



HAL
open science

Génération in situ d'isocyanates par décarboxylation d'acides oxamiques pour l'élaboration de matériaux polyuréthanes

Quentin Jaussaud

► **To cite this version:**

Quentin Jaussaud. Génération in situ d'isocyanates par décarboxylation d'acides oxamiques pour l'élaboration de matériaux polyuréthanes. Polymères. Université de Bordeaux, 2024. Français. NNT : 2024BORD0139 . tel-04735203

HAL Id: tel-04735203

<https://theses.hal.science/tel-04735203v1>

Submitted on 14 Oct 2024

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

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

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

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ POLYMÈRES

Par Quentin JAUSSAUD

**Génération *in situ* d'isocyanates par décarboxylation
d'acides oxamiques pour l'élaboration de matériaux
polyuréthanes**

In situ generation of isocyanates from the decarboxylation of oxamic acids for the design of
polyurethane materials

Sous la direction de : Pr. Henri CRAMAIL

Soutenance le 10/07/2024

Membres du jury :

M. DETREMBLEUR, Christophe, Directeur de recherche, Université de Liège

Mme. JOLY-DUHAMEL, Christine, Maître de conférences, ENSCM

M. CAILLOL, Sylvain, Directeur de recherche, CNRS

M. LANDAIS, Yannick, Professeur, Université de Bordeaux

M. CRAMAIL, Henri, Professeur, Université de Bordeaux

Rapporteur

Rapporteur

Examineur - Président

Examineur

Directeur de thèse

Membre invité :

M. VIDIL, Thomas, Chargé de recherche, CNRS

Invité - Co-encadrant

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury de thèse, Pr. Christophe Detrembleur, Dr. Christine Joly-Duhamel, Dr. Sylvain Caillol, et Pr. Yannick Landais pour leurs précieux commentaires, leur expertise et le temps consacré à l'évaluation de ce projet. Les discussions qui ont eu lieu lors de la soutenance ont été particulièrement intéressantes et ont permis d'aborder de nouvelles perspectives.

Je remercie chaleureusement mes encadrants, Pr. Henri Cramail et Dr. Thomas Vidil, pour leur encadrement exceptionnel, leurs conseils avisés et leur soutien tout au long de ce projet. Leurs compétences scientifiques et humaines ont été indispensables à l'aboutissement et à la qualité de mes travaux.

Mes remerciements vont également à mes collègues et amis du LCPO, qui ont su créer un environnement de travail stimulant et convivial, notamment mes voisins de paillasse Charles, Nadia, Vaïana, Marie, Nichollas, Alexandre. Leur soutien, leurs discussions enrichissantes et leur complicité ont été des éléments clés de la bonne ambiance dans laquelle j'ai baigné durant ces 3 ans, et qui a nourris ma motivation. Mais c'est aussi grâce à leur implication dans le fonctionnement du laboratoire, à leur rigueur et au partage réciproque de connaissances que l'efficacité de nos travaux a pu être exaltée.

Je tiens à remercier Pr. Yannick Landais, Dr. Frédéric Robert et Dr. Etienne Grau pour les discussions que nous avons pu avoir durant le déroulement de cette thèse, et pour les conseils et perspectives qu'ils m'ont apporté.

Je voudrais remercier mes collègues doctorants et post-doctorants impliqués dans ce projet depuis son commencement mais aussi sur sa (ses) suite(s), Martin, Margaux, Gülbin, Arek et Rania. Mais aussi mon stagiaire, Cong-Dai, qui a su apprendre et évoluer, et qui peut être fier du travail qu'il a accompli.

Je remercie également mes amis et surtout ma famille, dont le soutien et l'amour m'ont porté durant ces années de travail intense. À mes parents, pour leur encouragement constant et leur confiance, à Chat-Fou pour m'avoir gardé au chaud pendant ma rédaction, et à Anne-Lucie pour sa patience, sa compréhension, son support et son humour boiteux.

Sommaire

Abréviations et acronymes	1
Introduction générale	3
Chapitre 1 : Vers une production plus sûre des polyuréthanes	7
1. Généralités sur les polyuréthanes	9
1.1. Utilisation des polyuréthanes.....	9
1.2. Synthèse des polyuréthanes.....	9
1.3. Réactivité des isocyanates.....	10
1.4. Propriétés des polyuréthanes.....	11
1.4.1. Polyuréthanes élastomères.....	11
1.4.2. Mousses de polyuréthane.....	12
2. Toxicité et exposition aux isocyanates	14
2.1. Enjeux et problématiques.....	14
2.2. Pathogénicité.....	15
2.3. Un impact sur les manipulateurs à travers le monde.....	17
3. Alternatives à l'utilisation d'isocyanates pour la production de PU	19
3.1. Synthèse d'uréthanes et de polyuréthanes sans isocyanate.....	20
3.2. Protection réversible des isocyanates.....	25
3.3. Génération d'isocyanate in situ.....	29
Conclusion	38
Références	40
Chapitre 2 : Les acides oxamiques comme précurseurs d'uréthanes et de polyuréthanes par activation thermique	51
1. Les acides oxamiques	53
2. Présentation des réactifs	56
2.1. Acides oxamiques.....	56
2.2. PIDA.....	57
3. Synthèse de polyuréthanes à partir d'acides oxamiques	58
3.1. Optimisation des conditions de réaction.....	58
3.2. Étude cinétique.....	65
4. Réactions modèles	70
5. Modélisation numérique	77
Conclusion et perspectives	79
Références	81
Chapitre 3 : Synthèse de mousses polyuréthane à partir d'acides oxamiques	87
1. Les mousses polyuréthane	89
1.1. Utilisations.....	89
1.2. Propriétés.....	89
1.2.1. Généralités.....	89
1.2.2. Propriétés mécaniques.....	90
1.3. Préparation de mousses polyuréthane.....	95
1.3.2. Les catalyseurs pour le moussage des mousses PU à l'eau.....	95

1.3.2. Les tensioactifs pour stabiliser les cellules pendant le moussage	99
1.3.3. Procédés de préparation de mousses PU.....	101
2. Un procédé auto-moussant grâce aux acides oxamiques	102
2.1. Étude préliminaire : Établissement d'une première formulation	105
2.3. Étude spectroscopique de la réaction de réticulation et de la mousse	108
2.2. Impact de la température de moussage et de la nature du réacteur (ouvert vs fermé)	112
2.4. Utilisation de monomères variés	123
2.4.1. Différents polyols	123
2.4.2. Différents acides oxamiques	126
2.6. Vers une montée en échelle	130
3. Iodures non volatils	131
Conclusion et perspectives	138
Références	140
Chapitre 4 : Synthèse de films polyuréthanes par activation photocatalytique de la décarboxylation des acides oxamiques	145
1. Introduction.....	147
1.1. Contexte	147
1.2. Synthèse de polyuréthanes par voie photochimique.....	147
1.3. Activation d'acides oxamiques par photocatalyse	149
2. Synthèse de polyuréthanes par voie photocatalytique.....	154
2.1. Production de films polyuréthane thermodurcissables.....	155
2.1.1. Première approche expérimentale	155
2.1.2. Étude de l'influence de la structure des monomères	160
2.2. Modification de l'iodure hypervalent	167
2.2.1. Des iodures hypervalents mieux dispersables	167
2.2.2. Étude de réactions modèles	174
2.3. Formulations mixtes	180
Conclusion et perspectives	182
Références	183
Chapitre 5 : Synthèse de polyuréthanes à partir de bis-dioxazolones	187
1. Les dioxazolones comme précurseurs d'uréthanes	189
2. Synthèse d'uréthanes à partir de dioxazolones	191
2.1. Optimisation des conditions expérimentales	191
2.2. Réactivité des dioxazolones aromatiques	194
3. Synthèse de polyuréthanes à partir de bis-dioxazolones.....	195
3.1. Synthèse de polyuréthanes thermoplastiques	195
3.2. Synthèse de mousses polyuréthanes.	198
Conclusion et perspectives	201
Références	202
Conclusion générale	203
Annexes.....	207
I. Matériel et méthodes	207
1. Matériel.....	207
2. Caractérisations.....	208
3. Calculs DFT	210

II. Synthèses	210
1. Bis(acides oxamiques)	210
2. Molécules modèle.....	218
3. Procédure pour la préparation de polyuréthanes thermoplastiques à partir d'acides oxamiques	226
4. Procédure pour la préparation de mousses polyuréthane à partir d'acides oxamiques	226
i. Réacteur ouvert	226
ii. Réacteur fermé	227
5. PSIDAs	227
6. Composés utilisés pour la photocatalyse	229
7. Procédure pour la préparation de films polyuréthane par photocatalyse.....	230
8. Dioxazolones	230
9. Procédure pour la préparation de polyuréthanes thermoplastiques à partir de dioxazolones	239
10. Procédure pour la préparation de mousses polyuréthane à partir de dioxazolones	239
III. Données supplémentaires	239
1. Données Chapitre 2.....	239
2. Données Chapitre 3.....	245

Abréviations et acronymes

8h-TWA : 8-hour total weight average	LDH : lactate déshydrogénase
ADN : acide désoxyribonucléique	LUMO : plus basse orbitale moléculaire inoccupée
ARIA : Analyse, Recherche et Information sur les Accidents	MDI : methyl diphényl diisocyanate
BARPI : Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrie	MEB : microscopie électronique à balayage
BI-OAc : acétoxybenziodoxole	NADH : nicotinamide adénine dinucléotide
CDI : carbonyl diimidazole	NCA : N-carboxyanhydride
CFC : chlorofluorocarbure	NIS : N-iodosuccinimide
COV : composés organiques volatiles	NIPU : Non-isocyanate polyurethane
DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane	OA : acide oxamique
DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	PC : photocatalyseur
DBTDL : dibutyltin dilaurate, dilaurate de dibutylétain	PDMS : polydiméthylsiloxane
DCE : dichloroéthane	PEG : polyéthylène glycol
DCM : dichlorométhane	PHU : polyhydroxyuréthane
DFT : Density Functional Theory	PIDA : diacétate d'iodobenzène
DLP : Digital Light Processing	PIFA : phényliodo bis(trifluoroacétate)
DMA : analyse mécanique dynamique	PMDETA : pentamethyldiéthylènetriamine
DMAP : 4-diméthylaminopyridine	PPG : polypropylène glycol
DMF : diméthylformamide	PS : polystyrène
DMSO : diméthylsulfoxyde	PSIDA : poly[4-(diacétoxyiodo)styrène]
DPPA : azoture de diphénylphosphoryle	PTMO : poly(oxyde de tetraméthylène)
DSC : calorimétrie différentielle à balayage	PU : polyuréthane
ECHA : Agence Européenne des Produits Chimiques (European Chemicals Agency)	RAC : Comité d'Evaluation de Risques (Committee for Risk Assessment)
FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	RAFT : polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
HDI : hexaméthylène diisocyanate	REACH : Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (régulation de l'Union Européenne)
HFC : hydrofluorocarbure	RED-shift : Radical Enhanced Deprotonation
HOMO : plus haute orbitale moléculaire occupée	RIM : moulage par injection réactive (Reaction Injection Molding)
IgE : immunoglobuline E	RMN : résonance magnétique nucléaire
IgG : immunoglobuline G	scCO ₂ : CO ₂ supercritique
IR : infrarouge	SEC : chromatographie d'exclusion stérique
LC ₅₀ : concentration létale médiane	
LCST : lower critical soluble temperature	
LD ₅₀ : dose létale médiane	

T : température

T_g : température de transition vitreuse

T_m : température de fusion

TBD : 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène

TBHP : tert-butyl hydroperoxyde

TDA : toluène diamine

TDI : toluène diisocyanate

TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl

TFMI : bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

TGA : analyse thermogravimétrique

THF : tétrahydrofurane

TPU : polyuréthane thermoplastique

UE : Union Européenne

USD : dollars américains

UV : ultra-violet

Introduction générale

Les isocyanates sont des composés chimiques qui, par réaction avec les alcools, permettent la production de polyuréthanes (PU). Ces polymères sont utilisés massivement dans de nombreux secteurs de l'industrie (bâtiment, transport, ameublement, ...) en raison de la versatilité de leurs propriétés physico-chimiques, e.g. thermiques, mécaniques, rhéologiques. Ainsi, la diversité des précurseurs disponibles et l'excellente maîtrise de leur réactivité permet d'envisager l'utilisation des PUs sous forme de mousses, de colles, d'élastomères, de revêtements, de peintures, etc.. Cependant, les isocyanates sont des composés toxiques et certains sont classés dans la catégorie CMR (catégorie 2). Depuis 2023, ils sont visés par la réglementation REACH, mises en place par l'Union Européenne. Elle limite leur présence dans les formulations à moins de 0,1% en masse, et impose aux manipulateurs le suivi d'une formation de sécurité pour pouvoir utiliser ces composés.^[1]

Dans un premier chapitre, les risques sanitaires liés à l'utilisation des isocyanates sont d'abord présentés. Ils sont en effet à l'origine d'asthme allergique chez une part substantielle des manipulateurs exposés. Bien que l'utilisation d'équipements de protection adaptés soit efficace pour lutter contre ce risque chimique, des contaminations accidentelles sont toujours régulièrement rapportées. Par anticipation, le développement de méthodes de synthèse de polyuréthane sans utilisation d'isocyanate (NIPU) a fait l'objet de nombreuses études qui sont présentées dans la deuxième section de ce chapitre. Une des méthodes les plus développées est la synthèse de polyhydroxyuréthanes (PHU) par réaction entre des carbonates cycliques et des amines, permettant l'accès à des matériaux sous des formes très variées (mousses, revêtements, colles, ...) et potentiellement biosourcés.^[2-6] Cependant, la présence des groupements hydroxyle pendants les différencie fondamentalement des PUs conventionnels et peut poser problème, en particulier si l'on souhaite limiter le phénomène d'hydroplastification. Une autre stratégie, initialement utilisée pour des formulations mono-composants (« 1K »), avec une longue durée de stockage, ou en phase aqueuse, est la protection réversible des isocyanates avec des groupements nucléophiles labiles (amine secondaire, alcool, oximes, phénol, amide, lactame,...). Les isocyanates « bloqués » ou « masqués » ainsi obtenus, constituent des espèces de plus faible toxicité^[7] qui peuvent être régénérés « à la demande », généralement par une activation thermique. Cette méthode nécessite cependant d'utiliser des isocyanates pour synthétiser les précurseurs « bloqués ». De plus, elle se limite aux applications compatibles avec une activation à haute température. Enfin, une dernière stratégie, adoptée dans ces travaux, est la formation « *in situ* » d'isocyanates au sein du mélange réactionnel, à partir de précurseurs qui ne sont pas eux-

mêmes dérivés d'isocyanates. Les réarrangements de Curtius, Hofmann et Lossen, sont des exemples emblématiques de la littérature. La dernière partie de ce chapitre offre une revue de la littérature concernant les différentes méthodes décrites à ce jour, en évaluant leur potentiel pour la synthèse de PU. En effet, pour être compatibles avec la synthèse de PU, ces méthodes doivent respecter certaines caractéristiques en termes de rendement (quantitatif ou quasi-quantitatif), de compatibilité fonctionnelle (les précurseurs doivent tolérer la présence d'autres groupements réactifs, en particulier les alcools) ou encore d'économie d'atome.

Par décarboxylation oxydante, les acides oxamiques, utilisés dans cette thèse, permettent la génération « *in situ* » d'isocyanates avec des rendements très élevés (> 90%) et en présence d'alcool. Les isocyanates ainsi formés réagissent alors rapidement avec les alcools présents dans le milieu pour former des uréthanes. Cette méthode a déjà été exploitée pour la synthèse de molécules contenant une fonction carbamate, avec des structures diverses. Pour cela, la décarboxylation oxydante peut être activée par voie électrochimique,^[8] ou sous rayonnement visible en présence d'un iodure hypervalent et d'un photocatalyseur,^[9] ou encore par voie thermique, également en présence d'un iodure hypervalent.^[10] Ainsi, la versatilité de cette méthode de génération « *in situ* » d'isocyanate et ses bonnes performances en termes de rendement suggèrent qu'il peut s'agir d'une excellente solution pour la synthèse de PU. De plus, les acides oxamiques se présentent généralement sous la forme de solides stables et sont parfois utilisés comme principes actifs pour des traitements pharmacologiques, suggérant ainsi que leur toxicité est modérée.

Dans le chapitre 2 de cette thèse, des acides oxamiques difonctionnels ont donc été exploités pour la synthèse de polyuréthanes thermoplastiques par voie thermique, en utilisant le phenyliododiacétate (PIDA) comme oxydant. La méthode de synthèse, décrite ici pour la première fois, se révèle efficace et permet de synthétiser des PUs dont les masses molaires et les propriétés thermiques sont comparables à celles de PUs obtenus par la voie isocyanate-alcool conventionnelle. De plus, les cinétiques de polymérisation sont très rapides grâce à l'acide acétique généré lors de l'étape d'oxydation. L'étude de réactions modèles et des simulations numériques indiquent que l'acide acétique est capable de catalyser la réaction isocyanate-alcool dans les conditions de la réaction. Elles ont également permis d'identifier l'existence de deux types de réactions secondaires propres à cette voie de synthèse. La première correspond à la réaction entre les isocyanates et l'acide acétique, qui conduit à la formation d'amides terminaux avec la génération de CO₂. La deuxième est la formation d'oxalamides par réaction entre deux radicaux carbamoyloxy, intermédiaires menant à la génération des isocyanates, lors de l'oxydation des acides oxamiques.

Dans le Chapitre 3, la formation de polyuréthanes thermodurcissables a été étudiée en faisant réagir des acides oxamiques bifonctionnels avec des polyols tri- ou tetra-fonctionnels. Dans ce cas, l'augmentation rapide de la viscosité du mélange réactionnel suivie de sa gélification, permet de séquestrer le CO₂ généré par la décarboxylation des acides oxamiques dans la matrice polymère, et sous certaines conditions, de produire des mousses polyuréthane. Des mousses flexibles, dont les propriétés thermomécaniques peuvent rivaliser avec celles de mousses PUs conventionnelles, ont été synthétisées. Les conditions réactionnelles et la nature chimique des précurseurs permettent de moduler efficacement ces propriétés. Comme pour la synthèse de thermoplastiques, l'utilisation de PIDA permet la génération d'acide acétique qui catalyse la réaction de réticulation. Cependant, elle est aussi à l'origine de la formation d'iodobenzène, une molécule qui reste dans la matrice après moussage et qui peut migrer en surface pendant l'usage de la mousse. Initialement éliminé par un traitement sous vide, l'utilisation de PIDA sous forme polymérisée a ensuite été testée pour outrepasser cette problématique.

Dans le Chapitre 4, l'activation de la décarboxylation des acides oxamiques par photocatalyse sous rayonnement UV est exploitée pour la production de films polyuréthanes. Cette approche peut ouvrir la voie à l'utilisation des acides oxamiques dans des applications du type revêtements de surface et dans d'autres procédés nécessitant un excellent contrôle spatial et temporel de l'amorçage de la polymérisation comme la lithographie ou la stéréolithographie (impression 3D). Un prérequis essentiel dans ce cas est l'obtention de mélanges réactionnels liquides et homogènes qui peuvent être déposés sous forme de films minces avant exposition aux UV. La majorité des acides oxamiques difonctionnels et des iodures hypervalents étant des poudres, les travaux menés dans le chapitre 4 ont conduit à l'étude de nouvelles structures de réactifs, ainsi que de nouvelles combinaisons de réactifs pour obtenir des mélanges adaptés à l'activation sous UV. En particulier, la structure de l'iodure hypervalent a été modifiée pour obtenir une série de nouveaux oxydants miscibles dans les mélanges réactionnels (polyols+acides oxamiques). Leur réactivité a été évaluée à travers des réactions modèles et comparée à celle de l'iodure hypervalent de référence. Ils ont ensuite été utilisés dans des formulations plus facilement déposables sous forme de couches minces pour la production de films polyuréthane.

Enfin, le Chapitre 5 est un chapitre d'ouverture traitant de l'utilisation d'un autre type de composé pour la génération « *in situ* » d'isocyanate : les dioxazolones. Les dioxazolones sont des composés cycliques qui, en présence d'alcool et en condition basique, peuvent s'ouvrir puis se réarranger pour produire un isocyanate. Ce dernier réagit ensuite avec l'alcool pour former un uréthane. Par ailleurs, l'étape de réarrangement s'accompagne de la libération d'une molécule de CO₂. Cette chimie, décrite il y a plus de 50 ans et peu exploitée alors,

connaît un regain d'intérêt en chimie moléculaire et présente plusieurs avantages qui la rendent intéressante pour la production de PUs thermoplastiques et de mousses PU. Dans ce chapitre, des réactions modèles à partir de dioxazolones monofonctionnelles ont d'abord été étudiées pour identifier des conditions réactionnelles (rendement *quasi*-quantitatif sur des échelles de temps raisonnables) compatibles avec des réactions de polyaddition. Des oligomères ont ensuite pu être synthétisés à partir de précurseurs bifonctionnels. Enfin, selon un procédé similaire à celui développé avec les acides oxamiques dans le chapitre 3, une première mousse a été obtenue par capture du CO₂ en produisant un polymère réticulé. Ces résultats préliminaires encourageants illustrent le potentiel des dioxazolones en chimie des polymères et ouvrent la voie à de futurs travaux.

L'ensemble de ces travaux de thèse offre une nouvelle perspective concernant la synthèse de PU par génération « *in situ* » d'isocyanates. Ils introduisent les acides oxamiques comme la première alternative viable au réarrangement de Curtius dans la production directe de PU à partir de mélange mono-composant « 1K ». De fait, ils pourront inspirer d'autres approches plus efficaces encore, notamment en termes d'économie d'atome et de sécurité opératoire.

Références

- [1] The European Commission, "Commission Regulation (EU) 2020/1149 of 3 August 2020 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards diisocyanates," can be found under <http://data.europa.eu/eli/reg/2020/1149/oj>, **2020**.
- [2] F. Monie, B. Grignard, J.-M. Thomassin, R. Mereau, T. Tassaing, C. Jerome, C. Detrembleur, *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 17181–17189.
- [3] G. Coste, M. Denis, R. Sonnier, S. Caillol, C. Negrell, *Polymer Degradation and Stability* **2022**, *202*, 110031.
- [4] P. Helbling, F. Hermant, M. Petit, T. Vidil, H. Cramail, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2023**, *224*, 2300300.
- [5] S. Panchireddy, B. Grignard, J.-M. Thomassin, C. Jerome, C. Detrembleur, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 14936–14944.
- [6] A. Cornille, G. Michaud, F. Simon, S. Fouquay, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, *European Polymer Journal* **2016**, *84*, 404–420.
- [7] M. S. Rolph, A. L. J. Markowska, C. N. Warriner, R. K. O'Reilly, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 7351–7364.
- [8] I. M. Ogbu, J. Lusseau, G. Kurtay, F. Robert, Y. Landais, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12226–12229.
- [9] G. G. Pawar, F. Robert, E. Grau, H. Cramail, Y. Landais, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9337–9340.
- [10] I. M. Ogbu, G. Kurtay, M. Badufle, F. Robert, C. S. Lopez, Y. Landais, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29*, e202202963.

Chapitre 1 : Vers une production plus sûre des polyuréthanes

Chapitre 1 : Vers une production plus sûre des polyuréthanes

1. Généralités sur les polyuréthanes	9
1.1. Utilisation des polyuréthanes	9
1.2. Synthèse des polyuréthanes.....	9
1.3. Réactivité des isocyanates.....	10
1.4. Propriétés des polyuréthanes.....	11
1.4.1. Polyuréthanes élastomères	11
1.4.2. Mousses de polyuréthane	12
2. Toxicité et exposition aux isocyanates.....	14
2.1. Enjeux et problématiques.....	14
2.2. Pathogénicité	15
2.3. Un impact sur les manipulateurs à travers le monde.....	17
3. Alternatives à l'utilisation d'isocyanates pour la production de PU	19
3.1. Synthèse d'uréthanes et de polyuréthanes sans isocyanate	20
3.2. Protection réversible des isocyanates	25
3.3. Génération d'isocyanate in situ	29
Conclusion.....	38
Références	40

1. Généralités sur les polyuréthanes

1.1. Utilisation des polyuréthanes

Les polyuréthanes (PU) sont des matériaux polymères dont les unités monomères sont liées entre elles par des fonctions uréthane, aussi appelées carbamate. Découverts en 1937 par un groupe de recherche allemand dirigé par Otto Bayer,^[1,2] les polyuréthanes sont depuis devenus des matériaux incontournables dans de nombreux secteurs industriels en raison de leur grande diversité structurale et de leurs propriétés versatiles. En 2019, ces derniers représentaient dans le monde 4,1% du volume des plastiques utilisés avec une production d'environ 18 millions de tonnes,^[3] et ont atteint une valeur de 75,2 milliards USD sur le marché global en 2022.^[4] Les polyuréthanes sont utilisés sous forme de mousses (rigides et flexibles), de revêtements (peintures, ...), d'élastomères, d'adhésifs, et trouvent ainsi leurs applications dans les domaines du bâtiment, de l'automobile, de l'ameublement, des chaussures, etc. Cette grande variété de formes et d'applications est principalement due à leur production efficace et simple et à la diversité des structures et caractéristiques physico-chimiques de leurs précurseurs.

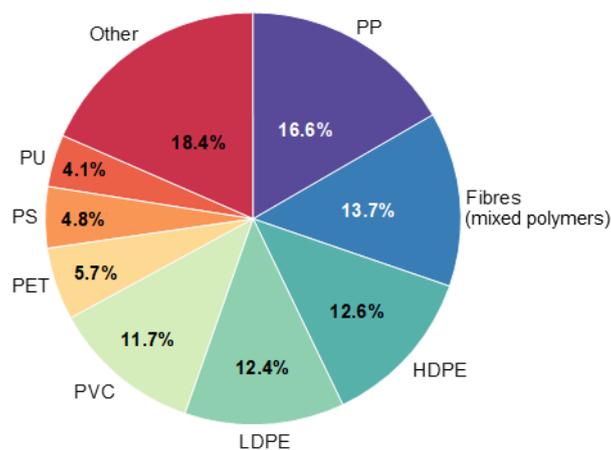


Figure 1 : Répartition des polymères utilisés dans le monde en 2019.^[5]

1.2. Synthèse des polyuréthanes

Les polyuréthanes sont classiquement synthétisés par polyaddition de polyols et d'isocyanates à des degrés de fonctionnalité variés (≥ 2) (Figure 2a). Les squelettes des polyols utilisés sont souvent des structures de type polyéther, polyester ou polyacrylate tandis que les isocyanates les plus utilisés sont le toluène diisocyanate (TDI), le méthylène diphenyl diisocyanate (MDI) et ses formes polymérisées, l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), l'isophorone diisocyanate (IPDI), et leurs produits de trimérisation en isocyanurates (Figure

2b). Cette réaction de polyaddition est réalisable dès température ambiante grâce à l'utilisation de catalyseurs. Il existe une grande variété de catalyseurs, incluant des amines tertiaires (DBU, TBD, DABCO)^[6], des catalyseurs organométalliques (DBTDL) ou encore des acides organiques (acide triflique, TFMI).^[7]

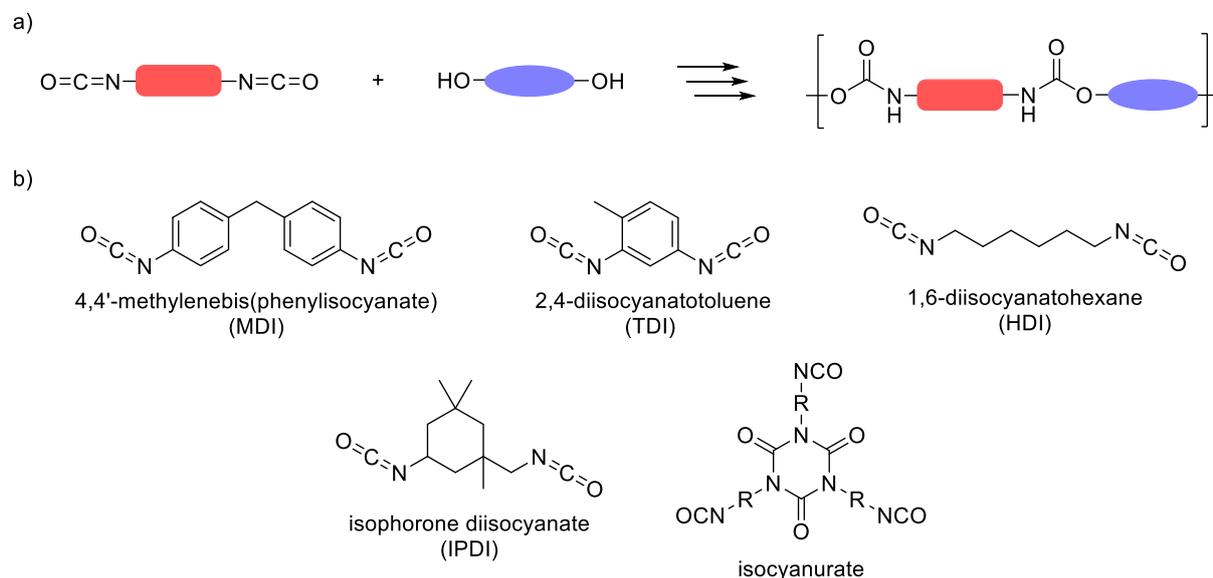


Figure 2 : a) Réaction de polyaddition entre diols et diisocyanates pour la synthèse de polyuréthanes, b) principaux isocyanates utilisés pour la synthèse de polyuréthanes.

1.3. Réactivité des isocyanates

Les fonctions isocyanate se caractérisent par une électronégativité de l'azote et de l'oxygène induisant une délocalisation de la densité électronique du carbone, rendant cette fonction très réactive vis-à-vis des nucléophiles.^[8] Ainsi, les réactions couramment effectuées avec des isocyanates incluent les réactions avec des alcools pour former des uréthanes (ou carbamates), des amines pour former des urées, des thiols pour former des thiouréthanes (ou thiocarbamates) (Figure 3), ainsi que leur hydrolyse en amine (Figure 4). L'efficacité de ces réactions dépend de la nucléophilie de ces composés. Il est alors possible de les classer par ordre de réactivité selon la séquence : amine primaire > amine secondaire > aniline > alcool primaire > alcool secondaire > urée > alcool tertiaire > phénol > carbamate.^[9] De plus, les isocyanates peuvent être dimérisés ou trimérisés, grâce à des catalyseurs, pour former des uretdiones ou des isocyanurates respectivement.^[10] Le premier est exploité pour des réactions latentes, nécessitant une activation thermique pour régénérer les isocyanates. Le second permet de produire des polymères réticulés rigides possédant des propriétés mécaniques et une résistance au feu élevées. Les isocyanurates sont donc très souvent utilisés dans des formulations de mousses pour l'isolation thermique. Ces dimères et trimères sont généralement moins toxiques que leur monomère, notamment grâce à leur plus faible volatilité.

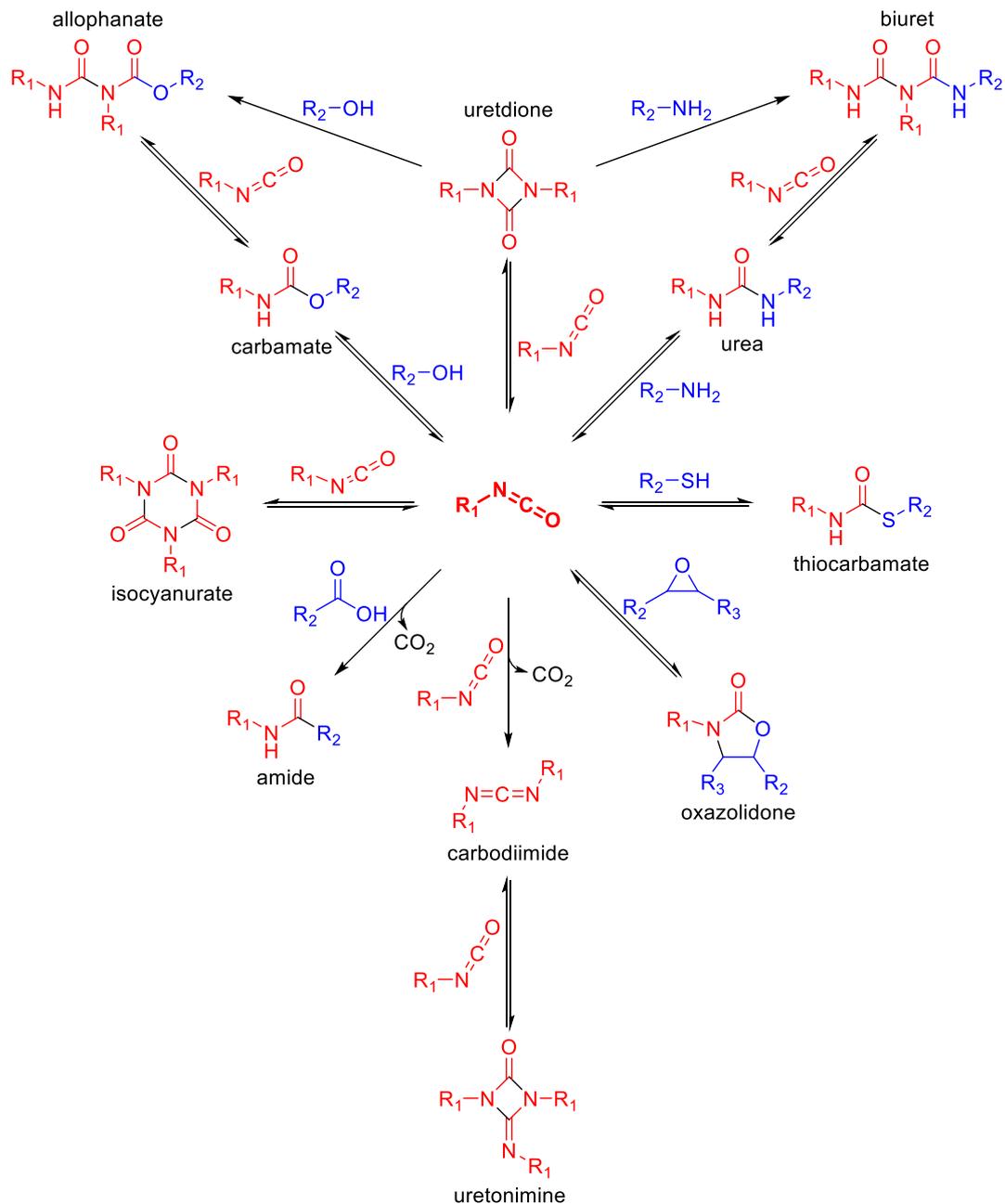


Figure 3 : Réactivité courante des isocyanates.

1.4. Propriétés des polyuréthanes

1.4.1. Polyuréthanes élastomères

Les propriétés des polyuréthanes sont dépendantes de leurs précurseurs. Les monomères aromatiques permettent d'obtenir des structures rigides présentant des propriétés de résistance thermique et de résistance au feu. Ces derniers induisent cependant une sensibilité aux rayonnements UV, pouvant mener à la dégradation du polymère, tandis que les monomères aliphatiques apportent une structure plus flexible et plus résistante aux rayonnements UV, à l'hydrolyse et à l'oxydation.^[11] L'utilisation de monomères de structures

différentes au sein d'une même formulation, incluant segments courts et rigides et segments longs et flexibles, permet de donner à ces matériaux des propriétés d'élastomères thermoplastiques (TPU). En effet, la présence de ces deux types de segments au sein du même matériau polymère permet, le plus souvent, de générer une séparation de phase. Les segments flexibles se trouvant alors sous forme de pelotes déformables, tandis que les segments rigides assurent la cohésion du matériau par réticulation physique due aux nombreuses liaisons hydrogène apportées par les groupements uréthane.^[12] Ces élastomères très versatiles sont utilisés pour leurs propriétés de résistance chimique et de résistance à l'abrasion, leurs propriétés élastiques, et leur biocompatibilité. Ils sont exploités pour des applications très variées après avoir été mis en forme par moulage, sous forme de matériaux poreux (semelles de chaussures, matériaux absorbeurs de vibrations dans les véhicules, ...) ou denses (fibres, cuir synthétique, ...). Les élastomères polyuréthane sont aussi très utilisés en tant que revêtements et sont alors souvent appliqués par pulvérisation (spray).^[13]

1.4.2. Mousses de polyuréthane

Les polyuréthanes sont principalement utilisés comme réseaux 3D (thermodurs) sous la forme de mousses, flexibles ou rigides, à porosité ouverte ou fermée, pour des applications d'absorption de choc, de confort, d'isolation sonore ou thermique. Les mousses polyuréthane sont classiquement produites en exploitant la réaction des isocyanates avec l'eau, formant un acide carbamique instable. La dégradation de ce dernier entraîne la production de CO₂, servant d'agent moussant, et la formation d'une amine. Cette amine peut à son tour réagir avec une fonction isocyanate pour former une liaison urée (Figure 4). La quantité de CO₂ ainsi formé dépend de la quantité d'eau utilisée et sa vitesse de production est facilement contrôlable par l'emploi de catalyseurs comme le bis(2-(diméthylamino)éthyl)éther ou la pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA). L'utilisation de ces catalyseurs ainsi que de catalyseurs activant la réaction de polymérisation permet de maîtriser les cinétiques de réticulation et de moussage et ainsi d'avoir un contrôle sur la morphologie de la mousse formée.^[14,15]

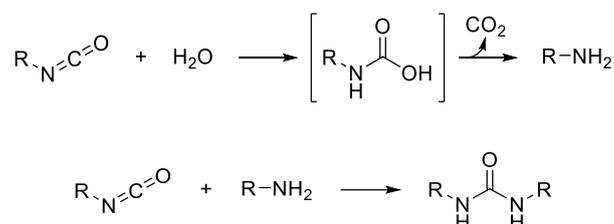


Figure 4 : Réactions d'hydrolyse des isocyanates et de formation d'urées.

