂.



Schéma I-20 : Mécanisme réactionnel proposé par le groupe de Berke^[56,57]

Pour confirmer le passage par l'espèce [NH₂BH₂] lors de la deuxième réduction, menant au BZ, produit final de déshydrogénation, et non pas par le cyclotriborazane CTB, (BH₂NH₂)₃, produit de la trimérisation de l'espèce réactive [NH₂BH₂], ils réalisèrent une expérience de réduction, faisant intervenir 1 équivalent de CTB, avec 0,5 équivalent d'un alcène (Schéma I-21). Après 2 jours de réaction

à température ambiante, la réaction n'est toujours pas totale. En raison de la faible vitesse de cette réaction, ils purent conclure que la deuxième étape de réduction passe alors bien par le déshydrocouplage de l'espèce [NH₂BH₂], stabilisé par le solvant (S), plutôt que par une déshydrogénation du CTB.



Schéma I-21 : Hydrogénation d'un alcène à partir du CTB

Un seul exemple d'un transfert d'hydrogène par le borazane sur une double liaison C=C non polarisée a été relevé dans la littérature. Il s'agit de la réduction d'un cumulène préalablement synthétisé et caractérisé par le groupe de Kinjo en 2014 (Schéma I-22).^[58] Cependant, la nature rigide du cumulène due aux carbones d'hybridation sp, ainsi que la formation finale d'une molécule conjuguée, facilite grandement l'hydrogénation. L'étude n'a pas été étendue à d'autres substrats et correspond ainsi à une réactivité isolée.



Schéma I-22 : Réduction d'un cumulène par le borazane^[58]

La réaction d'hydroboration par le borazane sous air suivie par une oxydation a également été entreprise sur des alcènes terminaux pour obtenir sélectivement un alcool primaire, qui correspond à une régiosélectivité anti-Markovnikov (Schéma I-23).^[59]



Schéma I-23: Réaction d'obtention d'alcools primaires par hydroboration puis oxydation d'alcènes^[59]

Pour finir sur les alcènes, la réduction sélective d'esters α , β -insaturés par transfert hydrogénatif a été entreprise, catalysée par le 2-H-1,3,2-diazaphospholène^[60] ou encore par un catalyseur métallique au cuivre (Schéma I-24).^[51]



Schéma I-24 : Réduction chimiosélective d'esters α,β-insaturés par catalyse (a) au 1,3,2-diazaphospholène et (b) au cuivre [51,60]

Dans le cas de la réduction par la diazaphospholène, le mécanisme proposé implique le passage par une 1,4-hydrophosphination de l'ester α , β -insaturé, menant à la formation d'un éther de phosphonyl énol, puis par le clivage de la liaison P-O par le borazane, générant un énol intermédiaire, qui tautomérise par la suite en l'ester saturé désiré (Schéma I-25).



Schéma I-25 : Cycle catalytique de la réduction d'esters α, β-insaturés par la 1,3,2-diazaphospholène

Pour conclure, la réduction des alcènes et alcynes à partir du borazane est plus délicate à entreprendre que dans le cas des carbonyles et des imines, nécessitant une polarisation forte de la liaison ou l'utilisation d'un catalyseur. La recherche d'un système permettant l'hydrogénation d'alcynes et alcènes non polarisés à partie d'amine-boranes sans l'utilisation d'un catalyseur reste un défi.

A.4 Réduction des nitriles

Le groupe de Liu a mis au point une méthodologie d'hydrogénation par transfert sélective des nitriles en utilisant le borazane comme source de dihydrogène et catalysée par un complexe de cobalt, dans des conditions douces.^[61] Ces transferts chimio divergents permettent de synthétiser des amines primaires ou secondaires suivant le catalyseur et le solvant utilisés (Schéma I-26, (a)). L'effet du solvant joue en effet un rôle clef dans le contrôle de la sélectivité. La formation d'amines secondaires n'est pas réalisable dans l'hexane et requière l'utilisation du HFIP. Des amines secondaires et tertiaires ont

également pu être obtenues par amination réductrice de nitriles en présence d'amines et de borazane (Schéma I-26, (b)).



Schéma I-26 : Synthèse d'amines primaires, secondaires et tertiaires à partir de nitriles et de borazane, catalysée par du cobalt^[61]

A.5 Réduction des azo

La réduction des azo par le borazane a été réalisée par catalyse d'oxydoréduction à l'aide d'organocatalyseurs phosphorés (Schéma I-27).^[62–64]



Schéma I-27 : Réductions d'azo aromatiques en hydrazines catalysées par des catalyseurs phosphorés[62-64]

Dans l'étude de Radosevich, le pré-catalyseur phosphorique permet de réaliser l'activation de l'hydrogène du borazane, en passant par un dihydrophosphorane, dans un cycle redox P^{III}/P^V (Schéma I-28).^[62]Le complexe dihydrophosphorane a pu être mis en évidence par spectrométrie RMN ³¹P couplé au proton et par diffraction des rayons X.



Schéma I-28 : Réduction d'azo par le borazane et le catalyseur phosphoré 1

Ce catalyseur activé en présence d'un excès de borazane peut ensuite réaliser le transfert d'hydrogène sur le substrat azo pour donner l'hydrazine correspondante avec de très bons rendements (Schéma I-27, (a)). Il est intéressant de noter que la géométrie de ce catalyseur en "T" permet au phosphore d'avoir à la fois la capacité d'interagir avec les hydrogènes protiques et les hydrures du borazane. Plus tard, le groupe de Kinjo utilise un catalyseur phosphane *N*-hétérocyclique qui est maintenu dans son état d'oxydation III durant tout le cycle catalytique.^[63] Ils suggèrent alors que l'hydrogénation par le borazane se fait par un mécanisme concerté de double transfert d'hydrogène avec un état de transition à 6 centres entre le borazane, le catalyseur phosphoré et le substrat (Schéma I-29). Seule une charge catalytique allant de 4 à 10% molaire de catalyseur phosphoré suffit à réaliser la réduction, mais un large excès de borazane doit néanmoins être introduit (Schéma I-27, (b)).



Schéma I-29 : Cycle catalytique de la réduction d'azo par le borazane et le catalyseur phosphoré 2, ainsi que l'etat de transition suggéré^[63]

Pour finir, le groupe de Landaeta a réalisé la réduction de composés azo par le borazane en utilisant comme catalyseur phosphoré le $P(Oquin)_3$ **3**. Les réactions sont réalisées avec 10% molaire de catalyseur, à 60 °C pendant 24 h et avec 4 équivalents de borazane (Schéma I-27, (c)).^[64]

A.6 Réduction de groupements aromatiques

De nombreux composés aromatiques *N*-hétérocycliques ont pu être réduits par hydrogénation par transfert en utilisant le borazane comme source de dihydrogène en catalyse par une paire de Lewis frustrée (PLF). Les premiers *N*-hétérocycles à avoir été réduits par cette méthode ont été des dérivés

de la pyridine, pauvre en électrons.^[65] Les conditions réactionnelles consistaient en l'ajout de 10% molaires de $B(C_6F_5)_3$ et 4 équivalents de borazane, à des températures drastiques de 120 °C dans le toluène (Schéma I-30). La PLF permettant l'arrachage d'hydrogène du borazane est alors composée du borane ($B(C_6F_5)_3$) en tant qu'acide de Lewis et du dérivé pyridine lui-même en tant que base de Lewis (Schéma I-31). Le pyridinium formé est ainsi réduit par le borohydrure. Le mécanisme de la réduction totale du noyau pyridine n'a cependant pas été élucidé lors de ces travaux, mais elle doit surement être réalisée par l'excès de borazane après désaromatisation du noyau pyridine. Cette méthode permet la réduction de nombreux substrats avec des rendements acceptables et des sélectivités cis bonnes à excellentes.



Schéma I-30 : Réduction de dérivés de la pyridine^[65]



Schéma I-31 : Formation de l'espèce zwitterionique active lors de l'hydrogénation par transfert de dérivés de la pyridine

Plus tard, le groupe de Shi a réalisé l'hydrogénation d'autres *N*-hétérocycles, tel que des dérivés quinolines et benzoxazines avec des rendements allant de 50 à 87% (Schéma I-32).^[66] Le groupe a réalisé également la réduction stéréosélective de certains *N*-hétérocycles avec l'ajout d'un acide phosphorique chiral (Schéma I-33). Cependant, seuls de faibles excès énantiomériques ont pu être obtenus, allant de 8 à 29%.



Schéma I-32 : Réduction de dérivés quinolines et 1,4-benzoxazines^[66]



Schéma I-33 : Réduction asymétrique de dérivés quinolines et 1,4-benzoxazines[66]

D'autres réductions asymétriques ont été réalisées par la suite par l'équipe de Du, utilisant dans leur cas la PLF composé du borane de Piers et du (*R*)-*tert*-butylsulfinamide pour réduire des dérivés 2,3-quinoxalines di-substitués, avec de bons rendements et des excès énantiomériques allant de 77 à 86% pour les composés *cis* et de 89 à 99% pour les composés *trans* (Schéma I-34).^[39,67]



Schéma I-34 : Réduction asymétrique de dérivés 2,3-quinoxalines à l'aide d'une PLF chirale^[67]

Cette même équipe a réalisé plus récemment la réduction asymétrique d'indoles par le borazane, en utilisant le même système de transfert d'hydrogènes, le borane de Piers et la (*S*)- *tert*-butylsulfinamide (Schéma I-35).^[68] Une grande variété d'indolines est obtenue, avec des rendements allant de 40 à 78% et avec de bons excès énantiomériques, jusqu'à 90%.



Schéma I-35 : Réduction asymétrique d'indoles à l'aide d'une FLP chirale^[68]

Pour conclure cette partie, nous avons pu voir les avancées sur la réduction de différents substrats par le borazane. Son utilisation seul permet de réaliser un transfert de dihydrogène sur les aldéhydes, cétones, imines et certaines oléfines polarisées par des groupements électroattracteurs. Le mécanisme mis en jeux semble être sensible aux substrats et aux conditions utilisées. En effet, en

considérant les hydrogènes polarisés hydrures H_B et protiques H_N, le mécanisme peut soit être un transfert concerté d'atomes d'hydrogènes, soit passer dans un premier temps par une hydroboration suivie du transfert du H_N ou une solvolyse (Schéma I-3). Le premier mécanisme est mentionné pour la réduction d'imines et de carbonyles. Il a cependant été remarqué lors des travaux de Berke et par la suite appuyé par des calculs DFT, qu'il était possible d'obtenir des esters boriques dans le cas où une quantité non stœchiométrique de borazane par rapport au composé carbonylé est utilisée. Les hydrogénations, une fois le premier équivalent consommé, passent alors par le mécanisme 2 d'hydroboration (Schéma I-4). Ce deuxième mécanisme est également mentionné lors de la réduction des oléfines polarisées. De nombreuses fonctions, peu ou pas polarisées, ne peuvent être réduites sans l'ajout de catalyseurs métalliques, organiques ou des PLF, permettant le transfert d'hydrogène du borazane au substrat. L'utilisation de ces additifs, lorsqu'ils sont chiraux, permet également d'induire une polarité et ainsi de réaliser des réductions stéréosélectives.

Cependant, il est remarqué que l'utilisation du borazane entraine la formation de nombreux dérivés volatiles, tels que le BZ, le CTB ou le NH₃, ou encore des composés polymères tel que le PBZ. Ces composés, qui contaminent l'hydrogène libéré, peuvent être problématiques suivant l'application visée. De plus, la déshydrogénation du borazane engendre la formation de mousse par gonflement et peux donc poser des problèmes pour la mise en forme et le stockage des matériaux visés. Le borazane est également un composé qui est difficilement stockable car il se dégrade dans le temps. L'incorporation de cette fonction amine-borane dans un squelette carboné est alors une bonne alternative pour éviter de polluer le gaz formé par ce type de sous-produits en contrôlant les produits de déshydrogénation. Cela permet aussi une augmentation de sa stabilité dans le temps, et donc d'améliorer son stockage. Un autre avantage est d'autoriser une variabilité architecturale, qui peut permettre d'ajuster la réactivité des objets vis-à-vis de l'hydrogénation.

B. Amine-boranes contenant des hydrogènes incorporés dans un squelette carboné

B.1 Les dérivés du borazane

L'incorporation du borazane au sein d'un squelette carboné a été étudiée pour s'affranchir des problèmes mentionnés ci-dessus. Cette modification de structure avait pour but de mieux contrôler la cinétique et la thermodynamique de la libération de H₂. De plus, cela a permis d'améliorer la pureté du gaz formé, tout en essayant de garder une quantité en masse de H₂ la plus élevée possible. La synthèse de dérivés directs du borazane a ainsi été réalisée, en alkylant des positions, mais également en créant des dimères et oligomères, voire des structures cycliques.

Durant ces 20 dernières années, ces dérivés ont été étudiés pour leur capacité de stockage de l'hydrogène, leur déshydrogénation thermique et catalysée, ainsi que pour leur pouvoir réducteur de fonctions chimiques. Nous allons à nouveaux nous focaliser sur les études traitant de la réduction de ces fonctions par ces dérivés ainsi que de leurs synthèses.

La synthèse la plus courante de ces composés se fait par transamination du borazane par une autre amine substituée.^[69] La réaction est aidée en exploitant la volatilité de l'ammoniac, ce qui permet l'échange de base de Lewis (Schéma I-36).



Schéma I-36 : Synthèse de dérivés du borazane par transamination^[69]

B.1.1 Le diméthylamine-borane

L'utilisation de composés de structures R_1R_2NH - BH_3 a été grandement décrite, notamment par les équipes de Berke et Manners. Ces deux équipes ont tout d'abord travaillé sur la capacité de déshydrogénation du diméthylamine-borane (Me₂HN-BH₃, DMAB) à l'aide d'un métal de transition, qui s'avère ainsi être une bonne source de dihydrogène.^[70] La capacité du DMAB à réduire des substrats a ensuite également été étudiée.

Manners et son équipe ont réalisé la réaction de réduction d'alcènes cycliques, tels que le cyclohexène, par déshydrocouplage du DMAB, catalysée par un catalyseur au rhodium (Schéma I-37, (a)).^[71] Ils purent mettre en évidence l'utilisation du Me₂NH•BH₃ comme agent réducteur permettant l'activation des colloïdes de rhodium et également comme source stœchiométrique d'hydrogène pour l'hydrogénation d'alcènes, selon une procédure en réacteur. Ils ont réalisés par la suite la réduction de différents alcènes et groupements nitro, toujours à l'aide d'un catalyseur de rhodium, cette fois-ci sous forme d'un catalyseur hétérogène supporté sur alumine (Al₂O₃) (Schéma I-37, (b)).^[72] Dans cette étude, Manners et son équipe ont pu mettre au point un protocole permettant la réduction d'alcènes terminaux et de groupement nitro tout en étant tolérants à la présence de groupes époxydes, nitriles ou halogènes. De plus, la réduction d'un alcyne ainsi que d'un alcène central été entreprise, malgré des problèmes de faibles réactivités ainsi que de séparation des produits obtenus (Schéma I-37, (c), (d)). Ces réductions sont des réactions tandem de déshydrocouplage/hydrogénation en système fermé, générant du dihydrogène *in situ*.



Schéma I-37 : Réaction de réduction (a) d'alcènes cycliques, (b) d'alcènes terminaux et de groupements nitro, (c) d'alcyne, (d) d'alcène central par le groupe de Manners^[71,72]

Berke et son équipe ont réalisé différentes réductions d'alcènes à partir du DMAB, en utilisant comme catalyseur des complexes homogènes de rhénium.^[73,74] Dans leur cas, les réactions sont des réactions d'hydrogénation par transfert, ne générant pas de dihydrogène *in situ*, et pouvant être réalisées en système ouvert ou fermé. En effet, le mécanisme passe par la complexation du substrat ainsi que de l'amine-borane via la liaison B-H, puis par une addition oxydante de l'amine borane suivie par une insertion migratoire 1,2 du substrat dans la liaison métal-hydrure (hydroboration catalytique par le rhodium). S'ensuit la β -H élimination de l'aminoborane suivie par l'élimination réductrice de l'alcane désiré.



Schéma I-38 : Réactions de réduction d'alcènes par le DMAB catalysées par du rhenium^[73,74]

D'autres substrats ont été réduits par le DMAB. En effet, l'équipe de Guibé a réalisé l'ouverture réductrice d'époxydes par le DMAB, catalysée par un complexe de palladium Pd(PPh₃)₄.^[75] Le mécanisme passe par la formation d'une liaison π -allyle avec le palladium, permettant l'attaque de l'hydrure par le côté opposé à l'alcool ainsi formé (Schéma I-39). Le DMAB sert alors de source d'hydrure. L'alcool correspondant est ainsi obtenu avec de très bonnes régio- et stéréosélectivités (Schéma I-39).



Schéma I-39 : Ouverture régiosélective et stéréosélective d'époxydes par le DMAB et un catalyseur au palladium^[75]

La réduction de composés carbonylés α , β -insaturés a été entreprise par le groupe de Baruah en utilisant comme source d'hydrogène le DMAB en catalyse par un complexe de palladium II ou de nickel II.^[76] Une réactivité différente est observée entre les deux catalyseurs. En effet, le catalyseur de palladium semble plus réactif et mène dans le cas des aldéhydes à l'obtention d'un plus grand ratio d'alcool saturé et dans le cas des cétones à l'obtention, pour certains substrats, de l'alcool totalement saturé (Schéma I-40). Les produits de réduction ont été obtenus avec de très bons rendements, allant de 71 à 98%, et de bonnes chimiosélectivités.



Schéma I-40 : Réduction sélective de carbonyles α,β-insaturés par le DMAB et (a) un catalyseur de nickel ou (b) un catalyseur de palladium^[76]

Manners et son équipe ont également réalisé la réduction de l'aminoborane *i*Pr₂N=BH₂ en amine-borane *i*Pr₂NH•BH₃ à l'aide du DMAB.^[77] En effet, ils déterminent que le DMAB permet une

réaction plus propre qu'avec le borazane ou le MAB, avec comme seul sous-produit le cyclodiborazane [Me₂N-BH₂]₂ (Schéma I-41). Ils atteignent une conversion d'environ 50%. La même réaction est réalisée avec le borazane et le MAB, atteignant des conversions de 100% et 90% respectivement, mais avec de nombreux sous-produits.

 $_{i}$ Pr₂N=BH₂ + Me₂HN•BH₃ $\xrightarrow{\text{THF}, 20 °C, 18 h}$ $_{i}$ Pr₂NH•BH₃ + $\begin{array}{c} \text{Me}_{2}N-\text{BH}_{2} \\ H_{2}B-NMe_{2} \end{array}$

Schéma I-41 : Réduction de iPrN=BH₂ par le DMAB^[77]

B.1.2 Comparaison entre différents dérivés amine-boranes

L'équipe de Berke a ensuite réalisé la réduction d'oléfines polarisées sans catalyseur en utilisant le DMAB comme source de H₂ par hydrogénation par transfert.^[57] En comparant l'efficacité du DMAB au borazane, il a pu être mis en évidence que le dérivé méthylé fonctionnait de la même manière, car des produits de décomposition analogues au borazane ont été observés (Schéma I-42). Cependant, la réaction de réduction est beaucoup plus lente. En effet, là où le borazane réduit le 2-cyclohexylidènemalonitrile en 1 heure à température ambiante, il faut 5 jours au DMAB. Berke et son équipe ont testé d'autres dérivés du borazane, le méthylamine-borane (MeH₂N•BH₃, MAB) et le *tert*-butylamine-borane (^tBuNH₂•BH₃, tBAB), obtenus par transamination du borazane (Schéma I-42). Le même constat est fait : plus l'amine-borane possède de groupements aliphatiques, plus la réaction de réduction se fait lentement. Il semblerait donc que plus la paire de Lewis est renforcée par l'effet inducteur +I des groupements alkyles présents sur l'azote, moins elle est réactive. Il est néanmoins possible d'accélérer la réduction en augmentant la température. On passe alors pour le DMAB de 5 jours de réaction à température ambiante à 20 heures à 60 °C, et pour le tBAB, de 3 jours à 5 heures.



				Produits de
Entrée	R ₁ , R ₂	T (°C)	t	déshydrogénation
				majoritaires
1	$R_1 = R_2 = H$	25	1 h	(BHNH)₃
2	R ₁ = H, R ₂ = Me	25	15 h	(BHNMe)₃
3	$R_1 = H$, $R_2 = {}^tBu$	25/60	3 j/5 h	(BHN ^t Bu)₃
4	$R_1 = R_2 = Me$	25/60	5 j/20 h	(BH ₂ NMe ₂) ₂

Schéma I-42 : Réaction de réduction du 2-cyclohexylidenemalonitrile par le borazane, le MAB , le tBAB et le DMAB^[57]

L'équipe de Cornella a réalisé une étude comparative sur le transfert par hydrogénation d'azoarènes par le borazane et par d'autres dérivés amine-boranes, obtenus par transamination, à l'aide d'un système catalysé par un complexe de bismuthinidène (Schéma I-43).



	NH ₃ •BH ₃	NH ₂ Me•BH ₃	NHMe ₂ •BH ₃	NMe ₃ •BH ₃	NH ₃ •BEt ₃	
Rdt. (t) Sans H ₂ O	57% (16 h)	55% (16 h)	36% (16 h)	10% (16 h)	- (16 h)	
Rdt. (t) Avec H ₂ O	99% (2 h)	97% (7 h)	90% (16 h)	31% (16 h)	- (16 h)	

Schéma I-43 : Réaction de réduction du diphénylazo par le borazane, le MAB, le DMAB, le NMe₃BH₃ et le NH₃Bet₃⁽⁷⁸⁾

Le mécanisme proposé est un cycle redox Bi(I)/Bi(III), permettant le transfert d'hydrogènes de l'amine-borane à l'azoarène (Schéma I-44). Un équivalent de H₂O est crucial pour la réaction. Ils ont émis l'hypothèse que l'eau permettait de former des liaisons hydrogènes avec l'amine-borane, ce qui faciliterait l'oxydation du catalyseur lors de l'addition oxydante du H₂. Il est remarqué que plus l'amine est substituée, moins bonne est la conversion, appuyant le fait que plus l'amine-borane est fort, moins il est réactif. Aucune conversion n'est obtenue avec un amine-borane contenant un bore substitué, ce qui peut s'expliquer par une modification du caractère acide de Lewis. Néanmoins, cela montre que les hydrogènes de l'amine-borane jouent un rôle clé lors du transfert de dihydrogène.^[78]



Schéma I-44 : Cycle catalytique redox de transfert d'hydrogènes du borazane aux azoarènes à l'aide d'un catalyseur de bismuthinidène

En prenant ces études en compte, il est possible de conclure que les dérivés du borazane de structure $R_1R_2NH \bullet BH_3$ sont moins efficaces que le borazane dans la réduction de fonctions, même si moins de sous-produits sont observés.

B.1.3 Utilisation d'autres amine-boranes de type $R_1R_2R_3N \bullet BH_3$ en tant que réducteur

L'équipe de Couturier a réalisé, en 2001, la réduction de fonctions nitro à partir de la triméthylamine-borane utilisant un catalyseur de palladium sur charbon. Le groupe a obtenu de très bons rendements des amines isolées, allant de 90 à 99% (Schéma I-45).^[79]



Schéma I-45 : Réaction de réduction de groupements nitro par le triméthylamine-borane et un catalyseur de palladium^[79]

Le même groupe a réalisé par la suite des réactions d'hydrogénation par transfert avec le *tert*-butylamine-borane (tBAB), toujours catalysées par du palladium sur charbon.^[80] En effet, ils réalisèrent, avec de très bons rendements, allant de 81 à 97%, la réduction d'alcènes, d'alcynes, d'ester, de quinoléine, d'halogénure ou encore l'ouverture d'époxyde (Schéma I-46).



Schéma I-46 : Réduction de différents groupes fonctionnels par le tBAB et un catalyseur de palladium sur charbon^[80]

D'autres dérivés du borazane ont été étudiés pour leurs capacités à stocker et relarguer de l'hydrogène avec catalyse par un métal de transition, comme par exemple le *sec*-butylamine-borane (SBAB, Schéma I-47)^[81], ou encore des composés de structure $R_1R_2NH \bullet BH_2R_3$.^[82] Cependant, leur utilisation en tant que source d'hydrogène pour la réduction de substrats est rarement mise en évidence. L'étude de ces catalyses est néanmoins intéressante lorsque l'on envisage le recyclage chimique des composés obtenus.



Schéma I-47 : Produits de déshydrogénation du SBAB

B.2 Structures aliphatiques linéaires et cycliques contenant des paires de Lewis BH-NH pour le stockage d'hydrogène

Dans cette partie seront principalement détaillées les synthèses de ces composés et leur capacité à stocker le dihydrogène. En effet, même si leurs utilisations en hydrogénation par transfert sont probablement prometteuses, aucun de ces composés n'a pour le moment été utilisé dans ce cadre.

B.2.1 Structures linéaires contenant des paires de Lewis BH-NH

Les structures amine-boranes dimères et oligomères ont été étudiées pour remplacer le borazane, en raison de leur capacité à améliorer la stabilité de la fonction amine-borane sous 80 °C et donc à améliorer le stockage d'hydrogène. Ces structures permettent aussi de s'affranchir des impuretés telles que le NH₃, le borazine ou le diborane.

L'éthane 1,2-diamineborane (EDAB), composé solide, a été synthétisé pour la première fois par Edwards en 1959, par complexation de l'éthylène diamine et du borane sous forme BH₃•THF (Schéma I-48).^[83] II a par la suite été étudié plus en détail par l'équipe de Autrey, notamment pour sa capacité à libérer de l'hydrogène.^[84] A l'aide d'études DSC, la libération des deux équivalents de H₂ a pu être déterminée, correspondant à 10% en masse de H₂, à 125 et à 170 °C (phénomènes exothermiques). Le EDAB est également plus stable que le borazane en-dessous de 80 °C et aucune impureté volatile n'a été détectée.



Schéma I-48 : Synthèse de l'éthane 1,2-diamineborane par complexation avec du BH₃^[83,84]

De la même manière, les synthèses du diéthylènetriamine-borane (DETAB), du triéthylènetétramine-borane (TETAB) et du tétraéthylènepentamine-borane (TEPAB) ont été réalisées par l'ajout d'une solution de BH₃•THF sur les amines correspondantes (Schéma I-49).^[85] Leurs températures de libération de l'hydrogène sont entre 100 et 190 °C et entre 190 et 220 °C pour le DETAB et entre 90 et 150 °C et entre 170 et 230 °C pour le TETAB et le TEPAB. Comme précédemment, aucune impureté n'a été détectée dans le gaz libéré. De plus, ces trois composés se présentent sous une forme solide à température ambiante, facilitant leurs manipulations et leurs mises en forme dans le cadre de leurs déshydrogénations.



Schéma I-49 : Synthèses du DETAB, du TETAB et du TEPAB par complexation avec du BH₃^[85]

Enfin, deux autres dérivés dimériques ont été synthétisés par l'équipe de Yu, le 1,2 et 1,3-di-aminopropane-borane (1,2/1,3-TMDAB) par la même voie de synthèse (Schéma I-50).^[86] Ces composés présentent les mêmes avantages que les précédents, tels que l'absence d'impuretés dans le dihydrogène libéré ou l'absence de mousse lors de la déshydrogénation. Leurs températures de déshydrogénation ont été déterminées entre 100 et 155 °C et entre 103 et 145 °C pour le 1,2-TMDAB et le 1,3-TMDAB respectivement. De la même manière que les produits précédents, ces amine-boranes linéaires se présentent sous forme d'un solide blanc cristallin, facilitant leurs mises en forme.



Schéma I-50 : Synthèse du 1,2-TMDAB et du 1,3-TMDAB par complexation avec du BH₃^[86]

Il est également possible de synthétiser des amine-boranes de type $(H_{3-n})R_nN-BH_3$, qui pourraient être de bons candidats potentiels à la réduction de fonctions, par réaction du borohydrure de sodium, du bicarbonate de sodium, de H₂O et d'amines $(H_{3-n})R_nN$ (Schéma I-51).^[87] Cette réaction, réalisée dans des conditions douces à température ambiante, permet l'obtention d'un large choix d'amine-boranes, notamment en utilisant des amines contenant des fonctions normalement réactives vis-à-vis du bore, comme des alcynes, alcènes, hydroxyles, thiols, esters, amides, nitriles ou encore nitro.

NaBH₄ + NaHCO₃ +
$$(H_{3-n})R_nN \xrightarrow{H_2O(3 \text{ éq.})} (H_{3-n})R_nN-BH_3$$

THF, t. a., 4 - 8 h
92 - 99% rdt.

Schéma I-51 : Synthèse d'amine-boranes fonctionnalisés et non-fonctionnalisés^[87]

Le mécanisme suggéré passe par la formation d'un complexe amine-HCO₃, qui réagit par la suite avec le borohydrure de sodium, menant à l'obtention de l'amine-borane désiré (Schéma I-52). De nombreux amine-boranes ainsi formés pourraient être de bons candidats pour l'hydrogénation de substrats, mais leur utilisation en tant que réducteurs n'a pour le moment pas été évaluée.

NaHCO₃ + H₂O \longrightarrow [H₂CO₃] $\xrightarrow{\text{amine}}$ [amine]HCO₃ $\xrightarrow{\text{NaBH}_4}$ amine-BH₃



D'autres complexes amine-boranes aliphatiques, tels que le 1,4-diaminobutyl-*N*,*N*'-bis(cyanoborane) ont été synthétisés (Schéma I-53).^[88]





B.2.2 Structures cycliques contenant des paires de Lewis BH-NH

La synthèse de composés cycliques amine-boranes permet de former des matériaux thermiquement stables pour le stockage du dihydrogène. Dans ce contexte, de nombreux cycles, isostères de leurs analogues carbonés, ont ainsi été synthétisés, comportant cependant une capacité de stockage de H₂ plutôt faible par comparaison au borazane et une stabilité variable.

La décomposition thermique du cyclotriborazane (B₃N₃H₁₂, CTB), obtenu par déshydrocouplage du borazane a été étudiée par le groupe de Shellenberg en 2007.^[89] La décomposition thermique de ce composé permet de donner des produits polymères de type [BNH₂]_x ainsi que de la borazine dans certaines conditions. Des études expérimentales ont permis de montrer la présence d'intermédiaires contenant le groupement BH₃, impliquant de ce fait que la décomposition du cyclotriborazane n'est pas qu'une simple déshydrogénation, mais semble être une réaction plus complexe, faisant intervenir l'ouverture de cycle du cyclotriborazane durant la déshydrogénation.

Le groupe de Liu a préparé de nombreux cycles comportant des paires de Lewis B-N, et permettant le stockage du dihydrogène ainsi que sa libération, de façon thermique ou catalytique. Ils ont réalisé la synthèse du 1,2-BN cyclohexane, BN-isostère du cyclohexane en 2011.^[90] La première étape consiste en l'hydroboration d'une amine tertiaire **1** par BH₃•THF. L'utilisation de groupements protecteurs triméthylsilyles (TMS) sur l'amine permet d'obtenir directement l'hétérocycle **2**, à 90 °C. Sans être isolé, **2** réagit alors avec de l'hydrure de potassium pour donner le cycle amido-borane **3**. Pour enlever le dernier groupement protecteur TMS, le cycle **3** réagit avec un complexe de HF•pyridine pour donner le produit désiré, le 1,2-BN cyclohexane (Schéma I-54).



Schéma I-54 : Synthèse du 1,2-BN cyclohexane^[90]

Des dérivés de ce composé ont par la suite été obtenus et caractérisés (Schéma I-55).^[91]



Schéma I-55 : Différentes structures dérivées du 1,2-BN cyclohexane étudiées pour leur déshydrogénation^[91]

Le *N*-méthyl-1,2-azaborinane **1** est obtenu par réduction du B-Cl-N-Me-1,2-BN-cyclohexène à l'aide de palladium sur charbon, puis par réaction avec du LiAlH₄ (Schéma I-56, (a)). Le *N*,*N*-diméthyl-1,2-azaborinane **2** est quant à lui obtenu par réaction du *N*,*N*-diméthylhomoallylamine avec le complexe de BH₃•THF (Schéma I-56, (b)).



Schéma I-56 : Synthèse du (a) N-méthyl-1,2-azaborinane et du (b) N,N-diméthyl-1,2-azaborinane, dérivés du 1,2-BN cyclohexane^[91]

Le groupe de Liu a développé d'autres structures cycliques, telles que le BN-3-méthyl-1,2-cyclopentane.^[92] La première étape consiste à faire réagir le composé **1** avec du BH₃•Et₃N à 160 °C. Le cycle **2** alors obtenu réagit, comme précédemment, avec KH, puis HF•pyridine pour donner le produit voulu **3** (Schéma I-57).



Schéma I-57 : Synthèse du 3-méthyl-1,2-cyclopentane^[92]

Toujours dans l'objectif d'augmenter la stabilité thermique pour le stockage du dihydrogène, le bis-BN cyclohexane a été synthétisé.^[93] Partant du composé **1**, le groupe a réalisé en premier lieu la formation du borohydrure **2** par réaction du LiAlH₄ avec l'ester boronique. Par réaction avec HCl, ils ont formé le borane correspondant **3**, qui va alors dimériser pour donner le cycle protégé **4**. Ce cycle est enfin déprotégé par utilisation de fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAF) pour donner le cycle désiré, le bis-BN cyclohexane **5** (Schéma I-58).



Schéma I-58 : Synthèse du bis-BN cyclohexane^[93]

L'étude de déshydrogénation thermique et catalytique de certains de ces composés a été entreprise. L'équipe de Liu a ainsi pu mettre en évidence les produits de déshydrogénation formés, avec des processus propres et quantitatifs. Cependant, ces produits possèdent des capacités de stockage de dihydrogène relativement faible, de l'ordre de 4% massique (Schéma I-59). De plus, il a été montré que le BN-3-méthyl-1,2-cyclopentane peut être réhydrogéné chimiquement à partir de méthanol et de LiAlH₄, ce qui est très intéressant dans la synthèse de matériaux servant de stockage de dihydrogène.



Schéma I-59 : Produits de déshydrogénation du 1,2-BN cyclohexane, du 3-méthyl-1,2-cyclopentane et du bis-BN cyclohexane^[90,92,93]

Enfin, récemment, l'équipe de Huang a entrepris la synthèse du 1,6,2,3-bis-BN cyclohexane, toujours dans un but de stockage d'hydrogène.^[94] Partant du composé **1**, la dimérisation est réalisée à l'aide de sodium pour mener au composé **2** avec un rendement de 74%. A l'aide de LiAlH₄, le diborohydrure de lithium **3** est obtenu sans être isolé à température ambiante, puis réagit directement avec de l'hydrazine dihydrochlorée à - 30 °C, donnant le produit désiré **4** avec un rendement de 42% après

retour à température ambiante (Schéma I-60). Ce composé possède une capacité de stockage en dihydrogène de 9,4% massique.



Schéma I-60 : Synthèse du 1,6,2,3-bis-BN cyclohexane^[94]

Dans cette étude, l'équipe a pu montrer par DSC et TGA une capacité de déshydrogénation thermique en dihydrogène de ce composé de l'ordre de 9,5% massique, c'est-à-dire les 4 équivalents de H₂ de la molécule, soit environ deux fois plus que la déshydrogénation catalytique du bis-BN-cyclohexane, libérant dans son cas 4,7% massique de H₂ (Schéma I-59).

Dans ce même but de mieux comprendre la déshydrogénation des amine-boranes, le groupe d'Alcaraz a entrepris la déshydrogénation de diamine-monoboranes, catalysée au ruthénium, pour former des aminoboranes cycliques (Schéma I-61).^[95,96]



Schéma I-61 : Déshydrogénation catalytique / cyclisation de diamine-monoboranes^[95]

De nombreux candidats, dérivés aliphatiques et cycliques du borazane, ont été reportés comme étant prometteurs en tant que réservoirs d'hydrogène, voire en hydrogénation par transfert pour certains. L'incorporation de ces amine-boranes au sein d'une structure polymère carbonée pour servir au relargage d'hydrogène ou pour l'hydrogénation chimique a été également entreprise récemment.

B.3 Polymères contenant des paires de Lewis NH-BH pour l'hydrogénation

Raynaud et Lacôte ont récemment décrit la formation d'un polymère réalisé en une étape de polycondensation d'une diamine sur un diborane, déclenché par la déprotonation *in situ* du sel de diammonium et par la réduction concomitante du diacide boronique par le LiAlH₄ (Schéma I-62).^[97]



Schéma I-62 : Synthèse des polyboramines par polycondensation^[97]

Cet assemblage, qui mène à un polymère contenant de nombreuses paires de Lewis en chaine principale, permet, grâce à l'azote et au bore di-hydrogénés, de servir de réservoir d'hydrogène. En effet, ces polyboramines ont été utilisées dans la réduction de carbonyles et d'imines (Schéma I-63).



Schéma I-63 : Réaction de réduction d'imines et de carbonyles à l'aide d'un polyboramine^[97]

La même équipe a réalisé plus tard la synthèse d'un autre polymère servant à nouveau de réservoir d'hydrogène, *via* l'insertion de la paire amine-borane sur un polystyrène fonctionnalisé préalablement synthétisé par polymérisation radicalaire.^[98] Le polymère final est obtenu par post-fonctionnalisation d'un poly(styrène-*co*-4-vinylboropinacol) par la même méthode que précédemment, à savoir la déprotonation *in situ* d'un sel d'ammonium et la réduction de l'ester boronique par LiAlH₄, menant à la formation d'une paire de Lewis amine-borane (Schéma I-64).



Schéma I-64 : Synthèse du polystyrène-g-boramines par polymérisation radicalaire puis post-fonctionnalisation^[98]

Des études de déshydrogénation ont été menées sur ce polymère amine-borane riche en hydrogène, et il a été conclu qu'incorporer les paires amine-boranes dans un polymère permet de contrôler la température de déshydrogénation. En effet, la formation de liaisons dihydrogènes (LDH) entre les paires de Lewis facilite la déshydrogénation. Cependant, la température de déshydrogénation des polymères est plus haute que celle de leurs homologues moléculaires. Le squelette polymère exerce une influence sur la température de déshydrogénation, en pouvant moduler l'arrangement dimérique de ces LDH, requis pour la déshydrogénation.

Deux paramètres sont à prendre en compte : la concentration en bore, et donc en paires de Lewis, ainsi que les propriétés du polymère à l'état solide (rigidité, mobilité des chaines). En effet, les polymères contenant 100% de fonction borées ont une température de déshydrogénation basse. Cela est expliqué par la formation d'un réseau de LDH nombreuses statistiquement, qui malgré une haute T_g voire une absence de T_g (comme le réseau de LDH est dense), permet quand même une déshydrogénation facile et donc une température de déshydrogénation basse. Les polymères à 3% de fonctions borées, quant à eux, ont peu de formation de LDH, mais comme ils possèdent une T_g plutôt basse, se rapprochant du polystyrène, les chaines ont alors une mobilité importante. Les fonctions amine-boranes peuvent alors établir des LDH, permettant une déshydrogénation facilitée, se traduisant aussi par une température de déshydrogénation basse. Cependant, si la quantité en fonctions borées du polymère est intermédiaire, suffisante pour que les interactions des LDH fassent augmenter la T_a , mais que les LDH ne sont toutefois pas en assez grand nombre, cela entraine une déshydrogénation plus difficile, se traduisant par une plus haute température de déshydrogénation. L'ajout d'une amine possédant une chaine aliphatique plus longue apporte plus de mobilité globale au système, pouvant également faire diminuer la température de déshydrogénation du polymère. De façon originale, la combinaison de ces polymères avec du borazane permet également d'obtenir des matériaux hybrides inorganiques dont la déshydrogénation semble être catalysée par la fraction polymère. Il est probable que le biais réactif côté acide de Lewis (structure proche du phénylborane) soit déterminant pour la catalyse de la déhydrogénation. L'architecture du polymère est donc un levier efficace pour moduler la température et le profil de déshydrogénation des systèmes de type polyboramine.

Pour conclure cette partie, nous avons pu voir l'utilisation du borazane en tant que source d'hydrogène, dans des réactions d'hydrogénation de substrats. Nous avons pu relever les différentes conditions réactionnelles ainsi que les différents mécanismes mis en jeu lors de ces transferts hydrogénatifs, sur un panel de fonctions chimiques. Nous avons également pu voir un grand nombre de dérivés du borazane, aliphatiques, cycliques et polymères. Nous avons abordé leurs différentes synthèses ainsi que leur étude pour le stockage/relargage d'hydrogène ou l'hydrogénation de substrats.

II. Polymères contenant des paires de Lewis borées

Il existe plusieurs polymères contenant des paires de Lewis borées. Nous venons de voir précédemment les deux exemples de polymères utilisés pour le stockage du dihydrogène. Nous allons maintenant détailler, dans cette partie, les différents polymères contenant des paires de Lewis borées, présentes en chaine principale ou en chaine latérale. Ces différents polymères seront classés par famille suivant leur structure et/ou leur utilisation.

A. Synthèse de polyamine-borane par hydroboration

La première synthèse de polymères contenant des paires de Lewis borées en chaine principale fut rapportée par Ito et ses collaborateurs en 1994, dans le but de synthétiser de nouveaux matériaux précurseurs de céramiques.^[99] Ces polymères ont été synthétisés en deux étapes, commençant par une complexation du *para*-vinyle pyridine par du BH₃, suivie par une hydroboration. Il a cependant été observé que ce type de réaction est substrat dépendante et que seul le *para*-vinyle pyridine donne de bons résultats de polymérisation (Schéma II-1). En effet, les amines primaires et secondaires testées subissent une déshydrogénation alors que les amines tertiaires aliphatiques ne réagissaient pas à l'hydroboration. Toutefois, la polymérisation du *para*-vinyle pyridine-borane permit d'atteindre des poids moléculaires de 22 400 mol/L, déterminés par CES. Ces nouveaux polymères sont solubles dans des solvants polaires tels que le DMF ou le DMSO.



Schéma II-1 : Synthèse par complexation/poly-hydroboration de polymères amine-borane^[99]

B. Formation de polymères par déshydropolymérisation du borazane et de ses dérivés

Utilisant les propriétés d'acide de Lewis du bore, Manners et son équipe ont mis au point la synthèse de macromolécules bore-azote, isostères de polyoléfines, appelées polyaminoboranes.^[100] En effet, il a été abordé précédemment que la déshydrogénation du borazane et de ses dérivés alkylés pouvaient mener à de nombreux composés de déshydrocouplages. En partant du bon dérivé du borazane et en choisissant les bonnes conditions de réactions, notamment le catalyseur de déshydrogénation, il est possible d'obtenir les produits de déshydrocouplage désirés (Schéma II-2).^[101–108]



Schéma II-2 : Obtention des différents produits de déshydrocouplage à partir d'amine-boranes linéaires^[101–108]

En contrôlant la cinétique, Manners, à l'aide d'un catalyseur à l'iridium, a pu contrôler la réactivité de déshydrogénation et réaliser le déshydrocouplage des aminoboranes ou analogues alkylés (Schéma II-3).^[100] Des polymères solubles possédant de hautes masses molaires moyennes en nombre pouvant atteindre 405 000 g/mol et des dispersités comprises entre 1,9 et 11,0, ont ainsi pu être obtenus.



Schéma II-3 : Synthèse de polyaminoboranes par déshydropolymérisation catalysée^[100]

Le développement de cette réactivité a suscité un grand intérêt par la suite, due à une préoccupation croissante d'améliorer les capacités et le contrôle de la déshydrogénation des amine-boranes, dans le but d'une utilisation en tant que matériau pour le stockage d'hydrogène, et d'obtenir des polymères bien définis au niveau du couplage B-N et de haute pureté.^[103] Les groupes de Weller et Baker ont également réalisé des études basées sur l'utilisation de catalyseurs à l'iridium.^[109,110] Ce dernier réussit à former sélectivement des dimères et des petits oligomères à partir du BH₃•NMeH₂ et du catalyseur [Ir(PCy₃)₂(H)₂]. Manners et al. ont aussi réalisé le déshydrocouplage sur des diborazanes.^[77] Des catalyseurs et pré-catalyseurs composés d'autres métaux ont par la suite été étudiés dans le cadre de la déshydropolymérisation, comme par exemple le rhodium^[111,112], le titane^[102,113], le ruthénium, le palladium ou encore le fer.^[114] Cependant, il a été remarqué que l'obtention de hautes masses molaires par déshydrocouplage du borazane n'est pas possible. En effet, une précipitation rapide des oligomères formés est observée. La faible solubilité de ces polymères à cependant pu être améliorée en utilisant des paires de Lewis à base d'amines secondaires, telles que le n-butylamine-borane. Des copolymères ont également été formés à partir du borazane et d'amine-boranes substitués. Cela met en évidence l'importance de l'ajout de groupements N-alkyles, aidant à la solubilisation sur les composés polyamine-boranes possédant des substituants hydrogènes. La pureté et les masses molaires de ces composés ont ainsi pu être grandement améliorées au cours du temps et des études. Plus récemment, des réactions de déshydropolymérisation ont été réalisées par le groupe d'Alcaraz sans catalyseur métallique, en contrôlant les produits formés par l'abaissement de la température à -40 °C (Schéma II-4).^[115,116] Le groupe a pu mettre en évidence le rôle important du diisopropylaminoborane dans un transfert de -BH₂ efficace, menant à la formation de nombreux polyaminoboranes N-subtitués, pour certains stable à température ambiante, à l'échelle du gramme.



Schéma II-4 : Synthèse de polyaminoboranes sans catalyseur^[115]

C. Synthèse de poly(B-vinylborazines)

Il a été vu à plusieurs reprises que le borazine (BZ) était un produit de déshydrocouplage du borazane et de ses dérivés. En 1991, Sneddon et son équipe ont mis au point la synthèse du B-vinylborazine par catalyse métallique, considéré comme un analogue inorganique du styrène, et pouvant servir de précurseur dans la synthèse de céramiques B-N (Schéma II-5, (a)). Ils ont alors réalisé la polymérisation radicalaire conventionnelle amorcée par l'AIBN à 80 °C de ce monomère en poly(B-vinylborazine) (Schéma II-5, (b)),^[117] ainsi que la synthèse de copolymères statistiques poly(styrène-co-B-vinylborazine) (Schéma II-5, (c)). Il est observé une ramification ou une réticulation entre les chaines polymères due probablement au déshydrocouplage du borazine, ce qui entrave la synthèse de polymères strictement linéaires (Schéma II-6). Toutefois, les ramifications ou réticulations ne posent pas de problème pour l'utilisation de ces polymères comme précurseurs de céramiques.



Schéma II-5 : Synthèse du (a) B-vinylborazine; (co)polymérisation radicalaire conventionnelle du (b) B-vinylborazine et (c) du B-vinylborazine et du styrène^[117]



Schéma II-6 : Potentiels points de réticulation et/ou branchage du poly(B-vinylborazine) par déshydrocouplage^[117]

D. Synthèse de poly(pyrazaboles)

La recherche sur les OLEDs (en anglais *Organic Light-Emitting Diodes*, en français Diodes électroluminescentes organiques) pour remplacer les cristaux liquides de nos écrans, a suscité un grand intérêt depuis leur découverte. En effet, ces composés ont de nombreux avantages comme des couleurs plus brillantes ou nécessitent moins d'énergie à l'utilisation. Les chromophores borés photoluminescents sont de bons candidats en tant qu'OLEDs.^[118]

Les poly(pyrazaboles), contenant des motifs pyrazaboles en chaine principale, ont par exemple été synthétisés par l'équipe de Matsumoto par couplage de Heck-Sonogashira entre un composé aromatique diyne et un dérivé pyrazabole dihalogéné (Schéma II-7 (a)), ou bien à l'inverse, entre un aromatique dihalogéné et un dérivé pyrazabole diyne (Schéma II-7 (b)).^[119] Ces réactions montrent une forte tolérance aux groupements chimiques et permettent l'obtention de plusieurs polymères de hautes masses molaires avec de bons rendements. Ces polymères présentent une liaison dative et une liaison formelle entre le bore et les deux azotes l'entourant. Ils sont filmifiables et affichent plusieurs propriétés intéressantes, telles que de fortes émissions en fluorescences (Figure II-1) et une conductivité électronique. L'ajout de groupes électroattracteurs permet de baisser la densité électronique du bore et ainsi de diminuer la longueur d'onde d'émission en fluorescence jusqu'au proche ultraviolet, en ajustant les niveaux HOMO/LUMO, donnant des matériaux émettant dans le violet-bleu (Schéma II-8).^[120]



Schéma II-7 : Synthèse de poly(pyrazabole)s par couplage de Sonogashira^[119]



Schéma II-8 : Poly(pyrazabole)s contenant des groupements électroattracteurs en chaine principale^[120]



Figure II-1 : Spectres de fluorescence des polymères 3a-3c, 6, 6a, 6c et 6d dans le chloroforme à température ambiante

E. Synthèse de polymères BODIPY

Le groupement 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene (BODIPY) est un groupement boré rigide et stable, et servant de chromophore à haute luminescence.^[121] Sa haute stabilité à l'air ambiant et la possibilité de faire varier sa longueur d'onde d'émission en font un chromophore très utilisé.

E.1 Polymères présentant des motifs BODIPY en chaine principale

Le groupe de Li a reporté l'incorporation de la BODIPY dans un système polymérique conjugué, par réaction de couplage de Sonogashira-Hagihara entre un monomère di-halogéné et des monomères diynes de différentes natures (Schéma II-9).^[122]



Schéma II-9 : Incorporation du motif F-BODIPY dans un polymère par couplage de Sonogashira-Hagihara^[122]

La couleur d'émission de ces polymères dépend de la structure électronique des diynes conjugués utilisés, et permet de déplacer la bande de fluorescence vers les hautes longueurs d'ondes par rapport aux monomères, donnant des couleurs d'émissions dans le rouge (Figure II-2).



Figure II-2 : Spectres de fluorescence des polymères 1-4 ainsi que du monomère 1

E.2 Polymères présentant des motifs BODIPY en chaine latérale

Chujo et son équipe ont par exemple réalisés des variantes de ces polymères, en partant de BODIPY fonctionnalisés par des groupements portant l'halogène directement sur le bore. Ils ont alors réalisé de la même façon le couplage par réaction de Sonogashira-Hagihara avec un composé diyne (Schéma II-10).^[123]



Schéma II-10 : Incorporation du motif BODIPY dans un polymère par couplage de Sonogashira-Hagihara^[123]

Un autre exemple de synthèse est la fonctionnalisation du BODIPY par un groupement éthylénique méthacrylate. La polymérisation est possible par une polymérisation de type RAFT (*Reversible Addition-Fragentation chain Transfer*) avec l'AIBN comme amorceur et le cumyl dithiobenzoate (CDB) comme agent RAFT (Schéma II-11).^[124] La synthèse de copolymères à bloc en ajoutant du styrène comme co-monomère a également été réalisée, par polymérisation RAFT. Ces différents polymères s'auto-assemblent en nanoparticules avec de bonnes propriétés de luminescence. Cet autoassemblage pourrait être mis à profit lors de synthèses de matériaux originaux, en faisant par exemple pousser des chaînes polymères à partir des paires de Lewis borées, en jouant sur la réactivité des radicaux boryles.



Schéma II-11 : Incorporation du motif BODIPY par polymérisation de type RAFT^[124]

F. Synthèse de polymères organoborés quinolates

F.1 Polymère organoborés avec des motifs quinolates en chaine latérale

La synthèse de matériaux polymères luminescents comportant des motifs organoborés quinolates a été entreprise à partir de 2004 par le groupe de Jäkle.^[125] Il incorpore le groupement quinolate par post-fonctionnalisation sur un polymère comportant un groupement borane. Le bore forme alors une liaison formelle avec l'oxygène et une liaison dative avec l'azote. Ce groupement borane est obtenu en deux étapes en partant d'un polymère silylé (Schéma II-12). Cette stratégie partant d'un monomère silylé et non boré, permet de mieux contrôler la polymérisation radicalaire, évitant ainsi certaines réactions de ramification ou de transfert sur le bore. Cette voie est intéressante pour la synthèse de copolymères à blocs, où la maitrise de la polymérisation radicalaire est essentielle.



Schéma II-12 : Synthèse de polymères organoborés quinolate^[125]

L'équipe de Jäkle a réalisé par la suite des variantes de ce polymère, qui ont permis d'obtenir des films fins et des émissions allant du bleu au rouge, simplement par modification du groupement R (Schéma II-13).^[126]



Schéma II-13 : Synthèse de polymères organoborés quinolate^[126]

En parallèle, une autre stratégie de synthèse de ce type de polymère a été suivie en passant tout d'abord par le greffage du groupement quinolate sur le polymère, puis en ajoutant la source borée, du triphénylborane (Schéma II-14).^[127]



Schéma II-14 : Synthèse de polymères organoborés quinolate^[127]

F.2 Polymères organoborés avec des motifs quinolates en chaine principale

Le groupe de Jäkle a dernièrement réalisé la synthèse de polymères organoborés quinolates, incorporant le bore au sein de l'unité de répétition du polymère, par polycondensation d'un motif di(BBr₂) et di(SnMe₃).^[128] Ils ont réalisé par la suite l'ajout du groupement quinolate sous conditions douces (Schéma II-15). Cette stratégie permet de contrôler les masses molaires du polymère, prédéterminées par le nombre d'unités de répétition du polymère avant post-modification. Encore une fois, cette voie permet la mise en place d'une méthode robuste pour contrôler les architectures de polymères à base de paires de Lewis. Il est alors possible d'envisager différentes réactivités à partir de ces paires de Lewis.



Schéma II-15 : Post-fonctionnalisation d'un polybormoborane par un groupement quinolate^[128]

Une autre synthèse a été mise au point, par polycondensation entre un bromoborane bifonctionnalisé et un hydroxyquinolate bifonctionnalisé, libérant du bromométhyle.^[129] Cette réaction est réalisée en conditions douces, sans nécessiter de catalyseur (Schéma II-16).



Schéma II-16 : Synthèse de polymères organoborés quinolates présentant les motifs quinolates en chaine principale par polycondensation^[129]

L'avantage de l'incorporation de chromophores borés dans des systèmes polymères est qu'elle permet donc de varier les propriétés de photoluminescence, suivant la nature et la quantité de motifs introduits, pouvant ainsi jouer sur les couleurs et l'intensité d'émission des objets synthétisés. De nombreuses méthode de synthèses ont permis, souvent par post-fonctionnalisation du polymère, de contrôler l'architecture et/ou la taille des matériaux supportant les paires de Lewis borées. De plus, les propriétés des polymères permettent une meilleure mise en forme des matériaux, rendant plus facile leurs nombreuses applications industrielles. Il est alors possible d'envisager des polymères fonctionnalisés aux structures contrôlées, et donc de moduler la réactivité des paires de Lewis, permettant d'envisager différentes applications telles que la déshydrogénation ou la formation de radicaux boryles stabilisés.

F. Synthèse de polymères ferrocènylboranes

Wagner et son équipe ont reporté un exemple de polymères contenant des liaisons bore-azote datives, de type paires de Lewis, entre un ferrocènylborane et un azote contenu dans un hétérocycle. Ils ont alors réalisé la polyaddition de composés ferrocènes diborés et d'hétérocycles diamines pour obtenir la formation spontanée et réversible de polymères dynamiques (Schéma II-17). Ces polymères, obtenus avec de hautes masses molaires, sont facilement manipulables à l'air et sont stables jusqu'à une température de 240 °C en phase solide.^[130–132] Cependant, leur caractérisation a été problématique due à leur instabilité en solution. En effet, les solvants polaires ont tendance à engendrer une dissociation partielle ou totale du réseau.



Schéma II-17 : Synthèse de poly(ferrocènes) liés par liaisons datives B-N^[130,131]

G. Polymères stabilisés par formation de liaisons datives B-N

La formation d'objets comprenant des acides boroniques sur leur squelette a été grandement étudiée, notamment pour leur capacité à se lier réversiblement à un polyalcool, tel qu'un sucre. Ce phénomène permet, si l'acide boronique est lié à un chromophore, de créer des senseurs à sucre grâce au décalage d'absorbance que ce phénomène entraine. L'incorporation de fonctions acides boroniques sur des polymères a été réalisée par Wolfbeis par polycondensation d'anilines et d'acides 3-aminophenylboroniques.^[133] Il a alors été observé la formation de liaisons datives inter-chaines entre le bore électro-déficient et l'azote électro-riche (Schéma II-18).



Schéma II-18 : Formation de paires de Lewis intermoléculaires entre deux chaines de polymères^[133]

D'autres interactions de stabilisation du bore par formation de paires de Lewis, cette fois intramoléculaires, sur la chaine latérale, ont été reportées sur des polymères supportant des acides boroniques.^[134] En présence d'un sucre, la structure du polymère change et la liaison dative entre le bore et l'azote va alors se briser, entrainant un changement dans les longueurs d'ondes d'absorption (Schéma II-19). Ces polymères acides boroniques permettent donc de jouer le rôle de senseurs dans la détection de saccharides.



Schéma II-19 : Disparition de la liaison dative B-N intramoléculaire du polymère en présence de sucre^[134]

La formation de paires de Lewis peut également servir à former un réseau. En effet, le groupe de Severin a réalisé par réaction de polycondensation à trois composés, la formation d'un réseau moléculaire à deux dimensions avec la formation de liaisons datives B-N et de boronates B-O sur le même bore (Schéma II-20).^[135] Comme les boronates ont tendance à former des espèces trigonales, le réseau macromoléculaire est assez faible en énergie. En effet, les longueurs des liaisons datives B-N mesurées par analyses de diffraction des rayon-X sont élevées, montrant le caractère plutôt faible de la liaison. Le polymère en solution se dissocie alors entièrement, comme observé avec les polymères ferrocènylboranes.



Schéma II-20 : Synthèse d'un réseau en deux dimensions par réaction de polycondensation^[135]

Ces interactions liées à la formation de paires de Lewis peuvent aussi permettre de modifier les propriétés de polymères plus classiques, tels que certains polystyrènes. En effet, Jäkle et son équipe ont réalisé la synthèse de polymères comprenant des bouts de chaines boranes.^[136] Ils ont alors pu grandement augmenter la longueur des chaines en ajoutant de la 4,4'-bipyridine en tant que liant, ce qui a permis de créer une connexion entre chaines par formation de liaisons datives B-N (Schéma II-21). La température de transition vitreuse (T_g) a alors pu être augmentée de 88 °C à 105 °C.



Schéma II-21 : Assemblage par formation de liaisons datives B-N entre un polystyrène diborane et la 4,4'-bipyridine^[136]

H. Synthèse de polymères contenant des paires de Lewis Frustrées (PLFs) et leurs applications

L'introduction de PLFs au sein de polymères a récemment été au centre de nombreuses recherches. Le but est ainsi de créer un réseau polymère dynamique par la réaction des acides et bases de Lewis et ainsi augmenter la stabilité des PLFs.

Shaver et son équipe ont ainsi réalisé la synthèse de copolymères à partir de styrène et de monomères fonctionnalisés avec des groupements borés et phosphorés encombrés, par polymérisation RAFT (Schéma II-22).^[137]



Schéma II-22 : Synthèse de copolymères contenant des fonctions borées et phosphorées encombrées [137]

Lors du mélange de ces deux polymères, l'un boré, acide de Lewis et l'autre phosphoré, base de Lewis, aucune interaction acide/base n'a été observée. Cependant, l'ajout de diéthylazodicarboxylate (DEAD) a mené à la formation d'un réseau par réticulation, entre le bore et le phosphore *via* l'azo (Schéma II-23). L'ajout du DEAD permet donc de créer un gel dynamique et autoréparant. En effet, si l'on chauffe le gel, le réseau polymère se brise et on obtient la dissolution des chaines de polymères. De plus, si l'on applique du toluène sur des morceaux de gel, ceux-ci s'auto-réparent rapidement par réarrangement des liaisons datives du réticulant DEAD (Figure II-3). Cependant, ces gels ne sont stables qu'en conditions inertes et les phosphines finissent par s'oxyder à l'air.



Schéma II-23 : Réaction entre une base de Lewis et un acide de Lewis encombrés en présence de DEAD^[137]


Figure II-3 : Auto-réparage de morceaux de xerogel par ajout de toluène

L'équipe de Thomas a par exemple réalisé la synthèse d'un réseau polymère à partir d'un dérivé de triphénylphosphine par polymérisation au Ni(COD)₂.^[138] Ce site encombré sert de base de Lewis encombrée pour la future PLF. Il utilise par la suite le $B(C_6F_5)_3$ en tant qu'acide de Lewis, pour la création de PLF semi-immobilisées (Schéma II-24). Ce système PLFs a montré sa capacité à activer l'hydrogène à température ambiante et basse pression de dihydrogène.



Schéma II-24 : Synthèse d'un réseau polymère contenant des PLFs^[138]

Dans le but également d'activer le dihydrogène à l'aide de PLFs, l'équipe de Rose a réalisé la synthèse d'un réseau polyamine encombré, servant de base de Lewis (Schéma II-25).^[139] Avec l'ajout de $B(C_6F_5)_3$ en tant qu'acide de Lewis encombré, le groupe a pu réaliser la réduction du diéthyl benzylidenemalonate sous pression d'hydrogène à 80 °C en 24 h (Schéma II-26).



Schéma II-25 : Synthèse du réseau polyamine^[139]



Schéma II-26 : Utilisation du polymère PLF en tant que catalyseur pour l'hydrogénation de vinylmalonate^[139]

L'équipe de Liu a réalisé la synthèse de deux copolymères, composés de groupes boranes et phosphines encombrés, servant d'acide et de base de Lewis.^[140] Le mélange de ces deux polymères fonctionnalisés ne donne, comme dans le cas de l'équipe de Shaver, aucune réaction significative. Toutefois, ce mélange de polymères peut servir de matériau sensible au gaz. En effet, mis en présence de CO₂, le matériau forme un réseau par la formation de liaisons pontées entre le CO₂ et la PLF (Schéma II-27). La désorption du CO₂ peut alors être réalisée en chauffant le système. Ce système d'autoassemblage peut également servir de catalyseur recyclable dans des réactions de formylation.



Schéma II-27 : Formation d'un réseau par pontage du CO₂ entre deux copolymères bases et acides de Lewis^[140]

Dans cette partie, nous avons présenté la synthèse de polymères contenant des paires de Lewis borées. Ces polymères ont montré une réactivité particulière liée à la nature électro déficiente du bore. Cette réactivité confère un caractère dynamique aux polymères et permet donc d'obtenir des matériaux avec de nombreuses applications, notamment catalytiques.

La formation de ces paires de Lewis au sein d'un polymère permet de former des structures contenant des bores stabilisés par des bases de Lewis. L'étude et la formation de polymères contenant des paires de Lewis borées ont été entreprises au cours du chapitre 3 et du chapitre 4. Elles permettent la stabilisation d'intermédiaires réactifs sur le bore dans des architectures macromoléculaires, par exemple un macro-radical boryle. La réactivité de ces macro-radicaux boryles pour obtenir des structures inédites de type peigne ou brosse sera également présentée.

III. Références Bibliographiques

- [1] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, J. Comput. Chem. 2007, 28, 87–97.
- [2] B. Carboni, L. Monnier, *Tetrahedron* 1999, 55, 1197–1248.
- [3] Z. Liu, T. B. Marder, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 242–244.
- [4] A. Haaland, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28, 992–1007.
- [5] D. H. A. Boom, A. R. Jupp, J. C. Slootweg, Chem. Eur. J. 2019, 25, 9133–9152.
- [6] W. J. Shaw, J. C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 7493–7496.
- [7] M. T. Nguyen, V. S. Nguyen, M. H. Matus, G. Gopakumar, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* A 2007, 111, 679–690.
- [8] V. S. Nguyen, M. H. Matus, D. J. Grant, M. T. Nguyen, D. A. Dixon, J. Phys. Chem. A 2007, 111, 8844–8856.
- [9] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, Chem. Rev. 2010, 110, 4079–4124.
- [10] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, Chem Soc Rev 2009, 38, 279–293.
- [11] D. J. Heldebrant, A. Karkamkar, J. C. Linehan, T. Autrey, *Energy Environ. Sci.* 2008, 1, 156.
- [12] T. B. Marder, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8116-8118.
- [13] M. Zahmakiran, T. Ayvalı, K. Philippot, *Langmuir* **2012**, *28*, 4908–4914.
- [14] D. H. A. Boom, A. R. Jupp, J. C. Slootweg, Z. Für Anorg. Allg. Chem. 2020, 646, 586– 592.
- [15] L. Luconi, E. S. Osipova, G. Giambastiani, M. Peruzzini, A. Rossin, N. V. Belkova, O. A. Filippov, E. M. Titova, A. A. Pavlov, E. S. Shubina, *Organometallics* 2018, 37, 3142–3153.
- [16] X. Hu, M. Soleilhavoup, M. Melaimi, J. Chu, G. Bertrand, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6008–6011.
- [17] B. L. Conley, D. Guess, T. J. Williams, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 14212–14215.
- [18] R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 1844-1845.
- [19] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 12048–12049.
- [20] J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 3048–3064.
- [21] R. T. Baker, J. C. Gordon, C. W. Hamilton, N. J. Henson, P.-H. Lin, S. Maguire, M. Murugesu, B. L. Scott, N. C. Smythe, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 5598–5609.
- [22] A. Rossin, M. Peruzzini, Chem. Rev. 2016, 116, 8848-8872.
- [23] W. Meng, X. Feng, H. Du, Acc. Chem. Res. 2018, 51, 191–201.
- [24] C. Faverio, M. F. Boselli, F. Medici, M. Benaglia, Org. Biomol. Chem. 2020, 18, 7789– 7813.
- [25] G. C. Andrews, T. C. Crawford, Tetrahedron Lett. 1980, 21, 693-696.
- [26] G. C. Andrews, Tetrahedron Lett. 1980, 21, 697–700.
- [27] L. Shi, Y. Liu, Q. Liu, B. Wei, G. Zhang, Green Chem. 2012, 14, 1372–1375.
- [28] X. Yang, T. Fox, H. Berke, Tetrahedron 2011, 67, 7121–7127.
- [29] W. Xu, H. Fan, G. Wu, P. Chen, New J. Chem. 2012, 36, 1496.
- [30] X. Wang, W. Yao, D. Zhou, H. Fan, Mol. Phys. 2013, 111, 3014–3024.
- [31] N. Ma, M. Song, Q. Meng, C. Wei, G. Zhang, Int. J. Quantum Chem. 2020, 120, 26162– 26170.
- [32] B. L. Allwood, Chem. Commun. 1984, 22, 1461–1464.
- [33] Q. Zhou, W. Meng, X. Feng, H. Du, J. Yang, Tetrahedron Lett. 2020, 61, 151394.
- [34] X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z.-X. Wang, H. Berke, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 2058– 2062.

- [35] W. Xu, G. Wu, W. Yao, H. Fan, J. Wu, P. Chen, Chem. Eur. J. 2012, 18, 13885–13892.
- [36] T. M. Maier, S. Sandl, I. G. Shenderovich, A. Jacobi von Wangelin, J. J. Weigand, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* 2019, 25, 238–245.
- [37] Q. Zhou, W. Meng, J. Yang, H. Du, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 12111-12115.
- [38] S. Li, G. Li, W. Meng, H. Du, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 12956–12962.
- [39] W. Zhao, X. Feng, J. Yang, H. Du, Tetrahedron Lett. 2019, 60, 1193–1196.
- [40] P. Veeraraghavan Ramachandran, P. D. Gagare, K. Sakavuyi, P. Clark, *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 3167–3169.
- [41] P. V. Ramachandran, K. Sakavuyi, H. Mistry, Future Med. Chem. 2011, 3, 155–162.
- [42] V. Tyagi, A. K. Gupta, Synth. Commun. 2014, 44, 493–499.
- [43] R. C. Cioc, D. J. H. van der Niet, E. Janssen, E. Ruijter, R. V. A. Orru, Chem. Eur. J. 2015, 21, 7808–7813.
- [44] J. M. Saya, R. Berabez, P. Broersen, I. Schuringa, A. Kruithof, R. V. A. Orru, E. Ruijter, Org. Lett. 2018, 20, 3988–3991.
- [45] Z. Pan, L. Shen, D. Song, Z. Xie, F. Ling, W. Zhong, J. Org. Chem. 2018, 83, 11502– 11509.
- [46] R. Barrios-Francisco, J. J. García, Appl. Catal. Gen. 2010, 385, 108–113.
- [47] C. E. Hartmann, V. Jurčík, O. Songis, C. S. J. Cazin, Chem Commun 2013, 49, 1005– 1007.
- [48] V. G. Landge, J. Pitchaimani, S. P. Midya, M. Subaramanian, V. Madhu, E. Balaraman, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 428–433.
- [49] G. Jaiswal, V. G. Landge, M. Subaramanian, R. G. Kadam, R. Zbořil, M. B. Gawande, E. Balaraman, ACS Sustain. Chem. Eng. 2020, 8, 11058–11068.
- [50] S. Fu, N.-Y. Chen, X. Liu, Z. Shao, S.-P. Luo, Q. Liu, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 8588– 8594.
- [51] E. Korytiaková, N. O. Thiel, F. Pape, J. F. Teichert, Chem. Commun. 2017, 53, 732-735.
- [52] P. V. Ramachandran, M. P. Drolet, Tetrahedron Lett. 2018, 59, 967-970.
- [53] J. K. Pagano, J. P. W. Stelmach, R. Waterman, Dalton Trans. 2015, 44, 12074–12077.
- [54] X. Liu, W. Zhang, Y. Wang, Z.-X. Zhang, L. Jiao, Q. Liu, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 6873–6882.
- [55] S. Zhang, D. Bedi, L. Cheng, D. K. Unruh, G. Li, M. Findlater, J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 8910–8917.
- [56] X. Yang, T. Fox, H. Berke, Chem. Commun. 2011, 47, 2053.
- [57] X. Yang, T. Fox, H. Berke, Org Biomol Chem 2012, 10, 852-860.
- [58] D. Wu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, Chem Commun 2014, 50, 12378–12381.
- [59] P. V. Ramachandran, M. P. Drolet, A. S. Kulkarni, Chem. Commun. 2016, 52, 11897– 11900.
- [60] C. C. Chong, B. Rao, R. Kinjo, ACS Catal 2017, 7, 5817–5819.
- [61] Z. Shao, S. Fu, M. Wei, S. Zhou, Q. Liu, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 14653–14657.
- [62] N. L. Dunn, M. Ha, A. T. Radosevich, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 11330–11333.
- [63] C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 3342-3346.
- [64] M. A. Chacón-Terán, R. E. Rodríguez-Lugo, R. Wolf, V. R. Landaeta, Eur. J. Inorg. Chem. 2019, 2019, 4336–4344.
- [65] Q. Zhou, L. Zhang, W. Meng, X. Feng, J. Yang, H. Du, Org. Lett. 2016, 18, 5189–5191.
- [66] F. Ding, Y. Zhang, R. Zhao, Y. Jiang, R. L.-Y. Bao, K. Lin, L. Shi, Chem. Commun. 2017, 53, 9262–9264.
- [67] S. Li, W. Meng, H. Du, Org. Lett. 2017, 19, 2604–2606.
- [68] W. Zhao, Z. Zhang, X. Feng, J. Yang, H. Du, Org. Lett. 2020, 22, 5850-5854.
- [69] P. V. Ramachandran, A. S. Kulkarni, RSC Adv. 2014, 4, 26207-26210.
- [70] A. Kumar, P. Daw, D. Milstein, Chem. Rev. 2022, 122, 385-441.