Pour des applications d'isolation thermique, les mousses polyuréthane étaient précédemment fabriquées en utilisant des chlorofluorocarbures (CFC) et

hydrochlorofluorocarbures (HCFC) comme agents moussants exogènes comportant une faible conductivité thermique. Cependant ces gaz à effet de serre puissant contribuent à la destruction de la couche d'ozone.^[16] Leur utilisation fut donc restreinte à l'échelle mondiale par le protocole de Montréal mis en place en 1989. Des agents moussants non-chlorés ont été utilisés depuis mais leur contribution au phénomène de réchauffement climatique reste non-négligeable. Aujourd'hui des alternatives non-halogénées (non-chlorées et non-fluorées) sont privilégiées, comme le cyclopentane ou le CO₂, mais leur conductivité thermique est bien plus élevée que celle des gaz fluorés qui restent préférés pour la fabrication des mousses rigides à cellules fermées utilisées pour l'isolation thermique.

Au vu de la production mondiale croissante des polyuréthanes, la question de leurs impacts écologique et sanitaire se pose. Dans un objectif de développement durable, le développement de matériaux biosourcés est de plus en plus étudié et les polyuréthanes, classiquement pétrosourcés, sont aussi sujets à cette démarche. Des polyisocyanates et polyols dérivés de biomasse (lipides, polysaccharides, ...) sont déjà commercialisés.^[11,17] Ces polyisocyanates biosourcés sont produits à partir de dérivés de saccharides, de dimères d'acides gras, ou de dérivés d'acides aminés, par des procédés non-communiqués, mais pouvant inclure la phosgénation. Il reste nécessaire de développer des procédés de production respectant les principes de la chimie verte et de produire des monomères biosourcés économiquement viables. La fin de vie des polyuréthanes reste également une problématique complexe liée aux politiques nationales sur le traitement et le recyclage des déchets plastiques, qui sont, pour la très grande majorité, enfouis dans les sols.^[18] Des solutions sont progressivement proposées pour leur recyclage, comme la dépolymérisation,^[19] le recyclage biologique ou enzymatique^[20], ou encore le recyclage thermomécanique.^[21] La problématique sanitaire majeure des polyuréthanes vient de l'utilisation d'isocyanates, connus pour leur effet irritant sur les muqueuses, se traduisant par le développement d'asthme et d'allergies après des expositions répétées. De plus, ils sont classifiés en tant que composés CMR, cancérigènes pour l'animal et potentiellement pour les humains. Ces risques sont à l'origine d'une régulation internationale de plus en plus stricte sur leur utilisation, avec notamment la réglementation REACH au sein de l'Union Européenne,^[22] et l'entrée en vigueur depuis 2023 d'une mesure visant à réduire l'exposition professionnelle aux diisocyanates, en limitant leur utilisation dans les formulations à moins de 0,1% en masse, ou en imposant le suivi d'une formation sur l'utilisation sûre des diisocyanates par les applicateurs.

2. Toxicité et exposition aux isocyanates

2.1. Enjeux et problématiques

Les isocyanates sont le plus souvent produits à partir du phosgène, gaz toxique, utilisé comme gaz de combat pendant les première et seconde guerres mondiales et mortel à court terme dès 30 ppm/min d'exposition.^[23] En France, depuis 1985, une trentaine d'incidents industriels impliquant du phosgène ont été référencés par le Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels (BARPI), rattaché au ministère de la Transition écologique et de la Cohésion des territoires, dans la base de donnée ARIA (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents).^[24] Parmi ces incidents, un décès a été recensé après exposition en 1990.

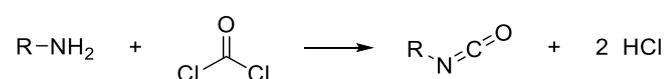


Figure 5 : Synthèse d'isocyanate à partir de phosgène.

L'incident le plus dramatique lié aux isocyanates fut la catastrophe de l'usine de pesticide Union Carbide India Limited de Bhopal (Madhya Pradesh, Inde), en 1984. Cet incident fut causé par l'introduction, par erreur, d'eau dans un réservoir d'environ 40 tonnes d'isocyanate de méthyle, conduisant à une augmentation de pression et à la rupture du réservoir, provoquant une fuite d'isocyanate de méthyle qui se répandit alors au-dessus de la ville, recouvrant une zone de 700 000 habitants. Plus de 550 000 victimes sont dénombrées, dont 8000 décès dans les deux semaines suivant l'incident et 8000 autres par la suite.^[25] Les causes exactes du déversement d'eau dans le réservoir sont disputées, cependant des négligences aux plans de la maintenance, de la sécurité, de la formation du personnel, des moyens et de la prévention restent indéniables. Une exposition aux isocyanates aussi importante, quant au nombre de victimes et de concentration d'isocyanate, reste un cas exceptionnel.

Les diisocyanates utilisés pour la production de polymères sont généralement moins volatiles mais sont cependant souvent pulvérisés sur des surfaces, ce qui accroît le risque d'exposition. Ils sont utilisés dans les industries automobile, chimique, du bois, de l'électronique, de la métallurgie (moules) et plus globalement dans les peintures et mousses. Comme évoqué précédemment, ces diisocyanates et leurs dérivés sont potentiellement dangereux pour les humains. Leurs vapeurs et aérosols sont irritants pour les yeux et le système respiratoire^[26] et peuvent entraîner une diminution des capacités pulmonaires et l'apparition d'asthme ou d'allergies,^[27,28] même à de faibles quantités ou lors d'expositions indirectes,^[29] tandis qu'un contact avec la peau peut être à l'origine de dermatites.^[30] Les études évaluant l'impact sanitaire des polyisocyanates se concentrent généralement sur le

MDI, le TDI et le HDI, car ce sont les diisocyanates les plus utilisés. Le MDI et le TDI représentent, en effet, plus de 90% du marché des diisocyanates dans l'Union Européenne en 2017.^[31]

2.2. Pathogénicité

L'exposition à des taux élevés de diisocyanates peut engendrer un effet toxique direct sur les muqueuses. À de plus faibles taux, les mécanismes pathologiques menant à l'apparition d'asthme chez les personnes exposées aux isocyanates sont complexes.^[32] Cet asthme, dont les symptômes peuvent apparaître même à de très faibles taux, suite à une sensibilisation et une période de latence, peut s'apparenter à un asthme allergique. Les asthmes allergiques se manifestent par l'intermédiaire d'immunoglobulines E (IgE), anticorps produits en surnombre chez les personnes atteintes d'allergies, et, entre autres, responsables de réactions inflammatoires. Cependant, une part importante des personnes affectées par les isocyanates ne présente pas de taux anormaux en IgE spécifiques aux isocyanates.^[33] Le diagnostic et l'origine de l'asthme chez ces patients est donc plus difficilement identifiable.

La classification du TDI en tant que composé cancérigène pour les animaux est basée sur une étude durant laquelle du TDI commercial (mélange d'isomères 2,4- et 2,6-, 80%/20%) fut administré par voie orale (gavage) à des rats et souris.^[34] Cependant, l'acidité de l'estomac est favorable à l'hydrolyse du TDI en diamine (TDA) cancérigène, et des conditions plus neutres retrouvées dans le reste de l'organisme ne semblent pas suffisantes pour permettre la détection de TDA.^[35] L'absorption de cet isocyanate par inhalation semble conduire préférentiellement à la formation d'adduits produits par réaction avec des biomolécules comportant des groupements nucléophiles. Ainsi, aucune trace de diisocyanate ni de diamine libre n'a été détectée dans l'urine ou le sang de manipulateurs exposés,^[36,37] et l'hydrolyse de ces prélèvements permet de dissocier les produits de réaction isocyanate/protéine en amines et ainsi quantifier ces biomarqueurs. L'exposition de rats et de souris à des vapeurs de TDI commercial à des taux de 0,05 et 0,15 ppm (pendant 6h/jour, 5 jour/semaine pendant environ 2 ans) a résulté en une irritation des voies respiratoires et une diminution de la prise de poids des sujets, mais n'a pas permis de mettre en évidence une prévalence de tumeur.^[38] Par des tests d'inhalation au ¹⁴C-TDI sur des rats (0,026 à 0,821 ppm, 4h), il a été possible de détecter les adduits de TDI marqués dans tous les tissus analysés, majoritairement dans les voies respiratoires (surtout la trachée), mais aussi dans l'estomac, les reins et le système sanguin.^[39] Dans le plasma, 95% de dérivés de ¹⁴C-TDI détecté étaient sous forme d'un conjugué de masse molaire >10 kDa, impliquant la réaction préférentielle du ¹⁴C-TDI avec des biomolécules. L'hydrolyse du TDI reste une possibilité mais l'amine produite forme

potentiellement elle aussi un adduit avec une biomolécule, expliquant sa non-détection sous forme libre.

Les isocyanates peuvent réagir avec les groupements nucléophiles de différentes protéines de transport ou peptides comme l'albumine, la kératine, la tubuline ou le glutathion,^[40,41] inhibant ainsi leur activité et formant en plus de nouveaux antigènes. Sur des cultures de cellules épithéliales bronchiques humaines, par exemple, des concentrations entre 20 et 1000 ppb de vapeurs de TDI provoquent la formation d'un adduit TDI-tubuline, se traduisant par une modification des cytosquelettes et l'entrave des cils vibratiles.^[42] Il a aussi été mis en évidence une augmentation de la production de mucus, ainsi qu'une cytotoxicité observée à partir de 30 min pour des concentrations ≥ 100 ppb. Par biopsie, lavage bronchoalvéolaire et analyse des expectorations de sujets exposés aux isocyanates, des quantités importantes de lymphocytes T ainsi que différentes cytokines ont été détectées. Ces résultats présentent des réactions immunitaires pouvant être à l'origine d'hypersensibilisation.^[41,43,44] À l'instar des anticorps IgE, ces résultats laissent la discussion ouverte sur le pathomécanisme complexe à l'origine de cet asthme, qui semble provoquer une réponse immunitaire dépendant de paramètres variés comme le type d'isocyanate, la concentration, la fréquence et le temps d'exposition ou l'exposition à d'autres sensibilisateurs.

Comme évoqué précédemment, les personnes exposées aux isocyanates peuvent présenter des sensibilités variables d'un individu à un autre et seulement une partie des manipulateurs exposés développent de l'asthme. En effet, la sensibilité aux isocyanates est dépendante de facteurs génétiques^[45,46] et épigénétiques.^[47,48] Des marqueurs épigénétiques, groupements pouvant se fixer sur l'ADN ou sur les histones, protéines permettant de compacter l'ADN, influencent la transcription et l'expression des gènes. La présence de ces marqueurs est liée à l'apparition ou non d'asthme chez les manipulateurs exposés car ils sont notamment présents pour des gènes impliqués dans les réponses immunitaires ou encore le transport et l'élimination d'antigènes.^[49] Ils peuvent contribuer à des différences de sensibilité et/ou de symptômes chez les manipulateurs exposés, et ont un impact sur différents biomarqueurs (IgE, IgG, adduits d'isocyanates). Des tests *in vitro* et *in vivo* ont par ailleurs permis de mettre en évidence l'impact de conjugués d'isocyanates sur l'expression des gènes de cellules immunitaires humaines (lysosomes), ainsi que sur une famille de récepteurs de reconnaissance de motifs moléculaires, liés à l'apparition d'asthme.^[41] Aussi, chez les personnes les plus sensibles, la diminution des capacités pulmonaires peut persister plusieurs années après la fin des expositions aux isocyanates.

2.3. Un impact sur les manipulateurs à travers le monde

Les études évaluant l'impact sanitaire des isocyanates sur les manipulateurs exposés ont principalement eu lieu pour les manipulateurs de l'industrie automobile, des mousses, du bois, du bâtiment et des fonderies. Le contrôle de l'exposition des manipulateurs aux isocyanates peut être effectué par mesure de la concentration en isocyanate dans l'air ou encore par biomonitoring (mesure du taux d'amines, produites par hydrolyse des isocyanates, dans les urines).^[37,50,51] Les taux d'exposition des manipulateurs sont variables du fait de la diversité d'application des PU (sous forme de revêtements, de colles, de joints, d'élastomères, de blocs de mousses, de mousses projetées, ...) et de l'utilisation d'équipements de protection divers.^[52] De plus, l'exposition peut avoir lieu au moment de l'application mais aussi lors de la découpe de matériaux partiellement durcis, ou lors du chauffage du matériau. Les monomères les plus volatils ainsi que ceux utilisés sous forme d'aérosols présentent alors le plus grand risque d'exposition.^[53]

Des études de cohortes de manipulateurs d'usines de production de mousses PU au Royaume-Uni,^[54] aux États-Unis^[55] et en Suède,^[56] durant la deuxième moitié du 20^{ème} siècle et pendant une période d'environ 40 ans, rapportent un nombre supérieur de cancer du poumon chez les femmes, sans toutefois observer de lien de causalité avec le taux d'exposition aux isocyanates (TDI, MDI). La mortalité globale, le taux d'apparition de cancers et la mortalité due à des maladies respiratoires des populations étudiées (i.e. hors contrat à très court terme) n'ont pas vu d'augmentation. Ces résultats sont influencés par la possible exposition à d'autres agents chimiques toxiques, ou encore par la jeune population étudiée (effet manipulateur sain).

En France entre 1996 et 1999, les diisocyanates étaient la 2^{ème} cause diagnostiquée d'asthme professionnel (14,1%), derrière la farine (20,3%), et suivie par le latex (7,2%), les aldéhydes (5,9%) et les persulfates (5,8%),^[57] et représentent environ 3,3 cas par million de manipulateurs par an (soit 76 cas par an). L'incidence de ces agents étiologiques est variable selon les pays et les données rapportées sous-estiment généralement le nombre de cas réels. Toutefois, les maladies professionnelles provoquées par les isocyanates ont un coût individuel et sociétal non négligeable.^[58-60] La causalité n'est pas toujours établie entre l'activité professionnelle des patients (qui peuvent être exposés à plusieurs produits chimiques), et leurs symptômes (pouvant se traduire par une simple gêne respiratoire), et le signalement de maladies professionnelles n'est pas toujours réalisé par les manipulateurs, craignant des conséquences sur leur emploi, mal informés sur ce type de risques et de dispositifs, ou encore lassés par les démarches administratives. Pour ces raisons, le dossier soumis à l'Agence Européenne des Produits Chimiques (ECHA) et à l'origine des restrictions REACH sur les

diisocyanates, propose trois approches pour estimer l'incidence annuelle des diisocyanates sur l'asthme professionnel dans les pays membres de l'Union Européenne (UE).^[61,62]

La première approche se base sur des données fournies par 16 pays de l'UE, représentant 76% de la totalité des manipulateurs de l'UE. Elle procède par interpolation du nombre de cas enregistrés sur les autres pays de l'UE, et applique une compensation pour contrer le sous-diagnostic, estimant ainsi le nombre de cas annuels de maladies respiratoires causées par les diisocyanates entre 470 et 2350 sur la totalité de l'UE. En retenant l'estimation haute, un taux d'incidence de 0,16% représente alors chaque année 16 cas d'asthme professionnel pour 10000 manipulateurs exposés à des taux élevés de diisocyanates (i.e. 1,45 million estimés dans l'UE).

La deuxième approche se base sur des revues portant sur des études transversales des effets respiratoires suite à l'exposition aux TDI et MDI et des études de cas sur les expositions aux TDI, MDI et HDI. Ces publications révèlent l'apparition de cas d'asthme professionnel chez des manipulateurs exposés à des quantités faibles de diisocyanates, i.e. dont l'exposition moyenne par journée de 8h en semaine de 40h (8h-TWA) ne dépasse pas 5 ppb (soit 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Cela peut être expliqué soit par des pics d'exposition, de possibles expositions cutanées ou simplement par une toxicité aiguë même à de faibles taux d'exposition. Les taux d'incidence alors rapportés varient entre 0,2 et 0,7%, soit entre 2900 et 10150 cas annuel d'asthme liés aux diisocyanates chez les manipulateurs les plus exposés dans l'UE.

La troisième approche se base sur le taux d'asthme attribué aux isocyanates parmi la proportion de nouveaux cas d'asthme chez l'adulte assigné à l'asthme professionnel. Les taux d'incidence alors rapportés varient entre 0,42 et 0,50%, soit entre 6058 et 7269 cas annuel d'asthme liés aux diisocyanates chez les manipulateurs les plus exposés dans l'UE.

Ces trois approches ont chacune leurs défauts propres en plus de ceux déjà mentionnés à propos de la sous-évaluation des cas. La première dépend du système de recensement des cas des différents pays, la deuxième est prône à l'effet du manipulateur sain, quant à la troisième, les taux et fractions utilisés sont très variables selon les pays et selon les autres agents étiologiques couramment rencontrés. Suite à ce rapport, le Comité d'Evaluation des Risques (RAC) de l'ECHA a rappelé les possibles surestimations et sous-estimations du nombre de cas de maladies respiratoires, avant d'adopter une position sur les mesures de restriction proposées et de les modifier légèrement,^[63] menant à l'amendement de la Commission Européenne sur les restrictions REACH en 2020^[22] sur l'utilisation de diisocyanates. Cette restriction limite à partir du 24 Août 2023 l'utilisation de diisocyanates à des concentrations <0,1% en masse, à l'exception, pour les applicateurs, d'avoir suivi avec

succès une formation sur l'utilisation sûre des diisocyanates (avec une période de transition de 3 ans). Cette restriction ne prend pas en compte les isocyanates à fonctionnalité plus élevée (isocyanurates, ...) et jugés moins dangereux car moins volatiles.

L'utilisation d'équipements adaptés à la protection individuelle ou collective (cabines, ventilations, hottes, gants, combinaisons, masques à cartouche) des manipulateurs ainsi que leur sensibilisation aux risques liés à leur activité sont des moyens efficaces pour lutter contre les maladies respiratoires professionnelles liées aux isocyanates. Cette nouvelle réglementation vient compléter les mesures déjà adoptées dans l'industrie.^[27,64,65] Cependant, la diminution des cas de manipulateurs impactés par les isocyanates a fini par atteindre un palier. Le type d'équipement utilisé, la sensibilisation à des taux non-détectés et l'exposition par voie cutanée semblent être des possibilités expliquant cette tendance. En effet, comme évoqué précédemment, les isocyanates sont irritants pour la peau et peuvent être à l'origine de dermatites allergiques.^[30] De plus, cette voie d'exposition peut contribuer à une sensibilisation respiratoire.^[35,66] L'étude d'expositions cutanées de rats au ¹⁴C-TDI et ¹⁴C-MDI (jusqu'à 4 mg/cm² et 12 mg/cm² respectivement) démontre la faible absorption des isocyanates au sein du derme (~1% de la dose appliquée), tandis qu'une grande proportion réagit rapidement avec les biomolécules présentes dans les tissus de la zone d'exposition.^[67] Leur toxicité est ainsi limitée à ces zones, sans néanmoins prévenir d'une sensibilisation.^[68] Des biomarqueurs mesurés dans les urines de manipulateurs, exposés aux isocyanates (HDI) sur des zones non-protégées de leur peau,^[48] indiquent une absorption partielle au sein de l'organisme par cette voie chez les humains, même si elle est souvent associée à une exposition respiratoire. Des prélèvements cutanés permettent de quantifier cette voie d'exposition,^[48,69] mais peuvent être difficiles à mettre en place. Pour limiter l'exposition cutanée des manipulateurs aux isocyanates, l'utilisation d'équipements de protection individuelle doit être plus spécifique afin de limiter les zones de peau apparente ainsi que la pénétration des produits à travers les équipements (gants en nitrile épais, combinaisons intégrales, masques intégraux à cartouche avec filtre adapté aux vapeurs et/ou aérosols), et ces équipements doivent être maintenus correctement.^[29,70]

3. Alternatives à l'utilisation d'isocyanates pour la production de PU

Afin de limiter l'exposition aux isocyanates des manipulateurs produisant des PUs, trois stratégies peuvent être utilisées. La première consiste à produire des PUs par d'autres méthodes de synthèse n'utilisant pas d'isocyanates, les PUs ainsi obtenus sont souvent appelés « Non-isocyanate polyurethanes », ou NIPUs. La deuxième se base sur la réversibilité des liaisons formées entre les isocyanates et des réactifs nucléophiles, alors appelés agents bloquants, et sélectionnés spécifiquement pour former des liaisons relativement faibles. La

régénération des isocyanates est alors possible par dissociation thermique lors du procédé de mise en œuvre. La troisième stratégie consiste à utiliser des méthodes permettant de synthétiser, à partir de précurseurs moins toxiques, les isocyanates *in situ*, directement dans le milieu réactif en présence de polyols. Après formation, ils sont alors rapidement convertis, évitant ainsi l'exposition des manipulateurs.

Il existe de nombreuses méthodes pour la synthèse de carbamates ou d'isocyanates *in situ*. Cependant, beaucoup ne sont pas adaptées à la synthèse de polyuréthanes, que ce soit pour des problématiques de toxicité des réactifs, de purification, de rendement, de montée en échelle ou de coût. Ces voies présentent cependant un intérêt scientifique et peuvent potentiellement être développées et exploitées à l'avenir pour des synthèses efficaces de polyuréthanes. D'autres protocoles faisant intervenir des précurseurs très toxiques, tels les chloroformates, par exemple, ne seront pas décrits ici.^[71,72]

3.1. Synthèse d'uréthanes et de polyuréthanes sans isocyanate

L'ouverture de carbonates cycliques (à 5 ou 6 chaînons) par des amines, mène à la formation de polyhydroxyuréthanes (PHU), qui diffèrent des PUs classiques par la présence de groupements hydroxyle pendants le long du squelette (Figure 6). Ainsi, les propriétés des PHUs obtenus diffèrent en partie de celles des PUs classiques synthétisés à partir de précurseurs de structure équivalente. Par ailleurs, les carbonates cycliques utilisés peuvent être facilement biosourcés^[73-76] et synthétisés en exploitant le CO₂. Cette voie de synthèse a fait l'objet d'un intérêt particulier durant les 15 dernières années, suite à la mise en place de REACH en 2007. Les propriétés des PHUs décrits dans la littérature sont de plus en plus variées, permettant l'utilisation de ces derniers sous forme de mousses flexibles,^[77] de mousses à résistance au feu,^[78] de colles,^[79] de revêtements,^[80,81] ou de matériaux diélectriques^[82] pour ne citer que quelques exemples.

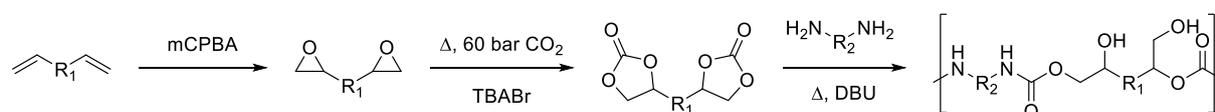


Figure 6 : Exemple de synthèse de PHU.

La polymérisation cationique par ouverture de cycle de carbamates cycliques à 6 ou 7 chaînons permet l'obtention de PU dès 67°C,^[83] avec une dispersité proche de 2 et des masses molaires d'environ 30 kDa^[84] en moins de 24h (Figure 7). Les carbamates cycliques peuvent être obtenus à partir d'amino-alcools par réaction avec du carbonate de diphenyle^[85] ou avec du CO₂ pressurisé (dans MeOH, 150°C, 6 MPa).^[86] La dépolymérisation catalysée des PUs ainsi obtenus a été réalisée avec succès sur des temps de réaction longs (~24h) mais n'a pas été développée davantage.^[85]

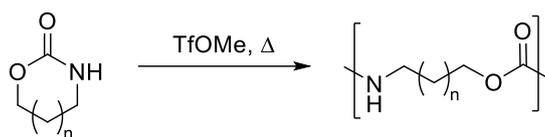


Figure 7 : Synthèse de PU par polymérisation par ouverture de cycle.

La réaction entre une aziridine et du CO_2 supercritique (scCO_2) mène à la formation d'un copolymère statistique poly(uréthane-amine) (Figure 8). Ce copolymère présente une température critique inférieure de solubilité (LCST) dépendante du taux de CO_2 inséré, et varie de 41 à 85°C.^[87] Ce type de propriété est particulièrement intéressant dans le domaine des polymères pour des applications biologiques, comme la délivrance de médicaments, par exemple. Cependant, les aziridines sont très toxiques, les rendements de réaction sont faibles et des réactions secondaires peuvent avoir lieu, générant la formation de ramifications par réaction des amines secondaires ou la formation d'oxazolidone par réarrangement d'un intermédiaire zwitterionique ou par backbiting.^[88]

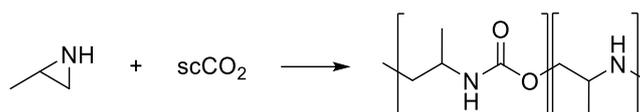


Figure 8 : Synthèse de poly(uréthane-amine) à partir d'aziridine et de scCO_2 .

Par condensation d'une diamine avec un carbonate de dialkyle ou de diaryle, il est possible d'obtenir un dicarbamate et un alcool, ce dernier devant être éliminé pendant la réaction. Le dicarbamate (AA) peut alors réagir par réaction de transuréthanisation (ou transcarbamoylation) avec un diol (BB), sous conditions catalytiques, pour produire des PUs pouvant potentiellement être biosourcés^[89] (Figure 9). Les masses molaires obtenues sont encore modérées et les carbonates utilisés sont généralement synthétisés à partir du phosgène. Néanmoins, de nouvelles voies de synthèse plus respectueuses des principes de la chimie verte sont actuellement développées.^[90] Une méthode similaire peut être envisagée avec les tert-butyl carbamates obtenus par réaction entre une amine et du Boc_2O dans des conditions basiques, conditions généralement utilisées pour la protection des fonctions amine des acides aminés.

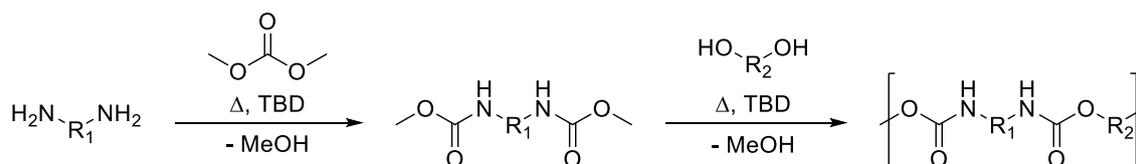


Figure 9 : Synthèse de PU par transuréthanisation via l'utilisation de DMC.

La réaction à trois composants entre une amine primaire, du CO₂ et un électrophile (halogénure d'alkyle, alcool, époxyde, tosylate d'alcool) mène à la formation d'un carbamate par l'intermédiaire d'un acide carbamique instable. L'utilisation de bases renforçant la nucléophilie d'un anion carbamate intermédiaire permet de réduire les temps de réaction (~24h) et d'obtenir de bons rendements (60-96%) même à température ambiante sous 1 atm (Figure 10).^[91-94]

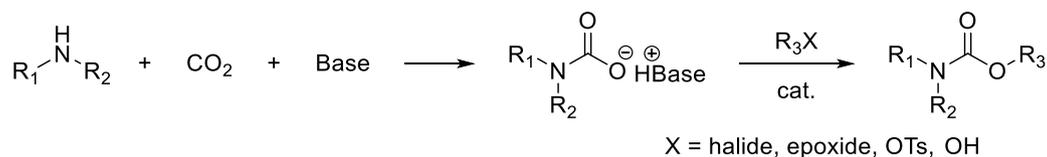


Figure 10 : Synthèse de carbamate à partir d'amine et de CO₂.

L'utilisation du carbonyldiimidazole (CDI) permet d'introduire, la fonction carbonate lors de la polycondensation entre une diamine et un diol (Figure 11). Bien que cette voie de synthèse produise une grande quantité de produit secondaire (imidazole), elle a pu être utilisée pour la synthèse de dendrimères de PU,^[95] de carbamates à partir de phénols en phase aqueuse,^[96] de TPU,^[97] et de mousses PU.^[98]

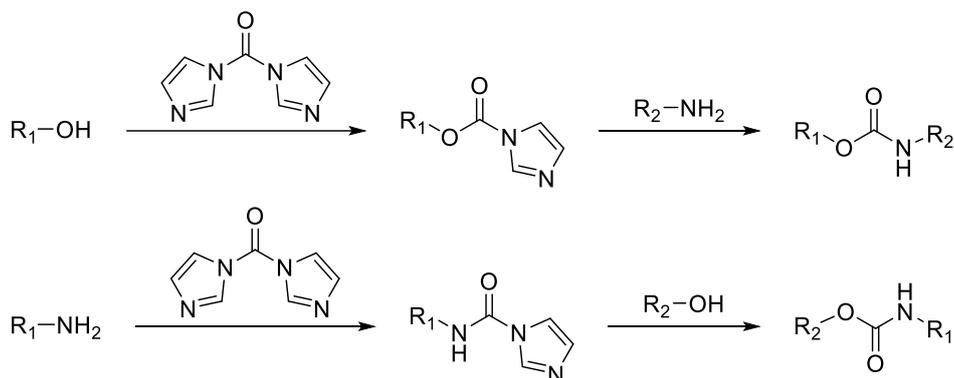


Figure 11 : Synthèse de PU par utilisation de CDI.

La carbonylation oxydante d'amine permet d'accéder à des carbamates en utilisant du CO et de l'O₂ par catalyse métallique (Figure 12a). D'abord décrite sous des conditions de pression et température élevées et catalysée avec un système palladium/iodure,^[99] cette voie a ensuite été développée dans des conditions plus douces, à température ambiante et 1 atm avec un système catalytique palladium/cuivre.^[100] En utilisant du formate de méthyle, potentiellement produit à partir de CO₂, la carbonylation oxydante de diamino toluène, dans des conditions similaires aux travaux de Fukuoka *et al.*, a permis la formation de dicarbamates (Figure 12b), donnant la possibilité de produire des PUs par transuréthanisation.^[101] De manière similaire, il est possible d'accéder à basse température, à partir d'amines secondaires, à des méthylcarbamates, par incorporation de CO, cette fois par l'intermédiaire

d'un complexe $(R-NH-R')_2CuLi$ (Figure 12c).^[102] Cependant, les rendements obtenus sont limités par une réaction compétitrice menant à la formation d'oxamides (ou oxalamides) (~30%).

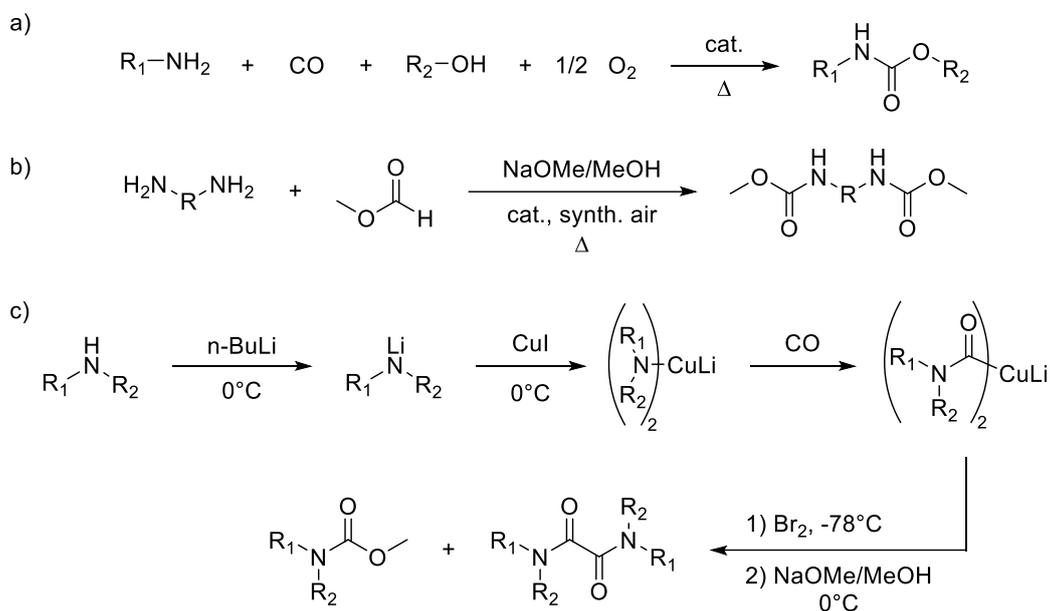


Figure 12 : Synthèse de carbamate par carbonylation oxydante d'amines.

La réaction entre un aldéhyde et un carbamate primaire, sous catalyse acide, permet l'obtention d'un héli-aminal. Ce dernier peut réagir avec un autre carbamate primaire, menant ainsi à l'obtention d'un dicarbamate par condensation (Figure 13),^[103] *via* un mécanisme similaire à celui de l'amination réductrice d'aldéhyde.^[104] Pour la formation de polymères, les carbamates primaires sont accessibles par transestérification de polyols avec du carbamate de méthyle, pouvant être obtenu à partir de méthanol et d'urée. Ce procédé (breveté par Dow Global Technologies) permet, par exemple, la production de réseaux thermodurcissables par l'utilisation de dialdéhydes formant ainsi quatre liaisons uréthane.

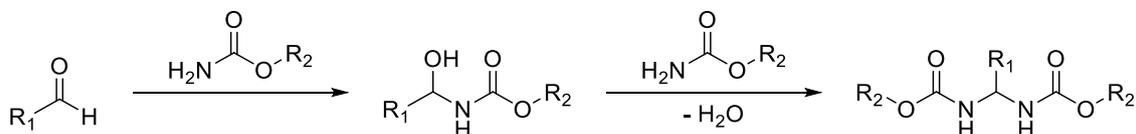


Figure 13 : Formation de liaisons uréthane par condensation d'un aldéhyde et de carbamates primaires.

L'addition nucléophile à haute température entre un oximinoacétoacétate et une amine primaire aromatique, permet l'obtention rapide de carbamates aromatiques sans utilisation de solvant ni de catalyseur, formant un 2-oxopropionamide comme produit secondaire (Figure 14).^[105]

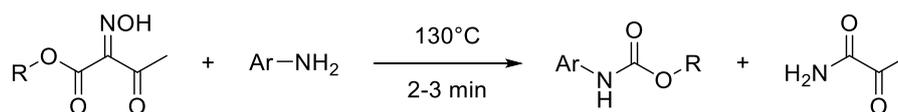


Figure 14 : Synthèse de carbamate à partir d'oximinoacétoacétate.

La synthèse d'oxime-carbamate, liaison intéressante pour ses propriétés de réversibilité,^[106] se fait classiquement par réaction entre un oxime et un isocyanate. Elle est cependant aussi possible à partir d'isocyanides (ou isonitriles) et d'oxime en utilisant du *N*-iodosuccinimide (NIS) comme catalyseur et du tert-butyl hydroperoxide (TBHP) comme oxydant (Figure 15).^[107] Une deuxième étape exploitant un nucléophile peut alors permettre l'obtention d'urées asymétriques (avec une amine) ou de carbamates (avec un alcool), mais pas de thiocarbamates (avec un thiol), et régénérer une partie de l'oxime utilisé initialement.

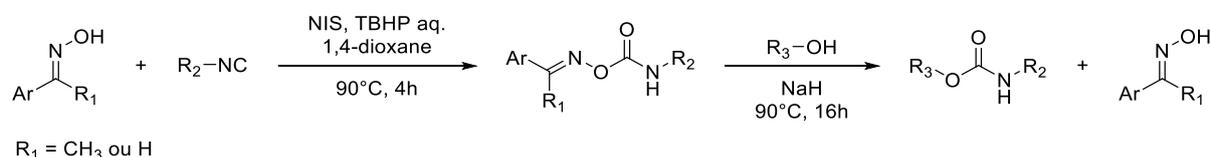


Figure 15 : Synthèse de carbamate à partir d'isocyanide.

L'obtention de carbamates est aussi possible par réduction de nitriles en utilisant du nickel(II) comme catalyseur et du NaBH₄ en excès en présence de Boc₂O, pour obtenir un tert-butyl carbamate (Figure 16).^[108] Cette méthode est une alternative à la protection d'amines avec un groupement Boc en conditions basiques.

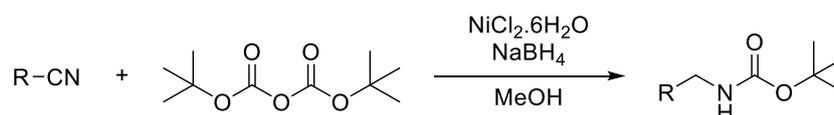


Figure 16 : Synthèse de carbamates à partir de nitrile.

Ainsi de nombreuses méthodes ont été développées pour la formation d'uréthanes sans utilisation d'isocyanates (

Tableau 1). Les plus versatiles suscitent déjà un grand intérêt auprès de la communauté scientifique et des industriels (en particulier la polyaddition carbonate-amine et la transuréthanisation), et leur exploitation pour la production de polyuréthanes est de plus en plus développée. Néanmoins, d'autres méthodes requièrent des précurseurs à la synthèse laborieuse, ou des conditions expérimentales difficilement adaptables à la production de polymères.

Tableau 1 : Voies d'accès aux uréthanes sans isocyanate.

Méthode	Avantages	Limites	Références
Addition carbonate-amine	Nombreuses applications Capture de CO ₂ Structures variées Potentiellement biosourcés	PHUs aux propriétés différentes des PUs à structures chimiques « équivalentes »	[72-81]
Ouverture de carbamates cycliques	Réaction simple, formulations monocomposante	Diversité structurelle des précurseurs limitée	[82-85]
Réaction aziridines et scCO ₂	Capture de CO ₂ Polymères à LCST	Précurseurs toxiques Copolymères à structures limitées Rendements faibles Réactions secondaires	[86,87]
Transuréthanisation de dicarbamates	Structures variées Potentiellement biosourcé	Formation de produits secondaires	[88,89]
Réaction amine, CO ₂ et nucléophile	Disponibilité des précurseurs Capture de CO ₂	Pas d'exemple de formation de polymères Réaction relativement lente	[90-93]
Condensation amine, alcool et CDI	Structures variées Potentiellement biosourcées Nombreuses applications	Forte quantité de produits secondaires	[94-97]
Carbonylation oxydante d'amines	Possible capture de CO Possible en conditions douces	Pas d'exemple de formation de polymères Catalyse métallique Rendements limités	[99-101]
Réaction aldéhyde et carbamate primaire	Potentiellement biosourcé	Composé sensible à l'oxydation	[102,103]
Addition nucléophile oximinoacétoacétate et amine	Réaction rapide à 130°C	Précurseur peu accessible Pas d'exemple de formation de polymères	[104]
Réaction oxime et isocyanide puis alcool	Intermédiaire stable Précurseur régénéré	Synthèse complexe Précurseurs peu accessibles Pas d'exemple de formation de polymères	[106]
Réduction de nitriles	Disponibilité des précurseurs	Pas d'exemple de formation de polymères Forte quantité de produits secondaires	[107]

3.2. Protection réversible des isocyanates

La majorité des réactions impliquant des isocyanates (Figure 3) sont réversibles, c'est-à-dire qu'il existe des conditions permettant de reformer les réactifs de départ, y compris l'isocyanate. Il est possible de classer les fonctions chimiques dérivées d'isocyanate par ordre croissant de stabilité thermique : allophanate < biuret < uréthane < urée < isocyanurate.^[9] La réversibilité de ces adduits d'isocyanate est généralement observée à température élevée (pyrolyse). Cependant, cela peut provoquer des réactions secondaires, comme la formation d'urée ou de carbodiimide. L'utilisation de catalyseurs, comme des silanes,^[109,110] des boranes^[111,112] ou des oxydes métalliques^[113] permet toutefois de diminuer l'énergie nécessaire à cette décomposition ainsi que l'apparition de produits secondaires. Cette réversibilité peut

être mise à profit pour dégrader ou recycler les PUs à la fin de leur cycle de vie. Elle est aussi utilisée pour bloquer les isocyanates et former des réactifs à faible toxicité pour des formulations monocomposant (1K), avec une durée de conservation longue.^[114] Cette stratégie repose sur l'utilisation de nucléophiles formant une liaison uréthane faible par réaction avec un isocyanate. Ce dernier sera régénéré thermiquement lors de l'utilisation (phase d'élimination), pour former une liaison plus stable avec l'autre comonomère (phase d'addition) (Figure 17a). L'utilisation d'agents bloquants est largement exploitée pour des revêtements en polyuréthane, qui peuvent alors être appliqués sous forme de poudre,^[115] en phase aqueuse,^[116,117] ou par électrodéposition.^[118] Cette technique est aussi attrayante pour de nombreuses autres applications pour lesquelles une activation thermique est possible, ainsi que pour les systèmes nécessitant une latence.^[119]

Ce mécanisme peut aussi être concerté ; dans ce cas, les étapes d'élimination et d'addition sont inversées (Figure 17b).^[120] Il s'agit donc ici d'un cas particulier où l'on ne peut pas rigoureusement parler de réversibilité car l'isocyanate n'est pas formé comme intermédiaire. Le mécanisme s'apparente plus à une réaction de polycondensation, comme celui qui est typiquement rencontré lors d'une synthèse de PU par transuréthanisation, ou pour le recyclage chimique des PU, thermoplastiques ou thermodurcissables, *via* des procédés comme la glycolyse, l'hydroglycolyse ou l'aminolyse.^[121-123]

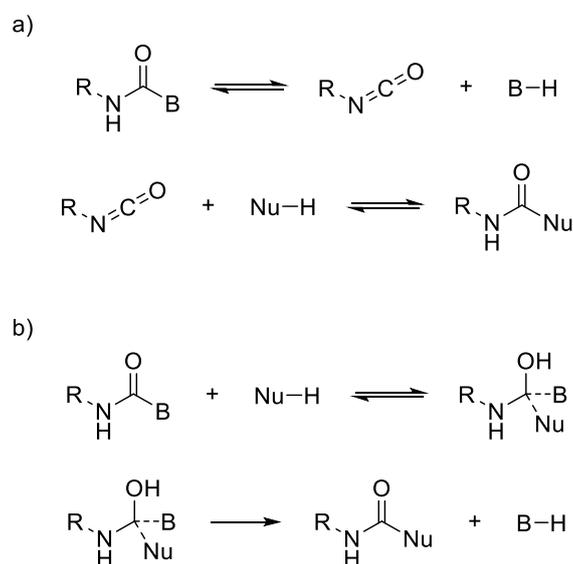


Figure 17 : Mécanismes de déblocage d'isocyanate a) par élimination puis addition, b) par addition puis élimination. B = base, Nu = nucléophile.

Une fois dissocié de l'isocyanate, l'agent bloquant, selon sa volatilité, peut soit s'évaporer, conduisant à des préoccupations toxicologiques mais permettant de déplacer

l'équilibre, soit rester dans le mélange réactif et avoir un rôle de plastifiant. L'agent bloquant peut aussi servir de catalyseur, pour des réactions époxy/amine par exemple.^[124] Il peut aussi être exploité pour amorcer une réaction de polymérisation.^[125,126] Jung *et al.* décrivent l'utilisation d'une O-imino-isourée ((Z)-cyclohexanone O-(N,N'-dicyclohexylcarbamimidoyl) oxime) pour le blocage d'un isocyanurate à terminaison isocyanate.^[125] Par activation thermique dès 68°C, les isocyanates sont déprotégés et l'agent bloquant est dégradé sous forme de radicaux. En présence d'un oligomère comportant des groupements hydroxyle et méthacrylates, des liaisons uréthanes sont alors formées et les radicaux amorcent la polymérisation des méthacrylates (Figure 18). La forte densité de réticulation et la température d'activation basse permettent la formation de revêtements polyuréthane-méthacrylate aux propriétés mécaniques (rhéologie, pénétration) similaires voire supérieures à un système plus classique, en un temps réduit.

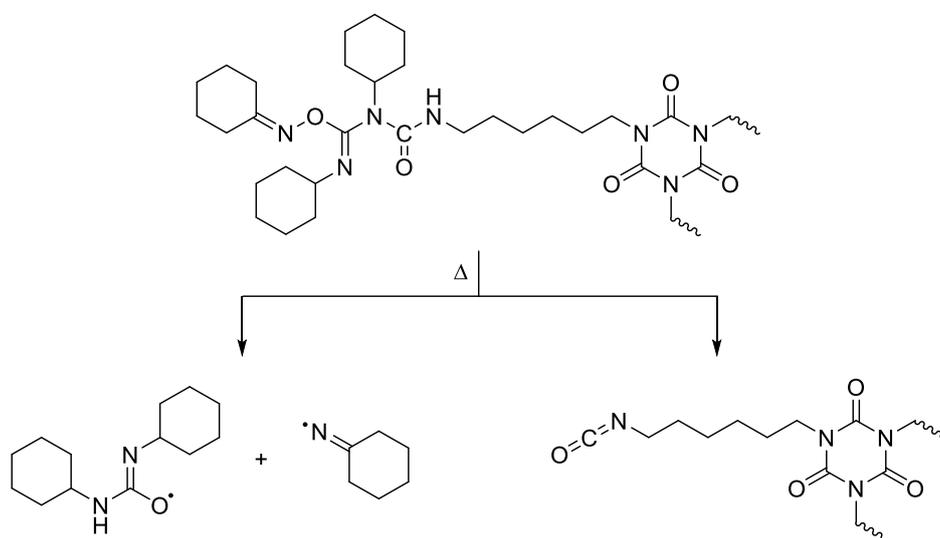


Figure 18 : Déprotection thermique d'isocyanate bloqué par O-imino-isourée.

La structure de l'isocyanate, la nature et la structure de l'agent bloquant, ainsi que l'utilisation de catalyseur, impactent la cinétique et la température de dissociation. Cependant, comme le type d'isocyanate utilisable pour une application ciblée est limité, c'est sur l'agent bloquant et le catalyseur que les études se concentrent principalement. Les agents bloquants sont variés et peuvent être des alcools, des amines (secondaires), des phénols, des pyridinols, des thiophénols, des mercaptopyridines, des thiols, des oximes, des amides, des lactames, des imides, des imidazoles, des amidines, des pyrazoles ou encore des triazoles (Figure 19).^[127]

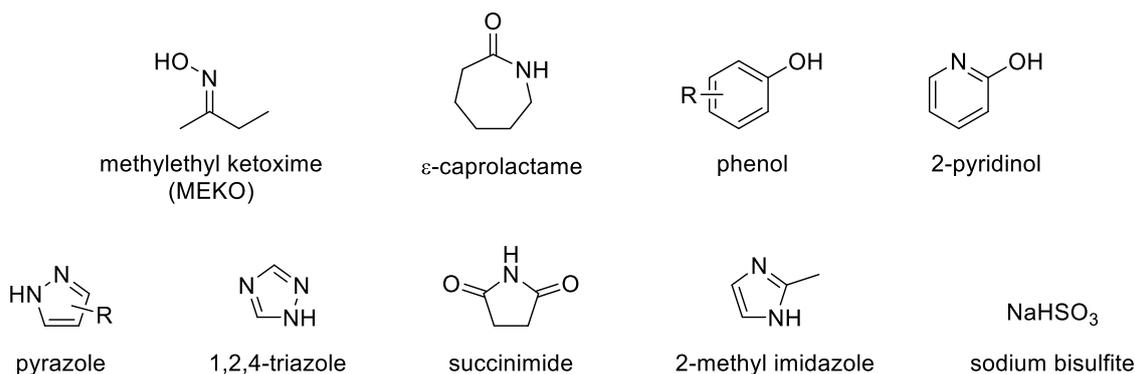


Figure 19 : Exemple de composés utilisés comme agents bloquants des fonctions isocyanate.

L'encombrement stérique des agents bloquants permet généralement de diminuer la température de déblocage. Les substituants présents sur leur structure et diminuant leur nucléophilie auront un impact similaire.^[114,9] De plus, la présence d'un azote nucléophile chez certains agents bloquants hétérocycliques facilite l'étape de déprotonation lors de la dissociation de l'adduit d'isocyanate ; c'est le cas pour les amines secondaires, les oximes, les pyrazoles et les triazoles (Figure 20).^[128,129]

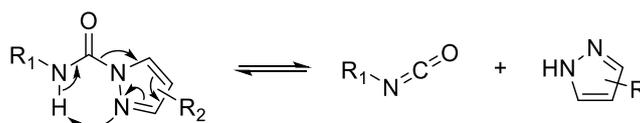


Figure 20 : Dissociation d'un adduit isocyanate/pyrazole.

Les catalyseurs couramment utilisés pour faciliter la dissociation des isocyanates bloqués sont les mêmes que ceux utilisés pour la formation de liaisons carbamate, permettant la consommation rapide des isocyanates formés. On peut citer le DBU, le DABCO ou le DBTDL, ainsi que d'autres catalyseurs organométalliques, au zirconium, zinc et autre, faisant l'objet de nombreux brevets pour ce type d'applications.^[120,127] Le choix du catalyseur et de l'agent bloquant dépend du type de protection, du type d'isocyanate, du temps et de la température de stockage, des conditions réactionnelles, et du type de produits secondaires. En effet, ces derniers peuvent impacter la polymérisation et les propriétés physico-chimiques comme évoqué précédemment.

Les isocyanates bloqués sont ainsi déjà exploités industriellement pour des applications spécifiques (peintures, dispersions aqueuses, revêtements aqueux, revêtements en poudres, revêtements automobiles, adhésifs, joints, ...).^[119] Ils ne sont cependant pas adaptés à la majorité des utilisations des polyuréthanes et requièrent la synthèse d'isocyanates et donc l'utilisation de phosgène, en amont dans leur procédé de production.

3.3. Génération d'isocyanate *in situ*

Pour contourner les problématiques de toxicité des isocyanates pour la synthèse d'uréthanes, une stratégie similaire aux isocyanates bloqués consiste à les synthétiser en présence d'alcools, à partir de précurseurs faiblement toxiques. Ils ne sont alors pas isolés et réagissent rapidement dans le milieu réactionnel, limitant une potentielle exposition des utilisateurs. Il est alors courant de parler d'isocyanates générés *in situ*. Cette stratégie est donc compatible avec les réactions formant des isocyanates avec des rendements élevés, dans des conditions douces, exploitant des réactifs à faible toxicité, et induisant peu ou pas de produits secondaires, idéalement inertes. La formation des liaisons uréthanes, à l'issue de cette génération *in situ*, comporte donc, théoriquement, les caractéristiques et l'efficacité de la réaction « classique » d'addition isocyanate-alcool.

Trois réarrangements sont bien connus pour la formation d'isocyanates et de carbamates en présence d'alcools, sans utilisation de phosgène : il s'agit des réarrangements de Curtius, Hofmann et Lossen. Le réarrangement de Curtius exploite des azotures d'acyle produits généralement par deux voies de synthèse : soit par réaction entre un ester et de l'hydrazine formant alors un hydrazide traité ensuite par de l'acide nitreux (Figure 21a),^[130] soit par réaction entre un chlorure d'acyle et de l'azoture de sodium (Figure 21b). L'azoture d'acyle est alors activable par voies thermique ou photochimique^[131] pour obtenir, par réarrangement, l'isocyanate correspondant, avec un départ de N₂ (Figure 21c). Des PUs thermoplastiques biosourcés ont été produits de cette manière en exploitant des monomères de type AB (azoture d'acyle/alcool) produits à partir de différents acides gras.^[132-134] Un diazoture d'acyle (monomère de type AA) produit à partir de furane (biosourcé) a été utilisé pour la production de PUs thermoplastiques et thermodurcissables (par formation d'isocyanurates).^[135] La présence de groupements nitro sur la structure du polyol (2-nitro-*p*-xylène glycol) a alors donné des propriétés de photodégradation à ces PUs thermoplastiques. Ceci grâce au photoclivage des fragments *o*-nitrobenzyls en position β de l'uréthane, et la génération finale de nitrosobenzaldehyde, d'amine et de CO₂. Dans d'autres travaux se basant sur des diazotures d'acyle produit à partir de dérivés de furane, l'exploitation de l'azote gazeux produit pendant la formation de l'isocyanate a permis, lors de la synthèse de réseaux thermodurcissables, d'obtenir des mousses PU automoussantes à 120°C.^[136] Les azotures d'acyle sont des composés toxiques et explosifs, mais peuvent être produits *in situ* à partir d'acide carboxylique par réaction avec de l'azoture de diphenylphosphoryle (DPPA), composé liquide stable formé à partir d'azoture de sodium et de diphenyl chlorophosphate.^[137]

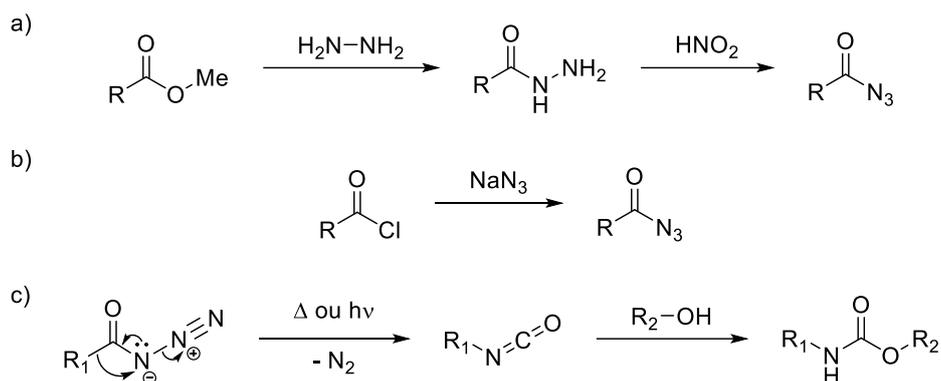


Figure 21 : Synthèse d'azoture d'acyle et réarrangement de Curtius.

Les premières méthodes exploitant le réarrangement de Hofmann consistaient à oxyder une amide primaire avec Br_2 , en conditions basiques, menant au réarrangement permettant d'obtenir l'isocyanate correspondant (Figure 22). La toxicité de Br_2 a ensuite conduit au développement de voies utilisant d'autres oxydants, notamment des iodures hypervalents, ou des procédés dérivés comme le réarrangement de aza-Hofmann à partir d'amidines.^[138] Ces méthodes donnent ainsi accès aux carbamates par une réaction rapide, à température ambiante, avec de bons rendements, mais nécessitent néanmoins une étape de purification.^[139,140] Aucun exemple de méthode exploitant ce réarrangement pour la production de polyuréthane n'a été trouvé dans la littérature.

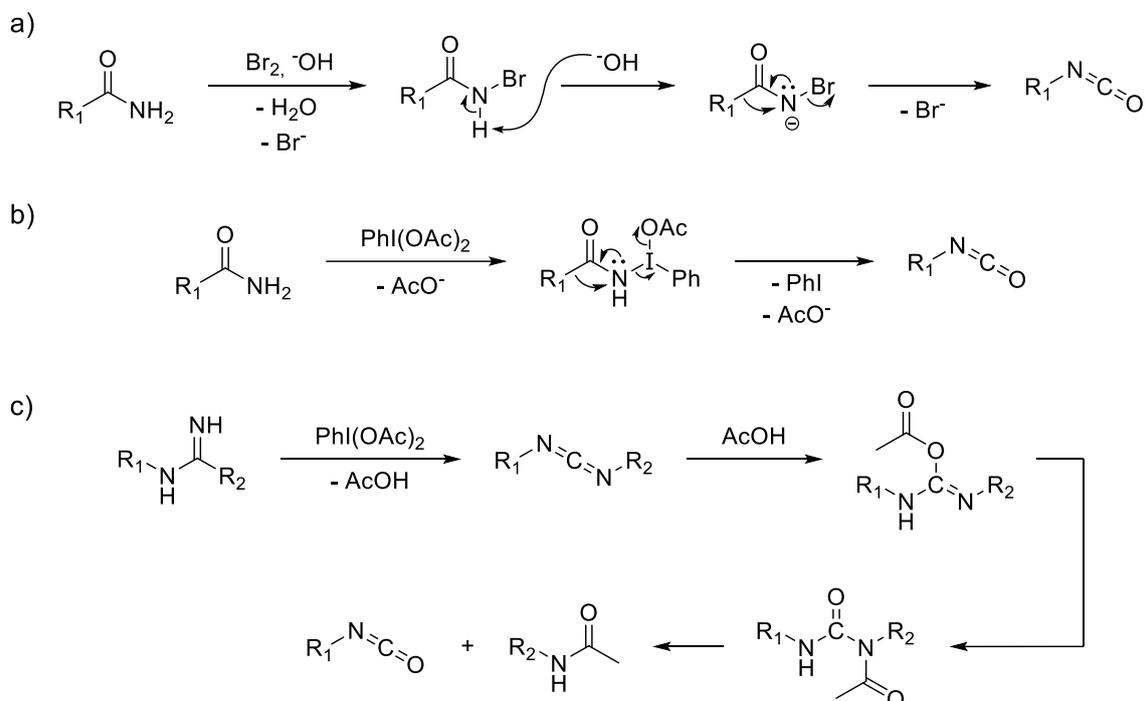


Figure 22 : Synthèse d'isocyanates par réarrangement de Hofmann a) à partir d'amide primaire, b) en utilisant un iodure hypervalent comme oxydant, c) par réarrangement de aza-Hofmann à partir d'amidines .

Le réarrangement de Lossen était initialement utilisé en partant d'acides hydroxamiques O-acylés, synthétisables, entre autres, à partir d'acides carboxyliques. Cette méthode a ensuite été développée pour des acides hydroxamiques activés avec d'autres groupements (réarrangement de aza-Lossen par exemple), mais aussi pour des acides hydroxamiques libres, limitant ainsi la possibilité de réactions secondaires.^[141,142] L'utilisation d'une base permet la déprotonation de l'azote et active le réarrangement, menant à la formation d'un isocyanate, pouvant alors directement réagir avec un nucléophile présent dans le milieu (Figure 23). Ce réarrangement donne ainsi accès à des building-blocks pour la synthèse de polymères ; on peut donner comme exemple l'obtention de monomères difonctionnels à partir de dérivés d'acides gras insaturés comme précurseur pour une polymérisation par réaction thiol-ène par exemple.^[143] Il a aussi été montré qu'une réaction d'auto-propagation d'acide hydroxamique avec un isocyanate peut être exploitée pour la synthèse d'amines.^[144]

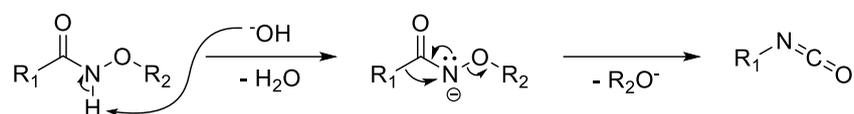


Figure 23 : Synthèse d'isocyanate par réarrangement de Lossen.

Il existe encore d'autres alternatives à la production d'isocyanates sans phosgène. Une voie de synthèse rapide d'isocyanates à température ambiante a été développée à partir d'amines encombrées ou d'aniline par réaction avec du Boc_2O et catalysé avec du DMAP (4-diméthylaminopyridine, Figure 24).^[145] Cette voie produit du *tert*-butanol et du CO_2 comme produits secondaires et régénère le DMAP. Boc_2O est souvent produit avec du phosgène, mais une alternative sans phosgène peut aussi être utilisée.^[146] L'utilisation d'amines moins encombrées donne des rendements plus faibles en raison de la réaction des isocyanates avec le *tert*-butanol produit. Ceci implique la possible application de cette méthode pour la génération d'uréthanes, en présence d'autres alcools, sans isolation de l'isocyanate. De plus, en suivant une stratégie en deux temps, après synthèse d'isocyanate par cette voie, l'ajout d'alcool dans le mélange réactionnel, a permis l'obtention d'uréthanes dans des rendements très élevés (> 83%).^[147] Cette méthode a été récemment exploitée pour la synthèse de diisocyanates biosourcés, produits à partir de dérivés de terpènes (*p*-menthane-1,8-diamine) et de lignocellulose (bisguaiacol F diamine).^[148,149] Après isolation des diisocyanates obtenus, ces derniers ont été utilisés pour produire des PUs thermodurcissables après formation de prépolymères.

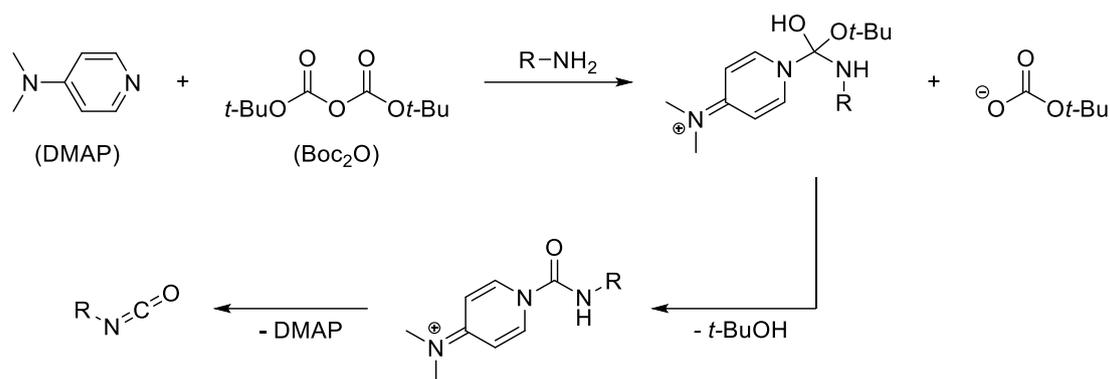


Figure 24 : Synthèse d'isocyanate par réaction catalysée entre une amine et du Boc₂O.

Il est possible d'exploiter du CO₂ pour la synthèse de carbamates à partir d'amines *via* la formation d'acide carbamique, un intermédiaire instable. Par exemple, la réaction de Mitsunobu, à basse température, permet l'obtention d'isocyanates en utilisant un azodicarboxylate et une phosphine (Figure 25a).^[150] L'application de cette chimie pour la synthèse de carbamate par formation d'acide carbamique *in situ*, à température ambiante, nécessite cependant l'utilisation d'amines secondaires afin d'éviter la formation d'urée (Figure 25b).^[151] Cependant, d'autres méthodes permettent aussi l'utilisation d'amines primaires.^[152] L'anion carbamate, formé en présence d'une base à partir de l'acide carbamique, peut aussi être exploité à basse température en utilisant un agent déshydratant comme POCl₃, P₄O₁₀, ou un diméthylsulfonium (Figure 25c).^[153,154] La présence d'alcool dans le milieu peut alors potentiellement permettre la formation de carbamate, probablement sans même la formation de l'isocyanate, comme dans le cas de la réaction à trois composants décrite plus tôt (Figure 10).

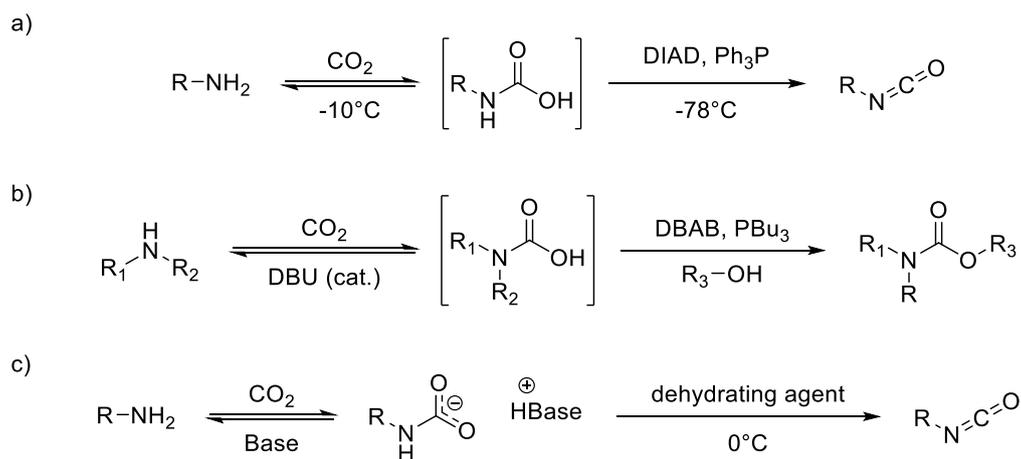


Figure 25 : Synthèse d'isocyanate par l'intermédiaire d'acide carbamique à partir d'amine et de CO₂.

L'utilisation de cyanate de sodium peut permettre la production d'isocyanate par formation d'une liaison C-N entre un anion cyanate et une molécule électrophile. Le cyanate de sodium est généralement produit par réaction entre de l'urée et du carbonate de potassium

à haute température. La présence d'un alcool dans le milieu mène alors à la formation d'un carbamate. Par cette voie, il a été possible de produire des dicarbamates et, par transuréthanisation, des polyuréthanes, bien que les conditions réactionnelles semblent nécessiter une plus ample optimisation.^[155] Plus récemment, par utilisation de catalyseurs métalliques, cette voie réactionnelle a pu être appliquée dans des conditions de température moins drastiques. Cette voie donne ainsi accès aux carbamates à partir de bromures, chlorures ou triflates aromatiques avec de bons rendements pour une grande variété de précurseurs (Figure 26a).^[156] Une autre méthode exploite le cyanate de sodium, mais utilise cette fois de l'acide perchlorique sur support de silice pour former un intermédiaire acide isocyanique. En présence d'alcool, cette méthode mène à la synthèse de carbamate primaire (Figure 26b).^[157] Cette synthèse est rapide et ne nécessite pas de solvant. Elle est réalisable à température ambiante ou avec un chauffage modéré, avec de bons rendements pour des alcools à structures variées, à l'exception de phénols porteurs de substituants accepteurs d'électrons.

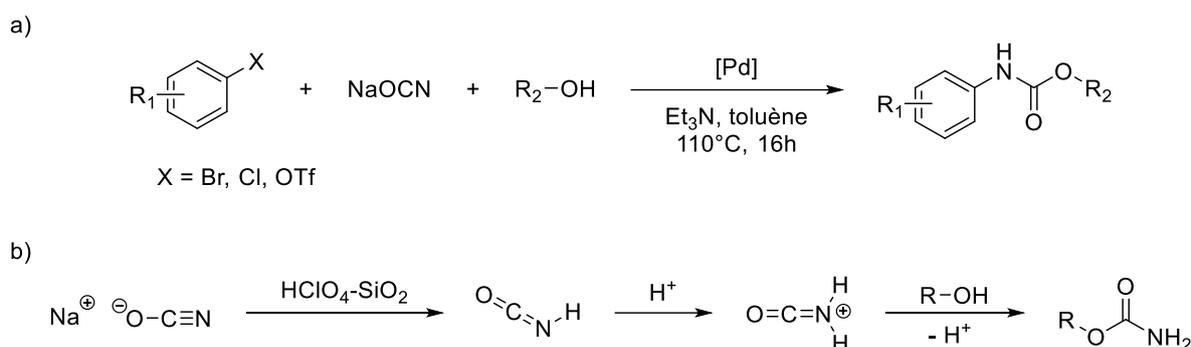


Figure 26 : Synthèse de carbamate par utilisation de cyanate de sodium.

L'accès aux isocyanates est également possible par déhydrogénation catalytique de formamides aromatiques et aliphatiques par utilisation de complexes au ruthénium. Cette activation C-H, passant par un adduit isocyanate-complexe organométallique, mène à la synthèse de carbamates,^[159] d'urées asymétriques, ainsi que de dérivés d'hydantoïne et de dihydrouracile, en minimisant les potentielles réactions secondaires. Cependant, des températures relativement élevées (125°C) sont nécessaires pour dissocier les isocyanates des complexes métalliques (Figure 27).^[160] Des résultats sensiblement similaires ont récemment été obtenus avec des complexes de fer.^[161] Cette méthode, utilisant des précurseurs facilement accessibles, présente une bonne économie d'atomes, le dihydrogène étant le seul produit secondaire. Ce dernier, bien qu'à l'origine d'un risque d'explosion, peut être exploité pour d'autres réactions et pour la production d'énergie.

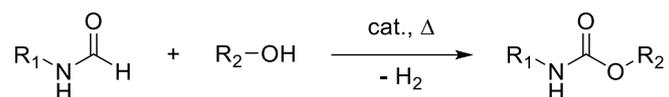


Figure 27 : Synthèse de carbamate par déhydrogénation catalysée aux complexes de ruthénium ou fer.

Il est possible de former des carbamates à partir de formamides entièrement substitués, par couplage catalysé au cuivre, par réaction avec des β -keto esters ou avec des phénols substitués 2-carbonyl (Figure 28).^[162] Cette voie de synthèse, permettant l'activation C-H de formamides, nécessite l'utilisation d'un oxydant (TBHP), et conduit à l'obtention de Z-énol carbamates ou de 2-carbonyl phénol carbamate avec des rendements élevés (60-99%) et des temps de réaction relativement courts (30 min à 3h) pour des températures modérées (70-80°C). Le mécanisme de ce type de réaction n'a pas encore été entièrement élucidé, mais les hypothèses émises indiquent la possible formation *in-situ* de radicaux carbamoyle.^[163]

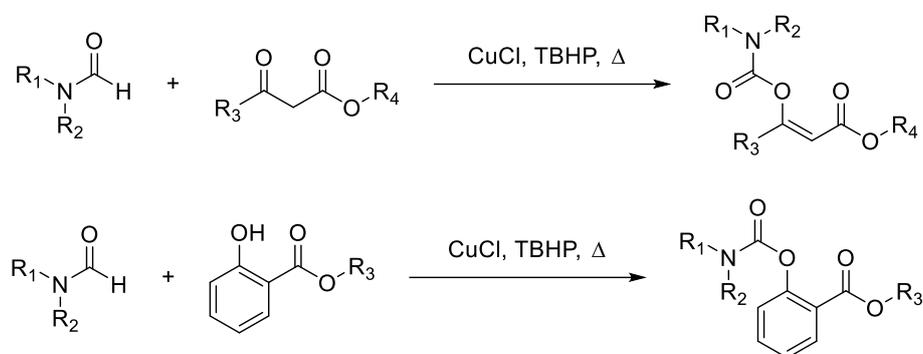


Figure 28 : Synthèse de carbamates par activation C-H de formamides.

Par l'intermédiaire d'un complexe de triphénylphosphine dichlorodicyanobenzoquinone et d'une source d'anion cyanate, il a été possible de former des isocyanates à partir d'alcools, de thiols ou d'éthers de triméthylsilyle, primaires, secondaires et tertiaires par substitution nucléophile (Figure 29).^[164] Cette méthode est sélective et priorise la réaction des alcools primaires dans des mélanges comportant différents types de nucléophiles. De plus, elle est réalisable à température ambiante sauf pour les thiols et autres précurseurs trop encombrés nécessitant de travailler à reflux du solvant.

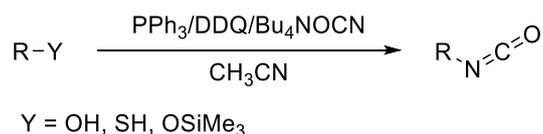


Figure 29 : Synthèse d'isocyanate par substitution nucléophile.

L'addition de cyanate de iode sur des oléfines permet la synthèse d'isocyanates (Figure 30). Le cyanate de iode est préparé, potentiellement *in situ*, à partir de diiode et de cyanate d'argent lui-même produit à partir de cyanate de potassium et de nitrate d'argent.^[165]

Le produit obtenu, un β -iodo isocyanate, peut être cyclisé pour former une aziridine ou être converti en amino-alcool ou en carbamate cyclique.^[166]

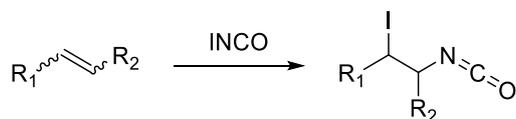


Figure 30 : Synthèse d'isocyanate à partir d'oléfine.

Les oxydes de nitrile sont des fonctions très réactives qui ont tendance à se dimériser en furoxanes (Figure 31b). Cependant, ils sont aussi susceptibles de se réarranger en isocyanates, sans passer par la forme dimère pour les oxydes de nitrile encombrés (Figure 31a).^[167] Les furoxanes, quant à eux, nécessitent des températures élevées ($> 150^\circ\text{C}$) pour être dégradés en isocyanates.^[168] Bien que des mécanismes intramoléculaires aient été évoqués, ce réarrangement semble avoir lieu par un intermédiaire correspondant à une forme polymérisée, probablement cyclique, d'oxydes de nitrile, avec un échange intermoléculaire d'oxygène.^[169,170] La formation d'isocyanate à partir de furoxane ou d'oxyde de nitrile, sans dimérisation, peut être catalysée par du dioxyde de soufre, en passant par une forme intermédiaire cyclique, un oxyde de dioxathiazole instable (Figure 31c).^[168,171] Les oxydes de nitrile sont généralement produits par déhydrohalogénéation d'acides hydroxamiques chlorés, eux-mêmes obtenus par chloration d'aldoximes, mais ils peuvent aussi être produits à partir d'acides hydroxamiques O-silylés.^[172]

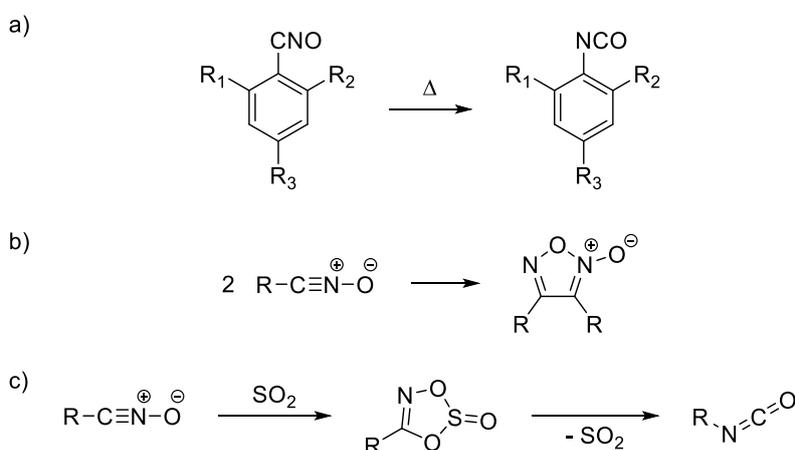


Figure 31 : Synthèse d'isocyanate par réarrangement d'oxyde de nitrile.