- [71] C. A. Jaska, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 2698–2699.
- [72] M. E. Sloan, A. Staubitz, K. Lee, I. Manners, Eur. J. Org. Chem. 2011, 2011, 672–675.
- [73] Y. Jiang, H. Berke, Chem. Commun. 2007, 3571–3573.
- [74] Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, C. M. Frech, H. Berke, Organometallics 2009, 28, 5493– 5504.
- [75] H. David, L. Dupuis, M.-G. Guillerez, F. Guibé, Tetrahedron Lett. 2000, 41, 3335-3338.
- [76] P. P. Jana, R. Sarma, J. B. Baruah, J. Mol. Catal. Chem. 2008, 289, 57-60.
- [77] A. P. M. Robertson, E. M. Leitao, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 19322–19325.
- [78] F. Wang, O. Planas, J. Cornella, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 4235–4240.
- [79] M. Couturier, J. L. Tucker, B. M. Andresen, P. Dubé, S. J. Brenek, J. T. Negri, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 2285–2288.
- [80] M. Couturier, B. M. Andresen, J. L. Tucker, P. Dubé, S. J. Brenek, J. T. Negri, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 2763–2766.
- [81] S. S. Mal, F. H. Stephens, R. T. Baker, Chem. Commun. 2011, 47, 2922–2924.
- [82] N. E. Stubbs, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, E. M. Leitao, T. Jurca, H. A. Sparkes, C. H. Woodall, M. F. Haddow, I. Manners, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 10878–10889.
- [83] H. C. Kelly, J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 3554-3560.
- [84] D. Neiner, A. Karkamkar, M. Bowden, Y. Joon Choi, A. Luedtke, J. Holladay, A. Fisher, N. Szymczak, T. Autrey, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 4187.
- [85] L. Zhang, S. Li, Y. Tan, Z. Tang, Z. Guo, X. Yu, J Mater Chem A 2014, 2, 10682–10687.
- [86] L. Li, Q. Gu, Z. Tang, X. Chen, Y. Tan, Q. Li, X. Yu, J. Mater. Chem. A 2013, 1, 12263.
- [87] P. V. Ramachandran, A. S. Kulkarni, Y. Zhao, J. Mei, Chem Commun 2016, 52, 11885– 11888.
- [88] K. Vyakaranam, G. Rana, B. F. Spielvogel, J. L. A. Mitchell, S. Li, C. Zheng, N. S. Hosmane, *Inorg. Chem. Commun.* 2002, *5*, 522–524.
- [89] R. Schellenberg, J. Kriehme, G. Wolf, Thermochim. Acta 2007, 457, 103–108.
- [90] W. Luo, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 13006–13009.
- [91] A. Kumar, J. S. A. Ishibashi, T. N. Hooper, T. C. Mikulas, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 310–322.
- [92] W. Luo, P. G. Campbell, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 19326– 19329.
- [93] G. Chen, L. N. Zakharov, M. E. Bowden, A. J. Karkamkar, S. M. Whittemore, E. B. Garner, T. C. Mikulas, D. A. Dixon, T. Autrey, S.-Y. Liu, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 134–137.
- [94] Y. Dai, X. Zhang, Y. Liu, H. Yu, W. Su, J. Zhou, Q. Ye, Z. Huang, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 8434–8438.
- [95] C. J. Wallis, H. Dyer, L. Vendier, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 3646–3648.
- [96] C. J. Wallis, G. Alcaraz, A. S. Petit, A. I. Poblador-Bahamonde, E. Clot, C. Bijani, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 13080–13090.
- [97] A. Ledoux, P. Larini, C. Boisson, V. Monteil, J. Raynaud, E. Lacôte, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 15744–15749.
- [98] A. Ledoux, J. Brunet, J. Raynaud, E. Lacôte, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 15239– 15243.
- [99] S. Itsuno, T. Sawada, T. Hayashi, K. Ito, J. Inorg. Organomet. Polym. 1994, 4, 403-414.
- [100] A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 6212–6215.
- [101] J. W. Nugent, M. García-Melchor, A. R. Fout, Organometallics 2020, 39, 2917–2927.
- [102] E. A. LaPierre, B. O. Patrick, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 20009–20015.

- [103] G. M. Adams, A. L. Colebatch, J. T. Skornia, A. I. McKay, H. C. Johnson, G. C. Lloyd–Jones, S. A. Macgregor, N. A. Beattie, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 1481–1495.
- [104] K. A. Erickson, J. L. Kiplinger, ACS Catal. 2017, 7, 4276–4280.
- [105] N. T. Coles, M. F. Mahon, R. L. Webster, Organometallics 2017, 36, 2262–2268.
- [106] O. J. Metters, S. R. Flynn, C. K. Dowds, H. A. Sparkes, I. Manners, D. F. Wass, ACS Catal. 2016, 6, 6601–6611.
- [107] A. Rossin, M. Peruzzini, Chem. Rev. 2016, 116, 8848-8872.
- [108] C. N. Brodie, T. M. Boyd, L. Sotorríos, D. E. Ryan, E. Magee, S. Huband, J. S. Town, G. C. Lloyd-Jones, D. M. Haddleton, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 21010–21023.
- [109] V. Pons, R. T. Baker, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 9600–9602.
- [110] H. C. Johnson, A. P. M. Robertson, A. B. Chaplin, L. J. Sewell, A. L. Thompson, M. F. Haddow, I. Manners, A. S. Weller, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 11076–11079.
- [111] A. L. Colebatch, A. S. Weller, Chem. Eur. J. 2019, 25, 1379–1390.
- [112] A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Günne, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 13332–13345.
- [113] T. Jurca, T. Dellermann, N. E. Stubbs, D. A. Resendiz-Lara, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3360–3366.
- [114] F. Anke, S. Boye, A. Spannenberg, A. Lederer, D. Heller, T. Beweries, *Chem Eur J* **2020**, 11.
- [115] C. A. De Albuquerque Pinheiro, C. Roiland, P. Jehan, G. Alcaraz, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 1519–1522.
- [116] M. Devillard, C. A. De Albuquerque Pinheiro, E. Caytan, C. Roiland, C. Dinoi, I. Del Rosal, G. Alcaraz, Adv. Synth. Catal. 2021, 363, 2417–2426.
- [117] K. Su, E. E. Remsen, H. M. Thompson, L. G. Sneddon, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3760–3766.
- [118] Y. Qin, I. Kiburu, S. Shah, F. Jäkle, Org. Lett. 2006, 8, 5227–5230.
- [119] F. Matsumoto, Y. Chujo, *Macromolecules* 2003, 36, 5516–5519.
- [120] F. Matsumoto, Y. Nagata, Y. Chujo, Polym. Bull. 2005, 53, 155-160.
- [121] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 1184–1201.
- [122] M. Zhu, L. Jiang, M. Yuan, X. Liu, C. Ouyang, H. Zheng, X. Yin, Z. Zuo, H. Liu, Y. Li, J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2008, 46, 7401–7410.
- [123] A. Nagai, J. Miyake, K. Kokado, Y. Nagata, Y. Chujo, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 15276–15278.
- [124] A. Nagai, K. Kokado, J. Miyake, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5446–5452.
- [125] Y. Qin, C. Pagba, P. Piotrowiak, F. Jäkle, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 7015–7018.
- [126] Y. Qin, I. Kiburu, S. Shah, F. Jäkle, *Macromolecules* 2006, 39, 9041–9048.
- [127] X.-Y. Wang, M. Weck, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7219–7224.
- [128] H. Li, F. Jäkle, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 2313–2316.
- [129] Y. Cui, S. Wang, J. Org. Chem. 2006, 71, 6485–6496.
- [130] M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 1998, 1453–1465.
- [131] M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, Organometallics 1999, 18, 4669– 4672.
- [132] K. Ma, M. Scheibitz, S. Scholz, M. Wagner, J. Organomet. Chem. 2002, 652, 11–19.
- [133] E. Pringsheim, E. Terpetschnig, S. A. Piletsky, O. S. Wolfbeis, Adv. Mater. 1999, 11, 865–868.
- [134] J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Polymer* **2011**, *52*, 4631–4643.

- [135] E. Sheepwash, V. Krampl, R. Scopelliti, O. Sereda, A. Neels, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3034–3037.
- [136] Y. Qin, C. Cui, F. Jäkle, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1413–1420.
- [137] M. Wang, F. Nudelman, R. R. Matthes, M. P. Shaver, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 14232–14236.
- [138] M. Trunk, J. F. Teichert, A. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 3615–3618.
- [139] A. Willms, H. Schumacher, T. Tabassum, L. Qi, S. L. Scott, P. J. C. Hausoul, M. Rose, *ChemCatChem* 2018, 10, 1835–1843.
- [140] L. Chen, R. Liu, Q. Yan, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 9336–9340.

Chapitre 2 : Amine-boranes oligomères comme sources de dihydrogène

Table des matières

Chapitre 2 : Amine-boranes oligomères comme sources de dihydrogène	79
I. Introduction	81
A. Polycondensation par métathèse de sels	81
B. Objectif et stratégie	81
II. Synthèse pas à pas d'amine-boranes dimériques	83
A. Stratégie de synthèse	83
B. Mono-protection de diamines	84
C. Synthèse de diamine-boranes par métathèse de sels de borohydrure et d'ammon	ium 89
D. Synthèse d'amine-boranes urées dimériques	94
III. Synthèse d'oligomères amine-boranes par polycondensation	97
A. Rappels sur la synthèse de polyamine-boranes	97
B. Développement de la méthodologie d'obtention d'oligomères	
C. Synthèse d'homologues moléculaires	103
D. Variation de l'espaceur boré	103
IV. Transfert d'hydrogène sur différents substrats : études comparatives	107
A. Transfert d'hydrogène sur des groupements carbonyles	108
B. Transfert d'hydrogène sur des fonctions imines	110
C. Transfert d'hydrogène sur des fonctions alcynes	112
D. Transfert d'hydrogène sur des fonctions alcènes	116
E. Conclusion de la réactivité et proposition de mécanismes	116
F. Utilisation du deuxième équivalent de dihydrogène des amine-boranes	119
G. Tentative de régénération : utilisation de pression de dihydrogène	120
V. Etude de la déshydrogénation thermique	123
A. Analyses par calorimétrie différentielle à balayage	123
B. Produits de déshydrogénation thermique et chimique : analyses et comparaisons	125
VI. Conclusion et perspectives	130
VII. Partie expérimentale	131
A. Synthesis of molecular amine-boranes: experimental procedures and characteriza	ations 131
B. Synthesis of oligomeric amine-borane: experimental procedures and characteriza	tions 143
C Transfer Hydrogenation: experimental procedures and characterisation	146
VIII. Bibliographie	156

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons aborder la synthèse et l'étude de nouveaux composés comportant des fonctions amine-boranes. En effet, les propriétés des paires de Lewis amine-boranes de type RNH₂•BH₂R' peuvent servir pour le stockage et relargage contrôlé de dihydrogène. La réactivité du borazane, NH₃•BH₃ a depuis longtemps été étudiée et l'incorporation de cette fonction dans un squelette carboné apporte de nombreux avantages, notamment dans l'hydrogénation de substrats (comme par exemple l'absence de formation de composés volatils, voir chapitre précédent). L'incorporation de fonctions amine-boranes au sein d'un squelette polymère a été entreprise au laboratoire en collaboration avec le laboratoire CP2M (anciennement C2P2), au cours de la thèse d'Audrey Ledoux (2013-2016).^[1]

Dans la continuité de ces études, de nouveaux composés amine-boranes comportant des liaisons B-H et N-H ont été synthétisés au cours de ces travaux, des dimères et des oligomères, aux architectures variées, dans le but premier de lier structures et réactivités vis-à-vis de la déshydrogénation. Ces composés inédits ont par la suite été utilisés en tant que source de dihydrogène dans la réduction de substrats chimiques, permettant l'approfondissement de leurs caractéristiques.

A. Polycondensation par métathèse de sels

Au cours de ces travaux, nous nous sommes appuyés sur la méthodologie mise en place et optimisée par Audrey Ledoux lors de la synthèse de nouveaux polymères amine-boranes.^[1,2] L'incorporation d'un sel d'ammonium d'une part et d'un acide ou ester boronique d'autre part, permet, avec l'ajout de LiAlH₄ en tant que réducteur et aidé par la libération de H₂ gazeux, de former une fonction amine-borane comportant une liaison dative entre l'amine et le bore (Schéma I-1). En choisissant bien les substituants et les paramètres, il est alors possible de développer des méthodologies de synthèse permettant de réaliser de nombreux composés aux structures variées comportant des fonctions amine-boranes.

$$R_1 \xrightarrow{B(OR)_2} + CIH.H_2N \xrightarrow{R_2} \xrightarrow{LiAIH_4} R_1 \xrightarrow{H_2} R_2 + H_2$$

Schéma I-1 : Méthodologie de synthèse de formation de fonctions amine-boranes, mise au point au laboratoire

B. Objectif et stratégie

Dans les travaux antérieurs, II a été mis en évidence que la taille et l'architecture carbonée des objets contenant les fonctions amine-boranes pouvaient influencer les propriétés des matériaux, notamment la température de déshydrogénation. En effet, les chaines polymères permettent de diminuer la température à laquelle ce phénomène intervient, par formation d'un plus grand nombre de dimères entre amine-boranes. L'objectif de ces travaux est alors la synthèse d'objets inédits, de tailles variées, comportant des fonctions amine-boranes tel que des dimères et oligomères, avec des structures du squelette carboné variées, permettant de faire le lien entre leur structure et leur réactivité, lors de la déshydrogénation thermique.

Ainsi, le développement de différentes méthodologies permettant l'obtention de ces nouveaux composés a dans un premier temps été mis en place et sera discuté au cours de ce chapitre. Deux voies de synthèses distinctes ont été envisagées pour la réalisation de ces nouveaux objets. Une méthodologie pas à pas, permettant, par un jeu de protection-déprotection l'obtention d'objets aux tailles bien définies, et une méthodologie de polycondensation AA/BB avec utilisation d'agents

stoppeurs permettant l'obtention direct d'objets oligomères, mais possédant une dispersité de tailles. Ces deux voies seront présentées respectivement en partie II et III.

La réactivité de ces composés sera ensuite présentée en partie IV avec leur capacité à être utilisés en tant que source de dihydrogène dans la réduction de fonctions chimiques. Pour finir, une étude de leur déshydrogénation thermique sera détaillée en partie V, dans le but de définir les espèces obtenues après la perte de dihydrogène, permettant d'émettre des hypothèses mécanistiques sur les voies de déshydrogénations chimiques et thermiques.

II. Synthèse pas à pas d'amine-boranes dimériques

A. Stratégie de synthèse

Au cours de ces travaux, nous nous sommes en premier lieu intéressés à la synthèse d'objets de tailles bien définies, comportant un nombre limité mais fixé de fonctions amine-boranes au sein d'un squelette carboné. Pour ce faire, une synthèse pas-à-pas impliquant des groupes protecteurs a été envisagée.

Pour accéder à ces amine-boranes, nous avons mis en place dans un premier temps les conditions de synthèse de nos paires de Lewis amine-boranes. Les équipes de Hawthorne et Ramachandran ont réalisé des stratégies de formation d'amine-boranes en une étape à partir de triméthyle borate, d'amine et de LiH/AlCl₃ (Schéma II-1).^[3,4]

$$B(OMe)_{3} + NR_{3} \xrightarrow{\text{LiH} (5,5 \text{ éq.})/}{\text{AlCl}_{3} (1,5 \text{ éq.})} + H_{3}B \xrightarrow{\text{-}} NR_{3} + Al(OMe)_{3} + LiCl + H_{2}$$



Dans notre cas, nous nous sommes appuyés sur les travaux du laboratoire présentés précédemment (partie I-A), réalisés auparavant par Audrey Ledoux, sur la synthèse de polyamine-boranes (Schéma II-2).^[1,2]



Schéma II-2 : Synthèse de polymères amine-boranes par polycondensation

Dans notre étude, nous avons fait le choix de partir d'une espèce diborée **3** et de la faire réagir avec deux équivalents d'un sel de diamine mono-protégé **4**, permettant d'obtenir un bis amine-borane (Schéma II-3, (4)). Cette espèce pourrait alors être mono-déprotégée (Schéma II-3, (5)) et ensuite engagée dans une nouvelle réaction avec un diborohydrure et donner une molécule possédant 6 paires de Lewis (Schéma II-3, (6)).

La première étape de cette stratégie est la sélection de la diamine. Nous avons choisi dans notre étude de partir de l'éthylène diamine. En effet, l'éthylène diamine est une diamine aliphatique dont la chaine est courte de seulement deux carbones, ce qui permettrait de ne pas trop diluer la quantité d'hydrogène stockée au sein des molécules formées. Cette diamine devra ensuite être mono-protégée

pour former **1** (Schéma II-3, (1)), puis le chlorhydrate correspondant **2** serait formé (Schéma II-3, (2)). C'est une étape nécessaire pour la formation de la liaison amine-borane, dont la force motrice est la libération d'une molécule de dihydrogène. Ensuite interviendrait la formation des paires de Lewis amine-boranes, par réaction entre le sel d'ammonium et le diborohydrure de lithium **3** (Schéma II-3, (4)), formé précédemment par réduction de l'acide bis boronique par du LiAlH₄ (Schéma II-3, (3)). La molécule **4** serait alors obtenue. Elle posséderait deux paires de Lewis et deux amines protégées en bouts de chaine. La quatrième étape consisterait en la déprotection d'un de ces groupes (Schéma II-3, (5)) puis la molécule **5** alors obtenue pourrait réagir de nouveau avec une molécule de diborohydrure de lithium, permettant de donner la molécule **6**, possédant 6 fonctions amine-boranes.



Schéma II-3 : Rétrosynthèse pour la formation d'amine-boranes de tailles définies

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la synthèse de différentes amine-boranes **4** comportant différents groupes protecteurs, en suivant la stratégie de synthèse présentée ci-dessus. Nous verrons par la suite leurs réactivités vis-à-vis des conditions de déprotection (Schéma II-3, (5)) et les limites de cette approche.

B. Mono-protection de diamines

Le défi de cette voie de synthèse est la sélection du groupe protecteur engagé, car celui-ci doit pouvoir être ôté dans des conditions douces sans dégrader les fonctions amine-boranes formées. En effet, il a été montré au cours du chapitre 1 que les paires de Lewis amine-boranes possédant des liaisons B-H et N-H pouvaient être relativement instables. Pour cela, nous avons sélectionné les groupes protecteurs suivant : le di-*tert*-butyl dicarbonate (Boc₂O), le chlorure de benzyle (BnCl), le chlorure de fluorénylméthoxycarbonyle (FmocCl), ainsi que différents groupes silylés.

B.1 Mono-protection de l'éthylène diamine par le dicarbonate de di-*tert*-butyle (Boc₂O)

Le groupement Boc est une fonction très utilisée pour la protection d'amines, notamment de mono-protections de diamines, due à sa facilité de mise en place, sa robustesse et à ses déprotections orthogonales. Il existe différentes méthodes pour l'obtention de cette diamine mono-protégée. Certaines voies impliquent plusieurs étapes, telles qu'une voie de synthèse en deux étapes passant par la protection du chlorhydrate de 2-aminoacétonitrile à l'aide du Boc₂O, suivit de la réduction du groupe cyano, dans des conditions d'hydrogénation impliquant du nickel de Raney, pour obtenir l'amine primaire mono-protégée (Schéma II-4, (a)).^[5] Une voie passant par la di-protection de l'éthylène diamine, suivie par sa mono-déprotection, a été décrite avec un rendement global de 51 % (Schéma II-4, (b)).^[6]



TFA : Acide trifluoroacétique

Schéma II-4 : Synthèses multi-étapes de l'éthylène diamine mono-protégée par un groupement Boc^[5,6]

La synthèse directe en une étape de mono-protection de cette diamine a également été décrite, soit en utilisant le 2-[[[(*tert*-butyloxy)carbonyl]oxy]imino]-2-phenylacetonitrile (BOC-ON, Figure II-1) en tant que réactif, mais ne donnant que de faibles rendements,^[7,8] soit impliquant l'utilisation du Boc₂O. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un très large excès de diamine par rapport au Boc₂O est nécessaire (entre 6 et 10 équivalents) pour biaiser le système et ainsi permettre d'obtenir la mono-protection en grande majorité.^[9,10] Cette dernière est alors obtenue après purification avec des rendements corrects allant de 75 à 90 %. Dans notre étude, nous avons décidé d'utiliser la voie en une étape impliquant le Boc₂O.



Figure II-1 : Structure du BOC-ON

Pour cette synthèse, une légère optimisation a été réalisée. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'utilisation de dix équivalents d'éthylène diamine dilués dans le dichlorométhane (0,08 mol/L). Le Boc₂O dissous dans du dichlorométhane a été ajouté au goutte à goutte à l'aide d'un pousse-seringue, à 0 °C, puis le milieu réactionnel est laissé à température ambiante pendant 14 h (Schéma II-5). L'excès d'éthylène diamine, l'ajout lent du Boc₂O et l'abaissement de température permettent de baisser la réactivité et limitent ainsi le produit de di-protection (5 % en moyenne, défini par RMN). Le produit **1-a** est isolé après purification avec un rendement de 86 %. La montée en échelle a été entreprise, passant de 1 mmol à 10 mmol et obtenant des rendements supérieurs de 98 %.



Schéma II-5 : Synthèse de l'éthylène diamine mono-protégé au Boc (1-a)

Pour former le sel, 1 équivalent d'acide chlorhydrique à 2 mol/L dans de l'éther diéthylique a été ajouté lentement à **1-a** à 0 °C pendant deux heures (Schéma II-6). Ces conditions douces permettent de ne pas déprotéger l'amine. Le sel **2-a** est obtenu de manière quasi quantitative après une simple filtration, de façon suffisamment propre pour être engagé par la suite sans purification supplémentaire.



Schéma II-6 : Formation du sel d'ammonium 2-a

B.2 Mono-protection de l'éthylène diamine par le chlorure de benzyle (BnCl)

Comme pour le Boc₂O, le chlorure de benzyle (BnCl) permet la protection d'une amine de l'éthylène diamine. De la même façon que pour la synthèse de **2-a**, la mono-protection par un groupement benzyle peut se faire en ajoutant un large excès d'éthylène diamine. Pour cette synthèse, nous avons adapté le protocole précédent, en faisant varier le solvant, en nous basant sur la littérature (Schéma II-7).^[11]



Schéma II-7 : Synthèse de l'éthylène diamine mono-protégée au Bn (1-b)

De la même façon que pour **2-a**, la formation du sel d'ammonium **2-b** a été entreprise, avec un rendement de 95 % après filtration (Schéma II-8).



Schéma II-8 : Formation du sel d'ammonium 2-b

B.3 Mono protection de l'éthylène diamine par le chlorure de fluorénylméthoxycarbonyle (FmocCl)

Nous avons réalisé la mono-protection de l'éthylène diamine par un groupement fluorénylméthoxycarbonyle (Fmoc) en nous basant sur la littérature. En effet, une voie de synthèse en trois étapes partant de la molécule **1-a** permet d'obtenir la molécule désirée. L'amine libre est protégée par le groupement Fmoc puis **2-c** est obtenu par l'ajout d'un excès d'acide chlorhydrique qui

déprotège le groupement Boc et forme directement le sel d'ammonium (Schéma II-9). On obtient alors le produit désiré 2-c avec un rendement global sur 3 étapes de 62 %.



Schéma II-9 : Synthèse de 2-c en deux étapes à partir de 1-a

B.4 Mono-protection par un groupement silylé

La mono-protection de l'éthylène diamine par un groupement silylé a également été envisagée car ce groupe protecteur permet une déprotection facile et dans des conditions douces. Il existe deux voies de synthèse d'amines silylées. La première utilise en plus de l'agent silylé de type ClSiR₃ une base de Lewis (souvent une amine tertiaire) comme catalyseur (Schéma II-10, (a)).^[12] Cette amine peut également être utilisée en quantité stœchiométrique pour piéger le HCl libéré lors de la réaction. La deuxième voie envisagée passe par la déprotonation de l'amine par l'utilisation de n-BuLi suivi de l'ajout de l'agent de silylation (Schéma II-10, (b)).^[13] Une seule publication impliquant la mono-protection de diamine utilisant cette méthode a été décrite.^[14] Pour notre étude, les deux voies ont été envisagées.

(a)
$$R_1^{-}NH_2 + R_2^{-}S_{i-}^{i-}R_2 \xrightarrow{N(R_3)_3} R_1^{-}N_{S_i}^{-}R_2 + HCI.N(R_3)_3$$

(b) $R_1^{-}NH_2 \xrightarrow{n-BuLi}_{-n-BuH} R_1^{-}NHLi \xrightarrow{R_2^{-}S_i^{-}R_2}_{-}CI \xrightarrow{R_1^{-}N_2^{-}S_i^{-}R_2}_{-}R_1^{-}N_{S_i}^{-}R_2$

Schéma II-10 : Principales voies de protection par un groupement silylé

- LiCl

Dans un premier temps, nous avons tenté d'adapter la voie (a) avec la méthode utilisée pour synthétiser 1-a et 1-b. Le réactif silylé, ici le chlorure de tert-butyldiméthylsilyle (TBDMSCI), a été ajouté à 0 °C à dix équivalents d'éthylène diamine ainsi qu'un léger excès de triéthylamine (Et₃N) (Schéma II-11). La RMN ¹H du brut réactionnel montre la présence du produit de mono-protection de l'éthylène diamine, par la présence de deux triplets à 2,62 et 2,79 ppm. Néanmoins on ne voit que des traces du produit souhaité.



Schéma II-11 : Tentative de mono-protection de l'éthylène diamine par le TBDMSCI par la voie (a)

Une tentative d'optimisation a alors été entreprise dans le but d'obtenir le produit de protection en plus grande quantité. Nous avons alors fait varier les paramètres suivants : le solvant (CH₂Cl₂, THF, Et₂O, DMF), la base (en utilisant une base plus nucléophile telle que l'imidazole, voire en se servant de l'excès d'éthylène diamine), la température (0 °C, t. a.) ainsi que le temps de réaction (de 2 h à 48 h). Cependant, le produit n'a jamais pu être isolé. En effet, le produit se dégrade sur colonne. Une séparation par extraction a donc été tentée, mais un équilibre du produit de mono-protection entre les phases est observé. L'évaporation de l'excès d'éthylène diamine n'est également pas envisageable, car le produit formé a une température d'ébullition plus basse que celle du produit de départ (T° ébullition : 80 °C contre 116 °C). De plus, le produit formé semble se dégrader au cours du temps, potentiellement dû à la présence de HCl, formé et piégé au cours de la réaction, mais pouvant être partiellement libéré dans le milieu.

Comme l'un des problèmes de la synthèse semble être la stabilité de la liaison N-Si formée, un groupe protecteur conduisant à un produit à priori plus stable a été testé : le 1,2-bis(chlorodiméthylsilyl)éthane. En effet, la protection par deux siliciums, ainsi que la formation d'un cycle permet de renforcer la stabilité de ce groupement protecteur (Schéma II-12).^[15,16] Cependant, la dégradation du produit formé est toujours observée, même en faisant varier les paramètres de la synthèse.



Schéma II-12 : Protection de l'éthylène diamine par une pince silylée

Comme la formation de HCl *in situ* et la purification de l'éthylène diamine en excès semblent poser problèmes, nous nous sommes intéressés à la deuxième voie de synthèse (Schéma II-10,(b)). Cette méthode, qui passe par la déprotonation par une base forte, permet théoriquement de ne déprotoner qu'une seule amine de l'éthylène diamine et ainsi de ne pas avoir de produits de di-protection. Différentes conditions ont été testées (Tableau II-1). Cependant, seule une faible fraction de produit de mono-protection est observée dans le brut réactionnel. L'éthylène diamine non protégée est majoritaire. Après traitement des sels par filtration, on obtient une huile transparente qui, par analyse RMN ¹H, ne contient que des dérivés de produits silylés mais plus d'éthylène diamine mono-protégée. Comme précédemment, il est fort probable que le peu de produit formé se soit dégradé. Cette voie a été abandonnée.

Tableau II-1 : Optimisation de la mono-protection de l'éthylène diamine par le TBDMSCI par la voie (b)



Entrée	Solvant	Température 1 (T ₁) (°C)	Température 2 (T ₂) (°C)	Temps de réaction 1 (t ₁) (h)	Temps de réaction 2 (t ₂) (h)
1	hexane	-78 à 0	0 à t. a.	5	1
2	THF	-78 à -20	-20 à t. a.	2	1
3	THF	-78	-78 à t. a.	1	24
4	Et ₂ O	-78	-78 à t. a.	1	24

C. Synthèse de diamine-boranes par métathèse de sels de borohydrure et d'ammonium

La première approche de synthèse d'amine-boranes dimères **4** a été entreprise par l'ajout lent du LiAlH₄ sur une suspension d'acide benzene-1,4-diboronique et de sel d'éthylène diamine mono-protégé **2-a** ou **2-b** dans du THF à froid (Tableau II-2). Cependant, un faible rendement (déterminé par une perte de masse après filtration), et une mauvaise pureté (déterminé par de nombreux pics parasites en RMN ¹H) ont été observés dans le cas de l'utilisation de **2-a** (GP= Boc) (Tableau II-2, entrée 1). Le groupement Boc est probablement sensible au LiAlH₄. Malgré des tentatives à plus basse température ou d'allongements des temps de réaction (Tableau II-2, entrées 2-4), les rendements sont faibles et des sous-produits sont formés. L'hydrure est probablement trop réactif. Il entraine la dégradation partielle du Boc. Toutefois, à partir du dérivé benzyle, groupe bien moins sensible aux hydrures, nous obtenons un produit pur avec de bons rendements de l'ordre de 87% après filtration des sels formés (Tableau II-2, entrée 5).

Tableau II-2 : Synthèse d'amines-boranes par addition de LiAlH₄ sur les sels d'ammoniums et le diacide boronique



Entrée	Sel d'éthylène diamine	Groupe protecteur (GP)	T (°C)	Temps d'addition du LiAlH₄	Temps de réaction (t) (h)	Rendement (%) ^[a]
1	2a	Вос	-20	2	20	24 ^[b]
2	2a	Вос	-20	2	48	-
3	2a	Вос	-40	2	20	7 ^[b]
4	2a	Вос	-78	2	20	31 ^[b]
5	2b	Bn	0	0,5	4	87

[a] Rendements obtenus après purification par filtration des sels de LiCl et Al(OH)₃ [b] Présence de sous-produits

Chapitre 2 : Amine-boranes oligomères comme sources de dihydrogène

Pour réaliser la synthèse des amine-boranes comportant des groupements carbamates, il nous faut tempérer la trop grande réactivité du LiAlH₄. Pour ce faire, le sel de diborohydrure de lithium **3**, moins réactif, a été préparé seul, dans un premier temps, par réduction de l'acide benzène-1,4-diboronique dispersé dans un mélange de solvants THF/toluène en utilisant un excès d'une solution de LiAlH₄ dans du THF (Schéma II-13). L'analyse du brut réactionnel par RMN ¹H et ¹¹B montre une conversion totale, avec la disparition du signal de l'acide benzène-1,4-diboronique (à +30 ppm en RMN ¹¹B) et l'apparition d'un quadruplet à -26,6 ppm (J=77,0 Hz), correspondant au borohydrure attendu.



Schéma II-13 : Synthèse du benzène-1,4-diborohydrure de lithium 3

Le sel de diborohydrure a été obtenu après filtration des sels d'aluminiums (tel que Al(OH)₃) formés et un lavage avec un mélange THF/toluène. Cependant, les résultats de purifications ne sont pas reproductibles et des rendements allant de 13 à 50 % sont obtenus. Cela est due à la solubilisation partielle du diborohydrure lors des lavages. En effet, même après de nombreux lavages, la présence de diborohydrure est toujours observée en RMN ¹¹B dans les sels d'aluminiums. De plus, les nombreux lavages entrainent également une solubilisation partielle de sels d'aluminiums dans le filtrat. Ne connaissant pas la pureté exacte du borohydrure **3** ainsi purifié, il a été décidé de ne pas l'isoler après synthèse et de l'engager directement par la suite.

Une fois ce borohydrure **3** formé *in situ* (sans purification des sels d'aluminiums), 2 équivalents du chlorhydrate **2** ont été ajoutés (Tableau II-3). Les groupements carbamates étant moins sensibles aux borohydrures par rapport au LiAlH₄, les amine-boranes **4-a** et **4-c** ont pu être obtenus à l'aide de conditions douces. Malgré des résultats pas toujours reproductibles, du fait des étapes de purification délicates, **4-a** et **4-c** sont obtenus avec des rendements de 99 et 83 % respectivement, dans le meilleur des cas, après filtration (Tableau II-3, entrées 1 et 5).

Ces rendements sont toutefois à prendre avec précaution, car une surestimation est possible en raison de la présence de sels d'aluminium. Une filtration à -20 °C a été réalisée pour limiter la solubilité des sels (Tableau II-3, entrée 2 et 3). Pour un temps de réaction identique de 24 heures, le rendement final est plus faible, ce qui semble indiquer que plus de sels ont précipité et que le produit souhaité est plus pur. Néanmoins il est aussi possible que la faible température ait limité l'avancement de la réaction (Tableau II-3, entrées 1 et 2). Le meilleur résultat est obtenu en augmentant le temps de réaction à 48 heures, les rendements, après filtration à -20 °C, étant de 99% (Tableau II-3, entrée 3).

Tableau II-3 : Synthèse d'amines-boranes par addition in situ du sel d'hydrochlorure 2 sur le borohydrure 3



Entrée	Sel d'éthylène diamine	Groupe Protecteur (GP)	т (°С)	Temps d'addition de 2 (h)	Temps de réaction (t) (h)	Rendement (%) ^[a]
1	2a	Boc	0	0,4	24	99
2 ^[b]	2a	Boc	0	0,4	24	55 ^[c]
3 ^[b]	2a	Boc	0	0,4	48	99
4	2c	Fmoc	t. a.	0,5	48	61
5	2c	Fmoc	0	0,5	24	83 ^[c]

[a] Rendements obtenus après purification par filtration des sels de LiCl et Al(OH)₃ [b] Filtration des sels à -20 °C
 [c] présence de sous-produits en RMN ¹H

Pour tous les composés synthétisés et purifiés, on observe du THF, qui est probablement lié fortement à la fonction amine-borane. De plus, il est difficile de resolubiliser les produits après séchage, probablement à cause de la formation de liaisons fortes intermoléculaires créant un réseau dense qui est difficile à recasser.

L'analyse de tous les produits amine-boranes, notamment en RMN ¹¹B présente certaines difficultés. En effet, en raison de la pyramidalisation du bore, le signal RMN de l'espèce observée est plus étalé et le rapport signal sur bruit faible. La multiplicité est également plus difficilement observable. De plus, la formation de ces fonctions entraine une diminution de la solubilité des composés, ce qui diminue d'autant la taille des signaux observés. Il faut alors augmenter le temps d'acquisition du signal, mais cela laisse parfois le temps au composé de se dégrader.

A ce stade, trois amine-boranes dimériques, **4-a**, **4-b** et **4-c** ont pu être isolés et caractérisés (Figure II-2).



Figure II-2 : Nouveaux amine-boranes **4-a** à **4-c** ainsi que leurs analyses RMN ¹¹B

B.5 Essais de mono-déprotection

Le défi de cette partie a été de trouver des conditions douces afin de réaliser la mono-déprotection de ces amine-boranes **4a**, **4b** et **4c**, sans dégrader les liaisons datives. En effet, il a été remarqué pendant leur synthèse que ces nouvelles molécules se dégradaient rapidement à l'air et ne pouvaient être purifiées par méthode de lavage à l'eau ou par chromatographie sur silice, du fait de la grande sensibilité des paires de Lewis comportant des liaisons B-H et N-H.

B.5.1 Groupement Boc

La méthode la plus courante de déprotection du groupement *tert*-butyl-carbamate est l'utilisation de conditions acides.

La synthèse avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique par rapport à l'amine-borane, permettant la mono-déprotection du groupement Boc, a été entreprise (Tableau II-4, entrée 1). La dégradation partielle de la fonction amine-borane est alors observée, avec l'apparition du pic correspondant à l'acide benzène 1,4-diboronique ou à un dérivé ester boronique en RMN ¹H et ¹¹B (+7,73 ppm en ¹H et +28,93 ppm en ¹¹B, Figure II-3). D'autres synthèses ont été réalisées avec l'acide trifluoroacétique (TFA), mais les mêmes résultats ont été obtenus (Tableau II-4, entrées 3 et 4). Ces réactions montrent que les fonctions amine-boranes ne sont pas stables en milieu acide, due à la présence de signaux de type RB(OR)₂ en RMN ¹¹B, indiquant une dégradation par hydrolyse/oxydation. Cette voie est alors abandonnée.





B.5.2 Groupement benzyle

La déprotection du groupement benzyle se fait par hydrogénolyse. Pour notre cas, nous avons décidé de partir sur une synthèse à l'hydrogène naissant, avec de 8 équivalents de formiate d'ammonium (NH₄HCO₂) ainsi que 10% massique de catalyseur au palladium sur charbon (Pd/C), donc en conditions plus douces qu'avec l'hydrogène moléculaire, qui demande une pression de H₂. Malheureusement, après 20 heures d'agitation à température ambiante dans le THF, seulement 12 % de la masse initiale est récupérée après traitement, composée essentiellement d'éthylène diamine libre. Là encore, l'amine-borane n'est pas stable dans ces conditions, s'accrochant surement sur le catalyseur hétérogène.

B.5.3 Groupement Fmoc

Contrairement au groupement Boc, le groupement Fmoc peut être déprotégé à l'aide d'une base, la plupart du temps une amine. Pour éviter des échanges de bases sur le bore, nous avons utilisé une base inorganique, le méthanolate de sodium (NaHCO₃). 1 équivalents de NaHCO₃ ont ainsi été ajoutés à 1 équivalent de **4-c** dans le THF à température ambiante. Encore une fois, après seulement 3 heures de réaction, une forte dégradation est observée. Le NaOCH₃ a également été testé, donnant les mêmes résultats.

Figure II-3 : spectre RMN ¹¹B de la réaction Tableau II-4, entrée 2

Pour chaque essai de mono-déprotection des groupements Boc, Bn ou Fmoc, il a été observé que les amine-boranes formés étaient trop sensibles aux conditions expérimentales, telles que les milieux acides, basiques ou métalliques. Cela réduit fortement le champ d'action pour une quelconque déprotection de ces composés. De plus, l'impossibilité de purification autre que par filtration, ou encore la dégradation de ces composés dans le temps ou dans des solvants protiques nous a conduit à conclure sur une impossibilité d'aller plus loin dans la voie de synthèse proposée au préalable (Schéma II-3).

D. Synthèse d'amine-boranes urées dimériques

Une possibilité pour réaliser la synthèse de polyamine-boranes est la formation d'un réseau supramoléculaire entre les molécules via la formation de liaisons faibles de type hydrogène ou dihydrogène. Nous avons alors imaginé la possibilité de synthétiser des amine-boranes dimères, contenant une fonction urée à chaque extrémité. En effet, les urées peuvent former des liaisons hydrogènes intermoléculaires (Figure II-4, (a)) et ainsi créer un réseau supramoléculaire, utile par exemple pour l'obtention de gels et polymères supramoléculaires, ou encore de l'encapsulage.^[17–19] Dans notre cas, l'ajout de ces liaisons hydrogènes peux donner des propriétés supramoléculaires au matériau hydrogénant, voir influencer directement la déshydrogénation, par la formation d'un plus grand nombre d'interactions intermoléculaires avec les fonctions amine-boranes (Figure II-4, (b)).



Figure II-4 : (a) Liaisons hydrogènes intermoléculaires entre deux urées et (b) formation possible de LDH entre l'urée et l'amine-borane

Nous avons alors mis au point une stratégie de synthèse, partant de la mono-protection d'une diamine, suivi de la formation de l'urée à partir de l'amine libre puis déprotection et formation du chlorhydrate, et pour finir synthèse de l'amine-borane dimère correspondant avec l'ajout du diborohydrure **3** (Schéma II-14). Nous avons entrepris la synthèse de deux urées différentes, et utilisant comme groupe protecteur le Boc. En effet, la déprotection du Boc peut mener directement à la formation du chlorhydrate, nécessaire à la formation de l'amine-borane, ce qui permet de réduire la synthèse d'une étape.



Schéma II-14 : Stratégie de synthèse d'amine-boranes urées

La mono-protection par le groupement Boc a été entreprise à 0 °C, par l'ajout d'un équivalent de Boc₂O sur 10 équivalents de diamine, en partant de l'éthylène diamine ainsi que du 1,4-diaminobutane, avec de bons rendements de 98 et 99% respectivement (Schéma II-15, (a)).

La synthèse de l'urée a été réalisée à partir d'isocyanates, en se basant sur la littérature, avec l'ajout de l'isocyanate au goutte à goutte sur l'amine à 0 °C pendant 1 heure (Schéma II-15, (b)).^[20,21] La réaction a ensuite été remontée doucement à température ambiante puis laissée sous agitation pendant 1 heure de plus. Les urées ont pu être obtenues, après évaporation des volatils ou filtration, puis lavage, avec des rendements de 99% et 83%.

La déprotection du groupement Boc a été réalisée avec l'utilisation d'un excès d'acide chlorhydrique (4 équivalents) à température ambiante, permettant le départ du groupement protecteur ainsi que la formation du chlorhydrate à partir de l'amine primaire ainsi libérée (Schéma II-15, (c)). Les chlorhydrates urées **2-d** et **2-e** ont pu être obtenus, après filtration, avec des rendements de 78 et 62% respectivement.



Schéma II-15 : (a) Mono-protection de diamines par le Boc₂O, (b) formation de la fonction urée à partir d'isocyanates puis (c) déprotection de la fonction carbamate et formation du chlorhydrate correspondant

La synthèse d'amine-boranes à partir de **2-d** ou **2-e** et de l'acide benzène-1,4-diboronique en présence de LiAlH₄ a été entreprise, reprenant les conditions préalablement optimisées. Cependant, aucun produit n'est isolé après filtration. Nous concluons donc à une insolubilité des produits formés lors de cette réaction. En effet, le fait de ne rien récupérer, même pas les réactifs de départ, ni dans le filtrat, ni dans le résidu, nous indique que nous avons bien formés quelque chose, mais l'insolubilité de ce que l'on a formé nous empêche toute caractérisation. Des tentatives d'extractions par différents solvants ont été réalisées, mais les amine-boranes n'ont jamais pu être isolés. Il est possible que les fonctions urées permettent la formation d'un réseau dense empêchant toute solubilisation des produits formés. Ces amine-boranes urées dimères n'ont donc pas pu être obtenus.

Au cours de cette partie, la synthèse de nouvelles molécules amine-boranes dimères inédites a été entreprise. Ces nouvelles molécules sont cependant trop sensibles et réactives pour être engagées dans des étapes de synthèses supplémentaires et ainsi augmenter le nombre de fonctions amine-boranes au sein de leur squelette carboné. Cependant, ces nouveaux composés, isolés et caractérisés (Figure II-2), feront l'objet d'études plus poussées dans la suite de ce chapitre.

III. Synthèse d'oligomères amine-boranes par polycondensation

Pour accéder à des oligomères contenant des paires de Lewis amine-boranes, une autre stratégie a été mise en place, basée sur une polycondensation de type AA/BB avec l'ajout d'agents stoppeurs. Cela permet l'obtention d'objets de petite taille, dictée par la proportion entre les monomères di-fonctionnalisés et les agents stoppeurs mono-fonctionnalisés. Cependant, contrairement à une méthode de synthèse étape par étape, la polycondensation ne permet pas un contrôle strict de la taille des chaines et celles-ci possèderont une dispersité, de l'ordre de 2 dans le cas des polycondensations.

A. Rappels sur la synthèse de polyamine-boranes

Pour réaliser cette synthèse, nous nous sommes appuyés sur les travaux réalisés lors de la thèse d'Audrey Ledoux sur la synthèse de polyamine-boranes par polycondensation.^[1] Elle utilisait des diamoniums et diborohydrures en tant que monomères bifonctionnels, permettant l'obtention d'homopolymères fonctionnalisés en une étape. Cette voie synthétique, permettant l'obtention de polymères incluant les fonctions -BH₂•NH₂- en chaine principale, a permis d'apporter une grande variété structurale, par la variation des espaceurs, notamment ceux de la diamine (Figure III-1).



Figure III-1 : Stratégie de synthèse de polyamine-boranes en chaine principale par polycondensation de type AA / BB et structures obtenues lors des travaux de thèse d'Audrey Ledoux

La nature des espaceurs joue un rôle important. En effet, ils exercent une influence sur la rigidité et ainsi sur la solubilité des chaines formées. Lors des travaux précédents, des diamines aliphatiques avaient été sélectionnées. Ce sont de bonnes bases de Lewis, qui permettent la formation de paires de Lewis stables. De plus, la partie aliphatique permet d'augmenter la solubilité du polymère dans les solvants organiques. Cette solubilité peut encore être améliorée en incorporant des fonctions éthers (Figure III-1). Le choix de l'espaceur aromatique pour le monomère diboré a été influencé par la stabilité que celui-ci apporte (en particulier pour éviter les phénomènes de déborylation et d'hydrolyse de la liaison C-B), mais également par l'augmentation de la température de transition vitreuse du polymère formé par apport de rigidité, contrebalançant la flexibilité des espaceurs diamines.

La principale limitation rencontrée par Audrey Ledoux lors de son étude a été la solubilité des espèces formées. En effet, à basse température, les polymères ont montré des problèmes de solubilité dans de nombreux solvants, et à plus haute température (au-dessus de 50 °C), ces mêmes polymères commencent à déshydrogéner. Il faut donc réussir à jouer sur la nature des espaceurs utilisés pour permettre de réaliser la synthèse de polymères, ou dans notre cas d'oligomères, ayant une solubilité suffisante dans les solvants de synthèse pour être purifiés et analysés, voire utilisés par la suite.

B. Développement de la méthodologie d'obtention d'oligomères

Le défi du choix des structures des espaceurs et agents stoppeurs est de jongler entre la stabilité apportée aux chaines formées, la capacité de stockage en masse de l'hydrogène que l'on veut la plus grande possible et la solubilité du matériau. Pour ce faire, différentes diamines ont été sélectionnées (Figure III-2 (a)) : des diamines aliphatiques, possédant des chaines carbonées allant de 2 à 4 carbones, augmentant la flexibilité des chaines ainsi que leur solubilité, mais diminuant la capacité de stockage d'hydrogène ; une diamine possédant des fonctions éthers, qui a permis l'augmentation importante de la solubilité dans les études précédentes ; et une amine aromatique, la 1,4-dianiline, permettant l'obtention d'objets plus rigides et une délocalisation électronique possible.

Pour ce qui est de l'agent stoppeur, nous avons choisi une amine monofonctionnelle, plus facile d'accès qu'une molécule borée. Nous avons sélectionné la diéthylamine pour son fort pouvoir nucléophile et son encombrement plutôt réduit et la benzylamine car elle est observable en RMN ¹H (position benzylique à 4,3 ppm dans le CDCl₃), ce qui facilite la caractérisation des oligomères formés (Figure III-2, (b)).

L'acide benzène-1,4-diboronique a été sélectionné en tant que monomère boré pour sa stabilité et sa capacité à résister à la déborylation lors des synthèses d'amine-boranes (Schéma III-2, (c)). Dans un premier temps nous n'avons pas fait varier l'espaceur boré pour ne pas complexifier le système en faisant varier trop de paramètres en même temps.



Figure III-2 : (a) diamines utilisées en tant que monomère AA (b), amines utilisées en tant qu'agent stoppeur A, (c) dibore utilisé en tant que monomère BB

Nous avons réutilisé la stratégie de polycondensation par métathèse de sels, en partant de l'acide benzène 1,4-diboronique en tant que monomère BB, ainsi que d'un chlorhydrate de diamonium et d'un chlorhydrate d'amonium, en tant que monomère AA et agent stoppeur A respectivement, tous les trois en quantités variables. Ces trois composés ont réagi à température ambiante avec l'ajout au goutte à goutte sur 1 heure d'une solution de LiAlH₄ (Schéma III-1). Les oligomères ainsi obtenus ont été purifiés des sels insolubles formés par filtration et rinçage au THF.



Schéma III-1 : Synthèse d'oligomères amine-boranes par métathèse de sels à l'aide d'amines monofonctionnelles en tant qu'agents stoppeurs

La quantité d'agent stoppeur ajoutée a été déterminée en fonction du nombre d'unités de répétitions désirées par la formule de Flory, permettant de déterminer le degré moyen de polymérisation en nombre en présence d'agent stoppeur (Équation 1, Équation 2).^[22]

$$DP_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$
 avec pour p = 1 $DP_n = \frac{1+r}{1-r}$

Avec : *DP*_n = degré moyen de polymérisation en nombre

r = ratio molaire des monomères

p = conversion

Équation 1 : Expression du degré de polymérisation DP_n en fonction du ratio molaire r

$$r = \frac{N_{BB}}{N_{AA} + 2N_A}$$

Avec : r = ratio molaire

N_{BB} = nombre de moles initiales de type BB

N_{AA} = nombre de moles initiales de type AA

N_A = nombre moles initiales d'agent stoppeur de type A

Équation 2 : Expression du ratio molaire en fonction de la quantité initiale de monomère difonctionnel BB et AA ainsi que de l'agent stoppeur monofonctionnel A

Dans notre étude, nous avons déterminé un degré de polymérisation moyen en nombre optimal entre 3 et 6 unités de répétitions. En effet, le but est l'obtention d'objets possédant des petites tailles avec 6 unités de répétitions (UR) au maximum pour rester dans la gamme des oligomères et ainsi éviter des phénomènes d'enchevêtrement. Pour nos synthèses, dans le but de calculs simplifiés, nous sommes partis dans un premier temps sur l'ajout de 5 mmol de monomère difonctionnel de type AA et BB avec l'ajout de 1 mmol d'agent stoppeur. Ces proportions nous donnent alors un ratio molaire r égal à 0,71, donnant un DP_n théorique d'environ 6 unités de répétitions. Lors de nos synthèses, les oligomères formés ont tous été caractérisés par RMN ¹¹B, pour déterminer la formation des fonctions amine-boranes (de -9 à -11 ppm) ainsi que la consommation totale de l'acide boronique (+30 ppm) ou du borohydrure (-27 ppm). La RMN ¹H a permis de déterminer la taille moyenne des objets à l'aide des bouts de chaines monoamines provenant de l'agent stoppeur (voir ci-dessous). L'analyse IR (v_{B-H} autour de 2300 cm⁻¹) a permis aussi de confirmer ces résultats.

En premier lieu, nous avons tenté de synthétiser un oligomère en utilisant comme réactifs l'acide benzène 1,4-diboronique, le chlorhydrate de l'éthylène diamine ainsi que le chlorhydrate de la diéthylamine en proportions molaires de 5/5/1, en utilisant le protocole préalablement proposé. Après filtration ainsi que de nombreux lavages, le produit synthétisé n'a été récupéré que sous forme de traces. Cela a été attribué à sa trop faible solubilité. Il est donc retenu dans les sels d'aluminiums et de lithiums lors de la filtration. La même synthèse a alors été réalisée en utilisant comme agent stoppeur le chlorhydrate de benzylamine, donnant après purification un rendement de 55% (Tableau III-1, entrée 1).

Comme mentionné précédemment, après évaporation du solvant, le produit est difficilement resolubilisable dans le THF. Nous pensons que cela est dû à des interactions intermoléculaires via les liaisons dihydrogènes (LDH) et dipolaires, à l'état solide. Cependant, des molécules de THF restent aussi fortement liées au produit, et il n'a pas été possible d'obtenir des objets totalement dépourvus de solvant. La difficulté à resolubiliser le produit après purification a posé des problèmes pour les analyses ultérieures. En effet, la détermination des masses molaires moyennes par chromatographie d'exclusion stérique (CES) n'a pas pu être réalisée du fait de la faible solubilité des échantillons. De plus, même lorsque les échantillons sont gardés en solution, ils finissent par s'agglomérer et précipiter, entrainant les mêmes problèmes lors des analyses CES. Les analyses RMN ont pu néanmoins être entreprises avec la resolubilisation partielle des échantillons dans du THF deutéré.

L'analyse RMN ¹¹B a permis de confirmer, avec l'apparition d'un seul pic large à -9,5 ppm, l'obtention des fonctions amine-boranes ainsi que de s'assurer que tout le benzène 1,4-diborohydrure de lithium a été totalement consommé. L'analyse ¹H a permis de déterminer le degré de polymérisation moyen de l'oligomère obtenu. D'après l'intégration des -CH₂- benzyliques par rapport à l'intégration des H aromatiques, l'oligomère comporterait 2 groupements stoppeurs pour 1,5 groupements aromatiques diborés, soit un *DP*_n entre 0 et 1 (la moitié des oligomères possédant 2 fonctions amine-boranes et l'autre moitié en possédant 4). Cela veut dire que la valeur théorique du *DP*_n n'est pas atteinte.

Ces résultats peuvent s'expliquer par la solubilité des chaines obtenues. En effet, l'analyse de la RMN ¹¹B semble indiquer que la conversion de l'espèce borée est totale. On n'observe plus les pics des produits de départ (+30 et -27 ppm) et ce sont des espèces relativement solubles dans le THF (elles seraient présentes dans le filtrat avec l'oligomère). Le fait que l'on semble avoir une conversion totale, mais que le degré de polymérisation moyen soit relativement bas, avec un rendement de 55%, peut s'expliquer par la mauvaise solubilité de chaines formées, notamment les plus longues, qui précipitent dans le THF et sont ainsi retenues avec les sels lors de l'étape de filtration, menant ainsi à une discrimination par la taille. Cela peut également s'expliquer par le fait que le solvant deutéré ne permet la resolubilisation que des petites chaines, mais pas de celles possédant un DP_n plus élevé (5-6), due à de trop nombreuses interactions de LDH et dipolaire.

Par la suite, nous avons mené une étude avec les 5 diamines sélectionnées, en utilisant cette même méthode de synthèse et en variant les proportions de monomères et d'agents stoppeurs (Tableau III-1). Ces 5 oligomères obtenus se présentent sous la forme de poudres blanches.

Tableau III-1 : Synthèse de différents oligomères avec variation du monomère AA et de la proportion AA / BB / S

$$AA + BB + S \xrightarrow{1,5 \text{ éq. LiAlH}_4} S \xrightarrow{BB} (AA \xrightarrow{BB})_n S$$

AA = diamine hydrochlorée

BB = acide benzène 1,4-diboronique

S = benzylamine hydrochlorée

Entrée	ΑΑ	Oligo.	Proportion BB / AA / S	<i>DP</i> n théorique	DP n ^[a]	Rdt. (%) ^[b]
1	CIH.H ₂ N NH ₂ .HCI	0-1	5/5/1	6	0-1	55
2	CIH.H ₂ N NH ₂ .HCI	0-1	3,2/2,3/1,1	6	0-1	33
3	CIH.H ₂ N NH ₂ .HCI	0-2	3,2/2,3/1,1	6	0-1	48
4	CIH.H ₂ N NH ₂ .HCI	O-3	3,2/2,3/1,1	6	0-1	53
5	CIH.H ₂ N NH ₂ .HCI	O-3	5/5/1	6	0-1	37
6	CIH.H ₂ N NH ₂ .HCI	O-3	2/1,5/1	4	0-1	67
7	CIH.H ₂ N	O-4	5/5/1	6	1-3	74
8	CIH.H ₂ N	O-4	2/1,5/1	4	1-3	73
9	$H_2N \sim 0 \sim NH_2$	0-5	2/1,5/1	4	0-1	24

[a] Degré de polymérisation déterminé par RMN ¹H [b] Rendement après purification par filtration

L'ajout d'une plus grande quantité de dibore BB (3,22 mmol) que de diamine AA (2,32 mmol) a été testé. La quantité de stoppeur a été ajustée pour obtenir un DP_n théorique de l'ordre de 6 (r = 0,72, $DP_{nthéo} = 6,14$) (Tableau III-1, entrées 2-4). La RMN ¹H ne montre aucun changement de DP_n par intégration des bouts de chaines, montrant une nouvelle fois l'incapacité à observer des oligomères de plus grandes tailles.

Certaines synthèses ont été réalisées avec des proportions non-stœchiométrique de monomères et agents stoppeurs permettant d'obtenir des *DP*_n théoriques d'environ 4 (Tableau III-1, entrées 6, 8-9). Malgré l'augmentation du rendement final dans certains cas, aucun autre changement n'a été observé.

L'augmentation du rendement pour **O-3** permet néanmoins de confirmer qu'une plus grande quantité de petites chaines a été formée et solubilisée.

Les rendements, pour des protocoles identiques, ne sont pas toujours reproductibles. A nouveau, ceci semble être dû à la précipitation des plus longues chaines lors de la filtration et des lavages successifs. En effet, la proportion des chaines longues formées puis précipitées peut varier suivant les manipulations, entrainant une baisse plus ou moins importante du rendement final.

Cependant, malgré leurs petites tailles, les 5 oligomères **O-1** à **O-5** ont été obtenus, avec la confirmation de leur structure par RMN ¹¹B, ¹H et IR, avec des rendements allant de 24 à 74 %.

Leur purification ainsi que leur re-solubilisation et leurs analyses sont plus faciles avec l'augmentation du nombre de carbone de la diamine (**O-3** plus solubilisable que **O-2**, lui-même plus solubilisable que **O-1**). Cependant, contrairement à ce qui a été observé lors des travaux précédemment réalisés sur les polymères, l'oligomère **O-5** a été obtenu avec des rendements faibles (de l'ordre de 24%). Cela peut éventuellement s'expliquer par le fait que malgré une meilleure solubilité, de plus longues chaines ont été formées et ont donc été plus retenues avec les sels lors de la filtration.

Pour tous les oligomères, à l'exception de **O-4**, un degré de polymérisation moyen d'environ 0-1, soit un mélange 50/50 de dimères à 2 fonctions amine-boranes et d'oligomères à 4 fonctions amine-boranes a été obtenu. L'exception de l'oligomère **O-4** peut s'expliquer par le fait que la fonction aniline apporte plus de rigidité, empêchant alors certaines interactions intermoléculaires, évitant ainsi une trop forte agglomération (qui entraine la précipitation). Il peut aussi s'agir d'un biais réactif, qui entraine la formation de plus petites chaines, plus solubles. On obtient alors un degré de polymérisation après filtration plus élevé, de 1-3. Cette observation est également appuyée par les rendements obtenus pour **O-4**, plus élevés qu'avec les autres oligomères, de l'ordre de 74%, montrant donc une meilleure solubilité des chaines. Les *DP*_n sont donc plus représentatifs.

De façon générale, lors des synthèses d'oligomères avec agents bloqueurs de chaines, les interactions intermoléculaires entrainant l'agglomération et la précipitation sont un paramètre clé de la solubilité de ceux-ci.

Malgré une discrimination de certaines tailles de chaines durant l'étape de filtration et une capacité de stockage en H₂ relativement faible de l'ordre de 2-3% massique, nous avons réalisé la synthèse et isolé 5 nouveaux oligomères **O-1** à **O-5** (Figure III-3). Une étude de leurs déshydrogénations ainsi que leur capacité de réduction de fonctions chimiques, qui semble prometteuse, sera réalisée dans la suite de ce chapitre.



 $\begin{array}{l} \textbf{O-1}: R = -CH_2-CH_2\text{-}; n = 0\text{-}1\\ \textbf{O-2}: R = -CH_2-CH_2\text{-}CH_2\text{-}; n = 0\text{-}1\\ \textbf{O-3}: R = -CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}; n = 0\text{-}1\\ \textbf{O-4}: R = -Ph\text{-}; n = 1\text{-}3\\ \textbf{O-5}: R = -CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}; n = 0\text{-}1\\ \end{array}$

Figure III-3 : Nouveaux oligomères amine-boranes O-1 à O-5

C. Synthèse d'homologues moléculaires

Pour parfaire notre étude comparative sur nos amine-boranes, la synthèse d'équivalents moléculaires de ces oligomères a été réalisée. A partir de deux équivalents du sel de la benzylamine et d'un équivalent d'acide 1,4-benzène diboronique, la molécule **4-d** est facilement obtenue par l'ajout de LiAlH₄ de façon quantitative en une étape (Schéma III-2, (a)). La molécule **4-e**, n'a quant à elle pu être obtenue avec de bons rendements par voie directe. Le passage par le sel de diborohydrure **3**, moins réactif, semble nécessaire. L'ajout du sel d'éthylamine est par la suite réalisé *in situ*, sans purification préalable de **3**. Cela permet l'obtention de **4-e** de façon quantitative après filtration (Schéma III-2, (b)).



Schéma III-2 : Synthèse des homologues moléculaires 4-d et 4-e

La synthèse de ces deux molécules permet l'obtention de dimères amine-boranes, mimant les unités de répétitions des oligomères, **4-d** en prenant en compte les bouts de chaines et **4-e** pour ce qui est de mimer les diamines aliphatiques du cœur de chaine. Cela permettra également de réaliser une comparaison de la réactivité de ces deux molécules avec les amine-boranes dimères **4-a** à **4-c**, préalablement synthétisés et possédant différents groupements protecteurs en bouts de chaines, pouvant influencer leurs réactivités.

D. Variation de l'espaceur boré

La synthèse de nouveaux espaceurs diborés, de type aliphatique sp² et sp³ a été entreprise, permettant la formation d'amine-boranes au squelette plus varié, permettant par exemple une meilleure flexibilité des chaines.

Yoshida et son équipe ont décrit la formation d'alcènes 1,2-diborés à partir d'alcynes centraux et de di(pinacolato)diboré (B₂pin₂) *via* une diborylation par catalyse au cuivre.^[23] Cependant, nous n'avons pas réussi à reproduire les résultats de la publication. En effet, les conditions opératoires sont très sensibles et la procédure ne nous a pas permis d'obtenir de bons rendements de réaction (Schéma III-3, (a)). De plus, nous avons observé une limitation dans la purification du produit formé. En effet, après avoir réalisé une chromatographie sur silice, la RMN ¹¹B du produit présente, en plus du pic attribué au produit à +22,3 ppm, une impureté à +31,4 ppm, que l'on pense être du B₂pin₂ n'ayant pas réagi. Le produit est alors isolé avec un rendement faible de 24% et une pureté d'environ 60% (déterminé par RMN du bore).

Chapitre 2 : Amine-boranes oligomères comme sources de dihydrogène

Une autre voie de synthèse de molécules diborées consiste à réaliser la 1,2-diboration a l'aide de B₂pin₂, catalysé par une base de Lewis à partir d'alcènes.^[24] La diboration du 1-hexène a été réalisée en suivant les conditions de Fernandez et son équipe, permettant d'obtenir le produit 1,2-diboré avec un rendement de 53% après traitement et purification (Schéma III-3, (b)). La structure du produit a pu être confirmée en spectrométrie de masse et sa pureté a été confirmée en RMN ¹¹B. Le produit ne montre qu'un seul pic à +34,2 ppm.



Schéma III-3 : Synthèse de nouveaux espaceurs diborés par 1,2-dihydroboration

Ces deux nouveaux espaceurs diborés ont par la suite été engagés dans la synthèse d'amine-boranes, avec l'utilisation de deux équivalents de benzylamine en tant que base de Lewis.

Malgré une pureté d'environ 60% (déterminé par RMN ¹¹B), le premier diboronate **2-f**, a été engagé avec deux équivalents du chlorhydrate de la benzylamine et traité par l'ajout lent de LiAlH₄ à 0 °C, par la méthode de formation des amine-boranes en une étape (Schéma III-4, (a)). Cependant, d'après l'analyse par RMN ¹¹B, la formation que d'une très petite quantité de fonctions amine-boranes (singulet étalé à -10,5 ppm) est observée. Le reste du produit possède des fonctions amine-boranes de type R₃N•BH₃ (quadruplet à -18,0 ppm), provenant de la réaction de LiAlH₄ avec le B₂pin₂ résiduel, ou bien d'une réaction de déborylation partielle du produit de départ, et d'une majorité de fonctions borées oxydées, de type R-B(OR)₂ (+31,2 ppm). Le passage par l'intermédiaire diborohydrure de lithium, moins réactif que le LiAlH₄, ne permet pas d'améliorer la sélectivité des produits obtenus (Schéma III-4, (b)). En effet, une analyse RMN ¹¹B du diborohydrure formé in situ nous permet de voir une grande proportion de BH_4^- (quintuplet à -41,0 ppm), due à une déborylation du produit de départ, ainsi que deux petits signaux correspondants à des borohydrures de type R-BH₃Li (quadruplet à -28,0 et -31,2 ppm). Malgré la formation de borohydrures de façon minoritaire, deux équivalents du chlorhydrate de la benzylamine ont été ajoutés à cet intermédiaire, donnant les mêmes produits que lors de la synthèse en une étape, mais dans des proportions différentes. L'amine-borane désiré est néanmoins en proportion plus importante (Schéma III-4, (b)). De plus, l'utilisation d'un ester boronique comme produit de départ boré entraine la formation de sels d'aluminium avec le pinacol libéré. Malgré une tentative de précipitation sélective, ces sels restent solubles dans le solvant et sont retrouvés majoritairement dans le produit après filtration. Cette première voie est alors écartée.



Schéma III-4 : Schémas réactionnels des tentatives d'accès à l'amine-borane à partir de 2-f. (a) RMN ¹¹B des produits obtenus à partir de 2f ; (b) RMN ¹¹B des produits obtenus en passant par le borohydrure.

En revanche, la synthèse du deuxième amine-borane à partir de **2-g** par voie directe permet l'obtention de l'amine-borane souhaité de façon quantitative (Schéma III-5). Cependant, comme précédemment, les sels d'aluminiums formés avec le pinacol libéré restent solubles et ne peuvent donc pas être purifiés. Deux pics sont observés en RMN ¹¹B, à -7,1 et -10,2 ppm, correspondant aux deux fonctions amine-boranes de la molécule **4-f**, non équivalentes. La structure a été confirmée en spectroscopie de masse, avec l'obtention des pics moléculaires de **4-f**, mono et di-déshydrogénés.



Schéma III-5 : (a) Synthèse de l'amine-borane 4-d par voie directe et (b) analyse RMN ¹¹B du produit formé

La synthèse d'oligomères à partir de cet espaceur boré n'a pas été entreprise, à cause de la présence des sels d'aluminium au sein de la molécule **2-g**, car cela entrainerait trop d'erreurs dans les ratios molaires de la polycondensation.

Dans cette partie, nous avons tenté la synthèse d'amine-boranes de type -NH₂•BH₂-, comportant plusieurs paires de Lewis au sein d'un squelette carboné. Malgré la difficulté d'arriver à des oligomères comportant plus de 4 fonctions amine-boranes, en raison de phénomènes d'agglomération due à des interactions intermoléculaires, nous avons réussi à synthétiser et caractériser 5 oligomères, en faisant varier l'espaceur carboné de la diamine, avec **O-1** à **O-5**. Leurs homologues moléculaires **4-d** et **4-e** ont été synthétisés avec succès. Une molécule présentant un espaceur boré différent a également été obtenue. Ces composés sont très insolubles à cause des fonctions amine-boranes, ce qui rend leurs purification et caractérisation difficiles. De plus, des analyses RMN ont révélé que ces molécules se décomposaient à température ambiante lorsqu'elles sont solvatées. Leur stockage sous forme solide reste possible sous conditions inertes, malgré une dégradation lente observée lors du stockage sur plusieurs mois. Cependant, les produits, même sous forme solide, se dégradent rapidement à l'air libre. Les solides blancs deviennent marron intense au bout de quelques heures, due à des phénomènes d'oxydation/hydrolyse.

IV. Transfert d'hydrogène sur différents substrats : études comparatives

Les amine-boranes de type -NH₂•BH₂- peuvent être utilisés en tant que sources de dihydrogène *in situ* pour la réduction de composés insaturés. Ces hydrogénations ont été présentées en détail dans le chapitre 1. Pour mieux comprendre la réactivité des amine-boranes nouvellement synthétisés, nous avons entrepris la réduction de plusieurs substrats.