L'oxydation d'aldoximes aromatiques permet, dans certains cas, la formation de carbamates.^[173] En effet, l'utilisation de trioxyde de methylrhénium comme catalyseur et de peroxyde de carbamide, comme oxydant, produit, en présence d'alcool, un carbamate lorsque l'aldoxime aromatique porte un substituant en position ortho (Figure 32). Sans la présence de ces substituants, le produit obtenu est alors un arylnitrométhane. La formation de carbamate

semble être due au réarrangement d'oxyde de nitrile, formé après l'oxydation de l'aldoxime, en isocyanate, bien que cela nécessite généralement une température supérieure.^[167] Néanmoins, les rendements obtenus sont modérés (10-72%) à température ambiante pour des temps de réaction longs (2-6 jours) et varient selon l'alcool utilisé comme solvant réactif.

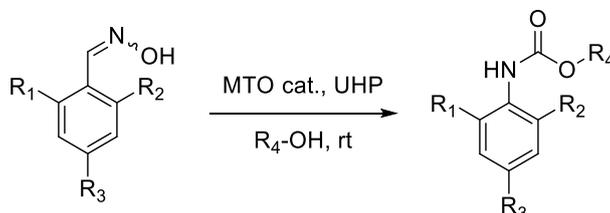


Figure 32 : Synthèse de carbamate par oxydation d'aldoxime.

La conversion de nitroarènes en isocyanate est possible sous atmosphère de monoxyde de carbone (Figure 33).^[174,175] Cependant, cette carbonylation réductrice, catalysée par des métaux de transition, nécessite des conditions de température et pression élevées (190-220°C, 95-500 atm) et doit donc être réalisée en autoclave. De plus, des produits secondaires comme des urées et des azobenzènes sont générés en quantités non négligeables.^[176] La présence d'un alcool lors de cette réaction permet l'obtention de carbamate dans des conditions légèrement plus douces (130°C, 50 bar) et de manière plus sélective.^[177] Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer ce phénomène et le passage par l'isocyanate n'est pas certain, l'alcool pouvant faire partie du mécanisme catalytique.^[178,179]

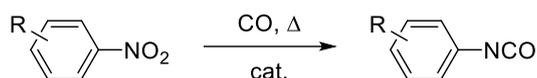


Figure 33 : Conversion de nitroarène en phényl isocyanate.

Il est possible de produire des isocyanates par oxydation d'isonitriles (ou isocyanides). D'abord effectué en utilisant de l'oxyde de mercure, d'autres travaux ont ensuite permis cette oxydation par de l'ozone,^[180] par du DMSO catalysé par des halogènes^[181] ou des acides de Brønsted^[182] et, plus récemment, à basse température par du DMSO catalysé par de l'anhydride trifluoroacétique (Figure 34a).^[183] De manière similaire, l'oxydation d'isonitriles a été effectuée grâce à du N-oxyde de pyridine catalysé par des halogènes (préférentiellement I₂) à température ambiante et de manière rapide (Figure 34b).^[184,185] L'utilisation d'un complexe au rhodium en tant que catalyseur a aussi permis l'exploitation d'air comme oxydant pour la génération d'isocyanates, *in situ*, à partir d'isonitriles aromatiques à l'aide d'un chauffage modéré (Figure 34c).^[186]

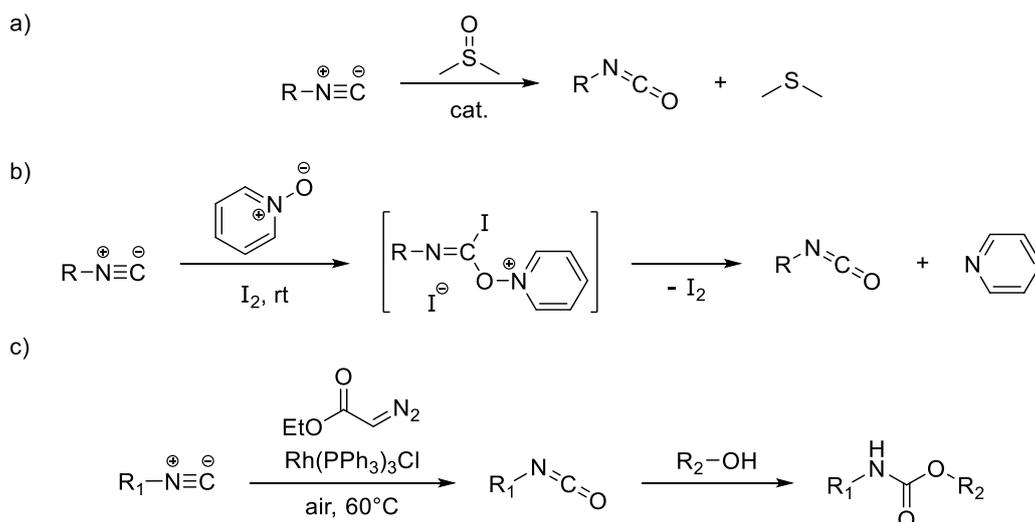


Figure 34 : Synthèse d'isocyanate par oxydation d'isonitrile.

Les monoamides d'acide oxalique, aussi appelés acides oxamiques, peuvent permettre l'accès aux isocyanates par leur décarboxylation oxydante. Cette réaction, initialement décrite par Minisci *et al.*, nécessite une quantité stœchiométrique d'oxydant et est catalysée par des sels métalliques, donnant lieu à la formation, comme intermédiaire, d'un radical carbamoyle libre (Figure 35a).^[187] Plus récemment, l'oxydation d'acides oxamiques a été réalisée par voie électrochimique, permettant la génération *in situ* d'isocyanates protonés exploités pour la formation de carbamates, d'urées et de thiocarbamates (Figure 35b).^[188,189] En utilisant un iodure hypervalent comme oxydant, des résultats similaires ont été obtenus par voie photocatalytique en utilisant un photocatalyseur permettant les transferts électroniques lors d'une irradiation sous lumière UV, visible et proche IR (Figure 35c),^[190-192] ainsi que par simple activation thermique (Figure 35d).^[193]

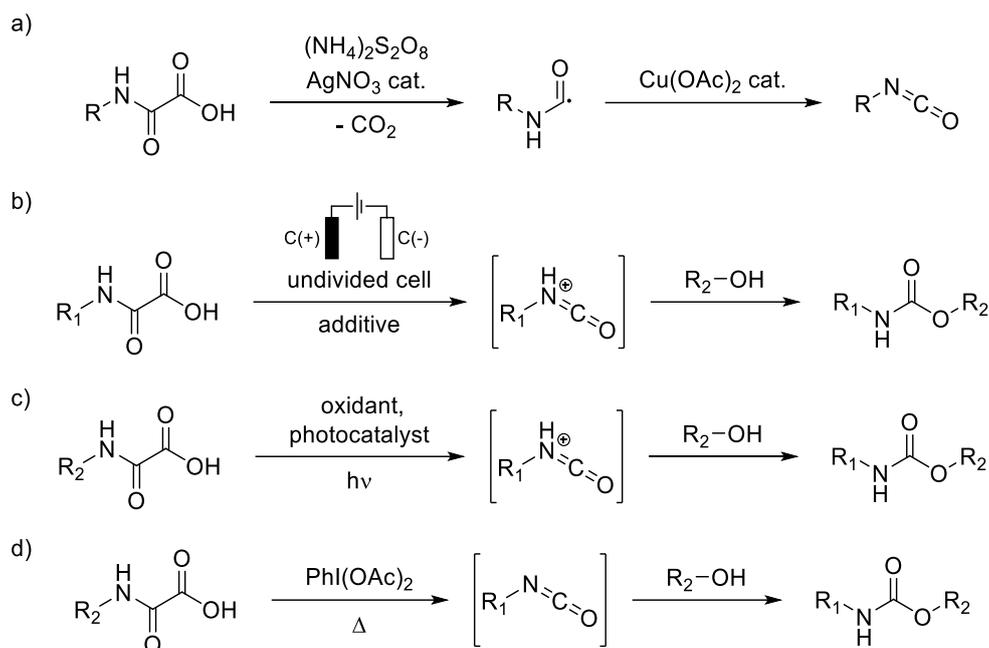


Figure 35 : Synthèse de carbamate à partir d'acide oxamique.

Dans ces travaux, nous avons cherché à développer deux de ces méthodes, impliquant la formation *in situ* d'isocyanates à partir d'acides oxamiques et de dioxazolones. Ces chimies ont pu être exploitées dans des conditions relativement douces, par activation thermique et photocatalytique, pour la synthèse de polyuréthanes thermoplastiques et thermodurcissables sans solvant. Ainsi il a été possible de produire des films et d'exploiter le CO₂, sous-produit de la formation d'isocyanate, pour former des mousses PU.

Conclusion

Les isocyanates présentent une toxicité avérée mais restent essentiels pour une synthèse simple et viable de polyuréthanes, polymères largement utilisés pour des applications très variées, et difficilement remplaçables. Les réglementations nationales et européennes visant à mettre en place des protections pour les utilisateurs potentiellement exposés sont efficaces mais posent des problématiques auxquelles les industries doivent constamment s'adapter. Ainsi, de plus en plus d'intérêt est porté sur l'utilisation de chimies alternatives permettant d'obtenir, idéalement, des polyuréthanes avec les mêmes propriétés que ceux obtenus par la voie classique utilisant des isocyanates et des polyols. Les NIPUs peuvent être produits *via* différentes stratégies qui sont de plus en plus développées pour palier leurs défauts respectifs, et atteindre ces objectifs de performance. Le blocage d'isocyanate, couramment utilisée dans le cas de formulations pour des revêtements, permet d'accéder au procédé chimique classiquement utilisé après régénération thermique de l'isocyanate. L'agent bloquant résiduel et l'activation thermique peuvent présenter un avantage

dans certains cas, mais ne sont pas désirables dans beaucoup d'autres. Enfin la formation d'isocyanates *in situ* est une approche similaire à celle des isocyanates bloqués, avec des avantages et inconvénients comparables, mais est moins développée et souffre souvent de l'utilisation de réactifs toxiques et difficilement accessibles. Ces stratégies d'accès aux fonctions isocyanate ont essentiellement été développées pour la formation de carbamates et non de polyuréthanes. Cependant, certaines de ces approches méthodologiques pourraient faire l'objet de développements très intéressants pour la synthèse de polyuréthanes. En effet, dans un contexte de développement durable où l'exploitation de ressources renouvelables et l'économie d'atomes sont essentiels, des réactions impliquant des fonctions variées facilement accessibles depuis ces ressources, la capture de gaz à effet de serre, ou l'utilisation de catalyseurs, sont des éléments à prendre en compte pour l'élaboration de polymères.

Références

- [1] IG FARBENINDUSTRIE AG, *Verfahren Zur Herstellung von Polyurethanen Bzw. Polyharnstoffen*, **1942**, DE728981C.
- [2] O. Bayer, *Angewandte Chemie* **1947**, *59*, 257–272.
- [3] OECD, *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*, Organisation For Economic Co-Operation And Development, Paris, **2022**.
- [4] Grand View Research, “Polyurethane Market Size, Share & Growth Report, 2030,” can be found under <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>, **n.d.**
- [5] OECD, “Plastics use in 2019,” can be found under <https://www.oecd-ilibrary.org/content/data/efff24eb-en>, **2022**.
- [6] J. Alsarraf, Y. A. Ammar, F. Robert, E. Cloutet, H. Cramail, Y. Landais, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2249–2256.
- [7] H. Sardon, A. C. Engler, J. M. W. Chan, J. M. García, D. J. Coady, A. Pascual, D. Mecerreyes, G. O. Jones, J. E. Rice, H. W. Horn, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16235–16241.
- [8] J. H. Saunders, R. J. Slocombe, *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 203–218.
- [9] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118.
- [10] R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 47–76.
- [11] A. Mouren, L. Avérous, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 277–317.
- [12] Z. S. Petrović, J. Ferguson, *Progress in Polymer Science* **1991**, *16*, 695–836.
- [13] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 9422–9441.
- [14] R. Van Maris, Y. Tamano, H. Yoshimura, K. M. Gay, *Journal of Cellular Plastics* **2005**, *41*, 305–322.
- [15] J. Peyrton, L. Avérous, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2021**, *145*, 100608.
- [16] M. Rigby, S. Park, T. Saito, L. M. Western, A. L. Redington, X. Fang, S. Henne, A. J. Manning, R. G. Prinn, G. S. Dutton, P. J. Fraser, A. L. Ganesan, B. D. Hall, C. M. Harth, J. Kim, K.-R. Kim, P. B. Krummel, T. Lee, S. Li, Q. Liang, M. F. Lunt, S. A. Montzka, J. Mühle, S. O’Doherty, M.-K. Park, S. Reimann, P. K. Salameh, P. Simmonds, R. L. Tunnicliffe, R. F. Weiss, Y. Yokouchi, D. Young, *Nature* **2019**, *569*, 546–550.
- [17] H. Sardon, D. Mecerreyes, A. Basterretxea, L. Avérous, C. Jehanno, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 10664–10677.
- [18] C. Liang, U. R. Gracida-Alvarez, E. T. Gallant, P. A. Gillis, Y. A. Marques, G. P. Abramo, T. R. Hawkins, J. B. Dunn, *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55*, 14215–14224.
- [19] C. Jehanno, M. M. Pérez-Madrugal, J. Demarteau, H. Sardon, A. P. Dove, *Polym. Chem.* **2018**, *10*, 172–186.
- [20] A. Kemon, M. Piotrowska, *Polymers* **2020**, *12*, 1752.
- [21] F. Monie, B. Grignard, C. Detrembleur, *ACS Macro Lett.* **2022**, 236–242.
- [22] The European Commission, “Commission Regulation (EU) 2020/1149 of 3 August 2020 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards diisocyanates,” can be found under <http://data.europa.eu/eli/reg/2020/1149/oj>, **2020**.

- [23] W. F. Diller, *Toxicol Ind Health* **1985**, *1*, 7–15.
- [24] BARPI, can be found under <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>, **n.d.**
- [25] I. Eckerman, *THE BHOPAL SAGA Causes and Consequences of the World's Largest Industrial Disaster*, **2005**.
- [26] C. Six, F. Richter, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2003**.
- [27] E. Coureau, L. Fontana, C. Lamouroux, C. Pélissier, B. Charbotel, *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2021**, *18*, 13181.
- [28] W. Gui, A. V. Wisnewski, I. Neamtiu, E. Gurzau, J. A. Sparer, M. H. Stowe, J. Liu, M. D. Slade, O. A. Rusu, C. A. Redlich, *American Journal of Industrial Medicine* **2014**, *57*, 1207–1215.
- [29] C. Reeb-Whitaker, N. J. Anderson, D. K. Bonauto, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* **2013**, *10*, 597–608.
- [30] K. Aalto-Korte, K. Suuronen, O. Kuuliala, M.-L. Henriks-Eckerman, R. Jolanki, *Contact Dermatitis* **2012**, *67*, 78–88.
- [31] H. Falcke, S. Holbrook, I. Clenahan, C. A. Lopez, A. Sanalan, T. Brinkmann, J. Roth, B. Zenger, S. Roudier, S. L. Delgado, "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)," DOI 10.2760/77304 can be found under <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC109279>, **2018**.
- [32] M. Raulf-Heimsoth, X. Baur, *American Journal of Industrial Medicine* **1998**, *34*, 137–143.
- [33] A. V. Wisnewski, M. Jones, *Clinical & Experimental Allergy* **2010**, *40*, 1155–1162.
- [34] National Toxicology Program (NTP), *Toxicology and Carcinogenesis Studies of Commercial Grade 2,4 (80%)- and 2,6 (20%)- Toluene Diisocyanate (CAS No. 2647162-5) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Gavage Studies)*, NTR, **1986**.
- [35] R. L. Prueitt, H. N. Lynch, K. Zu, L. Shi, J. E. Goodman, *Environment International* **2017**, *109*, 181–192.
- [36] G. Skarping, M. Dalene, P. Lind, *Journal of Chromatography A* **1994**, *663*, 199–210.
- [37] C. J. Sennbro, C. H. Lindh, H. Tinnerberg, C. Gustavsson, M. Littorin, H. Welinder, B. A. G. Jönsson, *Biomarkers* **2003**, *8*, 204–217.
- [38] E. Loeser, *Toxicology Letters* **1983**, *15*, 71–81.
- [39] A. L. Kennedy, T. R. Wilson, M. F. Stock, Y. Alarie, W. E. Brown, *Arch Toxicol* **1994**, *68*, 434–443.
- [40] D. Bello, S. R. Woskie, R. P. Streicher, Y. Liu, M. H. Stowe, E. A. Eisen, M. J. Ellenbecker, J. Sparer, F. Youngs, M. R. Cullen, C. A. Redlich, *American Journal of Industrial Medicine* **2004**, *46*, 480–491.
- [41] A. V. Wisnewski, Q. Liu, J. Liu, C. A. Redlich, *Clinical & Experimental Allergy* **2008**, *38*, 957–967.
- [42] R. W. Lange, R. C. Lantz, D. B. Stolz, S. C. Watkins, P. Sundareshan, R. Lemus, M. H. Karol, *Toxicological Sciences* **1999**, *50*, 64–71.
- [43] A. Fisseler-Eckhoff, H. Bartsch, R. Zinsky, J. Schirren, *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2011**, *8*, 3672–3687.
- [44] P. Maestrelli, P. Occari, G. Turato, S. A. Papiris, A. Di Steeano, C. E. Mapp, G. F. Milani, L. M. Eabbri, M. Saetta, *Clinical & Experimental Allergy* **1997**, *27*, 1292–1298.
- [45] J. S. Bignon, Y. Aron, L. Y. Ju, M. C. Kopferschmitt, R. Garnier, C. Mapp, L. M. Fabbri, G. Pauli, A. Lockhart, D. Charron, *American journal of respiratory and critical care medicine* **1994**, DOI 10.1164/ajrccm.149.1.8111601.

- [46] S.-H. Kim, H.-B. Oh, K.-W. Lee, E.-S. Shin, C.-W. Kim, C.-S. Hong, D.-H. Nahm, H.-S. Park, *Allergy* **2006**, *61*, 891–894.
- [47] B. Ouyang, D. I. Bernstein, Z. L. Lummus, J. Ying, L.-P. Boulet, A. Cartier, D. Gautrin, S.-M. Ho, *Toxicological Sciences* **2013**, *133*, 218–224.
- [48] L. W. Taylor, J. E. French, Z. G. Robbins, L. A. Nylander-French, *Frontiers in Genetics* **2021**, *12*.
- [49] J. Leppilahti, M.-L. Majuri, T. Sorsa, A. Hirvonen, P. Piirilä, *Frontiers in Medicine* **2019**, *6*.
- [50] B. Scholten, L. Kenny, R.-C. Duca, A. Pronk, T. Santonen, K. S. Galea, M. Loh, K. Huuonen, A. Smeuwenhoek, M. Creta, L. Godderis, K. Jones, *Annals of Work Exposures and Health* **2020**, *64*, 569–585.
- [51] G. Sabbioni, S. A. Pugh, *Chem. Res. Toxicol.* **2022**, *35*, 2285–2295.
- [52] D. Rother, U. Schlüter, *Annals of Work Exposures and Health* **2021**, *65*, 893–907.
- [53] A. Bello, Y. Xue, R. Gore, S. Woskie, D. Bello, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2019**, *222*, 804–815.
- [54] T. Sorahan, L. Nichols, *Occupational and Environmental Medicine* **2002**, *59*, 751–758.
- [55] T. M. Schnorr, K. Steenland, G. M. Egeland, M. Boeniger, D. Egilman, *Occupational and Environmental Medicine* **1996**, *53*, 703–707.
- [56] Z. Mikoczy, H. Welinder, H. Tinnerberg, L. Hagmar, *Occupational and Environmental Medicine* **2004**, *61*, 432–437.
- [57] M.-C. Kopferschmitt-Kubler, E. Popin, D. Vervloet, J. Ameille, G. Pauli, *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique* **2003**, *43*, 6–12.
- [58] D. M. Wild, C. A. Redlich, A. D. Paltiel, *Occupational and Environmental Medicine* **2005**, *62*, 743–749.
- [59] A. D. LaMontagne, *Occupational and Environmental Medicine* **2005**, *62*, 741–742.
- [60] K. Kreis, I. Aumann-Suslin, A. Lüdeke, U. Wegewitz, J. Zeidler, J.-M. Graf von der Schulenburg, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* **2019**, *16*, 446–466.
- [61] BAuA Federal Institute for Occupational Safety and Health, *Annex XV Restriction Report Proposal for a Restriction*, **2017**.
- [62] *Annex to the Background Document to the Opinion on the Annex XV Dossier Proposing Restrictions on Diisocyanates*, **2018**.
- [63] Committee for Risk Assessment (RAC), Committee for Socio-economic Analysis (SEAC), *Opinion on an Annex XV Dossier Proposing Restrictions DIISOCYANATES*, **2017**.
- [64] H. Tinnerberg, C. Mattsson, *The Annals of Occupational Hygiene* **2008**, *52*, 187–194.
- [65] S. J. Stocks, K. Jones, M. Piney, R. M. Agius, *Occupational Medicine* **2015**, *65*, 713–718.
- [66] D. Bello, C. A. Herrick, T. J. Smith, S. R. Woskie, R. P. Streicher, M. R. Cullen, Y. Liu, C. A. Redlich, *Environmental Health Perspectives* **2007**, *115*, 328–335.
- [67] H. D. Hoffmann, E. Leibold, C. Ehnes, E. Fabian, R. Landsiedel, A. Gamer, A. Poole, *Toxicology Letters* **2010**, *199*, 364–371.
- [68] C. A. Redlich, *Proc Am Thorac Soc* **2010**, *7*, 134–137.
- [69] K. W. Fent, L. G. Trelles Gaines, J. M. Thomasen, S. L. Flack, K. Ding, A. H. Herring, S. G. Whittaker, L. A. Nylander-French, *The Annals of Occupational Hygiene* **2009**, *53*, 691–702.
- [70] J. Sparer, M. H. Stowe, D. Bello, Y. Liu, R. J. Gore, F. Youngs, M. R. Cullen, C. A. Redlich, S. R. Woskie, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* **2004**, *1*, 570–581.
- [71] Shoichiro. Ozaki, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 457–496.

- [72] O. Kreye, H. Mutlu, M. A. R. Meier, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1431–1455.
- [73] L. Maisonneuve, A.-L. Wirotius, C. Alfos, E. Grau, H. Cramail, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6142–6147.
- [74] G. Hibert, O. Lamarzelle, L. Maisonneuve, E. Grau, H. Cramail, *European Polymer Journal* **2016**, *82*, 114–121.
- [75] L. Maisonneuve, A. S. More, S. Foltran, C. Alfos, F. Robert, Y. Landais, T. Tassaing, E. Grau, H. Cramail, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 25795–25803.
- [76] M. Bähr, R. Mülhaupt, *Green Chem.* **2012**, *14*, 483–489.
- [77] F. Monie, B. Grignard, J.-M. Thomassin, R. Mereau, T. Tassaing, C. Jerome, C. Detrembleur, *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 17181–17189.
- [78] G. Coste, M. Denis, R. Sonnier, S. Caillol, C. Negrell, *Polymer Degradation and Stability* **2022**, *202*, 110031.
- [79] A. Cornille, G. Michaud, F. Simon, S. Fouquay, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, *European Polymer Journal* **2016**, *84*, 404–420.
- [80] P. Helbling, F. Hermant, M. Petit, T. Tassaing, T. Vidil, H. Cramail, *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 500–513.
- [81] S. Panchireddy, B. Grignard, J.-M. Thomassin, C. Jerome, C. Detrembleur, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 14936–14944.
- [82] F. Le Goupil, V. Salvado, V. Rothan, T. Vidil, G. Fleury, H. Cramail, E. Grau, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4583–4588.
- [83] J. Kušan, H. Keul, H. Höcker, *Macromolecules* **2001**, *34*, 389–395.
- [84] S. Neffgen, H. Keul, H. Höcker, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1289–1297.
- [85] S. Neffgen, H. Keul, H. Höcker, *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, *17*, 373–382.
- [86] B. M. Bhanage, S. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Green Chem.* **2003**, *5*, 340–342.
- [87] O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 735–737.
- [88] O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6429–6434.
- [89] M. Firdaus, M. A. R. Meier, *Green Chem.* **2013**, *15*, 370–380.
- [90] H.-Z. Tan, Z.-Q. Wang, Z.-N. Xu, J. Sun, Y.-P. Xu, Q.-S. Chen, Y. Chen, G.-C. Guo, *Catalysis Today* **2018**, *316*, 2–12.
- [91] W. D. McGhee, Y. Pan, D. P. Riley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 699–700.
- [92] D.-L. Kong, L.-N. He, J.-Q. Wang, *Synthetic Communications* **2011**, *41*, 3298–3307.
- [93] D. Chaturvedi, A. K. Chaturvedi, V. Mishra, *Current Organic Chemistry* **2012**, *16*, 1609–1635.
- [94] Q. Zhang, H.-Y. Yuan, X.-T. Lin, N. Fukaya, T. Fujitani, K. Sato, J.-C. Choi, *Green Chem.* **2020**, *22*, 4231–4239.
- [95] W. J. Feast, S. P. Rannard, A. Stoddart, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9704–9706.
- [96] K. J. Padiya, S. Gavade, B. Kardile, M. Tiwari, S. Bajare, M. Mane, V. Gaware, S. Varghese, D. Harel, S. Kurhade, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2814–2817.
- [97] J. D. Wolfgang, B. T. White, T. E. Long, *Macromolecular Rapid Communications* **2021**, *42*, 2100163.
- [98] J. I. Sintas, J. D. Wolfgang, T. E. Long, *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 1497–1506.
- [99] S. Fukuoka, M. Chono, M. Kohno, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1458–1460.
- [100] H. Alper, F. W. Hartstock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1141–1142.
- [101] C. Hussong, J. Langanke, W. Leitner, *Green Chem.* **2020**, *22*, 8260–8270.

- [102] Y. Wakita, S.-Y. Noma, M. Maeda, M. Kojima, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, 297, 379–390.
- [103] A. E. Martell, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **1941**, 06, 878–887.
- [104] D. Gérard, F. Méchin, R. Saint-Loup, E. Fleury, J.-P. Pascault, *Progress in Organic Coatings* **2022**, 165, 106728.
- [105] I. Elghamry, *Synthetic Communications* **2009**, 39, 3010–3015.
- [106] W.-X. Liu, C. Zhang, H. Zhang, N. Zhao, Z.-X. Yu, J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8678–8684.
- [107] G. C. Senadi, M. R. Mutra, T.-Y. Lu, J.-J. Wang, *Green Chem.* **2017**, 19, 4272–4277.
- [108] S. Caddick, D. B. Judd, A. K. de K. Lewis, M. T. Reich, M. R. V. Williams, *Tetrahedron* **2003**, 59, 5417–5423.
- [109] P. Y. Chong, S. Z. Janicki, P. A. Petillo, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8515–8521.
- [110] S. Gastaldi, S. M. Weinreb, D. Stien, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3239–3240.
- [111] V. L. K. Valli, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 257–258.
- [112] D. C. D. Butler, H. Alper, *Chem. Commun.* **1998**, 2575–2576.
- [113] Y. Dai, Y. Wang, J. Yao, Q. Wang, L. Liu, W. Chu, G. Wang, *Catal Lett* **2008**, 123, 307–316.
- [114] Z. W. Wicks, *Progress in Organic Coatings* **1975**, 3, 73–99.
- [115] D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, M. Kisiel, A. Ziolo, *Progress in Organic Coatings* **2021**, 159, 106402.
- [116] R. A. Chowdhury, C. M. Clarkson, S. Shrestha, S. M. El Awad Azrak, M. Mavlan, J. P. Youngblood, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 385–393.
- [117] J. Yang, H. Joo, M. Kwon, S. Kim, S.-W. Joo, S. M. Noh, H. Paik, *Progress in Organic Coatings* **2023**, 177, 107408.
- [118] T. Wang, S. Qi, B. Ren, Z. Tong, *Progress in Organic Coatings* **2007**, 60, 132–139.
- [119] D. A. Wicks, Z. W. Wicks, *Progress in Organic Coatings* **2001**, 41, 1–83.
- [120] D. A. Wicks, Z. W. Wicks, *Progress in Organic Coatings* **1999**, 36, 148–172.
- [121] J. Gerlock, J. Braslaw, M. Zinbo, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1984**, 23, 545–552.
- [122] K. M. Zia, H. N. Bhatti, I. Ahmad Bhatti, *Reactive and Functional Polymers* **2007**, 67, 675–692.
- [123] C. Molero, A. de Lucas, J. F. Rodríguez, *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 894–901.
- [124] N. Poisson, A. Maazouz, H. Sautereau, M. Taha, X. Gambert, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69, 2487–2497.
- [125] K. I. Jung, B. Kim, D. G. Lee, T.-H. Lee, S. Y. Choi, J. C. Kim, S. M. Noh, Y. I. Park, H. W. Jung, *Progress in Organic Coatings* **2018**, 125, 160–166.
- [126] H. Li, C. Liu, X. Zhang, K. Shi, X. Huan, S. Lin, S. Wu, X. Jia, Q. Cai, X. Yang, *J Mater Sci* **2021**, 56, 936–956.
- [127] M. S. Rolph, A. L. J. Markowska, C. N. Warriner, R. K. O'Reilly, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 7351–7364.
- [128] A. Mühlebach, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, 32, 753–765.
- [129] G. Sankar, A. S. Nasar, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 1557–1570.
- [130] A. K. Ghosh, A. Sarkar, M. Brindisi, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 2006–2027.

- [131] A. Kocaarslan, G. Yılmaz, G. Topcu, L. Demirel, Y. Yagci, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100166.
- [132] D. V. Palaskar, A. Boyer, E. Cloutet, C. Alfos, H. Cramail, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 1202–1211.
- [133] A. S. More, B. Gadenne, C. Alfos, H. Cramail, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1594–1605.
- [134] A. S. More, L. Maisonneuve, T. Lebarbé, B. Gadenne, C. Alfos, H. Cramail, *European Journal of Lipid Science and Technology* **2013**, *115*, 61–75.
- [135] J. Lee, S. Baek, H. H. Moon, S. U. Son, C. Song, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 5767–5777.
- [136] C. N. D. Neumann, W. D. Bulach, M. Rehahn, R. Klein, *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 1373–1378.
- [137] N. Nishi, M. Tsunemi, K. Nakamura, S. Tokura, *Die Makromolekulare Chemie* **1991**, *192*, 1811–1820.
- [138] P. Debnath, *Current Organic Chemistry* **2019**, *23*, 2402–2435.
- [139] A. Yoshimura, M. W. Luedtke, V. V. Zhdankin, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2087–2091.
- [140] P. Liu, Z. Wang, X. Hu, *European Journal of Organic Chemistry* **2012**, *2012*, 1994–2000.
- [141] H. Meng, K. Sun, Z. Xu, L. Tian, Y. Wang, *European Journal of Organic Chemistry* **2021**, *2021*, 1768–1772.
- [142] M. Thomas, J. Alsarraf, N. Araji, I. Tranoy-Opalinski, B. Renoux, S. Papot, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5420–5427.
- [143] L. Filippi, M. A. R. Meier, *Macromolecular Rapid Communications* **2021**, *42*, 2000440.
- [144] Y. Hoshino, M. Okuno, E. Kawamura, K. Honda, S. Inoue, *Chem. Commun.* **2009**, 2281–2283.
- [145] H.-J. Knölker, T. Braxmeier, G. Schlechtingen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 2497–2500.
- [146] N. Hirano, F. Iwasaki, *Process for Producing Di-Tert-Butyl Dicarboxylate*, **2000**, US6020514A.
- [147] H.-J. Knölker, T. Braxmeier, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 5861–5864.
- [148] S. Lemouzy, A. Delavarde, F. Lamaty, X. Bantreil, J. Pinaud, S. Caillol, *Green Chem.* **2023**, *25*, 4833–4839.
- [149] A. Delavarde, S. Lemouzy, A. Lebrun, J. Pinaud, S. Caillol, *Molecules* **2023**, *28*, 7133.
- [150] D. Saylik, M. J. Horvath, P. S. Elmes, W. R. Jackson, C. G. Lovel, K. Moody, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3940–3946.
- [151] S. L. Peterson, S. M. Stucka, C. J. Dinsmore, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1340–1343.
- [152] S. S. E. Ghodsinia, B. Akhlaghinia, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2016**, *191*, 1–7.
- [153] T. E. Waldman, W. D. McGhee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 957–958.
- [154] Y. Ren, S. A. L. Rousseaux, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 913–920.
- [155] Y. Miyake, S. Ozaki, Y. Hirata, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1969**, *7*, 899–916.
- [156] E. V. Vinogradova, N. H. Park, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1394–1397.
- [157] A. R. Modarresi-Alam, F. Khamooshi, M. Nasrollahzadeh, H. A. Amirazizi, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8723–8726.

- [158] X. Huang, T. Zhuang, P. A. Kates, H. Gao, X. Chen, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15407–15413.
- [159] S. Kotachi, T. Kondo, Y. Watanabe, *Catal Lett* **1993**, *19*, 339–344.
- [160] J. Bruffaerts, N. von Wolff, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16486–16493.
- [161] T. M. Townsend, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, B. Q. Mercado, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10614–10624.
- [162] G. S. Kumar, C. U. Maheswari, R. A. Kumar, M. L. Kantam, K. R. Reddy, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 11748–11751.
- [163] B. D. Barve, Y.-C. Wu, M. El-Shazly, D.-W. Chuang, Y.-M. Chung, Y.-H. Tsai, S.-F. Wu, M. Korinek, Y.-C. Du, C.-T. Hsieh, J.-J. Wang, F.-R. Chang, *European Journal of Organic Chemistry* **2012**, *2012*, 6760–6766.
- [164] B. Akhlaghinia, *Synthesis* **2005**, *2005*, 1955–1958.
- [165] C. G. Gebelein, S. Rosen, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1677–1679.
- [166] A. Hassner, M. E. Lorber, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 540–549.
- [167] C. Grundmann, J. M. Dean, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2809–2812.
- [168] J. F. Barnes, R. M. Paton, P. L. Ashcroft, R. Bradbury, J. Crosby, C. J. Joyce, D. R. Holmes, J. A. Milner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 113–114.
- [169] G. A. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 1181–1184.
- [170] S. Bando, Y. Koyama, T. Takata, *European Journal of Organic Chemistry* **2020**, *2020*, 4982–4987.
- [171] G. Trickes, H. Meier, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1977**, *16*, 555–555.
- [172] D. Muri, J. W. Bode, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 539–541.
- [173] F. Cardona, G. Soldaini, A. Goti, *Synlett* **2004**, *2004*, 1553–1556.
- [174] W. B. Hardy, R. P. Bennett, *Tetrahedron Letters* **1967**, *8*, 961–962.
- [175] T. T. Nguyen, A. V. Tran, H. J. Lee, J. Baek, Y. J. Kim, *Tetrahedron Letters* **2019**, *60*, 151310.
- [176] F. J. Weigert, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1316–1319.
- [177] N. A. Sk, S. I. Ali, S. Bijani, *Journal of Organometallic Chemistry* **2023**, *990*, 122651.
- [178] F. Ragaini, S. Cenini, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *109*, 1–25.
- [179] A. M. Tafesh, J. Weiguny, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2035–2052.
- [180] H. Feuer, H. Rubinstein, A. T. Nielsen, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1107–1109.
- [181] H. W. Jr. Johnson, P. H. Jr. Daughetee, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 246–247.
- [182] D. Martin, A. Weise, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1967**, *6*, 168–169.
- [183] H. V. Le, B. Ganem, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2584–2585.
- [184] H. W. Jr. Johnson, H. C. Krutzsch, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1939–1941.
- [185] Y. Ichikawa, T. Nishiyama, M. Isobe, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4200–4205.
- [186] X.-B. Bu, Z. Wang, Y.-H. Wang, T. Jiang, L. Zhang, Y.-L. Zhao, *European Journal of Organic Chemistry* **2017**, *2017*, 1132–1138.
- [187] F. Minisci, F. Fontana, F. Coppa, Y. M. Yan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5430–5433.
- [188] I. M. Ogbu, J. Lusseau, G. Kurtay, F. Robert, Y. Landais, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12226–12229.

- [189] A. Petti, C. Fagnan, C. G. W. van Melis, N. Tanbouza, A. D. Garcia, A. Mastrodonato, M. C. Leech, I. C. A. Goodall, A. P. Dobbs, T. Ollevier, K. Lam, *Org. Process Res. Dev.* **2021**, *25*, 2614–2621.
- [190] G. G. Pawar, F. Robert, E. Grau, H. Cramail, Y. Landais, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9337–9340.
- [191] L. Wang, H. Wang, Y. Wang, M. Shen, S. Li, *Tetrahedron Letters* **2020**, *61*, 151962.
- [192] I. M. Ogbu, D. M. Bassani, F. Robert, Y. Landais, *Chemical Communications* **2022**, *58*, 8802–8805.
- [193] I. M. Ogbu, G. Kurtay, M. Badufle, F. Robert, C. S. Lopez, Y. Landais, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29*, e202202963.

**Chapitre 2 : Les acides oxamiques comme
précurseurs d'uréthanes et de polyuréthanes par
activation thermique**

Chapitre 2 : Les acides oxamiques comme précurseurs d'uréthanes et de polyuréthanes par activation thermique

1. Les acides oxamiques.....	53
2. Présentation des réactifs	56
2.1. Acides oxamiques.....	56
2.2. PIDA.....	57
3. Synthèse de polyuréthanes à partir d'acides oxamiques	58
3.1. Optimisation des conditions de réaction	58
3.2. Étude cinétique	65
4. Réactions modèles	70
5. Modélisation numérique	77
Conclusion et perspectives	79
Références	81

1. Les acides oxamiques

Les acides oxamiques (OA) ont été exploités comme précurseurs d'isocyanates pour la première fois par Minisci *et al.* en 1994, en utilisant des sels d'argent(I) et de cuivre(II) comme catalyseurs (Figure 36).^[1] Cette réaction fut alors réalisée en milieu biphasique, en utilisant $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme oxydant à une température comprise entre 40 et 70 °C. La formation d'un radical carbamoyle intermédiaire a été confirmée par la mise en évidence de diamide (oxalamide) issue de la dimérisation du radical, ainsi que par une réaction sélective en présence d'une base hétéroaromatique protonée.^[2] Pour cette raison, les acides oxamiques aromatiques donne un faible rendement en isocyanate. Ce phénomène s'expliquerait par une meilleure stabilité du radical arylaminyloxy, conduisant à la décarbonylation du précurseur et générant alors l'aniline correspondante. Cette réaction a, par la suite, pu être réalisée sans catalyseur métallique, à 40°C, en procédant cette fois dans le DMSO, permettant une meilleure décomposition de l'oxydant.^[3]

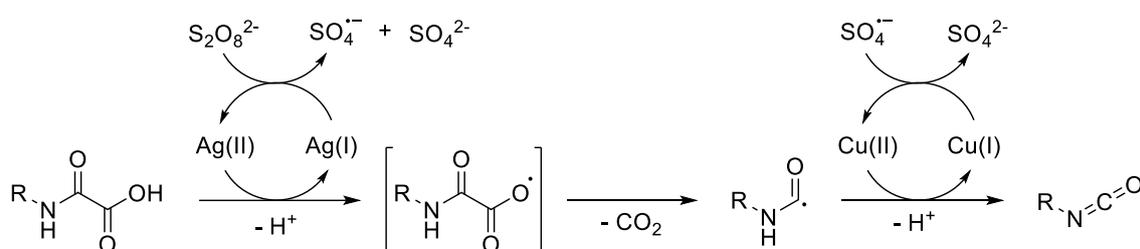


Figure 36 : Synthèse d'isocyanate à partir d'acide oxamique d'après Minisci *et al.*

Sans évoquer les procédés électrochimiques^[4] ni photocatalytiques^[5] (ces derniers seront abordés plus tard) pouvant mener à leur formation, les radicaux carbamoyloxy (générés à partir d'acides oxamiques) restent le plus souvent utilisés pour former des liaisons amide^[6] par leur couplage avec des hétéroarènes,^[3,7-9] des arènes comportant un groupement kétoxime,^[10] des alcènes,^[11,12] des alcynes,^[13] ainsi que pour synthétiser leurs produits de cyclisation intra- ou intermoléculaires.^[2,14,15] La réactivité de ces radicaux avec les alcènes est aussi exploitée pour des réactions d'addition/cyclisation avec des dérivés acrylamide,^[16-18] acrylimide^[16] et styréniques^[19,12] par exemple.

Une méthode simple a été récemment développée par Landais *et al.*, qui permet d'accéder aux isocyanates à partir d'acides oxamiques par activation thermique et, en présence d'alcool, de former des carbamates sans isolation de l'intermédiaire isocyanate (Figure 37).^[20] Ce procédé exploite un iodure hypervalent commercial comme oxydant, le diacétate d'iodobenzène (PIDA) et ne nécessite pas l'utilisation de catalyseur. C'est cette méthode de synthèse qui sera étudiée et développée par la suite durant ce projet.

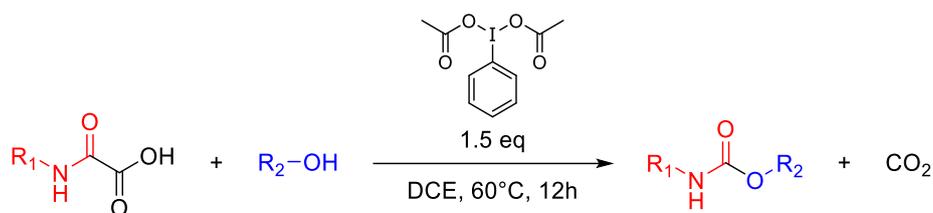


Figure 37 : Synthèse de carbamate à partir d'acide oxamique d'après Landais *et al.*

La synthèse de radicaux carbamoyle à partir d'acides oxamiques par utilisation de iodure hypervalent comme oxydant a précédemment été décrite par Wang *et al.*^[15] pour la synthèse de 2-quinolinones par cyclisation intramoléculaire. Ces travaux comparent l'efficacité de différents dérivés de PIDA pour la décarboxylation oxydante des acides 2-vinyl-phényl oxamiques comportant différents substituants, le dérivé para-fluoré du PIDA donnant les meilleurs résultats. Aussi les auteurs proposent un mécanisme réactionnel faisant intervenir un intermédiaire macrocyclique par trimérisation d'adduits acide oxamique/iodure (Figure 38) et basé sur les résultats d'une étude portant sur la structure auto-assemblée de dérivés amino-acides de benziodazoles.^[21] À travers ce mécanisme, la formation d'un adduit iodure cyclique **I** conduit à l'autoassemblage d'un macrocycle trimère comportant des angles de liaisons sous tension (**II**). L'homolyse des liaisons I-O est alors facilitée et le diradical **III** formé subit ensuite une décarboxylation (en radical carbamoyle) suivi d'une cyclisation intramoléculaire avec le vinyle (**IV**). S'ensuit une oxydation par l'iodure, qui est alors éliminé, et la formation d'un cation benzylique intermédiaire (**V**), qui, par déprotonation, mène au produit final.

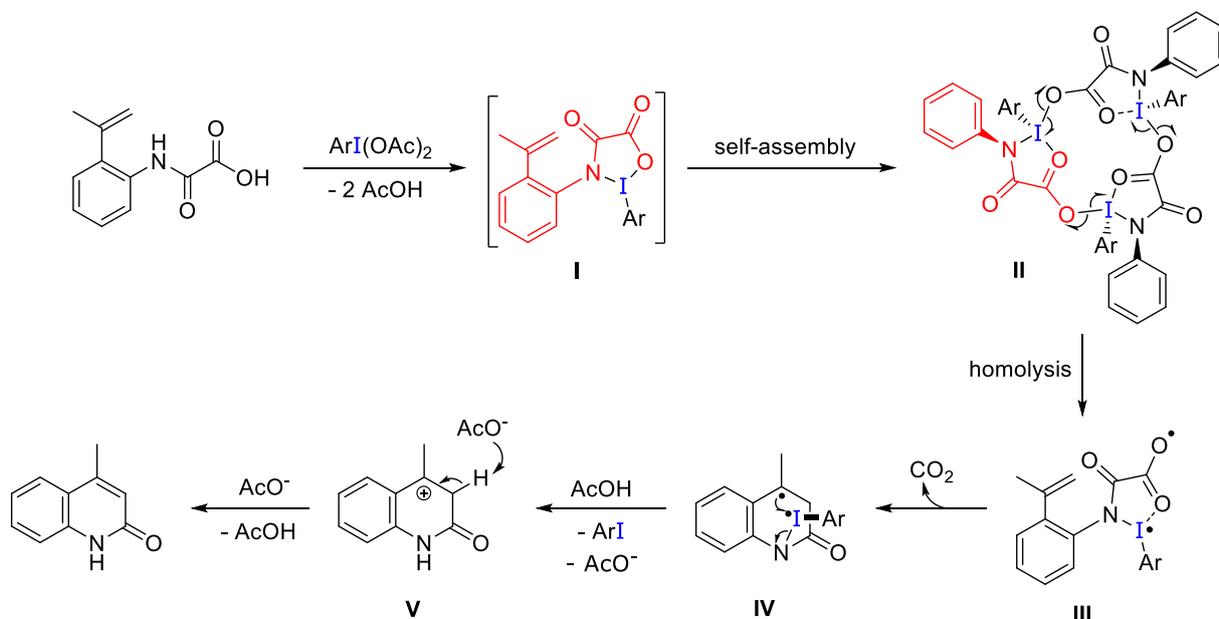


Figure 38 : Mécanisme de cyclisation intramoléculaire d'après Wang *et al.*

Après avoir tenté sans succès d'isoler un potentiel intermédiaire hypiodite, Landais *et al.* ont étudié le mécanisme de la réaction menant à la formation d'isocyanate par calculs DFT

en combinaison avec des résultats expérimentaux.^[20] Ces simulations ont été réalisées avec l'acide oxamique de méthylène et le PIDA comme molécules modèles, dans le méthanol comme solvant. La première étape d'échange de ligand de l'iodure peut être réalisée soit par cyclisation comme évoqué précédemment (I), soit par substitution d'un acétate du PIDA par un acide oxamique, soit par substitution des deux acétates par deux acides oxamiques. Cependant, d'après les énergies libres nécessaires à la formation de ces possibles intermédiaires, la formation d'adduit cyclique est défavorisée (16,6 kcal/mol) contrairement à la mono- (-6,2 kcal/mol) ou à la disubstitution (-16,3 kcal/mol). Différents mécanismes ont alors été étudiés pour passer de ces formes substituées aux radicaux carbamoyle, et les faibles barrières énergétiques nécessaires pour la disubstitution indiquent que cette voie est favorisée (Figure 39).

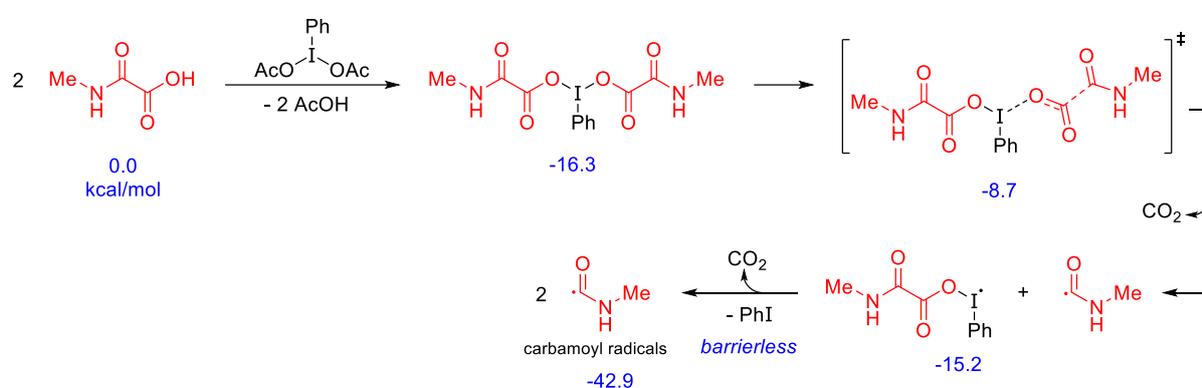


Figure 39 : Proposition de mécanisme pour la formation de radicaux carbamoyle à partir d'acide oxamique par utilisation de PIDA.

La formation du radical carbamoyle a été confirmée par capture avec du TEMPO ainsi que, dans certaines conditions, par la recombinaison de deux de ces radicaux en fonctions oxalamide (aussi appelés oxamide). Une interaction directe du méthanol avec le radical carbamoyle ne conduit qu'à des intermédiaires de haute énergie libre, la possibilité de réaction directe entre ces deux espèces a donc été rejetée. De plus, l'isocyanate est isolable en absence d'alcool. Le passage de ce radical à l'isocyanate nécessite alors l'intervention d'une deuxième molécule de PIDA (Figure 40). L'échange de ligand de l'iode requiert une déprotonation, qui semble irréalisable pour ce type de structure. Toutefois des radicaux de structures similaires (acyl) présentent un caractère appelé RED-shift (Radical Enhanced Deprotonation), impliquant une acidité de Brønsted-Lowry amplifiée.^[22] Ce RED-shift est ici aussi possible et permet la formation d'un intermédiaire liant l'iode à l'azote du radical carbamoyle, et dont la fragmentation permet l'obtention d'une molécule d'isocyanate et d'un radical monoacétate de periodinane. Une interaction de ce dernier avec un autre radical carbamoyle mène alors à la formation d'une deuxième molécule d'isocyanate. Les deux

isocyanates ainsi produits peuvent alors réagir avec un alcool pour donner un carbamate. Ce mécanisme est soutenu par la nécessité d'utiliser une quantité stœchiométrique de PIDA.

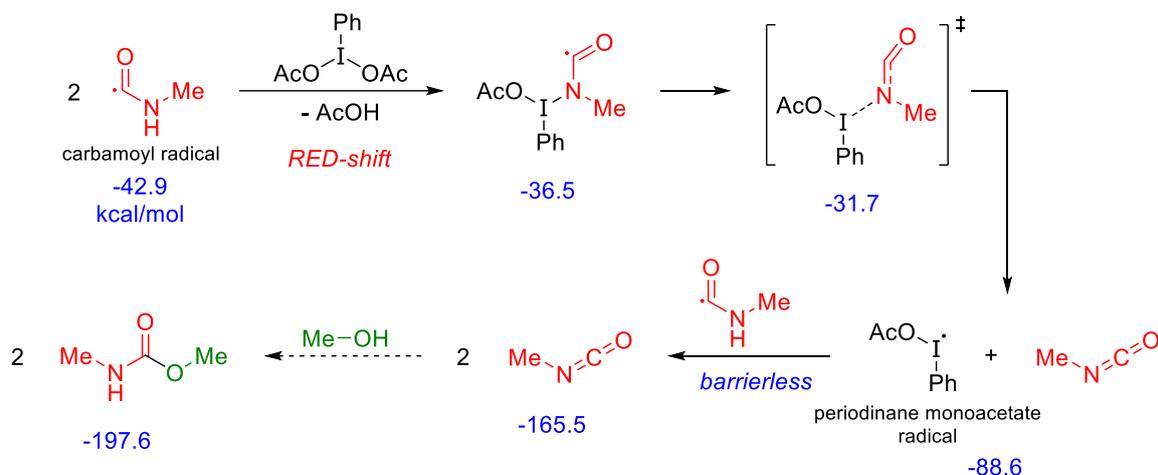


Figure 40 : Proposition de mécanisme pour la formation d'isocyanates à partir de radicaux carbamoyle.

Ce mécanisme permet alors d'expliquer les rendements inférieurs obtenus lors de l'utilisation d'autres iodures hypervalents. Le BI-OAc (acétoxybenziodoxole), utilisé pour l'activation photocatalytique,^[5] ne comporte qu'un ligand acétate ce qui implique une plus haute énergie d'activation. Le PIFA comporte des motifs trifluoroacétate qui sont moins basiques que les groupements acétate du PIDA, diminuant ainsi l'efficacité de l'échange de ligands. En outre, l'utilisation d'acide oxamique secondaire ne permet pas la formation de carbamate, appuyant la nécessité d'un proton labile sur l'azote. Des études préliminaires ont montré que l'utilisation d'acides oxamiques difonctionnels permet l'obtention de dicarbamates, ouvrant la voie à l'exploitation de ce procédé pour la synthèse de polyuréthanes comme présentée dans la suite de ce chapitre.

2. Présentation des réactifs

2.1. Acides oxamiques

Les acides oxamiques sont, la plupart du temps, sous forme solide à température ambiante. L'oxamate, base conjuguée de l'acide oxamique, est considérée comme peu toxique^[23] et est tolérée chez les souris^[24] (pas de perte de poids après 16 jours de traitement à 750 mg/kg),^[25] mais des tests plus approfondis restent à réaliser. Il est étudié pour ses propriétés d'inhibition d'enzymes, notamment la lactate déshydrogénase (LDH), de par sa structure analogue au pyruvate.^[26] La LDH est une enzyme permettant de réduire le pyruvate en acide lactique, à l'aide de NADH (nicotinamide adénine dinucléotide, une coenzyme), alors convertie en NAD⁺, et inversement, lors de la fermentation lactique. Elle est donc liée à la glycolyse et à la génération d'énergie. Cette enzyme est présente dans de très nombreux

organismes (animaux, végétaux, microorganismes, bactéries). Le taux de glycolyse dans le cytosol est anormalement élevé chez les cellules cancéreuses (effet Warburg), en comparaison avec l'oxydation du pyruvate dans les mitochondries chez la majorité des cellules normales, l'inhibition de la LDH entraîne alors une réduction de l'efficacité de la glycolyse aérobie, entravant ainsi la prolifération de cellules cancéreuses. Cependant, l'action seule d'oxamate n'est pas suffisante pour lutter efficacement contre les cellules cancéreuses.^[27] D'autres inhibiteurs d'enzymes (sorafenib, imatinib, sunitinib inhibiteurs de kinase) ayant notamment un effet sur les transformations chimiques dans les mitochondries, voient leurs propriétés anticancéreuses améliorées lorsqu'ils sont utilisés en combinaison avec l'acide oxamique, sans promouvoir plus d'effets secondaires.^[24,28,29]

La considération des acides oxamiques comme agents thérapeutiques et les études pharmacologiques associées^[30-33] suggèrent donc que leur toxicité est modérée. Elles ne suffisent pas à assurer que leur utilisation comme précurseurs de polyuréthanes respectera les normes d'hygiène et de sécurité les plus strictes, mais elles constituent des signes encourageants.

2.2. PIDA

Les iodures hypervalents sont des composés organiques comportant un atome d'iode de degré d'oxydation +3 ou +5 (λ^3 - ou λ^5 -iodane) et sont, la plupart du temps, des solides stables, faciles à utiliser, à toxicité modérée et présentent des réactivités semblables à de nombreux dérivés de métaux de transition (e.g. Hg(II), Tl(III), Pb(IV), Os(VIII), Cr(VI)). Ils sont souvent utilisés pour substituer ces derniers jugés très toxiques pour l'utilisateur et pour l'environnement, principalement pour des oxydations de divers groupements fonctionnels avec une bonne sélectivité et dans des conditions modérées.^[34-37]

Le PIDA est un iodure trivalent commercial. Bien que sa toxicité ait été peu étudiée, il est souvent classé comme toxique par voie orale et irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires (H302, H312, H315, H319, H335).^[38] Une seule référence non-accessible donne une LD₅₀ de 56 mg/kg chez la souris.^[39] D'autres iodures hypervalents (sels de iodonium) peuvent être utilisés comme agents antimicrobiens.^[40] L'utilisation du PIDA implique sa dissociation en acide acétique et en iodobenzène, comportant des températures d'ébullition de 118 et 188°C respectivement. Aucune donnée n'a été trouvée à propos de la toxicité du iodobenzène sur les voies respiratoires, il est cependant indiqué comme nocif en cas d'ingestion (catégorie 4) et irritant pour les yeux. En particulier, administré par voie orale ou par injection, il peut être à l'origine d'une hépatotoxicité. L'iodobenzène, comme d'autres composés aromatiques, est époxydé par des enzymes hépatiques microsomiales. Cet époxyde est ensuite soit conjugué avec un glutathion (antioxydant), menant ensuite à la

formation d'acide mercapturique qui peut alors être éliminé de l'organisme, soit converti en phénol ou catéchol, soit réagir avec des macromolécules des tissus, menant à leur nécrose.^[41,42] Ces réactions sont compétitives, mais la nécrose, par peroxydation de lipides, n'est significative que lors d'une diminution trop importante du taux de glutathion. Des traitements sont proposés pour contrer ce phénomène.^[42-44] La dose létale médiane (LD₅₀), mesurée par gavage chez des rongeurs, est d'environ 2 g/kg, tandis que la concentration létale médiane (LC₅₀) par inhalation est indiquée à environ 16 g/m³.^[45,46] Il est intéressant de noter que l'iodobenzène est potentiellement biodégradable par des cultures de bactéries présentes dans le sol.^[47] La présence de ce composé entraîne néanmoins un problème de toxicité qui sera en partie résolue par un post-traitement des produits obtenus.

L'utilisation de PIDA pour la synthèse de polyuréthanes ne pose *a priori* pas de problème majeur car ce dernier n'est pas répertorié comme un composé hautement toxique et est même reconnu comme une alternative plus sûre à l'usage d'autres agents oxydants (métaux notamment). Il faut cependant noter que son utilisation se traduit par la génération d'un sous-produit dont l'impact toxicologique n'est pas neutre : l'iodobenzène. Son point d'ébullition permettant de l'éliminer aisément par évaporation sous vide, tous les polymères synthétisés par la suite seront purifiés de la sorte pour garantir l'absence de ce composé dans les matériaux finaux.

3. Synthèse de polyuréthanes à partir d'acides oxamiques

3.1. Optimisation des conditions de réaction

Dans l'objectif de former des polyuréthanes thermoplastiques, des essais de polymérisation ont été effectués dans la continuité des travaux de thèse de Dr. Ikechukwu Martin Ogbu.^[48] Pour cela, l'hexaméthylène bis(acide oxamique) (HBOA **1a**, Figure 41) a été utilisé comme précurseur d'isocyanate. Le PEG-1500-di-OH (PEG-1500, **2**) a alors été choisi comme diol et le PIDA **3** a été utilisé comme oxydant. Le PIDA et HBOA **1a**, tous deux des solides cristallins, peuvent être dispersés dans le diol une fois son point de fusion atteint (~50°C).

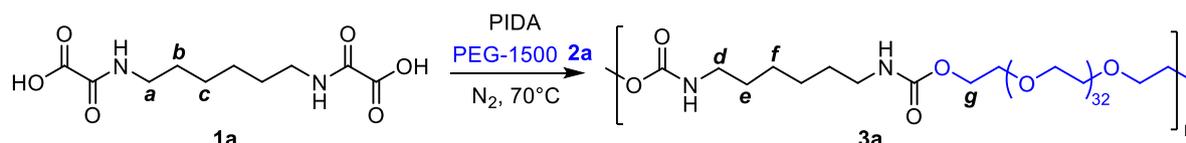


Figure 41 : Synthèse de PU thermoplastique à partir de HBOA (**1a**).

Dans un premier temps, ces trois réactifs ont été mélangés avec un ratio [HBOA]:[PEG-1500-diOH]:[PIDA] = 1:1:2,5, sous flux d'azote et agitation magnétique. Au-delà de 70

°C, la disparition des particules solides et le bullage attestent du déroulement de la réaction de décarboxylation de l'acide oxamique, avec la génération de CO₂. Après 12h de réaction, les analyses spectroscopiques par FTIR et RMN confirment la formation de polyuréthane (Figure 42 et Figure 43) par comparaison avec les spectres d'un polyuréthane **PU_{ref}**, *i.e.* obtenu par réaction entre l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et le PEG-1500-diOH (1:1). On observe notamment, en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les signaux caractéristiques des PUs avec la vibration de la liaison -C=O autour de 1710 cm⁻¹ et la déformation de la liaison -N-H autour de 1530 cm⁻¹ de même que le signal correspondant au proton N-H des uréthanes à 7,16 ppm en résonance magnétique nucléaire du proton (¹H RMN, DMSO-d₆). Des signaux additionnels sont cependant observés sur le spectre RMN du PU produit par cette nouvelle voie, à 3,10 et 1,77 ppm notamment, et dont l'origine est précisée par la suite.

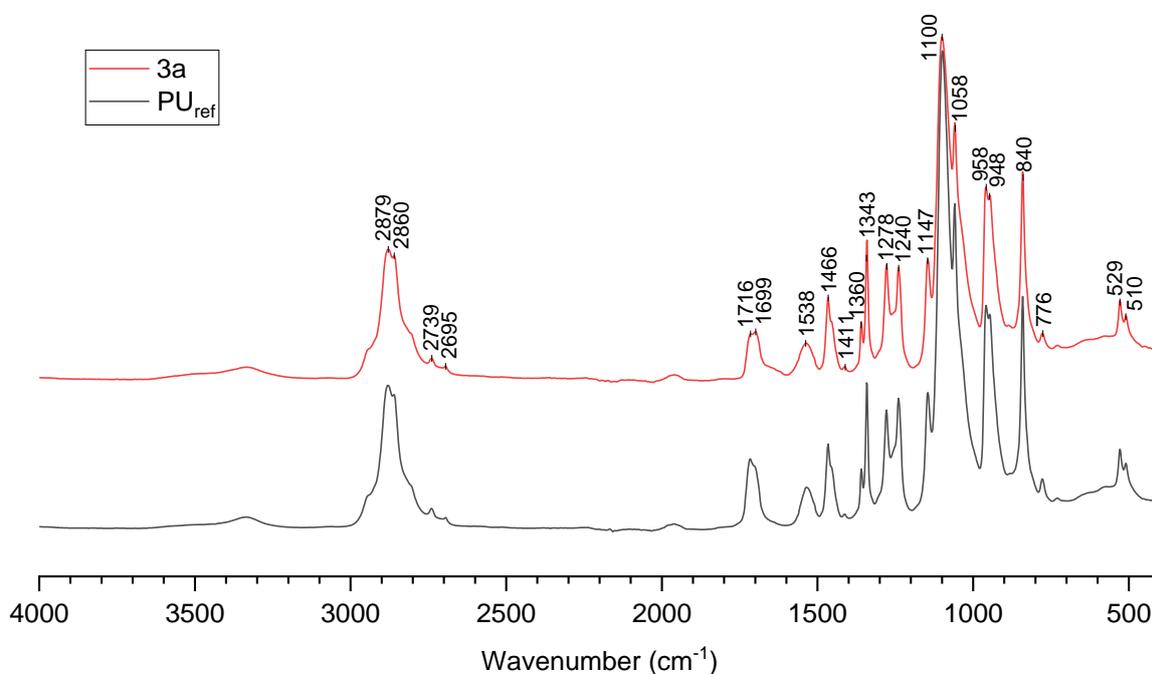


Figure 42 : Spectres FTIR de **3a** et **PU_{ref}**.

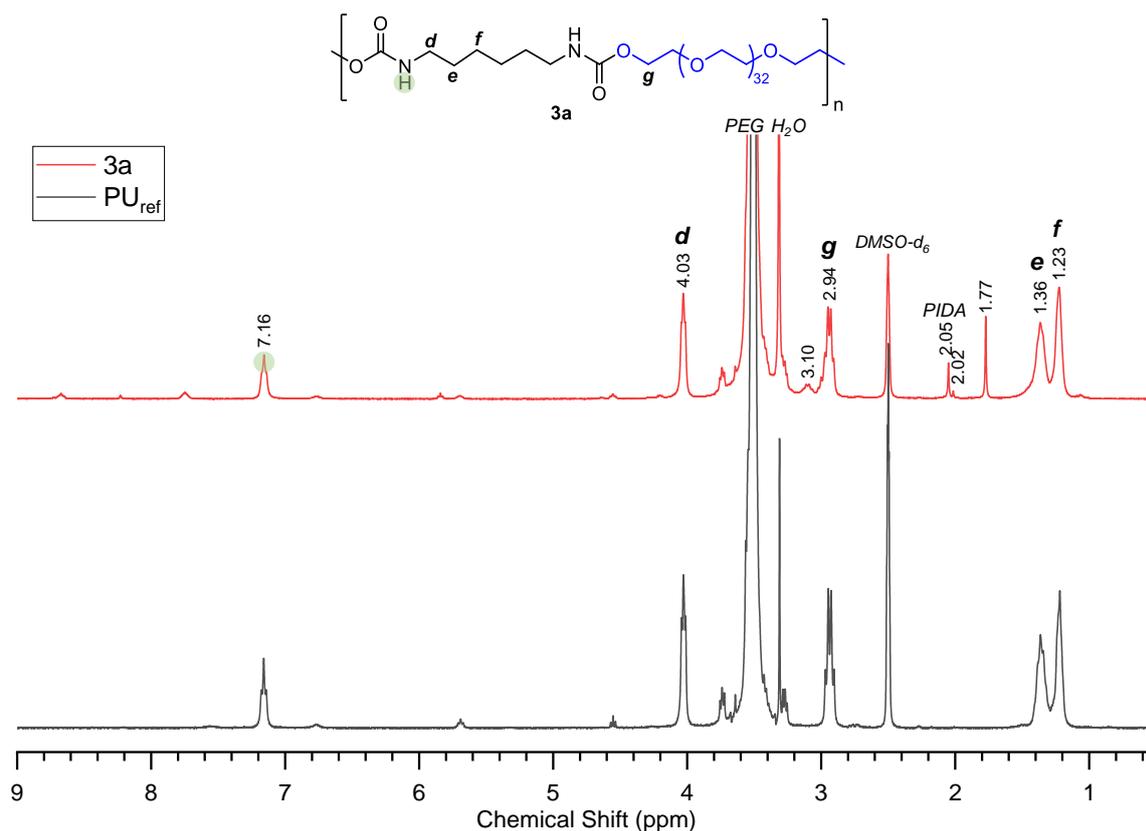
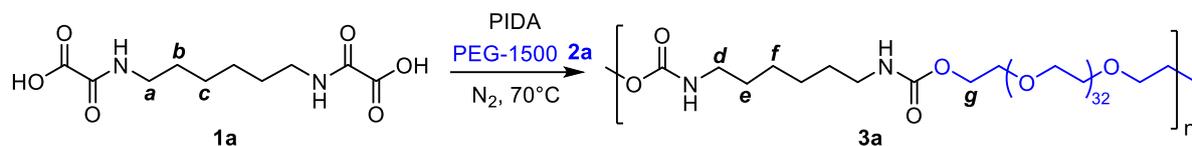


Figure 43 : Spectres ^1H RMN (DMSO-d_6) de **3a** et PU_{ref} .

Les paramètres de cette réaction ont ensuite été optimisés (Tableau 2).^[48] Ainsi, afin d'accroître les masses molaires des PUs obtenus selon cette méthode de polymérisation, Les proportions entre monomères ont été modifiées. Pour un rapport molaire $[\text{HBOA}]:[\text{PEG-1500-diOH}]$ de 1,1:1 (entrée 2), des masses molaires supérieures à celles des rapports 1:1 (entrée 1) et 1,25:1 (entrée 3) ont été obtenues. Cette proportion entre réactifs semble donc optimale et elle a été conservée pour la formation de polymères.

L'augmentation de la température de réaction à 100°C conduit également à une augmentation de la masse molaire, M_n , mais un élargissement de la dispersité est observée dans ce cas qui peut s'expliquer par l'occurrence de réactions secondaires.

Tableau 2 : Optimisation de la synthèse du PU **3a** à partir de HBOA **1a** et de PEG-1500-diOH **2a**.

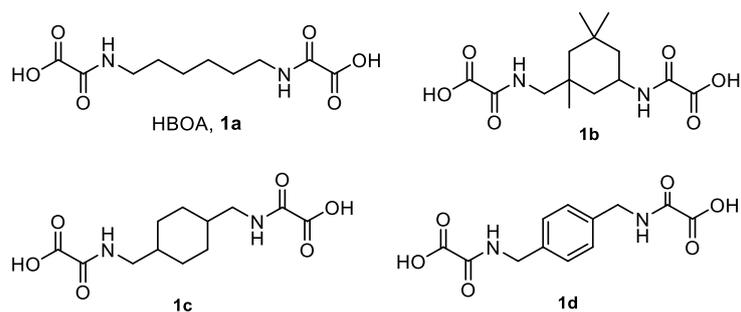


Entrée ^[a]	1a:2a	Temps [h]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Đ
1	1:1	12	19300	34900	1.8
2	1,1:1	12	25200	44400	1.8
3	1,1:1	48	34600	64100	1.9
4	1,25:1	48	25300	46400	1.8
5 ^[b]	1,1:1	6	36400	91100	2.5

[a] Les réactions ont été effectuées sans solvant, dans un réacteur de type Schlenk avec agitation magnétique. [b] Réaction effectuée à 100°C.

Différentes structures d'acides oxamiques difonctionnels ont été testées (Tableau 3, **1a-d**), toujours au sein des travaux de thèse du Dr. Ogbu,^[48] et les polyuréthanes obtenus (**3a-d**) caractérisés, permettent ainsi d'illustrer le potentiel de cette voie pour la synthèse de PUs thermoplastiques. Dans tous les cas, les spectres RMN ¹H (Figure 44) et FTIR (Figure 45) sont consistants avec la formation des PUs attendus, tandis que les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC, Figure 46) confirment la production de polymères de masse molaire comprises entre 25 et 45 kg.mol⁻¹ avec une dispersité entre 1,7 et 3,2. Ainsi **1a-d** sont bien des monomères exploitables pour la génération in situ de diisocyanates polymérisables. Les propriétés thermiques de **3a-d**, ainsi que de **PU_{ref}**, ont été étudiées par TGA (Figure 47) et DSC (Figure 48). Les résultats obtenus en TGA indiquent que le PU **3d** comportant des cycles aromatiques est le plus stable thermiquement avec une température nécessaire pour atteindre 5% de dégradation (T_{d5%}) égale à 309°C. Les analyses DSC montrent que tous ces PUs sont semi-cristallins avec des températures de transition vitreuse (T_g) allant de -51 à -45°C, et des températures de fusion variant entre 35 et 43°C.

Tableau 3 : PUs thermoplastiques obtenues en utilisant différents acides oxamiques.^[48]



1a-d	Diol	PU^[a]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	Đ	T_{d5%} [°C]	T_g [°C]	T_m [°C]
1a	2	3a	45400	79200	1,7	298	-50,8	42,9
1b	2	3b	39500	71700	1,8	296	-45,3	32,2
1c	2	3c	40000	128600	3,2	279	-47,4	35,5
1d	2	3d	26000	45100	1,7	305	-45,8	37,0

[a] Les réactions ont été effectuées sans solvant, dans un réacteur de type Schlenk avec agitation magnétique, à 70°C, avec les acides oxamiques correspondants (1,0 mmol), **2** comme diol (0,9 mmol) et PIDA (2,5 mmol).

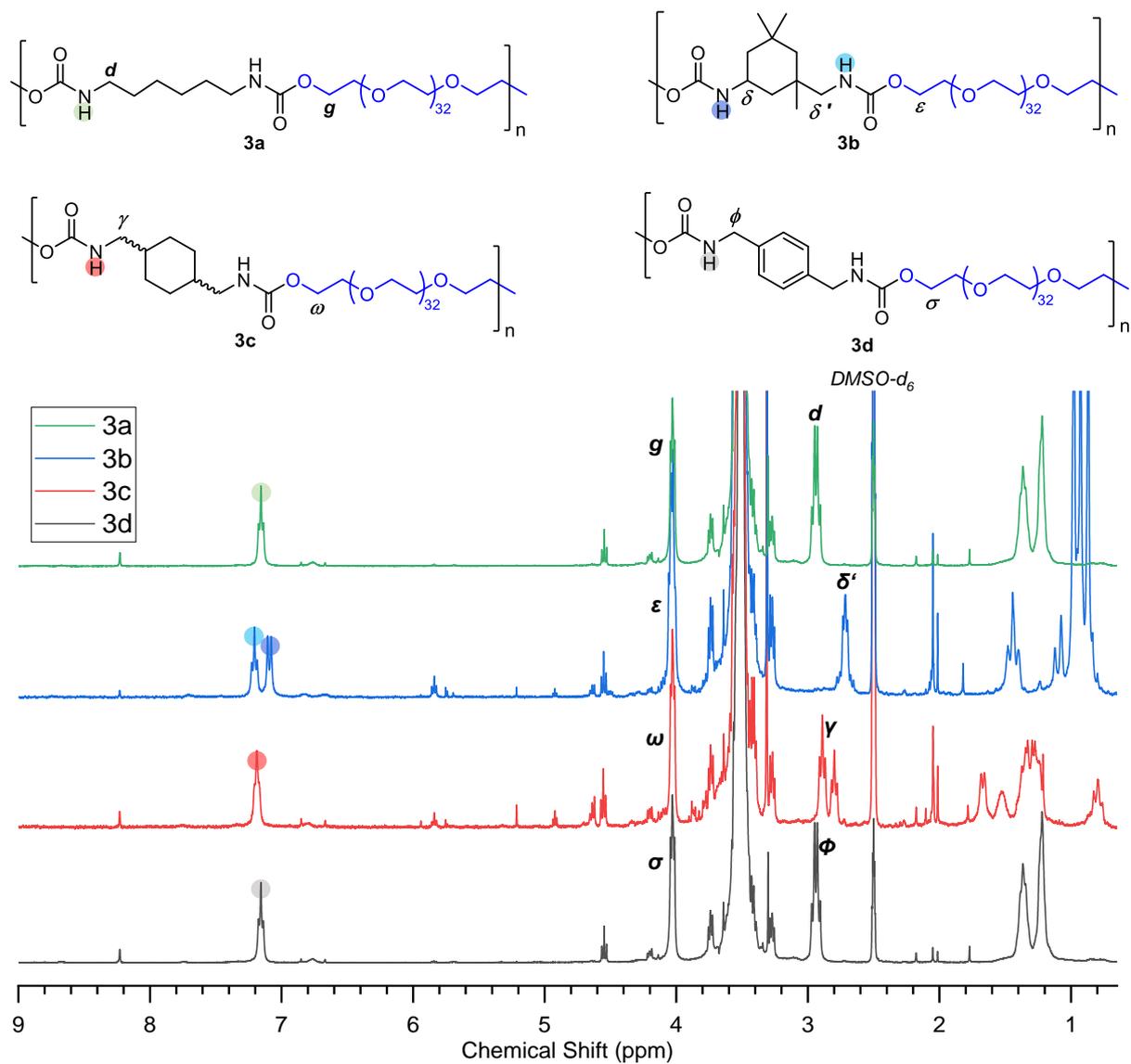


Figure 44 : Spectres RMN ^1H (DMSO-d_6) des PUs 3a-d.