L'utilisation de ces amine-boranes en tant que sources de dihydrogène permettra d'étudier l'effet de la nature des substituants ainsi que du squelette carboné sur leur capacité à réaliser ces réductions et, nous l'espérons, d'en déduire une relation structure-réactivité.

Tous les amine-boranes précédemment synthétisés n'ont pas été utilisés lors de cette étude. Nous avons sélectionnés deux amine-boranes comportant des groupements fonctionnels en bouts de chaines **4-a** et **4-b**, deux oligomères possédant une solubilité raisonnable ainsi que des structures d'espaceurs variées **O-3** et **O-4**, un homologue moléculaire de ces oligomères **4-d**, et l'amine-borane possédant un espaceur diboré aliphatique **4-f** (Figure IV-1). Ce dernier contient également des sels d'aluminium, qui sont des acides de Lewis. Ils peuvent alors avoir un effet sur la réactivité lors des hydrogénations et permettra de réaliser des comparaisons avec les amine-boranes n'en contenant pas.



Figure IV-1 : Amine-boranes sélectionnés pour l'étude de la réduction de fonctions insaturées

Nous avons choisi de travailler sans catalyseur. Pour ce qui est des substrats, nous avons sélectionné des fonctions plus ou moins difficiles à réduire par l'utilisation d'amine-boranes, telles que des carbonyles, imines, mais également des alcynes et alcènes.

Toutes les réactions de réductions ont été réalisées en tube de Young, sous atmosphère inerte et en utilisant comme solvant le THF deutéré (Schéma IV-1). Les réactions de réduction ont été entreprises à température ambiante, avec l'utilisation d'un équivalent de fonction amine-borane pour un équivalent de fonction à hydrogéner. Les rendements et conversions, ainsi que les cinétiques de réactions ont pu être suivies par RMN ¹H et ¹¹B, à t₀, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h et 18 h à l'aide du tétrachloroéthane (C₂H₂Cl₄) en tant qu'étalon interne. Les bruts réactionnels ont ensuite été analysés par chromatographie gazeuse couplée par spectrométrie de masse (GCMS) pour confirmer les structures observées en RMN.
Chapitre 2 : Amine-boranes oligomères comme sources de dihydrogène



Schéma IV-1 : Schéma général de l'utilisation des amine-boranes en réduction de substrats

A. Transfert d'hydrogène sur des groupements carbonyles

Différents carbonyles ont été sélectionnés, deux aldéhydes, le benzaldéhyde et l'hexanal, ainsi que deux cétones, l'acétophénone et la benzophénone (Tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Réduction de substrats carbonyles. Etude comparative entre différents amine-boranes^[a]

0	AB	OH ⊥
$R_1 R_2$	THF-d8, t. a.	R ₁ R ₂

Entrée	Substrat	Rendement (conversion) (%)								
		4-a	4-b	4-d	4-f	0-3	0-4			
1	Benzaldéhyde	99 (99)	27 (70)	32 (90) ^[b]	39 (99)	99 (99)	78 (99) ^[b]			
2	Hexanal	90 (99)	97 (99)	29 (99)	39 (99)	99 (99)	97 (99)			
3	Acétophenone	82 (82)	22 (22)	32 (35)	31 (49)	85 (85)	37 (37)			
4	Benzophenone	73 (73)	8 (8)	27 (36)	36 (37)	83 (83)	34 (34)			

[a] Conditions : Substrat (0,08 mmol), amine-borane (0,08 mmol en paires de Lewis), THF-d⁸, t. a., 18 h; [b] présence de dibenzylimine en tant que sous-produit.

Les réductions des aldéhydes (Tableau IV-1, entrées 1 et 2) sont très rapides et la conversion, sauf pour le cas de **4-b**, est quantitative. Les alcools désirés sont obtenus avec de bons rendements, voire de façon quantitative, dans le cas de **4-a** et **O-3**, sauf dans le cas de **4-d** et **4-f**, ou les rendements chutent en-dessous de 40%. Les sous-produits aminoboranes, produits de déshydrogénations des AB engagés, sont insolubles et peuvent donc être facilement filtrés. Les rendements moyens obtenus dans le cas de **4-f**, en comparaison aux rendements relativement similaire de **4-b** et **4-d** ou aux rendements supérieurs de **4-a** permettent de montrer que l'influence des sels d'aluminium est marginale dans le cas des transferts d'hydrogène.

Cependant, de la dibenzylimine a été détectée dans le cas de la réaction entre le benzaldéhyde et **4-d** et **O-4** (Tableau IV-1, entrée 1), à 46% et 23% de rendement, respectivement. Cette imine est obtenue par réaction entre le benzaldéhyde et la benzylamine provenant de la dégradation de l'amine-borane. Nous supposons que ce sous-produit non désiré est obtenu lorsque le transfert d'hydrogène est plus lent, laissant le temps à l'imine de se former. De plus, cela met en évidence le fait que les paires de Lewis formées sont suffisamment réversibles pour que les amines terminales des amine-boranes dimères et oligomères puissent réagir en tant que substrat chimique.

Dans le cas des cétones (Tableau IV-1, entrées 3 et 4), les conversions observées en RMN sont plus lentes que dans le cas des aldéhydes (Figure IV-2). Les sélectivités avoisinent les 100% dans la plupart des cas, excepté dans le cas de la réduction de la benzophénone avec **4-f**, ce qui suggère que les cétones ne subissent aucunes autres réactivités que la réduction. De plus, aucun autre sous-produit n'a été détecté en RMN ou GCMS. Dans le cas des cétones, de façon plus évidente que dans le cas des aldéhydes, de meilleurs rendements sont obtenus avec les AB **4-a** et **0-3**.



Figure IV-2 : Analyses des bruts réactionnels par RMN ¹H de la conversion des 4 fonctions carbonyles par (a) **O-3**, (b) **4-a**, (c) **4-b**, (d) **4-d**, (e) **4-f** et (f) **O-4** en fonction du temps

B. Transfert d'hydrogène sur des fonctions imines

Dans un deuxième temps, la réduction d'imines a été entreprise. La réduction de la diphénylimine et de la diphényl-sulfonylimine (PhC=NSO₂Ph) par les 6 AB a permis d'obtenir de hautes conversions (Tableau IV-2).

Tableau IV-2 : Réduction d'imines. Etude comparative entre différents amine-boranes^[a]



Entrée	Substrat	Rendement (conversion) (%)							
		4-a	4-b	4-d	4-f	0-3	0-4		
1	Diphénylimine	59 (96) ^[b]	34 (88) ^[b]	14 (87) ^[c]	39 (92) ^[b,c]	62 (87) ^[c]	20 (59) ^[c]		
2	Diphényl- sulfonimine	73 (99) ^[b]	78 (99) ^[b]	23 (99) ^[c]	42 (99) ^[c]	88 (99) ^[c]	28 (99) ^[c]		

[a] Conditions : Substrat (0,08 mmol), amine-borane (0,08 mmol en paires de Lewis), THF-d⁸, t. a., 18 h; [b] présence d'alcool benzylique [c] présence de dibenzylimine.

Des sous-produits, dans des proportions non négligeables, ont cependant été détectés. En effet, l'alcool benzylique, provenant de la réduction du benzaldéhyde, lui-même provenant de la dégradation de l'imine, a été observé dans de faibles proportions, dans le cas de l'utilisation de **4-a** (15% pour l'entrée 1, 1% pour l'entrée 2), **4-b** (7% pour l'entrée 1, 11% pour l'entrée 2) et **4-d** (4% pour l'entrée 1) (Tableau IV-2). De plus, comme dans le cas des aldéhydes, la dibenzylimine, est également observée, dans certains cas de façon majoritaire, dans le cas de **4-d** (15% pour l'entrée 1, 70% pour l'entrée 2), **4-f** (37% pour l'entrée 1, 58% pour l'entrée 2), **0-3** (17% pour l'entrée 1, 12% pour l'entrée 2) et **0-4** (7% pour l'entrée 1, 7% pour l'entrée 2) (Schéma IV-2) (exemple en Figure IV-3 des analyses RMN et GCMS du brut réactionnel de la réduction de la diphénylimine par **4-a**).



Schéma IV-2 : Synthèse des différents produits obtenus lors de la réduction de la diphénylimine



Figure IV-3 : Exemple d'analyse du brut réactionnel par RMN ¹H et GCMS de la réduction de la diphénylimine par 4-a

De plus, dans le cas de **O-4**, on observe également le produit de la condensation entre le benzaldéhyde formé et la dianiline, avec un rendement de 65% dans le cas de la réduction de la diphényl-sulfonimine (Figure IV-4) (Voir partie expérimentale Table 5 et 6 pour les tableaux détaillés des produits formés). Ces réductions d'imines sont donc moins sélectives que celles des cétones ou aldéhydes.



Figure IV-4 : structure du produit de condensation du benzaldéhyde avec la dianiline

Malgré la présence de nombreux sous-produits, les amines issues de la réduction des imines sont obtenues avec des rendements allant de 14 à 62% pour la diphénylimine et de 23 à 88% pour la diphényl-sulfonylimine, plus réactive (Tableau IV-2). Les meilleurs rendements sont obtenus **4-a** et **O-3** en tant que réducteur.

C. Transfert d'hydrogène sur des fonctions alcynes

En considérant les résultats précédents, des substrats plus difficilement réductibles par les amine-boranes, tels que des alcynes, ont été choisis. Un alcyne polarisé par un groupement électroattracteur, facilitant la réaction de réduction par polarisation de la triple liaison, le 2-octynoate de méthyle, a été testé (Figure IV-5). Aucune réactivité ni dégradation n'a été observée.



Figure IV-5 : Structure du 2-octynoate de méthyle

Nous avons alors sélectionné deux autres alcynes, symétriques et plus pauvres électroniquement, le diméthylacéthyldicarboxylate (DMAD) et le diéthylacétyldicarboxylate (DEAD) (Tableau IV-3).

Ces deux alcynes donnent de hautes conversions (Tableau IV-3, entrées 1 et 2) avec tous les amine-boranes. Mais, malgré de meilleurs rendements observés dans le cas des molécules **4-a** avec 25 et 45%, et **0-4** avec 28 et 32%, les rendements obtenus sont moyens voire faibles. Dans le cas du DMAD, le seul isomère observé est l'isomère *E* (formation du diméthyle fumarate), soit l'isomère le plus stable d'un point de vue thermodynamique. Pour ce qui est du DEAD, les deux isomères sont formés, avec le *E* majoritaire dans la plupart des cas, allant en proportion *E/Z* de 1:1 pour l'utilisation de la molécule **4-a** à 2,7:1 pour la molécule **4-f** (Schéma IV-3, (a)). De plus, dans le cas du DEAD, des traces du produit de double réduction (l'alcane correspondant) sont obtenues, dans le cas de **4-a**, **4-f** et **0-3**, de 4%, 2% et 10% respectivement (Schéma IV-3, (b)).

Tableau IV-3 : Réduction d'alcynes pauvres. Etude comparative entre différentes amine-boranes^[a]

$$RO_2C \longrightarrow CO_2R \xrightarrow{AB} RO_2C_{u} \longrightarrow CO_2R$$

THF-d8, t. a.

Entrée	o Substrat	Rendement (conversion) (%)								
	e Substrat	4-a	4-b	4-d	4-f	O-3	0-4			
1	MeO ₂ C — CO ₂ Me DMAD	25 ^[b] (94) [E]	0 (81)	12 ^[b] (74) [E]	16 ^[c] (99) [E]	28 ^[d] (99) [E]	5 ^{[e] (} 99) [E]			
2	EtO ₂ CCO ₂ Et DEAD	45 ^[h] (99) [E/Z 1:1]	13 ^[f] (84) [E/Z 2,2:1]	5 ^[g] (47) [E/Z 1,5:1]	11 ^[b] (81) [E/Z 2,7:1]	32 ^[h] (99) [E/Z 1,9:1]	9 ^[d] (81) [E/Z 2:1]			

[a] Conditions : substrat (0,08 mmol), amine-borane (0,08 mmol en paires de Lewis), THF-d⁸, t. a., 18 h; [b] à [h] : présence de sous-produits détectés par RMN ¹H et GCMS : [b] ~60%; [c] ~70%; [d] ~50%; [e] ~15%; [f] ~20%; [g] ~25%; [h] ~35%; voir partie expérimentale Table 7 et 8 pour les tableaux détaillés des produits formés.

Ces rendements de modérés à faibles s'expliquent par la présence de sous-produits, parfois formés en plus grande quantité que le produit de réduction désiré (Tableau IV-3, [b] - [h]). Le principal sous-produit formé est issu de l'hydro-amination à partir de l'amine en bout de chaine libérée par la paire de Lewis des amine-boranes utilisés, la benzylamine ou l'éthylène diamine protégée pour le cas de **4-a** (Schéma IV-3, (c), en bleu). Ce sous-produit suggère que la réduction est un phénomène lent

dans le cas des alcynes, laissant le temps d'observer la dynamique de la paire de Lewis à travers cette réactivité secondaire.



Schéma IV-3 : (a) Réduction du DMAD et DEAD et (b) double réduction pour le DEAD par les amine-boranes ainsi que (c) formation des sous-produits par hydro-amination par les amines terminales des amine-boranes

Lors de la formation de ce sous-produit d'hydro-amination (dans le cas du DMAD et du DEAD), l'isomère *E* se forme majoritairement en début de réaction (exemple en Figure IV-6 des analyses RMN ¹H et GCMS du brut réactionnel de la réduction du DMAD par **O-3**). Les attributions des pics des bruts réactionnels en RMN ¹H ont été déterminées à l'aide des déplacements des produits dans la littérature et confirmées à l'aide des intégrations des signaux.



Figure IV-6 : Exemple d'analyse du brut réactionnel par RMN ¹H et GCMS de la réduction du DMAD par **O-3**

Après 4 à 6 heures et dans tous les cas, le produit cinétique *E* est progressivement converti en isomère *Z*, qui semble ainsi être le produit thermodynamique (exemples marqués avec **4-d** et **O-4** en Graphique IV-1). En effet, on voit que le diméthyle fumarate (produit de réduction, en orange) apparait dès le début puis n'évolue quasiment plus au cours de la réaction. Le produit d'hydro-amination, quant à lui, apparait sous la forme *E* (en gris), avant de décroitre en faveur de la forme *Z* (en jaune) au cours du temps.



Graphique IV-1 : Exemples de cinétiques de la réduction du DMAD par l'amine-borane (a) 4-d et (b) 0-4

Le ratio final entre les deux isomères Z et E du sous-produit dépend de l'amine-borane utilisé, allant de E/Z 1:2,2 à 4,7:1 pour le DMAD et 1:4,2 à 5,8:1 pour le DEAD (voir partie expérimentale Table 7 et 8 pour les tableaux détaillés des produits formés).

D'autres alcynes, plus difficilement réductibles, ont été testés par la suite, comme la 4-octyne ou le phénylacétylène, mais aucune conversion n'a été observée. Cela montre qu'un biais électronique est nécessaire pour avoir un transfert d'hydrogène, avec une triple liaison appauvrie.

D. Transfert d'hydrogène sur des fonctions alcènes

Ayant observé des traces de double réduction sur le DEAD (Schéma IV-3, (b)), la réduction d'oléfines a été entreprise. La réaction d'hydrogénation par transfert a été réalisé à partir de nos six amine-boranes sélectionnés sur le diméthyle fumarate *E* (Tableau IV-4, entrée 1) et le diméthyle maléate *Z* (Tableau IV-4, entrée 2). Dans les deux cas, de faibles rendements ont été constatés. Néanmoins, les meilleurs rendements ont été obtenus avec les amine-boranes **4-a** et **0-3**, comme lors des études précédentes, avec 23% avec les deux alcènes pour **4-a** et 28 et 41% pour **0-3** (Tableau IV-4).

Tableau IV-4 : Réduction d'alcènes pauvres. Etude comparative entre différents amine-boranes^[a]

MeO₂C_n CO₂Me \xrightarrow{AB} MeO₂C CO₂Me THF-d8, t. a.

Entrée	Substrat	Rendement (conversion) (%)							
		4-a	4-b	4-d	4-f	O-3	0-4		
1	MeO ₂ C CO ₂ Me	23 (54)	12 (45)	0 (32)	1 (42)	28 (53)	5 (31)		
2	CO ₂ Me CO ₂ Me	23 ^[c] (99)	14 ^[b] (68)	3 ^[c] (96)	0 ^[d] (93)	41 ^[e] (99)	5 ^[f] (72)		

[a] Conditions : substrat (0,08 mmol), amine-borane (0,08 mmol en paires de Lewis), THF-d⁸, t. a., 18 h; [b] - [f] : formation du fumarate *E* par isomérisation. [b] : \sim 50%; [c] : \sim 80%; [d] : \sim 70%; [e] : \sim 30%; [f] : \sim 60%; voir partie expérimentale Table 9 et 10 pour les tableaux détaillés des produits formés.

Toutefois, dans le cas du diméthyle maléate, une conversion bien plus importante est observée (Tableau IV-4, entrée 2). Cela est dû à l'isomérisation de la forme maléate Z en fumarate E, thermodynamiquement plus stable. Cependant, les ratios d'hydrogénations restent relativement similaires.

E. Conclusion de la réactivité et proposition de mécanismes

E.1 Réactivité des amine-boranes

Pour conclure sur les premières hydrogénations de substrats, les amine-boranes dimères et oligomères choisis permettent la réduction de cétones, d'aldéhydes et d'imines avec des rendements allant de modérés à très élevés. Pour ce qui est des imines, les produits désirés sont obtenus en 18 h, sans utiliser de source de chaleur. Nos amine-boranes sont donc plus réactifs que le borazane en ce qui concerne les imines. Il a été remarqué que l'oligomère **O-3** (et dans une moindre mesure **O-4**) ainsi que le dimère **4-a** permettent l'obtention des meilleurs rendements que les autres. Dans le cas du dimère **4-a**, la formation d'une chélation supplémentaire à l'aide d'une liaison hydrogène est envisagée, augmentant la polarité du substrat et ainsi la capacité de **4-a** à le réduire (activation LUMO du carbamate, Figure IV-7). Cette interaction par liaison hydrogène peut également être invoqué dans le cas de **4-b** (protégé avec le groupement benzyle), mais avec moins d'effet, due au fait que ce soit une amine, plutôt accepteur de liaisons H, et non un carbamate.



Figure IV-7 : Interaction suggérée de l'amine-borane **4-a** par liaison-H

Pour ce qui est des oligomères, **O-4** (présentant un espaceur aromatique) est moins réactif que **O-3** (présentant un espaceur aliphatique), car ses chaines seraient moins flexibles, ce qui engendrerait de moins bonnes interactions avec les substrats.

Lors des études de transfert d'hydrogènes, nous avons pu voir que pour toutes les familles de substrats, les meilleurs rendements ont été obtenus avec les composés **4-a** et **O-3**. Pour le cas des dimères et plus précisément des oligomères, il est possible que des interactions coopératives se développent entre les chaines, aidant dans la déshydrogénation. Les dimères et oligomères peuvent en effet favoriser la formation d'un plus grand nombre d'interactions, notamment des liaisons dihydrogènes (LDH) entre chaines (Figure IV-8), favorisant la déshydrogénation. **O-4** étant plus rigide que **O-3**, il peut moins s'adapter au substrat, ce qui expliquerait ses moins bons rendements de réduction. La bonne réactivité des dimères et oligomères peut aussi s'expliquer par une plus grande facilité à former des intermédiaires à 6 centres avec les substrats à hydrogéner par rapport au borazane. En effet, le borazane se présentant sous forme d'un dimère, il doit dans un premier temps se dissocier avant de pouvoir réagir avec un substrat.

Il a été détecté par RMN ¹H, lors de toutes les réductions réalisées, la formation de dihydrogène H₂ (singulet caractéristique à 4,54 ppm). Ce dihydrogène formé peut être dû à la déshydrogénation en solution des amine-boranes employés, aidé par la formation de liaisons dihydrogènes intermoléculaires, favorisées par le désordre apporté par les dimères et oligomères.



Figure IV-8 : Formation d'une liaison dihydrogène (LDH), favorisé dans le cas des oligomères amine-boranes

E.2 Cas des alcynes et alcènes : proposition mécanistique

Dans le cas de la réduction des alcynes et alcènes, certains isomères ont pu être formés préférentiellement, permettant de discuter d'une voie d'accès privilégiée pour la formation des différents produits.

La réduction des alcynes mène, dans le cas du DMAD, à l'obtention du produit de trans hydrogénation, le fumarate *E*. Dans le cas du DEAD, un mélange des deux isomères, *Z* et *E* est obtenu, avec une plus grande proportion de l'isomère *E*. Cela est compatible avec le passage potentiel d'un mécanisme par étapes, menant, après hydroboration puis protodéborylation, au composé thermodynamiquement le plus stable, le composé *E* (Schéma IV-4).



Schéma IV-4 : Proposition de mécanisme 1 : mécanisme par étape de l'hydroboration des alcynes puis proto-déborylation permettant l'obtention du composé E

La formation du composé Z pourrait être expliquée par le passage d'un état de transition à 6 centres, comme observé majoritairement dans la littérature (Schéma IV-5).



R = groupes électroattracteurs

E. T. à 6 centres

Schéma IV-5 : Proposition de mécanisme 2 : mécanisme concerté avec état de transition à 6 centres donnant le produit d'hydrogénation Z, puis transfert d'amine réversible, menant à l'isomère E le plus stable thermodynamiquement

L'inversion vers le composé *E* s'expliquerait alors par une addition de Michael réversible de l'amine de la paire de Lewis (Schéma IV-6). Ce mécanisme est compatible avec les produits d'hydro-amination et les isomérisations observées précédemment (Tableau IV-4, entrée 2).



Schéma IV-6 : Mécanisme d'addition de Michaël réversible d'une amine sur nos composés

Cependant il faut rester prudent car le sous-produit d'hydro-amination peut aussi être obtenu directement. La synthèse de ce produit d'addition est courante dans la littérature, en partant de l'alcyne et de l'amine, en catalyse par un acide de Lewis.^[25–29] Dans notre cas, l'acide de Lewis pourrait être le borane, libéré due à la dynamique de la paire de Lewis. Il a été souligné lors de ces études que l'isomère généralement majoritaire obtenus est le *E*, dérivé du maléate.^[29] Dans notre cas, ce produit cinétique est par la suite partiellement isomérisé en dérivé du fumarate *Z*, thermodynamiquement plus stable, car stabilisé par la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire supplémentaire (Figure IV-9).^[26–28] L'obtention du produit *E* en premier lieu peut donc s'expliquer par le passage par un mécanisme concerté (Schéma IV-7). Le produit ainsi obtenu est alors partiellement isomérisé dans le temps, sûrement dû au fait que la double liaison de l'énamine peut se délocaliser sur la liaison C-N (Figure IV-9).^[26]



isomère Z

Figure IV-9 : Isomérisation de l'énamine et stabilisation par liaisons hydrogènes intramoléculaires^[26]



Schéma IV-7 : Proposition de mécanisme de la formation des sous-produits passant par un état de transition concerté et obtention de l'isomère E.

F. Utilisation du deuxième équivalent de dihydrogène des amine-boranes

Ayant obtenu de très bons rendements de réduction dans le cas des aldéhydes et des cétones, nous avons alors cherché à utiliser le deuxième équivalent de dihydrogène présent sur nos molécules et oligomères. En effet, le borazane est capable de fournir un deuxième équivalent de dihydrogène, à l'aide des structures obtenues lors de sa première déshydrogénation, telles que les cyclotryborazanes (CBZ) ou les *B*-(cyclo-diborazanyl)aminoborohydrure (BCDB). Nous espérions que dans notre cas, les produits formés lors de la première déshydrogénation permettent également de réaliser une deuxième déshydrogénation. Pour ce faire, les amine-boranes ayant donné les meilleurs rendements de réduction, **4-a** et **0-3**, ont été choisis pour cette étude. Les cétones ont quant à elles été sélectionnées en tant que substrats, car elles donnent de très bons rendements et sélectivités.

L'acétophénone et la benzophénone ont été engagées, avec 0,5 équivalent en paire de Lewis de **4-a** et **O-3** en tube de Young dans le THF deutéré, avec comme étalon interne le tétrachloroéthane (Schéma IV-8). Après 18 heures de réaction, la conversion de l'acétophénone était de seulement 31% et 59%, respectivement dans le cas de **4-a** et **O-3** (Schéma IV-8, (a)). Nous avons donc décidé de pousser la réaction plus longtemps. Après 7 jours de réactions, les produits de réductions désirés ont été obtenus avec un rendement de 36% et 66% respectivement. Ces rendements RMN ont été confirmés après avoir isolé les produits de réduction. Nous avons tenté d'augmenter la cinétique de la réaction en

chauffant le milieu. Après 18 heures de réaction à 60 °C, des rendements de 47% et 38% ont été obtenus, avec **4-a** et **O-3** respectivement. Nous attribuons la dégradation du rendement observé pour **O-3** au fait que l'augmentation de la température a entrainé une déshydrogénation thermique partielle de l'oligomère, entrant en compétition dans la réduction du substrat. La réduction de la benzophénone donne des résultats similaires (Schéma IV-8, (b)). Cependant, dans le cas de **O-3**, avec les deux cétones, l'alcool est obtenu avec des rendements supérieurs à 50% à température ambiante. Cela semble montrer que l'oligomère **O-3** peut utiliser une partie de son deuxième équivalent de H₂ pour l'hydrogénation de substrats, contrairement à **4-a** et montre l'importance de la structure oligomère, permettant la mise en place d'interactions intermoléculaires entre l'aminoborane et le substrat plus facilement que dans le cas du borazane ou de petites molécules.



Schéma IV-8 : Réduction (a) de l'acétophénone et (b) de la benzophénone à l'aide de 0,5 équivalent d'amine-borane **4-a** et **0-3**

G. Tentative de régénération : utilisation de pression de dihydrogène

Nous avons tenté de réaliser la régénération de l'oligomère amine-borane **O-3** *in situ* lors de la réduction de la benzophénone, par l'ajout de pression de dihydrogène et d'un catalyseur hétérogène de palladium sur charbon (Pd/C) (Tableau IV-5). Le but étant la réalisation d'un cycle catalytique dans lequel l'aminoborane obtenue lors de la réduction du substrat serait régénérée en amine-boranes par hydrogénation catalytique du palladium, menant ainsi à son recyclage (Figure IV-10).



Figure IV-10 : Cycle catalytique envisagé pour la réhydrogénation de l'aminoborane en amine-borane

Tableau IV-5 : Réduction de la benzophénone à l'aide de **O-3**, en présence de Pd/C, sous pression de $H_2^{[a]}$



Entrée	[cond.]	Conv. Benzophénone 1 (%)	Rdt. diphényle méthanol 2 (%)	Rdt. diphényle méthane 3 (%)
1	Pd/C (10% mas.)	100	26 (36 isolé)	74 (65 isolé)
2	O-3 (10% mol.)	20	20	0
3	Pd/C (10% mas.) O-3 (10% mol.)	86	86 (77 isolé)	0
4 ^[b]	Pd/C (2% mas.) O-3 (2%mol.)	28 (69 isolé ^[d])	29 (21 isolé)	0
5 ^[b]	Pd/C recyclé de 4	4 (94 isolé ^[d])	4 (4 isolé)	0
6 ^[c]	Pd/C (10% mas.) aminoborane (10% mol.)	40	40	0

[a] Réaction réalisée dans un réacteur à hydrogène de 30 mL, 15 mL de THF, 10 bars de H₂, 1 mmol de benzophénone ; rendements déterminés par RMN ¹H ; () rendements isolés, [b] 5 mmol de benzophénone, [c] aminoborane obtenus par chauffage à 150 °C pendant 5 h de **O-3**, [d] rendement isolé du produit de départ.

Un premier blanc a été réalisé, avec seulement du Pd/C (10% massique), sans l'ajout de l'amine-borane, en réacteur fermé dans le THF sous 10 bars de dihydrogène. 74% de rendement de diphényle méthane, produit totalement désoxygéné, ainsi que 26% de diphényle méthanol, ont été obtenus. La benzophénone a été complétement consommée (Tableau IV-5, entrée 1). Cela montre que notre co-catalyseur permet la réduction de la benzophénone sous pression de dihydrogène, allant même jusqu'à la réduction totale comme produit majoritaire. Le deuxième blanc entrepris est l'utilisation de 0-3 sous pression de H₂, sans la présence du palladium. Avec seulement 10% molaire en paire de Lewis, **O-3** a permis la réduction de 20% de benzophénone, sous 10 bars de H_2 (Tableau IV-5, entrée 2). Cela semble indiquer que la pression de H₂ permet l'utilisation totale du deuxième équivalent de dihydrogène présente sur les paires de Lewis. Nous pouvons faire l'hypothèse que, sans pression de H₂, une partie du dihydrogène stocké dans les paires de Lewis serait relargué en solution sous forme de H₂, ce qui expliquerait une perte de rendement. En effet, ce relargage du H₂ en solution est observable en RMN ¹H (pic à +4,54 ppm) lors des différentes hydrogénations de substrats. Mais dans le cas d'une réaction faite sous pression de H₂, la saturation de dihydrogène en solution empêcherait la libération de ce H₂ issu des amine-boranes et expliquerait l'utilisation totale des deux équivalents de dihydrogène présent sur les paires de Lewis en réduction.

La réaction impliquant l'utilisation des deux catalyseurs a ensuite été entreprise, donnant, avec 10% massique de Pd/C et 10% molaire en paire de Lewis de **O-3**, 86% de réduction de la benzophénone en diphényle méthanol (Tableau IV-5, entrée 3). Nous observons donc une sélectivité de la réduction, car aucune trace de diphényle méthane n'a été détectée. Cependant, après 20 h de réaction, 14% de benzophénone n'a toujours pas réagi. Cela semble indiquer que le catalyseur de palladium s'empoisonne au cours du temps, empêchant une réaction totale. La même réaction a été entreprise,

avec moins de charge catalytique, passant de 10% massique pour le Pd/C et 10% molaire pour **O-3**, à 2%. Une chute du rendement de la réduction, passant de 86% à 29% est observée (Tableau IV-5, entrée 4). Cela confirme que le système catalytique se désactive avec le temps. Le catalyseur de Pd/C de cette réaction a ensuite été recyclé par filtration, et réengagé avec 2% molaire de **O-3**, dans les mêmes conditions que précédemment. Seulement 4% de réduction sont alors obtenus. Cela prouve encore une fois que le catalyseur de palladium joue un rôle dans la réaction puisque quand celui-ci est recyclé et à priori désactivé, le rendement de **2** est divisé par 7 avec les mêmes quantités de **O-3**.

Pour essayer de comprendre ce qui empoisonne le catalyseur, un aminoborane, produit de déshydrogénation de **O-3** par chauffage à 150 °C pendant 5 heures, est engagé avec le catalyseur de Pd/C et la benzophénone, dans les conditions standards de réduction (Tableau IV-5, entrée 6). Nous observons une réduction sélective de la benzophénone en diphényle méthanol avec un rendement de 40%. Cette réduction ne peut être due à l'aminoborane seule, qui n'aurait pu réduire au maximum que 10% de benzophénone. Deux hypothèses sont alors envisagées : L'amino-borane empoisonne le Pd/C, menant à une réduction partielle de la benzophénone, ou bien, même si moins probable, une partie de l'amino-borane est réhydrogénée en amine-borane, menant soit à l'empoisonnement du Pd/C, soit à une réduction partielle de la benzophénone. En conclusion, dû à la présence de l'amine-borane et/ou de l'aminoborane, le catalyseur semble être moins réactif, ce qui permet au système d'être plus sélectif dans la réduction, mais rend également le système catalytique moins robuste, diminuant l'efficacité du catalyseur au cours du temps.

Pour conclure, nous avons pu développer un système permettant de rendre sélective la réduction de la benzophénone en diphényle méthanol par le Pd/C, en l'absence de double réduction parasite. En perspective, il serait possible d'utiliser un catalyseur homogène, permettant l'identification directe des produits après réduction, sans réaliser de filtration préalable, qui entraine également la perte des produits de déshydrogénation des amine-boranes. Il est aussi possible d'envisager l'utilisation d'un catalyseur plus sélectif, ne permettant pas seul la réduction de carbonyles, et permettant de vérifier la réhydrogénation des amino-boranes, en discriminant la réduction des carbonyles par le catalyseur.

V. Etude de la déshydrogénation thermique

A. Analyses par calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais « *Differencial Scanning Calorimetry* », DSC) ont été réalisées sur nos composés amine-boranes. Ces analyses permettent de déterminer la température de fusion s'il y en a une, ainsi que la ou les températures correspondantes aux déshydrogénations des fonctions -NH₂-BH₂-, caractérisées la plupart du temps par un phénomène exothermique.

Les analyses DSC de la plupart de nos composés amine-borane ont été réalisées et ont été comparées à la déshydrogénation de certains composés de la littérature, tels que le borazane,^[30] ainsi que les composés précédemment synthétisés au laboratoire (Figure V-1) (Tableau V-1).^[1] La rampe de température a été fixée à 5 °C par minutes, puisque c'est la vitesse déterminée comme la meilleure pour bien voir ces phénomènes lors des travaux préalablement réalisés au laboratoire.

Pour nos molécules amine-boranes, on peut voir que la première déshydrogénation se caractérise par un processus exothermique, allant de 75 à 112 °C (Tableau V-1, 4-a à 4-f). Ce processus est en moyenne légèrement plus bas en température que celui du borazane ou celui de la brique Ar-C3, avec respectivement leur première déshydrogénation à 120 et 125 °C. La deuxième déshydrogénation se produit entre 98 et 179 °C, de façon exothermique, sous la forme d'un pic très large, correspondant aux valeurs obtenues pour la deuxième déshydrogénation du borazane ou de la molécule dimère Ar-C3. On peut voir que le dimère ayant les températures de déshydrogénation les plus hautes est la molécule 4-d. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'elle forme moins d'interactions intermoléculaires, dû à une plus grande rigidité. 4-f est quant à elle la molécule ayant les phénomènes de déshydrogénation les plus bas en température. Cela peut être dû à sa plus grande flexibilité de chaines, permettant la formation des LDH plus facilement, ou alors à la présence des sels d'aluminium, jouant le rôle d'acides de Lewis, aidant ainsi dans les mécanismes de déshydrogénation. Cette deuxième option est cependant moins probable, les sels d'aluminium de type Al(OR)₃ présent dans le milieu étants de mauvais acides de Lewis. On peut également remarquer que l'on n'observe pas de phénomène de fusion pour nos molécules. Le phénomène est possiblement confondu avec celui de la déshydrogénation.

	1er pic				2ème pic T (°C) / processus thermique / aspect pic / phénomène associé				3ème pic			
Composés	T (°C) / processus thermique / aspect pic / phénomène associé			T (°C) / processus thermique / aspect pic / phénomène associé								
*Borazane ^[b]	110	endo	fin	fusion	120	ехо	fin	-H ₂	160	exo	large	-H ₂
4-a	112	exo	large	-H2	154	exo	large	-H2	-	-	-	-
4-b	84	exo	large	-H2	137	exo	large	-H2	-	-	-	-
4-d	111	ехо	large	-H ₂	135	endo	large	fusion	179	exo	large	-H2
4-f	75	ехо	large	-H2	98	exo	large	-H2	-	-	-	-
*Brique Ar- C3 ^[c]	88	endo	fin	fusion	125	exo	fin	-H ₂	195	exo	large	-H2
0-2	96	endo	fin	fusion	132	exo	large	-H2	-	-	-	-
0-3	97	endo	fin	fusion	120	exo	large	-H2	164	endo	large	-H2
O-4	87	endo	large	evap. solvent	103	exo	large	-H2	142	endo	large	-H2
*Oligo Ar- Bn-C4O ^[c]	-	-	-	-	130	exo	large	-	-	-	-	-
*Polymère Ar-Bn-C4O ^[c]	-	-	-	-	95	endo	fin	-H2	175	endo	large	-H2

Tableau V-1 : Phénomènes observés par analyses DSC sur les amine-boranes synthétisés et comparaison à la littérature

[a] DSC réalisés avec un gradient de 5 °C par minutes, de -20 à 200 °C [b] Déshydrogénation du borazane réalisée par l'équipe de Demirci^[30] [c] études DSC réalisées par Audrey Ledoux.^[1]

*Borazane

H₃N BH₃

*Brique Ar-C3



N H₂

Figure V-1 : Structures des composés servant de comparaison dans les études DSC réalisées^[1,30]

Pour ce qui est des oligomères, (Tableau V-1, **O-2** à **O-4**) nous pouvons observer une première déshydrogénation exothermique, visible par un pic large, précédée par un pic endothermique fin. Ce dernier est attribué à la fusion des oligomères. La fusion permettrait donc la formation d'un plus grand nombre d'interactions intermoléculaires entre chaines et entrainerait la déshydrogénation du premier équivalent de H₂, visible juste après. Le phénomène exothermique se produit de 103 à 132 °C, qui sont des valeurs cohérentes avec celles de la littérature, le polymère d'Audrey Ledoux Ar-Bn-C4O ayant sa première déshydrogénation visible par un pic exothermique à 130 °C (Tableau V-1), et d'autres qui possèdent une première déshydrogénation aux alentours de 100 °C.^[2]

La seconde déshydrogénation de nos oligomères se produit à 164 et 142 °C pour **O-3** et **O-4** respectivement, mais n'est pas visible dans le cas de **O-2**. De façon intéressante, le phénomène est cette fois-ci endothermique. Un phénomène de déshydrogénation endothermique d'amine-boranes n'a été observé que sur les polymères amine-boranes d'Audrey Ledoux.^[1] Ce phénomène a été attribué au fait que l'insertion des fonctions amine-boranes au sein d'une chaine polymère changeait complètement leur comportement. A l'aide de modélisations théorique,^[1] ils ont pu mettre en évidence que la voie la plus favorable de la déshydrogénation débutait par le passage par la formation d'un dimère par LDH, puis par le clivage de la liaison B-N d'une des fonctions amine-boranes. Les polymères ont une plus grande propension à déshydrogéner que leurs analogues moléculaires. En effet, les chaines pourraient favoriser le clivage initial de la liaison B-N par effet entropique. De plus, l'aminoborane dimère obtenu à la fin de la première déshydrogénation est plus bas en énergie dans le cas des polymères, ce qui expliquerait le phénomène endothermique obtenu. Il est aussi possible que le réarrangement des iminoboranes par cycloadditions soit globalement différent dans le cas des polymères et oligomères et que cela modifie le profile thermique, ce qui serait intéressant si l'on envisage un éventuel recyclage.

Dans le cas de nos oligomères, il est possible que les iminoboranes formés lors de la deuxième déshydrogénation forment, par réactions successive, des composés plus stables que les aminoboranes de la première déshydrogénation, ce qui expliquerait le phénomène endothermique, et que le phénomène exothermique de déshydrogénation soit caché par ce phénomène endothermique d'apport d'énergie lors de cette deuxième déshydrogénation.

B. Produits de déshydrogénation thermique et chimique : analyses et comparaisons

La déshydrogénation thermique de **4-a** et **O-3** a été réalisée, par chauffage des produits secs sous argon à 160 °C pendant 5 heures. Ces produits ont ensuite été comparés avec les produits de déshydrogénation de **4-a** et **O-3**, isolés par filtration après leur utilisation en réduction chimique. Ces produits de déshydrogénation, se présentant sous forme de poudres blanches, sont insolubles dans la plupart des solvants et ont donc dû être analysés par d'autres moyens que par RMN liquide conventionnelle ou par CES.

B.1 Analyses DSC

L'analyse DSC des composés obtenus d'un côté par déshydrogénation thermique et de l'autre par déshydrogénation chimique (obtenus après réduction de substrats), a été entreprise et montre des comportements identiques. Un pic endothermique est présent vers 140 °C dans le cas des produits de déshydrogénation de **O-3** et un pic endothermique vers 150 et 190 °C, dans le cas des produits de déshydrogénation chimique et thermique de **4-a**, respectivement (Figure V-2). Ces phénomènes pourraient être attribués à la deuxième déshydrogénation des aminoboranes en iminoboranes.



Figure V-2 : Analyses DSC de **4-a** après déshydrogénation (a) thermique et (b) chimique et de **0-3** après déshydrogénation (c) thermique et (d) chimique.

B.2 Analyses par RMN ¹¹B solide

Pour confirmer que les produits obtenus par déshydrogénation thermique et chimique soit bien les mêmes, les analyses en RMN du bore en phase solide ont été réalisées, dû à leurs insolubilités.

Les analyses RMN solides ont été réalisées sur un appareil possédant un champ magnétique de 1GHz, permettant de réduire fortement la largeur des signaux (minimisation des couplages dipolaires et quadripolaires) sur les spectres ainsi que l'anisotropie des signaux. Dans notre cas, le sommet des pics obtenus peut alors être quasiment attribué au déplacement chimique de l'espèce observée, ce qui n'est souvent pas possible dans le cas de la RMN solide du bore 11. En effet, le bore 11, isotope majoritaire à 81%, possède un spin de 3/2, et possède donc un noyau quadripolaire, ce qui entraine des complexifications de signaux lors de son analyse. De nombreuses optimisations de séquences sont nécessaires pour obtenir des spectres exploitables, et ont été réalisées sur les spectres qui vont suivre. Dans un premier temps, les RMN ¹¹B des produits **4-a** et **O-3**, non déshydrogénés, ont été réalisées (Figure V-3).



On peut voir en pic majoritaire un pic à -11,0 et -10,3 ppm respectivement pour **4-a** et **O-3**, correspondant à la fonction amine-borane. Les pics minoritaires, observés à environ +25 et +4 ppm,

pourraient correspondre aux produits de déshydrogénation de l'amine-borane, l'aminoborane cyclique et linéaire, respectivement (Figure V-4).^[31,32] En effet, l'environnement doublement azoté du bore pour ce qui est des aminoboranes cycliques va fortement déblinder le signal observé.^[33] On retrouve ce type de déplacement chimique vers +25 ppm pour les poly(aminoboranes) dont les bores possèdent de nombreux azotes dans leur entourage proche.^[31] Ce déplacement à +25 ppm pourrait également être attribué à l'oxydation du bore.



Figure V-4 : Structures (a), (d) des aminoboranes linéaires et (b), (c) cycliques obtenus par déshydrogénation de 4-a et O-3

Ces débuts de déshydrogénation peuvent s'expliquer par l'échauffement du rotor RMN lors de l'analyse, qui tourne de 33kHz à 60kHz. Pour confirmer ce fait, un suivi cinétique à 25 °C sous flux d'argon sur 2h45 a été entrepris (Figure V-5). On peut alors observer la diminution du signal de l'amine-borane et l'augmentation concomitante des signaux correspondant aux aminoboranes cycliques et linéaires. Cette analyse confirme que les signaux à +25 ppm et + 4 ppm correspondent bien à la déshydrogénation au cours du temps et non à l'oxydation des amine-boranes.



Après caractérisation du produit de départ ainsi que des produits de déshydrogénation obtenus lors de l'analyse, les analyses RMN ¹¹B solide ont été réalisées sur les composés issus de la déshydrogénation thermique et chimique (Figure V-6). Nous pouvons observer que les deux sont des composés borés avec les mêmes déplacements chimiques. Seules les proportions des produits changent légèrement. Le pic le plus important vers +25 ppm correspond au produit cyclisé de l'aminoborane. Le pic attribué à l'aminoborane linéaire vers +3 ppm est également visible. De façon intéressante, une petite proportion d'iminoborane (vers +16-17 ppm) est observable sur les 4 spectres RMN. Ces iminoboranes peuvent se présenter sous forme linéaire, mais peuvent aussi potentiellement former des cycles par réarrangement (Figure V-7). Il n'y a plus de trace de l'amine-borane, signe que la première déshydrogénation est quantitative.



Figure V-6 : Spectres RMN ¹¹B solide (a) du produit de déshydrogénation chimique issu de **4-a** en rouge et thermique en bleu et (b) du produit de déshydrogénation chimique de **0-3** en rouge et thermique en bleu

Nous pouvons conclure que les matériaux borés issus de la déshydrogénation thermique et chimique, pour le dimère **4-a** et l'oligomère **O-3**, sont les mêmes. Ils sont composés d'aminoboranes cyclique et linéaire et d'une petite proportion d'iminoborane (Figure V-7), observable vers +16-17 ppm. Nous pouvons exclure toute dégradation du produit boré par hydrolyse ou oxydation. En effet, la déshydrogénation thermique a été effectuée sous atmosphère inerte et possède les mêmes produits que lors du suivi cinétique, effectué en milieu inerte également. Pour ce qui est des produits de déshydrogénation chimique, le milieu inerte est moins bien contrôlé au cours du temps. Cependant, les produits borés semblent ne pas avoir le temps de se dégrader par hydrolyse ou oxydation. En effet, la déshydrogénation en aminoborane semble plus rapide et aucune hydrolyse ou oxydation n'est observée. L'observation d'une petite proportion d'iminoborane à +16 ppm sur les produits de déshydrogénation thermique (Figure V-6, spectres bleu) permet de confirmer les analyses DSC des

produits, ou les deux déshydrogénations sont observées. Pour ce qui est de la présence d'iminoboranes sur les spectres des produits de déshydrogénation chimique (Figure V-6, spectres rouges), on peut voir qu'elle est très minime dans le cas de **4-a**, mais légèrement plus importante dans le cas de **0-3**. Cela appuie le fait qu'une partie du deuxième équivalent peut être engagé dans le cas de l'oligomère **0-3**, formant le composé de double déshydrogénation à +16 ppm et affirmant les résultats obtenus au cours de l'étude de la partie F du IV.



Figure V-7 : Produits de double déshydrogénation (a) de 4-a et (b) de O-3 ainsi que leurs potentielles cycloadditions

VI. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons préparé de nouveaux composés amine-boranes aux structures variées, grâce à la mise en place de procédures simples. Ces nouveaux composés ont été caractérisés. Les amine-boranes ainsi obtenus sont des sources de dihydrogène, ce qui a été mis en évidence par la mise en place d'hydrogénations par transfert sur de nombreuses fonctions (Schéma I-1), procédant sans catalyseur et sous des conditions douces. Nous avons montré que les oligomères ou encore les composés possédant la capacité de former des liaisons hydrogènes intermoléculaires supplémentaires avec les substrats sont de bons partenaires. Les produits issus de la déshydrogénation des amine-boranes ont été caractérisés, notamment par RMN ¹¹B solide. Les matériaux comprennent différentes structures amino-boranes cycliques et linéaires, ainsi qu'une petite quantité d'iminoborane. L'utilisation du deuxième équivalent de dihydrogène présent sur les paires de Lewis a été mis en évidence sur certains composés particulièrement réactifs. Nous avons pu les utiliser avec un système catalytique hétérogène classique (Pd/C) sous pression de dihydrogène, permettant leur réhydrogénation potentielle. Les premiers résultats dans ce domaine semblent prometteurs, l'ajout de l'amine-borane permettant une meilleure sélectivité de réduction du système. Cette utilisation catalytique, présentant un fort intérêt dans le domaine de l'hydrogénation et des amine-boranes, semble prometteuse et ouvre de nombreuses possibilités pour la suite de nos travaux, notamment dans le recyclage des aminoboranes en amine-borane après déshydrogénation.



Schéma VI-1 : Hydrogénation des différents substrats à l'aide d'amine-boranes dimèress et oligomères

VII. Partie expérimentale

A. Synthesis of molecular amine-boranes: experimental procedures and characterizations

General procedure 1: Monoprotection of diamines by the di-*tert*-butyl dicarbamate (Boc₂O)^[9,10]

10 eq.
$$H_2N$$
 H_2 H_2N H_2N

A solution of di-*tert*-butyl dicarbamate (Boc₂O) (1 eq., 0.1 M) in CH_2Cl_2 was added dropwise to a solution of amine (10 eq.) in 20 mL of CH_2Cl_2 over 2 hours using a syringe pump under vigorous stirring at 0 °C under argon. The reaction was allowed to warm to room temperature and left for 20 hours. The reaction mixture was then concentrated under vacuum and the residue was dissolved in a saturated NaHCO₃ aqueous phase (30 mL). The product was extracted with dichloromethane (3*20 mL). The organic layers were combined, dried with MgSO₄ and evaporated, providing the pure product as a colourless oil to store under argon (86%, 275 mg, 1.71 mmol). The product always contains some diprotection product (5 % to 10 %), but it is used without other purification.



tert-butyl (2-aminoethyl)carbamate 1-a has been synthetized from ethylene diamine (1,34 mL, 20 mmol, 10 eq.) in 15 mL of CH_2Cl_2 and Boc_2O (436 mg, 2 mmol, 1 eq.) dissolved in 10 mL of CH_2Cl_2 , following procedure 1, to yield an colourless oil (86%, 275 mg, 1.71 mmol). The reaction has been scaled up to 10 mmol, with an addition of Boc_2O over 5 hours (yield: 80%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.86 (br s, 1H, NH), 3.17 (q, *J* = 5.9 Hz, 2H, CH₂-NH), 2.79 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, CH₂-NH₂), 1.44 (s, 9H, 3CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 156.2 (C=O), 41.8 (CH₂-NH), 31.2 (CH₂-NH₂), 28.4 (3CH₃), 28.4 (C_q-O).

MS (ESI+): m/z = 161.1285 [M+H]⁺ (calcd for C₁₆H₇N₂O₂, 161.1285).

IR: v (cm⁻¹) = 3363 (v N-H strong), 2975 (v CH₃, strong), 1689 (vC=O ester, strong), 1519, 1167 (vC-O ester, strong), 734.

H₂N NHBoc

tert-butyl(2-aminobutyl)carbamate has been synthetised from 1,4-diaminobutane (8815 mg, 100 mmol, 10 eq.) in 30 mL of CH_2Cl_2 and Boc_2O (2180 mg, 10 mmol, 1 eq.) .) dissolved in 20 mL of CH_2Cl_2 , following procedure 1, to yield a colourless liquid (99%, 1875 mg, 9.9 mmol).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 6.78 (s br, 1H, HNBoc), 3.32 (s br, 2H, NH₂), 2.89 (q, J = 6.9 Hz, 2H, BocNH-CH₂), 2.50 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H₂N-CH₂), 1.38 (s, 9H, 3CH₃), 1.37 – 1.23 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂).

¹³C NMR (**75** MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 156.0 (C_q=O), 79.1 (C_q-(CH₃)₃), 41.7 (H₂N-CH₂), 40.4 (BocNH-CH₂), 30.6 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 28.4 (3CH₃), 27.5 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂).

MS (ESI+): $m/z = 189.1595 [M+H]^+$ (calcd for C₉H₂₁N₂O₂, 189.1598).

IR: v (cm⁻¹) = 3356 (v N-H, strong), 2931 (v C-H, strong), 1687 (v C=O ester), 1521, 1249, 1167 (v C-O ester), 461.

Procedure 2: Monoprotection of ethylene diamine by the benzyl chloride (BnCl) (1-b)^[11]



To a solution of ethylene diamine (1,34 mL, 20 mmol, 10 eq.) in 15mL of ACN, benzyl chloride (252 mg, 2 mmol, 1 eq.) dissolved in 10 mL of ACN was added dropwise over 2 hours using a syringe pump under vigorous stirring at 0 °C under argon. The reaction was allowed to warm to room temperature. After 24 hours under stirring, the reaction mixture was concentrated under vacuum and the residue was dissolved in water. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3*20 mL). The organic layers were combined, dried with MgSO₄ and evaporated, providing the pure product as a yellow liquid (98%, 294 mg, 1.96 mmol). The product contains some diprotected diamine (5 % to 10 %) but it was used without other purification.



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.38 – 7.17 (m, 5H, CH_{Ar}), 3.81 (s, 2H, CH₂-Ar), 2.82 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H, CH₂-NH), 2.71 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, CH₂-NH₂).

¹³C NMR (**75** MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.4 (C_{q,Ar}), 128.4 (2CH_{Ar}), 128.1 (2CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 53.9 (CH₂-C_q), 51.8 (CH₂-NH), 41.7 (CH₂-NH₂).

MS (ESI+): m/z = 151.1222 [M+H]⁺ (calcd for C₉H₁₄N₂, 151.230).

Procedure 3: Monoprotection of ethylene diamine by fluorenylmethoxycarbonyl chloride (FmocCl) (2-c)



Step 1 **Fmoc-ethylenediamine-Boc**: To a solution of *tert*-butyl (2-aminoethyl)carbamate (1440 mg, 9 mmol, 1 eq.) in CH_2Cl_2 (40 mL) was added pyridine (0.73 mL, 9 mmol, 1eq.) and fluorenylmethoxycarbonyl chloride (FmocCl) (2794mg, 10.8 mmol, 1.2 eq.), under vigorous stirring at room temperature under argon. Due to the exothermicity, the reaction was cooled in water to maintained at room temperature. After 1 hour under stirring, white solid precipitated. After 1 more hour, the mixture was evaporated *in vacuo*, and the crude product was purified using Flash column

chromatography (CH_2Cl_2 : MeOH /100 : 1), providing the pure product as a white solid, store under argon (92%, 3172 mg, 8.29 mmol).



¹**H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ (**ppm)** = 7.77 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}, CH=C_q), 7.59 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH_{Ar}, CH=C_q), 7.36 (dt, *J* = 26.9, 7.3 Hz, 4H, CH_{Ar}, CH-**CH=CH**-CH), 5.18 (br s, 1H, NH-CO₂), 4,79 (br s, 1H, NH-CO₂), 4.41 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH-**CH₂**-O), 4.21 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H, **CH**-CH₂), 3.28 (br s, 4H, **CH₂-CH₂**), 1.45 (s, 9H, 3CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.9 (4C_{qAr}), 127.7 (2CH_{Ar}), 126.9 (2CH_{Ar}), 117.9 (2CH_{Ar}), 66.8 (CH₂-O), 28.4 (3CH₃).

MS (ESI+): m/z = 405.1771 [M+Na]⁺ (calcd for C₂₂H₂₆N₂NaO₄, 405.1785).

IR: v (cm⁻¹) = 3359 (v N-H strong), 2954 (v C-H_{Ar}, strong), 1678 (v C=O amide, strong), 1528, 1449, 1275, 1233 (v C-O ester, strong), 996, 730.

Melting point: 149.2 °C



Step 2 **Fmoc-ethylenediamine-NH₂.HCl 2-c**: A solution of HCl in diethyl ether (16.6 mL, 33.16 mmol, 2 M, 4 eq.) was added slowly in 30 minutes to a stirred room temperature solution of Fmoc-EDA-Boc (3170 mg, 8.29 mmol, 1 eq.) in CH₂Cl₂ (100 mL), under argon. After 12 hours, the reaction mixture vas concentrated under vacuum, providing a white solid (99%, 2640 mg, 8.28 mmol). The product needs to be stored in a dry place due to its high hygroscopicity.



¹H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) = 7.90 (d, J = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}, CH=C_q), 7.69 (d, J = 7.4 Hz, 2H, CH_{Ar}, CH=C_q), 7.51 – 7.17 (m, 5H, CH_{Ar}, CH-**CH**=CH-CH), 4.35 (d, J = 6.7 Hz, 2H, CH-**CH**₂-O), 4.24 (t, J = 6.5 Hz, 1H, **CH**-CH₂), 3.23 (q, J = 6.2 Hz, 2H, NH-**CH**₂), 2.84 (br s, 2H, HCl.NH₂-**CH**₂).

¹³C NMR (**75** MHz, DMSO-d6): δ (ppm) = 144.3 (2C_{qAr}), 141.2 (2C_{qAr}), 128.1 (2CH_{Ar}), 127.5 (2CH_{Ar}), 125.6 (2CH_{Ar}), 120.6 (2CH_{Ar}), 67.5 (CH₂-O), 47.1 (CH-CH₂), 39.3 (CH₂-NH), 38.7 (CH₂-NH₂.HCl).

MS (ESI+): $m/z = 283.1430 [M+H]^+$ (calcd for C₁₇H₁₉N₂O₂, 283.1441). (without HCl molecule, due to the ionisation system ESI).

IR: v (cm⁻¹) = 3309 (v N-H strong), 2965 (v C-H_{Ar}, strong), 1694 (v C=O amide, strong), 1542, 1266 (v C-O ester, strong), 1151, 986, 731.

Melting point: 126 °C

General procedure 4: Synthesis of ammoniums chloride from aliphatic amines



R: Bn-NH-CH₂-, Boc-NH-CH₂- or Phenyl

A solution of HCl in diethyl ether (2 M, 1 or 2 eq.) was added dropwise over 2 hours using a syringe pump to a vigorously stirred solution of amine (1 eq.) in Et_2O (6 mL), at 0 °C under argon. The reaction was allowed to warm to room temperature and left 2h. The white precipitate formed was filtered on fritted glass and washed with dry Et_2O (4*10mL) until the organics reached neutral pH, providing the pure product as a white solid. The product needs to be stored in a dry place due to its high hygroscopicity.

tert-Butyl (2-aminoethyl)carbamate hydrochloride 2-a has been synthetized from *tert*-butyl (2-aminoethyl)carbamate (160 mg, 1 mmol) and HCl in diethyl ether (0.5 mL, 1 mmol, 2 M), at 0°C in 2 hours, following procedure 4, to yield a white solid, highly hygroscopic (99%, 195 mg, 0.99 mmol).

¹**H NMR (300 MHz, D₂O): δ (ppm) =** 3.41 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, **CH**₂-NH), 3.13 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, **CH**₂-NH₂), 1.46 (s, 9H, 3CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, D₂O): δ (ppm) = 81.5 (C=O), 39.4 (CH₂-NH), 37.6 (CH₂-NH₂), 30.2 (C_q-O), 27.6 (3CH₃).

(2-Aminoethyl)(benzyl)amine hydrochloride 2-b has been synthetized from (2-Aminoethyl)(benzyl)amine (300 mg, 2 mmol) and HCl in diethyl ether (1 mL, 2 mmol, 2 M), at 0°C in 2 hours, following procedure 4, to yield a white solid, highly hygroscopic (95%, 354 mg, 1.89 mmol).

¹H NMR (300 MHz, D₂O): δ (ppm) = 7.55 – 7.31 (m, 5H, CH_{Ar}), 3.93 (s, 2H, CH₂-C_{q,Ar}), 3.12 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H, CH₂-NH), 2.99 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H, CH₂-NH₂).

¹³C NMR (75 MHz, D₂O): δ (ppm) = 136.5 (C_{q,Ar}), 128.9 (2CH_{Ar}), 128.9 (2CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 51.9 (CH₂-Ar), 45.3 (CH₂-NH), 37.9 (CH₂-NH₂).

NH.HCI

Diethylamine hydrochloride has been synthetised from diethylamine (292 mg, 4 mmol) and a solution of HCl in Et_2O (2 mL, 4 mmol, 2 M) at room temperature in 1 hour, following procedure 4, to yield a white solid (99%, 450 mg, 3.99 mmol).

¹H NMR (300MHz, D₂O): δ (ppm) = 3.08 (q, J = 7.3 Hz, 4H, CH₂), 1.28 (t, J = 7.3 Hz, 6H, CH₃).

CIH.H₂N NH₂.HCI

Ethylene diamine dihydrochloride has been synthetised from ethylene diamine (0.7 mL, 10 mmol) and a solution of HCl in Et_2O (10 mL, 20 mmol, 2 M) at 0°C in 1 hour, following procedure 4, to yield a white solid (90%, 1200 mg, 6.02 mmol).

¹H NMR (300MHz, D₂O): δ (ppm) = 3.33 (s, 4H, CH₂).

CIH.H₂N NH₂.HCI

1,3-diaminopropane dihydrochloride has been synthetised from 1,3-diaminopropane (741 mg, 10 mmol) and a solution of HCl in l' Et_2O (10 mL, 20 mmol, 2 M), at 0°C in 1 hour, following procedure 4, to yield a white solid (95%, 1397 mg, 9.5 mmol).

¹H NMR (300MHz, D₂O): δ (ppm) = 2.99 (t, J = 7.6 Hz, 4H, N-CH₂), 1.94 (q, J = 7.6 Hz, 2H, N-CH₂-CH₂).

CIH.H₂N NH₂.HCI

1,4-diaminobutane dihydrochloride has been synthetized from 1,4-diaminobutane (882 mg, 10 mmol) and a solution of HCl in l' Et_2O (10 mL, 20 mmol, 2 M), at 0°C in 1 hour, following procedure 4, to yield a white solid (94%, 1514 mg, 9.4 mmol).

¹H RMN (300MHz, D₂O): δ (ppm) = 3,22 – 2,96 (m, 4H, N-CH₂), 2,10 – 1,65 (m, 4H, N-CH₂-CH₂).

CIH.H₂N O NH₂.HCI

1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane dihydrochloride has been synthetised from 1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane (1482 mg, 10 mmol) and a solution of HCl in Et_2O (11 mL, 22 mmol, 2M) at 0°C in 1 hour, following procedure 4, to yield a white solid (93%, 2055 mg, 9.3 mmol).

¹**H NMR (300MHz, D₂O): δ (ppm) =** 3.77 (t, 4H, 5.2 Hz, H₂N-**CH**₂-), 3.75 (s, 4H, O-**CH**₂-**CH**₂-O), 3.21 (t, 4H, 5.1 Hz, H₂N-CH₂-**CH**₂-O).

p-phenylenediamine dihydrochloride has been synthetized from *p*-phenylenediamine (1081 mg, 10 mmol) and a solution of HCl (10 mL, 20 mmol, 2M), at room temperature in 1 hour, following procedure 4, to yield a white solid (97%, 1755 mg, 9.7 mmol).

¹H RMN (300MHz, D₂O) δ (ppm) = 6,97 (s, 4H, CH_{Ar})

Procedure 5: Synthesis of 1,2-diboropinacolato-hexane (2-g)^[24]



The base $CsCO_3$ (582 mg, 1.78 mmol, 0.15 eq.) and the bis(pinacolato)diboron (3320 mg, 17.8 mmol, 1.5 eq.) were transferred into a 10 mL Schlenk tube under argon. THF (20 mL) was added and the reaction was stirred. MeOH (2.7 mL, 59.5 mmol, 5 eq.) and 1-hexene (1030 mg, 11.9 mmol, 1 eq.) were added and the reaction mixture was heated at 70 °C in an oil bath for 20 hours. After 20 hours under stirring, the reaction mixture was concentrated under vacuum and the crude product was purified using Flash column chromatography providing the pure product as a yellow liquid (65%, 2629 mg, 7.77 mmol).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.32 - 1.23 (m, 5H, CH₂-CH-CH₂), 1.23 (s, 12H, 4CH₃), 1.22 (s, 12H, 4CH₃), 1.16 – 1.02 (m, 2H, CH₃-CH₂), 0.97 - 0.73 (m, 5H, CH₃-CH₂).

¹³C NMR (**75** MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 82.8 (2C_q-O), 82.9(2C_q-O), 33.5(CH₃-CH₂-CH₂), 31.2 (CH), 26.9(CH₂-B), 24.9(CH₃-CH₂-CH₂-CH₂), 24.9 (4CH₃), 24.8 (4CH₃), 22.9 (CH₃-CH₂), 14.1 (CH₃-CH₂).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 34.75 (s, R-B(OR)₂

MS (ESI+): m/z = 361.2695 [M+Na]⁺ (calcd for C₁₈H₃₆B₂N_aO₄, 361.2692).

IR: v (cm⁻¹) = 2978 (v CH₂, strong), 2926 (v CH₃, strong), 1369, 1310, 1140 (C-O, strong), 968, 846.

Procedure 6: Synthesis of Lithium [benzene-1,4-bis(trihydrido)borate] (3)^[1]



A solution of LiAlH₄ in THF (5 mL, 5 mmol, 1 M, 2.5 eq.) was added dropwise over 2 hours using a syringe pump under vigorous stirring at 0 °C under argon to a solution of benzene-1,4-diboronic acid (332 mg, 2 mmol, 1 eq.) in THF/toluene 5:2 (14 mL). The solution became white, gas was released and the reaction was exothermic. After the addition, the reaction mixture was stirred at room temperature for 12 hours then concentrated. The crude residue was used without purification for the next steps. However, a purification has been set up for analytical purposes. In that case, the crude residue was filtered under argon on fritted glass, then washed with dry THF/toluene. The resulting clear filtrate was evaporated under vacuum and left under higher vacuum to remove all the solvent traces. A white solid strongly associated to THF molecules was obtained, and stored under argon (34%, 0.62 mmol, 100 mg). The product was a very low solubility in all deuterated solvents. For the NMR analyses, it was dissolved

in basic D_2O (with the addition of NaOH), where it was stable long enough to get spectra, but not over longer periods.

LiH₃B-BH₃Li

¹H NMR (300 MHz, D₂O/NaOH): δ (ppm) = 6.99 (s, 4H, CH_{Ar}), 1.26 (q, J = 76.7 Hz, 6H, BH₃).

¹³C NMR (75 MHz, D₂O/NaOH): δ (ppm) = 118.7 (4CH_{Ar}).

¹¹B NMR (96 MHz, D₂O/NaOH): δ (ppm) = -26.6 (q, J = 76.5 Hz, BH₃⁻).

IR: v (cm⁻¹) = 2971, 2877 (vCH_{Ar}, stong), 2172, 2225 (vBH, stong), 1809 (vCO, stong (THF)).

General procedure 7: Synthesis of amine-boranes from the diboronic acids^[1]

$$(HO)_{2}B \longrightarrow B(OH)_{2} + 2 \text{ eq. CIH.}H_{2}N \land R \xrightarrow{1.5 \text{ eq. LiAIH}_{4}} R \land N \land B_{H_{2}} \xrightarrow{H_{2}} R \xrightarrow{H_{$$

R: Bn-NH-CH₂- or Phenyl

A mixture of benzene-1,4-diboronic acid (165.8 mg, 1 mmol, 1 eq.) and amine hydrochloride (2 mmol, 2 eq.) in THF (10 mL) was vigorously stirred to obtain a finely dispersed suspension. A solution of LiAlH₄ in THF (0.6 mL, 1.5 mmol, 2.5 M, 1.5 eq.) was added dropwise over 30 minutes using a syringe pump under vigorous stirring at room temperature under argon. During the addition, the reaction mixture became white and foamy and gas was released. After 48 hours of stirring, more THF (20 mL) was added. Then, the reaction was filtered under argon to recovers the organic phase. The remaining solid was washed 3 times with THF. The combined organics were evaporated under vacuum, providing the product as a yellow solid. The products were stored under argon due to their degradation under air.



Di-((2-aminoethyl)(benzyl)amine)-(1,4-benzene)bisborane 4-b has been synthetized from benzene-1,4-diboronic acid (165.8 mg, 1 mmol) and (2-Aminoethyl)(benzyl)amine hydrochloride (372 mg, 2 mmol) following procedure 7, to yield a yellow solid (40%, 160 mg, 0.4 mmol).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.39 – 7.08 (m, 14H, CH_{Ar}), 5.31 (s, 2H, NH), 4.78 (s, 4H, NH₂), 3.73 (s, 4H, CH₂-C_{q,Ar}), 2.71 (t, *J* = 5.1 Hz, 4H, CH₂-CH₂-NH), 2.56 (t, *J* = 5.8 Hz, 4H, CH₂-CH₂-NH₂), 1.55 (br s, 4H, BH₂).

¹³C NMR (75 MHz, , THF-d₈): δ (ppm) = 141.5 (2C, C_{q,Ar}), 127.9 (2C, CH_{Ar}), 127.8 (4C, CH_{Ar}), 127.7 (4C, CH_{Ar}), 126.2 (4C, CH_{Ar} ortho of BH₂), 53.7 (CH₂-Ar), 52.2 (CH₂-NH), 41.9 (CH₂-NH₂).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -9.9 (br s, BH₂).

MS (ESI+): m/z = 403.3202 [M+H]⁺ (calcd for C₂₄H₃₇B₂N₄, 403.3199).

IR: v (cm⁻¹) = 3386 (vN-H, strong), 2950 (vC-H_{Ar}, strong), 2323 (vB-H, strong), 697 (vB-N, srong).

...



Di(benzylamine)-(1,4-benzene)diborane 4-d has been synthetized from 1,4-benzene diboronic acid (165,8 mg, 1 mmol) and benzylamine hydrochloride (287 mg, 2 mmol) following procedure 7, to yield a white oil (99%, 312 mg, 0.99 mmol).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.45 – 6.98 (m, 14H, CH_{Ar}), 5.06 (br s, 4H, NH₂), 3.92 – 3.66 (m, 4H, CH₂), 2.82 (br s, 4H, BH₂).

¹³C NMR (**75** MHz, **THF-d**₈): δ (ppm) = 133.4 (4H, CH_{Ar} ortho du BH₂), 128.2 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -9.5 (br s, BH₂).

MS (ESI+): $m/z = 339,2182 [M+Na]^+$ (calcd for $C_{20}H_{26}B_2N_2Na$, 339,2174).

IR: **v** (**cm**⁻¹) = 3392 (vN-H, strong), 2977 (vC-H_{Ar}, strong), 2322 (vB-H, strong), 697 (vB-N, srong).

General procedure 8: Synthesis of amine-boranes from the borohydrides^[1]



General procedure from carbamate hydrochloride and Lithium [benzene-1,4-bis(trihydrido)borate]: carbamate hydrochloride (4 mmol, 2 eq.) was added to a stirred suspension of diborohydride (2 mmol, 1 eq., cf. procedure 5) by portions under vigorous stirring at 0°C under argon. During the addition, the reaction mixture became foamy. After 15 hours of stirring, more THF (20 mL) was added. Then, the reaction was filtered under argon to filtered of the solid which was washed 4 times with THF. Sometimes, the use of toluene could be helping the filtration. The combined organics were evaporated under vacuum, providing the product as a yellow solid. The products were stored under argon due to their degradation under air.



Di-(tert-Butyl(2-aminoethyl)carbamate)-(1,4-benzene)bisborane 4-a has been synthzetized from benzene-1,4-diborohydride (236 mg, 2 mmol) and *tert*-butyl (2-aminoethyl)carbamate hydrochloride (784 mg, 4 mmol) following procedure 8, to yield a white solid (99%, 844 mg, 4 mmol). The yield could be overestimates due to strong bonds between the product and THF molecules.

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.09 (s, 4H, CH_{Ar}), 6.24 (s, 2H, NH-CO), 4.70 (s, 4H, NH₂-CH₂), 3.21 (q, *J* = 6.1Hz, 4H, CH₂-NH), 2.69 (td, *J* = 6.5, 6.1 Hz, 4H, CH₂-NH₂), 2.62 (br s, 4H, BH₂), 1.40 (s, 18H, 6CH₃).

¹³C NMR (**75** MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 133.3 (4H, CH_{Ar}), 45.7 (2H, CH₂-NH), 39.5 (2H, CH₂-NH₂), 27.7 (6H, 6CH₃).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -10.2 (br s, BH₂).

MS (ESI+): $m/z = 445.3145 [M+Na]^+$ (calcd for C₂₀H₄₀B₂N₄NaO₄, 445.3128).

IR: ν (cm⁻¹) = 3366 (vN-H, strong), 2977 (vC-H_{Ar}, strong), 2322 (vB-H, strong), 1682 (vC=O ester, strong), 1162 (vC-O ester, strong), 778 (vB-N, strong).



Di-(Fmoc(2-aminoethyl)carbamate)-(1,4-benzene)bisborane 4-c has been synthetized from benzene-1,4-diborohydride (236 mg, 2 mmol) and Fmoc-ethylenediamine-NH₂.HCl (637.6 mg 2 mmol) following procedure 8, to yield a white solid (67%, 447 mg, 0.67 mmol). Presence of by-product in RMN ¹H (<20%).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.84 – 7.72 (m, 8H,CH_{Ar}), 7.70 – 7.57 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.41 – 7.22 (m, 20H, CH_{Ar}), 7.12 (s, 4H, CH_{Ar} ortho du BH₂), 6.65 (br s, 4H, NH), 4.73 (br s, 4H, NH₂), 4.36 (dd, *J* = 5.6 Hz, 4H,CH₂-O), 4.23 – 4.12 (m, 2H, CH-CH₂), 3.29 (q, *J* = 6.2 Hz, 4H, CH₂-NH), 2.83 – 2.67 (m, 4H, CH₂-NH₂), 2.64 (br s, 4H, BH₂).

¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 144.4 (C_{q,Ar}), 144.3 (C_{q,Ar}), 141.3 (O=C-O), 133.4 (CH_{Ar} ortho of BH₂), 126.8 (CH_{Ar}), 124.9 (CH_{Ar}), 119.6 (CH_{Ar}), 67.7 (CH₂-CH), 47.4 (CH-CH₂), 45.8 (CH₂-NH₂), 42.9 (CH₂-NH).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -10.1 (br s, BH₂).

MS (ESI+): $m/z = 665.3 [M+H]^+-2H$ (calcd for C₄₀H₄₄B₂N₄O₄, 666.35). (partial dehydrogenation in the ESI system).

IR: v (cm⁻¹) = 3396 (vN-H, strong), 2971 (vC-H_{Ar}, strong), 2321 (vB-H, strong), 1694 (vC=O ester, strong), 735 (v B--N, strong).



Di(diethylamine)-(1,4-benzene)diborane 4-e has been synthetized from benzene-1,4-diborohydride (118 mg, 1 mmol) and ethylamine hydrochloride (163,1 mg, 2 mmol) following procedure 8, to yield a white oil (99%, 192 mg, 1 mmol).

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 6.98 (s, 4H, CH_{Ar}), 4.47 (br s, 4H, NH₂), 2.74 (br s, 4H, BH₂), 2.57 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, 2CH₂), 1.04 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, 2CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 133.3 (4H, CH_{Ar}), 40.4 (2H, CH₂), 13.6 (2H, CH₃).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -9.9 (br, s, BH₂).

MS (ESI+): $m/z = 215.1859 [M+Na]^+$ (calcd for $C_{10}H_{22}B_2N_2Na$, 215.1861).

IR: v (cm⁻¹) = 3396 (vN-H, strong), 2983 (vC-H_{Ar}, strong), 2288 (vB-H, strong), 1578 (v méthylène, strong), 1213 (v méthyle, strong), 1045 (vC-N, strong) 730 (vB-N, strong).

Procedure 9: Synthesis of amine-boranes from the bis(pinacolato)diboron^[1]



A mixture of 1,2-diboropinacolato-hexane (272 mg, 0.8 mmol, 1 eq.) and benzylamine hydrochloride (230 mg, 1.6 mmol, 2 eq.) in THF (8 mL) was first vigorously stirred to obtain a finely dispersed suspension. A solution of LiAlH₄ in THF (0.5 mL, 1.2 mmol, 2.5 M, 1.5 eq.) was added dropwise over 1 hour using a syringe pump under vigorous stirring at 0 °C under argon. After 3 hours of stirring, the reaction mixture was completely clear (the pinacolato-salts were soluble in THF). The clear solution was evaporated under vacuum, providing the crude product as a white solid, to store under argon (680 mg, product not isolated from its salts). A ¹¹B NMR analysis showed that the 1,2-diboropinacolato-hexane had completely disappeared, and two new pics were appearing, corresponding to the desired product.



¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.63 - 6.84 (m, 10H, CH_{Ar}), 4.94 (s, 2H, -NH₂), 3.92 - 3.73 (m, 4H, CH₂-C_{qAr}), 1.61 - 1.05 (m, 29H, -CH₂-CH-(CH₂)₃- + CH₃ Pinacol), 0.86 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃-CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 128.2 (4CH_{Ar}), 128.1 (4CH_{Ar}), 127.7 (2CH_{Ar}), 67.2 (CH₂-C_q), 29.8 (CH₃-CH₂-CH₂), 25.4 (CH₃-CH₂-CH₂), 24.9 (CH₃-CH₂).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -7.1 (br s, BH₂), -10.2 (br s, BH₂).

MS (ESI+): $m/z = 321.2670 [M + H - 4H]^+$ (dehydrogenated) (calcd for C₂₀H₃₁B₂N₂, 321.2668).

IR: v (cm⁻¹) = 3399 (vN-H, strong), 2978 (vC-H_{Ar}, strong), 2291 (vB-H, strong), 696 (vB-N, strong).

General procedure 10: Synthesis of amines containing urea functions

$$R^{NCO} + H_2 N^{(h)}_{n} NHBoc \xrightarrow{CH_2 Cl_2} R_{N} H^{(h)}_{H} NHBoc$$

Step 1: To a solution amino-carbamate (4 mmol, 1 eq.) in CH₂Cl₂ (10 mL), the isocyanate (4 mmol, 1 eq.) was added slowly at 0 °C in 5 minutes under stirring. After 1 hour of stirring, the reaction mixture was brought back to room temperature and stirred for 1 hour. The solution was evaporated or filtrated (the product precipitates) under vacuum, providing the product as a white solid.



Boc-EDA-cyclohexanemethyl urea has been synthetised from *tert*-butyl(2-aminoethyl)carbamate (0.6 mL, 4 mmol, 1 eq.) and cyclohexanemethyl isocyanate (640 mg, 4 mmol, 1 eq.) following procedure 10 step 1, to yield a white solid (997 mg, 3.33 mmol).

¹**H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) =** 6.76 (s br, 1H, HN-COO*tBu*), 5.90 (s br, 1H, Cy-CH₂-NH), 5.78 (s br, 1H, CH₂-NH-CO), 3.00 (q, *J* = 6.5, 5.6 Hz, 2H, CH₂-CH₂), 2.91 (q, *J* = 6.5, 5.8 Hz, 2H, CH₂-CH₂), 2.81 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, CH₂-Cy), 1.67 – 0.67 (m, 11H, Cy), 1.37 (s, 9H, 3CH₃).

MS (ESI+): $m/z = 300.2279 [M+H]^+$ (cacld for C₁₅H₃₀N₃O₃, 300.2282).



Boc-1,4-diaminobutane-phenylisocyanate has been synthetised from *tert*-butyl(2-aminobutyl)carbamate (753 mg, 4 mmol, 1 eq.) and phenylisocyanate (0.44 mL, 4 mmol, 1 eq.) following procedure 10 step 1, to yield a white solid (51%, 625 mg, 2 mmol).

¹**H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) =** 8.37 (s, 1H, **H**NBoc), 7.37 (dd, *J* = 8.7, 1.2 Hz, 2H, 2CH_{Ar}), 7.25 - 7.12 (m, 2H, 2CH_{Ar}), 6.87 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.81 (s br, 1H, Ph-N**H**), 6.09 (s br, 1H, CH₂-N**H**), 3.06 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, NH-**CH**₂), 2.92 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H, HN-C**H**₂), 1.45 (s br, 2H, CH₂-C**H**₂-CH₂-CH₂), 1.38 (s br, 2H, CH₂-CH₂-C**H**₂-CH₂), 1.37 (s, 9H, 3CH₃).

¹³C NMR (**75** MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 155.9 (N-C=OO), 141.2 (N-C=ON), 129.1 (2CH_{Ar}), 121.5 (1CH_{Ar}), 118.1 (2CH_{Ar}), 40.3 (N-CH₂), 39.3 (N-CH₂), 28.8 (3CH₃), 27.7 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 27.5 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂).

MS (ESI+): $m/z = 308.1962 [M+H]^+$ (calcd for $C_{16}H_{26}N_3O_3$, 308.1969).

Melting point: 226.5 °C.

IR: v (cm⁻¹) = 3318 (v N-H, strong), 2934 (v C-H_{Ar}, strong), 1686 (v C=O ester), 1555, 1251, 1162 (v C-O ester), 749, 613, 506.

Step 2: To a solution of boc-urea (2 mmol, 1 eq.) in CH_2Cl_2 (10 mL), a solution of HCl in Et_2O (8 mmol, 4 eq., 2 M) was added dropwise under stirring at room temperature under argon. After 15 hours of stirring, the precipitated salts were filtered on filter and washed with CH_2Cl_2 , providing the product as a white solid, to store under argon due to its high hygroscopicity.



HCl.NH₂-EDA- cyclohexanemethyl urea 2-e has been synthetised from boc-EDA-cyclohexanemethyl (598.8 mg, 2 mmol, 1 eq.) and a solution of HCl in Et₂O (4 mL, 8 mmol, 4 eq., 2 M) following procedure 10 step 2, to yield a white solid (62%, 292 mg, 1.24 mmol).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.92 (s, 1H, OC-NH-CH₂-CH₂), 6.21 (s, 1H, Cy-CH₂-NH), 4.77 (s, 2H, NH₂.HCl), 3.20 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, HN-CH₂-CH₂), 2.83 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, Cy-CH₂), 2.81 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, HCl.NH₂-CH₂), 1.82 – 0.51 (m, 11H, Cy).

MS (ESI+): $m/z = 200.1750 [M+H]^+$ (calcd for 200.1757 C₁₀H₂₂N₃O). (without HCl molecule, due to the ionisation system ESI).



HCl.NH₂-1,4-diaminobutane-phenylisocyanate 2-d has been synthetised from Boc-1,4-diaminobutane-phenylisocyanate (940 mg, 3 mmol, 1 eq.) and a solution of HCl in Et_2O (6 mL, 12 mmol, 4 eq., 2 M) following procedure 10 step 2, to yield a white-pink solid (78%, 574 mg, 2.35 mmol).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.95 (s, 1H, Ph-NH), 7.38 (dt, J = 8.7, 1.6 Hz, 2H, 2CH_{Ar}), 7.19 (dd, J = 8.7, 7.3 Hz, 2H, 2CH_{Ar}), 6.85 (td, J = 7.3, 1.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 5.34 (s, 2H, NH₂.HCl), 3.08 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H₂N-CH₂), 2.78 (q, J = 7.0 Hz, 2H, HN-CH₂), 1.67 – 1.52 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 1.52 – 1.40 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂).

¹³C NMR (**75** MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 141.3 (N-C=ON), 129.1 (2CH_{Ar}), 121.3 (1CH_{Ar}), 117.9 (2CH_{Ar}), 40.1 (N-CH₂), 39.6 (N-CH₂), 27.3 (CH₂-CH₂-CH₂), 25.0 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂).

MS (ESI+): $m/z = 208.1443 [M+H]^+$ (calcd for 208.1444 C₁₁H₁₈N₃O).

IR: v (cm⁻¹) = 3310 (v N-H, strong), 2924 (v C-H_{Ar}, strong), 1632 (v C=O urea), 1573, 1242 (v C-O urea), 622.

The syntheses of the corresponding amine-boranes were tested with benzene-1,4-diboronic acid and 1,2-diboropinacolato-hexane without the obtention of the corresponding products.

B. Synthesis of oligomeric amine-borane: experimental procedures and characterizations

General procedure 1: Synthesis of amine-boranes oligomers by polymerization with end-capping agents



General procedure from benzene-1,4-diboronic acid (1 eq.), diamine dihydrochloride (0.72 eq.) and amine hydrochloride as capping agent (0.33 eq.) (The ratio between the different compounds may vary according to the needs of the study): To a solution of benzène-1,4-diboronic acid (1 eq.), diamine hydrochloride (0.72 eq.) and amine hydrochloride (0.33 eq.) in THF (20 mL), a solution of LiAlH₄ in THF (1 M, 1.5 eq.) was added dropwise over 1 hour using a syringe pump under vigorous stirring at room temperature under argon. During the addition, the reaction mixture became white and foamy and gaz was released. After 4 - 24 hours of stirring, more THF (20-40 mL) was added. Then, the reaction was filtered under argon to recovers the organic phase. The remaining solid was washed 3 times with THF. The combined organics were evaporated under vacuum, providing the product as a white solid, to store under argon due to their degradation under air. The product containing strongly associated THF molecules.



The oligomer (oligo-C2-Ph-N(Et)₂) has been synthetized from benzene-1,4-diboronic acid (165.4 mg, 1 mmol,), ethylene diamine hydrochloride (133 mg, 1 mmol) and diethylamine hydrochloride (22 mg, 0.2 mmol) following procedure 1, to yield a white solid (traces)

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ = 7.26 – 7.02 (m, 10H, CH_{Ar}), 4.98 (br s, 6H, NH₂), 4.45 (br s, 2H, NH), 2.96 - 2.76 (m, 10H, CH₂-CH₂), 2.70 – 2.58 (m, 6H, CH₂-CH₃), 2.33 (br s, 8H, BH₂), 1.15 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H, CH₃-CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 133.4, CH_{Ar}), 44.7 (CH₂-CH₂), 43.0 (CH₂-CH₃), 10.2 (CH₃-CH₂).

¹¹B NMR (96 MHz, THF d₈): δ (ppm) = -7.6 (br s, BH₂).



The oligomer (oligo-C2-Ph-NBn) O-1 has been synthetized from benzene-1,4-diboronic acid (533.5 mg, 3.22 mmol), ethylene diamine hydrochloride (308.3 mg, 2.32 mmol) and benzylamine hydrochloride (152.9 mg, 1.07 mmol) following procedure 1, to yield white solid (55%, 320 mg).
¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.71 – 7.05 (m, 15H, CH_{Ar}), 5.32 (br s, 1H, NH₂-CH₂-CHAr), 5.11 (br s, 2H, NH₂-CH₂-CH₂), 3.90 – 3.71 (m, 4H, CH₂-CHAr), 2.77 (s, 16H, CH₂-CH₂).

¹³C NMR (**75** MHz, **THF-d**₈): δ (ppm) = 133.4 (CH_{Ar} ortho BH₂), 128.3 (2C, CH_{Ar}), 128.2 (2C, CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 49.8 (CH₂-C_{q,Ar}), 40.4 (CH₂-CH₂).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -9.5 (br s, BH₂).

IR: v (cm⁻¹) = 3389 (vN-H, strong), 2956 (vC-H_{Ar}, strong), 2324 (vB-H, strong), 695 (vB-N, strong).



The oligomer (oligo-C3-Ph-NBn) O-2 has been synthetized from benzene-1,4-diboronic acid (533.5 mg, 3.22 mmol), 1,3-diaminopropane hydrochloride (341.1 mg, 2.32 mmol) and benzylamine hydrochloride (152.9 mg, 1.07 mmol) following procedure 1, to yield a white solid (48%, 295 mg)

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.54 – 6.97 (m, 14H, CH_{Ar}), 5.12 (br s, 2.6H, NH₂-CH₂-C_{q,Ar}), 4.71 (br s, 1H, NH₂-CH₂-CH₂), 3.86 – 3.70 (m, 4H, CH₂-C_{q,Ar}), 3.09 (br s, 2H, NH₂-CH₂), 2.66 (br s, 3H, BH₂), 2.32 (br s, 1.4H, CH₂-CH₂-CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 131.5 (CH_{Ar} ortho BH₂), 126.4 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 48.0 (CH₂-C_{q,Ar}).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -11.2 (br s, BH₂).

IR: **v** (**cm**⁻¹) = 3395 (vN-H, strong), 2955 (vC-H_{Ar}, strong), 2320 (vB-H, strong), 695 (vB-N, strong).



The oligomer (oligo-C4-Ph-NBn) O-3 has been synthetized from benzene-1,4-diboronic acid (533.5 mg, 3.22 mmol), 1,4-diaminobutane hydrochloride (373.7 mg, 2.32 mmol) and benzylamine hydrochloride (152.9 mg, 1.07 mmol) following procedure 1, to yield white solid (53%, 340 mg).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.51 – 7.05 (m, 15H, CH_{Ar}), 5.10 (br s, 2H, NH₂-CH₂-C_{q,Ar}), 4.62 (br s, 1H, NH₂-CH₂-CH₂), 3.91 – 3.68 (m, 4H, CH₂-C_{q,Ar}), 2.88 (br s, 4H, NH₂), 2.62 (br s, 2H, NH₂-CH₂), 1.66 – 1,.9 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 133.4 (CH_{Ar} otho BH₂), 128.2 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 124.9 (CH_{Ar}), 49.7 (CH₂-C_{q,Ar}).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -9.2 (br s, BH₂).

IR: **v** (**cm**⁻¹) = 3389 (vN-H, strong), 2955 (vC-H_{Ar}, strong), 2322 (vB-H, strong), 694 (vB-N, strong).



The oligomer (oligo-Ph-Ph-NBn) O-4 has been synthetized from benzene-1,4-diboronic acid (331.5 mg, 2 mmol), *p*-phenylenediamine dihydrochloride (271.6 mg, 1.5 mmol) and benzylamine hydrochloride (143.5 mg, 1 mmol) following procedure 1, to yield a white solid (74%, 350 mg)

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.41 – 7.10 (m, 5H, CH_{Ar}), 6.35 (s, 4H, CH_{Ar} ortho NH₂), 5.33 (br s, 0,4H, NH₂-CHAr), 5.13 (br s, 0.7H, NH₂-CH₂-CHAr), 3.70 (br s, 2H, CH₂-C_{q,Ar}), 2.91 (br s, 2H, BH₂).

¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 133.4 (CH_{Ar} otho BH₂), 115.5 (CH_{Ar} otho NH₂), 49.8 (CH₂-C_{q,Ar}).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -9.4 (br s, BH₂).

IR: v (cm⁻¹) = 3265 (vN-H, strong), 3028 (vC-H_{Ar}, strong), 2321 (vB-H, strong), 693 (vB-N, strong).



The oligomer (oligo-C6O2-Ph-NBn) O-5 has been synthetized from benzene-1,4-diboronic acid (331.5 mg, 2 mmol), 1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane dihydrochloride (331.7 mg, 1.5 mmol) and benzylamine hydrochloride (143.5 mg, 1 mmol) following procedure 1, to yield a white solid (24%, 130 mg).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.22 (s, 4H, CH_{Ar}), 7.10 (s, 4H, CH_{Ar}), 4.43 (s br, 6H, H₂N-CH₂-Ph), 3.56 - 3.45 (m, 8H, NH₂-CH₂-CH₂-O), 3.39 - 3.27 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 2.79 - 2.73 (m, 8H, BH₂).

¹¹B NMR (96 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -9.3 (s br, BH₂)

IR: v (cm⁻¹) = 3386 (vN-H, strong), 2917 (vC-H_{Ar}, strong), 2849 (vC-H strong), 2324 (vB-H, strong), 1630, 1217 (vC-O, ether, strong), 1101 (vC-N, strong), 1018, 719 (vB-N, strong), 502.

C Transfer Hydrogenation: experimental procedures and characterisation

General procedure 1: Hydrogen transfer in young tube

Experimental procedure: Representative procedure for the reduction of benzaldehyde by di-(tert-Butyl(2-aminoethyl)carbamate)-(1,4-benzene)bisborane (1-A): In a young tube, Benzaldehyde (8.17 μ L, 0.08 mmol) and tetrachloroethane as internal standard (4.2 μ L, 0.04 mmol) were added in deuterated THF (0.6mL). Then, the di-(tert-Butyl(2-aminoethyl)carbamate)-(1,4-benzene)bisborane was added and the tube was mixed. ¹H NMR analysis were performed at 0h, 2h, 4h, 8h, 12h and 18h after the addition of the amine-borane. According to the internal standard, the typical chemical shift of the starting material decreases, and news signals of the hydrogenated product appears. After NMR analysis, the crude was analysed by Gaz Chromatography Mass Spectroscopy (GCMS), to confirm the structures and coupling the NMR spectroscopies. The resulting hydrogenated substrate can be purified using Flash column chromatography.



Table 1: Transfer hydrogenation from amine-boranes to benzaldehyde



Table 2: Transfer hydrogenation from amine-boranes to hexanal

Table 3: Transfer hydrogenation from amine-boranes to acetophenone

<u> </u>				
	Conversion (%)	Products (yield)		
$\begin{array}{ $	22	OH 22%		
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} $	35	OH 32%		
$ \downarrow_{0} \downarrow_{N} \downarrow_{H_{2}} \downarrow_{H_{2}} \downarrow_{H_{2}} \downarrow_{H_{2}} \downarrow_{H_{2}} \downarrow_{H_{2}} \downarrow_{0} \uparrow_{0} \uparrow_{$	82	OH 82%		
$\begin{array}{ c c c } & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & &$	49	OH 31%		
$\begin{array}{ c c }\hline & & & & & & \\ \hline & & & & & \\ & & & & & $	85	OH 85%		

$ \begin{array}{c} & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & $	37	OH 34%
--	----	-----------

	Conversion (%)	Products (yield)		
$H_{2} \xrightarrow{H_{2}} H_{2} \xrightarrow{H_{2}} \xrightarrow{H_{2}} H_{2} \xrightarrow{H_{2}} \xrightarrow{H_{2}} H_{2} \xrightarrow{H_{2}} \xrightarrow{H_{2}} H_{2} \xrightarrow$	8	OH 8%		
$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array}\\ H_2\\ \end{array}\\ H_2\\ \end{array}\\ H_2\\ \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ H_2\\ \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ H_2\\ \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ H_2\\ \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ H_2\\ \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array}$	36	OH 27%		
$ \begin{array}{ c c c c } & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & $	73	OH 73%		
$\begin{array}{ c c c } & H_2 & H_2 \\ & & H_2 & B_1 \\ & & H_2 & H_2 \\ & &$	37	ОН 36%		
$\begin{array}{ c c }\hline & H_2 \\ & $	83	OH 83%		
$\mathbf{O-4} \mathbf{P}_{2N} \left(\mathbf{P}_{2N} \right) $	34	OH 34%		

Table 4: Transfer hydrogenation from amine-boranes to benzophenone

Table 5: Transfer hydrogenation from amine-boranes to N-Benzylydeneaniline

	Conversion (%)	Products (yield)		
$H_2 \xrightarrow{H_2} H_2 \xrightarrow{H_2} H_2$ $H_2 \xrightarrow{H_2} H_2$ $H_2 \xrightarrow{H_2} H_2$ $H_2 \xrightarrow{H_2} H_2$ $H_2 \xrightarrow{H_2} H_2$ $H_2 \xrightarrow{H_2} H_2$	88	HN OH 34% 7%		
$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array}\\ H_2\\ \end{array}\\ H_2 \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} $ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} } \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} } \\ \end{array}	87	HN 14% 15%		



Table 6: Transfer hydrogenation from amine-boranes to N-Benzylidene-benzene sulfonamide



Table 7: Transfer hydrogenation from amine-boranes to DMAD





Table 8: Transfer hydrogenation from amine-boranes to diethyl acetylenedicarboxylate





Table 9: Transfer hydrogenation from amine-boranes to dimethyl fumarate

Table 10: Transfer hydrogenation from amine-boranes to dimethyl maleate

	Conversion (%)	Products (yield)		
$\begin{array}{ $	68	0 0 0 50% 0 0 14%		
$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c}$	96			
$ \begin{array}{ c c c } & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & $	99			
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} $	93	0 0 69%		



Characterization of transfer hydrogenation products in NMR's crude: All these structures were confirmed by GCMS analysis.



Benzaldehyde: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) =** 9.99 (s, 1H, O=CH), 7.89 - 7.53 (m, 5H, CH_{Ar}).

Benzylic alcohol: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d**₈): δ (ppm) = 7.32 - 7.16 (m, 5H, CH_{Ar}), 4.55 (s, 2H, CH₂).

N-Benzylidenebenzylamine: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) =** 8.41 (s, 1H, N-CH=), 7.39 – 7.23 (m, 10H, CH_{Ar}), 4.77 (s br, 2H, CH₂-N).



Hexanal: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 9.66 (s, 1H, O=CH), 2.35 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂-CH=O), 1.63 - 1.54 (m, 2H, CH₂-CH=O), 1.35 - 1.24 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂), 1.01 - 0.75 (m, 3H, CH₃).

Hexanol: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 3.46 (t, J= 6.5 Hz, 2H, CH₂-OH), 1.62 - 1.50 (m, 2H, CH₂-CH₂-OH), 1.49 - 1.42 (m, 2H, CH₂-CH₂-OH), 1.38 - 1.18 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂), 1.01 - 0.75 (m, 3H, CH₃).



Acetophenone: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d**₈): δ (ppm) = 8.02 - 7.91 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.59 - 7.48 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.47 - 7.38 (m, 2H, CH_{Ar}), 2.53 (s, 3H, CH₃).

1-phenylethanol: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.35 - 7.31 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.28 - 7.19 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.18 - 7.09 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.74 (q, *J* = 6.4 Hz, 1H, CH-OH), 1.35 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H, CH₃).



Benzophenone: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.83 - 7.72 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.62 - 7.54 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.52 - 7.43 (m, 4H, CH_{Ar}).

Dibenzyl alcohol: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.37 - 7.32 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.27 - 7.18 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.18 - 7.08 (m, 4H, CH_{Ar}), 5.70 (s, 1H, CH-OH).



N-Benzylydeneaniline: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 8**.51 (s, 1H, N=CH), 7.48 - 7.41 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.39 - 7.26 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.24 - 7.13 (m, 4H, CH_{Ar}).

N-Benzylaniline: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) =** 7.42 - 7.22 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.05 - 6.92 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.28 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H, CH₂).



N-Benzylidene-benzene sulfonamide: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) =** 9.98 (s, 1H, N=CH), 8.03 - 7.95 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.68 - 7.59 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.41 - 7.35 (m, 4H, CH_{Ar}).

N-Benzyl-benzene sulfonamide: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) =** 7.92 - 7.82 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.60 - 7.42 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.25 - 7.15 (m, 4H, CH_{Ar}), 4.03 (s, 2H, CH₂).

N-(phenylmethylidene)-1,4-benzenediamine: NMR spectroscopy: ¹**H** NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 8.51 (s, 1H, N=CH), 7.76 – 7.55 (5H, CH_{Ar}), 7.23 (2H, CH_{Ar} meta NH₂), 6.63 (2H, CH_{Ar} ortho NH₂).



Dimethyl acetylenedicarboxylate: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) =** 3.79 (s, 6H, CH₃).

Dimethyl fumarate: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) =** 6.79 (s, 2H, CH=), 3.74 (s, 6H, CH₃).

Dimethyl maleate: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d**₈): δ (ppm) = 6.28 (s, 2H, CH=), 3.73 (s, 6H, CH₃).

Dimethyl (benzylamino)fumarate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.31 – 7.25 (m, 5H, CH_{Ar}), 5.05 (s, 1H, CH-C=O), 4.55 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H, CH₂-N), 3.71 (s, 3H, CH₃), 3.60 (s, 3H, CH₃).

Dimethyl (benzylamino)maleate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.31 – 7.25 (m, 5H, CH_{Ar}), 4.59 (s, 1H, CH-C=O), 4.19 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H, CH₂-N), 3.73 (s, 3H, CH₃), 3.47 (s, 3H, CH₃).

Dimethyl 2-((2-((tert-butoxycarbonyl)amino)ethyl)amino)fumarate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 4.96 (s; 1H, CH=), 3.68 (s, 3H, O-CH₃), 3.57 (3H, O-CH₃), 3.21 (q, J = 6.1 Hz, 2H, CH₂-NH-C=O), 3.06 (q, J = 6.0 Hz, 2H, CH₂-NH-C=C), 1.40 (9H, 3CH₃).

Dimethyl 2-((2-((tert-butoxycarbonyl)amino)ethyl)amino)maleate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 4.60 (s; 1H, CH=), 3.72 (s, 3H, O-CH₃), 3.49 (3H, O-CH₃), 3.21 (q, *J* = 6.1 Hz, 2H, CH₂-NH-C=O), 3.06 (q, *J* = 6.0 Hz, 2H, CH₂-NH-C=C), 1.40 (9H, 3CH₃).



Diethyl acetylenedicarboxylate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 4.25 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 1.27 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

Diethyl fumarate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 6.77 (s, 2H, CH=).

Diethyl maleate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 6.25 (s, 2H, CH=).

Diethyl (benzylamino)maleate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 4.57 (s, 1H, O=C-CH=), 3.95 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -CH₂-CH₃).

Diethyl (benzylamino)fumarate: NMR spectroscopy: ¹**H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) =** 5.03 (s, 1H, O=C-CH=), 4.54 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H, **CH**₂-NH), 4.06 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₃-**CH**₂-).

Diethyl 2-((2-((tert-butoxycarbonyl)amino)ethyl)amino)maleate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 6.25 (s, 1H, O=C-CH=)

Diethyl 2-((2-((tert-butoxycarbonyl)amino)ethyl)amino)fumarate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 6.77 (s, 1H, O=C-CH=)

Diethyl succinate: NMR spectroscopy: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 2.52 (s, 4H, CH₂-C=O).

(The determination of the other peaks is too complicated to determine in the reaction crude)





Dimethyl succinate: ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 3.60 (s, 6H, CH₃), 2.54 (4H, CH₂).

General procedure 2: Hydrogen transfer under pressure of H₂

Experimental procedure: Representative procedure for the reduction of benzophenone by **O1** and Pd/C in pressure of H₂: In a 30 mL reactor of H₂, benzophenone (182.2 mg, 1 mmol, 1 eq.), **O1** (0.1 eq. of amine-borane function, 26 mg), Pd/C (10% in functionalized Pd, 10%*wt*, 18 mg) and trimethoxybenzene as internal standard (16.8 mg, 0.1 mmol, 0.1 eq.) were added in 15 mL of THF. The reactor was pressurized with 10 bars of H₂ and the reaction was stirred. After 20 hours, the reactor is brought back to atmospheric pressure and the Pd/C was filtered on celite. The crude was analyzed by NMR and the resulting products can be purified using Flash column chromatography.

Transfer hydrogenation under pressure of dihydrogen: [a]



Entry	conditions	а	b	С
1	Pd/C (10% <i>wt</i> .)	0	26 (36)	74 (65)
2	AB (10% mol.)	80	20	0
3	Pd/C (10% <i>wt</i> .) AB (10% mol.)	14	86 (77)	0
4	Pd/C (2% wt.) AB (2% mol.)	72 (69)	29 (21)	0
5	Pd/C recycled of entry 4	96 (94)	4 (4)	0
6	Pd/C (10% <i>wt</i> .) aminoborane (10% mol.)	60	40	0

[a] Reaction conditions: made in 30 mL reactor. [b] yield of **b** and **c** and conversion of **a** was determined by 1 H NMR with trimethoxybenzene as internal standard. () yield of isolated products.

VIII. Bibliographie

- [1] A. Ledoux, P. Larini, C. Boisson, V. Monteil, J. Raynaud, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15744–15749.
- [2] A. Ledoux, J. Brunet, J. Raynaud, E. Lacôte, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 15239–15243.
- [3] J. Pellon, W. G. Deichert, W. M. Thomas, J. Polym. Sci. 1961, 55, 153–160.
- [4] P. Veeraraghavan Ramachandran, B. C. Raju, P. D. Gagare, Org. Lett. 2012, 14, 6119–6121.
- [5] V. T. Ravikumar, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1767–1772.
- [6] A. M. Piggott, P. Karuso, Anal. Chem. **2007**, 79, 8769–8773.
- [7] C. Melchiorre, W. Quaglia, M. T. Picchio, D. Giardina, L. Brasili, P. Angeli, J. Med. Chem. 1989, 32, 79–84.
- [8] H. Essien, J. Y. Lai, K. J. Hwang, J. Med. Chem. 1988, 31, 898–901.
- [9] A. P. Krapcho, C. S. Kuell, Synth. Commun. 1990, 20, 2559–2564.
- [10] G. Wu, F. Zeng, C. Yu, S. Wu, W. Li, J Mater Chem B 2014, 2, 8528–8537.
- [11] L. Chen, R. Huang, X.-X. Du, S.-J. Yan, J. Lin, ACS Sustain. Chem. Eng. 2017, 5, 1899–1905.
- [12] P. Patschinski, C. Zhang, H. Zipse, J. Org. Chem. 2014, 79, 8348–8357.
- [13] K. Vyakaranam, G. Rana, B. F. Spielvogel, J. L. A. Mitchell, S. Li, C. Zheng, N. S. Hosmane, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 522–524.
- [14] B. Fredelake, C. Ebker, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, S. Schmatz, J. Fluor. Chem. 2004, 125, 1007– 1017.
- [15] S. Djuric, J. Venit, P. Magnus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1787–1790.
- [16] W. Nzahou Ottou, S. Norsic, I. Belaid, C. Boisson, F. D'Agosto, *Macromolecules* 2017, 50, 8372– 8377.
- [17] J. W. Steed, Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 3686–3699.
- [18] M. Yokoya, S. Kimura, M. Yamanaka, Chem. Eur. J. 2021, 27, 5601–5614.
- [19] F. Xu, L. Pfeifer, S. Crespi, F. K.-C. Leung, M. C. A. Stuart, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 5990–5997.
- [20] A. L. Hansen, T. Skrydstrup, J. Org. Chem. 2005, 70, 5997–6003.
- [21] M. Merlos, L. Gomez, M. Vericat, J. Bartroli, J. Garcia-Rafanell, J. Forn, *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, *25*, 653–658.
- [22] H. Knoester, Macromol. Theory Simul. 2009, 18, 61–69.
- [23] H. Yoshida, S. Kawashima, Y. Takemoto, K. Okada, J. Ohshita, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 235–238.
- [24] A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158–7161.
- [25] R. Thorwirth, A. Stolle, *Synlett* **2011**, *2011*, 2200–2202.
- [26] A. Gurjar, P. Poonia, P. Sinha, R. K. Bansal, Tetrahedron Lett. 2014, 55, 2504–2507.
- [27] I. Yavari, A. Hosain-Nia, Magn. Reson. Chem. 1992, 30, 413–414.
- [28] I. Yavari, A. Shaabani, H. Soliemani, F. Nourmohammadian, H. Reza, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, 1003–1006.
- [29] A. Ziyaei-Halimehjani, M. R. Saidi, *Tetrahedron Lett.* 2008, 49, 1244–1248.
- [30] U. B. Demirci, S. Bernard, R. Chiriac, F. Toche, P. Miele, J. Power Sources 2011, 196, 279–286.
- [31] D.-P. Kim, K.-T. Moon, J.-G. Kho, J. Economy, C. Gervais, F. Babonneau, *Polym. Adv. Technol.* **1999**, *10*, 702–712.
- [32] R. Roesler, W. E. Piers, M. Parvez, J. Organomet. Chem. 2003, 680, 218–222.
- [33] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, Chem. Commun. 2001, 962–963.

Table des matières

Chapitre 3 : Synthèse de polymères amine-boranes et NHC-boranes inédits : vers la formation de macro-radicaux boryles
I. Introduction159
A. Radicaux boryles neutres stabilisés par une base de Lewis
B. Utilisation des radicaux boryles neutres en polymérisation 173
II. Synthèses de nouveaux polymères contenant des paires de Lewis amine-boranes et NHC-boranes
A. Stratégies de synthèses
B. Synthèses et analyses de nouveaux polymères possédant des paires de Lewis en chaine latérale rattachées par le bore
C. Synthèses et analyses de nouveaux polymères possédant des paires de Lewis en chaine latérale rattachées par la base de Lewis192
III. Formation de macro-radicaux boryles
A. Formation et mise en évidence des macro-radicaux boryles par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)
B. Macro-radicaux boryles pour la photopolymérisation radicalaire et la formation de polymères de structures peignes et brosses
IV. Conclusion
V. Partie expérimentale
A. Amine-borane or NHC-borane containing polymer by post-functionalisation: experimental procedure and characterisation
Summary table of characteristics of the functionalized polymers
B. Synthesis of molecular homologues of the Amine-borane / NHC-borane containing polymer
C. Radical photopolymerization with functionalized co-polymers: synthesis and characterisation
Summary table of characteristics of the grafted polymers
VI. Bibliographie

I. Introduction

Depuis ces 30 dernières années, les radicaux centrés sur le bore ont suscité de plus en plus d'intérêt. En effet, ils possèdent de nombreuses applications, comme servir de capteurs chimiques, agir en tant que réactifs en synthèse organique, être amorceur de polymérisations ou servir de composés élémentaires dans des systèmes magnétiques. L'obtention de radicaux boryles persistants implique la délocalisation de l'électron libre du bore, ce qui permet une stabilisation thermodynamique. Une autre possibilité est l'utilisation de groupes encombrants autour du bore, qui permet d'éviter les recombinaisons. C'est alors une stabilisation cinétique. Ces stratégies permettent de former des radicaux dits « persistants » ou « transitoires » si la vie du radical est assez longue pour qu'il soit observé et identifié par méthodes spectroscopiques ; et « stables » si ceux-ci peuvent être isolés durant une longue période sous atmosphère inerte et ainsi obtenir leurs propriétés physiques et structurelles.

Dans cette partie, nous allons voir la formation de radicaux boryles neutres stabilisés par une base de Lewis, ainsi que leurs utilisations dans l'amorçage de polymérisations radicalaires.

A. Radicaux boryles neutres stabilisés par une base de Lewis

La lacune électronique du bore rend l'obtention de radicaux boryles neutres instables. C'est pour cette raison qu'ils ont été étudiés bien plus tard que les radicaux boryles anioniques, plus stables. Le partage d'un doublet non liant d'une base de Lewis permet cependant de former des radicaux neutres boryles plus stables de type $BL \rightarrow BR_2 \bullet$ en comblant cette déficience. De plus, la formation de cette paire de Lewis permet un abaissement de l'énergie de dissociation de la liaison B-R du borane $BL \rightarrow BR_3$ et rend donc la formation du radical boryle correspondant, par abstraction de R, plus facile. En plus de combler la lacune électronique du bore par effet σ -donneur, le radical boryle peut être stabilisé par une délocalisation de la densité de spin sur les substituants du bore ou sur la base de Lewis par une conjugaison π et un effet π -accepteur.

A.1 Radicaux amine-boryles et phosphine-boryles

Le premier groupe à avoir travaillé de façon intensive sur l'obtention de radicaux boryles neutres est le groupe de Roberts, à partir de 1983, notamment sur les radicaux amine-boranes^[1–5] et phosphine-boranes.^[1,2,4] L'équipe a pu mettre en évidence par des techniques de résonance paramagnétique électronique (RPE) la formation de radicaux boryles de type R₃N-BH₂• et R₃P-BH₂•, par abstraction d'un hydrogène à l'aide du radical 'BuO•, lui-même obtenu par clivage homolytique du peroxyde de di-*tert*-butyle, par irradiation UV (Schéma I-1). L'équipe a ainsi pu observer la formation de nombreux radicaux de type trialkylamine-boryles et trialkylphosphine-boryles au cours de leurs études. Ces radicaux, par l'effet de la paire non liante de la base, sont des radicaux de type σ , avec une forte densité de spin localisée sur le bore, et donc plutôt nucléophiles. Ils ont montré par la suite que ces radicaux sont très efficaces dans des réactions d'abstraction d'halogènes sur des halogénures d'alkyles pour former des radicaux alkyles,^[2–4] et également qu'ils réalisent l'abstraction de H de façon énantiosélective à partir d'amine-boryles chirales.^[5] Des aziridine-boranes peuvent former des radicaux boryles qui ne sont pas stables, et qui donnent lieu à l'ouverture du cycle par β -scission.^[1–3]



Schéma I-1 : Formation d'un radical amine-boryle à partir du peroxyde de di-tert-butyle^[3,5]

Plus tard, l'équipe de Lalevée a utilisé différentes amine- et phosphine-boranes en tant que co-amorceurs de polymérisations en présence de benzophénone (BP), permettant la réduction de l'inhibition de l'oxygène et permettant ainsi des photopolymérisations sous air (Figure I-1).^[6] Cependant, la liaison B-H reste très forte du fait de la faible délocalisation sur la base de Lewis.



Figure I-1 : Amine- et phosphine-boranes étudiés en tant que co-amorçeurs de polymérisations^[6]

Enfin, Bourissou et ses collaborateurs ont décrit la synthèse de radicaux boryles cycliques par réduction du bromoborane correspondant (Schéma I-2).^[7] Le bore est stabilisé par un ligand phosphine, directement intégré au squelette boré,



Mes = 1,3,5-triméthylbenzène

Schéma I-2 : Synthèse d'un radical boryle P-conjugué par réduction du bromoborane correspondant^[7]

A.2 Radicaux boryles N-hétérocycliques

L'utilisation comme base de Lewis de *N*-hétérocycles permet, en plus de la stabilisation du doublet non liant, de stabiliser le radical par délocalisation de la densité de spin du radical boryle sur tout le système aromatique. De nombreux groupes *N*-hétérocycliques ont été étudiés par l'équipe de Lalevée pour stabiliser le radical boryle (Figure I-2).^[8,9] Il a été déterminé que ce sont des radicaux planaires de type π . Cette méthode permet d'abaisser l'énergie de dissociation de la liaison B-H à 70-90 kcal/mol, par rapport aux amine- et phosphine-boranes classiques, qui ont des valeurs plus hautes, de l'ordre de 92-105 kcal/mol. Ces nouveaux radicaux ont pu être mis en évidence par RPE.



Figure I-2 : Différents radicaux boryles N-hétérocycliques^[8,9]

A.3 Radicaux carbène-boryles

Comme les radicaux boryles *N*-hétérocycliques, les radicaux carbènes boryles sont des radicaux planaires de type π . Les radicaux carbènes *N*-hétérocycliques-boryles (NHC-boryles), les plus couramment étudiés, ont un caractère nucléophile. Le fort effet σ -donneur, ainsi que l'effet π -accepteur moyen des NHCs, permettent la stabilisation électronique du radical boryle par délocalisation de la densité de spin sur les NHCs lorsqu'ils sont liés en tant que base de Lewis à un borane ; cela permet d'abaisser l'énergie de dissociation de la liaison B-H à hauteur de 80-90 kcal/mol. De plus, les substituants "N" du NHC peuvent empêcher (ou en tout cas gêner) le radical de se recombiner par gène stérique lorsque ceux-ci sont encombrants et ainsi augmenter sa durée de vie d'un point de vue cinétique. Cela fait des NHC-boranes de meilleurs précurseurs de radicaux boryles que les amine- ou phosphine-boranes et permet la formation de radicaux boryles plus facilement. Ceux-ci restent néanmoins réactifs et ne sont donc la plupart du temps observables que par méthodes spectroscopiques, du fait de leur rapide recombinaison ou dégradation.

Il existe trois stratégies d'obtention de radicaux NHC-boryles : (1) par abstraction de X d'un NHCborane, (2) par réduction à un électron d'un cation NHC-borénium ou (3) par oxydation à un électron d'un anion NHC-boryle (Schéma I-3).



Schéma I-3 : Stratégies de formation du radical NHC-boryle

A.3.1 Formation de radicaux carbènes boryles N-hétérocycliques par abstraction de H ou X

Les premiers à avoir formé et étudié des radicaux boryles neutres issus de carbène-boranes sont les équipes de Curran et Lacôte.^[10–12] Dans leurs premières études, la formation du radical boryle est possible par l'abstraction d'un H du NHC-borane par un radical formé *in situ*, à partir de l'AIBN ou par la réaction du triéthylborane et de l'O₂.^[10,11] Ils ont utilisé les NHC-boranes dans la réduction radicalaire de xanthates (Schéma I-4). Des études mécanistiques ont été réalisées avec l'appui d'analyses RPE,^[11,12] et ils ont pu déterminer que l'ECD était l'abstraction du H du NHC-borane par le radical alkyle. En effet, les radicaux alkyles formés ont un caractère nucléophile, ce qui rend donc difficile l'abstraction du H du NHC-borane, à caractère nucléophile (*mismatch*). Des études sur les constantes d'abstraction du H des NHC-boranes par des radicaux alkyles ont également été entreprises.^[13] Ils ont pu mettre en évidence une tendance à l'augmentation des constantes de vitesse avec la diminution de la taille des groupements présents sur le carbène. Cela a permis de définir les meilleurs candidats ayant la plus grande vitesse de formation du radical boryle, basés sur des groupements méthyles (Figure I-3).







Schéma I-4 : Réduction de xanthates par des NHC-boranes^[10,11]

Les équipes de Lalevée, Curran et Lacôte ont réalisé par la suite la réduction d'halogénures d'alkyles à partir de NHC-boranes avec l'ajout de thiols.^[14] En effet, l'ajout de thiol permet l'accélération du transfert radicalaire de l'atome d'hydrogène, due à l'effet δ + de l'hydrogène dans la liaison S-H, qui permet son abstraction plus facile par un radical alkyle. De même, ce radical R-S• formé, ayant un caractère électrophile, va arracher le H• du NHC-borane plus rapidement. Cela permet la réduction d'halogénures d'aryles, jusque-là impossible à réaliser par des NHC-boranes.

Curran et ses collaborateurs ont réalisé la synthèse de composés NHC-boryles alcényles, portant un substituant *tert*-butyl ester, à partir de NHC-boranes.^[15] Ces composés radicalaires boraallyl permettent l'addition du radical boryle sur le C=O de l'ester, pour mener, par cyclisation radicalaire 5-*endo*, à une boralactone (Schéma I-5). Les intermédiaires radicalaires cycliques ont pu être mis en évidence par RPE.



Schéma I-5 : Formation de boralactones par cyclisation radicalaire 5-endo

Ils ont réalisé par la suite l'addition de radicaux NHC-boryles sur des composés carbonyles.^[16] Les radicaux bora-cétyles formés ont pu être observés par analyses RPE (Schéma I-6).



Schéma I-6 : Formation de radicaux bora-cétyles par addition d'un groupement carbonyle sur un radical NHC-boryle

Des études RPE, réalisées par les équipes de Curran et Lacôte, ont également été menées sur des radicaux NHC-boryles avec des groupements aromatiques et aliphatiques substitués sur le bore (Figure I-4).^[17] Cette substitution a permis de réaliser une délocalisation supplémentaire de la densité de spin sur ce groupement B-aryle, les rendant plus stables que leurs homologues non-substitués. En effet, la terminaison des radicaux aryles B-substitués par dimérisation est plus lente (10⁴ M⁻¹ s⁻¹ environ) que ceux non B-substitués (10⁶ M⁻¹ s⁻¹ environ). Dans le cas des B-alkyles, une scission est également observée entre le groupement alkyle et le bore, menant au radical boryle R-BH₂• et à l'alcène correspondant.



dipp = 2,6-diisopropylphényl

Figure I-4 : Radicaux NHC-boryles substitués B-aryles et B-alkyles étudiés en RPE^[17]

Des NHC-boranes mono et di B-substitués par des sulfures ainsi que la formation des radicaux boryles correspondants ont également été étudiés en 2013 par voies électrochimique et photochimique (Figure I-5).^[18] Des études RPE par *spin trapping* à l'aide de PBN (α -phényl-*N-tert*-butylnitrone) ont été réalisées sur ces composés. La facilité de clivage de la liaison B-S par voie photochimique fait des NHC-thioboryles de bons amorceurs de photopolymérisations de type I ou II d'acrylates sous air.



Figure I-5 : Structures des NHC-boryles sulfures utilisés pour la formation de radicaux boryles^[18]

Plus récemment, les équipes de Curran et Walton ont réalisé la synthèse de NHC-boranes cycliques, par réaction d'un NHC-borane avec un alcyne appauvri.^[19] Ce nouveaux NHC-borane peut, en présence de ^tBuOO^tBu et sous irradiation, donner le radical boriranyle, de type π , plan, correspondant (Schéma I-7). Ce radical possède un temps de vie court, dû à une liaison B-H du NHC-borirane plus forte qu'un NHC-BH₃ classique.



Schéma I-7 : Synthèse du NHC-borirane et formation du radical boriranyle correspondant^[19]

Enfin, ces mêmes équipes ont réalisé la synthèse de la difluoration du bore du NHC-borane, menant au premier radical NHC-boryle électrophile (Schéma I-8).^[20] Le NHC-BF₂H peut alors être utilisé comme co-amorceur en photopolymérisation en masse de monomères riches et pauvres.



Schéma I-8 : Synthèse du NHC-borane difluoré et formation du radical boryle correspondant^[20]

A.3.2 Formation de radicaux carbènes boryles par réduction de cations boréniums et boranes

D'autres méthodes existent pour réaliser la synthèse de radicaux NHC-boryles, notamment par la réduction de cations boréniums. Gabbaï et ses collaborateurs sont les premiers à avoir synthétisé un radical boryle neutre par réduction d'un cation borénium, par l'utilisation de poudre de magnésium (Schéma I-9, (a) et (b)).^[21,22] Grâce à une stabilisation cinétique supplémentaire apportée par les substituants N très encombrés, ces radicaux boryles neutres persistants sont les premiers à avoir été isolés et leurs structures ont été confirmées par DRX et RPE. Il a été montré que la densité de spin était localisée à la fois sur le groupement NHC ainsi que sur le bore, soit sur l'orbital π de la liaison B-C. Par la suite, l'équipe de Tamm a également synthétisé un radical NHC boryle stabilisé, par réduction du cation borénium correspondant avec l'utilisation de cobalt (Schéma I-9, (c)).^[23] Dans ce dernier cas, en plus de la délocalisation de l'électron non apparié sur les deux groupements aromatiques, l'effet électroattracteur des groupements *p*-CF₃ permet une meilleure stabilisation. En effet, la durée de vie du radical est plus grande qu'avec le *p*-méthyl ou le *p*-H. Comme suggéré par les études RPE, l'électron non apparié reste significativement localisé sur l'atome de bore. L'équipe de Braunschweig a également réalisé la synthèse de NHC-bororyles, qui seront abordés par la suite lors de cette partie.



Schéma I-9 : Synthèse de radicaux NHC-boryles stables par réduction du cation borénium correspondant^[21–23]

Pour stabiliser et ainsi pouvoir isoler un radical boryle neutre, une possibilité est de ligander le bore par un carbène(alkyl)(amino)cyclique (CAAC). En effet, ils ont un meilleur effet σ -donneur et π -accepteur que les NHCs, ce qui permet de former des radicaux boryles plus stables, bien que moins réactifs. Les premiers groupes à avoir synthétisé des radicaux CAAC-boryles ont été les groupes de Braunschweig, Stephan et Bertrand en 2014 à partir du CAAC-borane correspondant.^[24,25] En effet, les deux groupes ont montré parallèlement qu'il était possible de réaliser la formation d'un radical boryle persistant par réduction d'un borane stabilisé par un CAAC et possédant un groupement R et deux groupements Cl sur le bore (Schéma I-10). Les structures DRX de ces composés ont montré une liaison entre le CAAC et le bore relativement courte, ce qui semble indiquer que l'électron du radical est significativement délocalisé dans le système π du CAAC. On est donc à la limite d'un radical boryle.



dipp = 2,6-diisopropylphényl

Schéma I-10 : Synthèse de radicaux CAAC-boryles par les équipes de (a) Braunschweig et (b) Stephan et Bertrand^[24,25]

Pour appuyer cet effet, l'équipe de Braunschweig a réalisé en 2014 la synthèse du diborabutatriène, un composé possédant une liaison formelle B-B triple, stabilisé par un groupement CAAC sur chaque bore (Figure I-6).^[26]



Figure I-6 : Structure du diborabutatriène^[26]

Ils ont montré par cristallographie et par appui par calculs théoriques que ce composé se présentait plutôt comme un diboracumulène, avec une délocalisation de la liaison multiple sur les CAAC, contrairement aux groupements NHCs où la liaison est bien localisée entre les bores (Figure I-7). Cela permet d'appuyer d'autant plus le pouvoir fortement π -accepteurs des CAAC comparé aux NHCs. Ce groupe a par la suite utilisé cette propriété pour la préparation de biradicaux stables.



Figure I-7 : (a) Longueurs des liaisons expérimentales déterminées par cristallographie et confirmées par des calculs théoriques (a) d'un diboracumulène lié par des CAAC et (b) de son équivalemment lié par des NHC^[26]

Par la suite, d'autres équipes, comme l'équipe de Chiu et Hudnall, ont réalisé la synthèse de radicaux CAAC- et DAC- (diamidocarbène) boryles neutres et stables par la réduction de boréniums correspondants (Schéma I-11).^[27,28] Dans ce cas également, la densité de spin est principalement localisée sur la partie aminocarbène.



Mes = 1,3,5-triméthylbenzène

Schéma I-11 : Synthèse de radicaux CAAC- et DAC-boryles par réduction de cations boréniums par les équipes de (a) Chiu et (b) Hudnall^[27,28]

A.3.3 Formation de radicaux carbènes boryles par oxydation d'anions NHC-boryles

Enfin, dernièrement, l'équipe de Braunschweig a réalisé la synthèse d'un radical hydroboryle CAAC stable à l'air, par la réduction concomitante d'un cation boronium et de l'oxydation de son équivalent anion boryle, ligandé par du THF, donnant deux équivalents de radicaux boryles neutres (Schéma I-12).^[29] Sa stabilité a été attribuée au fait que le radical boryle soit encapsulé par deux ligands CAAC ainsi qu'à une plus haute délocalisation de spin et une plus faible densité de spin sur le bore.



dipp = 2,6-diisopropylphényl

Schéma I-12 : Réduction d'un anion boryle menant à un radical neutre hydroboryle^[29]

Dans cette partie, il a été montré que les radicaux boryles peuvent être obtenus et stabilisés par de nombreux processus, notamment par la contribution σ -donneur d'un groupement de type base de Lewis. La localisation de l'électron non apparié dépend fortement de l'effet π -accepteur du groupement employé. En effet, les groupements très fortement π -accepteurs, tels que les carbènes, et plus spécifiquement les CAAC, vont diminuer le caractère boryle du radical (Figure I-8, radical 1, 5-7) (c'est-à-dire un radical qui serait plutôt centré sur le carbène et moins sur le bore), mais également fortement stabiliser celui-ci. Les groupements encombrants présents sur les carbènes peuvent quant à eux augmenter la durée de vie du radical en l'empêchant de se recombiner par effet stérique. Cependant, les substituants sur le bore comportant un effet π -accepteur ont tendance à renforcer le caractère boryle du radical (Figure I-8, radical 2-4, 8) (c'est-à-dire un radical centré sur le bore). Cela a été montré par les travaux de Tamm, mais aussi dans la revue de Taniguchi, qui décrivent la densité de spin de différents radicaux boryles calculée par DFT (Figure I-8).^[23,30]





Mes = 1,3,5-triméthylbenzène dipp = 2,6-diisopropylphényl

Radical boryle	Densité de spin		
	BR ₂	NHC	
1	90	10	
2	75	25	
3	56	44	
4	43	57	
5	36	64	
6	34	66	
7	17	83	
8	9	91	

Figure I-8 : Densité de spin de différents radicaux boryles

A.4 Radicaux boryles neutres contenant l'atome de bore au sein d'un cycle

Les radicaux boryles peuvent également être stabilisés par l'incorporation du bore, ainsi que de ses substituants et/ou de ses bases de Lewis au sein d'un cycle conjugué, qui permet une stabilisation concertée.

En 2014, Braunschweig et son équipe ont réalisé la synthèse de radicaux borolyles neutres préparés par oxydation mono-électronique de l'anion boryle correspondant (Schéma I-13).^[31] Le radical NHC-borolyle a été isolé en tant que cristal rouge stable et analysé par DRX. La structure hyperfine obtenue par RPE a montré que l'électron non apparié était surtout délocalisé sur le cycle borole.



Mes = 1,3,5-triméthylbenzène

Schéma I-13 : Synthèse du radical borolyle^[31]

D'autres radicaux boryles, de type diazaboryles ont également été synthétisés.^[32–35] L'équipe de Piers a réalisé la synthèse d'un radical diazaboryle neutre persistant par la réduction d'un cation boronium spirocyclique (Schéma I-14).^[32]



 $R = 4,4'-di^{t}Bu, 5,5'-di-Me$

Schéma I-14 : Synthèse d'un radical azaboryle par réduction d'un cation boronium^[32]

Norman, Russel *et al.* Ont reporté la synthèse d'un radical diazaboryle, obtenu par trois voies différentes.^[33] Ils ont obtenu le radical par ajout de 2,2'-bipyridine (bipy) sur du B₂Cl₂[NMe₂]₂ (Schéma I-15, (a)) mais également par métathèse de Li[bipy] par BCl₃ (Schéma I-15, (b)), ou encore par réduction du cation boronium correspondant (Schéma I-15, (c)).



Schéma I-15 : Synthèse d'un radical azaboryle par trois voies différentes^[33]

D'autres radicaux azaboryles ont pu être obtenus par réduction, à partir d'un ligand diimine et BCl₃ d'une part (Schéma I-16) et d'un difluoroborane stabilisé d'autre part (Schéma I-17).^[34,35]



Schéma I-16 : Synthèse d'un radical azaboryle par réduction de BCl₃ et d'un ligand diimine^[35]



dipp = 2,6-diisopropylphényl

Schéma I-17 : Synthèse d'un radical azaboryle par réduction d'un difluoroborane^[34]

B. Utilisation des radicaux boryles neutres en polymérisation

Les radicaux boryles, notamment les amine-boranes et NHC-boranes, ont été employés en tant que réactifs en chimie radicalaire, notamment en réduction, dans le transfert d'hydrogène sur des composés de type xanthates ou halogénures d'alcanes, ou encore en cyclisations radicalaires. Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les travaux de recherche impliquant leur utilisation en tant qu'amorceurs de photopolymérisations. En effet, nous nous sommes basés sur cette réactivité au cours de ce chapitre 3 pour mettre en évidence et valoriser la formation de macro-radicaux boryles.

Pour pouvoir être utilisés en tant qu'amorceurs de photopolymérisations, le radical boryle formé doit pouvoir s'additionner rapidement sur le monomère étudié. Les NHC-boranes de type BH₃ sont alors de bons candidats car la vitesse d'ajout du radical boryle correspondant sur des liaisons, notamment appauvries en électron est suffisamment grande, tout en ayant une énergie de dissociation de la liaison B-H suffisamment faible pour être facilement formé. En effet, comme les radicaux boryles ont un caractère plutôt nucléophile, ils vont pouvoir s'additionner plus facilement sur des liaisons insaturées électrophiles (*match*).

Il existe deux types d'amorçages en photopolymérisation : l'amorçage de type I et de type II. La photopolymérisation de type I fait intervenir un composé photosensible (CP) qui va, sous irradiation, cliver une de ses liaisons de façon homolytique et ainsi donner deux espèces radicalaires. L'une ou les deux espèces ainsi formées vont pouvoir réaliser l'étape d'amorçage avec le monomère (M) (Schéma I-18). L'amorçage de type II consiste, quant à lui, en l'irradiation d'un photoamorceur (PA). Ce photoamorceur (par exemple la benzophénone), sous irradiation, va passer à un état excité triplet et va pouvoir réaliser l'abstraction d'un hydrogène sur un co-amorceur (B-H), donneur d'hydrogène. C'est ce co-amorceur radicalaire qui va entreprendre la réaction d'amorçage avec le monomère (M) (Schéma I-18). Le PI est quant à lui souvent un mauvais amorceur de polymérisation.



Schéma I-18 : Systèmes d'amorçages en photopolymérisations de type I et II

B.1 Photopolymérisation sous irradiation ultra-violet (UV)

B.1.2 Photopolymérisation de type II par irradiation UV

L'équipe de Lalevée est la première à avoir travaillé sur l'utilisation de radicaux boryles en tant que photoamorceurs.^[6] Ses travaux ont pu montrer que les amine- et phosphine-boranes pouvaient servir de co-amorceurs dans la photopolymérisation de type II d'acrylates à l'aide de benzophénone (BP). En effet, la BP n'est pas la plus efficace dans l'amorçage de polymérisation, mais va pouvoir entreprendre rapidement l'arrachage d'un hydrogène sur le bore. En plus de donner des résultats similaires ou meilleurs qu'avec l'utilisation de co-amorceurs aminés usuels, la réaction s'est vue très peu affectée par la présence d'oxygène dans le milieu. Cela est expliqué par la régénération de radicaux boryles

suite à leur réaction avec le dioxygène : l'espèce formée $L \rightarrow BH_2OO \bullet$ peut réagir avec les amine- ou phosphine-boranes pour redonner des radicaux boryles capables d'amorcer (Schéma I-19).



Schéma I-19 : Amorçage de photopolymérisation de type II par un radical amine/phosphine-boryle en tant que co-amorceur et réactivité de ces radicaux avec le dioxygène ^[6]

Par la suite, Lalevée *et al* ont utilisé des *N*-Hétéroaryle-boranes en tant que co-amorceurs dans la photopolymérisation de triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) avec la BP comme photoamorceur.^[8] D'autres *N*-hétéroaryle-boranes ont également été testés, avec l'obtention de grandes vitesses de polymérisations et toujours la possibilité de réaliser la réaction sous air.^[9]

Suite à ces études, les équipes de Lalevée et Lacôte ont réalisé la comparaison des NHC-boranes par rapport aux amine- et phosphine-boranes en tant que co-amorceurs de photopolymérisations de type II du TMPTA (Figure I-9). Ils ont alors obtenu des vitesses de polymérisation plus élevées avec les NHC-boranes.^[36] De plus, les vitesses d'addition sur les monomères peuvent être modifiées en changeant la nature du carbène, plus ou moins encombré.



Figure I-9 : NHC-boranes utilisés en photopolymérisation de type II^[36]

Cela a permis l'émergence d'autres études sur de nouveaux NHC-boranes, possédant différents squelettes carbéniques ou possédant des substituants aromatiques sur le bore, permettant un meilleur transfert d'hydrogène et une meilleure vitesse d'addition sur des monomères acrylates.^[37] De plus, il a été montré que l'ajout de NHC-boranes pouvait permettre l'accélération de photopolymérisation de type I et contrer dans le même temps l'inhibition de l'oxygène, de la même manière que pour le Schéma I-19.^[38] En effet, l'utilisation d'un disulfure en photopolymérisation

implique la formation d'un radical R-S• électrophile, qui va s'additionner lentement sur un acrylate pauvre en électron, dû au *mismatch* de polarité. Cependant, comme il a déjà été montré dans la partie précédente, le radical R-S• peux arracher le H du NHC-borane rapidement, et le radical boryle nucléophile ainsi formé va pouvoir s'additionner plus rapidement sur l'acrylate (Schéma I-20). On passe alors d'une étape d'addition lente à deux étapes de transfert et d'addition rapides.



Schéma I-20 : Photoamorçage de type I amélioré par ajout de NHC-borane^[38]

Ultérieurement, l'équipe de Lacôte a utilisé le 1,2-diméthylimidazol-2-ylidène difluoroborane préparé par l'équipe de Curran, en passant par l'addition de diiode puis de TBAF (Schéma I-21).^[20] A partir de ce nouveau NHC-difluoroborane, ils ont réalisé la photopolymérisation de différents monomères en l'utilisant en tant que co-amorceur avec la BP comme photoamorceur. De façon intéressante, le système réagit plus rapidement dans la polymérisation de l'éther éthylvinylique, riche en électron, que dans celle de l'acrylate de méthyle, pauvre en électron. Cela en fait donc le premier radical NHC-boryle électrophile. De plus, l'utilisation de ce co-amorceur permet d'augmenter significativement la longueur des chaines de polymères obtenues, par rapport à un NHC-BH₃ (Figure I-10). Cela est expliqué par le fait qu'il y a moins de transfert de chaine possible par le bore, qui ne possède qu'un seul H arrachable sur sa structure, ce qui entraine donc statistiquement moins de transfert d'atome d'hydrogène et donc d'étapes de terminaison.



Schéma I-21 : Synthèse du NHC-difluoroborane^[20]



Х	R ₁	R ₂	Conv. (%)	M _n (mol/L)	$M_{\rm n}/M_{\rm w}$
Н	OAc	Н	50,7	5 500	2,2
F	OAc	Н	50,1	67 300	2,5
Н	CO ₂ Me	Me	23,8	1 900	2,1
F	CO ₂ Me	Me	13,3	62 100	1,7

Figure I-10 : Comparaison de la polymérisation de l'acétate de vinyle et du méthacrylate de méthyle à partir du NHC-BH₃ et du NHC-BF₂H

Par la suite, une méthode de photopolymérisation en milieux aqueux a été développée en partant du 2,4-diméthyl-1,2,4-triazol-3-ylidene borane en tant que co-amorceur, et de photoamorceurs solubles dans l'eau, la camphorquinone (CQ) et la 2-isopropyl-thioxanthone (ITX).^[39] Cette méthode a permis la photopolymérisation dans l'eau de méthacrylate de méthyle (MMA) et du 2-hydroxyléthylacrylate (HEA) par irradiation UV, sous air (Schéma I-22).



Schéma I-22 : Photopolymérisation du MMA et HEA à l'aide de la 2,4-diméthyl-1,2,4-triazol-3-ylidene comme co-amorceur et la CQ ou l'ITX comme photoamorceur

B.1.2 Photopolymérisation de type I par irradiation UV

Les mêmes auteurs ont également montré la possibilité d'utiliser des radicaux NHC-borosulfures comme amorceurs de type I dans la photopolymérisation d'acrylates sous air.^[40] En effet, la liaison B-S de ces NHC-mono et di-borosulfures est plus faible en énergie (45 – 60 kcal/mol) que la B-H des NHC-borane (78 kcal/mol), et, par irradiation UV, permet un clivage direct de la liaison B-S en NHC-B• et R-S• (Schéma I-23). Le radical boryle peut ensuite être employé dans la polymérisation du TMPTA. Le radical thiyle est quant à lui un amorceur moins efficace pour ce type de système comme vu précédemment.



Schéma I-23 : Formation du radical NHC-thioboryles par irradiation UV^[40]

B.2 Photopolymérisation sous irradiation de lumière visible

Dans ce contexte, les équipes de Lacôte et Lalevée mirent au point un système à trois composants : l'acridine orange (AO), le diphényle sulfure et le NHC-borane, pour réaliser la photopolymérisation du TMPTA sous lumière visible.^[41] L'AO, qui absorbe dans le visible avec un λ_{max} à 425 nm, va servir de photoréducteur du diphénylsulfure. Ce diphénylsulfure va alors former un radical thiyle, qui, comme précédemment, va arracher un H du NHC-borane. Le NHC-boryle ainsi formé va alors pouvoir réagir en tant qu'amorceur de polymérisation (Schéma I-24). La lumière visible est plus sûre, moins chère et moins énergétique que la lumière UV, ce qui fait de son utilisation un avantage.



Schéma I-24 : Système d'amorçage en visible par l'utilisation de 3 composants : AO, NHC-BH₃ et PhSSPh^[41]

Grâce à la solubilité de l'AO en milieu aqueux et par l'utilisation de NHC-boranes solubles dans l'eau (Figure I-11, (a)), il est alors possible de réaliser des photopolymérisations dans l'eau du 2-hydroxyléthylacrylate (HEA), avec des polydispersités améliorées.^[41] Plus récemment, un nouveau NHC-borane, le 2,4-diméthyl-1,2,4,5-tétrazol-3-ylidène borane (Figure I-11, (b)) a été utilisé en photopolymérisation de résines méthacrylates dans le visible, en tant que co-amorceur de type II, dans le système à trois composés comportant l'AO et le PhSSPh.^[42] Ce NHC-borane, plus soluble dans l'eau, a permis de donner de meilleurs résultats que les études précédentes, avec notamment la possibilité de réaliser la photopolymérisation sous air.



Figure I-11 : Structures du (a) 2,4-diméthyl-1,2,4-triazol-3-ylidène borane et du (b) 2,4-diméthyl-1,2,4,5-tétrazol-3-ylidène borane

Les radicaux NHC-boryles ont été ensuite utilisés dans des systèmes de photopolymérisations en émulsion.^[43,44] En effet, la photopolymérisation en émulsion du styrène a pu être mise au point en utilisant le système à trois composantes comprenant l'AO, un disulfure et un NHC-borane soluble dans l'eau, sous irradiation de lumière visible et utilisant comme tensioactif le dodécylsulfate de sodium (SDS).^[43] Grâce à ce système, des latex stables ont pu être obtenus, avec des diamètres de particules moyens entre 46 et 300 nm. La possibilité d'obtenir des tailles de particules pouvant atteindre des valeurs relativement grandes (300 nm) pour un procédé photochimique en milieu dispersé, a été attribuée à l'usage de la lumière visible, qui a une meilleure pénétration. Par la suite, la polymérisation d'acrylates et méthacrylates par la même méthode a également été entreprise.^[44] Cette étude a également montré que, pour ce type de monomère, l'utilisation du disulfure soluble dans l'eau seul suffit à réaliser la polymérisation, sans l'ajout de NHC-borane. L'ajout de NHC-borane ne modifie que la taille et la dispersité des particules de polymère obtenues. L'amorçage par le NHC-boryle lors de la présence de NHC-borane a bien été démontré.