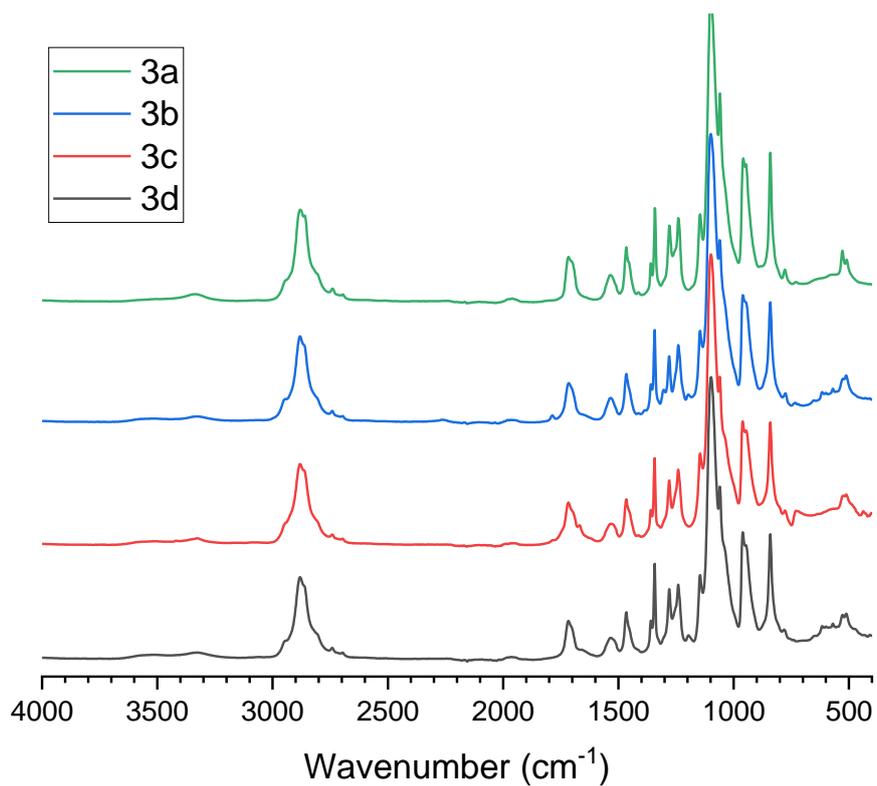


Figure 45 : Spectres FTIR des PUs 3a-d.

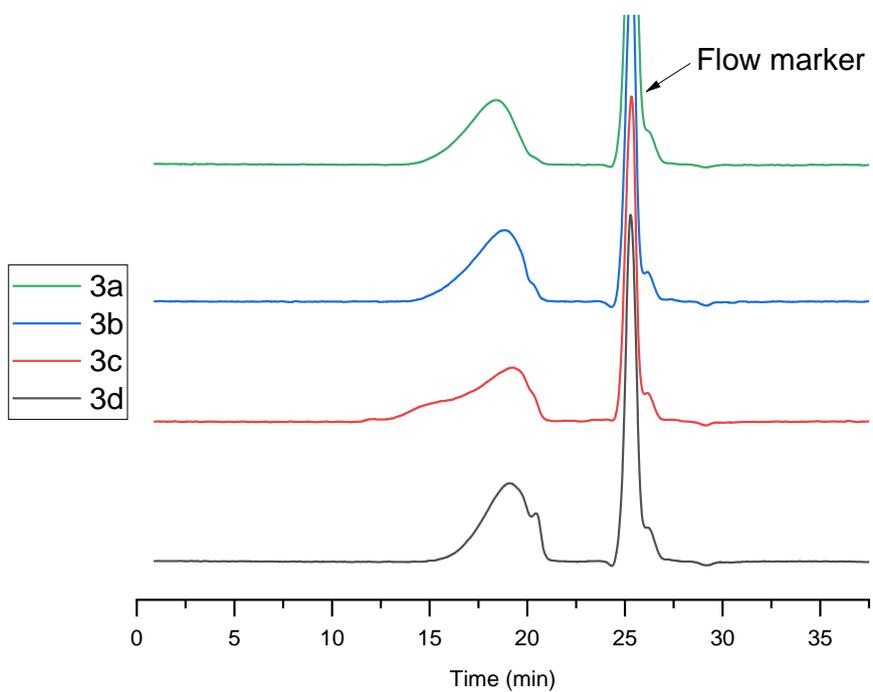


Figure 46 : Chromatogrammes SEC (dans HFIP) des PUs 3a-d.

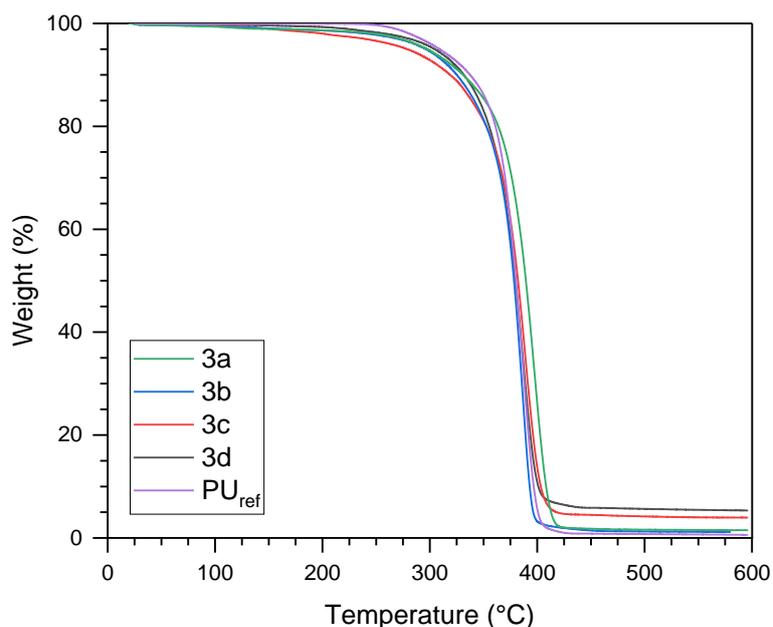


Figure 47 : Thermogrammes par TGA des PUs **3a-d** et de **PU_{ref}**.

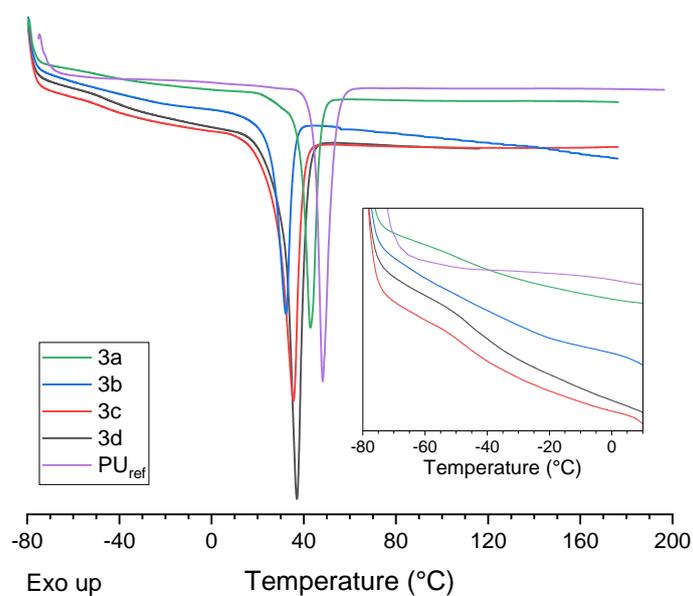


Figure 48 : Thermogrammes par DSC des PUs **3a-d** et de **PU_{ref}**.

3.2. Étude cinétique

En utilisant les conditions expérimentales optimisées, la cinétique de polymérisation entre HBOA **1a** et PEG-1500-diOH **2a** a été étudiée. Cette étude a été menée sans solvant, à 70°C, sous flux d'azote, avec agitation mécanique. Le PEG utilisé a été séché en amont par distillation azéotrope en utilisant du toluène, pour éliminer les traces d'eau. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles réguliers à partir de l'ajout de PIDA afin de suivre la réaction par SEC (Figure 49) et par RMN ¹H (DMSO-d₆) (Figure 50 et Figure 51).

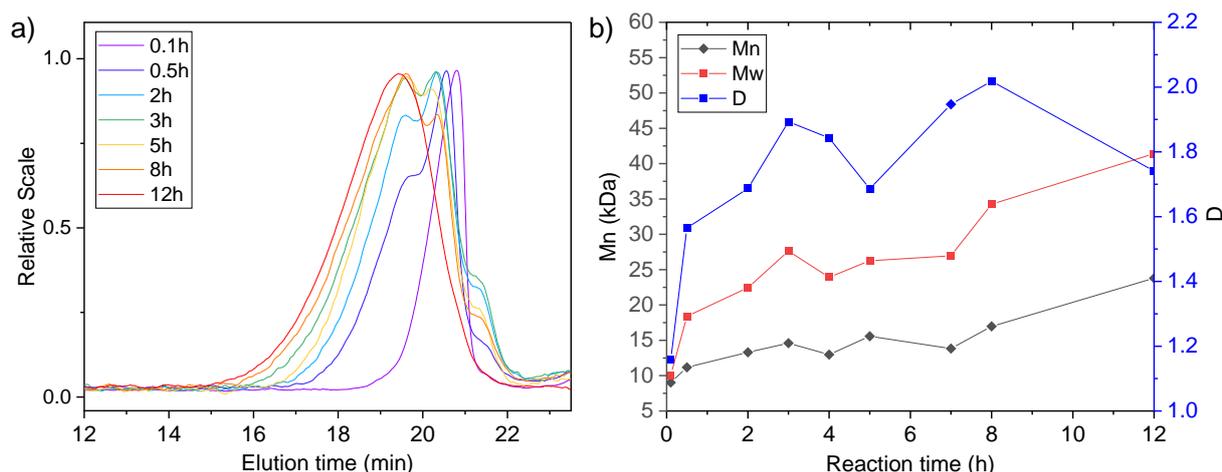


Figure 49 : a) Chromatogrammes SEC (HFIP) de l'évolution de la réaction de polymérisation entre HBOA **1a** et PEG-1500-diOH **2a** et b) masses molaires et dispersité correspondantes.

En SEC, les chromatogrammes collectés au cours du temps (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**a) confirment la diminution progressive du pic d'éluion du diol (PEG-1500, $t_{\text{élution}} \sim 21$ min) au profit de la formation d'oligomères et de polymères de masses molaires plus élevés. Après 12 heures de réaction, le chromatogramme devient monomodal et le pic distinctif du diol n'est plus discernable. Ce suivi confirme la formation d'un polymère dont la masse molaire en nombre et en masse sont de $M_n = 23\,800 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_w = 41\,400 \text{ g.mol}^{-1}$ respectivement, soit une dispersité de 1,7.

Par RMN, la rapide disparition d'un multiplet est notée à 3,08 ppm (**a**) et correspond aux protons en position α de la fonction acide oxamique, indiquant la conversion majoritaire de cette fonction durant la première heure de réaction. En parallèle, un multiplet **d** apparaît à 2,94 ppm, position caractéristique du proton en α de l'azote de la fonction uréthane, indiquant la progression de la polymérisation. Il est observé, au même moment, une diminution de l'intensité du multiplet du proton **b** en β de l'acide oxamique (1,37 ppm) et l'apparition de multiplets **e** (1,36 ppm) et **e'** (1,53 ppm), correspondant aux protons en β des fonctions uréthane et isocyanate, respectivement (Figure 51). Les analyses effectuées à conversion plus élevée indiquent, par la disparition de leurs signaux respectifs, la consommation totale des fonctions acide oxamique (**a**) et isocyanate (**e'**), tandis que les protons en α (**d** et **g**) et β (**e**) de la liaison uréthane s'intensifient (Figure 50). Ces observations confirment donc la conversion rapide des fonctions acide oxamique en isocyanate et la réaction simultanée de cette dernière avec les fonctions hydroxyle du polyol. Il est important de noter ici qu'il n'est pas possible de quantifier la conversion des fonctions alcools car il n'existe pas de signal distinctif des bouts de chaînes du diol qui soit exploitable en RMN.

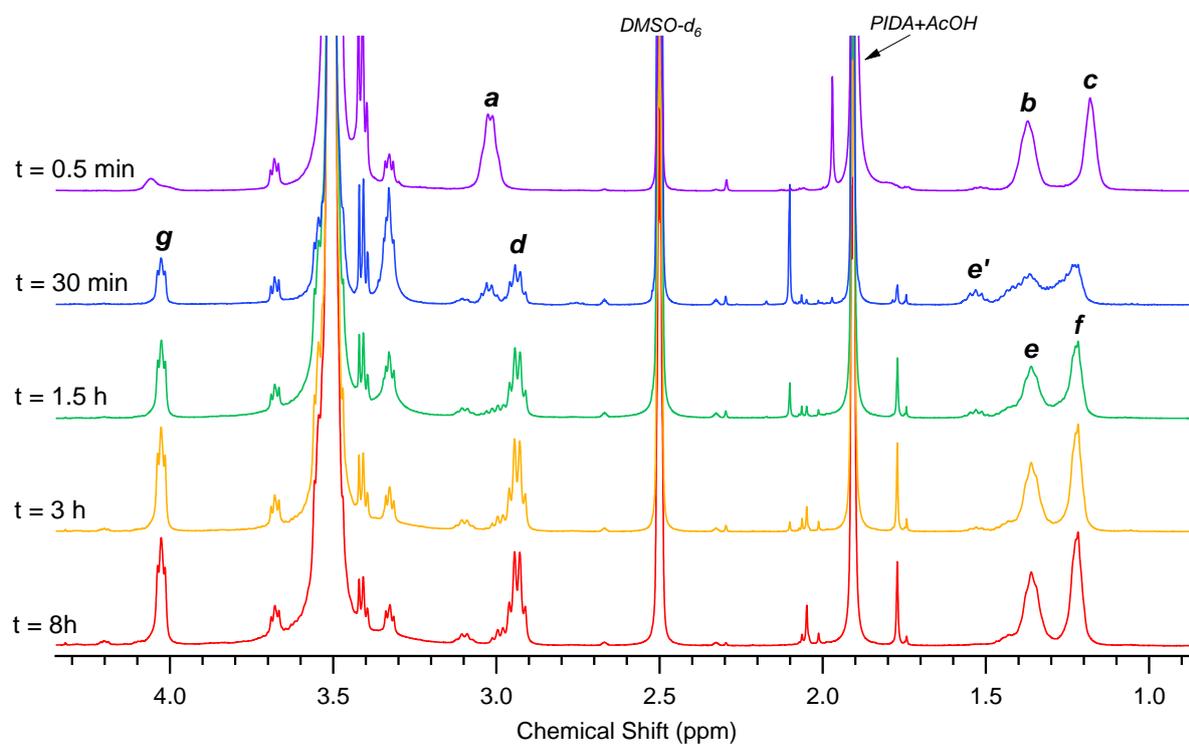
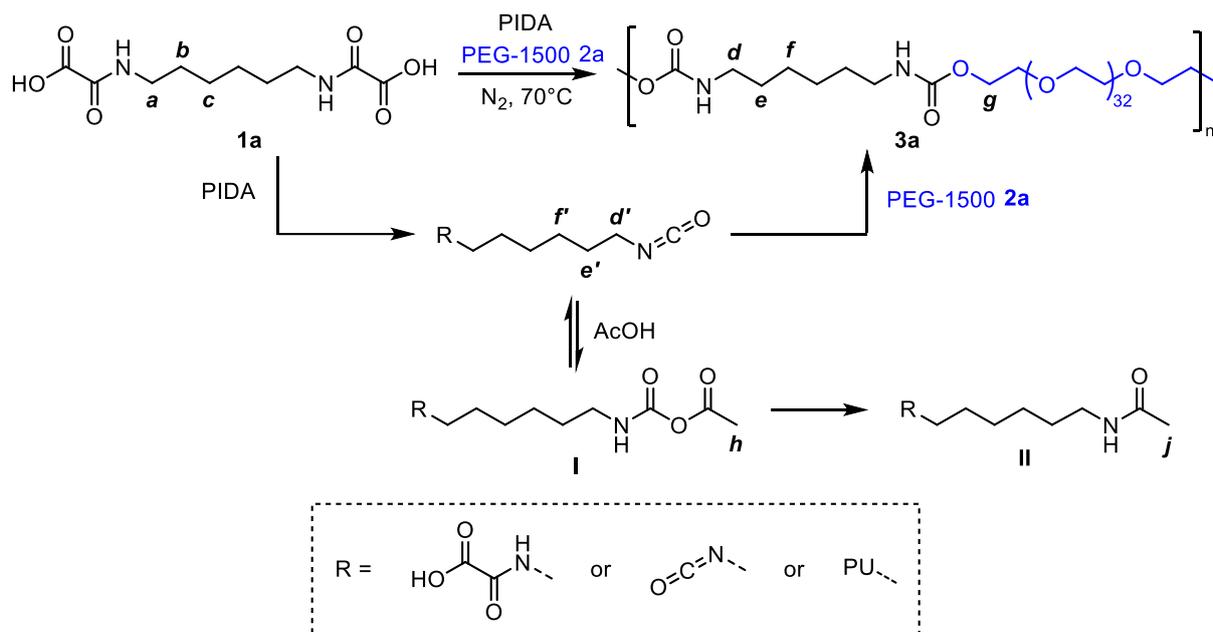


Figure 50 : Suivi cinétique par RMN ^1H (DMSO-d_6) de la réaction de polymérisation entre HBOA **1a** et PEG-1500-diOH **2a**.

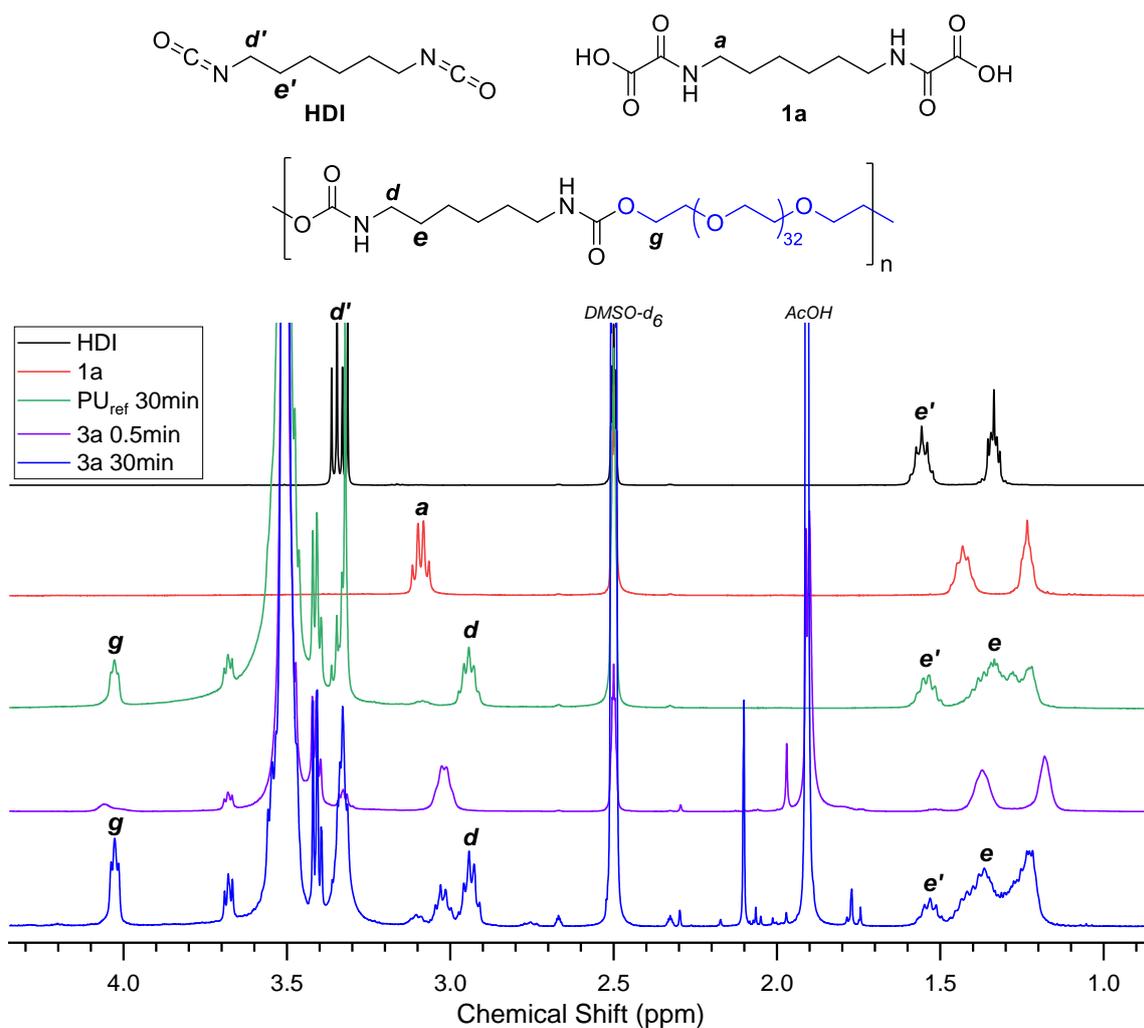


Figure 51 : Spectres ^1H RMN (DMSO-d_6) comparant la formation d'isocyanates et d'uréthanes pendant la synthèse de **3a** et **PU_{ref}**.

Le rendement en uréthane, a été évaluée au long de la réaction par intégration du signal des protons **g** à 4,03 ppm, en exploitant les huit protons de la structure hexaméthylène entre 1,1 et 1,7 ppm comme référence interne (Figure 52). L'écart à la stœchiométrie des réactifs a été pris en compte lors des calculs. L'ajout de 1,3,5-triméthylbenzène avait, dans un premier temps, été envisagé comme référence. Cependant, dans les conditions réactionnelles appliquées, celui-ci est enclin à se condenser sur les parois du réacteur, modifiant ainsi sa concentration au sein du mélange et le rendant inutilisable comme référence. Après environ 3 heures de réaction, l'évolution du rendement en uréthane se stabilise autour de 75%, traduisant la présence de réactions secondaires. Considérant la formation d'acide acétique comme produit secondaire de la réaction de décarboxylation de la fonction acide oxamique, en utilisant du PIDA, une réaction secondaire entre l'acide acétique et les isocyanates formés *in situ* est susceptible de se produire.

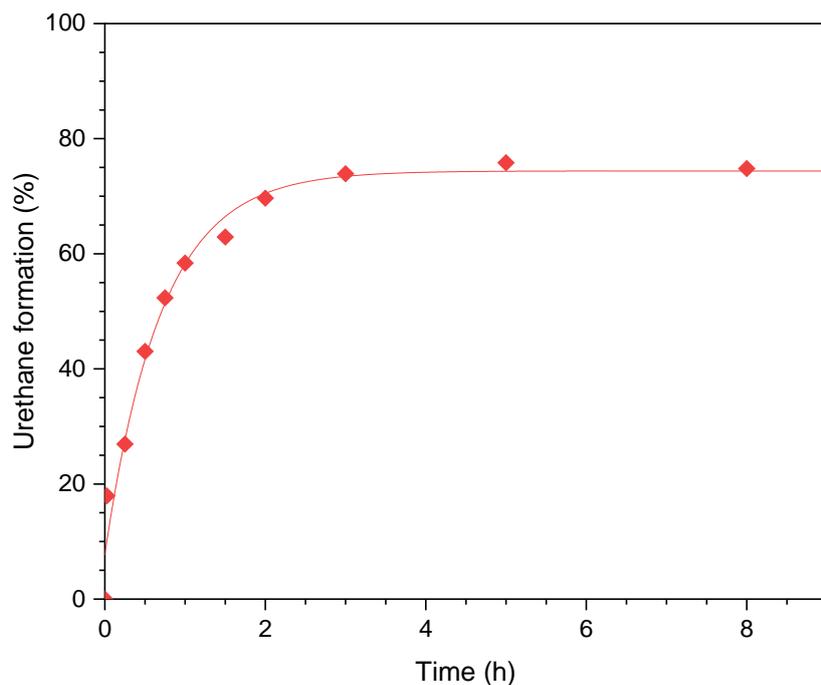


Figure 52 : Évolution du rendement de la formation de liaisons uréthanes lors de la synthèse de **3a**.

En effet, cette réaction est connue pour former des *N*-carboxyanhydrides linéaires **I** (NCA, Figure 53), espèce instable, pouvant se décarboxyler pour donner l'amide correspondant **II**.^[49–52] Les NCAs peuvent aussi réagir avec une autre molécule d'AcOH et produire de l'anhydride acétique, du CO₂ et une amine. Cette dernière peut à son tour réagir avec un isocyanate pour conduire à la formation d'une liaison urée **III**, ou réagir avec l'anhydride acétique et produire l'amide **II** et de l'acide acétique. Cette amine peut aussi potentiellement attaquer un NCA pour donner l'amide **II** et se régénérer par décarboxylation de l'acide carbamique intermédiaire.

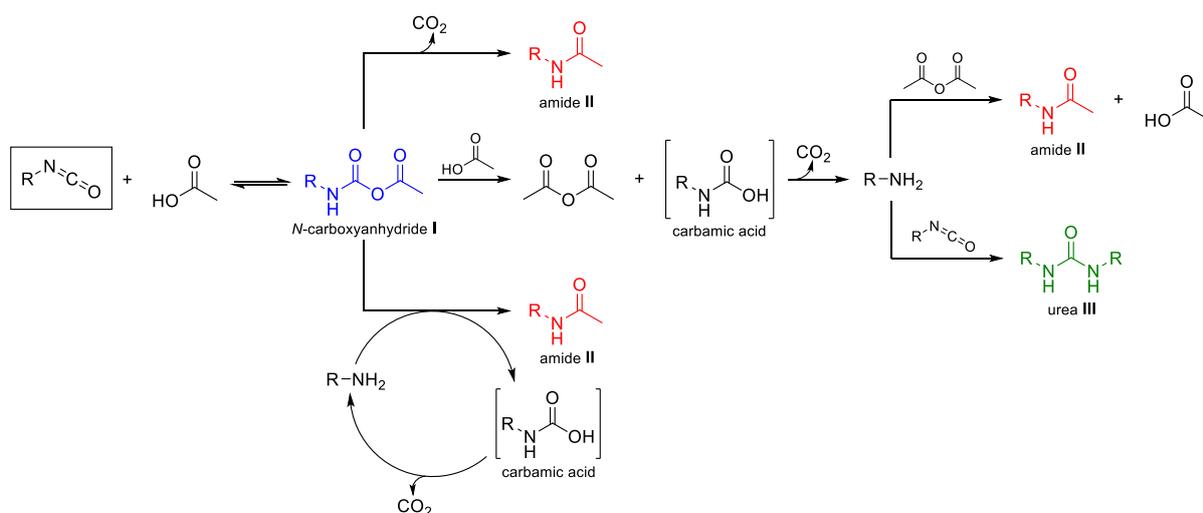


Figure 53 : Réactions possibles à partir d'isocyanate et d'AcOH.

Différents signaux non-attribués sur les analyses RMN réalisées durant la polymérisation (singulets à 2,10 et 1,77 ppm, multiplets à 3,02 et 2,99 ppm) pourraient correspondre à ces produits secondaires. Afin d'étudier la formation de ces espèces, une série d'expériences a été effectuée en utilisant des molécules modèles.

4. Réactions modèles

Une première réaction modèle **MO** a été effectuée par mélange de *n*-butylisocyanate **4** avec de l'acide acétique ([**4**]:[AcOH] = 1:1) sans solvant, à 70°C, et son évolution suivie par RMN ¹H (CDCl₃, Figure 54). À partir des mécanismes connus de la réaction entre les isocyanates et les acides carboxyliques, le singulet **o** observé à 2,19 ppm après quelques secondes de réaction, puis consommé, peut être attribué à la formation du NCA **6** instable. De plus, le singulet **p** à 1,98 ppm ainsi que le quadruplet **q** à 3,24 ppm sont caractéristiques de l'amide **7**. Le multiplet très peu intense à 3,15 ppm (**w**) suggère des traces d'urée **8**. L'attribution des pics **7** et **8** est confirmée par comparaison avec les spectres de ces composés purs (Figure 55). L'amide a été obtenu par réaction entre la *n*-butylamine et un excès d'anhydride acétique (Annexe II.2). L'urée a été obtenue par réaction entre la *n*-butylamine (1 éq.) et le *n*-butylisocyanate (1 éq., Annexe II.2). Ainsi, **MO** confirme la réactivité connue des isocyanates avec les acides carboxyliques et suggère que le produit principal de cette réaction dans ces conditions est l'amide **7**.^[49-51]

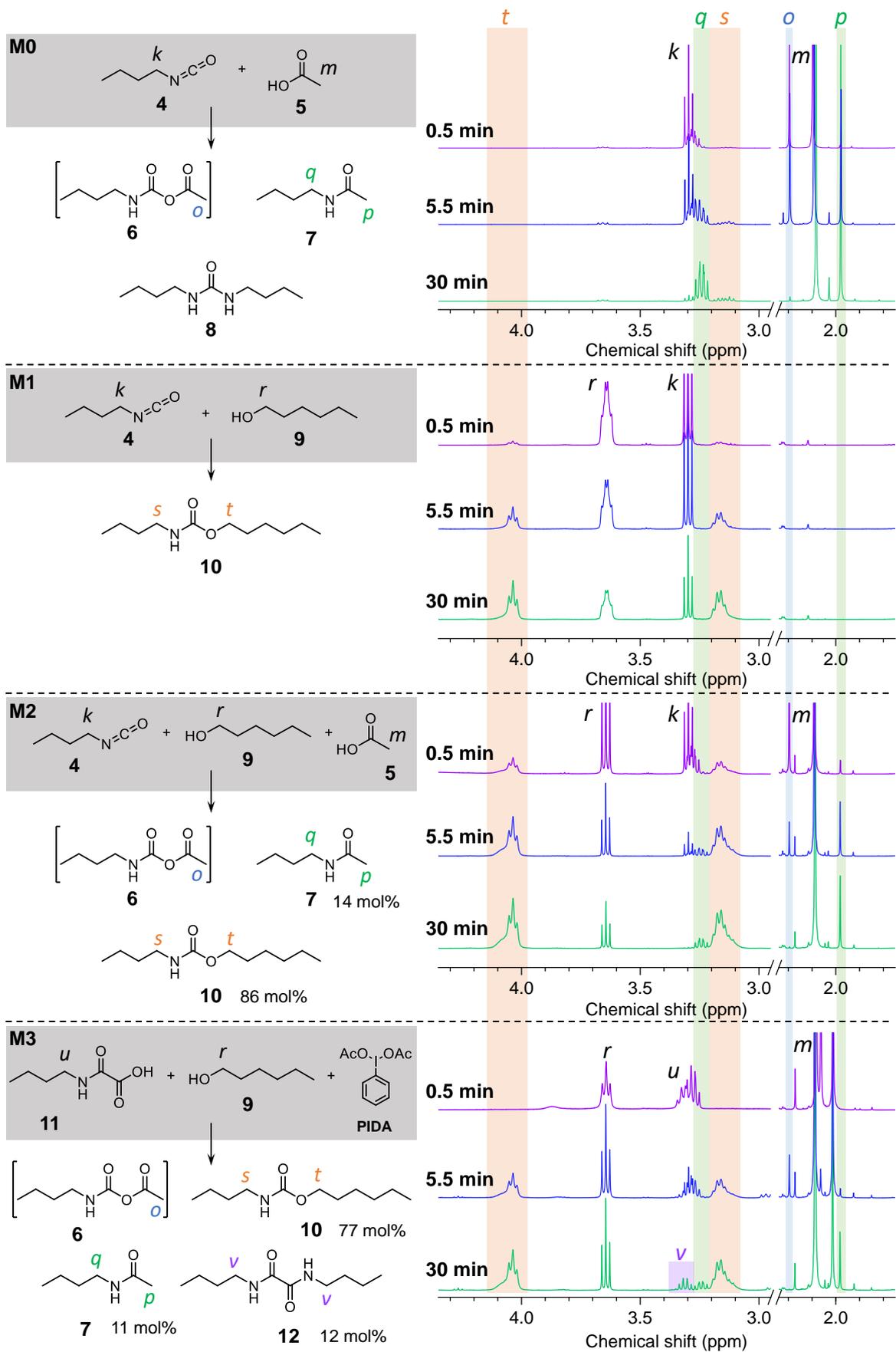


Figure 54 : Suivi par RMN ¹H des réactions modèles **M0-3** (CDCl₃).

Une deuxième réaction modèle **M1**, fait intervenir la réaction entre l'isocyanate **4** et de l'hexan-1-ol **9**, réalisée dans des conditions similaires (70°C, sans solvant, **[4]:[9]** = 1:1). Le spectre RMN indique la formation de l'uréthane **10** attendu, identifié par son triplet élargi **t** et son quadruplet élargi **s** à 4,03 et 3,16 ppm respectivement (Figure 54 et Figure 55).

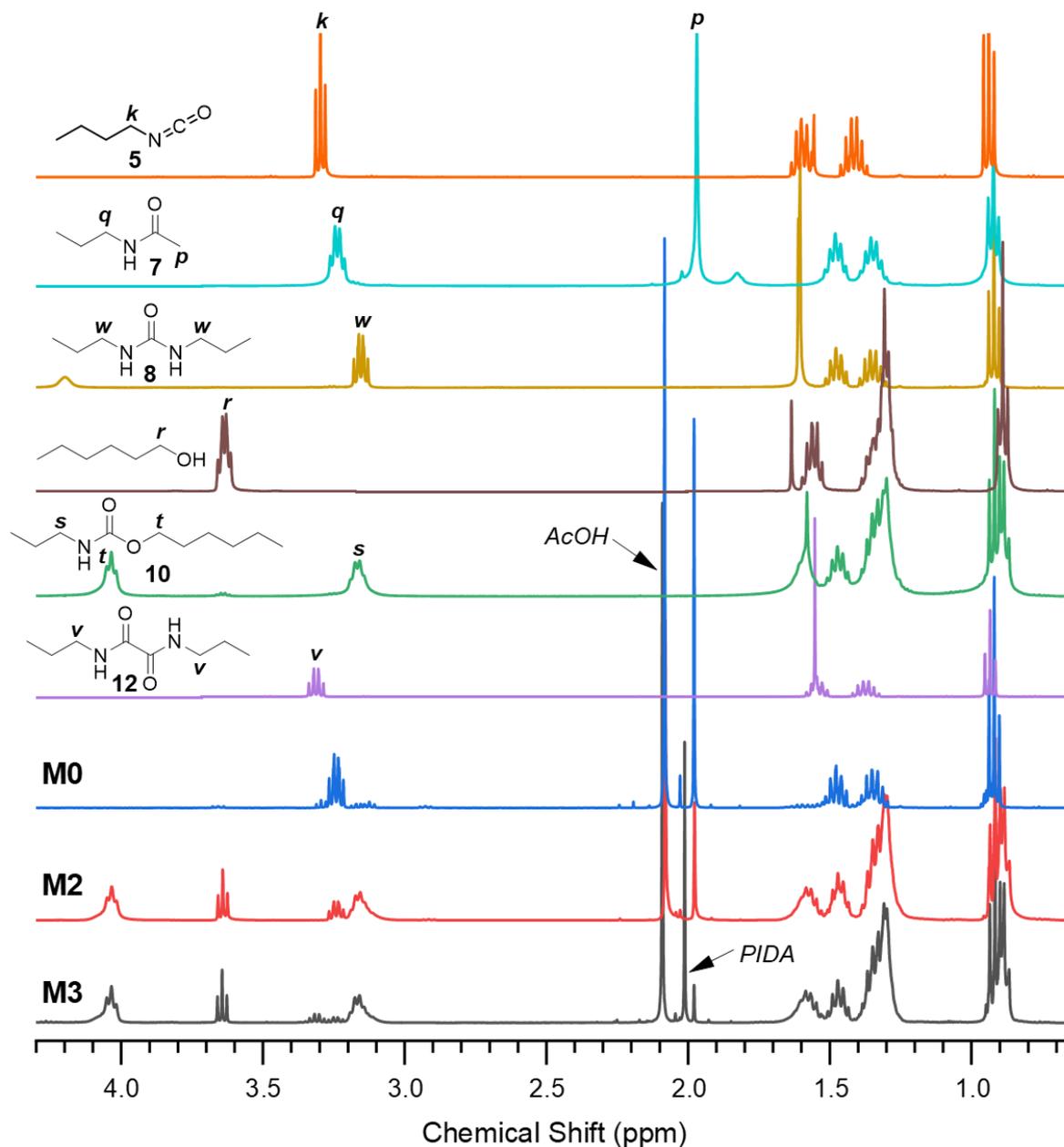


Figure 55 : Spectres ^1H RMN (CDCl_3) des modèles et de composés purs.

La réaction modèle **M2** correspond à **M1** avec l'ajout d'un équivalent d'AcOH (Figure 54). Dans ce cas-ci, le NCA **6**, l'amide **7** et l'uréthane **10** sont tous trois observés dans le milieu réactif. Après 30 min de réaction, NCA **6** n'est plus détecté. Au bout de 2h de réaction, l'uréthane **10** représente 86 mol% des produits obtenus, contre 14 mol% pour l'amide **7**. Ainsi, ces résultats indiquent qu'en présence à la fois d'alcool et d'acide carboxylique, la formation d'uréthane est

plus favorable que la formation d'amide même si ce dernier est formé en quantité significative (13%).