Pour finir, en raison de leur propriété d'agent de transfert déjà observée dans des études antérieures et expliquant la formation de chaines relativement courtes, ces radicaux boryles ont été employés dans le développement de systèmes de réaction *photo-click* borane-méthacrylate.^[45] En effet, en faisant varier le rapport de quantité NHC-borane/méthacrylate dans un système AO/RSSR/NHC-borane, il est possible de transférer plusieurs H du même NHC-borane et ainsi créer une réticulation à partir de l'atome de bore (Schéma I-25). Ces mécanismes ont été appuyés par des calculs théoriques, montrant que ces transferts sont favorables. Des analyses de RMN du solide ont pu être entreprises pour confirmer que le bore participe bien à la réticulation des matériaux obtenus (Figure I-12).



Schéma I-25 : Mécanismes envisagés de transfert de H entre un NHC-borane mono ou di-substitué et une chaine en expansion^[45]



Figure I-12 : RMN solide ¹¹B d'un polymère comportant de nombreuses réticulations au niveau du bore^[45]

En conclusion, nous avons pu voir dans cette partie l'obtention des différents radicaux boryles neutres, stabilisés par effet σ -donneur par différentes bases de Lewis, telles que des amines, phosphines, carbènes de type NHC et CAAC, ainsi que par l'incorporation de l'élément boré au sein d'un cycle. Il a été démontré que les groupes présents sur ces ligands ou directement présents sur le bore avaient un impact sur la stabilisation du radical boré, par encombrement stérique (effet cinétique) et par délocalisation de la densité de spin par effet π -accepteur (effet thermodynamique). Certains de ces radicaux boryles suffisamment réactifs ont pu être employés en photopolymérisation en tant qu'amorceurs de type I ou II.

Dans ce chapitre la synthèse de nouveaux composés polymères, comportant des fonctions amine-boranes et NHC-boranes sera abordée. Ces nouveaux polymères fonctionnalisés, abordés en partie II permettront de mener *in fine* à l'obtention de macro-radicaux boryles. Ces macro-radicaux, abordés en partie III, seront caractérisés par méthodes spectroscopiques telle que la RPE, mais également mis en valeur par des méthodes indirectes, par exemple leur emploi en tant qu'amorceur de polymérisation radicalaire. Ces polymérisations permettront l'obtention de composés aux structures originales de type peigne et brosse.
II. Synthèses de nouveaux polymères contenant des paires de Lewis amine-boranes et NHC-boranes

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'incorporation de paires de Lewis borées au sein de chaines de polymères, dans le but de former des macro-radicaux centrés sur le bore; cet environnement polymère permettant d'accroitre potentiellement la stabilisation des radicaux formés.

A. Stratégies de synthèses

La première étape de ces travaux a été de sélectionner les paires de Lewis borées qui seront supportées sur des chaines de polymères. Deux types de paires de Lewis ont été envisagées. La première fonction sélectionnée a été la fonction amine-borane (Figure II-1, (a)). La synthèse d'amine-boranes a déjà été abordée durant cette thèse au chapitre précédent et leurs voies synthétiques sont déjà bien maîtrisées. La deuxième fonction sélectionnée a été le carbène-borane N-hétérocyclique (NHC-borane, Figure II-1, (b)). En effet, il a été montré dans la partie précédente que ce type de fonctions est connu pour former des radicaux boryles relativement stabilisés. De plus, leurs synthèses sont maîtrisées au sein du laboratoire.



Figure II-1 : (a) amine-borane (b) NHC-borane (c) styrène

La deuxième étape a été de mettre en place des voies synthétiques d'obtention de polymères fonctionnalisés par ces paires de Lewis borées. Le polystyrène a été choisi comme polymère supportant les paires de Lewis. En effet, de nombreux monomères fonctionnalisés, dérivés du styrène (Figure II-1, (c)) sont commerciaux et permettront une grande flexibilité synthétique. Nous sommes partis sur une stratégie de post-fonctionnalisation de polymères. Deux voies principales ont été mises en place. La première revient à synthétiser un copolymère statistique fonctionnalisé par du bore en tant qu'acide de Lewis, puis à réaliser une post-fonctionnalisation à l'aide de la base de Lewis, permettant l'obtention d'un copolymère possédant des fonctions amine- ou NHC-boranes (Schéma II-1, (a)). La deuxième voie revient quant à elle à synthétiser un copolymère supportant la base de Lewis, puis à réaliser une post-fonctionnalisation à l'aide de Lewis boré (Schéma II-1, (b)). Ces différentes voies permettront ainsi l'obtention d'un panel de polymères possédant des paires de Lewis borées.



Schéma II-1 : Voies de synthèse pour l'obtention de polymères fonctionnalisés par des paires de Lewis en chaines latérales

B. Synthèses et analyses de nouveaux polymères possédant des paires de Lewis en chaine latérale rattachées par le bore

B.1 Synthèse et analyse de polymères bore-amines

B.1.1 Synthèse du polymère PL1

Le groupement boré peut être inséré avant ou après l'étape de polymérisation. Le choix dépend des conditions de polymérisation et de l'impact de ce groupement sur celles-ci.^[46] En effet, il est possible de réaliser directement la polymérisation de monomères fonctionnalisés par des groupements borés, ou bien de passer par exemple par des monomères silylés, tel que décrit par l'équipe de Jäkle,^[47] puis de réaliser une post-fonctionnalisation pour obtenir les fonctions borées désirées. Ces méthodes ont été notamment utilisées dans la littérature pour la synthèse de copolymères borés à blocs (Schéma II-2).^[46]



Schéma II-2 : Synthèse de copolymères borés par (a) polymérisation directe et (b) post-fonctionnalisation^[46]

En se basant sur les travaux antérieurs réalisés au laboratoire,^[48] nous avons décidé de partir d'un monomère déjà fonctionnalisé par un groupement boré, l'acide 4-vinylphényl boronique. Les groupements hydroxyles pouvant poser des problèmes de réticulation durant la polymérisation ainsi que de solubilité du polymère formé, la première étape a été de réaliser l'estérification du monomère à l'aide de pinacol, menant au 4-vinylphénylboronate de pinacol (en anglais *"pinacol 4-vinylphenylboronate"*, PVB) (Schéma II-3).^[49] Le produit est obtenu après filtration avec un rendement de 99%.



Schéma II-3 : Estérification de l'acide 4-vinylphényl boronique par le pinacol

Par la suite, nous avons réalisé la copolymérisation statistique du styrène et du PVB par polymérisation radicalaire conventionnelle, utilisant comme amorceur le peroxyde de benzoyle (BPO) (Schéma II-4).



Schéma II-4 : Synthèse du poly(styrène-co-4-vinylphnylboronate de pinacol) par polymérisation radicalaire conventionnelle

Des polymères précurseurs borés ont ainsi été obtenus par cette méthode, contenant de 5 à 100% en monomère boré, avec de bonnes conversions après précipitation et filtration, allant de 66 à 80%

(Tableau II-1). Il est constaté que plus le ratio de PVB est important, plus la solubilité des polymères obtenus diminue. En effet, des difficultés de solubilisation dans le THF commencent à apparaitre pour le copolymère à 40% boré et sont plus importantes pour le polymère 100% boré. Dues à ces problèmes de solubilités, des difficultés ont été rencontrées lors de la réalisation des analyses de chromatographie d'extrusion stérique (CES) des composés comportant les plus hauts taux de bore, entrainant des obstructions de colonnes et pouvant modifier les résultats obtenus. Malgré cela, nous avons pu obtenir des masses molaires moyennes en poids allant de 19 000 à 30 000 g/mol, avec des dispersité de masse molaire assez élevées de 2,2 à 3,7 (Tableau II-1, colonne 4 et 5). Des analyses DSC ont montré quant à elles des températures de transitions vitreuses (T_g) qui augmentent en même temps que le ratio de monomère PVB (Tableau II-1, colonne 6).

Entrée	n/m (% molaire de monomère boré) ^[a]	Conv. ^[b] (%)	M _w ^[c] (g/mol)	$\boldsymbol{D}^{[c]}$	7 g (°C) ^[d]
1	0/1 (100)	73	26 300	3,7	179
2	6/4 (40)	78	-	-	145
3	4/1 (20)	80	30 700	2,4	123
4	9/1 (10)	66	19 000	2,2	110
5	19/1 (5)	78	20 700	2.4	105

Tableau II-1 : (co)polymérisations du styrène et du PVB à différents ratios de PVB

[a] n/m proportion molaire de monomères styrène et PVB ; [b] conversion obtenue par gravimétrie après purification [c] masse molaire moyenne en poids (M_w) et dispersité (D) déterminé par CES dans le THF en utilisant la calibration PS [d] température de transition vitreuse (T_g) déterminée par DSC.

Dans un deuxième temps, la synthèse en une étape de l'amine-borane par post-fonctionnalisation, avec l'ajout d'une quantité stœchiométrique de sel d'ammonium et de 0,8 équivalent de LiAlH₄ par rapport à la fonction borée a été réalisée (Schéma II-5). Les sous-produits de pinacol, d'aluminate et les sels de lithium précipitent au cours de la réaction, puis le polymère est récupéré par filtration et évaporation du filtrat.^[48]



Schéma II-5 : Synthèse de polyamine-boranes par post-fonctionnalisation du copolymère précurseur

L'utilisation de l'éthylamine en tant que base de Lewis, sur un polymère précurseur contenant 20% de monomère boré, a dans un premier temps été testée. Après filtration des sels puis concentration du filtrat, seule une petite quantité d'un solide insoluble est obtenue (Schéma II-6, (a)). Des amines possédant des chaines aliphatiques plus longues ont alors été sélectionnées, permettant d'augmenter la solubilité du polymère final dans les solvants organiques. La synthèse avec le sel d'octylamine a été réalisée, donnant le même résultat qu'avec l'éthylamine (Schéma II-6, (b)). Le sel de trioctylamine, plus encombré mais possédant trois chaines aliphatiques, augmentant ainsi grandement son caractère lipophile, a alors été testé. De plus, l'absence de H sur l'amine évite également tout problèmes de déshydrogénation. Malgré son encombrement, le polymère **PL1** (20%), obtenu quantitativement après filtration et évaporation du filtrat, est partiellement resolubilisable et peut alors être analysé (Schéma II-6, (c)).



Schéma II-6 : Trois différentes amines testées pour l'obtention de polyamine-boranes

La réaction a été réitérée en utilisant les polymères précurseurs avec un taux de monomère boré de 5, 10, 40 et 100%. Plus le taux de bore augmente, plus la solubilité des polymères obtenus diminue. En effet, les polymères contenant 40 et 100% de fonctions borées ont donnés des produits complètement insolubles. Cependant, lors du séchage total du solvant, il arrive que les polymères avec un taux de bore faible à 5 et 10% ne se resolubilisent plus. Cela peut être dû à la formation d'un réseau dense d'interactions dipolaires fortes. Ces polymères sont alors seulement concentrés et gardés en solution pour usages et analyses ultérieurs. Les rendements sont quantitatifs, mais il n'est pas impossible qu'ils soient surestimés par la présence de sels de pinacol, présents dans le filtrat. Une dégradation par hydrolyse de toutes nos fonctions amine-boranes est observée au cours du temps par RMN ¹¹B (apparition d'un pic vers +22-25 ppm). Ces polymères peuvent cependant être conservés plusieurs mois sous forme solide, sous conditions inertes. Cette dégradation est plus importante lorsqu' ils sont laissés en solution, où les composés se dégradent en quelques jours par hydrolyse et/ou oxydation.

B.1.2 Analyses du polymère PL1

Les polymères amine-boranes, nommés **PL1** pour polymère linéaire 1, ont été analysés par RMN ¹H et ¹¹B. Les analyses RMN ¹H ont montré la présence de la trioctylamine dans les bonnes proportions. Cependant, cela ne suffit pas à prouver que l'amine est belle et bien rattachée au polymère par formation d'une liaison dative. La transformation de la fonction boronate en amine-borane est théoriquement visible par analyse RMN ¹¹B (shift d'environ +20-25 ppm à -5-10 ppm). Cependant, dans notre cas, aucun signal n'est observé. Malgré une tentative de trouver un compromis entre l'augmentation de la quantité en bore du matériau et la solubilité de celui-ci, ainsi que l'augmentation des temps d'analyses sur des appareils plus puissants (500 MHz), aucun signal n'a été détecté en RMN ¹¹B. La disparition du signal correspondant au boronate montre néanmoins que celui-ci a réagi. La pyramidalisation du bore lors de sa transformation en amine-borane ainsi que sa dilution au sein des chaines de polymères peut entrainer un étalement du pic et une diminution de l'intensité en RMN ¹¹B qui expliquerait l'absence de signal. Cependant, au bout de plusieurs jours, un pic situé vers +22 ppm, correspondant à la fonction borée hydrolysée, apparait après une nouvelle analyse de l'échantillon laissé en solution dans le tube RMN (Figure II-2, exemple de **PL1** 20% boré). Cela montre que cette

fonction amine-borane subit une hydrolyse au cours du temps lorsque le polymère se trouve en solution.



Figure II-2 : Spectre RMN¹¹B de **PL1** 20% boré après 5 jours en solution dabs un tube RMN

Des analyses FT-IR des polymères **PL1** ont été réalisées, montrant la présence de liaisons B-H vers 2400 cm⁻¹, prouvant la présence du bore sous forme R-BH₂ (Figure II-3, exemple de **PL1** (5%)).



Figure II-3 : spectres FT-IR (a) du prépolymère 5% boré et (b) du polymère PL1 5% boré

Des analyses RMN 2D de type DOSY ("*Diffusion Ordered SpectroscopY*") ont été entreprises sur les polymères **PL1**. Les expériences RMN DOSY permettent de détecter, identifier et quantifier des composants dans un mélange. En effet, cette analyse permet de séparer les différents signaux d'un spectre ¹H suivant leur coefficient de diffusion en solution. Plus un objet pourra se mouvoir facilement et rapidement dans le solvant d'analyse, plus son coefficient de diffusion sera grand. Il est alors possible de différencier des composés ayant des coefficients de diffusion différents, lorsque leurs "tailles" sont suffisamment éloignées. C'est une méthode souvent utilisée pour discriminer des molécules de polymères ou des protéines de petites molécules actives.^[50–52] Dans notre cas, si la trioctylamine est bien complexée au bore, il serait attendu d'observer un seul coefficient de diffusion, correspondant au produit de complexation de l'amine sur le polymère.

Lors de l'analyse DOSY de nos polymères PL1, il a été constaté, de façon surprenante, que la trioctylamine présente sur PL1 possède un coefficient de diffusion se situant entre celui du polymère PL1 et celui déterminé par l'analyse d'un échantillon contenant la trioctylamine seule (Figure II-4). En effet, le spectre RMN DOSY réalisé sur la trioctylamine seule donne, dans le CDCl₃, un coefficient de diffusion de 1,3 x 10⁻⁹ m²/s (Figure II-4, (a)). L'analyse RMN DOSY du polymère **PL1**, nous montre deux populations avec des coefficients de diffusion différents (Figure II-4, (b)). La première population, attribuée au polymère grâce au spectre ¹H, possède un coefficient de diffusion de 2,3 x 10⁻¹⁰m²/s (avec l'apparition d'une petite population à un coefficient de diffusion de 7,7 x 10⁻¹¹m²/s, attribuée à un début d'agrégation du polymère en solution). La deuxième population, attribuée à la trioctylamine, possède quant à elle un coefficient de diffusion de 7,2 x 10⁻¹⁰m²/s, qui ne correspond ni à celui du polymère ni à celui de la trioctylamine seule, mais à une moyenne des deux. Cela semble montrer qu'il existe, en solution, un échange entre la forme complexée de la trioctylamine sur le bore du polymère et celle libre, non complexée. Ce phénomène est notamment décrit en biochimie, lors d'échanges ligands-protéines.^[52] Dans notre cas, ce phénomène est surement dû à la grande labilité de la liaison dative formée, pouvant se comparer à une paire de Lewis semi-frustrée, en raison de l'encombrement stérique se trouvant autour de l'azote et du bore.



Figure II-4 : Spectres RMN DOSY après traitement de l'inverse de LAPLACE (a) de la trioctylamine seule et (b) du polymère **PL1** dans le CDCl₃

Pour avoir une équivalence structurelle, notamment pour pouvoir comparer les analyses RMN, la molécule amine-borane **MH1**, pour molécule homologue 1, analogue à une unité de répétition borée, a été synthétisée, avec un rendement après purification de 99% (Schéma II-7).

(a) $\begin{array}{c}
1 \text{ éq. HCI.N}((CH_2)_7CH_3)_3 \\
 1 \text{ éq. LiAlH}_4 \\
\hline
\text{THF/toluène (5/20),} \\
t. a., 12 h \\
\hline
\text{H}_2B \leftarrow N((CH_2)_7CH_3)_3 \\
\hline
\text{MH1}
\end{array}$



(b)

Singulet à -5,9 ppm

Schéma II-7 : (a) Synthèse de la brique moléculaire **MH1**, (b) spectre RMN ¹¹B du produit isolé

99%

La fonction amine-borane formée est bien observée en RMN ¹¹B, avec un signal du bore à -5,9 ppm (Schéma II-7, (b)). L'observation du signal en RMN ¹¹B de la molécule en comparaison à l'absence de signal pour ce qui est du polymère confirme notre hypothèse émise précédemment, à savoir que les fonctions amine-boranes sont plus diluées au sein des chaines de polymères, ce qui entraine une diminution drastique du signal observé. De plus, un élargissement ainsi qu'une baisse d'intensité du signal en RMN ¹¹B de la molécule possédant la fonction amine-borane par rapport à celle possédant la fonction boronate sont observés, dus à la pyramidalisation du bore (Figure II-5, (a), (b)). A cela s'ajoute le fait que le signal de la fonction boronate du prépolymère de **PL1** est déjà très faible, il est possible

que ces deux effets combinés empêchent l'observation du signal en RMN ¹¹B du polymère **PL1** (Figure II-5, et Figure II-2)



Figure II-5 : Spectres RMN ¹¹B (a) du prépolymère à 10% boré, (b) de **PL1** à 10% boré, (c) de la molécule possédant la fonction boronate et (d) de **MH1**,

Une dégradation au cours du temps est également observée sur la molécule **MH1**, de façon plus évidente, due à la présence d'un signal plus intense. En effet, un pic à +32,8 ppm, correspondant à l'hydrolyse de la fonction borée, est observé après 10 jours en solution de l'échantillon (Figure II-6).



Figure II-6 : Spectre RMN ¹¹B de MH1 après 10 jours en solution

Pour conclure, la faible stabilité de la liaison amine-borane formée sur le polymère est attribuée à l'encombrement stérique apporté par les chaines de polymères ainsi que par la trioctylamine, entrainant un échange entre la forme complexée et libre de la trioctylamine en solution. Ces observations ont été réalisées par RMN DOSY et expliquent l'absence de signal en RMN du bore.

B.1.3 Synthèse du polymère PL2

Dû à l'instabilité observée et à l'absence de preuve directe de la formation de la liaison amine-borane sur le polymère **PL1**, nous avons concentré nos recherches sur une autre amine, la pyridine. La pyridine a été sélectionnée car elle possède une forte nucléophilie et un encombrement moins important, augmentant ainsi la force de la paire de Lewis formée. De plus, à l'aide de cette amine, une autre méthode de purification, par précipitation dans le pentane, peut être envisagée, ce qui n'était pas possible précédemment, dû à la solubilité de la trioctylamine dans ce solvant. Le polymère **PL2** a été synthétisé en utilisant la même procédure que pour **PL1** (Schéma II-8).



Des rendements après purification de 84 et 75% sont obtenus, en partant d'un prépolymère à 5 et 20% boré (Tableau II-2, entrées 2 et 3). Une post-fonctionnalisation a été tentée en partant du prépolymère 40% boré, mais le produit obtenu n'a pas pu être solubilisé et donc analysé (Tableau II-2, entrée 1).

Entrée	n/m (% monomère boré) ^[a]	Rdt. (%) ^[b]
1	1,5/1 (40)	-
2	4/1 (20)	75
3	19/1 (5)	84
[a] n/m rati	io de monomère styrène et PVB ; [b] rendement ob	tenu après purification

Tableau II-2 : Variation du ratio de fonction borée dans la synthèse de PL2

B.1.4 Analyses du polymère PL2

L'analyse FT-IR du polymère a permis de confirmer la formation des liaisons B-H avec la présence d'un pic à 2161 cm⁻¹.

Les analyses RMN ¹H, ¹¹B et DOSY du polymère **PL2** 5% et 20% ont été réalisées, montrant la formation d'un complexe stable entre l'amine et le bore. En effet, malgré une faible intensité et un élargissement très prononcé du signal, surement dus à la structure polymère, un pic à -3,2 ppm est obtenu en RMN ¹¹B, correspondant à la gamme de déplacement attendue pour ce type de fonction (Schéma II-8, (b)). Pour confirmer ce déplacement, la brique homologue **MH2** a été synthétisée, avec un rendement isolé de 93% (Schéma II-9, (a)).



Schéma II-9 : (a) Synthèse de la brique moléculaire **MH2**, (b) spectre RMN ¹¹B du produit isolé

Le triplet à -3,4 ppm (*J*= 96,2 Hz) obtenu en RMN ¹¹B de la molécule **MH2** correspond au déplacement chimique obtenu dans le cas du polymère **PL2**, confirmant la formation de la paire de Lewis (Schéma II-9, (b)). De plus, l'analyse RMN DOSY réalisée sur **PL2** montre un seul coefficient de diffusion, à $1,5 \times 10^{-10}$ m²/s, montrant que la molécule de pyridine est bien rattachée aux chaines de polymères (Figure II-7).



Figure II-7 : Spectre RMN DOSY après traitement BAESIAN de **PL2** 20% dans le CDCl₃

B.2 Synthèses et analyses de polymères NHC-boranes rattachés par le bore

L'incorporation de fonctions NHC-boranes, attachées au polymère par le groupement boré en chaine latérale, a ensuite été étudiée, en raison de leurs plus grande stabilité et facilité d'analyses.

B.2.1 Synthèse du polymère PL3

La voie la plus courante pour synthétiser des NHC-boranes de type R-BH₂•NHC (R étant dans notre cas la chaine du polymère) est la réalisation d'un échange de bases de Lewis. En effet, les NHC étant de meilleures bases de Lewis que les amines, il est possible de préparer des complexes NHC-boranes par échange de bases de Lewis avec des amines.^[53] Le polymère polyNHC-borane **PL3** a été synthétisé par

l'ajout du polymère amine-borane **PL1** ou **PL2** sur une solution contenant un NHC formé *in situ* par l'ajout d'une base forte, le KHMDS (bis-triméthylsilyle amide de potassium), à -78 °C sur le sel de *N*,*N*'-diméthyl-imidazolium (Schéma II-10, (a)). L'échange sur l'atome de bore entre la base de Lewis la moins fortement coordinée (amine) et la plus fortement coordinée (NHC) est alors réalisé directement sur le polymère. Aucune différence notable n'a été remarquée dans l'utilisation de **PL1** ou **PL2** pour réaliser cet échange.



Schéma II-10 : (a) Synthèse du polymère NHC-borane **PL3**, (b) spectre RMN ¹¹B de **PL3** (20%) après purification

Le polymère **PL3** a été obtenu avec des rendements de 67, 52 et 68% en partant d'un polymère fonctionnalisé à 5, 10 et 20% en bore, respectivement (Tableau II-3).

Entrée	n/m (% molaire de monomère boré) ^[a]	Rdt. (%) ^[b]	NHC complexé au bore (%)
1	19/1 (5)	67	50
2	9/1 (10)	52	70
3	4/1 (20)	68	38

[a] n/m proportion molaire de monomère boré ; [b] rendement obtenu par gravimétrie après purification

B.2.2 Analyses du polymère PL3

(a)

Les analyses RMN ¹H et ¹¹B ont été réalisées sur les polymères obtenus au Tableau II-3 et ont permis de confirmer l'obtention des fonctions NHC-boranes. En effet, un seul signal est observable en RMN ¹¹B, soit un triplet vers environ -25 ppm (*J* vers environ 74 Hz), correspondant au déplacement attendu pour des NHC-boranes de type R-BH₂•NHC avec R = aliphatique ou aromatique (Schéma II-10, (b)).^[53] Ce signal est plus difficilement observable pour le polymère contenant 5% de fonctions borées, dû à la grande dilution du bore dans l'échantillon. L'absence de signal correspondant à l'amine-borane de départ permet cependant de confirmer que l'échange de base de Lewis au sein du polymère est total. La brique moléculaire **MH3**, homologue d'une unité de répétition fonctionnalisée, a été synthétisée par la même méthode, à partir de **MH1**, avec un rendement isolé de 35%, permettant de confirmer le déplacement chimique en RMN ¹¹B (triplet à -25,5 ppm, *J*= 85,4 Hz) de la fonction désirée (Schéma II-11). Une structure du produit cristallisé a également été obtenue par diffraction des rayons X (DRX) (Schéma II-11, (c)). La présence de la paire de Lewis des polymères **PL3** a pu être confirmée par spectroscopie FT-IR, avec la bande caractéristique de la liaison B-H à 2286,0 cm⁻¹.



Schéma II-11 : (a) Synthèse de la brique moléculaire **MH3**, (b) spectre RMN ¹¹B du produit isolé, (c) structure du produit cristallisé obtenue par DRX

Pour aider à l'attribution des pics en RMN ¹H et ainsi discriminer les signaux correspondants à l'imidazolidinène complexé de celui potentiellement libre, une RMN DOSY a été réalisée. Cette analyse a pu mettre en évidence que les pics correspondants au carbène greffé sur le polymère, c'est-à-dire les signaux possédant le même coefficient de diffusion que le polymère, possédaient une intégration correspondant à un taux de greffage de seulement 50% pour le polymère comportant 5% de fonctions borées (Tableau II-3, entrée 1). Malgré des tentatives d'optimisation des paramètres (température, temps, nombre d'équivalents), un maximum de 38, 50 et 70% d'imidazolidinène complexé au polymère a été obtenu, pour les polymères possédants respectivement 5, 10 et 20% de fonctions borées, d'après les intégrations RMN (Tableau II-3). Ce taux de greffage peut s'expliquer par le fait que l'approche du carbène lors de la complexation est stériquement gêné par l'environnement du bore, greffé sur les chaines de polymères. Cette hypothèse est renforcée par le fait que la brique moléculaire **MH3** est 100% greffée.

Une tentative de complexation avec un autre carbène, en partant du iodure de 1,3-bis(1,5-diisopropylphényl)imidazolium a été réalisée en utilisant le même protocole que pour la synthèse du polymère **PL3**, mais sans succès d'obtention des fonctions NHC-boranes correspondantes. En effet, ce carbène étant très encombré par les groupements 1,5-diisopropylphényles, l'approche sur le bore, lui-même stériquement encombré, semble trop compliquée et la formation du complexe est alors impossible, confirmant l'hypothèse précédente.

C. Synthèses et analyses de nouveaux polymères possédant des paires de Lewis en chaine latérale rattachées par la base de Lewis

Dans un deuxième temps, nous avons décidé de synthétiser des polymères contenant des paires de Lewis présentes en chaines latérales en utilisant la deuxième voie envisagée, en partant d'un polymère comportant des bases de Lewis, que l'on vient post-fonctionnaliser avec l'acide de Lewis, pour obtenir les complexes désirés (Schéma II-1, (b)).

C.1 Synthèses et analyses de polyamine-boranes

C.1.1 Synthèse du polymère PL4

Nous avons dans un premier temps sélectionné le 4-vinyl pyridine (VP) en tant que monomère contenant une base de Lewis aminée. En effet, de meilleurs résultats ont été précédemment obtenus avec la pyridine dans la formation de poly-amine-boranes. Par la suite, en utilisant les mêmes paramètres qu'avec le PVB, nous avons réalisé la copolymérisation statistique du styrène et du VP par polymérisation radicalaire conventionnelle, utilisant comme amorceur le peroxyde de benzoyle (BPO) (Tableau II-4). 1 monomère fonctionnalisé pour 5 monomères styrènes a été choisi, soit une fonctionnalisation de 17%. Le polymère a été obtenu avec une conversion de 84% après purification (Tableau II-4, entrée 1). Une masse molaire moyenne en masse de 24 600 g/mol a été obtenue, ainsi qu'une dispersité de 2,1. Un copolymère contenant un taux de 50% de VP a également été obtenu, avec une conversion de 99%, mais présentant des problèmes de solubilités, empêchant de réaliser les analyses CES (Tableau II-4, entrée 2). Il n'a donc pas été utilisé par la suite, les étapes suivantes étant fortement impactées par la solubilité des réactifs et des produits.





[a] n/m proportion molaire de monomère styrène et VP ; [b] conversion obtenue par gravimétrie après purification [c] masse molaire moyenne en poids (M_w) et dispersité (D) déterminée en CES dans le THF avec une calibration PS [d] température de transition vitreuse (T_g) déterminée par DSC.

La deuxième étape de synthèse correspond à la post-fonctionnalisation de ce polymère à l'aide d'une source de bore. Deux sources de bores ont été envisagées pour réaliser l'échange de base de Lewis, le $BH_3 \bullet Me_2S$ et le $BH_3 \bullet THF$. Les deux sources borées ont été testées, en commençant à 0 °C pour remonter ensuite à t. a., dans le THF, donnant 69 et 93% de rendement en polymère isolé, avec $BH_3 \bullet Me_2S$ et $BH_3 \bullet THF$ respectivement (Schéma II-12,(a)).



Schéma II-12 : (a) Synthèse du polymère amine-borane **PL4**, (b) spectre RMN ¹¹B de **PL4** (17%) après purification (rouge) superposé avec un blanc contenant uniquement le solvant deutéré (bleu)

C.1.2 Analyses du polymère PL4

Les analyses RMN ¹H et ¹¹B ont permis de confirmer la formation du borane complexé sur la fonction pyridine du polymère. En effet, un singulet de forme très étalée à -12,9 ppm est observé en RMN ¹¹B (Schéma II-12, (b)). La superposition du signal RMN avec un blanc permet de confirmer sa présence, malgré un signal très faible, émergeant à peine de la bosse des borosilicates de la sonde RMN. De plus, un nouveau pic vers 2,5 ppm est observé en RMN ¹H, correspondant aux protons du groupement BH₃ (Figure II-8).



Figure II-8 : Spectres RMN ¹H (a) du poly(styrène-co-4-vinylpiridine), (b) du polyamine-borane **PL4**

La présence du BH₃ sur le polymère a également été confirmée par analyses FT-IR, avec la présence de la bande caractéristique de la liaison B-H à 2383,7 cm⁻¹ (Figure II-9).



Figure II-9 : Spectres FT-IR (a) du poly(styrène-co-4-vinylpiridine), (b) du polyamine-borane PL4

Pour confirmer le déplacement chimique en RMN ¹¹B de la fonction amine-borane, la brique moléculaire **MH4** a été synthétisée, en partant de la pyridine et en ajoutant le complexe $BH_3 \cdot THF$ comme source de BH_3 . La molécule **MH4** a été obtenue avec un rendement de 99% (Schéma II-13, (a)). La RMN ¹¹B du produit isolé montre un seul quadruplet à un déplacement chimique de -12,2 ppm (*J*= 97,7 Hz), confirmant le déplacement chimique obtenu pour la fonction amine-borane du polymère **PL4** (Schéma II-13, (b)).



Schéma II-13 : (a) Synthèse de la brique moléculaire **MH4**, (b) spectre RMN ¹¹B du produit isolé

Enfin, la RMN DOSY du polymère **PL4** a été entreprise, montrant que le signal attribué au BH₃ présente le même coefficient de diffusion que le polymère, prouvant que celui-ci est bien rattaché aux chaines de polymères (Figure II-10).



Figure II-10 : Spectre RMN DOSY après traitement BAYESIAN du polymère PL4

C.2 Synthèse de polyNHC-boranes rattachés par le NHC

Pour compléter cette étude, la synthèse d'un polymère contenant des paires de Lewis NHC-boranes, avec le NHC greffé sur le polymère, a été réalisée. La première étape de synthèse a été la réalisation d'un copolymère contenant des fonctions carbènes. Pour ce faire, deux voies ont été envisagées.

C.2.1 Synthèse de polyuréthanes

La première voie envisagée a été l'incorporation de fonctions imidazoliums par polyaddition, menant à la formation de polyuréthanes à partir de diisocyanates et de diols. Un diol imidazolium, le bromo-*N*,*N*'-diéthanol-imidazolium a été synthétisé, par quaternarisation du *N*-éthanol-imidazole par le 2-bromoéthanol, avec un rendement purifié de 87% (Schéma II-14).^[54]



Schéma II-14 : Synthèse du bromo-N,N'-diéthanol-imidazolium

La deuxième étape a été la synthèse du polyuréthane, par polyaddition de type AA / BB, à l'aide du monomère synthétisé et d'un diisocyanate. L'isocyanate choisi pour réaliser cette synthèse est l'hexaméthylène diisocyanate (HDI). La polymérisation, basée sur les paramètres classiques de la littérature,^[54] a été réalisée dans le DMF, à 85 °C pendant 3 jours, donnant un produit après précipitation dans l'acétone à 87% de rendement, d'aspect blanc mousseux (Schéma II-15). Le produit obtenu est fortement hygroscopique et doit être rapidement stocké sous conditions inertes.



Schéma II-15 : Synthèse du polyuréthane à partir du HDI et du bromo-N,N'-diéthanol-imidazolium

Ayant obtenu un polymère contenant des fonctions imidazoliums, la dernière étape a été la post-fonctionnalisation afin d'obtenir des fonctions NHC-boranes. Pour ce faire, deux protocoles ont été mis en place, l'un avec l'ajout de NaBH₄ dans du toluène puis chauffage à reflux (Schéma II-16, (a)), et l'autre avec passage par le NHC libre, formé *in situ* par ajout d'une base forte, le KHMDS, à -78 °C, puis par ajout d'une source de BH₃, le BH₃•Me₂S, en revenant à température ambiante (Schéma II-16, (b)). Cependant, aucun des deux protocoles n'a permis d'obtenir les fonctions NHC-boranes. En effet, dans le premier cas, l'imidazolium présent sur le polymère ne semble pas assez réactif pour pouvoir réagir avec le NaBH₄ (Schéma II-16, (a)). Cette absence de réactivité peut être due au fait que le polyuréthane de départ n'est pas soluble dans les solvants non protiques utilisés. Dans le deuxième protocole, il est possible que la déprotonation de l'imidazolium ne soit pas sélective, due à la présence d'autres H acides déprotonables dans le polymère (Schéma II-16, (b)), menant à un mélange de différents produits borés, observables en RMN ¹¹B.



Schéma II-16 : Tentatives de formation de la fonction NHC-borane à partir des fonctions imidazoliums du polyuréthane

N'ayant pas réussi à obtenir les fonctions NHC-boranes désirées à partir de polyuréthanes, une deuxième voie de synthèse a été mise au point, passant par la synthèse d'un copolymère fonctionnalisé, permettant le greffage d'imidazoliums.

C.2.2 Synthèse de PL5

Partant des paramètres mis au point avec les polymères précédents, la synthèse d'un copolymère statistique, le poly(styrène-*co*-chlorure de 4-vinylbenzyle), par polymérisation radicalaire conventionnelle du styrène et du chlorure de 4-vinylbenzyle, utilisant comme amorceur le peroxyde de benzoyle (BPO), a été réalisée (Tableau II-5). Le polymère a été synthétisé avec un taux de fonctionnalisation en monomère halogéné de 17 et 50%, avec des conversions de 82 et 78 % respectivement après précipitation. Le taux de fonctionnalisation a été confirmé par RMN ¹H. Le polymère contenant un taux de fonctionnalisation de 50% a présenté des problèmes de solubilisation

dans certains solvants tels que le THF, obligeant l'utilisation du toluène comme solvant d'élution pour la réalisation des analyses CES (Tableau II-5, entrée 2).

Tableau II-5 : Synthèse du poly(styrène-co-chlorure de 4-vinylbenzyle) par polymérisation radicalaire



Entrée	n/m (%molaire de monomère chloré) ^[a]	Conv. ^[b] (%)	<i>M</i> _w ^[c] (g/mol)	Đ ^[c]	Τ g (°C) ^[d]
1	5/1 (17)	82	20 200	1,9	98
2	1/1 (50)	78	49 300 ^[e]	2,7	98

[a] n/m proportion molaire de monomère styrène et chlorure de 4-vinylbenzyle ; [b] conversion obtenue par gravimétrie après purification ; [c] masse molaire moyenne en masse (M_w) et dispersité (Đ) déterminée en CES dans le THF avec la calibration PS [d] température de transition vitreuse (T_g) déterminée par DSC ; [e] CES réalisée dans le toluène.

La deuxième étape est la formation de fonctions imidazoliums, par la condensation d'imidazoles sur les groupements chlorés du polymère.^[55,56] Cette étape a été réalisée par chauffage à 70 °C pendant 3 jours du poly(styrène-*co*-chlorure de 4-vinylbenzyle) en présence d'un équivalent de *N*-éthyle imidazole (Schéma II-17). Les polymères désirés ont été obtenus avec des rendements de 81 et 76% avec les polymères chlorés à un taux de 17 et 50% respectivement. La quaternarisation de l'azote de l'imidazole a été confirmée par RMN ¹H et DOSY (apparition du H protique à 9,51 ppm et obtention d'un seul coefficient de diffusion pour tous les signaux du spectre ¹H).



Schéma II-17 : Synthèse du polymère poly(styrène-co-chlorure de 4-vinylbenzyl(3-éthyl-imidazolium))

La dernière étape est la formation de la fonction NHC-borane, avec la formation *in situ* du carbène, par déprotonation de l'imidazolium par une base forte, puis ajout d'une source de bore permettant la stabilisation du NHC par formation du complexe NHC-borane. Le polymère fonctionnalisé NHC-borane **PL5** est obtenu par ajout de KHMDS à -80 °C sur le poly(styrène-*co*-chlorure de 4-vinylbenzyl(3-éthyl-imidazolium)) puis par ajout de BH₃•THF à -80 °C puis remontée à température ambiante (Schéma II-18).



Schéma II-18 : (a) Synthèse du polymère NHC-borane PL5, (b) spectre RMN ¹¹B de PL5 (17%) isolé

C.2.2 Analyses de PL5

La formation du NHC-borane a été confirmée par RMN ¹H et ¹¹B sur les **PL5** à 17 et 50% borés. En effet, la disparition du pic correspondant à l'hydrogène de l'imidazolium à 9,51 ppm en RMN ¹H permet de confirmer la disparition totale de la fonction imidazolium. La présence d'un seul quadruplet à un déplacement chimique d'environ -36 ppm (*J* environ vers 83 Hz) en RMN ¹¹B permet également de confirmer la formation d'une fonction NHC-borane de type NHC-BH₃ (Schéma II-18, (b)). Cette valeur de déplacement chimique est en adéquation avec celle obtenue pour la RMN ¹¹B de l'homologue moléculaire de **PL5**, **MH5**, synthétisé par l'ajout de NaBH₄ sur le *N*,*N*'-diméthyle imidazole, avec l'apparition d'un quadruplet en RMN du bore à -36,5 ppm (*J*= 84,4 Hz) (Schéma II-19).^[57]



quadruplet à -36,5 ppm Schéma II-19 : (a) Synthèse du N,N'-diméthyle imidazolidinène **MH5**, (b) signal RMN ¹¹B du produit purifié

Les analyses FT-IR des polymères **PL5** permettent également de confirmer la présence de liaisons B-H, par l'apparition de la bande caractéristique vers 2300 cm⁻¹ (Figure II-11, exemple avec **PL5** 17%).



Figure II-11 : Spectres FT-IR (a) du poly(styrène-co-chlorure de 4-vinylbenzyl(3-éthyl-imidazolium)), (b) du polyNHC-borane PL5 (17%)

Pour conclure cette partie, nous avons réalisé la synthèse de 5 nouveaux polymères comportant des paires de Lewis en chaines latérales (Figure II-12). Ces polymères ont été obtenus avec différents ratios de monomères présentant les paires de Lewis (n/m). Ces polymères inédits ont été isolés et caractérisés par de multiples méthodes, telles que la spectroscopie FT-IR, spectroscopie RMN ¹H, ¹¹B et DOSY, permettant de confirmer la formation des complexes amine-boranes ou NHC-boranes au sein des chaines de polymères.





Figure II-12 : Structures des polymères inédits nouvellement synthétisés PL1 à PL5

III. Formation de macro-radicaux boryles

Au cours de cette partie, la formation et l'analyse de macro-radicaux boryles, obtenus à partir des nouveaux polymères précédemment synthétisés, ont été réalisées. La présence de ces radicaux centrés sur le bore a été mise en évidence par analyses RPE. La formation de ces radicaux boryles a également été mise en évidence de façon indirecte et valorisée par leur utilisation en tant qu'amorceurs de polymérisation radicalaire. Ces nouveaux composés formés, de structures macromoléculaires de type peigne et brosse, ont pu par la suite être caractérisés.

A. Formation et mise en évidence des macro-radicaux boryles par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

A.1 Principe de la RPE

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique spectroscopique permettant de détecter les espèces paramagnétiques possédant des électons non-appariés, tels que des composés radicalaires.

En plaçant des espèces comportant des électrons non-appariés dans un champ magnétique, en se fixant à la fréquence de l'électron et en balayant le champ magnétique, il est alors possible de déterminer le type de noyaux atomiques portant l'électron libre, mais également les noyaux présents à proximité du radical par couplage hyperfin, et ainsi déterminer l'environnement et la structure du radical détecté. Les valeurs des constantes de couplage peuvent être confirmées par simulation théorique et comparées aux spectres expérimentaux.

Lorsque les radicaux ont un temps de vie trop court pour être analysables par RPE, ou bien que leur détection est difficile, due entre autre à la trop grande dilution du signal du radical ciblé au sein d'autres signaux de radicaux parasites, il est alors possible de les piéger à l'aide d'une molécule piégeuse de spin. Cette méthode s'appelle le *"spin trapping"*. Les réactifs employés, appelés *"spin traps"* en anglais, sont utilisés pour réagir de façon covalente avec le composé radicalaire que l'on veut étudier, donnant un adduit radicalaire plus stable, et donc plus facilement détectable par RPE. L'utilisation de composés *"spin traps"* pour détecter des radicaux qui possèdent des temps de vie courts est une méthode très utilisée en RPE, développée depuis plus de 50 ans. Ces composés sont souvent des nitrones, réagissant avec les radicaux pour donner des composés radicalaires persistants nitroxides ; les plus connus et utilisés étant la 5,5-diméthyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO) ou la phényle *N*-t-butylnitrone (PBN) (Schéma III-1). Grace aux couplages hyperfins, il est alors possible de remonter à la structure du radical R• piégé. Toutefois, seuls les radicaux qui sont réactifs avec les agents piégeurs vont être mis en évidence (effet *match/mismatch*). Tous les radicaux ne sont pas forcément visibles par cette technique, et leurs proportions peuvent varier suivant le piégeur utilisé. Cette méthode n'est donc également pas quantitative.



Schéma III-1 : réaction de "spin trapping" d'un radical R• avec (a) la DMPO et (b) la PBN permettant la formation de radicaux persistants

A.2 Formation et détection par RPE de macro-radicaux boryles à partir de polymères amine-boranes et NHC-boranes

La formation de radicaux boryles à partir d'amine-boranes a été grandement étudiée par les équipes de Roberts dans les années 1980 et a été présentée au cours de ce chapitre.^[1–5] Ils ont utilisé le peroxyde de di-*tert*-butyle en tant qu'abstracteur de H•, formant lui-même un radical par coupure homolytique de la liaison O-O, par irradiation. Cependant, la détection de ces radicaux boryles par analyse RPE directe n'a pas été possible et seulement la formation des radicaux issus de l'abstraction d'un H• par ces mêmes radicaux amine-boranes a pu être détectée.^[5] Plus tard, l'équipe de Lalevée a réalisé des analyses RPE de composés radicalaires amine-boranes, passant par la méthode du "*spin trapping*", utilisant comme piège radicalaire la PBN.^[6] L'obtention de spectres par RPE d'amine-boranes semble cependant assez difficile, même par la méthode de piégeage, due à leur court temps de vie et aux nombreux couplages hyperfins des structures obtenues. Pour ce qui est des radicaux NHC-boryles, leurs caractérisations par méthode RPE est plus facile à mettre en place et de nombreux exemples existent dans la littérature, notamment avec l'utilisation d'agents piégeur.^[10–12]

Dans le cas de notre étude, nous nous sommes basés sur la littérature existante pour mettre en place les paramètres d'analyses RPE, qui sont : l'utilisation de benzophénone, à 50% molaire par rapport aux fonctions borées, en tant qu'abstracteur de H•, irradié à 365 nm par une lampe THORLAB[®] directement sur le tube contenant l'échantillon (Schéma III-2). Différents solvants ont été testés ainsi que différents agents piégeurs, la DMPO et la PBN, à 20% molaire. Les concentrations en espèces borées sont de 0,05 M. Toutes les analyses ont été menées à température ambiante et sous air.



Schéma III-2 : Exemple de formation d'un macro-radical boryle puis piégeage in situ du radical boryle par la DMPO

De nombreux tests ont été réalisés en partant du polymère amine-borane **PL1**. Malheureusement, aucun radical n'a été détecté, à l'exception de radicaux issus du piégeage de la benzophénone par la DMPO ou la PBN. Une tentative d'optimisation des paramètres, par augmentation de la concentration ou variation du solvant a été réalisée (*tert*-butyle benzène, toluène, THF), mais aucun signal correspondant à un radical boré, avec ou sans piégeur, n'a pu être détecté. Cela peut être dû à la mauvaise solubilité du polymère dans les solvants apolaires utilisés habituellement en RPE, ou à la trop grande dilution du radical boryle au sein du polymère. Le radical peut aussi ne pas être assez stable ou bien pas assez réactif avec les nitrones (*mismatch*).

Nous sommes alors partis sur l'analyse des polymères NHC-boranes, possédant une meilleure solubilité dans les solvants utilisés en RPE, mais également présentant un plus haut taux de fonctions borées au sein de leurs chaines. De plus, l'analyse RPE par piégeage de fonctions NHC-boryles est plus grandement décrite dans la littérature et semble indiquer que leur caractérisation est plus évidente.

Dans un premier temps, des analyses de "blancs" ont été entreprises dans le *tert*-butyl-benzène, en l'absence de composés borés, en présence de benzophénone ainsi que d'agents piégeur, la DMPO et la PBN (Tableau III-1, entrées 1 et 2). Après irradiation, dans le cas de la PBN, seules quelques traces d'un radical C-centré, piégé par la PBN est observé, provenant du piégeage de l'état triplet de la benzophénone (Figure III-1). Aucun signal n'est observé dans le cas de la DMPO. Ensuite, les "blancs" composés cette fois-ci d'un polymère boré, le polymère NHC-borane **PL5** 17% boré, en l'absence de benzophénone, agent d'abstraction de H•, ont été réalisés, en présence de DMPO et PBN (Tableau III-1, entrées 3 et 4). Après irradiation des échantillons, aucun signal n'a été détecté.

Entrée	Composé boré	solvant	Agent de piégeage
1	-	<i>tert</i> -butyl-benzène	DMPO
2	-	<i>tert</i> -butyl-benzène	PBN
3 ^[b]	PL5	<i>tert</i> -butyl-benzène	DMPO
4 ^[b]	PL5	<i>tert</i> -butyl-benzène	PBN
5	PL5	<i>tert</i> -butyl-benzène	-
6	PL5	<i>tert</i> -butyl-benzène	DMPO
7	PL5	<i>tert</i> -butyl-benzène	PBN
8	PL5	1,2-dichlorobenzène	DMPO
9	PL5	1,2-dichlorobenzène	PBN

Tableau III-1 : Regroupement d'analyses RPE réalisées sur le polymère NHC-boranes PL5^[a]

[a] température ambiante ; benzophénone à 0,025 M ; hv (365 nm, THORLAB) ; composé boré à 0,05 M en bore ; agent piégeur à 0,01 M [b] sans benzophénone.



Figure III-1 : (a) Radical issu du piégeage de l'état triplet de la benzophénone par le PBN (b) spectre expérimental (bleu) et simulé (rouge) du signal RPE correspondant

Les analyses du polymère **PL5**, en présence de benzophénone, ont été réalisées, sans et avec agents piégeur (Tableau III-1, entrées 5-7). Lorsqu'il n'y a pas d'agent piégeur, aucun signal n'est observé après irradiation. La détection directe de nos composés n'est ainsi pas possible. Cependant, un signal a pu être détecté avec la présence de DMPO et de PBN (Figure III-2). Avec l'appui des spectres simulés, le spectre RPE réalisé sur l'échantillon contenant la PBN montre la superposition de trois espèces radicalaires. Une espèce C-centrée, provenant possiblement du piégeage de la benzophénone, comme observé sur le blanc, présente à 15%, une H-centrée, provenant de piégeage de H•, présente en majorité, à 70% et une B-centrée, provenant théoriquement du piégeage du radical boryle formé sur notre polymère, présente à 15% (Figure III-2, (a)). Cette dernière espèce est une preuve directe de la formation de macro-radicaux boryles sur notre polymère **PL5**. Pour ce qui est de l'échantillon

contenant la DMPO, le spectre présente deux espèces radicalaires, une H-centrée, à 85% et une O-centrée, présentant les caractéristiques d'un radical O-O• et non O•, à 15%, pouvant provenir d'un piégeage d'un peroxyde provenant du dioxygène de l'air ayant réagi avec la benzophénone ou le radical boryle (Figure III-2, (b)). Comme indiqué précédemment, les pourcentages ne sont pas représentatifs de la quantité de radicaux présents en solution.



15%, g= 2,0069, aN= 14,2G, aH= 4,2G

85%, g= 2,0068, aN= 14,2G, aH= 19G, aH= 19G

Figure III-2 : Spectres RPE expérimentaux (bleus) et simulés (rouges) de PL5 dans le tert-butyle benzène (a) en présence de PBN et (b) en présence de DMPO, avec les paramètres utilisés lors de la simulation

Nous pouvons conclure que le meilleur agent piégeur pour la détection de nos macro-radicaux boryles est la PBN par rapport à la DMPO. Cela est cohérent avec la littérature, où la PBN est plus utilisée dans le cas de piégeage de radicaux centrés sur le bore. En effet, la PBN semble plutôt réagir avec les radicaux nucléophiles et la DMPO avec les radicaux électrophiles.

Pour confirmer ces résultats, ces deux expériences ont été réalisées dans un autre solvant, présentant une meilleure solubilité de PL5, le 1,2-dichlorobenzène (Tableau III-1, entrées 8 et 9). Les espèces radicalaires présentent sur les spectres sont globalement les mêmes que sur les spectres précédents (Figure III-3).

Chapitre 3 : Synthèse de polymères amine-borane et NHC-boranes inédits : vers la formation de macro-radicaux boryles



Figure III-3 : Spectres RPE expérimentaux (bleus) et simulés(rouges) dans le 1,2-dichlorobenzène (a) en présence de PBN et (b) en présence de DMPO avec les paramètres utilisés lors de la simulation

Le spectre RPE réalisé sur l'échantillon contenant la PNB montre la superposition de quatre espèces radicalaires provenant du piégeage par la PBN, une H-centrée à 4%, une B-centrée à 11%, une O-centrée à 59%, identique à l'espèce O-centrée vue avec la DMPO, provenant du peroxyde du dioxygène (ayant réagi avec la benzophénone ou un radical RB•) et une correspondant à l'oxydation de la nitrone, à 26% (Figure III-3,(a)). Le spectre RPE de l'échantillon contenant la DMPO ne présente quant à lui qu'une seule espèce radicalaire, correspondant à une espèce piégée H-centrée (Figure III-3, (b)). La répétabilité de l'obtention de radicaux B-centrés, piégés par la PBN permet de confirmer l'obtention de radicaux boryles, formés à partir du polymère **PL5**.

La présence de H• dans la plupart de nos échantillons présentant du polymère **PL5**, piégés par la PBN ou la DMPO nous a interpelé. En effet, ce type de radical n'a jamais été observé lors d'analyses RPE sur des radicaux boryles auparavant. Pour déterminer la provenance de ces radicaux, un certain nombre d'analyses a été entrepris (Tableau III-2).

Entrée	Composé boré	solvant	Agent de piégeage
1 ^[b]	-	<i>tert-</i> butyl-benzène	PBN
2	1,3-di(Me)NHC-BH₃	<i>tert-</i> butyl-benzène	PBN
3	1-éthyl-3-benzyle-BH₃	<i>tert-</i> butyl-benzène	PBN
4 ^[b]	1-éthyl-3-benzyle-BH₃	1,2-dichlorobenzène	PBN

Tableau III-2 : Regroupement d'analyses RPE réalisées dans le but de compréhensions mécanistiques^[a]

 [a] température ambiante ; benzophénone à 0,025 M ; hv (365 nm, THORLAB) ; composé boré à 0,05 M en bore ; agent piégeur à 0,01 M [b] présence de polystyrène (masse identique à PL5).

Dans un premier temps, dans le but de vérifier si la présence de H• dans le milieu provenait ou non du groupement styrène des chaines de polymères, une analyse RPE, d'un échantillon contenant du polystyrène non fonctionnalisé, "simulant" la présence de **PL5**, sans les fonctions borées, a été entreprise (Tableau III-2, entrée 1). Seule la présence d'une petite quantité de radicaux C-centrés, due au piégeage de benzophénone par la PBN, a été observée, identique au "blanc" réalisé précédemment (Tableau III-1, entrée 2). Cela confirme que ce n'est pas la chaine de polymères seule qui pourrait être à l'origine de la formation de H•. Dans un deuxième temps, les analyses RPE de composés moléculaires

NHC-boranes, le 1,3-diméthyle NHC-BH₃ et le 1-éthyl-3-benzyle-BH₃ (Figure III-4, (a), (b)), mimant une unité de répétition fonctionnalisée du polymère **PL5**, ont été entreprises, en présence de benzophénone et de PBN (Tableau III-2, entrées 2 et 3). Après irradiation, des signaux, correspondants au piégeage d'un radical boryle par la PBN, sont obtenus (Figure III-4, (c), (d)). Les radicaux ne possèdent pas le même environnent physique entre les molécules et le polymère. La RPE est une méthode très sensible à l'environnement, ce qui explique que les valeurs des couplages soient différentes dans le cas de radicaux centrés sur le bore, lorsque celui-ci est présent sur une molécule ou sur une chaine de polymère. Les attributions de ces signaux ont été confirmées par simulation et correspondent également à ceux existants dans la littérature.^[41] L'absence de H• sur les spectres permet d'affirmer que ces radicaux ne proviennent pas directement de la paire de Lewis.



Figure III-4 : Structures (a) du 1,3-diméthyle NHC-BH₃ et (b) du 1-éthyl-3-benzyle-BH₃ ainsi que les spectres de leurs analyses RPE (en bleus) et leurs simulations (en rouges) (c) pour le 1,3-diméthyle NHC-BH₃ et (d) pour le 1-éthyl-3-benzyle-BH₃, avec les valeurs des paramètres utilisés lors de la simulation

La dernière analyse réalisée a été entreprise sur un mélange de polystyrène et de 1-éthyl-3-benzyle-BH₃, en présence de benzophénone et de PBN (Tableau III-2, entrée 4). Cette analyse permet de simuler les interactions intermoléculaires de la fonction NHC-borane sur le squelette de polymère. Après irradiation, un spectre, identique à celui de l'analyse de la molécule 1-éthyl-3-benzyle-BH₃ seule, a été obtenu. Il semble que la présence de H•, piégés par la PBN, ne proviennent pas de réactions intermoléculaires du radical boryle avec le squelette de polymère du polystyrène.

A.3 Hypothèses mécanistiques

Pour conclure, au vu des différentes analyses effectuées, la présence des radicaux H•, piégés par "*spin trapping*" lors des analyses RPE du polymère **PL5**, est difficile à expliquer puisqu'ils ne sont détectés dans aucun des "blancs" réalisés. Cela pourrait s'expliquer par une durée de vie des macro-radicaux différente de celle des radicaux et donc une impossibilité de simuler **PL5** avec nos différents "blancs". En effet, si les macro-radicaux boryles possèdent une durée de vie plus longue que les radicaux moléculaires, cela laisse le temps à la nitrone de capter des intermédiaires dans le cas des polymères, et pas dans le cas des molécules. Les radicaux H•, piégés par la PBN, peuvent potentiellement avoir

été libérés par rétro-donation par la benzophénone, même si cela reste peu probable car considéré comme un phénomène irréversible (dans les conditions de polymérisation). Les H• peuvent également provenir d'une réaction intramoléculaire du radical boryle, menant à la formation d'un radical sur le squelette styrénique. Ce radical peut alors réagir par dismutation et libérer un H•, alors piégé par la PBN (Schéma III-3, (1)). Le radical H• peut également venir de la coupure homolytique de R-BH₃, menant à la formation de R-BH₂• et H•.

Une autre hypothèse peut être que les molécules possèdent une diffusion rapide, ce qui mène au piégeage seulement des radicaux B•, tandis que les polymères possèdent des diffusions lentes, ce qui mène au *spin-trapping* d'intermédiaires, obtenus par translocation, possédant des durées de vie plus longues. Le comportement différent des radicaux en comparaison des macro-radicaux peux aussi s'expliquer par le fait que les macro-radicaux boryles sont plus difficilement accessibles par la nitrone d'un point de vue stérique, dû au fait que les chaines de polymères se replient sur elles-mêmes par formation de liaisons H, ou bien cela peut être dû à un problème de concentration en macro-radical, fortement dilué. L'ajout de la PBN sur un macro-radical peut également être défavorable d'un point de vue entropique. Cela pourrait également expliquer pourquoi le radical H•, s'il est libéré par coupure homolytique de R-BH₃, est alors piégé préférentiellement dans le cas des polymères, où les macro-radicaux boryle ssemblent être plus difficilement piégés, mais pas dans le cas des molécules, ou le radical boryle est piégé en premier lieu.

Enfin, la présence des radicaux peroxydes piégés par la PBN peut provenir de la réaction des macro-radicaux boryles avec l'oxygène de l'air, menant à la formation de radicaux de type R-B-O-O•, R étant la chaine du polymère (Schéma III-3, (2)). La formation de tels radicaux tendrait à prouver que la vie du radical boryle au sein d'une matrice polymère est suffisamment grande pour permettre une telle réactivité. En effet, la présence du radical sur une structure polymère peut empêcher sa dégradation par recombinaison, due à la gêne stérique apportée par les chaines de polymères. De plus, ce radical peut également permettre un réarrangement inter ou intramoléculaire, menant *in fine* à la formation de radicaux H•, pouvant être piégés par la nitrone (Schéma III-3, (3)). Des expériences en milieu strictement inerte pourraient alors être envisagées, pour permettre de valider cette hypothèse.



Schéma III-3 : Mécanismes hypothétiques menant au piégeage par la PBN de radicaux (a) O-centrés, (b) H-centrés

B. Macro-radicaux boryles pour la photopolymérisation radicalaire et la formation de polymères de structures peignes et brosses

Nous avons pu voir en introduction que les radicaux boryles pouvaient être utilisés en tant que réactifs en chimie organique, notamment en photopolymérisation. Pour pouvoir être utilisé en tant qu'amorceur, le radical boryle doit pouvoir s'additionner rapidement sur le monomère désiré. Il ne faut donc pas partir de radicaux "stables", qui ne seraient pas assez réactifs pour amorcer la polymérisation. Les amine-boranes et NHC-boranes sont alors de bons candidats. Leur utilisation en photopolymérisation de type II a beaucoup été étudiée et a été présentée dans la partie bibliographique de ce chapitre. De plus, les études RPE sur le polymère **PL5** nous ont montré que les macro-radicaux boryles formés ne pouvaient être observés qu'à l'aide d'agents piégeurs, exprimant potentiellement un temps de vie plus court, mais qui semble néanmoins plus long que les radicaux boryles des molécules, au vu des intermédiaires de type H• mis en évidence. Il est alors possible d'envisager leur utilisation en tant que co-amorceurs en photopolymérisation de type II.

Cette stratégie de greffage divergent, en anglais *"grafting from"* (Schéma III-4) par photopolymérisation permet l'obtention de copolymères branchés de type peigne, aux structures originales, avec possibilité de varier le type de monomère utilisé.



Schéma III-4 : Représentation de la synthèse de copolymères de structure peigne par greffage divergent, appelé en anglais "grafting from"

Cette stratégie "grafting from" implique la préparation au préalable d'un polymère macro-amorceur sur lequel sont présents les sites réactifs, d'où l'on va faire croître les chaines latérales. Cependant, cette technique présente un certain nombre de limitations, telles que : tous les centres actif potentiels peuvent ne pas être activés lors de l'amorçage, entrainant l'obtention d'un nombre limité de greffons ; la longueur des branches est difficile à contrôler, notamment en raison de l'encombrement dû au polymère. De plus, cette longueur est difficilement mesurable, les greffons étant fixés sur le polymère de départ. Le seul moyen d'obtenir la longueur des branches est par un clivage sélectif de ceux-ci.

B.1 Photopolymérisation à partir de polymères borés

Dans cette partie, nous nous sommes inspirés des travaux précédemment réalisés au laboratoire ainsi que ceux décrits dans la littérature sur la photopolymérisation de type II à partir de NHC-boranes pour définir nos conditions expérimentales. Nous avons mis en place un protocole avec le moins de paramètres possible, permettant de ne pas trop complexifier le système, le but étant la mise en évidence de l'utilisation de ces polymères en photopolymérisation. Nos paramètres expérimentaux "conventionnels" sont : utilisation de la benzophénone en tant que photoamorceur (PA), permettant l'abstraction du H• de notre co-amorceur, à 20% molaire par rapport à ce dernier. Le polymère boré est alors notre co-amorceur, présent à 1% molaire en fonction borée par rapport au monomère à polymériser. Une source UV est utilisée pour permettre le passage à l'état triplet de la benzophénone. La réaction est solvatée, le plus souvent par du toluène, interférant peu aux longueurs d'ondes étudiées. Le taux de solide est de 50%. Le temps de réaction est fixé à 24 h, permettant de comparer plus efficacement les différentes conversions obtenues. La réaction se déroule à température ambiante, sous argon, dans des tubes en quartz, permettant l'irradiation sous UV (Schéma III-5). Les conversions ont été déterminées par pesée du polymère par précipitation dans du pentane et séchage sur rampe à vide.

PL1 à PL5 (1% mol.)
benzophénone (0,2% mol.)polymère de type peignetoluène (50% taux solide)
hυ, 24 h, t. a.hu.

Schéma III-5 : Paramètres expérimentaux des photopolymérisations

Le premier paramètre à définir a été la source d'irradiation. Deux possibilités se sont présentées à nous au laboratoire : l'utilisation des sources lumineuses de type LED THORLAB[®], centré sur une longueur d'onde, ou bien une lampe mercure-xénon HAMAMATSU[®] de type "LC8 – L9566-06A" possédant plusieurs raies d'émissions, la principale étant centrée sur 365 nm (Figure III-5). La différence principale des deux systèmes est la puissance. En effet, une LED THORLAB[®] centrée à 340 nm a une puissance de 14,4 μ W/mm² à 200 mm de la sortie de la source lumineuse, soit 1,44 mW/cm² alors que la lampe HAMAMATSU[®] possède une puissance de 4500 mW/cm² à 10 mm de la sortie de la fibre optique. Cette puissance diminue à 410 mW/cm² lorsque l'on passe à une distance de 30 mm, mais cela reste 100 fois

supérieur à la LED THORLAB[®]. Il semble cependant évident que la variation de la puissance de la lampe HAMAMATSU[®] peut être modulée en augmentant la distance de la sortie de la fibre optique avec le tube contenant la réaction.



Figure III-5 : Distribution spectrale d'émission UV de la lampe HAMAMASTU®-06A (violet)

Pour comparer ces deux sources lumineuses, une réaction test a été mise au point, utilisant comme co-amorceur boré la molécule 1,3-diméthylNHC-borane, connue pour sa capacité à être utilisée en photopolymérisation de type II. La polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA), choisi pour son électrophilie, a alors été entreprise, avec 3% massique de NHC-borane ainsi que 0,2% molaire de benzophénone, sur 10 mmol de monomère, dans 1 mL de toluène, avec l'utilisation des deux sources lumineuses (Tableau III-3). Une distance de 1 cm et 5 cm de l'échantillon à la source lumineuse a été choisie pour le THORLAB[®] et la HAMAMATSU[®], respectivement.

Tableau III-3 : Photopolymérisations du MMA par différentes sources lumineuses avec le 1,3-diméthyl-NHC-borane en tant que co-amorceur



De meilleures conversions du MMA ont été obtenues dans le cas de la HAMAMATSU[®], de l'ordre de 90%, contre 52% pour la LED THORLAB[®] (Tableau III-3, entrées 1 et 2). La source d'irradiation de la lampe mercure-xénon HAMAMATSU[®] est donc sélectionnée pour la suite de cette étude. Il est toutefois possible que la meilleure conversion obtenue avec la HAMAMATSU[®] soit due à un effet thermique, malgré une distance de la source lumineuse de 5 cm permettant de diminuer cet impact. En effet, cette source lumineuse entraine également une production de chaleur.

Les premiers essais ont été réalisés en utilisant le polymère amine-borane **PL1** en tant que co-amorceur boré. Cependant, il a été vu que ce polymère ne pouvait pas être séché totalement, dû à l'impossibilité de le resolubiliser par la suite. Il est alors entrepris de le concentrer au maximum. Cependant, la formation de "gels" est aléatoirement observée dans certains cas. Le polymère présentant le moins de soucis de solubilité étant le moins fonctionnalisé à 5% boré, c'est avec lui que les premiers tests ont

été réalisés. La polymérisation du MMA a été entreprise, avec l'ajout de 0,2% molaire de benzophénone et 1% molaire en bore de **PL1** 5% boré. La source d'irradiation HAMAMATSU[®] est placée à 5 cm et la réaction se déroule à température ambiante durant 24 h. Dans toutes les réactions, la pureté ainsi que la proportion de PMMA formée par rapport au polymère de départ ont été déterminées par RMN ¹H.

Suivant les lots, des conversions non répétables sont obtenues, allant de 28 à 99% (Tableau III-4, entrée 1). Cette variation de conversion peut être attribuée à la solubilité du polymère, avec la formation ou non de gel avec le solvant avant irradiation, à la labilité de la paire de Lewis observée dans le cas de la trioctylamine, ou encore à la difficulté de guantifier la guantité de solvant initialement présent dans le polymère, lorsque celui-ci est gonflé par le solvant, formant des gels. Pour vérifier le passage par un système d'amorçage de type II, une série de "blancs" a été réalisée. Aucune conversion du MMA n'a été obtenue sans source d'irradiation (Tableau III-4, entrée 2). La conversion chute à 8% en l'absence de source borée (Tableau III-4, entrée 3), montrant que la benzophénone à l'état triplet peut amorcer un peu de polymérisation, mais que ce phénomène reste marginal.^[58,59] L'absence de benzophénone en tant que photoamorceur permet une conversion du MMA de 20% (Tableau III-4, entrée 4), montrant qu'il est possible d'effectuer une abstraction de H• sur les fonctions borées de PL1 par simple irradiation, amorçant de ce fait la polymérisation. Cela reste néanmoins en faible proportion. Pour finir, la réaction a été entreprise sous air, permettant de vérifier si le système pouvait fonctionner en présence d'oxygène. De bonnes conversions ont été obtenues, à hauteur de 71%, montrant la capacité du système à fonctionner en présence d'oxygène (Tableau III-4, entrée 5). Cette capacité est en accord avec les observations précédemment réalisées sur les spectres RPE, montrant la formation de radicaux de type R-B-O-O•, pouvant engendrer de nouveau une abstraction de H• sur le bore, et ainsi réamorcer la formation de chaines de polymères (Schéma I-19).

	PL1 (1% mol.) benzophénone (0,2% mol.)	
O 10 mmol	toluène, hv, 24 h	t → In

Entrée	PL1 5% boré	Irradiation	Conversion (%)
1	\checkmark	\checkmark	28 – 99
2	\checkmark	-	0
3	-	\checkmark	8
4 ^[b]	\checkmark	\checkmark	20
5 ^[c]	\checkmark	\checkmark	71

Tableau III-4 : Photopolymérisation du MMA avec le polymère **PL1** en tant que co-amorceur et "blancs"^[a]

[a] réaction en tube en quartz, sous argon [b] sans benzophénone [c] sous air.

Après ces tests montrant la faisabilité de l'utilisation du polymère amine-borane **PL1** en tant que co-amorceur dans une photopolymérisation de type II, par abstraction d'un H• du bore par la benzophénone à l'état triplet, les autres polymères, **PL1** à **PL5**, ont été engagés en photopolymérisations radicalaires de type II, permettant la synthèse de polymères branchés (**PB**) originaux de type peignes (Tableau III-5).

Tableau III-5 : Photopolymérisations radicalaires de différents monomères à l'aide des copolymères **PL1** à **PL5** en tant que co-amorceurs^[a]



Entrée	Polymère formé ^[b]	Polymère de départ (% de monomère boré)	Monomère	Temps d'irradiation (t) (h)	Conv. (%) ^[c]
1	PB1	PL1 (20%)	MMA	24	40
2	PB2	PL1 (10%)	MMA	24	78
3	PB3	PL1 (5 %)	MMA	24	28-99
4	PB4 ^[d]	PL1 (5 %)	styrène	80	23
5	PB5	PL1 (5 %)	AcV	24	63
6	PB6	PL1 (5 %)	ABu	24	91
7	PB7	PL2 (5%)	MMA	24	41
8	PB8	PL2 (10%)	MMA	16	76
9	PB9	PL3 (5%)	MMA	40	33
10	PB10	PL3 (10%)	MMA	24	97
11	PB11	PL3 (20%)	MMA	40	31
12	PB12	PL4 (17%)	MMA	48	43
13	PB13	PL5 (17%)	MMA	18	84
14	PB14	PL5 (17%)	ABu	18	99
15	PB15	PL5 (50%)	MMA	20	63

[a] Réaction en tube en quartz, sous argon et agitation, **PL** (1% molaire/paire de Lewis), monomère distillé (10 mmol) [b] "**PB**" pour polymère branché [c] conversion déterminée après isolement et pesée du polymère, par RMN ¹H [d] la réaction est chauffée à 70 °C.

Dans un premier temps, le polyamine-borane **PL1** a été engagé dans la polymérisation du MMA, avec différents taux de fonctionnalisation en bore, 20, 10 et 5% (Tableau III-5, entrées 1-3). Les polymérisations ont été réalisées à température ambiante, pendant 24 h d'irradiation, dans le toluène, et ont permis de donner des polymères branchés de type peigne **PB1**, **PB2** et **PB3**. En raison de problèmes de solubilité déjà observés dans le cas de **PL1** fonctionnalisé à 20%, une conversion de seulement 40% a été obtenue dans le cas de la formation de **PB1** (Tableau III-5, entrée 1). De meilleures conversions ont été observées dans le cas des polymères contenant 5 et 10% de monomères borés, mais des problèmes de répétabilité des résultats ont été observés, comme expliqué précédemment (Tableau III-5, entrées 2 et 3). Les polymérisations du styrène, de l'acétate de vinyle (AcV) ainsi que de l'acrylate de butyle (ABu) ont été entreprises avec le polymère **PL1** 5% boré, donnant les polymères branchés **PB4** à **PB6** et permettant d'augmenter la portée de la réactivité (Tableau III-5, entrées 4-6). A cause d'un amorçage plus difficile du styrène, la photopolymérisation de ce monomère n'a donné

que 23% de conversion, malgré un temps d'irradiation prolongé de 80 h et un chauffage à 70 °C (Tableau III-5, entrée 4). De façon intéressante, la polymérisation avec l'acétate de vinyle a mené à de bonnes conversions (63%) malgré son caractère nucléophile, censé créer un *"mismatch"* avec les radicaux boryles (Tableau III-5, entrée 5). De bonnes conversions, à hauteur de 91%, ont été obtenues avec la polymérisation de l'acrylate de butyle (Tableau III-5, entrée 6).

Le polymère amine-borane **PL2**, possédant une pyridine comme base de Lewis, a ensuite été utilisé en tant que co-amorceur dans la polymérisation du MMA. 41% et 76% de conversion ont été obtenues avec **PL2** 5% et 10% borés, respectivement (Tableau III-5, entrées 7 et 8).

Le polymère NHC-borane **PL3** a ensuite été engagé en photopolymérisation. Contrairement aux attentes, les conversions obtenues ne sont pas drastiquement meilleures qu'avec les copolymères amine-boranes. En effet, les polymères branchés **PB9**, **PB10** et **PB11** ont été obtenus avec des conversions de MMA de 33, 97 et 31%, en partant des polymères **PL3** à 5, 10 et 20% borés respectivement (Tableau III-5, entrées 9-11). Ces résultats peuvent être attribués au fait que les polymères **PL3** ne possèdent pas un greffage total en paires de Lewis NHC-boranes. La meilleure conversion a été obtenue avec le polymère **PL3** à 10% boré, présentant le meilleur compromis entre solubilité et taux de fonctions borées.

Dans un second temps, les copolymères linéaires possédant une base de Lewis sur leurs chaines de polymères ont été utilisés en photopolymérisation en tant que co-amorceurs, dans les mêmes conditions que précédemment. La photopolymérisation radicalaire du MMA par le **PL4** a permis l'obtention du polymère branché **PB12** avec une conversion du MMA de 43% en 48 heures (Tableau III-5, entrée 12). Le polymère NHC-borane **PL5**, fonctionnalisé à 17% a été testé en photopolymérisation du MMA et de l'ABu, donnant de très bonnes conversions, à 84 et 99% respectivement (Tableau III-5, entrées 13 et 14). Malgré une plus faible solubilité, le polymère **PL5** contenant un plus haut taux de monomère boré (50%) a également été employé en photopolymérisation du MMA, donnant une conversion du MMA de 63% en 20 heures (Tableau III-5, entrée 15).

Après la synthèse de ces polymères branchés **PB**, obtenus avec des conversions modérées à bonnes, des tentatives de double greffage, avec l'abstraction d'un deuxième hydrogène présent sur le bore ont été réalisées (Tableau III-6). Ce double greffage permettrait la formation de polymères doublement branchés **PdB** de type brosses. Un second greffage a ainsi été réalisé sur le polymère branché **PB3**, issu lui-même du copolymère linéaire amine-borane **PL1**, avec comme second monomère utilisé l'AcV et l'ABu, avec 39 et 56% de conversion respectivement (Tableau III-6, entrées 1 et 2). Le double greffage par photopolymérisation de l'ABu a également pu être réalisé à partir des copolymères branchés **PB7** et **PB13**, provenant eux-mêmes des polymères linéaires **PL2** et **PL5**, avec 97 et 70% de conversion respectivement (Tableau III-6, entrées 3 et 4).

Tableau III-6 : Photopolymérisations radicalaires de différents monomères à l'aide des copolymères branchés de type peignes **PB** en tant que co-amorceurs^[a]

benzophénone (0,2 % mol.) monomère (10 mmol.)			
toluène (1 mL), t, t. a., hυ (HAMAMATSU®)	5		

Entrée	Polymère formé ^[b]	Polymère de départ	Monomère	Temps d'irradiation (t) (h)	Conv. (%) ^[c]	
1	PdB1	PB3	AcV	24	39	
2	PdB2	PB3	ABu	24	56	
3	PdB3	PB7	ABu	16	97	
4	PdB4	PB13	ABu	24	70	

[a] Réaction en tube en quartz, sous argon et agitation, PB (1% molaire/paire de Lewis), monomère distillé
 (10 mmol) [b] PdB pour Polymère doublement Branché de type brosse [c] conversion déterminée après isolement et pesée du polymère, par RMN ¹H

Pour finir, afin d'avoir une comparaison de réactivité de nos polymères, les photopolymérisations radicalaires du MMA à partir des molécules **MH**, homologues moléculaires des polymères linéaires **PL** ont été réalisées, à température ambiante, pendant 20 heures d'irradiation (Tableau III-7). Des conversions de MMA de 38, 67, 92, 23 et 53% ont été obtenues pour les molécules homologues **MH1** à **MH5** (Tableau III-7). Ces résultats sont équivalents voire moins bons comparés à leurs polymères correspondants. Il est possible que cela soit due au fait que la stabilité, et donc le temps de vie soit légèrement plus long pour les macro-radicaux boryles portés par les polymères. En effet, ces macro-radicaux boryles peuvent être plus persistants du fait que leur dégradation par dimérisation/recombinaison soit défavorable d'un point de vue stérique et entropique.

Tableau III-7 : Photopolymérisations radicalaires du MMA avec les composés borés **MH** en tant que co-amorceurs^[a]

	benzophénone (0.2 % mol.)	
	MMA (10	0 éq.)	
	МН	→ MH-PMMA	
toluène (1 mL) ; 20 h ; t. a. ; hບ (HAMAMATSU®)			
Entrée	Polymère formé	Composé boré MH	Conv. ^[b] (%)
Entrée 1	Polymère formé MH1-PMMA	Composé boré MH MH1	Conv. ^[b] (%) 38
Entrée 1 2	Polymère formé MH1-PMMA MH2-PMMA	Composé boré MH MH1 MH2	Conv.^[b] (%) 38 67
Entrée 1 2 3	Polymère formé MH1-PMMA MH2-PMMA MH3-PMMA	Composé boré MH MH1 MH2 MH3	Conv. ^[b] (%) 38 67 92
Entrée 1 2 3 4	Polymère formé MH1-PMMA MH2-PMMA MH3-PMMA MH4-PMMA	Composé boré MH MH1 MH2 MH3 MH4	Conv. ^[b] (%) 38 67 92 23

[a] Réaction en tube en quartz, sous argon et agitation [b] conversion déterminée après isolement et pesée du polymère, par RMN ¹H

En conclusion, tous les polymères linéaires amine-boranes et NHC-boranes précédemment synthétisés **PL1** à **PL5** ont permis la photopolymérisation radicalaire de type II de monomères en tant que co-amorceurs. Des conversions variables ont été obtenues suivant les polymères borés, menant potentiellement à la formation de polymères branchés de type peignes et brosses. Comme attendu, de meilleurs résultats ont été obtenus avec les polymères possédant des NHC-boranes **PL3** et **PL5**, due
à leur plus basse énergie de dissociation de la liaison B-H. Un double greffage a pu être obtenu sur certains polymères, menant à des structures de type brosse.

B.2 Caractérisation des structures obtenues

Après leurs synthèses, la caractérisation des polymères branchés a été entreprise, pour permettre de déterminer la structure exacte des objets synthétisés, et confirmer le caractère covalent de nos structures.

B.2.1 Analyses RMN ¹H, ¹¹B et FT-IR

Les analyses RMN ¹H des polymères branchés ont permis de confirmer la formation de PMMA par photopolymérisation. Les analyses RMN liquide ¹¹B, censées confirmer la réticulation de la fonction borée ont cependant été assez peu concluantes. En effet, les signaux borés des polymères linéaires étant déjà d'intensité assez faible pour la plupart d'entre eux. La dilution de la fonction borée par l'ajout de greffons de polymères entraine alors la disparition des signaux en RMN du bore, malgré des temps d'acquisitions plus long et l'usage d'un spectromètre plus puissant (500MHz). Seul le polymère greffé **PB13**, provenant du polymère linéaire **PL5**, dont le signal en RMN du bore était le plus intense, montre un très léger signal à -25,6 ppm (Figure III-6). Ce signal, dont le déplacement correspond à une fonction NHC-borane de type NHC-BH₂-R (R étant la chaine de PMMA), permet d'attester l'obtention de greffons, liés sur **PL5** par le bore, confirmant, au moins dans le cas de **PB13**, l'obtention d'une structure peigne, dont le branchement est situé au niveau du bore. Il est également observé un signal résiduel de foncions NHC-boranes non branchées à -35,8 ppm, montrant que tous les centres borés ne peuvent réaliser l'amorçage. Cette observation est cohérente avec la méthode de greffage par "grafting from" employée ici, la gêne stérique engendrée par les chaines de polymères autour des radicaux formés empêchant un amorçage total.



Figure III-6 : Spectre RMN ¹¹B du polymère branché PB13

Le même constat a été observé lors de la réalisation des analyses FT-IR, les signaux correspondants aux fonctions borées n'étant pas observés, dus à la dilution des fonctions borées au sein du PMMA.

B.2.2 Analyses RMN DOSY

Les analyses RMN DOSY de plusieurs polymères branchés ont été réalisées, pour permettre de prouver la formation de liaisons covalentes entre le polymère linéaire et les greffons. Ces analyses, après traitement BAYESIAN ou de l'inverse de LAPLACE, montrent l'apparition d'une seule population, correspondant à un seul coefficient de diffusion, attribuable aux greffons et au copolymère linéaire grâce à la RMN ¹H correspondante (Figure III-7, exemples avec PB3 et PdB1).



Figure III-7 : Spectres RMN DOSY après traitement BAYESIAN de (a) PB3 et (b) PdB1

Ces observations semblent indiquer que les greffons sont bien liés au polymère boré. Il est cependant constaté que les valeurs de ces coefficients varient peu comparé aux valeurs obtenues pour les polymères linéaires **PL** de départ. En effet, les coefficients de diffusion des polymères linéaires se situent entre 1,2 et 6,2 x 10⁻¹⁰ m²/s et ceux des polymères branchés entre 1,3 et 7,2 x 10⁻¹⁰ m²/s (Tableau III-8). Cette caractéristique semble indiquer que les rayons hydrodynamiques des polymères branchés diffèrent peu de ceux des polymères linéaires. Cela peut être dû à l'originalité des structures obtenues, qui ne semble pas entrainer de changement radical sur le rayon hydrodynamique et par extension sur le coefficient de diffusion. De plus, il est possible que les chaines de PMMA soient de courte taille, dû à la capacité des NHC-boranes et amine-boranes à être des agents de transferts radicalaires, et ainsi réaliser des abstractions d'hydrogène, entrainant la terminaison des chaines en formations.^[20]

Entrée	Polymère linéaire PL	Coefficient de diffusion (m ² /s)	Polymère branché PB ou PdB	Coefficient de diffusion (m²/s)
1	DI 1 E9/	2,3 x 10 ⁻¹⁰	PB3	7,2 x 10 ⁻¹⁰
1	PLI 5%		PdB1	2,9 x 10 ⁻¹⁰
2	PL2 5%	1,2 x 10 ⁻¹⁰	PB7	1,3 x 10 ⁻¹⁰
3	PL3 10%	6,2 x 10 ⁻¹⁰	PB10	2,4 x 10 ⁻¹⁰
4	PL3 20%	1,5 x 10 ⁻¹⁰	PB11	-
5	PL4 17%	1,7 x 10 ⁻¹⁰	PB12	2,7 x 10 ⁻¹⁰
6	PL5 17%	1,8 x 10 ⁻¹⁰	PB13	1,8 x 10 ⁻¹⁰

Tableau III-8 : coefficients de diffusions déterminés par RMN DOSY pour les polymères linéaires PL et branchés PB^[a]

[a] valeurs des coefficients de diffusion obtenues après traitement BAYESIAN

Ces analyses tendraient à confirmer, par la présence d'un seul coefficient de diffusion, et donc d'une seule population, la formation de greffons bien rattachés au polymère boré, certainement sous forme de peignes.

B.2.3 Analyses CES et DSC

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (CES) ainsi que les analyses de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) ont été réalisées sur les polymères branchés **PB** (Tableau III-9) et ont pu être comparées à celles réalisées sur les polymères précurseurs linéaires **PL** (Tableau III-10).

Les analyses DSC ont permis de définir les T_g des polymères branchés. Celles-ci correspondent aux T_g attendues des greffons (Tableau III-9, colonne 6). En effet, les greffons étant en bien plus grande proportion que le polymère central, ce sont eux qui imposent majoritairement le mouvement de chaines, à l'exception de **PB5**, avec une T_g de 72 °C, alors que l'acétate de vinyle possède classiquement une T_g vers 35-40 °C (Tableau III-9, entrée 4). Il est également remarqué que plus la conversion des greffons est faible, plus leur impact sur la T_g est faible également. Les greffons étant moins rigides que le copolymère central à base de polystyrène, les T_g sont globalement plus basses que leur polymère linéaire **PL** de départ, et même plus basse qu'un PMMA linéaire classique, à l'exception de **PL1**, ou la trioctylamine semble jouer le rôle de plastifiant, réduisant grandement sa T_g aux alentours de 68 °C (Tableau III-10, colonne 6). On peut également remarquer, dans le cas des polymères linéaires **PL2** et **PL3**, qu'un taux élevé de monomère boré entraine une augmentation de la rigidité, observée par une T_g plus haute (Tableau III-10, entrées 6 et 9).

Contrairement aux polymères linéaires, l'ajout de greffons PMMA a rendu les polymères branchés plus solubles dans le THF, rendant les analyses CES plus faciles à mettre en place. En effet, à part pour les polymères **PL4** et **PL5** 17% boré (Tableau III-10, entrées 10 et 11), les polymères **PL** n'ont pas pu être analysés directement par CES THF dû à des problèmes de précipitation des échantillons. Quand cela a été possible, des analyses CES dans le toluène ont été réalisées (Tableau III-10, entrées 5,7,8 et 12). Pour certains composés insolubles, nous nous sommes basés sur les précurseurs étant donné que la post-fonctionnalisation ne modifie pas la longueur de la chaine polystyrène (Tableau III-10, entrées 1,2,3,4,6,9 et 12).

Entrée	Polymère	Polymère de départ	Monomère des greffons	M _n (g/mol) ^[a]	M _w (g/mol) ^[a]	Ð (<i>M_w/M_n</i>) ^[a]	τ _g (°C) ^[b]
1	PB1	PL1 (20%)	MMA	5800	17100	2,94	98
2	PB2	PL1 (10%)	MMA	4200	9900	2,36	-
3	PB4	PL1 (5%)	S	9400	24600	2,62	-
4	PB5	PL1 (5%)	AcV	6800	20300	2,98	72
5	PB6	PL1 (5%)	Abu	10700	30000	2,80	-45
6	PB11	PL3 (20%)	MMA	3100	8000	2,58	80
7	PB12	PL4 (17%)	MMA	3300	7200	2,18	93
8	PB13	PL5 (17%)	MMA	3700	11000	2,97	91
9	PdB1	PB3	MMA/AcV	3800	11000	2,89	-

[a] déterminées par analyse CES dans le THF, par calibration polystyrène [b] déterminée par analyse DSC

En comparant les chromatogrammes CES des polymères branchés de leurs précurseurs linéaires, il est observé que les valeurs des tailles de chaines varient assez peu, voire semblent diminuer, passant de copolymères linéaires de masses molaires moyennes en masse (M_w) situées entre 11 500 g.mol⁻¹ et 49 300 g.mol⁻¹ à des polymères branchés avec des masses molaires moyennes en masse (M_w) situées entre 8 000 g.mol⁻¹ et 30 000 g.mol⁻¹ (Figure III-8 : exemple avec **PL1** (10%) et son polymère branché **PB2**). Cela signifie que les rayons hydrodynamiques des **PB** changent très peu en comparaison de ceux des **PL**.





Figure III-8 : Exemple de la superposition de chromatogrammes CES de PL1 (10%) (rouge) et PB2 (violet)

La faible variation des rayons hydrodynamiques entre les polymères linéaires et branchés peut s'expliquer par différents phénomènes. Dans un premier temps, le fait que les greffons de PMMA soient possiblement de petites tailles, due aux transferts liés aux radicaux boryles, le rayon hydrodynamique observé peut alors être assez peu impacté. De plus, suivant la conformation que prennent les polymères branchés **PB** solvatés, par exemple si les chaines ont tendance à se replier sur elles-mêmes, le rayon hydrodynamique peut être impacté, ainsi que l'élution des chaines au sein de la chromatographie d'exclusion stérique. Ensuite, les analyses CES permettent l'analyse de polymères linéaires et sont mal adaptées pour les polymères possédant des nœuds ou des branches. Le fait que la structure des **PB** soit non linéaire peut impacter l'analyse ainsi obtenue.

Entrée	Polymère	M _n (g/mol) ^[a]	<i>M</i> _w (g/mol) ^[a]	Ð (<i>M_w/M_n</i>) ^[a]	Τ g (°C) ^[b]
1	PL1 5%	8700 ^[c]	20700 ^[c]	2,38 ^[c]	72
2	PL1 10%	8500 ^[c]	19000 ^[c]	2,24 ^[c]	67
3	PL1 20%	12600 ^[c]	30700 ^[c]	2,43 ^[c]	66
4	PL2 5%	8700 ^[c]	20700 ^[c]	2,38 ^[c]	115
5	PL2 10%	8400 ^[d]	16300 ^[d]	1,94 ^[d]	117
6	PL2 20%	12600 ^[c]	30700 ^[c]	2,43 ^[c]	140
7	PL3 5%	6900 ^[d]	11500 ^{d]}	1,67 ^[d]	113
8	PL3 10%	10200 ^[d]	15300 ^[d]	1,50 ^[d]	119
9	PL3 20%	12600 ^[c]	30700 ^[c]	2,43 ^[c]	130
10	PL4 17%	11800	24600	2,08	111
11	PL5 17%	10000	17000	1,70	115
12	PL5 50%	18100 ^[e]	49300 ^[e]	2,72 ^[e]	117

Tableau III-10 : Analyses CES et DSC des polymères linéaires PL

[a] déterminées par analyse CES dans le THF, par calibration polystyrène [b] déterminée par analyse DSC [c]
 déterminé par le précurseur polymère poly(styrène-co-4-vinylphénylboronate de pinacol) correspondant [d]
 déterminé par CES dans le toluène, par calibration polystyrène [e] déterminé par CES dans le toluène du
 précurseur poly(styrène-co-chlorure de 4-vinylbenzyle)

Malgré le fait que le branchement ne soit pas identifié par un changement drastique du temps d'élution en analyses CES, les résultats obtenus sont cohérents avec les valeurs des analyses RMN DOSY précédemment réalisées. En effet, le coefficient de diffusion dans le cas des RMN DOSY et le rayon hydrodynamique dans le cas des analyses CES, semble dans les deux cas assez peu évoluer voire baisser légèrement. De plus, dans le cas des deux analyses, il ne semble n'y avoir qu'une seule population de polymère, indiquant que l'on n'a pas un mélange entre un polymère linéaire de départ et des "greffons" non-branchés.

En se basant sur des réactions développées dans la littérature,^[60] des tentatives de coupure des greffons par hydrolyse oxydante des liaisons B-C ont été entreprises afin de pouvoir récupérer les greffons et la chaine principale et ainsi les analyser séparément (Schéma III-6, (a)). Après réaction avec **PB3** ou **PB11** (où le bore est lié de manière covalente à la chaine principale), et traitement, une pâte partiellement soluble est obtenue. Les analyses RMN DOSY et CES ont par la suite été réalisées. Cependant, comme le produit obtenu n'est que partiellement soluble, aucun pic n'est observé en analyse CES, tandis qu'une forêt de pics est observée en RMN ¹H, avec des traces de polymères en bruit de fond. Les analyses DOSY ne donnent pas de résultats exploitables. Dans le cas de **PB12**, où le bore est greffé par liaison dative sur la chaine principale, une tentative d'échange d'acide de Lewis a été réalisée (Schéma III-6, (b)). Cependant, aucun changement après réaction n'est visible sur les analyses RMN DOSY et CES. La tentative de coupure des greffons est alors abandonnée, faute de temps.



Schéma III-6 : Tentatives de coupure de greffons (a) par hydrolyse oxydante et (b) par échange d'acide de Lewis

Pour essayer d'obtenir une comparaison de chaines PMMA non greffées au sein d'un environnement de polymère linéaire **PL** et ainsi pouvoir réaliser des analyses comparatives avec nos polymères de structure peigne, mais également réaliser une réaction test supplémentaire, une expérience de photopolymérisation dans les conditions classiques a été réalisée, sans fonctions borées, en présence de polystyrène (**PS**) non fonctionnalisé (Schéma III-7). Ce polymère a été synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle par chauffage en présence de BPO. Ce polymère **PS** permet de "mimer" la présence des chaines des **PL**, mais, comme n'étant pas fonctionnalisé, ne permettrait pas le greffage de PMMA. Quelques pourcentages de conversions de MMA sont attendus, dus à la présence de benzophénone et de source d'irradiation (cf. réactions tests Tableau III-4 p.54).



Schéma III-7 : Photopolymérisation en présence de polystyrène PS non fonctionnalisé

De façon étrange, contrairement aux 8% de conversion attendus, 31% ont été obtenus. Il est possible que cela soit dû à un effet UV du polystyrène sur l'auto-amorçage du PMMA. L'analyse CES de ce polymère semble montrer une superposition de deux populations, que l'on peut attribuer au PS de départ et au PMMA linéaire formé (Figure III-9).





Figure III-9 : Superposition des chromatogrammes CES de la photopolymérisation du MMA avec du PS, avec présence de deux populations (violet) et du PS utilisé lors de cette photopolymérisation (rouge)

L'analyse par RMN DOSY de ce mélange de polymère, après traitement BAYESIAN, est un peu ambiguë. En effet, comme pour l'analyse CES, les deux populations sont très proches, avec des coefficients de diffusion difficilement différenciables. Il est alors décidé de procéder à un traitement DOSY plus poussé, à l'aide du logiciel DYNAMICS CENTER[®]. Ce traitement a permis de déterminer avec plus de précision les coefficients de diffusion du PS et du PMMA, de 1,02 x 10⁻¹⁰ m²/s et 2,20 x 10⁻¹⁰ m²/s respectivement (Figure III-10, (a)).



Figure III-10 : Spectres RMN DOSY après traitement par Dynamics Center[®] (a) de la photopolymérisation du MMA en présence de PS, (b) de PB13 avec comme source d'irradiation la HAMAMATSU[®], (c) de PB13 avec comme source d'irradiation la THORLAB[®] 340 nm

Pour avoir une comparaison de cette analyse, le traitement à partir de DYNAMICS CENTER[®] a également été réalisé sur le polymère **PB13**. En effet, le polymère branché **PB13** est le seul polymère pour lequel nous possédons une preuve directe du greffage par RMN ¹¹B. Deux populations de PMMA sont alors observées (Figure III-10 ; (b)). La population de PMMA la plus éloignée du copolymère linéaire central, possédant un coefficient de diffusion à 3,7 x 10⁻¹⁰ m²/s, est attribuée à la formation de PMMA non branché, formé lors de la photopolymérisation de la même façon que lors des expériences témoins. La deuxième population de PMMA, très proche en coefficient de diffusion au copolymère central (1,51 x 10⁻¹⁰ m²/s et 1,10 x 10⁻¹⁰ m²/s respectivement), est attribuée à des chaines de PMMA greffées. En effet, il est possible que les greffons aient une liberté de mouvement légèrement plus grande que celle du polymère central, mais bien moins grande que des chaines linéaires de PMMA, formées indépendamment des chaines de polystyrène fonctionnalisées. Les autres copolymères greffés ont été retraités par Dynamic Center et montrent des profils similaires à **PB13**.

Notre hypothèse est que le PMMA libre est formé en raison de la trop grande puissance de la HAMAMATSU (cf. blancs du Tableau III-4 et Schéma III-7). Pour vérifier cette hypothèse, des expériences tests ont été réalisées en utilisant comme source d'irradiation une LED THORLAB® à 340 nm (Tableau III-11). Dans un premier temps, l'expérience témoin contenant du polystyrène non fonctionnalisé a été réitérée en utilisant cette nouvelle source d'irradiation. Comme il était attendu, aucune conversion de MMA n'a été observée (Tableau III-11, entrée 1). Dans un second temps, la réaction a été réalisée avec comme co-amorceur le polymère linéaire amine-borane **PL4** (Tableau III-11, entrée 2). A nouveau, aucune conversion de MMA n'a été observée. On peut en conclure que la

source lumineuse utilisée n'est pas assez puissante pour réaliser l'étape d'amorçage à partir de polyamine-boranes. Pour finir, le copolymère linéaire NHC-borane **PL5** 17% boré a été testé en tant que co-amorceur (Tableau III-11, entrée 3). 44% de conversion du MMA ont été obtenu. La chute de conversion de 84% à 44% est également attribuée à la source lumineuse utilisée. Ce nouveau polymère branché, nommé **PB13-bis**, a été analysé par RMN DOSY. Le spectre obtenu après traitement par le logiciel DYNAMICS CENTER[®] montre la présence d'une seule population de PMMA, située au même coefficient que le polymère linéaire de départ (Figure III-10, (c)). L'absence de PMMA libre explique la baisse de conversion entre **PB13** et **PB13bis**. La présence d'un seul coefficient de diffusion lors de cette expérience tend également à montrer que les greffons formés sont de plus petites tailles, dus à une conversion du MMA plus faible. En effet, ils diffusent de la même manière que la chaine principale, contrairement au cas de **PB13**, où les greffons PMMA, plus longs, ont un coefficient de diffusion légèrement plus grand que le polymère central.

Tableau III-11 : Photopolymérisation avec comme source d'irradiation une LED THORLAB® 340 nm^[a]

	40/ mgl hans D L	benzophénone (0.2 % mol.) MMA (100 éq.)	
	1% mol. en dore PL —	toluène (1 mL) ; 20 h ; t. a. ; hυ (THORLAB® 340 nm)	
Entrée	Polymère formé	Polymère de départ	Conv. (%)
Entrée 1	Polymère formé -	Polymère de départ PS	Conv. (%) 0
Entrée 1 2	Polymère formé - -	Polymère de départ PS PL4 17% boré	Conv. (%) 0 0

[[]a] Réaction en tube en quartz, sous argon et agitation

Pour conclure, en comparant ces dernières expériences, on peut voir que la source d'irradiation de l'HAMAMATSU[®] est suffisamment puissante pour permettre la photopolymérisation sur les **PL** avec de bonnes conversions, formant ainsi des polymères branchés **PB**, mais entraine également la formation de chaines PMMA non branchées. L'utilisation de la LED THORLAB[®] ne permet que la photopolymérisation à partir du copolymère NHC-borane **PL5**, dans de faibles proportions. Cependant, aucune trace de PMMA non branché n'a été détectée, rendant cette dernière méthode bien plus sélective.

B.2.4 Analyses RMN ¹¹B solide

Pour compléter les analyses sur **PB13**, en parallèle de la DOSY, et également pour confirmer les analyses RMN ¹¹B obtenues en liquide, montrant un signal à -25,6 ppm, correspondant à une fonction borée de type NHC-BH₂-R, confirmant de ce fait le branchement, mais possédant une intensité très faible, des analyses en RMN du solide sur le polymère ont été réalisées. Cela permet une moins grande dilution de la fonction borée au sein de l'échantillon, due à l'absence de solvant, et également de pouvoir utiliser des séquences de polarisations croisées. Ces analyses ont été réalisées sur un spectromètre de 1GHz, permettant de réduire fortement la largeur des pics sur les spectres ainsi que les décalages dus à l'anisotropie. Comme au cours du chapitre 2, le sommet des pics obtenus peut être quasiment attribué au déplacement chimique de l'espèce observée, grâce à l'utilisation d'un appareil 1 GHz, permettant un affinement des signaux.

Dans un premier temps, les spectres RMN ¹¹B par analyse directe (zgse) ont été entrepris sur le polymère **PL5** (Figure III-11). Cette analyse est une détection directe avec un écho, sur 2048 scans, avec une vitesse du rotor de 1/v = 31250 Hz. Après calibration et traitement, l'analyse montre l'apparition

de pics dont les sommets se situent à +15,7, 0,0 et -38,3 ppm. La proportion des intégrations de ces signaux ne sont pas représentatives des ratios des espèces au sein de l'échantillon, car la séquence de l'écho entraine une variation des ratios des pics suivant les espèces (on joue avec les T2, et comme ils sont différents suivant les espèces, l'intensité relative sera modifiée). Cependant, l'apparition d'un signal dont le sommet est situé à -38,3 ppm permet de confirmer la présence de notre polymère fonctionnalisé NHC-borane et ainsi avoir une comparaison avec les futures analyses de **PB13**. Le pic dont le sommet est situé à 0 ppm peut être attribué à du BH₃•THF résiduel en excès, ou alors à du B(OH)₄⁻, obtenu par oxydation de ce BH₃•THF en excès, tandis que celui situé à +15,7 ppm peut être attribué à une oxydation du bore, formant un composé oxydé inorganique de type R-B(OH)₃⁻, insoluble dans les solvants organiques, et donc non observé lors des analyses en RMN liquide.



Figure III-11 : Spectre RMN ¹¹B solide zgse de PL5

Dans un second temps, des analyses RMN ¹¹B solide ont été réalisées sur le polymère branché **PB13**, issu de la photopolymérisation de MMA sur **PL5**. Malgré un nombre de scans important (8192 scans), l'analyse ¹¹B zgse du polymère ne permet pas de mettre en évidence l'apparition des greffons par substitution d'un H de la fonction NHC-borane (Figure III-12). La seule différence notable est l'apparition d'un signal dont le sommet du pic possède un déplacement de +4,2 ppm.



Figure III-12 : Spectre RMN ¹¹B solide zgse de PB13

Pour mettre en évidence l'apparition de fonctions NHC-boranes branchées par des greffons PMMA, des analyses de polarisations croisées (de l'anglais *"cross-polarisation"*, CP) ont été réalisées. Ces séquences ne sont possibles que grâce à la formation de couplages dipolaires entre molécules, présents seulement en milieu solide. La polarisation croisée permet d'améliorer le signal d'un noyau dilué avec un rapport gyromagnétique faible, par transfert d'aimantation à partir d'un noyau abondant avec un rapport gyromagnétique élevé.^[61] Dans notre cas, on utilise la polarisation des protons, en grande quantité et spatialement très proches du bore, et donc fortement couplés de façon dipolaire, en transférant leurs polarités sur les atomes de bore. Cela a pour effet d'augmenter le signal du bore. Cette étape est appelée "temps de contact". Ces analyses sont encore moins quantitatives que les précédentes, d'autant plus que dans le cas des noyaux quadripolaires, cela engendre une distorsion des pics.

Ces analyses ont été entreprises avec un temps de contact de 250 µs et 1 ms, sur 10240 et 8192 scans respectivement (Figure III-13). Après traitement, on peut voir l'apparition de nouveaux signaux, avec l'apparition d'un pic dont le sommet est situé à -26,9 et -27,8 ppm, sur les spectres à 250 µs et 1 ms respectivement, correspondant au polymère branché (Figure III-13). Cette analyse permet de confirmer la présence de branchements au niveau du bore. Le pic situé à -37,9 ppm permet quant à lui de montrer que le greffage des fonctions NHC-boranes n'est pas total.

Ces analyses permettent donc de visualiser encore une fois le greffage du PMMA sur les atomes de bore, confirmant de ce fait la formation de structures de type peignes.



IV. Conclusion

Dans ce chapitre ont été entrepris la synthèse et la caractérisation d'un panel de nouveaux polymères contenant des paires de Lewis amine-boranes et NHC-boranes, dans le but de former des macro-radicaux boryles. Dans certains cas, ces radicaux boryles ont pu être détectés par analyse RPE en *"spin trapping"*, notamment sur le polymère NHC-borane **PL5**, plus prometteur que les autres. Ces macro-radicaux boryles semblent posséder une durée de vie suffisamment longue pour réaliser des réactions avec l'oxygène de l'air ou de réarrangements intramoléculaires. Des analyses RPE en milieu inerte sont prévues pour confirmer ces hypothèses. Par la suite, ces radicaux ont été employés en tant que co-amorceurs en photopolymérisation de type II, permettant leur mise en évidence indirecte. La valorisation de ces polymères fonctionnalisés par leur utilisation en photopolymérisation a permis la synthèse d'objets aux architectures originales de type peigne et brosse, par une méthode dite de *"grafting from"*. Ces nouvelles structures ont pu être caractérisées par de nombreuses méthodes afin de confirmer le caractère covalent du greffage. Il est par la suite possible d'envisager une méthode efficace permettant la coupure sélective des greffons, en vue de leurs analyses complètes.

V. Partie expérimentale

A. Amine-borane or NHC-borane containing polymers by post-functionalisation: experimental procedure and characterisation

Procedure 1: Synthesis of pinacol 4-vinylphenylboronate



A solution of 4-vinylethyl boronic acid (1000 mg, 6.76 mmol, 1 eq.) and pinacol (803 mg, 6.8 mmol, 1.006 eq.) in THF (10 mL) was stirred at room temperature. H_2O (0.005 mL, 0.3 mmol, 0.04 eq.) was added and the reaction mixture was stirred. After 30 minutes, a tip of spatula of MgSO₄ was added. After 3 hours, the reaction mixture was filtered and the filtrate evaporated under vacuum, to yield a yellow liquid (99%, 1558.8 mg).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.77 (d, J = 8.1 Hz, 2H, 2CH_{Ar}), 7.41 (d, J = 7.8 Hz, 2H, 2CH_{Ar}), 6.73 (dd, J = 17.6, 10.9 Hz, 1H, CH₂=CH), 5.81 (dd, J = 17.6, 1.0 Hz, 1H, H_a-CH=CH trans), 5.29 (dd, J = 10.9, 0.9 Hz, 1H, H_b-CH=CH cis), 1.35 (s, 12H, 4CH₂-C_q).

¹³C NMR (**75** MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.2 (C_q-CH), 136.9 (CH=CH₂), 135.0 (2CH_{Ar}), 125.5 (2CH_{Ar}), 114.9 (CH₂=CH), 83.8 (C_q-O), 24.9 (4CH₃).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 31.2 (br s, B(OR)₂).

MS (ESI+): $m/z = 231.1555 [M+H]^+$ (calcd for $231.1551C_{14}H_{19}BO_2$).

IR: v (cm⁻¹) = 2978, 1610, 1379, 1357, 1142, 1087, 858, 667.

General procedure 2: Radical copolymerization of styrene and pinacol 4-vinylphenylboronate



Distilled styrene (0-19 eq.) and pinacol 4-vinylphenylboronate (1 eq.) were dissolved in toluene (5 mL) previously degassed by three freeze-pump-thaw cycles, under argon and stirring. Benzoyl peroxide (2% mol.) was added and the reaction mixture was heated at 70 °C for 3 days. After ¹H NMR control, the mixture was precipitated into pentane (150-200 mL). The white solid was filtered and the precipitate dried under vacuum, to yield a white solid.

Chemical shifts are identical for all copolymers **poly(styrene**-*co*-4-vinylphenylboronic acid pinacol (n, m). Integration of chemical shifts is proportional to the value of n and m (see MNR spectra).



poly(styrene-*co*-4-vinylphenylboronic acid pinacol) (n=0.95, m=0.05) has been synthesized from styrene (2.2 mL, 19 mmol), pinacol 4-vinylphenylboronate (230 mg, 1 mmol) and benzoyl peroxide (100 mg, 0.4 mmol, 2% mol) to yield a white solid (67 %, 1475 mg).

¹H NMR (300 MHz, Benzene-d₆): δ (ppm) = 8.05 (s br, 2H, 2CH_{Ar} ortho B), 7.05 (s br, 57H, 3CH_{Ar} styrene), 6.72 (s br, 38H, 2CH_{Ar} styrene), 6.62 (s br, 2H, 2CH_{Ar} meta B), 2.11 (s br, 20H, CH-Ar), 1.59 (s br, 40H, CH₂-CH-Ar), 1.18 (s br, 12H, 4CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.5 (C_{qAr}), 129.1 – 125.7 (CH_{Ar}), 44.2 (CH-CH₂), 40.5 (CH-CH₂), 24.9 (CH₃).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 31.4 (br s, R-B(OR)₂).

IR: v (cm⁻¹) = 3050, 2950, 1451, 750, 696.

DSC = *T*g: 105 °C

GPC (THF): *M*_w = 20 700 Da, *Đ* = 2.38

GPC (Tol.): *M*_w = 26 000 Da, *Đ* = 2.56



poly(styrene-*co***-4-vinylphenylboronic acid pinacol) (n=0.9, m=0.1)** has been synthesized from styrene (2.06 mL, 18 mmol), pinacol 4-vinylphenylboronate (460 mg, 2 mmol) and benzoyl peroxide (100 mg, 0.4 mmol, 2% mol) to yield a white solid (66 %, 1589 mg).

DSC= *T*g: 110 °C

GPC (THF): M_w = 19 000 Da, D = 2.24



poly(styrene-*co***-4-vinylphenylboronic acid pinacol) (n=0.8, m=0.2)** has been synthesized from styrene (0.94 mL, 8 mmol), pinacol 4-vinylphenylboronate (460 mg, 2 mmol) and benzoyl peroxide (100 mg, 0.4 mmol, 2% mol) to yield a white solid (80 %, 1028 mg).

GPC (THF): M_w = 30 700 Da, D = 2.43



poly(styrene-*co***-4-vinylphenylboronic acid pinacol) (n=0.6, m=0.4)** has been synthesized from styrene (0.69 mL, 6 mmol), pinacol 4-vinylphenylboronate (920 mg, 4 mmol) and benzoyl peroxide (100 mg, 0.4 mmol, 2% mol) to yield a white solid (78 %, 1200 mg).

DSC = *T*g: 145 °C



Poly(4-vinylphenylboronic acid pinacol) has been synthesized from pinacol 4-vinylphenylboronate (1550 mg, 6.7 mmol) and benzoyl peroxide (100 mg, 0.4 mmol, 2% mol) to yield a white-yellow solid (73 %, 1165 mg).

¹H NMR (300 MHz, Benzene-d₆): δ (ppm) = 7.99 (s br, 2H, 2CH_{Ar} ortho B), 6.74 (s br, 2CH_{Ar} meta B), 2.06 (s br, 1H, CH₂), 1.43 (s br, 2H, CH-CH₂), 1.23 (s br, 12 H, 4CH₃).

DSC = *T*g: 179 °C

GPC (THF): M_w = 26 300 Da, *D* = 3.75

General procedure 3: Post-functionalization of pinacolatoboron copolymers with amine



To a solution of poly(PS-*co*-PSpinacolatoboron) (n,m) (1 eq. of boron) and trioctylamine dihydrochloride or pyridine hydrochloride (1 eq.) in THF/toluene (3/12 mL), a solution of LiAlH₄ (0.8 eq., 2.5 M) was added dropwise under vigorous stirring at room temperature under argon. The solution became slightly cloudy. After 3 hours, an ¹H NMR control was done, and the crude was filtered. The polymer was kept in solution, due to the difficulty of the re-solubilization after drying (creation of intermolecular bonds). If the polymer was dry, we obtained a white solid, slightly glassy.

Chemical shifts are identical for all copolymers **poly(styrene**-*co*-(4-vinylphenyldihydroborane-(n-trioctyl)amine)) (n, m). Integration of chemical shifts is proportional the value of n and m (see MNR spectra).



poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydroborane-(n-trioctyl)amine) (n=0.95, m=0.05) PL1 5% has been synthesized from cpolymer(PS-*co*-PSpinacolatoboron) (n=0.95, m=0.05) (400 mg, 0.18 mmol of boron) and trioctylamine hydrochloride (75 mg, 0.19 mmol). The polymer was kept in solution.

¹H NMR (300 MHz, Benzene-d₆): δ (ppm) = 8.05 (s br, , 2CH_{Ar} ortho B), 7.14 - 6.95 (m, 57H, 3CH_{Ar} styrene), 6.72 (s br, 38H, 2CH_{Ar} styrene), 6.62 (s br, 2H, 2CH_{Ar} meta B), 2.44 (s br, 6H, N-CH₂), 2.11 (s br, 26H, CH-Ar + N-CH₂-CH₂), 1.58 (s br, 40H, CH₂-CH-Ar), 1.29 (s br, 30H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 1.18 (s br, 8H, CH₃-C_q), 0.94 (s br, 9H, CH₃-CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 128.0 - 125.7 (CH_{Ar}), 52.5 (N-CH₂), 44.2 (CH₂-CH), 40.3 (CH₂-CH), 31.7 (N-CH₂-CH

IR: v (cm⁻¹) = 3026, 2922, 2853, 1602, 1493, 1452, 1271, 1028, 754, 696 (vB-N).

DSC = *T*g: 72 °C



poly(styrene-*co***-(4-vinylphenyldihydroborane-(n-trioctyl)amine) (n=0.9, m=0.1) PL1 10%** has been synthesized from polymer(PS-*co*-PSpinacolatoboron) (n=0.9, m=0.1) (400 mg, 0.34 mmol of boron) and trioctylamine hydrochloride (133 mg, 0.34 mmol). The polymer was kept in solution.

DSC = *T*g: 67 °C

$$H_2B - N((CH_2)_7CH_3)_3$$

poly(styrene-*co***-(4-vinylphenyldihydroborane-(n-trioctyl)amine) (n=0.8, m=0.2) PL1 20%** has been synthesized from polymer(PS-*co*-PSpinacolatoboron) (n=0.8, m=0.2) (400 mg, 0.62 mmol of boron) and trioctylamine hydrochloride (242 mg, 0.62 mmol). The solution was keeping in solvation.

DSC = *T*g: 66 °C



poly(styrene-(4-*co***-vinylphenyldihydroborane-pyridine)** (n=0.95, m=0.05) PL2 5% has been synthesized from polymer(PS-*co*-PSpinacolatoboron) (n=0.95, m=0.05) (400 mg, 0.18 mmol of boron) and pyridine hydrochloride (21 mg, 0.18 mmol) to yield a white solid (86 %, 336 mg).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 8.54 (s br, 2H, 2CH_{Ar} ortho N), 7.93 (s br, 1H, CH_{Ar} para N), 7.46 (s br, 2H 2CH_{Ar}, meta N), 7.02 (s br, 59H, 3CH_{Ar} styrene), 6.60 (s br, 40H, 2CH_{Ar} styrene), 1.89 (s br, 20H, CH-CH₂), 1.46 (s br, 40H, CH₂-CH).

¹¹B NMR (160 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -3.2 (s br).

IR: v (cm⁻¹) = 3405, 3026, 2922, 2161 (vB-H, strong), 1602, 1493, 753, 697 (vB-N, strong).

DSC = *T*g: 115 °C

Chemical shifts are identical for all heteropolymers **poly(styrene-***co***-(4-vinylphenyldihydroborane-pyridine) (n, m).** Integration of chemical shifts is proportional the value of n and m (see MNR spectra).



poly(styrene-*co***-(4-vinylphenyldihydroborane-pyridine)** (n=0.9, m=0.1) PL2 10% has been synthesized from polymer(PS-*co*-PSpinacolatoboron) (x=0.9, y=0.1) (583 mg, 0.5 mmol of boron) and pyridine hydrochloride (58 mg, 0.5 mmol) to yield a white solid (88 %, 495 mg).

GPC (Tol.): M_w = 16 300 Da, *Đ* = 1.94



poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydroborane-pyridine) (n=0.8, m=0.2) PL2 20% has been synthesized from polymer(PS-*co*-PSpinacolatoboron) (x=0.80, y=0.20) (200 mg, 0.32 mmol of boron) and pyridine hydrochloride (36 mg, 0.32 mmol) to yield a white solid (94 %, 187 mg).

DSC = *T*g: 140 °C

Procedure 4: Synthesis of 1,3-dimethyl-1H-imidazolium iodide

$$\begin{array}{c|c} & & Mel (1,2 eq.) \\ & & & \\ & &$$

To a stirred solution of 1-methylimidazole (2.05 g, 25 mmol, 1 eq.) in CH_2Cl_2 (5 mL, 5M) at room temperature, MeI (1.87 mL, 30 mmol, 1.2 eq.) was added dropwise over 20 minutes (exothermic reaction). After 1 hour under stirring, the reaction mixture was concentrated under vacuum providing the product as a white solid that has to be stored under argon because of its high hygroscopicity (98 %, 5.49 g).

$${\rm Int}_{\rm N}^{\prime}{\rm Int}_{\rm N}^{\rm O}{\rm Int}_{\rm N}$$

¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) = 9.06 (s, 1H, N-CH-N), 7.68 (s, 2H, CH=CH), 3.84 (s, 6H, 2CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ (ppm) = 138 (N-CH-N), 124 (CH=CH), 36 (2CH₃).

IR: v (cm⁻¹) = 3445, 3067, 1574, 1169, 807, 612.

MS (ESI+): $m/z = 97.0760 [M]^+$ (calcd for 97.0760 C₅H₉N₂).

General procedure 5: Post-functionalization of amine-borane copolymers with NHC



To a solution of 1,3-dimethyl-1H-imidazolium iodide (1.2 eq.) in 5 mL of THF, the KHMDS ((1 M), 1.2 eq.) was added dropwise under stirring at -78 °C under argon. After 1 hour of stirring at - 78 °C, the polymer poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(pyridine))) (n, m) (1eq. of boron) was added and the reaction was brought back to room temperature. Then, the solution mixture was heated at 50 °C overnight. The crude material was then filtered and washed with THF. The filtrate was precipitated in 150 mL of pentane providing the product as a white solid, stored under argon.

Chemical shifts are identical for all copolymers **poly(styrene**-*co*-(4-vinylphenyldihydroborane-(NHC))) (n, m). Integration of chemical shifts is proportional the value of n and m (see MNR spectra).



poly(styrene-co-(4-vinylphenyldihydroborane-(NHC))) (n=0.95, m=0.05) PL3 5% has been synthesized from poly(styrene-co-(4-vinylphenyldihydro)borane-(pyridine)) (n=0.95, m=0.05) (500 mg, 0.23 mmol

of boron), 1,3-dimethyl-1H-imidazolium iodide (63 mg, 0.28 mmol, 1.2 eq.) and KHMDS (0.28 mL, 0.28 mmol (1 M), 1.2 eq.) to yield a white solid (67 %, 335 mg).

¹H NMR (300 MHz, toluene d₈): δ (ppm) = 7.93 (s br, 2H, CH=CH), 7.01 (m, 60H, CH_{Ar}), 6.68 (m, 40H, CH_{Ar}), 3.11 (6H, 2CH₃), 2.10 (m, 20H, CH-CH₂), 1.56 (m, CH-CH₂).

¹¹B NMR (160 MHz, toluene d₈): δ (ppm) = -25.6 (t br, R-(BH₂)-NHC).

IR: v (cm⁻¹) = 3452, 3083, 2924, 2286 (vB-H, strong), 1452, 1361, 1172, 698.

GPC (Tol.): *M*_w = 15 500 Da, Đ_M= 1.67

DSC = *T*g: 113 °C



poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydroborane-(NHC))) (n=0.9, m=0.1) PL3 10% has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(pyridine)) (n=0.95, m=0.05) (344 mg, 0.3 mmol of boron), 1,3-dimethyl-1H-imidazolium iodide (81.4 mg, 0.36 mmol, 1.2 eq.) and KHMDS (0.36 mL, 0.36 mmol (1 M), 1.2 eq.) to yield a white solid (52 %, 180 mg).

GPC (Tol.): M_w = 15 300 Da, *Đ* = 1.50



poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydroborane-(NHC)) (n=0.8, m=0.2) PL3 20% has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(pyridine)) (n=0.8, m=0.2) (306 mg, 0.5 mmol of boron), 1,3-dimethyl-1H-imidazolium iodide (136 mg, 0.6 mmol, 1.2 eq.) and KHMDS (0.6 mL, 0.6 mmol (1 M), 1.2 eq.) to yield a white solid (68 %, 212 mg).

DSC = *T*g: 130 °C

Procedure 6: Radical copolymerization of styrene and 4-vinyl pyridine



Distilled styrene (2.06 mL, 18 mmol) and 4-vinylpyridine (378 mg, 3.6 mmol) were dissolved in toluene (6 mL) previously degazed by three freeze-pump-thaw cycles, under argon and stirring. Benzoyl peroxide (100 mg, 0.4 mmol, 2% mol.) was added and the reaction mixture was heated at 70 °C for 2 days. After ¹H NMR control, the mixture was precipitated into pentane (150-200 mL). The white solid was filtered and washed with pentane, and the precipitate was dried under vacuum, to yield a white solid (84 %, 1833 mg).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.23 (s br, 2H, CH_{Ar} ortho N), 7.08 (s br, 15H, CH_{Ar}), 6.57 (s br, 12H, CH_{Ar}), 1.79 (s br, 5H, CH-CH₂), 1.42 (s br, 10H, CH-CH₂).

IR: v (cm⁻¹) = 307, 3026, 2924, 2852, 1599, 1493, 1452, 697.

DSC = *T*g: 100 °C

Procedure 7: Post-functionalization of poly(styrene-*co***-(4-vinyl-pyridine)** with BH₃ (PL4)



A solution of BH₃•THF (1.1 mL, 1.1 mmol (1M in THF), 1.1 eq.) was added to the poly(styreneco-(4-vinylpyridine)) (573 mg, 1 mmol of boron, 1 eq.) in THF (4 mL) at 0 °C under stirring. The reaction mixture was stirred during 1 hour at 0 °C. After 1 hour, the reaction was brought back to room temperature and was stirred for 3 hours. Then, the crude material was evaporated and precipitated into 150 mL of pentane and washed with pentane, providing the product as a white solid. The product was dried under vacuum and stored under argon (93 %, 594 mg).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.12 (s br, 2H, CH_{Ar} ortho N), 7.10 (s br, 15H, CH_{Ar}), 6.56 (s br, 12H, CH_{Ar}), 2.54 (s br, 3H, BH₃), 1.86 (s br, 6H, CH-CH₂), 1.43 (s br, 12H, CH-CH₂).

¹¹B NMR (160 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -12.9 (s br).

IR: v (cm⁻¹) = 3026, 2924, 2384 (vB-H, strong), 1627, 1170, 698 (vB-N, strong).

DSC = *T*g: 111 °C

GPC (THF): M_w = 24 600 Da, D = 2.08

GPC (Tol.): *M*_w = 21 100 Da, *Đ* = 1.98

General procedure 8: Radical copolymerisation of styrene and 1-(chloromethyl)-4-vinylbenzene



Distilled styrene (1-5 eq.) and 4-vinylbenzyl chloride (1 eq.) were dissolved in toluene (6 mL) previously degassed by three freeze-pump-thaw cycles, under argon and stirring. Benzoyl peroxide (2% mol.) was added and the reaction mixture was stirred and heated at 70 °C for 3 days. The mixture was then precipitated into pentane (150-200 mL). The precipitate was filtered and washed with pentane, and the solid was dried under vacuum, to yield a white solid.



poly(styrene-*co***-(4-vinylbenzylchloride)) (n=5, m=1)** has been synthesized from styrene (2.06 mL, 18 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (0.51 mL, 3.6 mmol) and Benzoyl peroxide (100 mg, 0.4 mmol, 2% mol.) to yield a white solid (82 %, 1788 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.06 (s br, 17H, CH_{Ar}), 6.58 (s br, 12H, CH_{Ar}), 4.50 (s br, 2H, CH₂-Cl), 1.82 (s br, 6H, CH-CH₂), 1.43 (s br, 12H, CH-CH₂).

¹³C NMR (**75** MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 128.3 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 46.4 (CH₂-Cl), 43.2 (CH-CH₂), 40.9(CH-CH₂).

IR: v (cm⁻¹) = 3026, 2920, 1492, 1452, 697.

DSC = *T*g: 98 °C

GPC (THF): *M*_w = 20 200 Da, *Đ* = 1.94

GPC (Tol.): M_w = 14 300 Da, *Đ* = 2.04



poly(styrene-*co***-(4-vinylbenzylchloride)) (n=1, m=1)** has been synthesized from styrene (1.14 mL, 10 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (1.41 mL, 10 mmol) and Benzoyl peroxide (100 mg, 0.4 mmol, 2% mol.) to yield a yellow-white solid (78 %, 2072 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.06 (s br, 17H, CH_{Ar}), 6.53 (s br, 12H, CH_{Ar}), 4.52 (s br, 2H, CH₂-Cl), 1.78 (s br, 6H, CH-CH₂), 1.40 (s br, 12H, CH-CH₂).

DSC = *T*g: 98 °C

GPC (Tol.): M_w = 49 300 Da, D = 2.72

General procedure 9: Synthesis of the corresponding poly(imidazolium chloride) from poly(styrene-*co*-(4-vinylbenzylchloride)) and *N*-ethyl imidazole



To a solution of poly(styrene-*co*-(4-vinylbenzylchloride)) (n, m,) (1 eq. of boron) in toluene (2 mL) under argon and stirring, was added *N*-ethyl imidazole (1 eq.). The solution was stirred and heated at 70 °C for 3 days. The reaction mixture was then precipitated into pentane (150 mL). The precipitate was filtered and the solid was dried under vacuum, to yield a grey solid stored under argon.

poly(styrene-*co*-(4-vinylbenzyl(3-ethyl-imidazolium chloride))) (n=5, m=1) has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylbenzylchloride)) (336 mg, 0.5 mmol of boron) and *N*-ethyl imidazole (0.05 mL, 0.5 mmol) to yield a grey solid (63 %, 240 mg).

¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) = 9.51 (s br, 1H, N-CH=N), 7.83 (s br, 2H, CH=CH), 7.06 (s br, 17H, CH_{Ar}), 6.51 (s br, 12H, CH_{Ar}), 5.32 (2H, C_q-CH₂-N), 4.19 (2H, CH₂-CH₃), 1.73 (s br, 6H, CH-CH₂), 1.41 (s br, 12H, CH-CH₂), 1.39 (s br, 3H, CH₃).

IR: v (cm⁻¹) = 3365, 3026, 2923, 1493, 1452, 1157, 757, 698.

DSC = *T*g: 116 °C



poly(styrene-*co***-(4-vinylbenzyl(3-ethyl-imidazolium chloride))) (n=1, m=1)** has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylbenzylchloride))) (1/1) (512 mg, 2 mmol of boron) and N-ethyl imidazole (0.1 mL, 2 mmol) to yield a grey solid (76 %, 465 mg).

¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) = 10.02 (s br, 1H, N-CH=N), 7.89 (s br, 2H, CH=CH), 7.04 (s br, 17H, CH_{Ar}), 6.43 (s br, 12H, CH_{Ar}), 5.43 (2H, C_q-CH₂-N), 4.21 (2H, CH₂-CH₃), 1.73 (s br, 6H, CH-CH₂), 1.55 (s br, 12H, CH-CH₂), 1.37 (s br, 3H, CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ (ppm) = 129.4 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 122.4 (CH=CH), 51.7 (2H, Cq-CH₂-N), 44.7 (2H, CH₂-CH₃), 40.4 (s br, 6H, CH-CH₂), 16.7 (s br, 12H, CH-CH₂), 15.5 (s br, 3H, CH₃).

DSC = *T*g: 171 °C

General procedure 10: Post-functionalization of poly(styrene-*co*-(4-vinylbenzyl-(3-ethyl-imidazolium chloride))) with BH₃



To a solution of poly(styrene-co-(4-vinylbenzyl-(3-ethyl-imidazolium chloride))) (n, m) (1 eq. in boron) in THF (5 mL) at -78 °C under argon and stirring, was added slowly KHMDS (1M, 1.2 eq.). The reaction mixture was stirred during 1 hour at -78 °C. Then, BH₃•THF (1.2 eq.) was added and the reaction mixture was brought back to room temperature and stirred overnight. The crude material was then precipitated into pentane (150 mL). The precipitate was filtered and washed with pentane, and the solid was dried under vacuum, to yield a white solid stored under argon.



poly(styrene-*co*-(4-vinylbenzyl-(3-ethyl-imidazole-NHC))) (n=5, m=1) PL5 17% has been synthesized from poly(styrene-co-(4-vinylbenzyl-(3-ethyl-imidazolium chloride))) (384 mg, 0.5 mmol in boron, 1 eq. in boron), BH₃•THF (0.6 mL, 0.6 mmol, 1.2 eq.) and KHMDS (0.6 mL, 0.6 mmol (1M), 1.2 eq.) to yield a white solid (86 %, 324 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.85 (s br, 2H, CH=CH), 7.05 (s br, 17H, CH_{Ar}), 6.56 (s br, 12H, CH_{Ar}), 5.19 (2H, C_q-CH₂-N), 4.18 (2H, CH₂-CH₃), 1.79 (s br, 6H, CH-CH₂), 1.40 (s br, 12H, CH-CH₂), 1.26 (s br, 3H, CH₃).

¹¹B NMR (160 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -36.9 (q, *J*= 86.7Hz).

IR: v (cm⁻¹) = 3025, 2922, 2310 (vB-H, strong), 1601, 1493, 698.

DSC = *T*g: 115 °C

GPC (THF): *M*_w = 17 000 Da, *Đ* = 1.70



poly(styrene-*co*-(4-vinylbenzyl-(3-ethyl-imidazole-NHC))) (n=1, m=1) PL5 50% has been synthesized from poly(styrene-co-(4-vinylbenzyl-(3-ethyl-imidazolium chloride))) (353 mg, 1 mmol in boron, 1 eq. in boron), $BH_3 \bullet THF$ (1.2 mL, 1.2 mmol, 1.2 eq.) and KHMDS (1.2 mL, 1.2 mmol (1M), 1.2 eq.) to yield a white solid (95 %, 316 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.85 (s br, 2H, CH=CH), 7.05 - 6.44 (m, CH_{Ar}), 5.19 (2H, C_q-CH₂-N), 4.17 (2H, CH₂-CH₃), 1.55 (s br, 2H, CH-CH₂), 1.38 (s br, 4H, CH-CH₂), 1.26 (s br, 3H, CH₃).

DSC = *T*g: 117 °C

Summary table of the functionalized polymer characteristics

Polymer	Time of reaction (h)	Conv. (%)	<i>M</i> n (g.mol ⁻¹) ^[a]	<i>M</i> _w (g.mol ⁻¹) ^[a]	Ð (M _w /M _n)	Tg (°C)
PL1 5%	3	99 ^[b]	8700 ^[c]	20700 ^[c]	2.38 ^[c]	72
PL1 10%	3	99 ^[b]	8500 ^[c]	19000 ^[c]	2.24 ^[c]	67
PL1 20%	3	99 ^[b]	12600 ^[c]	30700 ^[c]	2.43 ^[c]	66
PL2 5%	4	86	8700 ^[c]	20700 ^[c]	2.38 ^[c]	115
PL2 10%	4	88	8400 ^[d]	16300 ^[d]	1.94 ^[d]	117
PL2 20%	4	94	12600 ^[c]	30700 ^[c]	2.43 ^[c]	140
PL3 5%	24	67	6900 ^[d]	11500 ^{d]}	1.67 ^[d]	113
PL3 10%	24	52	10200 ^[d]	15300 ^[d]	1.50 ^[d]	119
PL3 20%	24	68	12600 ^[c]	30700 ^[c]	2.43 ^[c]	130
PL4	4	93	11800	24600	2.08	111
PL5 17%	24	86	10000	17000	1.70	115
PL5 50%	24	95	18100 ^[e]	49300 ^[e]	2.72 ^[e]	117

^[a] determined by size exclusion chromatography (SEC) in THF using PS calibration. ^[b] the polymer was kept in solution. ^[c] Determined by SEC in THF of the precursors **1** using PS calibration. ^[d] determined by SEC in toluene using PS calibration ^[e] determined by SEC in toluene of the precursor **5a** using PS calibration.

B. Synthesis of molecular homologues of the Amine-borane / NHC-borane containing polymers

Procedure 1: Synthesis of 4-isopropyl phenyl boronic acid pinacol



A solution of 4-isopropyl phenyl boronic acid (656 mg, 4 mmol, 1 eq.), pinacol (472 mg, 4.024 mmol, 1.006 eq.) and H_2O (8 μ L, 0.16 mmol, 0.04 eq.) was stirred in THF (10 mL) at room temperature. After 30 minutes of stirring, 1 spatula of MgSO₄ was added and the reaction mixture was stirred for 3 hours. The reaction mixture was then filtered, and the filtrate was concentrated in vacuum, providing the pure product as a white solid (99 %, 1000 mg).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.75 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 2CH_{Ar} meta B), 7.25 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 2CH_{Ar} ortho B), 2.92 (hept, J = 6.7 Hz, 1H, CH-(CH₃)₂), 1.34 (s, 12H, 4CH₃-C_q), 1.25 (d, J = 6.9 Hz, 6H, CH-(CH₃)₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.3 (CH-C_q), 134.9 (2CH_{Ar} meta B), 125.9 (2CH_{Ar} ortho B), 83.6 (C_q-O), 34.4 (CH-(CH₃)₂), 24.9 (4CH₃-C_q), 23.8 (CH-(CH₃)₂).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 31.5 (s br, R-B(OR)₂).

IR: v (cm⁻¹) = 3276, 2961, 1612, 1356, 661.

MS (ESI+): $m/z = 247.1865 [M+H]^+$ (calcd for 247.1864 C₁₅H₂₃BO₂).



To a solution of 4-isopropyl phenyl boronic acid pinacol (492 mg, 2 mmol) and trioctylamine hydrochloride salt (780 mg, 2 mmol) in THF/toluene (3/12 mL) was added dropwise a solution of LiAlH₄ (0.64 mL, 1.6 mmol, 2.5M, 0.8 eq.) at room temperature under argon and stirring. After 4 hours, the solution was filtered with 0.2 µm filters and the filtrate was concentrated under vacuum, providing the pure product as a white solid (92%, 1165 mg).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37 (d, J = 7.6 Hz, 2H, 2CH_{Ar} meta B), 7.10 (d, J = 7.6 Hz, 2H, 2CH_{Ar} ortho B), 2.86 (hept, J = 6.9 Hz, 1H, CH-(CH₃)₂), 2.66 – 2.45 (m, 6H, N-CH₂), 1.89 – 1.55 (m, 6H, N-CH₂-CH₂), 1.31 (s br , 30H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.25 (d, J = 6.9 Hz, 6H, CH-(CH₃)₂), 1.01 – 0.70 (m, 9H, CH₃).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -6.4 (s br, R-BH₂-N).

IR: v (cm⁻¹) = 2956, 2924, 2250, 1466, 1160, 723, 659.

MS (ESI+): m/z = 484.5051 [M-2H+H]⁺ (calcd for 484.5048 C₃₃H₆₃BN).

Procedure 3: Synthesis of 4-isopropyl phenyl (dihydro)borane-(pyridine) (MH2)



To a solution of 4-isopropyl phenyl boropinacolato (400 mg, 1.62 mmol) and pyridine hydrochloride salt (186 mg, 1.62 mmol) in THF/toluene (5/20 mL) was added dropwise a solution of LiAlH₄ (0.8 mL, 1.62 mmol, 2M) at room temperature under argon and stirring. After 18 hours, the solution was filtered with 0.2 μ m filters and the filtrate was concentrated under vacuum, providing the pure product as a white solid (99 %, 338 mg).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.67 (d, J = 5.1 Hz, 2H, CH_{Ar} ortho N), 7.97 (tt, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H, CH_{Ar} para N), 7.66 – 7.46 (m, 2H, CH_{Ar} meta N), 7.23 (d, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar} meta C_q-B), 7.10 (d, J = 7.7

Hz, 2H, , CH_{Ar} ortho C_q-B), 3.49 (q, J = 82.4, 79.3 Hz, 2H, BH₂), 2.84 (hept, J = 6.8 Hz, 1H, **CH**-(CH₃)₂), 1.23 (d, J = 6.9 Hz, 6H, CH-(**CH**₃)₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.6 (CH_{Ar} ortho N), 145.5 (C_q-CH), 139.6 (CH_{Ar} para N), 133.7 (CH_{Ar} meta C_q-B), 125.5 (CH_{Ar} meta N), 125.5 (CH_{Ar} ortho C_q-B), 33.8 (, CH-(CH₃)₂), 24.2 (CH-(CH₃)₂).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -3.4 (t, *J* = 96.2 Hz, R-BH₂-Py).

IR: v (cm⁻¹) = 2959, 2340 (vB-H, strong), 1165, 1085, 695 (vB-N, strong).

MS (ESI+): m/z = 210.1451 [M-2H+H]⁺ (calcd for 210.12 C₁₄H₁₇BN).

Procedure 4: Synthesis of 4-isopropyl phenyl (dihydro)borane-(imidazolidinene) (MH3) $\int_{N^{\oplus}} \int_{\mathbb{C}} \int_{N^{\oplus}} \frac{1) \text{KHMDS (1.2 eq.)}}{\prod_{\text{HF, -78^{\circ}C, 1 h}}} \int_{H_2^{B} \leftarrow N((CH_2)_7 CH_3)_3} \int_{\text{reflux, o. n.}}$

To a solution of 1,3-dimethyl-1H-imidazolium iodide (226 mg, 1 mmol, 1 eq.) in 10 mL of THF, KHMDS (1.2 mL, 1.2 mmol (1 M in THF), 1.2 eq.) was added dropwise under stirring at -78 °C under argon. After 1 hour of stirring at – 78 °C, 4-isopropyl phenyl (dihydro)borane-(*N*-trioctyl)amine) (534 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq.) was added and the reaction was brought back to room temperature. Then, the reaction mixture was heated at reflux overnight. Then, it was concentrated under vacuum and the crude product was purified using flash column chromatography (CH₂Cl₂, 100%) providing the pure product as a white-yellow solid (35 %, 80 mg).



¹**H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ (**ppm)** = 7.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar} meta C_q-B), 7.01 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ar} ortho C_q-B), 6.84 (s, 2H, CH=CH), 3.78 (s, 6H, 2CH₃-N), 2.92 – 2.70 (m, 2H, **CH**-(CH₃)₂), 2.25 (t, *J* = 83.6 Hz, 2H), 1.21 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH-(**CH**₃)₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.9 (C_q-CH), 134.9 (C_q-B), 134.2 (CH_{Ar} meta C_q-B), 125.3 (CH_{Ar} ortho C_q-B), 120.3 (CH=CH), 36.2 (2CH₃-N), 33.7 (CH-(CH₃)₂), 24.2 (CH-(CH₃)₂).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -25.5 (t, J = 85.4 Hz).

IR: v (cm⁻¹) = 3116, 2956, 2271 (vB-H, strong), 1481, 1018, 794.

MS (ESI+) : m/z = 251.1691 [M+Na]^+ (calcd for C₁₄H₂₁BN₂Na, 251.1690).



4-isopropyl phenyl (dihydro)borane-(*N,N***'-di(dipp)-NHC)** has been synthesized from 1,3-(diphenyl-1,5-diisopropyl)-1H-imidazolium iodide (212 mg, 0.5 mmol, 1 eq.), KHMDS (0.6 mL, 0.6 mmol, 1.2 eq.) and 4-isopropyl phenyl(dihydro)borane-pyridine (116 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.) to yield a yellow solid (22%, 116 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}-C_q-ipr, 4-isopropyl phenyl), 7.43 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ar} dipp), 7.22 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, CH_{Ar} dipp), 6.98 (s, 2H, N-CH=CH-N), 6.64 – 6.47 (m, 1H, CH_{Ar}-C_q-ipr, 4-isopropyl phenyl), 3.10 – 2.80 (m, 1H, CH-(CH₃)₂, 4-isopropyl phenyl), 2.69 – 2.33 (m, 4H, CH-(CH₃)₂, dipp), 1.61 (s br, 2H, BH₂), 1.30 – 1.19 (m, 24H, CH₃ dipp), 1.16 – 0.98 (m, 6H, CH₃ 4-isopropyl phenyl).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -23.8 (t, *J*= 79.4 Hz).