Enfin, la réaction modèle **M3** correspond à la voie exploitant les acides oxamiques, avec un mélange d'acide *n*-butyloxamique **11**, d'héxan-1-ol **9** et de PIDA, sans solvant, à 70°C et avec un rapport molaire [**11**]:[**9**]:[PIDA] = 1:1:1,2. À l'instar de **M2**, les analyses RMN indiquent, après 5,5 min de réaction, la présence simultanée de NCA **6**, d'amide **7** et d'uréthane **10**. Après 30 min de réaction, le NCA **6** n'est plus détectable, tandis que **7** et **10** sont obtenus en quantité significative. Cependant, le multiplet ν à 3,31 ppm indique la présence d'un produit secondaire additionnel. D'après des travaux précédemment réalisés dans le groupe du Prof. Yannick Landais,^[20] ce produit secondaire peut correspondre à l'oxalamide **12**, résultant de la recombinaison de deux radicaux carbamoyle, intermédiaires réactifs lors de la transformation des acides oxamiques en isocyanates, comme décrit plus haut dans ce chapitre (Figure 39 et Figure 40). Le dibutyloxalamide a donc été synthétisé par réaction entre la *n*-butylamine (1 éq.) et le chlorure d'oxalyle (0,5 éq., Annexe II.2). La comparaison de son spectre RMN avec celui des produits de **M3**, confirme sa formation comme produit secondaire (Figure 55). De plus, la comparaison du spectre RMN de l'urée **8** aux produits de **M3** dans le DMSO- d_6 , permettant ainsi d'observer les hydrogènes des liaisons N-H de l'urée, suggère que la formation d'urée **8** est négligeable lors de cette réaction car ce signal n'est pas détecté dans le cas de **M3** (Annexe III.1). Le produit final est donc un mélange de 82 mol% d'uréthane **10**, 12 mol% d'amide **7** et 6 mol% d'oxalamide **12**. Aussi, en comparant le spectre RMN 1H (DMSO- d_6) de **M3** avec celui du produit de la réaction de polymérisation **3a** (Figure 56), il est possible de conclure que le même type de produits secondaires sont obtenus dans les deux cas, avec la formation d'amide et d'oxalamide. Pour la réaction de polymérisation, l'analyse du spectre RMN permet d'estimer que 18 mol% des fonctions acide oxamique sont converties en amide, et 9 mol% en oxalamide. La variation de ces proportions dans le cas de la réaction macromoléculaire par rapport à la réaction modèle (moléculaire) s'explique vraisemblablement par la différence de viscosité des mélanges réactionnels et par la différence de taille des (macro)molécules intervenant dans les réactions, deux paramètres qui peuvent avoir un impact significatif sur la mobilité moléculaire et sur la cinétique des différentes réactions en jeu.

Il est important de noter que les réactions **M2** et **M3** démontrent que seul les isocyanates, et dans le cas de **M3** les radicaux carbamoyles, sont impliqués dans les réactions secondaires. Les alcools ne participent qu'à la réaction isocyanate/alcool. Cela se traduit par la présence d'un excès d'alcool n'ayant pas réagi en fin de réaction (*cf.* Figure 55, triplet vers 3.65 ppm). Pour minimiser la quantité d'alcool résiduelle en fin de réaction, ces résultats suggèrent que le ratio idéal entre acide oxamique et alcool devrait être de l'ordre de [OA]:[OH]

= 1,2:1, ce qui se traduirait, après décarboxylation des acides oxamiques par un ratio isocyanate:alcool, $[NCO]:[OH] = 1:1$. Tous les alcools peuvent alors réagir avec une fonction isocyanate. Cette information est particulièrement importante dans le cas des réactions de polymérisation pour lesquelles la loi de Carothers prévoit que les masses molaires des polyuréthanes obtenus seront maximales lorsque $[NCO]:[OH] = 1:1$. Dans le cas des synthèses de polymères décrites en Tableau 2, il a été démontré que la masse molaire maximale a été obtenue pour un ratio $[OA]:[OH] = 1,1:1$ (entrée 3). Le ratio $[OA]:[OH] = 1,25:1$ (entrée 4) se traduit par une masse molaire plus faible. Une étude plus systématique de l'influence de ce ratio permettrait potentiellement d'identifier une valeur optimale comprise entre ces deux valeurs. Cependant, il faut également considérer qu'une augmentation du ratio d'acide oxamique s'accompagne de la modification d'un grand nombre de paramètres expérimentaux (viscosité, quantité de PIDA, quantité d'acide acétique générée, etc.) qui peuvent influencer le rendement des différentes réactions en compétition et, *in fine*, se traduire par des résultats contre intuitif. Le ratio $[OA]:[OH] = 1,1:1$ offrant de bonnes performances, il a été conservé tout au long de l'étude.

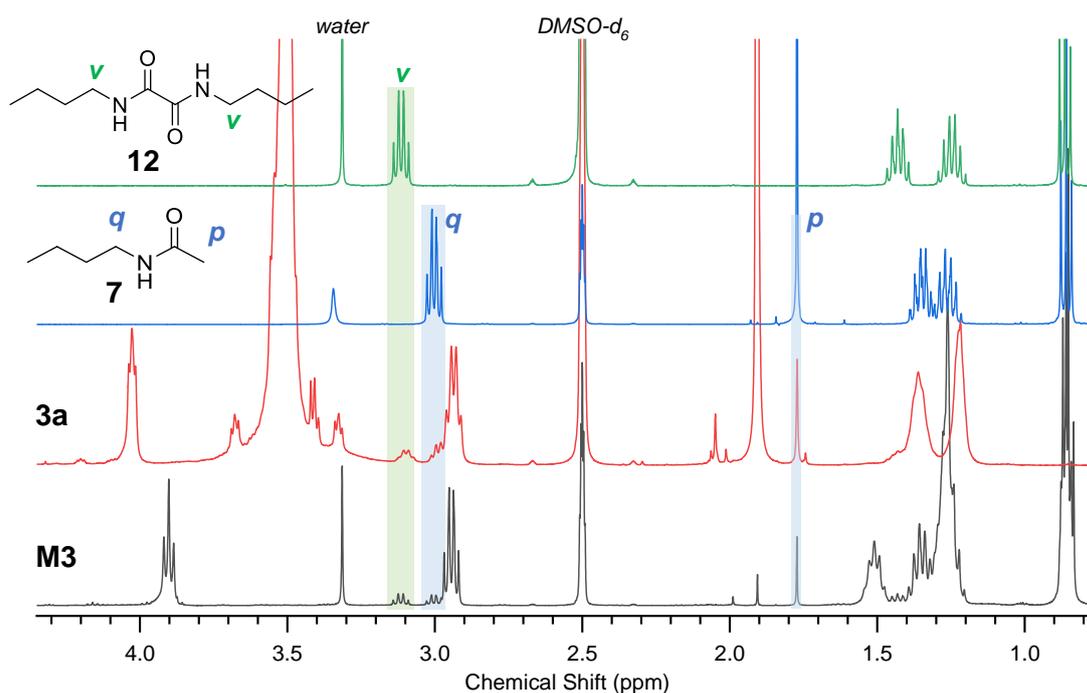


Figure 56 : Spectre RMN 1H (DMSO- d_6) de **3a** comparé à ceux de **7**, **12** et **M3**.

Ces considérations relatives à l'influence du ratio des réactifs étant faites, les différentes réactions modèles permettent d'établir le mécanisme global pour la polymérisation en masse d'acides oxamiques plurifonctionnels avec des polyols, activée par le PIDA (Figure 57). Lors de la décarboxylation, une partie des radicaux intermédiaires peuvent dimériser pour former des oxalamides. Les dimères ainsi formés peuvent contribuer à la croissance des

chaînes polymères au cours de la polyaddition isocyanate-alcool, en conduisant ainsi à l'insertion de fonctions oxalamide dans le squelette polyuréthane. Après cette étape, les isocyanates formés peuvent soit réagir directement avec les fonctions alcool pour former des liaisons uréthane, soit former, en présence d'AcOH, des NCAs. La première réaction contribue à la croissance des chaînes polymères. La seconde conduit à deux cas de figures : (i) la régénération de la fonction isocyanate par réaction inverse ; ce dernier pouvant à nouveau contribuer à la croissance des chaînes polymères, (ii) la décomposition du NCA en acétamide et en CO₂. Il s'agit là d'une réaction de terminaison car la fonction amide n'est plus réactive vis-à-vis des autres espèces présentes dans le milieu (alcools, isocyanates). Un autre cas de figure qui pourrait être envisagé est la réaction des NCA directement avec les fonctions alcool. Cependant, les calculs DFT présentés par la suite suggèrent que cette dernière possibilité est peu probable.

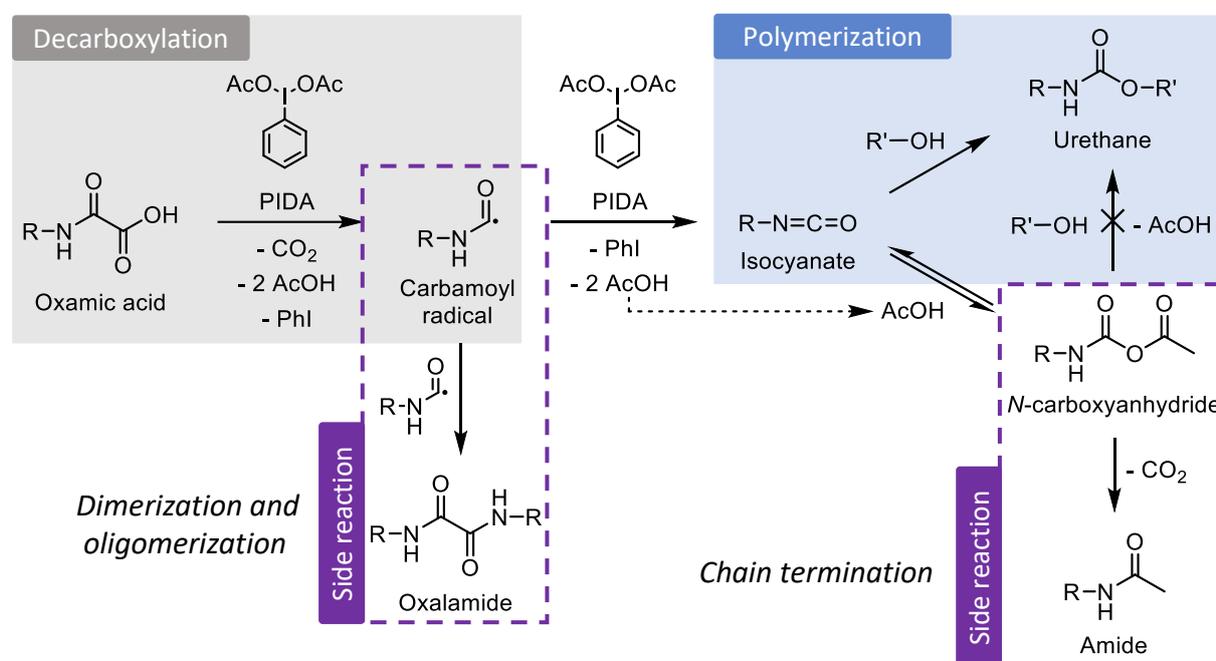


Figure 57 : Étapes menant à la formation de polyuréthane à partir d'acides oxamiques plurifonctionnels.

Malgré ce mécanisme complexe et le passage par une étape supplémentaire d'oxydation pour libérer l'isocyanate, la comparaison des suivis cinétiques de formation d'uréthane entre **M3** et **M1**, dévoile une réaction plus rapide par la voie acide oxamique que par la voie isocyanate conventionnelle (Figure 58). Le rendement final en uréthane est cependant plus faible dans le cas de **M3** en raison des réactions secondaires décrites précédemment. Il est intéressant de noter que la cinétique de **M2**, *i.e.* la voie isocyanate en présence d'AcOH, est elle aussi plus rapide que **M1**, suggérant que l'acide acétique serait responsable de l'accélération de cette réaction de formation d'uréthane. Deux autres réactions modèles similaires à **M2** ont été effectuées. **M4**, pour laquelle 2 équivalents d'AcOH ont été

utilisés, et **M5** où l'acide acétique a été substitué par de l'acide propionique. Ces réactions présentent toutes deux une cinétique et une asymptote très similaires à **M2**.

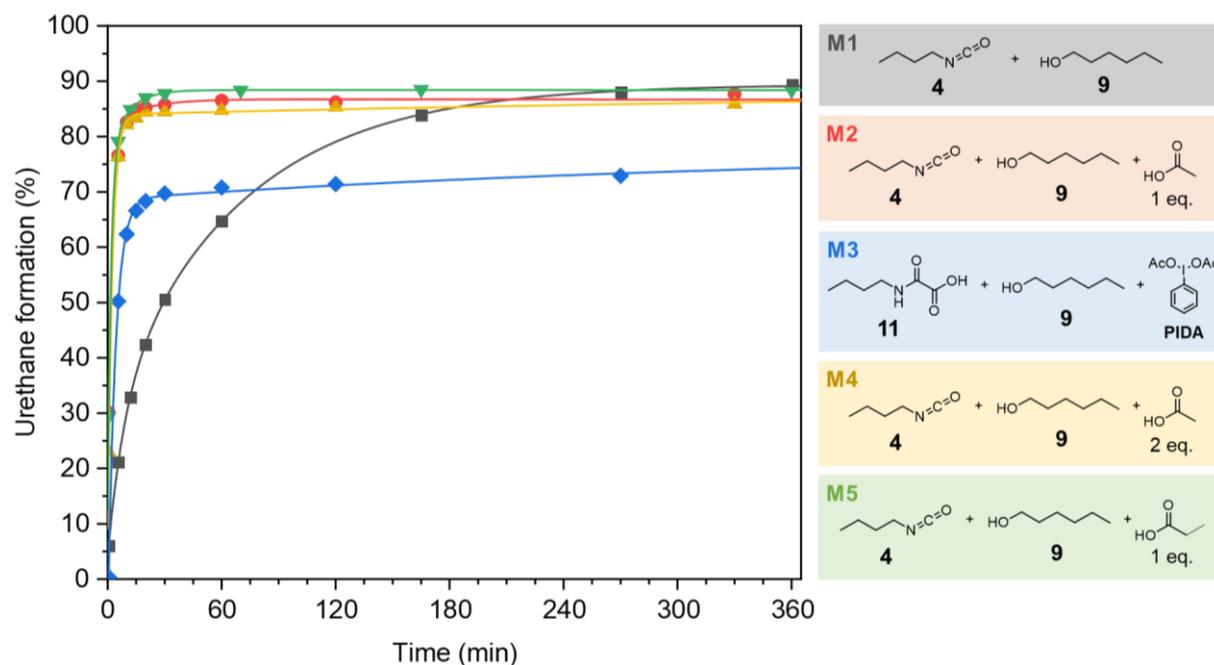


Figure 58 : Cinétiques de formation de liaisons uréthanes pour les réactions modèles M1-5.

Sur la base des mécanismes présentés dans la Figure 57, une explication possible à l'activation de la formation d'uréthane est le passage par le NCA, mais cette possibilité n'est pas favorable. Une autre explication pourrait être le rôle de l'acide acétique comme catalyseur acide de la réaction isocyanate-alcool, expliquant ainsi la similarité des cinétiques de **M2**, **M3** et **M4**.

En effet, la catalyse de la réaction isocyanate-alcool par des acides de Brønsted forts a été décrite par Sardon *et al.*^[53] et étudiée pour la polyaddition entre le HDI et le PEG-1500-di-OH. Les auteurs de cette étude démontrent que les acides sulfoniques (acide triflique, TFMI) sont particulièrement efficaces à cet effet et conduisent à des cinétiques plus rapides que celles obtenues en présence de DBTDL ou de DBU, à 20°C dans le DCM (0,1 M). Le mécanisme catalytique (Figure 59), déterminé par calculs DFT, consiste en une activation électrophile de l'azote de l'isocyanate et une activation nucléophile de l'alcool *via* la formation d'un intermédiaire ternaire entre l'isocyanate, l'alcool et l'acide, grâce aux interactions hydrogène. Ainsi, l'activité catalytique augmente avec la diminution du pKa de l'acide utilisé et l'augmentation de la nucléophilie de sa base conjuguée. Cependant, dans les conditions de leur étude, i.e. milieu dilué et faible concentration en acide, les auteurs de l'étude constatent que les acides carboxyliques ne présentent pas d'effet catalytique notable.

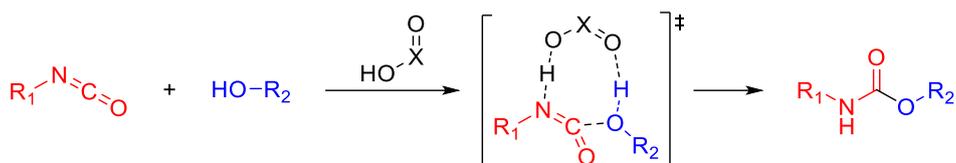


Figure 59 : Mécanisme proposé pour la catalyse acide de la formation d'uréthane.

Néanmoins, dans les conditions de la polymérisation de poly(acide oxamique)s avec des polyols telle que décrite dans ce chapitre, *i.e.* sans solvant, à 70 °C et avec une quantité importante d'AcOH (1 ou 2 éq. par isocyanate), il est possible que l'acide acétique contribue malgré tout à l'activation de la réaction isocyanate-alcool. Des modélisations numériques (calculs DFT) ont été entreprises pour éclaircir ce point.

5. Modélisation numérique

D'après les premiers calculs effectués (Figure 60), l'adduit NCA **I** est plus stable que le mélange isocyanate/acide, confirmant les observations faites précédemment par analyse RMN. Il est formé en passant par l'état de transition **TS1** avec une barrière énergétique basse. Cependant, la réaction de **I** avec l'alcool pour conduire à la formation d'une fonction uréthane est peu probable car elle passe par un état très énergétique (**TS3**, +33,4 kcal/mol). La voie la plus réaliste semble être le passage par la réaction inverse permettant de redonner l'isocyanate suivie d'un état de transition à trois composants **TS2** identique à celui décrit par Sardon *et al.*, menant à la formation de l'uréthane. Le NCA **I** serait donc un produit cinétique piégeant l'isocyanate, et la réaction inverse, favorable à haute température (au moins 70°C) conduirait à la libération de l'isocyanate. Ce dernier réagit alors par condensation avec un alcool, en passant par un état de transition à faible barrière énergétique **TS2** grâce à l'effet catalytique de l'acide acétique. Ainsi, ces calculs confirment que dans les conditions de notre étude, les cinétiques de polymérisation sont bien accélérées grâce à l'effet catalytique de l'acide acétique. Dans le cas des études de Sardon, il est vraisemblable que l'acide acétique se combine aux isocyanates sous forme de NCA avec une cinétique d'échange trop lente pour permettre de revenir à l'état libre, *i.e.* celui capable de catalyser la réaction isocyanate-alcool.

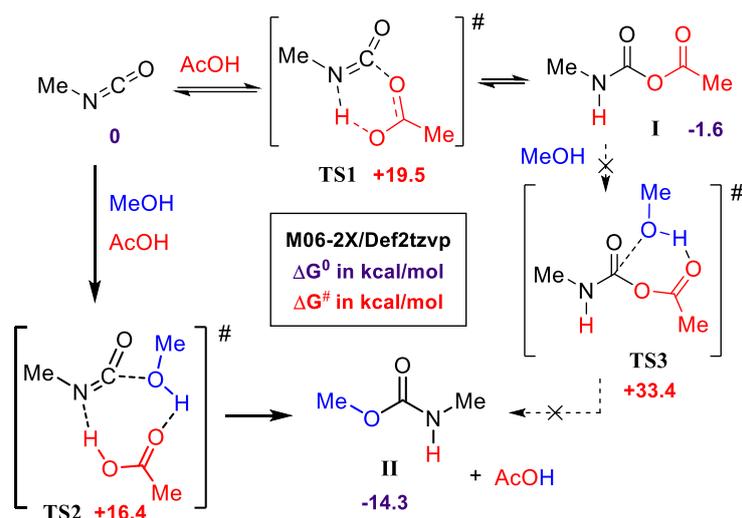


Figure 60 : Calculs DFT des voies menant à la formation d'uréthane.

Pour ce qui est de la formation de l'amide **III**, plusieurs voies sont possibles. Le passage par l'état de transition **TS4** (Figure 61), avec un transfert d'acyle en 1,3 et une décarboxylation, est un mécanisme souvent admis. Cependant, l'énergie associée à **TS4** est importante (+35 kcal/mol), et le rend peu probable.^[54] Une approche plus favorable correspond à l'attaque d'une amine sur le groupement acétyle du NCA en passant par l'état de transition **TS5** pour former l'amide **III** et du CO₂, avec la régénération de l'amine. Cette amine catalytique pourrait apparaître soit par l'hydrolyse de l'isocyanate en présence de traces d'eau, soit par l'attaque de l'alcool sur le NCA **I** via **TS6**, générant l'amine, un ester et du CO₂. Ces derniers peuvent aussi réagir ensemble, formant l'amide et régénérant l'alcool. L'attaque du NCA **I** par l'acide acétique, donnant de l'anhydride acétique, du CO₂ et l'amine, est une autre possibilité mais est moins favorable énergétiquement (Figure 62). Ainsi, à travers ces calculs DFT, il apparaît que la formation auto-entretenu de l'amide est la voie préférentielle par rapport au transfert d'acyle en 1,3, couramment considérée dans la littérature. La combinaison des résultats des réactions modèles et de ces simulations permet de visualiser le mécanisme de polymérisation en masse de manière plus éclairée, et de rationaliser à la fois la formation de sous-produits et l'activation de la réaction isocyanate-alcool.

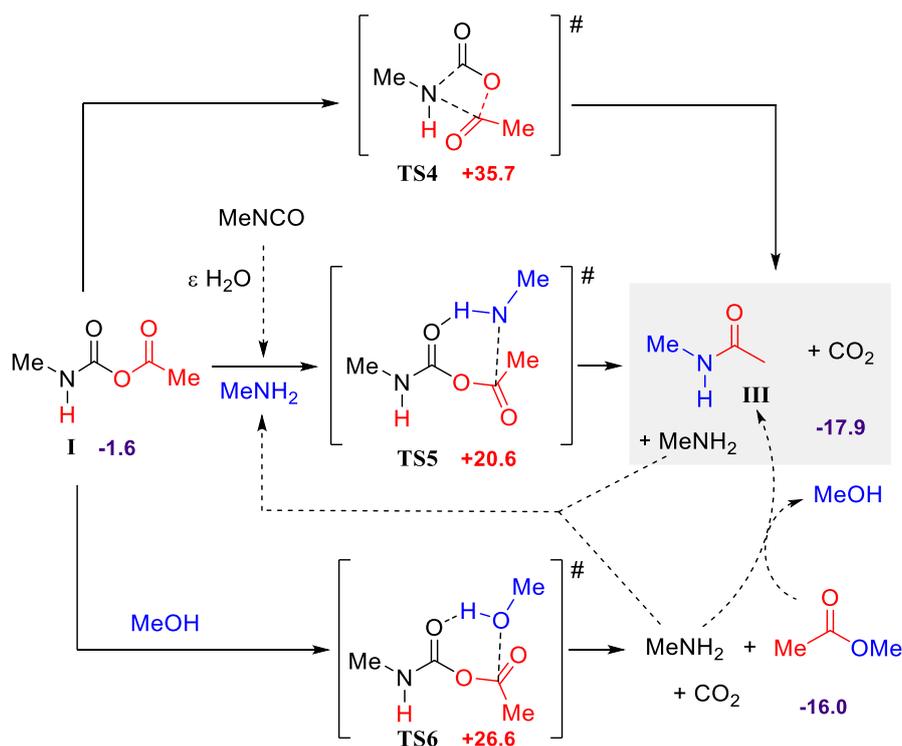


Figure 61 : Calculs DFT des voies menant à la formation d'amide.

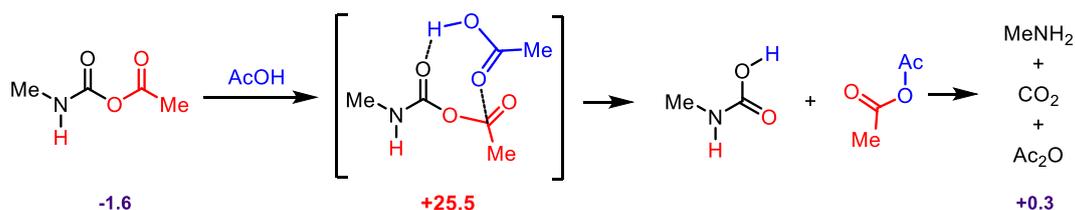


Figure 62 : Attaque du NCA I par l'acide acétique.

Conclusion et perspectives

La décarboxylation oxydante d'acides oxamiques a été exploitée pour la production de polyuréthanes thermoplastiques, en masse et sans isolation préalable des isocyanates. Les polymères ainsi obtenus présentent des caractéristiques macromoléculaires (M_n , \bar{D}) et des propriétés thermiques comparables à celles des PUs obtenus en utilisant des isocyanates commerciaux. L'étude de la cinétique de polymérisation souligne l'effet catalytique de l'acide acétique libérée lors de l'échange de ligand avec l'iodure hypervalent pendant la réaction d'oxydation des acides oxamiques. L'effet catalytique est également confirmé par l'étude de réactions modèles et par des simulations numériques (calculs DFT). Cet acide carboxylique est cependant aussi à l'origine de la formation d'amides terminaux, conduisant à des terminaisons de chaînes.

Le mécanisme de cette réaction révèle aussi la formation de radicaux carbamoyle intermédiaires, espèces nucléophiles parfois exploitées car pouvant s'additionner avec des espèces électrophiles, des composés aromatiques ou hétéroaromatiques.^[6] La recombinaison de deux radicaux carbamoyle en oxalamide (ou oxamide), réaction secondaire identifiée ici, conduit à la formation de dimères, voire d'oligomères, qui peuvent ensuite s'insérer dans les chaînes PU en croissance. Il serait possible d'envisager d'exploiter cette réaction pour la production de polyoxamides, un type de polyamide semi-cristallin (PA-x,2) présentant une forte densité de liaisons hydrogène, et dont la température de fusion, la stabilité thermique, et le module élastique sont élevés.^[55-58]

Les résultats présentés dans ce premier chapitre expérimental ont montré tout le potentiel de cette méthode de synthèse de polyuréthanes thermoplastiques. La décarboxylation des acides oxamiques est mise à profit dans une seconde partie pour l'élaboration de mousses de réseaux polyuréthane.

Références

- [1] F. Minisci, F. Coppa, F. Fontana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 679–679.
- [2] F. Minisci, F. Fontana, F. Coppa, Y. M. Yan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5430–5433.
- [3] M. T. Westwood, C. J. C. Lamb, D. R. Sutherland, A.-L. Lee, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7119–7123.
- [4] I. M. Ogbu, J. Lusseau, G. Kurtay, F. Robert, Y. Landais, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12226–12229.
- [5] G. G. Pawar, F. Robert, E. Grau, H. Cramail, Y. Landais, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9337–9340.
- [6] I. M. Ogbu, G. Kurtay, F. Robert, Y. Landais, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 7593–7607.
- [7] R. S. J. Proctor, R. J. Phipps, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 13666–13699.
- [8] J.-W. Yuan, J.-L. Zhu, H.-L. Zhu, F. Peng, L.-Y. Yang, P. Mao, S.-R. Zhang, Y.-C. Li, L.-B. Qu, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 273–285.
- [9] V. S. Bhat, A. Lee, *European Journal of Organic Chemistry* **2021**, *2021*, 3382–3385.
- [10] K. Jing, P.-C. Cui, G.-W. Wang, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12551–12554.
- [11] Q. Jiang, J. Jia, B. Xu, A. Zhao, C.-C. Guo, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3586–3596.
- [12] C. Jin, J.-Y. He, Q.-F. Bai, G. Feng, *Synlett* **2020**, *31*, 1517–1522.
- [13] H. Wang, L. Guo, S. Wang, X.-H. Duan, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3054–3057.
- [14] M. Yuan, L. Chen, J. Wang, S. Chen, K. Wang, Y. Xue, G. Yao, Z. Luo, Y. Zhang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 346–349.
- [15] H. Fan, P. Pan, Y. Zhang, W. Wang, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7929–7932.
- [16] Z. Zhang, C. Jia, X. Kong, M. Hussain, Z. Liu, W. Liang, L. Jiang, H. Jiang, J. Ma, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16463–16468.
- [17] Q.-Q. Han, Y.-Y. Sun, S.-H. Yang, J.-C. Song, Z.-L. Wang, *Chinese Chemical Letters* **2021**, *32*, 3632–3635.
- [18] Q. Liu, L. Wang, J. Liu, S. Ruan, P. Li, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 3489–3496.
- [19] G. Chen, C. Li, J. Peng, Z. Yuan, P. Liu, X. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 8527–8532.
- [20] I. M. Ogbu, G. Kurtay, M. Badufle, F. Robert, C. S. Lopez, Y. Landais, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29*, e202202963.
- [21] V. V. Zhdankin, A. E. Kuposov, J. T. Smart, R. R. Tykwinski, R. McDonald, A. Morales-Izquierdo, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4095–4096.
- [22] J. C. Walton, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 7761–7767.
- [23] J. Papaconstantinou, S. P. Colowick, *Journal of Biological Chemistry* **1961**, *236*, 285–288.
- [24] W. K. Miskimins, H. J. Ahn, J. Y. Kim, S. Ryu, Y.-S. Jung, J. Y. Choi, *PLOS ONE* **2014**, *9*, e85576.
- [25] X. Li, W. Lu, Y. Hu, S. Wen, C. Qian, W. Wu, P. Huang, *International Journal of Oncology* **2013**, *43*, 1710–1718.
- [26] W. B. Nova, A. D. Winer, A. J. Glaid, G. W. Schwert, *Journal of Biological Chemistry* **1959**, *234*, 1143–1148.
- [27] X. Zhai, Y. Yang, J. Wan, R. Zhu, Y. Wu, *Oncology Reports* **2013**, *30*, 2983–2991.
- [28] L. Fiume, M. Vettriano, M. Manerba, G. Di Stefano, *Pharmacological Research* **2011**, *63*, 328–334.

- [29] M. A. Altinoz, A. Ozpinar, *Biomedicine & Pharmacotherapy* **2022**, *147*, 112686.
- [30] Y. Yu, J. A. Deck, L. A. Hunsaker, L. M. Deck, R. E. Royer, E. Goldberg, D. L. Vander Jagt, *Biochemical Pharmacology* **2001**, *62*, 81–89.
- [31] S. Choi, A. B. Beeler, A. Pradhan, E. B. Watkins, J. M. Rimoldi, B. Tekwani, M. A. Avery, *J. Comb. Chem.* **2007**, *9*, 292–300.
- [32] K. V. Ruddraraju, D. Aggarwal, C. Niu, E. A. Baker, R. Zhang, L. Wu, Z.-Y. Zhang, *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 9212–9227.
- [33] J. Cordero-Martínez, C. Aguirre-Alvarado, C. Wong, L. Rodríguez-Páez, *Systems Biology in Reproductive Medicine* **2014**, *60*, 189–198.
- [34] M. Ochiai, K. Miyamoto, *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, *2008*, 4229–4239.
- [35] M. S. Yusubov, V. V. Zhdankin, *Current Organic Synthesis* **2012**, *9*, 247–272.
- [36] A. Yoshimura, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3328–3435.
- [37] E. M. D. Allouche, E. Grinhagena, J. Waser, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*, e202112287.
- [38] ECHA, “Substance Information - Bis(acetato-O)phenyliodine,” can be found under <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.019.826>, **n.d.**
- [39] PubChem, “(Diacetoxiyodo)benzene,” can be found under <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/76724>, **n.d.**
- [40] P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123–1178.
- [41] B. B. Brodie, W. D. Reid, A. K. Cho, G. Sipes, G. Krishna, J. R. Gillette, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1971**, *68*, 160–164.
- [42] M. A. Smith, J. Gandy, *Mechanisms of Halocarbon-Induced Hepatotoxicity in the Mouse*, ARKANSAS UNIV FOR MEDICAL SCIENCES LITTLE ROCK, **1990**.
- [43] A. F. Casini, A. Pompella, M. Comporti, *Am J Pathol* **1985**, *118*, 225–237.
- [44] J. B. Coleman, A. F. Casini, A. Serroni, J. L. Farber, *Toxicology and Applied Pharmacology* **1990**, *105*, 393–402.
- [45] J. Shi, M. Feng, X. Zhang, Z. Wei, Z. Wang, *Environ Sci Pollut Res* **2013**, *20*, 6138–6149.
- [46] PubChem, “Iodobenzene,” can be found under <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11575>, **n.d.**
- [47] L. M. Freitas Dos Santos, D. Lamarca, M. Gilges, A. New, *Process Safety and Environmental Protection* **1999**, *77*, 43–48.
- [48] I. M. Ogbu, New Processes for the Synthesis of Urethanes and Polyurethanes, These de doctorat, Bordeaux, **2022**.
- [49] W. R. Sorenson, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 978–980.
- [50] P. Babusiaux, R. Longera, J. Dreux, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1976**, *1976*, 487–495.
- [51] K. Sasaki, D. Crich, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2256–2259.
- [52] C. Gürtler, K. Danielmeier, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 2515–2521.
- [53] H. Sardon, A. C. Engler, J. M. W. Chan, J. M. García, D. J. Coady, A. Pascual, D. Mecerreyes, G. O. Jones, J. E. Rice, H. W. Horn, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16235–16241.
- [54] Y.-Y. Jiang, T.-T. Liu, R.-X. Zhang, Z.-Y. Xu, X. Sun, S. Bi, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 2676–2685.
- [55] S. W. Shalaby, E. M. Pearce, R. J. Fredericks, E. A. Turi, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1973**, *11*, 1–14.

- [56] L. Franco, J. A. Subirana, J. Puiggali, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3912–3924.
- [57] Y. Dong, J. Chen, F. N. Mutua, Y. Gao, T. Yang, Y. He, *Polymer Engineering & Science* **2018**, *58*, 1523–1529.
- [58] Y. Gao, T. Yang, X. Wang, Y. Xia, B. Zhu, Y. He, *Journal of Applied Polymer Science* **2021**, *138*, 49773.

Chapitre 3 : Synthèse de mousses polyuréthane à partir d'acides oxamiques

Chapitre 3 : Synthèse de mousses polyuréthane à partir d'acides oxamiques

1. Les mousses polyuréthane	89
1.1. Utilisations	89
1.2. Propriétés	89
1.2.1. Généralités	89
1.2.2. Propriétés mécaniques.....	90
1.3. Préparation de mousses polyuréthane	95
1.3.2. Les catalyseurs pour le moussage des mousses PU à l'eau	95
1.3.1.1. Catalyse de la polymérisation.....	95
1.3.1.2. Catalyse de l'hydrolyse pour générer le CO ₂	98
1.3.2. Les tensioactifs pour stabiliser les cellules pendant le moussage	99
1.3.3. Procédés de préparation de mousses PU.....	101
2. Un procédé auto-moussant grâce aux acides oxamiques	102
2.1. Étude préliminaire : Établissement d'une première formulation	105
2.3. Étude spectroscopique de la réaction de réticulation et de la mousse	108
2.2. Impact de la température de moussage et de la nature du réacteur (ouvert vs fermé).....	112
2.4. Utilisation de monomères variés	123
2.4.1. Différents polyols	123
2.4.2. Différents acides oxamiques	126
2.6. Vers une montée en échelle	130
3. Iodures non volatils	131
Conclusion et perspectives	138
Références	140

1. Les mousses polyuréthane

1.1. Utilisations

Les polyuréthanes sont majoritairement utilisés sous forme de mousses, rigides ou flexibles. En effet, les mousses polyuréthane sont des matériaux incontournables dans de nombreuses applications, comme le bâtiment, les véhicules, l'ameublement, l'emballage ou les chaussures.^[1] Elles représentent, en 2023, un marché global évalué à 43,7 milliard de dollars.^[2] En 2016, en Europe, il est estimé que 65% des polyuréthanes étaient produits sous forme de mousses, soit 1625 kt de mousses rigides et 1595 kt de mousses flexibles (Figure 63a).^[3] Aux États-Unis, la même année, 1000 kt de mousses PU rigides ont été produites, ainsi que 940 kt de mousses PU flexibles (Figure 63b).^[4]

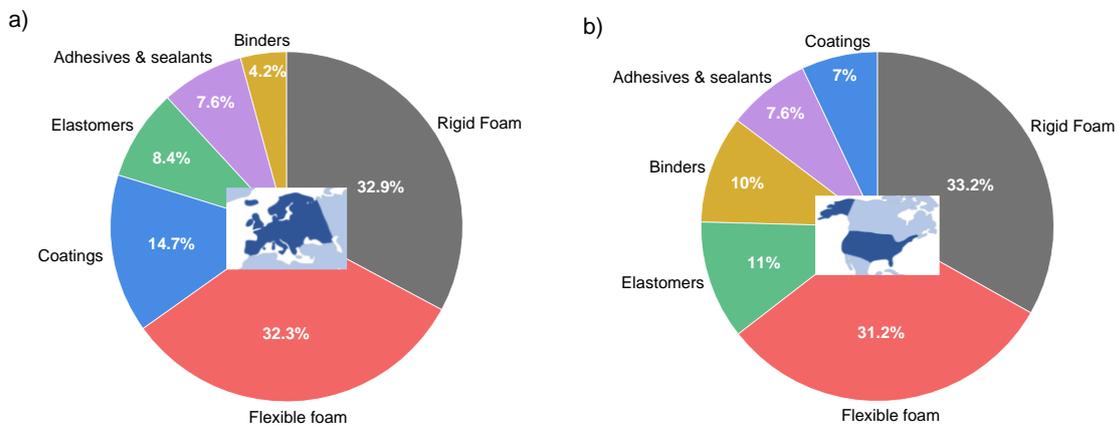


Figure 63 : Polyuréthanes produits en 2016 a) en Europe, b) aux Etats-Unis.