Procedure 5: Synthesis of pyridine-borane (MH4)



To a solution of pyridine (0.32 mL, 4 mmol) in THF at 0 °C under argon and stirring, was added BH₃•THF (4.4 mL, 4.4 mmol (1M in THF)). The reaction mixture was stirred for 1 hour at 0 °C and then the reaction mixture was brought back to room temperature and stirred for 1 hour. The crude material was then concentrated under vacuum, providing the pure product as an oily white solid (99 %, 370 mg).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.60 (d, J = 5.3 Hz, 2H, CH_{Ar} ortho N), 7.93 (t, J = 7.8 Hz, 1H, CH_{Ar} para N), 7.61 – 7.30 (m, 2H, CH_{Ar} meta N), 2.61 (q, J = 93.6 Hz, 3H, BH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.5 (CH_{Ar} ortho N), 139.2 (CH_{Ar} para N), 125.4 (CH_{Ar} meta N).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -12.2 (t, J = 97.7 Hz).

IR: v (cm⁻¹) = 3067, 2353 (vB-H, strong), 1621, 1457, 1167, 752, 685 (vB-N, strong).

MS (ESI+): $m/z = 92.0666 [M-2H+H]^+$ (calcd for 91.94 C₅H₇BN).

Procedure 6: Synthesis of 1,3-dimethyl- imidazolidinene-borane (MH5)



To a solution of 1,3-dimethyl-1H-imidazolium iodide (25 mmol, 5.48 g), in toluene (25 mL) under stirring and argon, was added dropwise NaBH₄ (30 mmol, 1.2 eq.). After the addition of NaBH₄, the reaction mixture was heated at 130 °C under reflux. The reaction mixture was stirred overnight. Then, it was brought back to room temperature and the solid was washed twice with hot toluene (100 °C). The organic phases were combined and concentrated under vacuum. The crude material was then recrystallized in water (25 mL), providing the pure product as white crystals (64 %, 1.74 g).

¹**H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) =** 6.78 (s, 2H, CH=CH), 3.68 (s, 6H, CH₃), 0.96 (q, *J* = 86.2 Hz, 3H, BH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 112.0 (CH=CH), 35.9 (CH₃).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -36.0 (q, J = 86.4 Hz).

IR: v (cm⁻¹) = 3168, 3132, 2272 (vB-H, strong), 1575, 1476, 1237, 1117, 736, 623.

MS (ESI+): m/z = 109.0933 [M]⁺ (calcd for 109.09 C₅H₁₀BN₂).

Procedure 7: Synthesis of 1-ethyl-3-benzyl-imidazolium bromide by quaternarization



A solution of benzyl bromide (2.4 mmol, 0.284 mL, 1.2 eq.) and 1-ethyl-imidazole (2 mmol, 0.193 mL, 1 eq.) in 5 mL of acetonitrile was heated at 80 °C under argon and stirring. After 16 hours at 80 °C, the crude material was then evaporated, and the product was extracted with H_2O and dichloromethane. The aqueous layers were combined and evaporated, providing the pure product as a colourless liquid (>99%, 560 mg, 2 mmol). ¹H NMR showed the residual presence of H_2O , which explains a higher yield than 100%.

Br

¹H NMR (300 MHz, MeOD): δ (ppm) = 9.13 (s, 1H, N-CH=N), 7.69 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H, N-CH=CH), 7.63 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H, N-CH=CH), 7.44 (s, 5H, CH_{Ar}), 5.43 (s, 2H, N-CH₂-C_q), 4.28 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, CH₃-CH₂), 1.54 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃-CH₂).

MS (ESI+): $m/z = 187.1228 [M+H]^+$ (calcd for C₁₂H₁₅N₂+, 187.1230).

Procedure 8: Synthesis of (1-ethyl-3-benzyl-imidazolidinene)borane



To a solution of 1-ethyl-3-benzyl-imidazolium bromide (2 mmol, 534 mg, 1 eq.) in ACN/THF (1/1, 5/5 mL) under argon and stirring at -78 °C, KHMDS (2.2 mL, 1M in THF, 2.2 mmol, 1.1 eq.) was added slowly. After 1 hour at -78 °C, BH₃•Me₂S (0.24 mL, 2.4 mmol, 1.2 eq.) was added and the reaction mixture was brought back to room temperature and stirred for 2.5 hours. The crude material was concentrated under vacuum, and the product was extracted with H₂O and dichloromethane. The organic layers were combined, dried with MgSO₄ and evaporated, providing the pure product as a yellow solid (90%, 360 mg, 1.8 mmol).



¹H NMR (300 MHz,CDCl₃): δ (ppm) = 7.42 – 7.22 (m, 5H, CH_{Ar}), 6.82 (d, J = 2.0 Hz, 1H, N-CH=CH), 6.71 (d, J = 2.0 Hz, 1H, N-CH=CH), 5.32 (s, 2H, N-CH₂-C_q), 4.20 (q, J = 7.3 Hz, 2H, CH₂-CH₃), 1.41 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH₂-CH₃), 1.16 (Q, J = 86.6 Hz, 3H, BH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 136.0 (C_q), 128.9 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 118.8 (N-CH=CH), 118.6 (N-CH=CH), 52.0 (N-CH₂-C_q), 43.8 (CH₂-CH₃), 15.4 (CH₃).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -37.6 (t, *J* = 86.7 Hz, BH₃).

MS (ESI+): m/z = 223.1380 [M+Na]⁺ (calcd for C₁₂H₁₇N₂Na, 223.1377).

C. Radical photopolymerizations with functionalized copolymers: synthesis and characterisation

General procedure 1: Photopolymerizations with boryl radicals for the synthesis of functionalized comb-like copolymers



In a 10 mL quartz tube previously conditioned with 3 cycles of vacuum-argons, **functionalized copolymers** (n, m) (0.1 mmol of boron, 1% mol. of boron) and benzophenone (4 mg, 0.02 mmol, 0.2% mol.) were added. Then, **monomer** (10 mmol, 1 eq.) and toluene (1 mL) were added under stirring at room temperature. After homogenization, the quartz tube was irradiated by a mercury lamp under stirring for 24 hours. After the irradiation, the volatiles (solvent and monomer) were evaporated under vacuum or the polymer was precipitated in pentane (150-200 mL), filtered, washed and dried under vacuum, to yield the **functionalized comb-like copolymers**.

Chemical shifts are identical for all copolymers **PS-BH-trioctylamine-graft-PMMA.** Integration of chemical shifts is proportional to the value of n and m (see NMR spectra).



PS-BH-trioctylamine-graft-PMMA (5% boron) PB1 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(*N*-trioctyl)amine) (n=0.95, m=0.05) (Remark: due to the no-solubilization of the polymer after it has been dried, the polyamine-borane has been directly concentrated to 2 mL (initially at $1.2*10^{-2}$ M, 0.1 mmol of boron, 1% mol. of boron)) and methyl methacrylate following procedure 1 to yield a yellow solid (99% conv., 1230 mg).

¹H NMR (300 MHz, Benzene-d₆): δ (ppm) = 6.72 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.61 (s br, 2CH_{Ar} meta B), 3.42 (s br, CH₃-O PMMA syndiotactic), 3.34 (s br, CH₃-O PMMA atactic), 2.11 (s br, CH₂-C_q PMMA syndiotactic),

2.07 (s br, CH_2-C_q PMMA atactic), 1.33 (s br, CH_3-C_q PMMA syndiotactic), 1.26 (s br, CH_3-C_q PMMA atactic), 0.93 (t br, J= 6.6 Hz, $3CH_3$ trioctylamine).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 177.8 (C_q=O PMMA), 129.0 - 125.3 (CH_{Ar} styrene), 54.5 (CH₂-C_q PMMA), 51.8 (CH₃-O PMMA), 44.9 (CH₂-CH), 44.6 (CH₂-CH),18.6 (CH₃-C_q PMMA atactic), 16.5 (CH₃-C_q PMMA syndiotactic).

IR: v (cm⁻¹) = 2950, 1725, 1435, 1239, 1145, 699.

DSC = *T*g: 95 °C

GPC (THF): M_w = 17 100 Da, *Đ* = 2.94



PS-BH-trioctylamine-graft-PMMA (10% boron) PB2 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(*N*-trioctyl)amine) (n=0.9, m=0.1) and methyl methacrylate following procedure 1 to yield a yellow solid (78% conv., 922 mg).

GPC (THF): *M*_w = 9 900 Da, *D* = 2.36



PS-BH-trioctylamine-graft-PMMA (20% boron) PB3 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(*N*-trioctyl)amine) (n=0.8, m=0.2) and methyl methacrylate following procedure 1 to yield a yellow solid (40% conv., 492 mg).



PS-BH-trioctylamine-graft-PS (5% boron) PB4 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(*N*-trioctyl)amine) (n=0.95, m=0.05) and styrene following procedure 1, at 70 °C in 80 hours, to yield a yellow solid (23% conv., 470 mg).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.07 (s br, 3H, CH_{Ar}), 6.73 (s br, 2H, CH_{Ar}), 2.11 (s br, 1H, CH-CH₂), 1.60 (s br, 2H, CH-CH₂).

GPC (THF): *M*_w = 24 600 Da, *Đ* = 2.62



PS-BH-trioctylamine-graft-PVAc (5% boron) PB5 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(*N*-trioctyl)amine) (n=0.95, m=0.05) and vinyl acetate following procedure 1 to yield an orange solid (53% conv., 686 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.09 (s br, 3CH_{Ar} styrene), 6.57 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.48 (s br, 2CH_{Ar} meta B), 4.88 (s br, CH-O, VAc), 2.19 - 1.87 (m, CH₃-C_q, VAc), 1.77 (s br, CH₂-CH-O, VAc), 1.43 (s br, CH₂-CH-Ar styrene), 1.28 (s br, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 0.95 - 0.80 (m, 3CH₃ trioctylamine).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.4 (C_q VAc), 129.0 – 125.3 (CH_{Ar} styrene), 68.2 -66.2 (CH-O VAc), 39.3 -31.5 (CH₂ VAc), 21.5 -21.0 (CH₃-C_q VAc).

IR: v (cm⁻¹) = 2925, 1733, 1435, 1371, 1231, 1020, 946, 698, 604.

DSC = *T*g: 72 °C

GPC: *M*_w= 20 300 Da, *Đ* = 2.98

$$(H_3C(H_2C)_7)_3N$$

PS-BH-trioctylamine-graft-BuA (5% boron) PB6 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(*N*-trioctyl)amine) (n=0.95, m=0.05) and butyl acrylate (BuA) following procedure 1, to yield a white paste (91% conv., 1563 mg).

¹H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 6.73 (s br, CH_{Ar} styrene), 4.14 (s br, 2H, O-CH₂), 3.00 – 2.62 (m, 1H, O=C-CH), 2.02 – 1.82 (m, 2H, O=C-CH-CH₂), 1.71 – 1.49 (m, 2H, O-CH₂-CH₂), 1.48 – 1.14 (m, 2H, CH₃-CH₂), 1.13-0.88 (m, 3H, CH₃).

DSC = *T*g: -45 °C

GPC (THF): *M*_w = 30 000 Da, *Đ* = 2.80



PS-BH-trioctylamine-graft-PMMA-PVAc (5% boron) PdB1 has been synthetized from PS-BH-trioctylamine-graft-PMMA (5% boron) (700 mg, 0.075 mmol of boron) and vinyl acetate (VAc) (645 mg, 7.5 mmol) following procedure 1, to yield a white solid (39% conv., 950 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.10 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.55 (s br, 3CH_{Ar} styrene), 4.87 (s br, CH-O, VAc), 3.60 (s br, CH₃-O PMMA), 2.02 (m, CH₃-C_q, VAc), 1.80 (s br, CH₂-C_q PMMA), 1.74 (s br, CH₂-CH-O, VAc), 1.02 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.84 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

GPC (THF): M_w = 11 000 Da, Đ = 2.89



PS-BH-trioctylamine-graft-PMMA-PBuA (5% boron) PdB2 has been synthesized from PS-BH-trioctylamine-graft-PMMA (5% boron) (263 mg, 0.05 mmol of boron) and butyl acrylate (BuA) (0.72 mL, 5 mmol) following procedure 1, to yield a white solid (56% conv., 620 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.05 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.56 (s br, 3CH_{Ar} styrene), 4.03 (s br, 2H, O-CH₂ PBuA), 3.60 (s br, CH₃-O PMMA), 2.28 (s br, 1H, O=C-CH PBuA), 1.96 – 1.83 (s br, CH₂-C_q PMMA), 1.81 (s br, 2H, O=C-CH-CH₂ PBuA), 1.59 (s br, 2H, O-CH₂-CH₂ PBuA), 1.51 – 1.20 (s br, 2H, CH₃-CH₂ PBuA), 1.02 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.93 (s br, 3H, CH₃ BuA), 0.84 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

Chemical shifts are identical for all copolymers **PS-BH-Py-graft-PMMA**. Integration of chemical shifts is proportional the value of n and m (see NMR spectra).


PS-BH-Py-graft-PMMA (5% boron) **PB7** has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(pyridine)) (n=0.95, m=0.05) (109 mg, 0.05 mmol of boron) and methyl methacrylate (MMA) (0.53 mL, 5 mmol) following procedure 1, to yield a white solid (41%, 250 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.05 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.57 (s br, 3CH_{Ar} styrene), 3.60 (s br, CH₃-O PMMA), 1.81 (s br, CH₂-C_q PMMA), 1.42 (s br, 2H, CH-CH₂ styrene), 1.02 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.85 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

DSC = *T*g: 97 °C



PS-BH-Py-graft-PMMA (10% boron) **PB8** has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(pyridine)) (n=0.9, m=0.1) (113 mg, 0.1 mmol) and methyl methacrylate (MMA) (1.06 mL, 10 mmol) to yield a white solid (76%, 850 mg).



PS-BH-Py-graft-PMMA-PBuA (5% boron) PdB3 has been synthesized from PS-BH-Py-graft-PMMA (5% boron) (425 mg, 0.05 mmol of boron) and butyl acrylate (BuA) (0.72 mL, 5 mmol) to yield a viscous white product (97% conv., 1046 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.08 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.56 (s br, 3CH_{Ar} styrene), 4.03 (s br, 2H, O-CH₂ PBuA), 3.59 (s br, CH₃-O PMMA), 2.29 (s br, 1H, O=C-CH PBuA), 1.89 (s br, CH₂-C_q PMMA), 1.81 (s br, 2H, O=C-CH-CH₂ PBuA), 1.59 (s br, 2H, O-CH₂-CH₂ PBuA), 1.37 (s br, 2H, CH₃-CH₂ PBuA), 1.02 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.93 (s br, 3H, CH₃ BuA), 0.85 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

DSC = *T*g: 105 °C

Chemical shifts are identical for all copolymers **PS-BH-NHC-graft-PMMA**. Integration of chemical shifts is proportional the value of n and m (see NMR spectra).



PS-BH-NHC-graft-PMMA (5% boron) PB9 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(NHC)) (n=0.95, m=0.05) (110 mg, 0.05 mmol of boron) and methyl methacrylate (MMA) (1.06 mL, 10 mmol) to yield a white solid (33% conv., 440 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.07 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.57 (s br, 3CH_{Ar} styrene), 3.60 (s br, CH₃-O PMMA), 1.95 (s br, CH₂-C_q PMMA syndiotactic), 1.81 (s br, CH₂-C_q PMMA atactic), 1.02 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.84 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).



PS-BH-NHC-graft-PMMA (10% boron) PB10 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(NHC)) (n=0.9, m=0.1) (115 mg, 0.1 mmol of boron) and methyl methacrylate (MMA) (1.06 mL, 10 mmol) to yield a white solid (97% conv., 1085 mg).



PS-BH-NHC-graft-PMMA (20% boron) PB11 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylphenyldihydro)borane-(NHC)) (n=0.8, m=0.2) (63 mg, 0.1 mmol of boron) and methyl methacrylate (MMA) (1.06 mL, 10 mmol) to yield a white solid (31% conv., 372 mg).

DSC = *T*g: 80 °C

GPC (THF.): *M*_w = 8000 Da, *Đ* = 2.58



PVP-BH₂-graft-PMMA (17% boron) PB12 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(vinylpyridine-BH₃)) (64 mg, 0.1 mmol of boron) and methyl methacrylate (MMA) (1.06 mL, 10 mmol) to yield a white-yellow solid (43% conv., 414 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.09 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.55 (s br, 3CH_{Ar} styrene), 3.59 (s br, CH₃-O PMMA), 1.95 (s br, CH₂-C_q PMMA syndiotactic), 1.81 (s br, CH₂-C_q PMMA atactic), 1.02 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.85 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

DSC = *T*g: 93 °C

GPC (THF): *M*_w = 7 200 Da, *Đ* = 2.18



PS-NHC-BH₂-graft-PMMA (17%) PB13 has been synthesized from poly(styrene-co-(4-vinylbenzyl-(3-ethyl-NHC-BH₃))) (5/1) (75 mg, 0.1 mmol of boron) and methyl methacrylate (1.06 mL, 10 mmol) to yield a white solid (84% conv., 915 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.00 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.54 (s br, 3CH_{Ar} styrene), 3.59 (s br, CH₃-O PMMA), 1.94 (s br, CH₂-C_q PMMA syndiotactic), 1.81 (s br, CH₂-C_q PMMA atactic), 1.02 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.84 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -25.6 (s, br, NHC-BH₂-R).

DSC = *T*g: 91 °C

GPC (THF): *M*_w = 11 000 Da, *Đ* = 2.97



PS-NHC-BH₂-graft-PBuA (17%) PB14 has been synthesized from poly(styrene-*co*-(4-vinylbenzyl-(3-ethyl-NHC-BH₃))) (5/1) (75 mg, 0.1 mmol of boron) and methyl methacrylate (1.06 mL, 10 mmol) to yield a white solid (99% conv., 1344 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.07 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.55 (s br, CH_{Ar} styrene), 4.03 (s br, 2H, O-CH₂), 2.35 (s br, 1H, O=C-CH), 1.89 (s br, 2H, O=C-CH-CH₂), 1.59 (s br, 2H, O-CH₂-CH₂), 1.38 (s br, 2H, CH₃-CH₂), 0.93 (s br, 3H, CH₃).



PS-NHC-BH₂-graft-PMMA (50%) PB15 has been synthesized from poly(styrene-co-(4-vinylbenzyl-(3-ethyl- NHC-BH₃))) (1/1) (33 mg, 0.1 mmol of boron) and methyl methacrylate (1.06 mL, 10 mmol) to yield a white solid (63% conv., 663 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.02 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.56 (s br, 3CH_{Ar} styrene), 3.59 (s br, CH₃-O PMMA), 1.94 (s br, CH₂-C_q PMMA syndiotactic), 1.81 (s br, CH₂-C_q PMMA atactic), 1.02 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.83 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

DSC = *T*g: 92 °C



PS-NHC-BH-graft-PMMA-PBuA (17%) PdB4 has been synthesized from PS-NHC-BH2-graft-PMMA (17%) (425 mg, 0.05 mmol of boron) and BuA (0.72 mL, 5 mmol) to yield a viscous white oil (70% conv., 874 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.08 (s br, 2CH_{Ar} styrene), 6.56 (s br, 3CH_{Ar} styrene), 4.03 (s br, 2H, O-CH₂ PBuA), 3.59 (s br, CH₃-O PMMA), 2.29 (s br, 1H, O=C-CH PBuA), 1.89 (s br, CH₂-C_q PMMA), 1.81 (s br, 2H, O=C-CH-CH₂ PBuA), 1.59 (s br, 2H, O-CH₂-CH₂ PBuA), 1.37 (s br, 2H, CH₃-CH₂ PBuA), 1.02 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.93 (s br, 3H, CH₃ BuA), 0.85 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

DSC = *T*g: 105 °C



4-(ipr)benzene-1-BH-trioctylamine-PMMA MH1-PMMA has been synthesized from 4-(ipr)benzene-1-BH₂-trioctylamine (49 mg, 0.1 mmol) and MMA (1.06 mL, 10 mmol) to yield a yellow solid (38% conv., 429 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.60 (s br, CH₃-O PMMA), 1.94 (s br, CH₂-C_q PMMA syndiotactic), 1.82 (s br, CH₂-C_q PMMA atactic), 1.03 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.84 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).



4-(ipr)benzene-1-BH-Py-PMMA MH2-PMMA has been synthesized from 4-(ipr)benzene-1-BH₂-Py (21 mg, 0.1 mmol) and MMA (1.06 mL, 10 mmol) to yield a yellow-white solid (67% conv., 691 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.59 (s br, CH₃-O PMMA), 1.94 (s br, CH₂-C_q PMMA syndiotactic), 1.81 (s br, CH₂-C_q PMMA atactic), 1.02 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.85 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 22.6.



4-(ipr)benzene-1-BH-NHC(diMe)-PMMA MH3-PMMA has been synthesized from 4-(ipr)benzene-1-BH₂-NHC(diMe) (23 mg, 0.1 mmol) and MMA (1.06 mL, 10 mmol) to yield a yellow-white solid (92% conv., 943 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.60 (s br, CH₃-O PMMA), 1.82 (s br, CH₂-C_q PMMA), 1.03 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.85 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).



Py-BH₂-PMMA MH4-PMMA has been synthesized from pyridine-BH₃ (6.3 mg, 0.1 mmol) and MMA (1.06 mL, 10 mmol) to yield a yellow-white solid (23% conv., 239.3 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.59 (s br, CH₃-O PMMA), 1.81 (s br, CH₂-C_q PMMA), 1.01 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 0.83 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -1.04 (t, *J*= 117.7 MHz, BH₂). (seen in the beginning of the reaction)

NHC(diMe)-BH₂-PMMA MH5-PMMA has been synthesized from NHC-BH₃ (11 mg, 0.1 mmol) and methyl methacrylate following procedure 1 to yield an orange solid (39% conv., 400 mg).

¹H NMR (300 MHz, Benzene-d₆): δ (ppm) = 3.41 (s br, CH₃-O PMMA syndiotactic), 3.34 (s br, CH₃-O PMMA atactic), 2.11 (s br, CH₂-C_q PMMA syndiotactic), 2.08 (s br, CH₂-C_q PMMA atactic), 1.34 (s br, CH₃-C_q PMMA syndiotactic), 1.27 (s br, CH₃-C_q PMMA atactic).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 177.9 (C_q=O PMMA), 54.3 (CH₂-C_q PMMA), 51.8 (CH₃-O PMMA), 18.5 (CH₃-C_q PMMA atactic), 16.3 (CH₃-C_q PMMA syndiotactic).

IR: v (cm⁻¹) = 2950, 1724, 1435, 1238, 1145, 987, 750.

Dolymor	Time of	Conv.	Mn	Mw	Ð	
Polymer	reaction (h)	(%)	(g.mol ⁻¹) ^[a]	(g.mol ⁻¹) ^[a]	(M_w/M_n)	/g(C)
PB1	24	40	5800	17100	2.94	98
PB2	24	78	4200	9900	2.36	-
PB4	80	23	9400	24600	2.62	-
PB5	24	63	6800	20300	2.98	72
PB6	24	91	10700	30000	2.80	-45
PdB1	24	39	3800	11000	2.89	-
PB11	40	31	3100	8000	2.58	80
PB12	48	43	3300	7200	2.18	93
PB13	18	84	3700	11000	2.97	91

Summary table of the grafted polymer characteristics

^[a] determined by size exclusion chromatography (SEC) in THF using PS calibration.

VI. Bibliographie

- [1] J. A. Baban, B. P. Roberts, J Chem Soc Chem Commun 1983, 1224–1226.
- [2] J. A. Baban, V. P. J. Marti, B. P. Roberts, *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 1349–1352.
- [3] J. A. Baban, J Chem Soc Perkin Trans 2 1985, 1723–1733.
- [4] J. A. Baban, B. P. Roberts, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1988, 1195–1200.
- [5] P. L. H. Mok, B. P. Roberts, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 7249–7252.
- [6] J. Lalevée, M. A. Tehfe, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Macromolecules* 2008, 41, 9057– 9062.
- [7] A. J. Rosenthal, M. Devillard, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 9198–9202.
- [8] J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, A.-C. Chany, J.-P. Fouassier, Chem. Eur. J. 2010, 16, 12920–12927.
- [9] M.-A. Tehfe, S. Schweizer, A.-C. Chany, C. Ysacco, J.-L. Clément, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, J.-P. Fouassier, M. Neuburger, T. Tschamber, N. Blanchard, J. Lalevée, *Chem. -Eur. J.* 2014, 20, 5054–5063.
- [10] S.-H. Ueng, M. Makhlouf Brahmi, É. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10082–10083.
- [11] S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 11256–11262.
- [12] J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 2350–2358.
- [13] A. Solovyev, S.-H. Ueng, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, Org. Lett. 2010, 12, 2998–3001.
- [14] X. Pan, E. Lacôte, J. Lalevée, D. P. Curran, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 5669-5674.
- [15] W. Dai, D. P. Curran, J. C. Walton, J. Org. Chem. 2019, 84, 2102–2111.
- [16] J. C. Walton, W. Dai, D. P. Curran, J. Org. Chem. 2020, 85, 4248-4255.
- [17] J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 10312–10321.
- [18] S. Telitel, A.-L. Vallet, S. Schweizer, B. Delpech, N. Blanchard, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. P. Curran, M. Robert, E. Lacôte, J. Lalevée, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 16938–16947.
- [19] J. C. Walton, T. R. McFadden, D. P. Curran, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 16514–16517.
- [20] D. Subervie, B. Graff, S. Nerkar, D. P. Curran, J. Lalevée, E. Lacôte, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 10251–10256.
- [21] C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1723–1725.
- [22] T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, Organometallics 2009, 28, 4252–4253.
- [23] M. F. Silva Valverde, P. Schweyen, D. Gisinger, T. Bannenberg, M. Freytag, C. Kleeberg, M. Tamm, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 1135–1140.
- [24] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 7360–7363.
- [25] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 13159–13163.
- [26] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 9082–9085.
- [27] J.-S. Huang, W.-H. Lee, C.-T. Shen, Y.-F. Lin, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Inorg. Chem.* 2016, 55, 12427–12434.
- [28] A. D. Ledet, T. W. Hudnall, *Dalton Trans.* 2016, 45, 9820–9826.
- [29] S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Hermann, V. Paprocki, R. Drescher, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* 2020, 11, 551–555.

- [30] T. Taniguchi, Chem. Soc. Rev. 2021, 50, 8995–9021.
- [31] R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453–5457.
- [32] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, Chem. Commun. 2009, 5147–5149.
- [33] S. M. Mansell, C. J. Adams, G. Bramham, M. F. Haddow, W. Kaim, N. C. Norman, J. E. McGrady, C. A. Russell, S. J. Udeen, *Chem. Commun.* 2010, 46, 5070–5072.
- [34] Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 19989–19992.
- [35] I. L. Fedushkin, O. V. Markina, A. N. Lukoyanov, A. G. Morozov, E. V. Baranov, M. O. Maslov, S. Yu. Ketkov, *Dalton Trans.* 2013, 42, 7952–7961.
- [36] M.-A. Tehfe, M. Makhlouf Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2261–2267.
- [37] M.-A. Tehfe, J. Monot, M. M. Brahmi, H. Bonin-Dubarle, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, J.-P. Fouassier, *Polym Chem* 2011, 2, 625–631.
- [38] J. Lalevée, S. Telitel, M. A. Tehfe, J. P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5958–5961.
- [39] M.-A. Tehfe, J. Monot, M. Malacria, L. Fensterbank, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, ACS Macro Lett. 2012, 1, 92–95.
- [40] S. Telitel, A.-L. Vallet, S. Schweizer, B. Delpech, N. Blanchard, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. P. Curran, M. Robert, E. Lacôte, J. Lalevée, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 16938–16947.
- [41] S. Telitel, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, T. Tschamber, N. Blanchard, J. P. Fouassier, M. Lelli, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* 2013, 46, 43–48.
- [42] B. Aubry, D. Subervie, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, B. Graff, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, J.-P. Fouassier, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* 2018, 51, 9730–9739.
- [43] F. Le Quéméner, D. Subervie, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, E. Lacôte, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 957–961.
- [44] D. Subervie, F. Le Quéméner, R. Canterel, P.-Y. Dugas, O. Boyron, J. Lalevée, E. Bourgeat-Lami, M. Lansalot, E. Lacôte, *Macromolecules* 2021, 54, 2124–2133.
- [45] B. Aubry, R. Canterel, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, A. Airoudj, B. Graff, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J. Blahut, L. Benda, G. Pintacuda, E. Lacôte, J. Lalevée, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 2–10.
- [46] Y. Qin, V. Sukul, D. Pagakos, C. Cui, F. Jäkle, Macromolecules 2005, 38, 8987-8990.
- [47] Y. Qin, G. Cheng, K. Parab, A. Sundararaman, F. Jäkle, *Macromol. Symp.* 2003, 196, 337–345.
- [48] A. Ledoux, J. Brunet, J. Raynaud, E. Lacôte, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 15239– 15243.
- [49] W. Zhao, Y. Li, S. Yang, Y. Chen, J. Zheng, C. Liu, Z. Qing, J. Li, R. Yang, Anal. Chem. 2016, 88, 4833–4840.
- [50] Y. Cohen, S. Slovak, Org. Chem. Front. 2019, 6, 1705–1718.
- [51] M. Kramer, E. Kleinpeter, J. Magn. Reson. 2010, 202, 245-249.
- [52] D. A. Snyder, M. Chantova, S. Chaudhry, J. Magn. Reson. 2015, 255, 44-50.
- [53] M. M. Brahmi, J. Monot, M. Desage-El Murr, D. P. Curran, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, J. Org. Chem. 2010, 75, 6983–6985.
- [54] Y. Ding, Z. Sun, R. Shi, H. Cui, Y. Liu, H. Mao, B. Wang, D. Zhu, F. Yan, ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 2860–2869.
- [55] Y. Biswas, T. K. Mandal, *Macromolecules* **2017**, *50*, 9807–9820.
- [56] H. Tang, J. Tang, S. Ding, M. Radosz, Y. Shen, J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2005, 43, 1432–1443.
- [57] S. Gardner, T. Kawamoto, D. P. Curran, J. Org. Chem. 2015, 80, 9794–9797.

- [58] J. Hutchison, M. C. Lambert, A. Ledwith, Polymer 1973, 14, 250-254.
- [59] H. Block, A. Ledwith, A. R. Taylor, *Polymer* 1971, 12, 271–288.
- [60] S.-C. Ren, F.-L. Zhang, J. Qi, Y.-S. Huang, A.-Q. Xu, H.-Y. Yan, Y.-F. Wang, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 6050–6053.
- [61] D. Rovnyak, Concepts Magn. Reson. Part A 2008, 32A, 254–276.

Table des matières

Chapitre 4 : Synthèse de poly-(vinyl-imidazolidinène-boranes) : Modulation de la so utilisation	lubilité et 263
I. Introduction	265
A. Les polymères liquides ioniques (PILs) : caractéristiques clefs	265
B. Réactivité des PILs	
II. Synthèse de différents poly(vinyl-NHC-boranes) et étude de leurs solubilités	268
A. Synthèse des poly(vinyl-NHC-boranes)	268
B. Etude des solubilités et caractérisations	273
III. Valorisation des poly(vinyl-NHC-boranes)	277
A. Organocatalyse à partir de la fonction NHC	277
B. Formation de complexes métalliques supportés	278
C. Photopolymérisation	280
D. Formation de nanoparticules métalliques	290
IV. Conclusion	298
V. Partie expérimentale	299
A. Synthesis of PV-NHC-BH $_3$ and derivatives	299
B. Reactivity	306
VI. Bibliographie	

I. Introduction

Dans ce chapitre sera abordée la synthèse de poly(vinyl-imidazolidinène-boranes) (poly(vinyl-NHC-boranes)), basée sur la chimie des polymères liquides ioniques (PIL), que nous allons dans un premier temps brièvement introduire, ainsi que sur les connaissances acquises lors de la formation de complexes NHC-boranes greffés sur des chaînes polymères, vues au cours du chapitre précédent. La modulation du nombre de fonctions NHC-boranes formées ainsi que le choix de l'anion permettront de faire varier la solubilité des composés dans différents solvants. Enfin, différentes réactivités et utilisations de ces nouveaux composés seront par la suite décrites.

A. Les polymères liquides ioniques (PILs) : caractéristiques clefs

Ce manuscrit n'abordera que les notions de bases des PILs. Les polymères liquides ioniques (PIL de l'anglais "polymeric ionic liquid") sont des polymères obtenus par polymérisation d'unités liquides ioniques polymérisables. Les polymères liquides ioniques, au même titre que les liquides ioniques (IL), sont des composés aux caractéristiques particulières. En effet, le terme liquide ionique décrit un liquide composé d'anions et de cations. De nos jours, ce terme a été étendu à tout sel présentant une température de fusion proche ou en dessous de 100 °C. Ces ILs et PILs présentent diverses propriétés, dues à leurs grandes diversités structurales et par la possibilité d'interchanger l'anion du sel.^[1] Ils peuvent servir de solvant, en raison de leur polarité variable. L'intérêt d'incorporer les ILs dans des PILs est de combiner les propriétés des ILs et ceux des polymères, comme par exemple, l'apparition d'une T_g , souvent assez haute, qui rend les PILs solides, et facilite grandement leur utilisation, notamment dans les batteries ou piles à combustions. Dans notre cas, les PILs qui vont nous intéresser sont ceux portant des imidazoliums en tant que cations, permettant la formation ultérieure de poly-NHC-boranes.

Il existe de nombreuses voies de synthèses pour l'obtention de PILs contenant des motifs imidazoliums.^[2–4] Cependant, deux types de monomères imidazoliums ont été plus grandement utilisés, lors de la synthèse de polymères par voie radicalaire : les monomères de types méthacrylate et vinylique.^[3,5–11] Les deux types sont obtenus après quaternarisation de l'azote du groupe imidazole (Schéma I-1). La fonction vinylique peut être présente soit sur un monomère styrénique fonctionnalisé par l'imidazolium (Schéma I-1, (b)),^[7,10,11] comme dans le cas du polymère **PL5** synthétisé au cours du chapitre 3, soit directement attachée au noyau imidazole (Schéma I-1, (c)).^[9,11]



Schéma I-1 : Synthèse des monomères ILs imidazoliums (a) de type méthacrylate et (b, c) de type vinylique^[3,5,8]

Les monomères peuvent être polymérisés par voie radicalaire, de manière contrôlée ou non.^[3] Ils peuvent également être introduits au sein de copolymères statistique ou à bloc, en présence d'unités monomères variées.

Il est également possible de réaliser dans un premier temps la polymérisation des monomères imidazoles, puis de les post-modifier par quaternarisation en imidazoliums dans un second temps (Schéma I-2).



Schéma I-2 : Polymérisation du vinyl-imidazole puis quaternarisation et formation du PIL

B. Réactivité des PILs

B.1 Réactivité des poly(imidazoliums)

Les polymères liquides ioniques, notamment ceux portants des groupements imidazoliums, ont été employés dans de nombreuses applications, telles qu'en biologie, grâce à la formation de liaisons hydrogènes avec les protéines ou les médicaments,^[4] pour la formation d'électrolytes,^[2] en tant que polymères conducteurs,^[12] dans la stabilisation lors de la synthèse de dispersions organiques^[13], ou encore dans la formation de microgels.^[14]

Ces PILs peuvent également servir de précurseurs en chimie organique, notamment pour la synthèse de carbènes *N*-hétérocycliques (NHC).

B.2 Réactivité des poly(carbènes N-hétérocycliques)

L'incorporation de groupements imidazoliums au sein d'un polymère peut permettre, à l'aide d'une base forte, la synthèse de carbènes *N*-hétérocycliques (NHC) supportés (Schéma I-3).^[15]



Schéma I-3 : Exemple de formation d'un poly(NHC) par déprotonation à l'aide d'une base forte

Ces poly(NHC) peuvent alors, comme leurs homologues moléculaires, servir, par exemple, en catalyse organique,^[16] ou organométallique.^[17,18] Le fait que les NHC soient supportés sur des chaines polymères permet notamment d'envisager leur recyclage et réutilisation. Cependant, les NHCs sont des fonctions très réactives, et se dégradent rapidement à l'air (oxydation, hydrolyse). Pour remédier à ce problème, des NHC "protégés", par formation d'adduits, notamment avec le CO₂, ont été préparés (Schéma I-4).^[19] Ces poly(NHC-CO₂)s ont pu par la suite être employés et recyclés dans des réactions de catalyses organiques.



Schéma I-4 : Formation de l'adduit poly(NHC-CO₂) par ajout de CO₂ sur un poly(NHC)

Au cours de ce chapitre, la synthèse de poly(vinyl-NHC-boranes) basée sur la synthèse de PILs par polymérisation radicalaire de vinyl-imidazoliums sera entreprise, suivie par la synthèse de complexes borés, menant à la formation de poly(NHC-boranes) (Schéma I-5). D'une part, le choix de la quantité de complexes borés formés ainsi que la variation de l'anion seront discutés. D'autre part, basées sur les travaux de l'équipe de Taton,^[19] des réactions faisant intervenir la réactivité du NHC "protégé", mais également celle du bore, seront alors envisagées.



Schéma I-5 : Stratégie de synthèse de poly(vinyl-NHC-boranes)

II. Synthèse de différents poly(vinyl-NHC-boranes) et étude de leurs solubilités

A. Synthèse des poly(vinyl-NHC-boranes)

La synthèse de poly(vinyl-NHC-boranes) a été entreprise et sera décrite au cours de cette partie, en combinant la chimie des PILs et celle du greffage de complexes NHC-boranes, dont la stratégie globale est décrite en Schéma I-5. Le but est de faire varier la structure du polymère pour permettre sa solubilité dans différents solvants.

A.1 Synthèse des polymères liquides ioniques précurseurs des NHC-boranes

A.1.1 Synthèse du MIL

Nous avons décidé de nous tourner vers la synthèse de polymères à partir de vinyl-imidazoliums. La synthèse de ce type de monomères se fait par quaternarisation de l'azote de l'imidazole vinylique correspondant, comme vu précédemment. Pour cette étape, nous sommes partis du 1-vinyl-imidazole, que l'on a mis en présence de 1-bromobutane dans l'acétonitrile, à 80 °C pendant 3 jours (Schéma II-1). Le groupement alkyle *n*-butyle a été choisi pour ne pas gêner la formation postérieure du NHC-borane par encombrement stérique, tout en favorisant la synthèse de l'imidazolium par quaternarisation. Le sel d'imidazolium, après concentration du brut et extraction au H_2O/CH_2Cl_2 , est obtenu pur de façon quantitative.



Schéma II-1 : Synthèse du monomère liquide ionique (MIL) bromure de 1-vinyl-3-butyl imidazolium

A.1.2 Synthèse du PIL

Le polymère correspondant est obtenu par polymérisation radicalaire conventionnelle, à 70 °C pendant 2 jours, dans le méthanol, en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur de polymérisation, à hauteur de 5% molaire (Schéma II-2). Le polymère liquide ionique poly(bromure de 1-vinyl-3-butyl-imidazolium), appelé PVIm⁺Br⁻, est obtenu après précipitation dans du pentane avec une excellente conversion de 97%.



Schéma II-2 : Synthèse du PIL poly(bromure de 1-vinyl-3-butyl-imidazolium) par polymérisation conventionnelle

L'avancement de la polymérisation a pu être suivi par RMN ¹H dans le MeOD, avec la disparition des pics correspondant au monomère et l'apparition de ceux correspondant au polymère. La pureté du polymère a été confirmée par RMN ¹H (Figure II-1).



Figure II-1 : Spectres RMN ¹H (a) du monomère 1-vinyl-3-butyl imidazolium et (b) du polymère poly(bromure de 1-vinyl-3-butyl-imidazolium) dans le MeOD

Le but étant la synthèse de polymères contenant des fonctions NHC-boranes et pouvant être utilisés dans différents milieux, il est alors envisagé de faire varier la nature du polymère synthétisé. A partir de ce polymère liquide ionique, deux possibilités s'offrent à nous : dans un premier temps, la solubilité des PILs peut être modifiée en changeant la nature de l'anion. Il est alors possible d'envisager de réaliser un changement d'anion sur le PIL synthétisé, avant la post-fonctionnalisation des imidazoliums en NHC-boranes. Dans un deuxième temps, il est également possible de faire varier la quantité de fonctions imidazoliums que l'on va transformer en NHC-boranes. En effet, il a été montré dans le chapitre précédent que plus les polymères avaient un taux de fonctionnalisation en paires de Lewis amine-boranes ou NHC-boranes, probablement dû à de nombreuses interactions inter et intramoléculaires des hydrures des NHC-boranes avec le solvant ou avec des composés protiques

(pouvant par exemple provenir de traces de KHMDS) entrainant une réticulation supramoléculaire. Jouer sur ce taux peut alors permettre d'ajuster la solubilité des futurs polymères NHC-boranes.

A.2 Variation structurale du PVIm+Br- par échange d'anion

Grâce à l'anion inorganique Br⁻, le polymère PVIm⁺Br⁻ est soluble dans les solvants fortement polaires, tels que l'eau ou le méthanol. Il est alors possible d'entreprendre une métathèse d'anions, avec un anion organique fluoré, favorisant la solubilité des PILs dans les solvants organiques plus apolaires. L'anion organique choisi est le bis(trifluorométhane)sulfonimide ((CF₃SO₂)₂N⁻), abrégé bistriflimide (NTf₂⁻). En effet, il permet de rendre le polymère soluble dans des solvants aprotiques tels que le THF ou le dioxane (ou autres éthers cycliques), mais insoluble dans l'eau ou le méthanol.

Cette réaction de métathèse a été réalisée par l'ajout progressif d'une solution aqueuse contenant le polymère PVIm⁺Br⁻ dissout, sur une solution aqueuse contenant des sels de bistriflimide de potassium (Schéma II-3). Après l'addition des premières gouttes de polymère, la formation d'un précipité blanc, correspondant au poly(bistriflimide de 1-vinyl-3-butyl-imidazolium), appelé PVIm⁺NTf₂⁻, insoluble dans l'eau, est observée. La précipitation du polymère permet de déplacer l'équilibre de réaction, permettant l'obtention du PVIm⁺NTf₂⁻ de façon quasi quantitative. Après purification, le polymère désiré PVIm⁺NTf₂⁻, soluble dans le THF, est obtenu avec un rendement de 70%, dû à des pertes lors des étapes de filtration et lavages. La métathèse d'anion a été confirmée par analyses RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F (voir partie exp.).



Schéma II-3 : Echange d'anion du Br⁻ au NTf₂-sur le PVIm⁺

A.3 Fonctionnalisation de PVIm⁺Br⁻ et PVIm⁺NTf₂⁻ par formation de NHC-boranes à différents pourcentages

Dans cette partie, la formation de poly(vinyl-NHC-boranes), par déprotonation, a été entreprise, à partir des deux PILs, le PVIm⁺Br⁻, soluble dans l'eau et le PVIm⁺NTf₂⁻, soluble dans le THF.

Dans un premier temps, la synthèse du poly(vinyl-NHC-BH₃), avec un taux de conversion total des fonctions imidazoliums en carbènes, noté PV-NHC-BH₃, a été réalisée. Cette synthèse permet de mettre en évidence la faisabilité du greffage et sert de preuve de concept ainsi que de réaction modèle pour la suite de l'étude. Après quelques optimisations, le polymère poly(vinyl-NHC-BH₃) a pu être obtenu par déprotonation du PVIm⁺Br⁻ à l'aide de 1,1 équivalents d'une base forte, le KHMDS, à -78 °C dans un mélange 50/50 de THF/acétonitrile. L'ajout de THF est obligatoire pour empêcher le gel de l'acétonitrile à -78 °C (T° fusion acétonitrile : -46 °C), tandis que l'acétonitrile permet une solubilisation partielle de PVIm⁺Br dans le milieu. De plus, contrairement à ce que l'on pourrait imaginer, la solubilité partielle du polymère dans ce mélange de solvants n'empêche pas la déprotonation par la base forte. Après la formation du carbène correspondant, la formation du complexe boré a été entreprise avec l'ajout de 1,2 équivalents de BH₃•Me₂S (Schéma II-4). Après remontée à température ambiante et

agitation sur une nuit, le polymère désiré a été obtenu après purification avec un rendement isolé de 69%.



Schéma II-4 : Synthèse du PV(NHC-BH₃) à partir du PVIm⁺Br-

Une fois bien séché, le polymère obtenu est très peu soluble dans la plupart des solvants, dû à son taux maximal de greffage de fonctions carbène-boranes, menant à l'établissement de nombreuses interactions intermoléculaires. Cependant, une solubilité partielle suffisante dans le CDCl₃ ainsi que dans le THF deutéré a permis son analyse par RMN.

Les analyses RMN ¹H et ¹¹B permettent de confirmer la structure du polymère synthétisé. L'analyse RMN ¹H met en évidence l'apparition d'une bosse très étendue, de 0 à 2 ppm environ, sous les autres signaux déjà présents. Cette bosse correspond au BH₃ greffé, même si son intégration n'est pas évidente en raison de la présence des autres signaux. De plus, aucun signal correspondant au H protique de l'imidazolium n'est observé dans la zone attendue, entre 9 et 11 ppm (voir partie exp. page 38). En effet, le H caractéristique de l'imidazolium devrait être visible dans un solvant aprotique, car il ne subirait pas d'échange avec le solvant. Cependant, son absence semble indiquer que toutes les fonctions imidazoliums ont été converties en NHC. Un pic large, situé à un déplacement chimique d'environ -37 ppm, correspondant à l'allure et au déplacement attendu pour une fonction NHC-BH₃ greffée sur une chaine polymère, est observé en RMN ¹¹B, confirmant la formation de la fonction désirée (Figure II-2).



Figure II-2 : Spectre RMN ¹¹B du PV-NHC-BH₃

A.3.1 Analyses RPE

ODes analyses RPE "*spin trap*" ont été entreprises sur le polymère PV-NHC-BH₃(Figure II-3). La même méthode que dans le cas du polymère **PL5** (v. chapitre 3) a été mise en place, soit : l'utilisation de benzophénone, à 50% molaire par rapport aux fonctions borées, en tant qu'abstracteur de H•, sous irradiation à 365 nm. La DMPO ou la PBN, en tant que piégeur de radicaux, sont ajoutées, à 20% molaire. Les concentrations en bore sont de 0,05 M. Les analyses sont menées à température et sous air ambiants. Le solvant employé est le 1,2-dichlorobenzène, seul solvant compatible avec la RPE qui permet une bonne solubilisation du polymère PV-NHC-BH₃. Des résultats similaires à **PL5** sont obtenus, avec, pour le cas de la PBN, la présence de radicaux piégés B-centrés (Figure II-4, (a)) à hauteur de 17% et H-centrés (Figure II-4, (b)) à 83%, et pour le cas de la DMPO, moins bon piège à radicaux boryles, 100% de radicaux H-centrés (Figure II-4, (c)). Comme précédemment au cours du chapitre 3, les macroradicaux boryles sont difficiles à piéger, ce qui conduit à la formation d'autres radicaux par dismutation ou coupure homolytique, réagissant plus facilement avec les agents piégeurs, tels que des radicaux boryles, notamment à l'aide des couplages hyperfins, caractéristiques de la présence de radicaux boryles, appuyés par la simulation des spectres expérimentaux (Figure II-3, spectres rouges).



Figure II-3 : Spectres RPE expérimentaux (bleus) et simulés (rouges) dans le 1,2-dichlorobenzène (a) en présence de PBN, et (b) en présence de DMPO du polymère PV-NHC-BH₃, avec les paramètres utilisés lors de la simulation



Figure II-4 : Structures proposées des radicaux (a) B-centrés piégés par la PBN, (b) H-centrés piégés par la PBN et (c) Hcentrés piégés par la DMPO

A l'aide de la procédure mise au point précédemment, différents taux de fonctionnalisation ont été par la suite entrepris, à partir de PVIm⁺Br⁻ et PVIm⁺NTf₂⁻ (Schéma II-5).



Schéma II-5 : Post-fonctionnalisation de PVIm⁺Br⁻ et PVIm⁺NTf₂⁻à différents taux de fonctionnalisation

Dans un premier temps, pour obtenir des polymères fonctionnalisés par des fonctions NHC-BH₃ qui soient solubles dans des solvants polaires, tels que l'eau ou le méthanol, nous sommes partis du polymère PVIm⁺Br⁻. Différents taux de greffage ont été réalisés, en faisant varier la quantité de base KHMDS et de BH₃•Me₂S ajoutés lors de la réaction. Les polymères avec un taux de fonctionnalisation de 10%, 20% et 50% ont été obtenus (Tableau II-1, entrées 1 - 3). Le traitement par précipitation n'a pas été évident à mettre en place, car il a été difficile de trouver le solvant idéal de précipitation pour chacun des taux de greffage. En effet, suivant le taux de greffage, le polymère était partiellement soluble dans le solvant de précipitation, même très légèrement, ce qui entrainait l'obstruction des filtres lors de l'étape de filtration. Cela a entrainé des pertes de rendements importantes, comme par exemple le polymère PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (50%), qui est légèrement soluble dans le dichlorométhane, le THF ou encore le pentane (Tableau II-1, entrée 3).

Entrée	PIL de départ	lm⁺/NHC-BH₃ (%)	Produit formé	Rendement isolé (%)
1	PVIm⁺Br⁻	9/1 (10)	PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (10%)	95
2	PVIm⁺Br⁻	4/1 (20)	PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (20%)	99
3	PVIm⁺Br⁻	1/1 (50)	PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (50%)	46
4	$PVIm^+NTf_2^-$	4/1 (20)	PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (20%)	72
5	PVIm ⁺ NTf ₂ ⁻	1/1 (50)	PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (50%)	99

Tableau II-1 : Synthèse de poly(vinyl-imidazolium-NHC-BH₃) à différents taux, à partir du PVIm⁺Br⁻ et du PVIm⁺NTf₂⁻

Dans un second temps, pour augmenter la solubilité du polymère PV-NHC-BH₃ dans les solvants organiques, différents taux de fonctionnalisations de NHC-BH₃ ont été choisis en partant cette fois ci du polymère PVIm⁺NTf₂⁻ (Tableau II-1, entrées 4 et 5). La précipitation des polymères formés a été plus facile à mettre en place, le pentane étant un bon non-solvant de ces polymères. Des polymères possédant 20% et 50% de fonctionnalisation NHC-BH₃ ont ainsi pu être obtenus.

B. Etude des solubilités et caractérisations

B.1 Etude des solubilités des différentes structures obtenues

Les solubilités des espèces synthétisées étant cruciales pour notre étude, elles ont été testées dans différents solvants deutérés, à température ambiante, permettant une vérification de la présence du produit en RMN (Tableau II-2).

PVIm⁺Br⁻ (% NHC-BH₃)				PVIm⁺NTf₂⁻ (% NHC-BH₃)				
Solvant	PVIm⁺Br⁻	PVIm ⁺ Br ⁻ -NHC- BH ₃ (10%)	PVIm ⁺ Br ⁻ -NHC- BH ₃ (20%)	PVIm⁺Br⁻ -NHC- BH ₃ (50%)	PV- NHC- BH₃	PVIm⁺NTf₂⁻	PVIm⁺NTf₂ ⁻ -NHC-BH₃ (20%)	PVIm⁺NTf2 ⁻ -NHC-BH₃ (50%)
D_2O	+	+	+-	-	-	-	-	-
MeOD	+	+	+	+	-	+	+	+
THF-d8	-	-	-	-	+-	+	+	+-
CDCI ₃	-	-	-	-	+-	-	-	-

Tableau II-2 : Solubilité des PVIm⁺ avec différents taux de fonctionnalisation dans différents solvants (+ : soluble ; - insoluble ; +- partiellement soluble)

Il est constaté de manière générale que plus le taux de fonctions NHC-boranes est grand, plus les solubilités chutent. En effet, le PV-NHC-BH₃ n'est que légèrement soluble dans le THF-d8 et le CDCl₃ (Tableau II-2, colonne 6). On peut voir, pour les dérivés du PVIm⁺Br⁻, que plus le taux de fonctionnalisation augmente, moins le polymère est soluble dans l'eau, jusqu'à ne plus l'être du tout pour 50% de NHC-BH₃ (Tableau II-2, colonne 5). Pour ce qui est des dérivés du PVIm⁺NTf₂⁻, 20% de greffage permet toujours une bonne solubilité dans le THF-d8 alors qu'une solubilité partielle est observée lorsque l'on atteint 50% de greffage de fonctions NHC-boranes, dû aux interactions dipolaires intermoléculaires (Tableau II-2, colonne 8 et 9).

Malgré des solubilités partielles obtenues avec de hauts taux de fonctionnalisation, nous avons pu obtenir deux familles de polymères NHC-boranes : les dérivés du PVIm⁺Br⁻ à 10 et 20% de greffage, solubles dans l'eau et le méthanol, et les dérivés du PVIm⁺NTf₂⁻, notamment celui greffé à un taux de 20%, soluble dans le THF, solvant aprotique.

B.2 Caractérisations des différentes structures obtenues

Les différents polymères formés ont été analysés par RMN ¹H et ¹¹B, dans les solvants adaptés. Dans le cas des dérivés du PVIm⁺Br⁻, les spectres RMN ¹H n'ont pas pu confirmer le taux de greffage de fonctions NHC-BH₃. En effet, la conversion de l'imidazolium en NHC peut se suivre à l'aide du signal caractéristique du proton porté par le groupe imidazolium situé vers 9 ppm. Cependant, les dérivés du PVIm⁺Br⁻ n'étant solubles que dans des solvants protiques, des échanges de ce proton avec le solvant sont observés, ce qui entraine la disparition totale ou partielle du signal correspondant. Ce signal peut cependant être observé dans les solvants aprotiques, et est donc visible pour les polymères PVIm⁺NTf₂⁻ -NHC-BH₃ (20%) et (50%). Les intégrations de ces signaux correspondent bien à la quantité d'imidazolium attendue, confirmant de ce fait la conversion aux taux désirés (Figure II-5).

Chapitre 4 : Synthèse de poly-vinyl-imidazolidinènes boranes : Modulation de la solubilité et utilisation



Figure II-5 : Spectres RMN ¹H (a) du PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (20%) et (b) du PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (50%) dans le THF-d8

Les analyses RMN ¹¹B mettent en évidence la formation des fonctions NHC-BH₃. En effet, un signal avec un déplacement vers -37 ppm est observé pour tous les polymères, correspondant à la fonction NHCborane, confirmant la conversion d'une partie des imidazoliums en carbène-boranes (Tableau II-3). Cependant, d'autres pics sont observés dans le cas des analyses réalisées dans le D₂O, à +10 ppm (Tableau II-3, entrées 1 et 2), et le MeOD, à +18 et +3 ppm (Tableau II-3, entrées 1, 2 et 5). Ces signaux sont attribués à une dégradation partielle de la fonction borée. L'analyse du PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (50%) dans le THF deutéré montre un signal propre à -37 ppm, alors que le même polymère, analysé dans du MeOD, présente l'apparition de 3 signaux, à +18, +3 et -38 ppm, dont le majoritaire est celui à +18 ppm (Tableau II-3, entrée 5). Le fait que la dégradation soit observable seulement lors de l'analyse en solvant protique appuie le fait que la dégradation n'est surement pas présente sur les polymères PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (10%), (20%), (50%) et PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (50%) avant analyse et est due aux solvants oxygénés protiques.

Entrée	Polymère analysé	Solvant deutéré	Déplacements chimiques observés (ppm)		
1	$D_{1}^{+}D_{r}^{-}$ NHC DH (10%)	D ₂ O	10,8 ; -37 ,0		
		MeOD	18,3 ; -37,9		
2	PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (20%)	D_2O	9,9 ; -36,4		
3	PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (50%)	MeOD	3,1;-37,1		
4	PVIm ⁺ NTf ₂ ⁻ -NHC-BH ₃ (20%)	THF-d8	-37,2		
5	D_{1}	THF-d8	-37,3		
	F VIIII INTI2 -INFIC-DF13 (50%)	MeOD	17,7 ; 2,8 ; -38,1		

Pour conclure, une gamme de polymères contenant des NHC-boranes a pu être synthétisée à partir de PILs et caractérisée. Des variations de solubilités ont été obtenues suivant la structure du polymère et vont être exploitées au cours de la partie III de ce chapitre.

III. Valorisation des poly(vinyl-NHC-boranes)

A. Organocatalyse à partir de la fonction NHC

Les NHCs permettent de réaliser un grand nombre de réactions, notamment en organocatalyse. Nous avons alors tenté de réaliser des réactions catalysées par nos NHC-boranes, supportés sur des polymères en tant que NHCs "masqués". L'idée est de réaliser la déprotection du NHC en solution, par chauffage thermique, pour que celui-ci puisse réagir, puis être de nouveau complexé par le borane présent dans le milieu, ou par celui généré par l'ajout de BH₃•Me₂S en fin de réaction, et ainsi récupérer les fonction NHC "protégées". Le but est de réaliser des réactions aussi bien en milieu aqueux qu'organique aprotique, grâce aux différentes solubilités apportées par les polymères précédemment synthétisés.

Une réaction type permettant d'évaluer l'activité des poly-NHCs "protégés" précédemment formés en tant qu'organocatalyseurs supportés est la condensation de la benzoïne. Cette réaction, largement étudiée, qui implique l'activation de la fonction carbonyle par le NHC (Schéma III-1), est en effet simple à mettre en place et est facile à suivre par une simple RMN ¹H (pic à 10 ppm correspondant au benzaldéhyde de départ et pic à 6,1 ppm correspondant au produit formé). De plus, c'est une réaction qui a déjà été entreprise dans différents solvants tels que des solvants organiques ou de l'eau, et également à l'aide de NHC supportés sur des polymères.^[19,20]



Schéma III-1 : Mécanisme de la condensation de la benzoïne catalysée par un NHC^[19]

Dans un premier temps, nous avons entrepris cette réaction avec l'emploi du polymère $PVIm^+NTf_2^--NHC-BH_3$ (50%), à 10% molaire en fonctions NHC-boranes, dans le THF, à température ambiante (Schéma III-2). Après 20 h de réaction, aucune conversion du benzaldéhyde n'est observée. Cette non-réactivité peut être attribuée à la solubilisation partielle du polymère à 50% de fonctionnalisation ou encore au fait que la liaison du NHC avec le BH₃ soit trop forte pour lui permettre de réagir. La même réaction a donc été réalisée à 80 °C, et également avec 5% molaire de

PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (20%), plus soluble dans le THF. Dans les deux expériences, aucune réactivité n'a été observée.



Schéma III-2 : Tentative de condensation de benzoïne par un polymère NHC-borane

Il a alors été conclu que le complexe NHC-borane supporté sur polymère est trop stable pour être employé en tant que catalyseur NHC "masqué" et se comporte donc comme un NHC-borane moléculaire.

B. Formation de complexes métalliques supportés

Une autre possibilité d'utilisation de la fonction NHC est de l'utiliser en tant que ligand de complexes métalliques. En effet, l'utilisation de ligands supportés sur un polymère mène à la formation de complexes métalliques supportés, permettant leurs recyclages et réutilisations.

Nos travaux se sont appuyés sur la synthèse de complexes NHC-Pt(dvtms) (divinyltétraméthylsiloxane) à partir de NHCs, formés *in situ* par l'ajout d'une base, et du catalyseur de Karstedt, commercial, décrite par l'équipe de Marko (Schéma III-3).^[21] Ce catalyseur a été sélectionné parmi de nombreux autres complexes métalliques, car la formation du complexe peut être déterminée par RMN du platine ¹⁹⁵Pt, que nous pouvons mettre en place au laboratoire.



Schéma III-3 : Synthèse de complexes NHC-Pt(dvtms) à partir de NHCs et du catalyseur de Karstedt

Une autre étude montre l'utilisation de NHC-boranes dans la formation d'un cluster de cuivre 0 à partir de [Cu^IMes]₂ (Schéma III-4).^[22] La réactivité du NHC-borane complexé avec le cuivre, menant à la formation de clusters métalliques, permettrait d'appuyer le fait que, dans notre cas, la réactivité de nos complexes NHC-BH₃ permettrait de les utiliser comme NHCs "masqués".



Schéma III-4 : Formation de clusters de cuivre à partir de [Cu^IMes]₂ et de NHC-BH₃

Pour démontrer l'aptitude des poly-NHC-BH₃ à pouvoir supporter un centre métallique, une tentative d'échange du BH₃ par un métal a été réalisée, où le NHC est utilisé en tant que ligand du complexe métallique. Le but de cette réaction est la formation de polymères contenant à la fois des groupements imidazoliums et NHC-Métal. Il pourra alors être envisagé de modifier la fonction imidazolium, en formant par exemple un deuxième centre métallique, menant à la formation d'un polymère supportant deux métaux différents, pouvant servir à des catalyses bimétalliques.

La première synthèse a fait intervenir le PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (50%), avec une quantité stœchiométrique de catalyseur de Karstedt, dans du THF deutéré, à température ambiante, dans des conditions inertes en tube de Young (Schéma III-5).



Schéma III-5 : Tentative de formation d'un catalyseur de Pt supporté sur des chaines polymères en présence d'imidazoliums

Après 24 h de réaction, aucun changement visuel n'a été observé. Une analyse Pt¹⁹⁵ a alors été entreprise. Un déplacement significatif du signal est attendu, avec un décalage de -6156 ppm pour le catalyseur de Karstedt à -5300 / -5380 ppm pour le Pt complexé par un NHC. Cependant, seul le produit de départ a pu être observé en analyse RMN Pt¹⁹⁵ (Figure III-1).



Figure III-1 : Spectre RMN Pt¹⁵⁹ de la réaction du Schéma III-5

La solution a été portée à 70 °C pendant 24 h. La solution est devenue noire foncée, faisant penser à la formation de nanoparticules. Cependant, l'analyse RMN Pt¹⁹⁵ ne montre que le signal du produit de départ.

Une voie alternative a alors été envisagée, faisant intervenir des NHCs "nus", formés à partir des fonctions imidazoliums, par l'ajout d'une base forte. Ces NHCs pourraient alors réagir avec le Pt du catalyseur de Karstedt, pour former un polymère supportant à la fois des fonctions NHC-BH₃ et des

fonctions NHC-Pt. La réaction a été réalisée avec l'ajout de KHMDS à -78 °C sur le polymère PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (50%), puis l'ajout du catalyseur de Karstedt et remontée à température ambiante (Schéma III-6). Après 24 h de réaction, l'analyse RMN du Pt¹⁹⁵ a été réalisée. Malheureusement, le spectre reste identique aux précédents. Malgré une tentative de chauffage à 70 °C ainsi que l'utilisation du polymère PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (20%), aucun changement n'a été détecté.



Schéma III-6 : Tentative de formation d'un catalyseur supporté sur des chaines polymères en présence de NHC-BH₃

En conclusion, l'étude de cette réactivité a été abandonnée, faute de temps. Il semblerait toutefois que le carbène "nu" formé *in situ* soit trop peu accessible pour réagir avec le catalyseur de platine. Il est possible que la gêne stérique en soit la cause, apportée par les chaînes polymères, directement connectées au NHC, ainsi que par le groupement *n*-butyle. Il ne faut cependant pas écarter que le problème de réactivité puisse venir du protocole mis en place, dû à un manque d'expertise dans le domaine de la synthèse d'organocatalyseurs, et d'un manque de temps pour s'y adapter.

C. Photopolymérisation

Nous avons pu voir que les NHCs des fonctions NHC-BH₃ présentes sur les polymères synthétisés ne sont pas actifs en tant qu'organocatalyseurs ou ligands de complexes métalliques. La réactivité du bore a alors par la suite été évaluée. La photopolymérisation, déjà étudiée au cours du chapitre précédent, est une valorisation intéressante des polymères synthétisés. En effet, grâce aux différentes solubilités de nos polymères, elles pourront être entreprises dans différents milieux.

C.1 Photopolymérisation en solution

Les polymères de type $PVIm^+NTf_2^-$ (% NHC-BH₃) permettront des polymérisations dans des solvants organiques alors que ceux de type $PVIm^+Br^-$ (% NHC-BH₃) pourront permettre la réalisation de polymérisations en milieu aqueux.

Dans un premier temps, une réaction de photopolymérisation, utilisant le même protocole mis en place lors du chapitre 3, avec un polymère boré précédemment synthétisé comme co-amorceur, a été réalisée. Cependant, les polymères PVIm⁺NTf₂⁻ (% NHC-BH₃) ne présentent qu'une solubilité partielle dans le toluène. La réaction a néanmoins été réalisée, à partir du polymère PV-NHC-BH₃ ainsi que du PVIm⁺Ntf₂⁻-NHC-BH₃ (50%) (Schéma III-7).



Schéma III-7 : Photopolymérisations du MMA avec le PV-NHC-BH₃ ou le PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (50%) en tant que co-amorceur boré

Des conversions de 48 et 68% ont été obtenues avec PV-NHC-BH₃ et PVIm⁺Ntf₂⁻-NHC-BH₃ (50%) respectivement. Pour démontrer que le PMMA formé est bien greffé sur la fonction NHC-borane, des analyses par RMN solide ¹¹B ont été entreprises, à l'aide d'un spectromètre de 1GHz, sur PV-NHC-BH₃ et PV-NHC-BH₂-PMMA (Figure III-2). Dans un premier temps, l'analyse directe (zgse) de PV-NHC-BH₃, réalisée sur 2048 scans, permet de mettre en évidence le signal caractéristique de la fonction borée à un déplacement à -39,0 ppm (Figure III-2, (a)). Comme précédemment, le pic dont le sommet est situé à 0 ppm est attribué à du BH₃•THF, obtenu par échange du BH₃•Me₂S avec le solvant lors de la synthèse, et le pic dont le sommet est situé à +15,7 ppm est attribué à un produit d'oxydation du BH₃, insoluble en solvant organique et donc non détecté lors des analyses en RMN liquide. Par la suite, en utilisant les mêmes paramètres qu'au cours du chapitre 3, la RMN¹¹B solide de PV-NHC-BH₂-PMMA a été réalisée, par la méthode de polarisation croisée, avec un temps de contact de 250 µs et 12288 scans (Figure III-2, (b)). On peut voir l'apparition d'un signal dont le sommet est situé à -26,5 ppm, correspondant à une fonction de type NHC-BH₂-R (R = carbone), confirmant de ce fait le greffage du PMMA sur la fonction borée. Cela montre que ces polymères sont de bons candidats pour la synthèse de peignes. D'autres architectures complexes peuvent également être envisagées, telles que des brosses.



Figure III-2 : Spectres RNM ¹¹B solide (a) zgse de PV-NHC-BH₃ et (b) CP de PV-NHC-BH₂-PMMA

Pour mettre en valeur la solubilité des polymères de type PVIm⁺Br⁻ (% NHC-BH₃) dans l'eau, des photopolymérisations en milieux aqueux ont été réalisées. A l'aide du polymère PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃

(50%) et de la benzophénone en tant qu'amorceurs, les photopolymérisations de l'acide acrylique et méthacrylique ont été réalisées, en solution aqueuse, à une concentration de 2,5 mol/L en monomère, sous irradiation UV (Schéma III-8). Des conversions de 97 et 94% ont ainsi été obtenues au bout de 24 h. Des réactions "blancs" ont été réalisées, en l'absence de polymère boré en tant qu'amorceur, menant à des conversions de 47 et 55% au bout de 24 h pour le AA et le AMA, respectivement. Ces moins bons résultats semblent montrer la capacité des fonctions NHC-boranes supportées à pouvoir amorcer une polymérisation en milieu aqueux.



Schéma III-8 : Photopolymérisation de l'AA et AMA en milieu aqueux à l'aide du PVIm⁺Br-NHC-BH₃ comme co-amorceur

Ces résultats préliminaires sont encourageants et peuvent ouvrir la voie à la synthèse de polymères ultra absorbants pouvant servir pour de nombreuses applications. Cependant, l'utilisation d'un photoamorceur, plus soluble dans l'eau, tel que la xanthone ou l'acide acétonedicarboxylique, est alors à envisager.

C.2 Photopolymérisation en émulsion radicalaire

Un autre type de photopolymérisation réalisé à l'aide de NHC-boranes est la photopolymérisation en émulsion. Le principe de cette technique sera rapidement décrit, suivi par l'adaptation de celle-ci à nos polymères borés.

C.2.1 Principe de la photopolymérisation en émulsion radicalaire

La polymérisation en émulsion radicalaire est une technique de polymérisation radicalaire en milieu dispersé, dont le milieu est composé d'une phase dispersée et d'une phase continue. Dans notre cas, notre phase dispersée est composée de notre monomère hydrophobe, tandis que notre phase continue est un milieu aqueux.^[23]

Ce procédé consiste à disperser, sous agitation, un monomère faiblement soluble dans l'eau à l'aide d'un tensioactif. La polymérisation est amorcée en phase aqueuse par un amorceur généralement hydrosoluble. A l'état initial, l'émulsion est instable et ce n'est qu'en fin de procédé qu'on obtient des nanoparticules de polymère stabilisées par le tensioactif dans l'eau, qui est appelé latex. La photopolymérisation en émulsion fait quant à elle intervenir un photoamorceur activé par irradiation. La polymérisation en émulsion présente de nombreux avantages : (i) tout d'abord elle ne nécessite pas l'utilisation de solvants organiques autre que le(s) monomère(s), ce qui est positif au niveau environnemental ; (ii) d'un point de vue thermodynamique, elle permet d'éviter les emballements thermiques en raison de la dispersion de chaleur au travers de la phase aqueuse ; (iii) les vitesses de polymérisation sont très élevées ; (iv) il est possible d'obtenir des polymères ayant des masses molaires moyennes en nombre qui sont plus élevées qu'en milieu homogène.

La polymérisation en émulsion est composée de trois phases : la phase de nucléation, de croissance et de terminaison.

La phase de nucléation consiste en la formation des particules de polymère. En effet, à l'état initial, le monomère se présente sous forme de gouttelettes réservoirs au sein de la phase continue, de tailles

comprises entre 2 µm et 20 µm. Cependant, le monomère est également partiellement soluble, même très légèrement, et se retrouve alors dans l'eau, tout comme l'amorceur. L'amorçage peut alors avoir lieu, menant à la formation d'oligoradicaux (Figure III-3, (1)). Les particules peuvent alors se former de deux façons différentes, suivant si la concentration en tensioactif est en dessous ou au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC). En dessous de la CMC, les oligoradicaux vont finir par précipiter, formant ainsi des particules, stabilisées par la présence du tensioactif. On parle ainsi de nucléation homogène. (Figure III-3, (a)). Au-dessus ou égale à la CMC, les oligoradicaux vont entrer dans une micelle de tensioactif, créant ainsi une particule. Il s'agit alors de nucléation micellaire (Figure III-3, (b)).

La phase de croissance consiste en la croissance des particules formées, par diffusion de molécules de monomères des gouttelettes réservoirs vers les particules de polymère formées à l'étape précédente (Figure III-3, (2)). Le nombre de particules formées ainsi que la vitesse de polymérisation sont constants. Cette seconde étape s'achève lorsque les gouttelettes réservoirs de monomère ont disparu.

Pour finir, lors de **la phase de terminaison**, la polymérisation se poursuit dans les particules, et les gouttelettes réservoirs ayant disparu, la concentration en monomère diminue et la vitesse de polymérisation décroît généralement. Les chaines de polymère en croissance se recombinent entre elles menant alors à l'obtention de particules stables dispersées dans la phase aqueuse.



Figure III-3 : Les différentes étapes (1) de nucléation, (a) par nucléation homogène et (b) par nucléation micellaire et (2) de croissance lors d'une réaction de polymérisation en émulsion

Des photopolymérisations de type II en émulsion ont déjà été entreprises à partir de NHC-boranes.^[24,25] En effet, les photopolymérisations en émulsion du styrène et d'acrylates et méthacrylates ont pu être réalisées en lumière visible, à partir d'acridine orange (AO), d'un disulfure hydrosoluble et de NHC-boranes hydrosolubles en tant que co-amorceurs et de dodécylsulfate de sodium (SDS) en tant que tensioactif (Figure III-4).



Figure III-4 : Structure des composés du système de photopolymérisation en émulsion sous lumière visible à partir de NHC-boranes en tant que co-amorceurs

Ces mises en évidence de l'utilisation des NHC-boranes en photopolymérisation en émulsion nous permettent d'envisager dans notre cas la formation de latex à partir des NHC-boranes supportés sur des PILs. Les fonctions imidazoliums liées de manière covalente aux polymères pouvant servir de tensioactif à ces photopolymérisations en émulsion, il serait alors possible d'éviter l'utilisation d'un tensioactif supplémentaire lors de la réaction.

C.2.2 Photopolymérisation en émulsion : résultats

Dans un premier temps, nous avons décidé de réaliser une première étude de photopolymérisation du MMA dans le domaine de l'UV, en se basant sur les paramètres mis au point précédemment. En effet, c'est avec ces paramètres que l'utilisation de macro-radicaux boryles en tant que co-amorceurs de photopolymérisation a été démontrée par RMN solide, et un changement complet des paramètres pourrait entrainer des changements quant à sa réactivité. C'est pourquoi nous avons souhaité tester l'utilisation de la benzophénone comme photoamorceur, même si celle-ci est plutôt hydrophobe.

Des études de photopolymérisation en émulsion en lumière visible, impliquant les polymères borés de type PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ pourraient par la suite être envisagées. Cependant, il a été montré au cours d'études précédentes que sous lumière visible, un amorçage du MMA par le photoamorceur disulfure, utilisé dans le système impliquant la lumière visible, est observé, sans l'ajout de NHC-boranes. Il faudrait alors revoir le système, en changeant également le monomère, partant plutôt sur de la photopolymérisation en émulsion de styrène, où l'amorçage parasite par les photoamorceurs disulfures n'est pas observé.

Le protocole de photopolymérisation en émulsion a été mis en place en se basant sur les paramètres précédemment mis au point lors des photopolymérisations réalisées au cours du chapitre 3 : utilisation de la benzophénone en tant que photoamorceur (PA), à 20% molaire par rapport au co-amorceur, le polymère boré, en tant que co-amorceur et tensioactif, avec la présence des NHC-BH₃ et des sels d'imidazolium, fixé dans un premier temps à 1% molaire en fonction borée par rapport au monomère. Une lampe mercure-xénon HAMAMATSU[®] a été utilisée comme source UV, permettant le passage à l'état triplet de la benzophénone et ainsi l'amorçage.^[26] En effet, les lampes LED THORLAB[®] ont une puissance insuffisante pour permettre de réaliser les photopolymérisations en émulsion. Le monomère sélectionné a été le MMA, avec un taux solide compris entre 20 et 30%. Les conversions ont été déterminées par prélèvement d'aliquots, analysés par RMN ¹H dans l'acétone deutérée, permettant la solubilisation de tout le milieu.

Le premier polymère engagé en tant que co-amorceur en photopolymérisation a été le $PVIm^+Br^-NHC-BH_3$ (50%), à 1% de fonction borée par rapport au MMA (Tableau III-1, entrée 1). Le taux de fonctions imidazoliums, servant de tensioactif, est déterminé par le choix du polymère boré. Dans ce premier essai, il y a alors 1% de fonctions imidazoliums par rapport au MMA, soit une concentration de 0,02 mol/L (taux solide à 20%). Une haute conversion du MMA a été obtenue, ne menant cependant

pas à la formation d'un latex stable avec la présence de précipité au fond de la verrerie (présence de 2 phases distinctes). L'hypothèse est que l'amorçage de la polymérisation à bien eu lieu, mais que la concentration de fonctions imidazoliums n'est pas suffisante pour permettre la formation de particules stables, par nucléation homogène ou micellaire. Une des possibilités pour augmenter la concentration de tensioactif est d'augmenter la quantité de polymère amorceur. Cela entraine également inévitablement l'augmentation de la quantité d'amorceur, pouvant intervenir dans la formation, la taille et le nombre de particules. Des photopolymérisations avec PVIm⁺Br⁻NHC-BH₃ (50%) à 2,2 et 4% boré ont alors été réalisées, présentant alors 0,04 et 0,08 mol/L en fonctions imidazoliums (Tableau III-1, entrées 2 et 3). La photopolymérisation contenant 2,2% molaire de fonctions borées présente les mêmes résultats que précédemment. Cependant, à partir de 0,08 mol/L de fonctions de tensioactifs, la formation d'un latex stable est observée. Une petite quantité de coagulum est tout de même observée sur les parois. Après avoir déterminé la concentration minimum d'imidazoliums nécessaire à la formation de particules stables à 0,08 mol/L, les autres polymères PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ ont été engagés en photopolymérisation en émulsion. Le polymère PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (20%) a été testé comme co-amorceur, avec 1% molaire de fonction borée par rapport au MMA, à des taux de solide de 20 et 30%, (Tableau III-1, entrées 4 et 5). La variation du taux de solide permet de faire varier la concentration de tensioactif, à 0,08 et 0,13 mol/L, déterminée par la quantité de polymère boré. Des latex ont été obtenus dans les deux réactions, avec des conversions du MMA quantitatives ; le latex le plus stable étant comme attendu, celui avec le plus faible taux de solide. Pour déterminer l'influence de la quantité de tensioactif, le polymère PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (10%) a également été engagé, avec une variation du taux solide de 20 et 30%, amenant la concentration de tensioactif à 0,18 et 0,30 mol/L respectivement (Tableau III-1, entrées 6 et 7). Un latex stable a été obtenu dans les deux cas, avec une quantité de coagulum plus importante dans le cas du taux solide à 30%. La conversion du MMA est quantitative dans les deux cas.

Entrée	PVIm⁺Br⁻- NHC-BH₃ (%)	Bore / monomère (%)	Conc. Tensioactif (mol/L)	Taux solide (%)	Aspect	Coagulum	Conversion (%)
1	50	1,0	0,02	20	précipité	-	98
2	50	2,2	0,04	20	précipité	-	95
3	50	4,0	0,08	20	latex	+	98
4	20	1,0	0,08	20	latex	+	99
5	20	1,0	0,13	30	latex	+++	99
6	10	1,0	0,18	20	latex	++	99
7	10	1,0	0,30	30	latex	+++	99

Tableau III-1 : Photopolymérisations en émulsion du MMA à partir de polymères de type PVIm⁺Br⁻NHC-BH₃^[a]

[a] Réaction réalisée en tube en quartz à température ambiante sous argon, temps d'irradiation de 24 h, conversion déterminée par RMN ¹H.

Après avoir réalisé la synthèse de latex à partir de polymères à différents taux de fonctions borées jouant à la fois le rôle de co-amorceur et de tensioactif, les particules ont par la suite été caractérisées. La taille des particules formées ainsi que la dispersité de taille ont été déterminées par analyse de diffusion dynamique de la lumière (en anglais *"dynamic light scattering"*, DLS) et microscopie électronique en transmission cryogénique (en anglais *« cryogenic transmission electron microscopy »*, cryo-TEM) (Tableau III-2). Les deux mesures conduisent à des observations différentes. En effet, la méthode DLS favorise la détermination des tailles élevées au détriment des petites tailles, dont les populations peuvent être masquées, étant donné qu'elle se base sur le mouvement brownien des macromolécules. Cette méthode permet également de donner une distribution de taille (σ , le facteur de dispersité), dont plus la valeur est proche de 0, plus la distribution de taille est étroite. La TEM ou

la cryo-TEM permet quant à elle de fournir un diamètre moyen en nombre (D_n) et en masse (D_w) par détection directe. La dispersité (D_w/D_n) peut alors être déterminée. Nous avons dû avoir recours à la cryo-TEM, qui consiste à congeler très rapidement l'échantillon de polymère à analyser, étant donné que le PMMA se dégrade sous le faisceau du microscope en TEM. La limitation de cette technique est que seule une fraction de l'échantillon est analysée ; l'objectif étant d'avoir un échantillon suffisamment grand pour que la mesure soit réaliste. Peu d'analyses cryo-TEM ont pu être réalisées (étant donné qu'elles sont très longues à mettre en place), les analyses DLS ont été favorisées pour les comparaisons de tailles au cours de la discussion, même si leurs résultats peuvent être considérés moins fiables qu'une analyse directe. Ces analyses DLS nous ont permis d'obtenir des tailles variables comprises entre 230 et 985 nm, avec des dispersités de tailles allant de correctes à élevées (Tableau III-2, colonne 6).

PVIm⁺Br⁻- Bore / Entrée NHC-BH₃ monomère T (%) (%)	PVIm⁺Br⁻-	Bore /	Conc. Taux	Analyse DLS		Analyse Cryo-TEM		
	(mol/L)	(%)	<i>D</i> _z (nm) ^[a]	$\sigma^{[b]}$	D _n (nm)	D_w/D_n		
1	50	4	0,08	20	985	0,35	-	-
2	20	1	0,08	20	530	0,22	-	-
3	20	1	0,13	30	230	0,55	-	-
4	10	1	0,18	20	350	0,17	97	1,11
5	10	1	0,30	30	517	0,26	204	1,11

Tableau III-2 : Caractéristiques des particules de PMMA formés par photopolymérisation en émulsion

[a] D_z : diamètre moyen des particules et [b] σ : facteur de dispersité déterminé par diffusion dynamique de la lumière

Déterminer une tendance globale de la taille des particules obtenues par rapport aux conditions expérimentales est assez délicat. En effet, la quantité d'amorceur étant liée à la quantité de tensioactif, due à leur présence sur les chaines polymères, la variation d'un seul paramètre est impossible.

Théoriquement, plus la concentration de tensioactif augmente, plus la taille des particules diminue. Cette tendance semble être partiellement observée pour les photopolymérisations en émulsion réalisées. En effet, on peut voir que, pour le même polymère boré PVIm⁺Br⁻NHC-BH₃ (20%), en diminuant le taux solide, et par conséquent en augmentant la concentration de fonctions imidazoliums, la taille des particules diminue, passant de 530 nm à 230 nm lorsque la concentration en imidazoliums passe de 0,08 à 0,13 mol/L (Tableau III-2, entrées 2 et 3). Cependant, cette tendance n'est pas observée dans le cas du polymère PVIm⁺Br⁻NHC-BH₃ (10%), où la taille des particules augmente avec la concentration de tensioactif, passant de 350 nm à 517 nm, et où la distribution de taille passe de 0,17 à 0,26 (Tableau III-2, entrées 4 et 5). De plus, cette augmentation de taille a été confirmée par analyse cryo-TEM (Figure III-5, (c), (d)). La quantité de fonctions NHC-BH₃ semble également intervenir dans la taille des particules formées. En effet, celle-ci semble augmenter avec la quantité de co-amorceur, avec des tailles pouvant aller jusqu'à 985 nm dans le cas de l'utilisation de PVIm⁺Br⁻NHC-BH₃ (50%) à un taux de 4% en fonctions borées (Tableau III-2, entrée 1). Les analyses cryo-TEM, avec leurs histogrammes associés, montrent quant à elles des échantillons de particules relativement homogènes (Tableau III-2, entrées 4 et 5, Figure III-5, (c), (d)).



Figure III-5 : Analyses DLS (a) du Tableau III-2 entrée 4 et (b) du Tableau III-2 entrée 5, ainsi que les clichés cryo-TEM et histogrammes associés de particules de PMMA (c) du Tableau III-2 entrée 4 et (d) du Tableau III-2 entrée 5
Les latex formés sont relativement stables. En effet, les analyses DLS montrent très peu d'évolution au bout de 40 jours de formation, avec seulement une légère augmentation de la dispersité. Du coagulum se forme néanmoins au cours du temps. Après 4 mois, un dépôt solide est observé au fond des tubes pour tous les échantillons.

La réaction a été entreprise en présence d'oxygène, sous air, à partir du polymère PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (20%). Une conversion de 68% du MMA a été obtenue, avec la formation d'un latex, mais avec une forte quantité de coagulum, de l'ordre de 27%. Cela montre néanmoins que la présence d'oxygène n'inhibe pas entièrement l'amorçage de la photopolymérisation en émulsion, due à la capacité des radicaux NHC-boryles à réduire l'inhibition de l'oxygène, par la régénération de radicaux boryles suite à leur réaction avec le dioxygène, comme expliqué au cours du chapitre 3.

Des réactions témoins ont été réalisées par la suite (Tableau III-3). Les réactions ont été menées avec l'absence de polymère boré, menant de ce fait à l'absence de co-amorceur et de tensioactif. Avec ou sans photoamorceur (benzophénone), la polymérisation a lieu, menant à la formation d'un précipité dans les deux cas, à 33 et 29% de conversion du MMA, et non pas à un latex stable. Il est possible, comme au cours du chapitre 3, qu'un auto-amorçage du MMA soit possible, dû à la forte puissance apportée par la lampe HAMAMATSU[®], menant à une conversion partielle du MMA. Néanmoins, les conversions quasi-quantitatives obtenues avec nos polymères borés, montrent que ceux-ci sont efficaces comme co-amorceurs des photopolymérisations étudiées. Pour éviter cet auto-amorçage, l'utilisation d'un système de photopolymérisation du styrène dans le visible peut être une bonne alternative et pourrait être envisagée par la suite, après optimisation du système vis-à-vis des macro-radicaux boryles.

Entrée	Photoamorceur	Aspect	Conversion (%)			
1	\checkmark	Précipité	33			
2	Х	Précipité	29			
[a] Réaction réalisée dans un tube en quartz à température ambiante, photoamorceur : benzophé						
(0,2%mol.), taux solide : 20%, temps d'irradiation : 24 h						

D'autres réactions témoins ont été réalisées, en présence de dodécylsulfate de sodium (SDS), permettant la formation de micelles, de photoamorceur, mais toujours en l'absence de polymère boré. La photopolymérisation a été réalisée avec deux concentrations de SDS différentes : à 2 CMC, c'est-à-dire à 0,016 mol/L, et correspondant à la concentration couramment employée, et à 10 CMC, soit une concentration à 0,08 mol/L, correspondant à la concentration d'imidazolium limite considérée dans notre cas pour la formation de latex (Tableau III-4). La première réaction, à 2 CMC de SDS, mène à une conversion importante de MMA de l'ordre de 78% (Tableau III-4, entrée 1). Un latex est formé, mais avec beaucoup de coagulum au fond du tube. La deuxième réaction témoin, à 10 CMC de SDS, donne une conversion de MMA de 85%, avec une grande quantité de coagulum (Tableau III-4, entrée 2). Ces expériences appuient le fait qu'une auto-polymérisation du MMA semble être à l'origine de cette conversion. Cependant, cela ne mène pas à la formation d'un latex de façon propre, mais à un mélange entre particules et précipité, malgré l'ajout de tensioactifs.

Fratuán	[505]	Aspect	Coagulum	Conversion (%)	Analyse DLS	
Entree	נכסכן				D z (nm) ^{[b)}	$\sigma^{[c]}$
1	2 CMC	Latex + précipité	+++	78	55	0,16
2	10 CMC	Latex + précipité	++++	85	42	0,16

Tableau III-4 : Photopolymérisations témoins du MMA en présence de SDS et en l'absence de polymère boré^[a]

[a] Réaction réalisée dans un tube en quartz à température ambiante, photoamorceur : benzophénone (0,2% mol.), tensioactif : SDS, taux solide : 20%, temps d'irradiation : 24 h ; [b] D_z : diamètre moyen des particules et [c] σ : facteur de dispersité déterminés par diffusion dynamique de la lumière

Des analyses DLS ont été réalisées sur les particules formées. Les tailles moyennes de particules sont de 55 et 42 nm de diamètre, soit plus petites que celles obtenues avec la présence des polymères imidazoliums borés. Cela pourrait s'expliquer par la répartition uniforme du SDS sur les particules, qui n'est pas lié de manière covalente, contrairement aux fonctions imidazoliums de nos polymères.

Pour essayer de s'affranchir de la présence de cette polymérisation parasite, la photopolymérisation a été réalisée avec la présence d'un filtre sur la lampe HAMAMATSU[®], filtrant les longueurs d'ondes avant 355 et après 375 nm. Deux réactions ont alors été réalisées, une réaction type, avec l'utilisation de PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (10%) en tant que co-amorceur, et une réaction témoin, avec la présence de SDS, à 2 CMC (Tableau III-5). La réaction avec la présence de PVIm⁺Br⁻- NHC-BH₃ (10%) permet la photopolymérisation du MMA, même si les conversions restent relativement faibles au bout de 24 h et un amorçage relativement long (0% de conversion au bout de 6h) (Tableau III-5, entrée 1). Cette période d'inhibition pourrait être expliquée par la diffusion ou l'absorption des rayons UV dans le milieu, dû au milieu dispersé. Un certain temps est alors nécessaire au bloc hydrophobe pour atteindre une longueur critique conduisant à la formation des particules. Cependant, en l'absence du polymère, malgré la présence de tensioactif, aucune réactivité n'est obtenue après 24 h d'irradiation de la HAMAMATSU[®] avec le filtre centré sur 365 nm. Cela permet de montrer que, dans ce cas précis, la présence de fonctions NHC-BH₃ est nécessaire à l'amorçage du MMA et que l'auto-amorçage observé précédemment est bien lié à la lampe HAMAMATSU[®].

Il serait intéressant de réaliser des analyses RMN solides du bore sur les latex secs obtenus, permettant de voir l'évolution du bore et ainsi prouver l'amorçage du PMMA par le radical boryle. Cependant, ces analyses sont très chronophages, avec des demandes spécifiques, sur un appareil 1GHz, et n'ont pas pu être réalisées.

Entrée	PVIm⁺Br⁻- NHC-BH₃ (10%)	Tensioactif	СМС	Aspect	Coagulum	Conversion (%)
1 ^[b]	\checkmark	lm⁺Br	-	Latex	+	34
2	Х	SDS	2	-	-	0

Tableau III-5 : Photopolymérisations du MMA avec utilisation d'un filtre, avec et sans polymère boré^[a]

[a] Réaction réalisée dans un tube en quartz à température ambiante, photoamorceur : benzophénone (0,2%mol.), taux solide : 20%, source d'irradiation : HAMAMATSU[®] avec filtre centré sur 365 nm, temps d'irradiation : 24 h ; [b] PVIm⁺Br⁻NHC-BH₃ (10%) : 1% molaire en bore par rapport au MMA

En conclusion, les polymères de type PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (%), solubles dans l'eau, sont à la fois de bons co-amorceurs et des tensioactifs efficaces pour les photopolymérisations du MMA en émulsion. Nos polymères borés permettent une grande modularité des tailles de particules obtenues, allant de 200 nm à quasiment 1 μ m. Un auto-amorçage parasite du MMA est également observé lors de l'irradiation par une source lumineuse de type mercure-xénon, mais celui-ci peut être totalement atténué par l'ajout d'un filtre, malgré une baisse de conversion du MMA. Il serait intéressant de réaliser les RMN solide ¹¹B de ces latex secs, permettant de vérifier le greffage du PMMA sur le bore, et ainsi confirmer de manière directe l'amorçage à partir des fonctions NHC-boryles.

Après cette étude préliminaire montrant la possibilité de l'utilisation des polymères de type PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ dans le rôle de co-amorceurs et tensioactifs efficaces sous irradiation UV, il serait intéressant de réaliser une étude de photopolymérisation du styrène dans le visible, avec l'ajout d'un disulfure hydrosoluble en tant que photoamorceur et d'acridine orange en tant que photo-réducteur. Cela permettrait de s'absoudre des problèmes d'auto-amorçages rencontrés lors de cette étude préliminaire.

D. Formation de nanoparticules métalliques

D.1 Principe et formation

Les nanoparticules métalliques (NP-M) sont des assemblages nanométriques de particules métalliques, au degré d'oxydation 0, de tailles généralement comprises entre 1 et 100 nm. Ces nanoparticules se comportent différemment que sous un état d'agrégats massifs ou moléculaires. Cette différence de comportement peut être exploitée pour de nombreux domaines d'applications, tels que la catalyse,^[27,28] l'optique,^[29] l'électronique ou le biomédical.^[30,31]

Les NP-M ne sont généralement stables que cinétiquement. Pour pallier leur rapide dégradation et recombinaison en massifs métalliques (thermodynamiquement plus stables), plusieurs méthodes de stabilisations sont employées : par voie électrostatique ou stérique.

La méthode électrostatique consiste en l'ajout de charges négatives à la surface des NP-M (Figure III-6). Les métaux de transitions généralement utilisés étant électropositifs, il est possible de les stabiliser par adsorption d'anions. Ces charges négatives vont alors empêcher l'agrégation des NP par répulsion de charges.



Figure III-6 : Stabilisation par répulsion électrostatique

La méthode stérique consiste quant à elle en une stabilisation par l'ajout de chaînes carbonées autour des nanoparticules (Figure III-7). Cet encombrement stérique empêche les particules de se rapprocher et de ce fait empêche leur agrégation.



Zone de contrainte stérique

Figure III-7 : Stabilisation par répulsion stérique

De nombreux stabilisants peuvent alors être employés, tels que des polymères, pour une stabilisation stérique, des tensioactifs ou liquides ioniques, dans le cas d'une stabilisation dite "électrostérique", apportant une stabilisation électrostatique et par encombrement, suivant la taille des molécules employées.

Plusieurs méthodes de synthèse de NP-M existent, mais nous n'allons présenter que celles faisant intervenir la réduction de sels métalliques. En effet, cette méthode est l'une des plus employées. Cette technique consiste simplement en la réduction de sels métalliques en solution par un agent réducteur (Schéma III-9).



Schéma III-9 : Synthèse de NP-M par réduction de sels métalliques

L'utilisation de NHC-boranes pour la formation de nanoparticules métalliques, puis leur emprisonnement dans des matrices polymères a déjà été réalisé en 2016 au cours de la thèse de Frédéric Le Quéméner, au sein du laboratoire.^[32] En effet, les NHC-boranes sont de bons réducteurs (donneurs d'hydrures), et peuvent entreprendre la réduction de sels métalliques *via* la formation d'hydrures. Les nanoparticules ainsi formées peuvent par la suite être stabilisées, de manière séquentielle, par la formation *in situ* de polymères à partir de ces NHC-boranes, par photopolymérisation. Ils jouent alors le double rôle de réducteur puis d'amorceur de polymérisation.

D.2 Synthèse de nanoparticules d'argent (NP-Ag)

Notre objectif ici est également une double utilisation de nos objets, en tant que réducteur grâce à la fonction NHC-BH₃, permettant la formation des NP, puis en tant que stabilisant électrostérique, par la présence des fonctions bromures d'imidazoliums ainsi que des chaines polymères (Figure III-8).



Figure III-8 : Stabilisation électrostérique attendue des NP-Ag par les polymères PVIm⁺Br⁻NHC-BH₃

Nous avons entrepris la réduction d'un sel d'argent, le nitrate d'argent (Ag(NO₃)) en milieu aqueux, par le PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (20%), avec une quantité stœchiométrique de bore par rapport à l'argent (Schéma III-10). La réaction a été réalisée à l'abri de la lumière, à température ambiante. Une solution aqueuse contenant le polymère, à une concentration en bore de 0,03 mol/L est ajoutée doucement sur une solution contant le nitrate d'argent à la même concentration.



Schéma III-10 : Synthèse de nanoparticules d'argent à partir du polymère PVIm⁺Br-NHC-BH₃ (20%)

Instantanément, la solution passe d'une couleur transparente, légèrement jaune, apportée par le polymère, à une couleur marron foncé, mettant en évidence la formation de NP-Ag (Figure III-9). De plus, la solution semble stable, car aucun précipité n'est observé. La solution ainsi obtenue continue à se colorer d'un marron de plus en plus intense au cours du temps, montrant la cinétique de formation des NP-Ag.



Figure III-9 : Nanoparticules d'argent en solution aqueuse (a) à 0,03 Mol/L d'argent, (b) dilué par 10, (c) dilué par 500

Afin de confirmer la présence de particules, des analyses UV-vis ont été réalisées. Pour ces nanoparticules, une bande aux alentours de λ = 400-450 nm est attendue, caractéristique de la bande de plasmon des nanoparticules d'argent. La bande de plasmon est l'oscillation collective des électrons d'un métal, qui peut être excitée par une onde lumineuse. Il est alors possible de créer des ondes électromagnétiques à l'interface entre le métal et le solvant, se traduisant par une résonnance, souvent dans l'UV-visible. Dans le cas des nanosphères métalliques (les plus courantes), cette bande de plasmon est très caractéristique et varie peu suivant la taille des particules.

Dans un premier temps, l'analyse UV-vis des NP-Ag formées a été réalisée, entre 200 et 800 nm (Figure III-10). Un pic d'absorbance, situé dans le violet-bleu, avec un λ_{max} de 450 nm, correspondant à une émission dans le jaune-orange, et correspondant à la longueur d'onde d'absorption attendue des NP-Ag, est observé. Cependant, une énorme bande d'absorption est également observable, à une très grande intensité, faisant saturer le détecteur, entre 350 et 200 nm. Malgré des tentatives de dilution de l'échantillon, la bande d'absorption située entre 200 et 350 nm reste présente, saturant toujours le détecteur.



Figure III-10 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de NP-Ag formées à partir de Ag(NO₃) et PVIm⁺Br-NHC-BH₃ (20%)

Une analyse UV-vis du polymère de départ a alors été entreprise (Figure III-11). Elle met en évidence l'apparition de la même bande d'absorption de 200 à 350 nm, saturant le détecteur. Cependant, en réduisant la concentration par 100, la bande d'absorption est décalée vers les longueurs d'ondes de haute énergie.



Figure III-11 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de PVIm⁺Br⁻NHC-BH₃ (20%)

Des tentatives de suppression du signal du polymère de départ ont été réalisées sur les NP-Ag, mais le signal saturant le détecteur, il est difficile de totalement le supprimer. Une légère atténuation est cependant possible, par une soustraction du polymère de départ grâce au blanc de référence, ainsi que par une dilution des échantillons, décalant légèrement le signal parasite vers les basses longueurs d'ondes. Cependant, un compromis en terme de concentration doit être trouvé entre le décalage de la bande parasite par dilution de la réaction et l'apparition de la bande de plasmon des NP-Ag. Un suivi UV-vis a alors été réalisé pendant 20 minutes après le début de la réaction, à l'aide de ces paramètres corrigés, entre 300 et 800 nm, pour limiter l'impact de la bande d'absorption du polymère de départ (Figure III-12). On peut alors voir l'apparition de la bande d'absorption située vers 450 nm, augmentant dans le temps, correspondant à la formation des NP-Ag.





Figure III-12 : Spectres d'absorption UV-visible, réalisés sur 21 minutes, d'une solution aqueuse de NP-Ag formées à partir de Ag(NO₃) et PVIm⁺Br-NHC-BH₃ (20%) avec soustraction de PVIm⁺Br-NHC-BH₃ (20%) à l'aide du "background"

Ce suivi par analyses UV-vis a permis de mettre en évidence le caractère réducteur de nos polymères. Par la suite, des analyses DSL et TEM de ces nanoparticules ont été réalisées, dans le but de pouvoir les caractériser, notamment obtenir leurs distributions de taille.

En DLS, la distribution de taille des particules a pu être obtenue, en intensité et en volume (Figure III-13). On observe, dans le cas de la distribution en intensité, deux populations de particules, à 202 et 40 nm de diamètre, la population à 202 nm étant majoritaire (Figure III-13, (a)). La tendance est inversée dans le cas de l'analyse en volume, avec des tailles à 186 et 32 nm, avec la population à 32 nm majoritaire (Figure III-13, (b)). Ces résultats sont attendus étant donné que l'analyse par l'intensité maximise en effet les grosses particules contrairement à l'analyse en volume.



Chapitre 4 : Synthèse de poly-vinyl-imidazolidinènes boranes : Modulation de la solubilité et utilisation

Figure III-13 : Distributions des tailles (a) en intensité et (b) en volume déterminées par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Pour confirmer la taille des particules obtenues en DLS, des analyses par détection directe, par TEM, ont été entreprises. Des particules de diamètres relativement homogènes (malgré une légère agrégation) ont ainsi été observées (Figure III-14). En effet, à l'aide de l'analyse de clichés sur 100 particules, un diamètre moyen en nombre (D_n) de 13,3 nm et en masse (D_w) de 30,5 nm, a pu être déterminé. La dispersité est alors de 2,3. Ces analyses ont ainsi pu montrer que les tailles des nanoparticules d'argent obtenues sont relativement petites et très polydisperses. Ces nanoparticules semblent relativement stables dans le temps. En effet, aucun agrégat n'est observé plusieurs mois après leur formation, ce qui montre l'efficacité du polymère en tant que stabilisant.



Figure III-14 : Clichés TEM de NP-Ag

Pour conclure, nous avons pu mettre en évidence l'utilisation du pouvoir réducteur des NHC-boranes supportés sur des chaines polymères dans la synthèse de NP-Ag, et du pouvoir stabilisant de ces mêmes composés sur les NP-Ag ainsi formées, par la présence de fonctions bromure d'imidazoliums ainsi que des dites chaines polymères, apportant une stabilisation électrostérique. Ces synthèses de NP-Ag ont ainsi pu montrer un double usage des PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre la synthèse de polymères polyfonctionnalisés liquide ionique/NHC-borane a été entreprise. Les différents polymères synthétisés présentent, par la variation du taux de fonctions NHC-boranes, mais également par le changement d'anion des sels d'imidazoliums, différentes propriétés, notamment grâce à la variation de leurs solubilités. Ces différentes solubilités ont pu être mises à profit lors de différentes réactions. En effet, le greffage d'un taux raisonnable de fonctions NHC-boranes sur un PIL bromure d'imidazolium permet une solubilisation partielle, voir totale, des chaines polymères dans l'eau. Cette propriété ouvre alors de nombreux champs d'utilisation de ces polymères fonctionnalisés. L'évaluation de ces composés en photopolymérisation en émulsion a permis de mettre en évidence un double rôle de ceux-ci, par l'utilisation du radical boryle pour l'amorçage des chaines, mais également l'utilisation des fonctions bromure d'imidazolium, servant de tensioactif, permettant de stabiliser les particules ainsi obtenues. Ces composés ont également été utilisés pour la formation de nanoparticules d'argent, en se servant du caractère réducteur des hydrures présents sur les fonctions NHC-boranes, permettant la formation des NP-Ag par réduction. Leur utilisation en tant que stabilisant éléctrostérique de ces NP-Ag nouvellement formées a également été étudiée, en utilisant les bromures d'imidazoliums ainsi que l'encombrement stérique apporté par les chaines polymériques.

En perspective, il serait envisageable de retenter la synthèse de supports bimétalliques à partir de PS-fonctionnels, moins encombrés stériquement que les PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃. Il serait aussi pertinent de réaliser des analyses RMN solide du bore sur les latex secs, permettant d'avoir la structure du bore au sein de ces systèmes. Une étude de photopolymérisation en émulsion à partir de nos polymères par irradiation visible est également envisagée, permettant de compléter l'étude par irradiation UV. Il serait également intéressant de montrer l'intérêt des NP-Ag synthétisées, notamment par leur utilisation en catalyse, comme par exemple pour l'hydrogénation catalytique de substrats. Il serait aussi envisageable de réaliser d'autres structures à partir de ces polymères, par exemple en faisant pousser des cheveux sur les NP-Ag, si les NHC-boranes se trouvent en surface des nanoparticules.

V. Partie expérimentale

A. Synthesis of PV-NHC-BH₃ and derivatives

Procedure 1: Synthesis of the 3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide



A solution of 1-vinylimidazole (0.72 mL, 8 mmol, 1 eq.) and 1-bromo butane (0.96 mL, 8.8 mmol, 1.1 eq.) in ACN (10mL) under argon was heated at 80 °C for 3 days. Then, the solution was concentrated under vacuum and the residue was dissolved in 20 mL of water. The aqueous phase was extracted three times with dichloromethane. The aqueous layers were combined and evaporated under vacuum, providing the pure product as an orange oil (99%, 1945 mg).



¹H NMR (300 MHz, MeOD): δ (ppm) = 9.38 (s, 1H, N-CH-N),8.02 (d, *J* = 2.1Hz, 1H, N-CH=CH-N), 7.79 (d, *J* = 2.1Hz, 1H, N-CH=CH-N), 7.27 (dd, *J* = 15.6, 8.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.94 (dd, *J* = 15.6, 2.7 Hz, 1H, CH=CH₂a), 5.45 (dd, *J* = 8.7, 2.7 Hz, 1H, CH=CH₂b), 4.29 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, N-CH₂), 1.92 (p, *J* = 7.4 Hz, 2H, N-CH₂-CH₂), 1.41 (dq, *J* = 14.7, 7.3 Hz, 2H, CH₃-CH₂), 1.01 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃-CH₂).

¹³C NMR (300 MHz, D₂O): δ (ppm) = 128.2 (CH₂=CH), 122.8 (N-CH=CH-N), 119.4 (N-CH=CH-N), 109.2 (CH₂=CH), 49.6 (N-CH₂), 31.1 (N-CH₂-CH₂), 18.7 (CH₃-CH₂), 12.9 (CH₃-CH₂).

IR: ν (cm⁻¹) = 3414, 3060, 2960, 1651, 1548.

MS (ESI+): $m/z = 151.1235 [M]^+$ (calcd for $151.1230 C_9H_{15}N_2$).

Procedure 2: Radical polymerization of the 3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide



A solution of 1-vinyl-3-butyl imidazolium (1155 mg, 5 mmol) and recrystallized AIBN (41 mg, 0.25 mmol, 0.05 eq.) in MeOH (1 mL) was heated at 70 °C under argon and stirring for 1 day. After 1 day, the crude has bulked up. 2 mL of MeOH was added to solubilize the mixture. The polymer was then precipitated into pentane (120 mL). The precipitate was filtered and washed with pentane, and the solid was dried under vacuum, to yield a yellow solid (99%, 1210 mg).



¹H NMR (300 MHz, MeOD): δ (ppm) = 9.56 (s br, 1H, N-CH=N), 7.91-7.60 (m, 2H, CH=CH), 4.50 (s br, 1H, CH-CH₂), 4.16 (s br, 2H, N-CH₂), 2.64 (s br, 2H, CH₂-CH), 1.89 (s br, 2H, N-CH₂-CH₂), 1.37 (s br, 2H, CH₃-CH₂), 0.95 (s br, 3H, CH₃-CH₂).

IR: v (cm⁻¹) = 3395, 3060, 2960, 1550, 1460, 1161, 1029, 456.

DSC = *T*g: 184 °C

GPC (DMSO): *M*_w = 1250 Da, *Đ* = 1.40

Procedure 3: Anion exchange with bistriflimide



Poly(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide) (231 mg, 1 mmol) was dissolved in water (5 mL). The resulting solution was then added on a solution of $(CF_3SO_2)_2NK$ (638 mg, 2 mmol, 2 eq.) previously dissolved in H₂O (5mL). After mixing, the desired product (poly(3-butyl-1-vinyl-imidazolium *N*-triflate)

precipitated out of the solution as a white powder. The reaction mixture was then filtered and the solid was dried under vacuum, to yield a white solid (70%, 300 mg).

$$\begin{array}{c} & & \\ & &$$

Poly(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bistriflimide) PVIm⁺NTf₂⁻ has been synthesized from poly(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide) (231 mg, 1 mmol) and (CF₃SO₂)₂NK (638 mg, 2 mmol, 2 eq.) to yield a white solid (70 %, 300 mg).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 8.56 (s br, 1H, N-CH=N), 7.61-7.25 (m, 2H, CH=CH), 4.13 (s br, 3H, CH-CH₂ + N-CH₂), 2.57 (s br, 2H, CH₂-CH), 1.84 (s br, 2H, N-CH₂-CH₂), 1.42 (s br, 2H, CH₃-CH₂), 0.98 (s br, 3H, CH₃-CH₂).

¹⁹F NMR (282 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -79.4.

IR: v (cm⁻¹) = 3142, 2969, 1343, 1183, 1128, 1050, 570.

DSC = *T*g: 49 °C

General procedure 4: Post-functionalization of the poly(-butyl-1-vinylimidazolium bromide) or poly(-butyl-1-vinyl-imidazolium bistriflimide) with BH₃



To a solution of poly(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide or bistriflimide) in THF/ACN (5/5 mL) at -78 °C under argon and stirring, was added slowly KHMDS (0.1 - 1.1 eq., depending on the desired rate of functionalization). The reaction mixture was stirred during 1 hour at -78 °C. Then, BH₃.Me₂S (0.1 – 1.2 eq., depending on the desired rate of functionalization) was added and the mixture was allowed to warm to room temperature. The reaction medium was then precipitated into pentane (150 mL). The precipitate was filtered and washed with pentane, and the solid was dried under vacuum, to yield a white-yellow solid. The polymer was not pure enough. It was washed with ACN, filtered and dried under vacuum, to yield the pure product (yellowish solid). The rate of functionalization was verified in the case of triflimides by ¹H NMR, but not in the case of bromides, due to the use of protic solvent, except for the 1/1 rate.



Poly((3-butyl-1-vinyl-2-borane-imidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazoliumbromide)(9/1) $PVIm^+Br^-$ -NHC-BH3 (10%) has been synthesized from poly(-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide) (231mg, 1 mmol), KHMDS (0.1 mL, 0.1 mmol (1M), 0.1 eq.) and BH3.Me2S (0.0095 mL, 0.1 mmol, 0.1 eq.) toyield a yellow solid (95 %, 220 mg).

¹H NMR (300 MHz, D₂O): δ (ppm) =



7.76-7.26 (m, 2H, CH=CH imidazolium), 4.51 (s br, 1H, **CH**-CH₂), 4.17 (s br, 2H, N-CH₂), 2.60 (s br, 2H, **CH**₂-CH), 1.87 (s br, 2H, N-CH₂-**CH**₂), 1.38 (s br, 2H, CH₃-**CH**₂), 0.98 (s br, 3H, **CH**₃-CH₂).

¹¹B NMR (160 MHz, D₂O): δ (ppm) = -37.0 (s br, NHC-BH₃).

IR: v (cm⁻¹) = 2957, 1705, 1161, 753.

DSC = *T*g: 181 °C



Poly((3-butyl-1-vinyl-2-borane-imidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide)) (4/1) PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (20%) has been synthesized from poly(-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide) (231 mg, 1 mmol), KHMDS (0.2 mL, 0.2 mmol (1M), 0.2 eq.) and BH₃.Me₂S (0.02 mL, 0.2 mmol, 0.2 eq.) to yield a white-yellow solid (99 %, 235 mg).



7.74-7.26 (m, 2H, CH=CH imidazolium), 4.51 (s br, 1H, **CH**-CH₂), 4.11 (s br, 2H, N-CH₂), 2.59 (s br, 2H, **CH**₂-CH), 1.85 (s br, 2H, N-CH₂-**CH**₂), 1.37 (s br, 2H, CH₃-**CH**₂), 0.98 (s br, 3H, **CH**₃-CH₂).

¹¹B NMR (160 MHz, D₂O): δ (ppm) = 36.4 (s br, NHC-BH₃);

IR: v (cm⁻¹) = 3350, 2958, 2230, 1685, 1549, 1249, 1158, 750.

DSC = *T*g: 183 °C



Poly((3-butyl-1-vinyl-2-borane-imidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide)) (1/1) PVIm⁺Br⁻-NHC-BH₃ (50%) has been synthesized from poly(-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide) (231 mg, 1 mmol), KHMDS (0.5 mL, 0.5 mmol (1M), 0.5 eq.) and BH₃.Me₂S (0.05 mL, 0.5 mmol, 0.5 eq.) to yield an orange solid (46 %, 90 mg).

¹H NMR (300 MHz, MeOD): δ (ppm) =



8.25-7.41 (m, 2H, CH=CH imidazolium), 7.41-6.80 (m, 2H, CH=CH imidazolidinene), 4.67 (s br, 1H, **CH**-CH₂), 4.24 (s br, 2H, N-CH₂ imidazolium), 4.08 (s br, 2H, N-CH₂ imidazolidinene) 2.55 (s br, 2H, **CH**₂-CH), 1.72 (s br, 2H, N-CH₂-**CH**₂), 1.42 (s br, 2H, CH₃-**CH**₂), 1.02 (s br, 3H, **CH**₃-CH₂).

¹¹B NMR (160 MHz, MeOD): δ (ppm) = -37.1 (s br, NHC-BH₃).

IR: v (cm⁻¹) = 3350, 2958, 2294, 1551, 1431, 1241, 1159, 733, 646.

DSC = *T*g: 175 °C



Poly(3-butyl-1-vinyl-2-borane-imidazole) PV-NHC-BH₃ has been synthesized from poly(-butyl-1-vinylimidazolium bromide) (462 mg, 2 mmol), KHMDS (2.2 mL, 2.2 mmol (1M), 1.1 eq.) and BH₃.Me₂S (0.24 mL, 2.4 mmol, 1.2 eq.) to yield a yellow-white solid (58 %, 190 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.91 (s br, 2H, CH=CH), 4.36 (s br, 1H, CH-CH₂), 4.00 (s br, 2H, N-CH₂), 1.72 (s br, 2H, CH₂-CH), 1.60 (s br, 2H, N-CH₂-CH₂), 1.33 (s br, 2H, CH₃-CH₂), 0.93 (s br, 3H, CH₃-CH₂), 2.23 – 0.39 (m br, 3H, BH₃).

¹¹B NMR (160 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -37.4 (s br, NHC-BH₃).

IR: v (cm⁻¹) = 3353, 2960, 2291 (vB-H, strong), 1651, 1422, 1125, 1005, 647.

DSC = *T*g: 150 °C



Poly(3-butyl-1-vinyl-2-borane-imidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bistriflimide) (1/4) PVIm⁺NTf₂⁻-NHC-BH₃ (20%) has been synthesized from poly(3-butyl-1-vinyl-imidazolium *N*-triflimide) (300 mg, 0.7 mmol), KHMDS (0.14 mL, 0.14 mmol (1M), 0.2 eq.) and BH₃.Me₂S (13 μ L, 0.14 mmol, 0.2 eq.) in THF, to yield a white solid (72%, 270 mg).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) =



8.64 (s br, 0.7H, N-CH=N), 7.53-7.09 (m, 2H, CH=CH), 4.31 (s br, 1H, **CH**-CH₂), 4.08 (s br, 2H, N-CH₂), 2.50 (s br, 2H, **CH₂-CH**), 1.82 (s br, 2H, N-CH₂-**CH₂**), 1.38 (s br, 2H, CH₃-**CH₂**), 0.97 (s br, 3H, **CH₃-CH₂**).

¹¹B NMR (160 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -37.2 (s br, NHC-BH₃).

¹⁹F NMR (282 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -79.9.



Poly(3-butyl-1-vinyl-2-borane-imidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazoliumbistriflimide)(1/1) $PVIm^+NTf_2^--NHC-BH_3$ (50%) has been synthesized from poly(3-butyl-1-vinyl-imidazolium N-triflimide)(431 mg, 1 mmol), KHMDS (0.5 mL, 0.5 mmol (1M), 0.5 eq.) and BH_3.Me_2S (0.05 mL, 0.5 mmol, 0.5 eq.)in THF, to yield a white solid (99%, 330 mg).



¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) =

8.68 (s br, 0.5H, N-CH=N), 7.53-7.09 (m, 2H, CH=CH), 4.32 (s br, 1H, **CH**-CH₂), 4.10 (s br, 2H, N-CH₂), 2.57 (s br, 2H, **CH₂**-CH), 2.34 (s, br, 1.5H, BH₃), 1.84 (s br, 2H, N-CH₂-**CH₂**), 1.37 (s br, 2H, CH₃-**CH₂**), 0.96 (s br, 3H, **CH₃**-CH₂).

¹¹B NMR (160 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -37.3 (s br, NHC-BH₃).

¹⁹F NMR (282 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -79.7.

IR: v (cm⁻¹) = 3146, 2966, 2292, 1326, 1191, 1131, 1051, 570.

DSC = *T*g: 25 °C / T°_{fus}: 172 °C

B. Reactivity

Procedure 5: Photopolymerization in solution of MMA with the boron polymers

In a 10 mL quartz tube previously inerted via with 3 cycles of vacuum-argon, Poly(3-butyl-1-vinyl-2borane-imidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazolium *N*-triflimide) (1/1) (60 mg), containing 0.1 mmol of NHC-BH₃ function, corresponding to 1% of NHC-BH₃ function compare to the MMA, and benzophenone (4 mg, 0.02 mmol, 0.2 % mol. compared to the MMA) were added. Then, methyl methacrylate (1.07 mL, 10 mmol) and toluene (2mL) were added under stirring. Argon was bubbled through 15 minutes. After that, the quartz tube was irradiated by a Thorlab lamp at a wavelength at 340 nm (Figure V-1) or HAMAMATSU system. The conversion was determined by NMR using aliquots. The final conversion was determined after precipitation of the crude mixture in pentane.

Chapitre 4 : Synthèse de poly-vinyl-imidazolidinènes boranes : Modulation de la solubilité et utilisation



Figure V-1 : Set-up of the photopolymerizations in solution with Thorlab irradiation®



Poly-vinyl-NHC-BH₂-graft-PMMA (50% of NHC-BH₂) has been synthetised from Poly(3-butyl-1-vinyl-2-borane-imidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazolium *N*-triflimide) (1/1) (60 mg, 0.1 mmol of NHC-BH₃ function, 1% of NHC-BH₃ function), benzophenone (4 mg, 0.02 mmol, 0.2 % mol.) and MMA (1.07 mL, 10 mmol) to yield a white solid (99% conv. in 48 h, 1050 mg).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) =

3.59 (s br, CH_3 -O PMMA atactic), 1.81 (s br, CH_2 - C_q PMMA), 1.01 (s br, CH_3 - C_q PMMA syndiotactic), 0.83 (s br, CH_3 - C_q PMMA atactic).

General procedure 6: Photopolymerization in H₂O

Representative procedure for the synthesis of Poly-Acrylic Acid (PAA) in H₂O: in a 10 mL quartz tube previously inerted via 3 cycles of vacuum-argon, poly((3-butyl-1-vinyl-2-borane-imidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide)) (1/1) (40 mg, 0.1 mmol of NHC-BH₃ function, 1% of NHC-BH₃ function) and benzophenone (4 mg, 0.02 mmol, 0.2 % mol.) were added. Then, acrylic acid (0.69 mL, 10 mmol) and H₂O (2 mL) were added under stirring. Argon was bubbled through the reaction mixture for 15 minutes. After that, the quartz tube was irradiated by a mercury lamp under stirring for 24 hours. After 24 hours, the polymer was bulked up. The volatile organics were evaporated under vacuum, to yield the polymer as a colourless solid (0.742g, 97%).



¹H NMR (300 MHz, D₂O/NaOH): δ (ppm) =



^{2.03 (}s br, CH-C=O), 1.44 (s br, CH₂-CH-C=O).



Poly-vinyl-NHC-BH₂-graft-PAMA (50% of NHC-BH₂) has been synthesized from from poly((3-butyl-1-vinyl-2-borane-imidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide)) (1/1) (40 mg, 0.1 mmol of NHC-BH₃ function, 1% of NHC-BH₃ function), benzophenone (4 mg, 0.02 mmol, 0.2 % mol.) and methacrylic acid (0.85 mL, 10 mmol) to yield a white-transparent solid (94% conv., 810 mg).

¹H NMR (300 MHz, D₂O/NaOH): δ (ppm) =



1.55 (s br, CH_2 - C_q), 0.93 (s br, CH_3 - C_q syndiotactic), 0.81 (s br, CH_3 - C_q atactic)

General procedure 7: Emulsion photopolymerization in H₂O of MMA

In a 10 mL quartz tube previously inerted via 3 cycles of vacuum-argon, poly((3-butyl-1-vinyl-2-boraneimidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide)) (1/4, 109 mg or 1/9, 224 mg), containing 0.1 mmol of NHC-BH₃ function, corresponding to 1% of NHC-BH₃ function compared to the MMA, and benzophenone (4 mg, 0.02 mmol, 0.2% mol. compared to the MMA) were added. Then, H₂O (4 mL) and MMA (1.06 mL, 10 mmol) were added under stirring with a magnetic stirrer. An emulsion was formed. Argon was bubbled through the reaction mixture for 15 minutes. After that, the quartz tube was irradiated by a mercury lamp (HAMAMATSU) under stirring (Figure V-2). The conversion was determined by NMR aliquots in acetone-d₆, with the emergence of the signals of the MMA. The final conversion was confirmed by gravimetry.



Figure V-2 : Set-up of the emulsion photopolymerizations of MMA in H_2O with Hamamatsu[®] irradiation

Procedure 8: Formation of Nanoparticles of Silver (NP-Ag)

To a solution of AgNO₃ (17 mg, 0.1 mmol) in 3 mL of distilled H₂O under argon and stirring, protected from light, a solution of poly((3-butyl-1-vinyl-2-borane-imidazole)-(3-butyl-1-vinyl-imidazolium bromide)) (4/1) (109 gm, 0.1 mmol of boron), previously dissolved in 3 mL of distilled H₂O was added slowly. After few minutes, the colourless solution changed to deep brown. UV-vis analysis (with the emergence of the plasmon band at 450 nm), DLS and TEM analysis (with the highlighting of particles) were monitored to confirm the formation of the nanoparticles.

VI. Bibliographie

- [1] J. Zhao, X. Shen, F. Yan, L. Qiu, S. Lee, B. Sun, J Mater Chem **2011**, *21*, 7326–7330.
- [2] O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone, Polym. Rev. 2009, 49, 339–360.
- [3] M. D. Green, T. E. Long, *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 291–314.
- [4] E. B. Anderson, T. E. Long, *Polymer* **2010**, *51*, 2447–2454.
- [5] K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6299–6308.
- [6] K. Vijayakrishna, D. Mecerreyes, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5167–5174.
- [7] H. Tang, J. Tang, S. Ding, M. Radosz, Y. Shen, J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2005, 43, 1432– 1443.
- [8] H. Mori, M. Yahagi, T. Endo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8082–8092.
- [9] C. Detrembleur, A. Debuigne, M. Hurtgen, J. Pinaud, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6397–6404.
- [10] Y. Biswas, T. K. Mandal, *Macromolecules* **2017**, *50*, 9807–9820.
- J. W. Whitley, W. Jeffrey Horne, M. S. Shannon, M. A. Andrews, K. L. Terrell, S. S. Hayward, S. Yue,
 M. S. Mittenthal, K. E. O'Harra, J. E. Bara, J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2018, 56, 2364–2375.
- [12] R. Marcilla, E. Ochoteco, C. Pozo-Gonzalo, H. Grande, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 1122–1126.
- [13] R. Marcilla, C. Pozo-Gonzalo, J. Rodríguez, J. A. Alduncin, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, Synth. Met. 2006, 156, 1133–1138.
- [14] R. Marcilla, M. Sanchez-Paniagua, B. Lopez-Ruiz, E. Lopez-Cabarcos, E. Ochoteco, H. Grande, D. Mecerreyes, J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2006, 44, 3958–3965.
- [15] M. Fèvre, J. Pinaud, A. Leteneur, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6776–6784.
- [16] M. Tan, Y. Zhang, J. Y. Ying, Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 1390–1394.
- [17] G. M. Pawar, M. R. Buchmeiser, Adv. Synth. Catal. 2010, 352, 917–928.
- [18] Y. Zhang, L. Zhao, P. K. Patra, D. Hu, J. Y. Ying, Nano Today 2009, 4, 13–20.
- [19] J. Pinaud, J. Vignolle, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1900–1908.
- [20] K. Iwamoto, M. Hamaya, N. Hashimoto, H. Kimura, Y. Suzuki, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7175–7177.
- [21] G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J.-F. Brière, G. Michaud, S. Stérin, G. Mignani, B. Tinant, J.-P. Declercq, D. Chapon, I. E. Markó, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6156–6168.
- [22] X. Frogneux, L. Hippolyte, D. Mercier, D. Portehault, C. Chanéac, C. Sanchez, P. Marcus, F. Ribot,
 L. Fensterbank, S. Carenco, *Chem. Eur. J.* 2019, 25, 11481–11485.
- [23] J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski, Prog. Polym. Sci. 2001, 26, 2083–2134.
- [24] F. Le Quéméner, D. Subervie, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 957–961.
- [25] D. Subervie, F. Le Quéméner, R. Canterel, P.-Y. Dugas, O. Boyron, J. Lalevée, E. Bourgeat-Lami, M. Lansalot, E. Lacôte, *Macromolecules* **2021**, *54*, 2124–2133.
- [26] H. Block, A. Ledwith, A. R. Taylor, *Polymer* **1971**, *12*, 271–288.
- [27] J. D. Aiken, R. G. Finke, J. Mol. Catal. Chem. 1999, 145, 1–44.
- [28] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Chem. Rev. 2002, 102, 3757–3778.
- [29] J. B. Edel, A. A. Kornyshev, A. R. Kucernak, M. Urbakh, Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 1581–1596.
- [30] M. Azharuddin, G. H. Zhu, D. Das, E. Ozgur, L. Uzun, A. P. F. Turner, H. K. Patra, Chem. Commun. 2019, 55, 6964–6996.
- [31] Y. Zhang, Y. Wang, RSC Adv. 2017, 7, 45129–45144.
- [32] F. Le Quemener, Utilisation de NHC-Boranes pour la synthèse de nanoparticules et l'amorçage de photopolymérisation en émulsion, 2016LYSE1030, Université Claude Bernard Lyon 1, **2016**.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans l'obtention et l'étude de nouveaux composés comportant des paires de Lewis borées. Mes travaux ont visé à trouver de nouvelles applications des paires de Lewis, dans le stockage et l'utilisation du dihydrogène ainsi que dans la formation de macro-radicaux boryles et leurs utilisations dans différentes applications.

Les premiers composés envisagés ont été des oligomères comportant un nombre réduit mais défini de fonctions -NH₂•BH₂-. Des dimères amine-boranes comportant différentes fonctions chimiques ont été obtenus. Par la suite, des oligomères amine-boranes de petites tailles ont été synthétisés à l'aide d'une méthode de polycondensation AA / BB et l'ajout d'agents stoppeurs.



Les propriétés de ces nouveaux composés ont par la suite été étudiées, notamment leurs déshydrogénations thermiques ainsi que le transfert d'hydrogène sur des substrats. Certains de ces composés ont montré de très bonnes capacités de transfert, que nous pensons aidées par la formation de réseaux intermoléculaires : des interactions dipolaires, des liaisons hydrogène avec le substrat ou des liaisons dihydrogène apportées par les oligomères. Par cette méthode d'hydrogénation douce, de nombreux substrats ont pu être réduits sans catalyseur, notamment des alcynes. Les amine-boranes les plus réactifs ont également montré la capacité à utiliser une partie de leur deuxième équivalent de dihydrogène présent au sein de la paire de Lewis. Des tentatives d'hydrogénation catalytique sous pression d'hydrogène ont aussi pu être menées. Les résultats sont prometteurs puisqu'ils montrent une utilisation totale du deuxième équivalent de dihydrogène sous pression de H₂ et une capacité de réduction sélective dans le cas de l'utilisation d'autres catalyseur au palladium (Pd/C). En perspective, il serait possible d'envisager l'utilisation d'autres catalyseurs, homogènes et hétérogènes, plus ou moins puissants, permettant de moduler la réduction des substrats. La réhydrogénation des aminoboranes pourrait aussi être tentée, étant un défi important pour le recyclage des aminoboranes/iminoboranes et du stockage de l'hydrogène par voie chimique.



Dans un second temps, des copolymères statistiques comportant des fonctions amine- et NHC-boranes ont été préparés par polymérisation radicalaire conventionnelle puis post-fonctionnalisation dans le but de former des macro-radicaux boryles par arrachage homolytique du H du borane.



Ces macro-radicaux ont été mis en évidence par RPE "*spin trap*". Ils ont été utilisés par la suite en tant que co-amorceurs de photopolymérisation de type II du MMA, permettant l'obtention de copolymères de type peigne et brosse par méthode "*grafting from*". Le greffage du PMMA sur le polymère boré a pu être mis en évidence par de nombreuses analyses, telles que la spectroscopie RMN DOSY et ¹¹B solide. Cette réactivité ouvre la voie à de nombreuses possibilités d'utilisation de ces radicaux boryles, telles que la formation d'objets variés, par branchage de greffons de différentes natures.



Dans la lignée de ces travaux, la synthèse de copolymères imidazoliums / NHC-boranes, à partir de poly-liquides ioniques, a été entreprise. Ces matériaux présentent de nombreuses propriétés, apportées notamment par la nature et la quantité des anions, telles que le caractère hydrure des H du bore, le caractère stabilisant apporté par le polymère et les sels imidazoliums, la solubilité dans l'eau, apportée par les sels, ou encore la possibilité de former des radicaux boryles à partir des fonctions NHC-boranes.



Jouant sur ces différentes propriétés, nous avons mis en évidence une double utilisation efficace de ces composés, dans le but de former des latex par photopolymérisation UV en émulsion de type II, ou encore des nanoparticules d'argents par réduction de sels d'argents et stabilisation électrostérique.



Ces nouvelles particules de latex nécessitent d'être caractérisées plus en détails notamment pour connaitre la nature chimique de l'espèce borée et de son rôle dans la stabilisation des particules. L'utilisation de photoamorceurs plus hydrosolubles pourrait également être étudiée, permettant un amorçage plus efficace. Il est aussi envisagé par la suite de réaliser une autre étude de photopolymérisation en émulsion à partir de ces objets, mais cette fois-ci dans le domaine du visible, évitant par ce fait les différents problèmes d'auto-amorçage rencontrés lors de l'étude par irradiation UV et également en contournant la limite de pénétration des longueurs d'ondes UV, pouvant mener *in fine* à des applications d'impression 3D par polymérisation en épaisseur.

Dans le cas des NP-Ag, une optimisation de leurs conditions d'obtention est à réaliser, malgré la formation de NP-Ag stables dès le premier essai. La formation de NP à partir d'autres métaux est également possible. Il est aussi envisageable de valoriser ces nouveaux objets au sein de différentes applications, notamment en catalyse. Après une étude plus poussée de ces nanoparticules, nous pourrions faire pousser des greffons à partir des atomes de bore, si ceux-ci sont situés en surface des particules.

Conclusion générale et perspectives

Matériels et méthodes expérimentales

Produits chimiques

L'eau permutée est générée au laboratoire à partir d'eau de ville, passée sur une résine échangeuse d'ions (Aquadem de Veolia Water).

Les produits chimiques proviennent des fournisseurs Sigma-Aldrich, TCI Europe, Carl Roth ou Deutéro et ont été employés sans purifications supplémentaires, sauf indications.

Les purifications par chromatographie flash sur colonne de silice ont été effectuées sur un appareil Teledyne IscoCombi flash Rf 200 utilisant du gel de silice (40 - 60 μ m). Le système est configuré pour une pression nominale de 7 bar avec un maximum de 14 bar. Deux pompes produisent un débit de solvant binaire se situant entre 5 et 200 mL min⁻¹ selon le type de colonne choisi, en sélectionnant automatiquement deux solvants à partir de quatre entrées. Ce système possède une vanne d'injection automatique et autonettoyante pour l'introduction de l'échantillon et une détection ELSD et UV à spectre complet (200 – 360 nm).

Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) liquides

Les analyses RMN liquides ont été effectuées au centre commun de RMN (CCRMN) de l'Institut de Chimie et Biochimie Moléculaire et Supramoléculaire (ICBMS, UMR 5246).

Les analyses de routine ont été réalisées sur un spectromètre Bruker AVL300 (300 MHz) (Avance Nanobay Bruker 2 canaux) équipé d'une sonde Bruker BBFO ¹H/¹⁰⁹Ag-¹⁹F 5 mm gradient Z (2012), avec un passeur continu 24h/24 de 60 échantillons, avec régulation de température par BCU.

Les analyses DOSY ainsi que certaines analyses ¹¹B ont été réalisées sur un spectromètre Bruker AV500 (500 Mhz) (Avance III Bruker 2 canaux (2008)) avec la possibilité d'être équipé de 3 sondes suivant les analyses et les noyaux demandés (Bruker BBI ¹H-¹⁹F / ¹⁰⁹Ag-³¹ 5mm gradient XYZ (2009) ; Bruker BBFO ¹H / ¹⁰⁹Ag-¹⁹F 5mm gradient Z (2012) ; Bruker TXI ¹H / ¹³C / ¹⁵N 5mm gradient Z (2004)) et d'un passeur de 24 échantillons.

Les suivis cinétiques des hydrogénations ainsi que certaines analyses ¹¹B ont été réalisés sur un spectromètre Bruker AV400 (Avance III Nanobay Bruker *2 canaux (2011)*), possédant un passeur 60 échantillons et une sonde Bruker BBFO ¹H / ¹⁰⁹Ag-¹⁹F 5mm gradient Z (2011).

Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) solides

Les analyses RMN solides ont été réalisées à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA, UMR 5280). Toutes les expériences RMN ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance Neo Standard bore 23,5 T, avec des fréquences de Larmor ¹H et ¹¹B à 1000,2 et 320,9 MHz respectivement. Tous les échantillons ont été introduits dans un rotor en zircon de 2,5 mm à 33,33 kHz. Les déplacements chimiques ¹H ont été référencés à partir du TMS tandis que la position ¹¹B a été référencée par le B(OH)₃ en solution aqueuse, à 19,6 ppm.

Les spectres ¹H ont été acquis avec une séquence d'impulsions composée d'une impulsion d'excitation $\pi/2$ à une intensité de champ RF de 100 kHz suivi d'une période d'écho de spin synchronisé par rotor de deux fois 30 µs. Le temps de répétition a été fixé à 6,3 s.

Les spectres RMN ¹¹B ont été acquis avec une séquence d'impulsions composée d'une impulsion d'excitation $\pi/2$ à une intensité de champ RF de 25 kHz suivi d'une période d'écho de spin synchronisé par rotor de deux fois 30 µs. Le délai de répétition a été fixé à 3 s. Le bruit de fond ¹¹B de la sonde a été supprimé en soustrayant un spectre expérimental d'un rotor vide acquis avec la même séquence d'impulsions et les mêmes paramètres RMN.

Spectrométrie de Masse et couplage par chromatographie gazeuse (GC-MS)

Les analyses de masses exactes ont été réalisées au Centre Commun de Spectrométrie de Masse (CCSM) de l'ICBMS sur un spectromètre Bruker Q-TOF Impact II, couplé à un analyseur Q-TOF possédant une résolution de 50 000 et pouvant analyser une gamme de masse de 50 à 20 000 m/z. L'injection a été réalisée à l'aide d'une source d'ionisation électrospray. Les analyses GC-MS ont été réalisées au CCSM à l'aide d'un 7200 GC/Q-TOF-Agilent, couplé à un analyseur Q-TOF (Gamme de masse de 50 à 1050 m/z), avec une résolution supérieure à 12 500 et une chromatographie gazeuse GC 7890B, avec injecteur split/splitless (Colonne HP5, I=30m, 0,25mm, e=0,25µm).

Spectroscopie Infra Rouge (IR)

Les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR. Les échantillons ont été analysés sans mise en forme, directement grâce à un module ATR dans une plage de 400 à 4000 cm⁻¹.

Résonnance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les analyses RPE ont été réalisées à l'ENS Chimie de Lyon à l'aide d'un spectromètre Bruker E500 fonctionnant en bande-X (9.34 GHz), possédant une cavité sensitive, avec une modulation de fréquence de 100 KHz. Les réglages de l'instrument étaient : puissance micro-onde 22 mW, amplitude de modulation : 1G. Les constantes de couplages hyperfines a et g ont été obtenues avec à l'aide de la simulation des spectres expérimentaux à l'aide d'easyspin (boite à outils Matlab). Les piégeurs : PBN (TCI chemicals) et DMPO (TCI chemicals). Les analyses ont été réalisées sous air dans des tubes capillaires. La source d'irradiation : Thorlab LED365nm. Irradiation de 0,5 à 8,5 minutes, directement sur la cavité de la RPE contenant l'échantillon, pendant l'acquisition des spectres.

Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les analyses DSC ont été réalisées au CP2M (UMR 5128) sur une METTLER Toledo DSC 3 équipée d'un passeur d'échantillons automatique de 30 positions. La plage de température disponible s'étend de - 90 à 700 °C et des creusets en aluminium de 40 μ L ont été utilisés. Les mesures de déshydrogénations ont été effectuées avec une rampe de température de 5 °C/min, de -20 à 200 °C, sous flux d'azote. Les T_g des polymères ont été déterminées avec une rampe de température de 20 °C/min, de -20 à 250 °C. Le logiciel de traitement utilisé est le logiciel STARe excellence.

Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

Les analyses SEC ont été effectuées au CP2M sur un ensemble triple détection de chez Viscotek - Malvern Instrument TDAmax. Le système est équipé d'un détecteur réfractomètrique, de diffusion statique de la lumière ainsi que d'un viscosimètre. Les colonnes utilisées comprennent une pré-colonne (PLgel Olexis Guard 7.5x50mm) suivi de trois colonnes en série (PLgel Olexis Guard 7.5x300mm). Le logiciel de traitement utilisé est le logiciel OmniSEC 5.12 de Malvern Instrument. La phase mobile peut être du THF (débit de 1mL/min) ou du toluène (0,9 mL/min) suivant la campagne en cours. Les échantillons sont préparés pour contenir entre 2 et 5 mg/L de polymère et sont filtrés à l'aide de filtres de 0,2 µm en PTFE.

Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

Les analyses par DLS ont été réalisées au CP2M, à l'aide d'un Malvern NanoZS3600, piloté par un logiciel DTS. Le logiciel de traitement utilisé est le Zetasizer software. Pour éviter les phénomènes de diffusion multiple, les échantillons sont dilués dans une cuve en PS avec de l'eau ultra pure puis placés dans l'appareil.

Microscopie Electronique à Transmission (TEM)

Les analyses par TEM ont été réalisées par le CP2M avec un microscope Philips CM 120, sous une tension d'accélération de 80 à 120 kV équipé d'une caméra GATAN Orius200 (2048 x 2048 pixels). Les latex ou NP ont été dilués dans l'eau ultra pure puis déposés sur une grille de cuivre recouverte d'un film carbone puis séchés à l'air libre. Les images sont ensuite analysées à l'aide du logiciel imageJ.

Microscopie Electronique à Transmission Cryogénique (Cryo-TEM)

Les analyses par TEM ainsi que les échantillons ont été réalisées par le CP2M, avec un microscope Philips CM 120. Les latex de PMMA observés par Cryo-MET sont dilués dans l'eau déionisée jusqu'à atteindre une concentration comprise entre 1 et 3 %massique. Après dépôt sur une grille en cuivre recouverte d'un film carbone à trous, l'échantillon est trempé dans l'éthane liquide pour emprisonner les particules dans une pellicule de glace. La grille est montée sur un porte échantillon cryo GATAN 626 pour l'insertion dans le Phillips CM 120. Les observations sont faites à 120 kV. Les images sont ensuite traitées de la même manière qu'en TEM.

Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été réalisés sur un spectromètre Agilent Technologie Cary 4000 series UV-Vis à l'aide de cuves en quartz, dans une gamme de balayage comprise entre 200 et 800 nm dans le cas de nos échantillons.

Sources d'irradiations

Les sources d'irradiations utilisées lors des photopolymérisations ont été fournies par une lampe mercure-xénon HAMAMATSU[®] PC8 L9566-06A [365 nm wide bande type], avec une distribution spectrale de 240 nm à 550 nm, une irradiation UV de 4500 mW/cm². Un filtre A9616-07 à été utilisé pour certaines synthèses, laissant passer la source lumineuse de 355 à 375 nm. Une lampe Thorlab[®] LED365 nm a également été utilisée au cours de certaines synthèses.