1.2. Propriétés

1.2.1. Généralités

Les propriétés des mousses sont liées aux propriétés du polymère constituant leur matrice, mais aussi à leur morphologie, *i.e.* à la structure de leurs pores. Les mousses PU sont des matériaux poreux constituées de cellules formées grâce au gaz généré alors que le matériau est encore fluide, et stabilisées lors de la réticulation (ou gélification) du polymère. Ces cellules sont séparées par des parois, aussi appelées *murs*, constituées par le polymère. Les cellules ouvertes correspondent à des cellules comportant des ouvertures dans ces parois, induisant ainsi une porosité intercellulaire (Figure 64c), contrairement aux cellules fermées (Figure 64a et b). Les cas extrêmes de porosité ouverte conduisent à des mousses à très faible densité comportant presque exclusivement des arêtes comme structure (Figure 64d). La taille des cellules, l'épaisseur des parois, la présence et la taille des porosités intercellulaires sont donc des caractéristiques morphologiques conduisant à des variations de

propriétés (e.g. mécaniques, thermiques) entre des mousses constituées d'un même matériau.

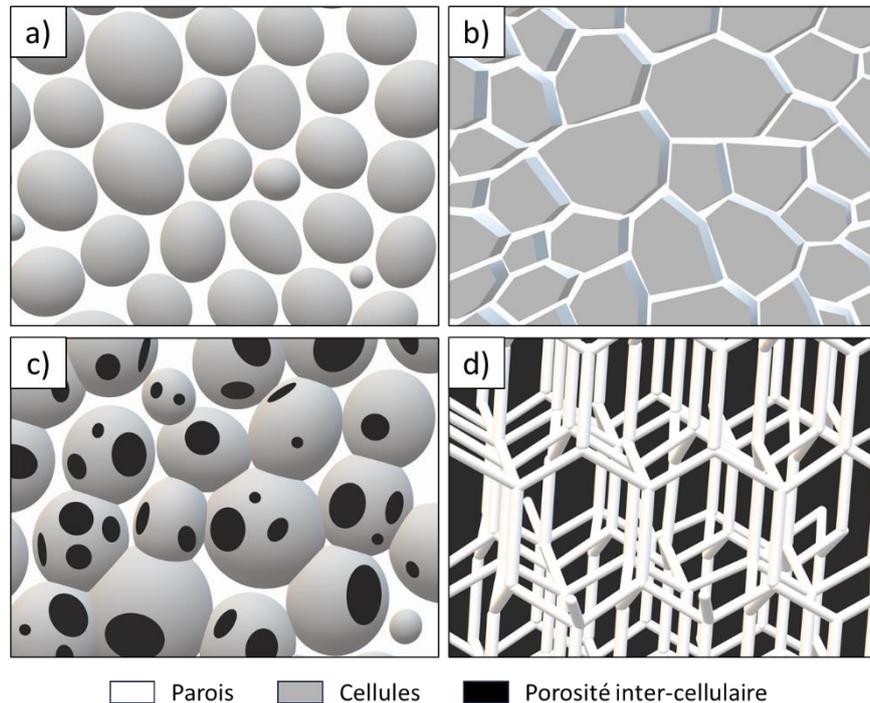


Figure 64 : Schéma de coupes de mousses de différentes morphologies.

Ainsi, en fonction de la nature du polymère constituant les murs des pores mais aussi de la morphologie de ces murs (épaisseur, géométrie, etc.), les mousses PU peuvent être rigides ou flexibles. Dans le cas d'une porosité fermée, les pores forment des cellules de gaz isolées, et dans le cas d'une porosité ouverte, les ouvertures (aussi appelée *fenêtre*) permettent la circulation de gaz à travers la structure. Ces caractéristiques influencent les propriétés mécaniques et thermiques des mousses, et sont donc sélectionnées en fonction des applications visées. Ainsi, les mousses rigides à porosité fermée ont généralement de très bonnes propriétés d'isolation thermique, tandis que les mousses flexibles à porosité ouverte ont des propriétés d'absorption de chocs, d'amortissement, et d'isolation acoustique.^[5,6] Globalement, les propriétés de ces matériaux, rapportées à leur faible densité, font des mousses PU des matériaux de choix pour des applications nécessitant de hautes performances. Les propriétés thermiques et acoustiques des mousses polyuréthanes ne seront pas abordées dans la suite de ces travaux.

1.2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des mousses sont majoritairement étudiées pour des contraintes appliquées par compression, correspondant à leurs utilisations les plus courantes, pour l'absorption de chocs ou le confort par exemple. C'est ce type de contraintes qui sera

étudié par la suite. Le profil de contrainte d'une mousse sollicité en compression peut être divisée en plusieurs phases distinctes (Figure 65).^[7] D'abord, une déformation élastique des parois des cellules, pour des contraintes faibles, correspondant à un domaine linéaire sur un tracé contrainte/déformation (module d'Young, Figure 65I). Puis, un plateau de déformation pour une force quasi constante, correspondant à l'effondrement des cellules et de la structure de la mousse (Figure 65II). Le plateau de déformation traduit un comportement différent chez les mousses flexibles et les mousses rigides. Pour les mousses flexibles, il correspond à une déformation par flexion (flambement) quasi élastique (IIa). En revanche, pour des mousses rigides, lorsque ce palier de contrainte est atteint, une déformation plastique apparaît au niveau des jonctions des arrêtes (rotules plastiques, IIb), et des fractures commencent à apparaître pour les mousses les plus cassantes (non abordées ici). Enfin, une rapide augmentation de la contrainte nécessaire à une déformation plus importante traduit le phénomène de densification du matériau, durant lequel les parois entrent en contact (Figure 65III).

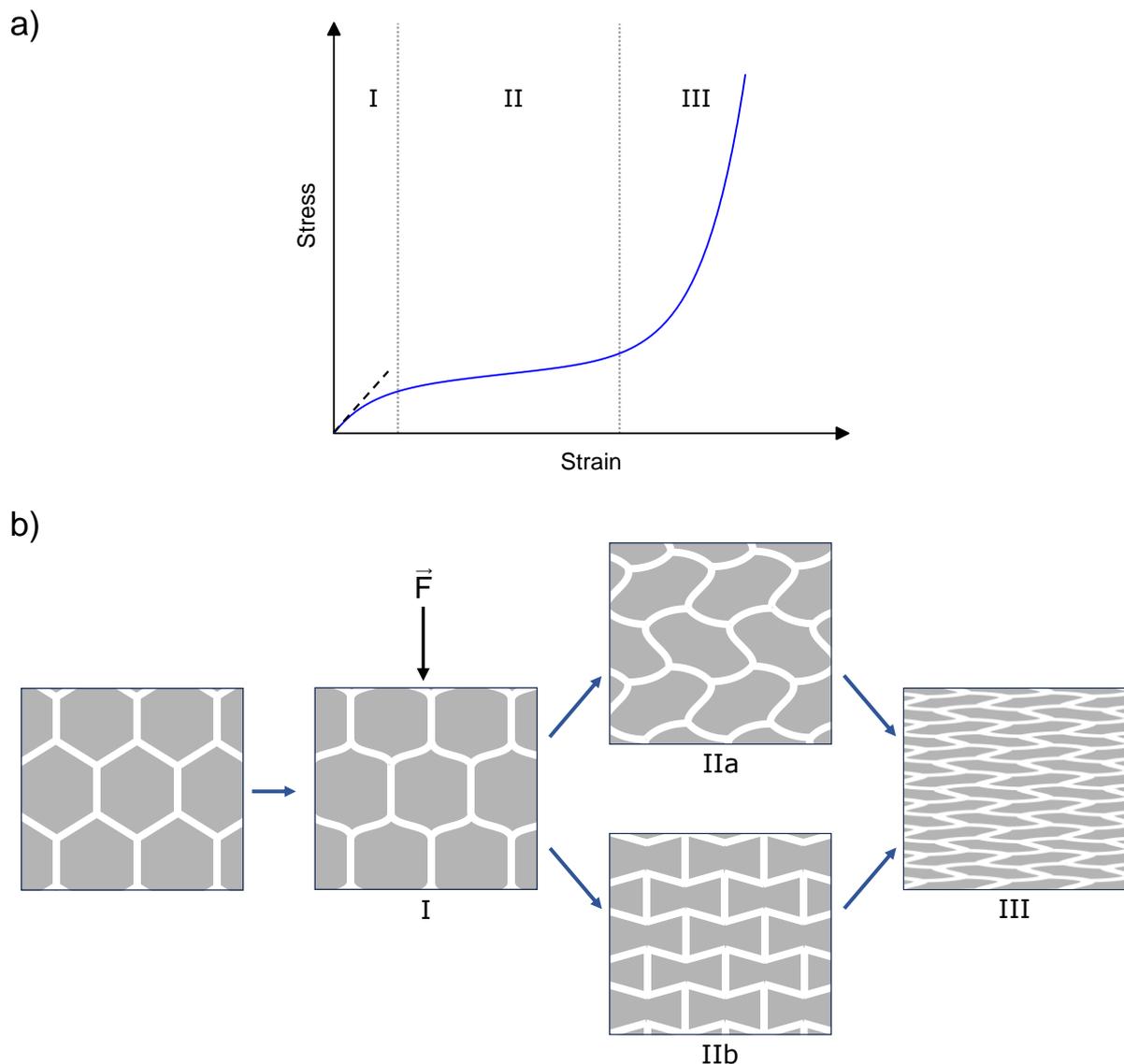


Figure 65 : a) Profil de compression typique d'une mousse flexible à porosité ouverte. b) Étapes de déformation d'une mousse par compression avec une force \vec{F} . I) Déformation élastique. II) Plateau de déformation pour des mousses IIa) flexibles et IIb) rigides. III) Densification de la mousse.

Le comportement des mousses à cellules fermées est différent de celles à cellules ouvertes. Pour beaucoup de mousses de faible densité, les membranes, films minces formant les parois intercellulaires, ont peu d'impact sur la rigidité des mousses car elles sont très fines comparées aux arêtes. Dans ce cas, la contribution des membranes sur les propriétés mécaniques est négligeable. Mais lorsque les membranes sont plus épaisses, leur contribution est un facteur important. De plus, pour les mousses à cellules fermées, le fluide emprisonné au sein des cellules a lui aussi un impact sur la résistance à la compression. Un gaz à pression ambiante aura un faible impact sur le domaine de déformation élastique, étant compressible. À contrainte supérieure ou pour un gaz à pression bien supérieure à la pression ambiante, ou un liquide, le fluide sera difficilement compressible et induira une déformation des parois des

cellules. Ces phénomènes peuvent être visibles par un plateau présentant une pente positive chez les mousses à porosité fermée, par exemple. Ainsi, de nombreux modèles cherchent à relier le comportement mécanique des mousses à leur structure.^[8-11]

Un modèle micromécanique simple, basé sur des études de mousses en deux dimensions (en nid d'abeille par exemple), et adaptable à tout type de formes de cellules, a été proposé par Gibson et Ashby.^[7,12-14] Ce modèle considère une force de compression axiale appliquée sur des mousses ouvertes simplifiées en réseaux cubiques aux arêtes à section carrée (Figure 66a). Pour des mousses fermées, le modèle considéré est similaire et les parois sont obstruées par des membranes. En exploitant la théorie des poutres, les auteurs sont parvenus à mettre en relation les propriétés mécaniques de mousses, celles du matériau qui les compose, et leur densité relative ρ/ρ_s , *i.e.* le rapport entre la densité de la mousse (ρ) et la densité du matériau qui la compose (ρ_s). Des équations permettant d'obtenir le module d'Young ont ainsi été obtenues.

Pour les mousses à cellules ouvertes :

$$\frac{E}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 \quad (3.1)$$

Pour les mousses à cellules fermées :

$$\frac{E}{E_s} = C_1 \varphi^2 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 + C_1' (1 - \varphi) \frac{\rho}{\rho_s} + \frac{P_0(1 - 2\nu)}{E_s \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right)} \quad (3.2)$$

Avec E le module d'Young de la mousse, E_s le module d'Young du matériau, C_1 et C_1' des constantes (typiquement 1), φ la fraction de solide faisant partie des arêtes (typiquement 0,8), P_0 la pression intra-cellulaire avant déformation et ν le coefficient de Poisson de la mousse (typiquement 1/3).

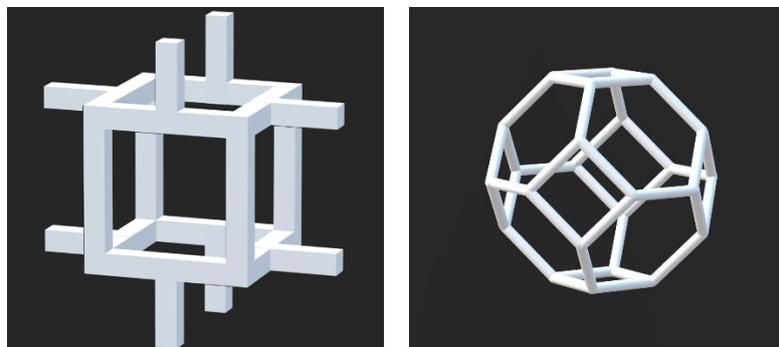


Figure 66 : a) Structure cellulaire considérée dans le modèle de Gibson et Ashby. b) Structure de Kelvin.

Ces auteurs ont aussi établi des équations caractérisant la contrainte nécessaire pour atteindre l'effondrement élastique des cellules des mousses flexibles σ_{el} , et l'effondrement

plastique pour les mousses rigides σ_{pl} . Ces deux contraintes correspondent alors au début du plateau de déformation.

Pour les mousses flexibles à porosité ouverte :

$$\frac{\sigma_{el}}{E_s} = C_2 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 \quad (3.3)$$

Pour les mousses flexibles à porosité fermée :

$$\frac{\sigma_{el}}{E_s} = C_3 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 + \frac{P_0 - P_a}{E_s} \quad (3.4)$$

Pour les mousses rigides à porosité ouverte :

$$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_E} = C_4 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.5)$$

Pour les mousses rigides à porosité fermée :

$$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_E} = C_5 \left(\varphi \frac{\rho}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} + C_5' (1 - \varphi) \frac{\rho}{\rho_s} + \frac{P_0 - P_a}{\sigma_E} \quad (3.6)$$

Avec $C_2, C_2', C_3, C_4, C_5, C_5'$ des constantes (typiquement 0,05 ; 0,03 ; 0,03 ; 0,03 ; 0,03 ; 0,04 respectivement), σ_E la limite d'élasticité du matériau et P_a la pression ambiante. La déformation correspondante est alors le rapport entre cette contrainte et le module d'Young. Pour les mousses rigides à porosité ouverte, lorsque $\rho/\rho_s > 0,3$, il est préférable de considérer l'objet comme un solide poreux plutôt que comme une mousse à cause des parois épaisses et courtes. À l'opposé, pour des densités relatives très faibles, lorsque $\sigma_{el} < \sigma_{pl}$, l'effondrement élastique a lieu avant l'effondrement plastique. Aussi, pour les mousses rigides à porosité fermée, σ_{pl} peut parfois être obtenu avec l'équation (3.7), *i.e.* comme pour une mousse à porosité ouverte, grâce à la rupture des membranes des parois intercellulaires.

Enfin, la densification, obtenue quand les parois opposées entrent en contact, est alors atteinte pour une déformation ε_D :

$$\varepsilon_D = 1 - \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) / \left(\frac{\rho_{crit}}{\rho_s} \right) \quad (3.7)$$

Où ρ_{crit}/ρ_s correspond à la densité relative de la mousse comprimée lors du contact entre les parois des cellules (typiquement 0,7).

Ce modèle reste cependant relativement éloigné de la réalité et les structures étudiées doivent vérifier les limitations de la théorie des poutres. La structure cellulaire considérée doit être simple (forme des cellules et arêtes à coupe carrée et constante), homogène et

isotropique. De plus, ce modèle ne prend pas en compte la température et la vitesse de compression, pourtant importantes au regard de la réponse visco-élastique du polymère et au flux de gaz à travers les cellules pour les mousses ouvertes.^[15] D'autres auteurs ont considéré différentes structures de mousses plus proches de la réalité, comme la structure de Kelvin (octaèdre tronqué, à 14 faces, Figure 66b).^[16] L'anisotropie des cellules a aussi été considérée, et des modèles plus complexes ont été développés lors de la prise en compte de la variation de largeur des arêtes, et comparés à des calculs par éléments finis.^[17,18]

1.3. Préparation de mousses polyuréthane

1.3.1 Généralités

Comme introduit dans le Chapitre 1, les mousses polyuréthane sont produites en exploitant un gaz pour former des pores au sein d'une matrice polymère en cours de formation (i.e. pendant la *réticulation* dans le cas de polymères thermodurcissables). L'augmentation de la viscosité du matériau par la formation d'un réseau réticulé permet la stabilisation de la structure de la mousse, et a lieu à un temps de réaction appelé temps de gel. En parallèle de la réaction de polymérisation, doit avoir lieu la génération de gaz, alors appelé agent moussant. Comme vu précédemment, le type de gaz généré peut avoir une importance, notamment pour des applications d'isolation thermique, où des gaz à faible conductivité thermique sont privilégiés. Les agents moussant peuvent être physiques, i.e. produits par évaporation d'un liquide (e.g. cyclopentane, HFC), ou chimiques, i.e. formés comme produits de réactions chimiques.^[19] La gélification est alors une étape critique et son contrôle est primordial pour obtenir les propriétés désirées. Une gélification trop tardive entraînera l'effondrement de la mousse, tandis qu'une gélification précoce mènera à une mauvaise expansion de la mousse et potentiellement à un retrait de la structure.

1.3.2. Les catalyseurs pour le moussage des mousses PU à l'eau

1.3.1.1. Catalyse de la polymérisation

L'augmentation de la viscosité du polymère due à la polyaddition isocyanate-alcool et à la réticulation permet de capturer le gaz au sein de la matrice polymère, et de figer la structure de la mousse. Cette réticulation doit être suffisamment rapide pour avoir lieu avant la migration du gaz et l'effondrement de la mousse. Ainsi, la réaction de polymérisation est généralement accélérée par l'utilisation de catalyseurs afin de permettre la production de mousses PU dès température ambiante et en des temps très courts. Les organoétains sont des catalyseurs organométalliques couramment utilisés à cet effet, particulièrement le dilaurate de dibutylétain (DBTDL).^[20] Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer son rôle catalytique. Le plus communément admis décrit son action en tant qu'acide de Lewis.

La fonction alcool vient se complexer au centre métallique, par échange de ligand. Le nouveau complexe ainsi obtenu vient ensuite activer l'isocyanate (Figure 67a),^[21,22] dont la polarisation est exacerbée à proximité immédiate de l'alcool, ce qui favorise grandement l'addition nucléophile conduisant à la formation de la liaison uréthane. Une autre proposition plus récente, basée sur des méthodes computationnelles, implique la formation d'un complexe ternaire entre le catalyseur, l'alcool et l'isocyanate (Figure 67b).^[23]

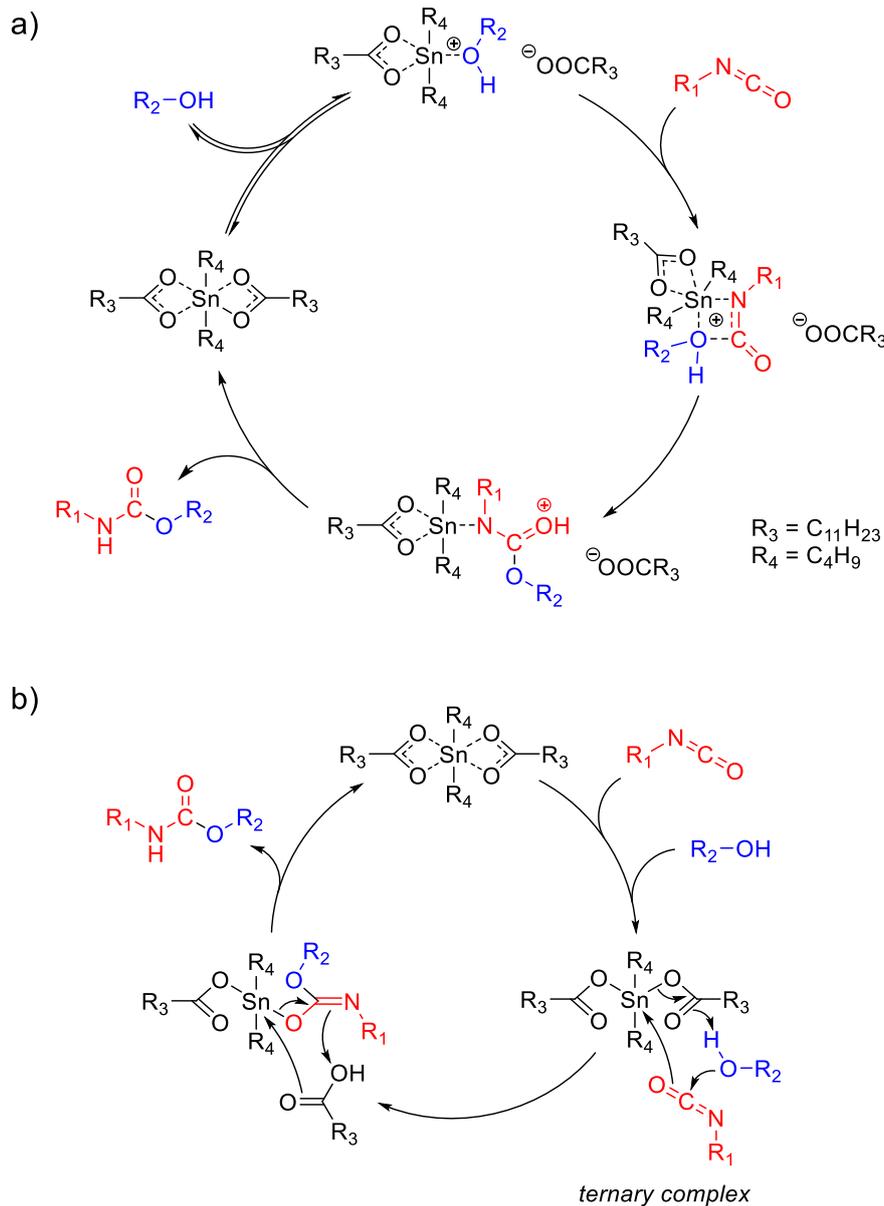


Figure 67 : Propositions de mécanisme pour la catalyse de la réaction isocyanate/alcool par du DBTDL pour des composés aliphatiques.

Le DBTDL souffre cependant des inconvénients communs à tous les catalyseurs métalliques, en particulier sa toxicité peut poser problème en cas de migration lors de l'utilisation du polymère. Aussi, différents catalyseurs organiques ont été proposés comme

alternatives : des amines tertiaires (DABCO), des amidines (DBU) et des guanidines (TBD) agissant comme bases ou comme nucléophiles, mais aussi des acides organiques (acide triflique, cf. Chapitre 2).^[24–28] Ces derniers sont rarement utilisés industriellement.

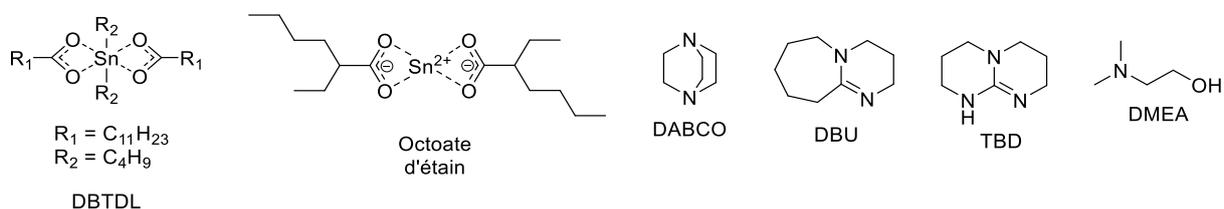


Figure 68 : Catalyseurs couramment utilisés pour la réaction de polymérisation.

Différents mécanismes sont proposés pour la catalyse par amines tertiaires, suivant la basicité du catalyseur, l'électrophilicité de l'isocyanate, l'acidité et la nucléophilie du polyol.^[29,30] Les alcools plus acides et moins nucléophiles (phénols) peuvent d'abord être déprotonés par la base, l'alcoolate produit réagit alors avec l'isocyanate (Figure 69 I). Les alcools les moins acides et plus nucléophiles peuvent directement s'additionner sur l'isocyanate, s'ensuit une prototropie catalysée par la base (Figure 69 III). Enfin, chez les alcools à acidité et nucléophilie modérées (alcools aliphatiques), le transfert de proton et l'addition peuvent avoir lieu de manière concertée en une seule étape (Figure 69 II).

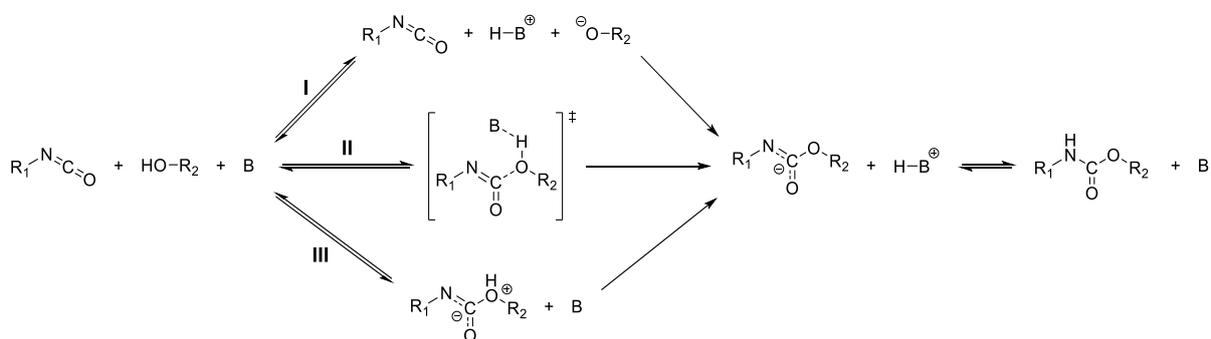


Figure 69 : Mécanismes proposés pour la catalyse de la réaction isocyanate/alcool par une amine tertiaire B.

Les guanidines, comme le TBD, sont des bases de Brønsted fortes, elles peuvent donc suivre un mécanisme catalytique similaire à celui décrit précédemment pour les amines tertiaires, par activation de l'alcool. Cependant, elles sont aussi de bons nucléophiles et peuvent ainsi activer les isocyanates par formation d'adduits avec ces derniers (Figure 70).^[25]

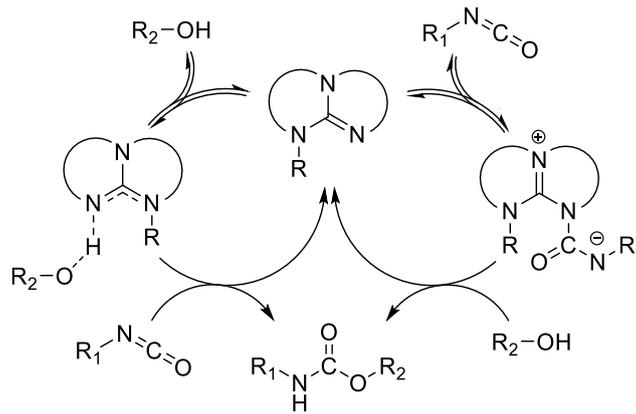


Figure 70 : Mécanisme proposé pour la catalyse de la réaction isocyanate/alcool par une guanidine.

1.3.1.2. Catalyse de l'hydrolyse pour générer le CO₂

La réaction d'hydrolyse des isocyanates (Figure 71) est très souvent exploitée pour générer du CO₂ comme agent moussant pour la production de mousses PU. Ce gaz est libéré par dégradation d'un acide carbamique intermédiaire instable, menant aussi à la formation d'une amine primaire, laquelle peut à son tour réagir avec une fonction isocyanate pour former une liaison urée. La réaction d'hydrolyse peut elle aussi être accélérée par utilisation de catalyseurs. La capacité des catalyseurs à activer la polymérisation ou la production de CO₂, voire les deux, permet de développer des formulations pour lesquelles la génération de gaz et le temps de gel sont optimisés grâce à un meilleur contrôle de leur cinétique respective.^[31]

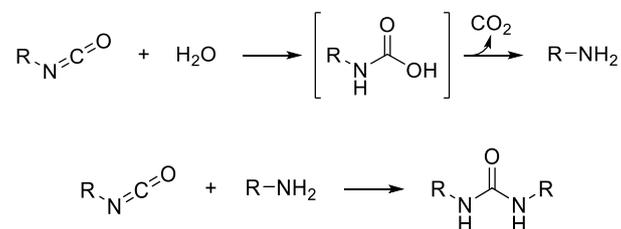


Figure 71 : Réactions d'hydrolyse des isocyanates et de formation d'urée.

Parmi les catalyseurs capables d'activer cette réaction d'hydrolyse des isocyanates, on retrouve les amines tertiaires (Figure 72), agissant *via* des mécanismes semblables à ceux décrits pour la réaction isocyanate/alcool. Certaines sont d'ailleurs capables de catalyser les deux réactions (Figure 73).^[31] Les organoétains, quant à eux, sont connus pour ne pas catalyser la réaction d'hydrolyse.

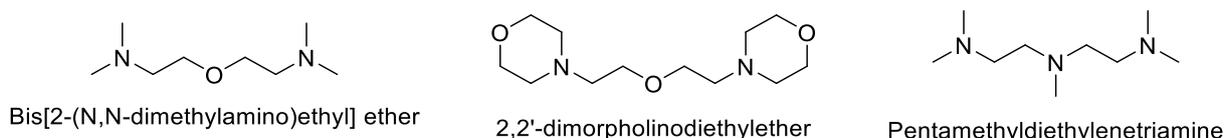


Figure 72 : Catalyseurs couramment utilisés pour la réaction d'hydrolyse des isocyanates.

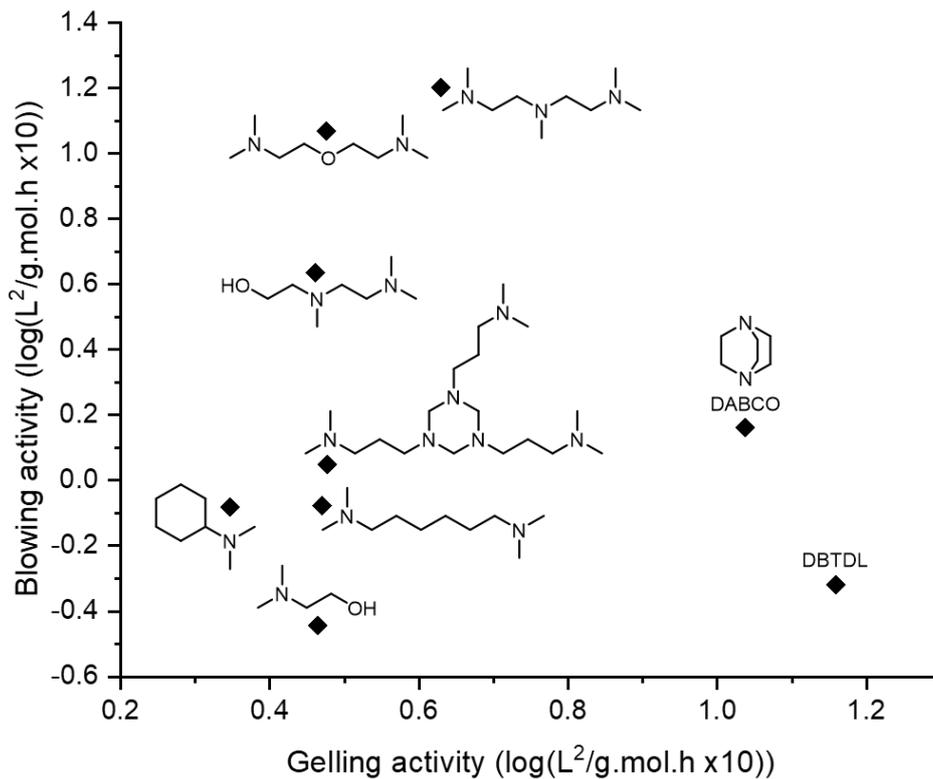


Figure 73 : Comparaison de la capacité de différents catalyseurs à activer les réactions de polymérisation et d'hydrolyse des isocyanates.^[31]

1.3.2. Les tensioactifs pour stabiliser les cellules pendant le moussage

Différents mécanismes de déstabilisation de la structure cellulaire peuvent avoir lieu pendant l'augmentation de la viscosité du mélange réactionnel, comme le mûrissement d'Ostwald et la coalescence.

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène thermodynamique causé par la différence de pression entre les plus petites bulles de gaz et les plus grosses bulles, entraînant la diffusion du gaz vers les plus grosses bulles. En effet, la différence de pression (ΔP) entre l'intérieur d'une bulle sphérique et la pression ambiante est donnée par l'équation de Young-Laplace :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (3.8)$$

Où γ est la tension superficielle du liquide à l'interface et R est le rayon de la bulle. Ainsi, plus la bulle est petite, plus sa pression interne est importante et plus le gaz aura tendance à migrer vers des bulles plus grosses.

La coalescence est un phénomène durant lequel le liquide entre deux bulles entrant en contact est drainé par capillarité dans les jonctions d'arêtes, appelée bord de Plateau,

provoquant ainsi la rupture du film interfaciale et la fusion des deux bulles en une seule bulle de plus grande taille.^[32,33]

Ces deux phénomènes conduisent à la formation de structures poreuses très inhomogènes dont les propriétés sont en général mauvaises (pauvres performances mécaniques, conductivité thermique élevée, etc). Dans les cas extrêmes, ils conduisent à l'apparition de macropores et finalement à l'effondrement total de la mousse. Il convient donc de les limiter pour obtenir des mousses stables et homogènes.

Des tensioactifs sont généralement utilisés pour contrer ces différents mécanismes de déstabilisation. En se plaçant à l'interface gaz/polymère, ils permettent de diminuer la tension superficielle γ . Cela a pour conséquence directe de diminuer la différence de pression ΔP entre les bulles (cf. équation 3.10) et donc le mûrissement d'Oswald. De plus, par effet Marangoni, les membranes des bulles en expansion sont stabilisées par la migration des molécules de tensioactifs vers les zones où leur concentration est faible, entraînant avec elle les chaînes polymères encore fluide et limitant le drainage des membranes.^[33,34] Ce phénomène s'oppose ainsi à celui de la coalescence.

Les tensioactifs utilisés pour les formulations de mousses PU sont généralement des copolymères (à blocs ou greffés) de polydiméthylsiloxane (PDMS) et de polyéther, le plus souvent du polyéthylène glycol (PEG) et/ou polypropylène glycol (PPG) (Figure 74). La taille et la structure chimique du tensio-actif ont une influence sur la tension superficielle, l'affinité avec les constituants du mélange réactionnel avant réticulation complète et la stabilisation du gaz.^[35] Les tensioactifs n'ont généralement pas d'impact sur les cinétiques de réaction de polymérisation et agissent parfois comme plastifiants. Ainsi, le choix du tensioactif permet de réguler la morphologie de la mousse PU obtenue, notamment la taille des cellules et la présence ou non de porosités intercellulaires (trous dans les membranes intercellulaires), leur proportion et leur taille.

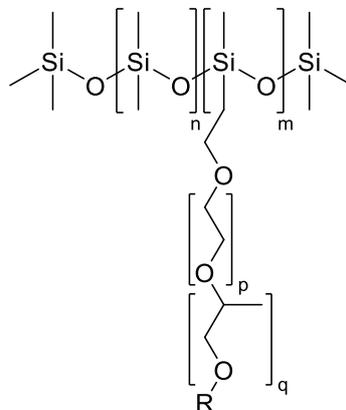


Figure 74 : Structure typique d'un tensioactif utilisé dans les formulations de mousses PU.

Les tensioactifs sont parfois complémentés, substitués partiellement ou totalement par des charges comme des particules d'argiles ou des nanocristaux de cellulose fonctionnalisés pouvant avoir un effet stabilisant similaire (Pickering).^[36,37] Ces particules diminuent la perméabilité de la matrice polymère au gaz par un effet barrière, améliorent les propriétés de résistance thermique et peuvent agir comme agents de nucléation permettant de générer les bulles de gaz de manière plus homogène.^[5,38] De plus, elles sont généralement peu coûteuses. Les particules d'argile fonctionnalisées nécessitent généralement une étape d'exfoliation par ultrasonication, permettant leur dispersion au sein de la formulation sous forme de feuillets. Ces additifs sont parfois à l'origine d'une augmentation de la viscosité de la formulation et les modifications qu'elles apportent à la morphologie des mousses impactent les propriétés mécaniques, par génération de porosité intercellulaire par exemple.^[39,40] La dispersion et l'effet stabilisant de ces particules sont très dépendants de leur fonctionnalisation de surface car elle impacte leur affinité avec le polymère et avec le gaz.^[41]

Pour conclure, les formulations de mousses polyuréthane comporte de nombreux composants, typiquement : des polyols, possédant souvent une fonctionnalité supérieure à 2 ; des isocyanates (à structure isocyanurate pour les mousses rigides) ; de l'eau comme agent moussant, parfois complémenté par un autre agent moussant (e.g. agent de moussage physique); un catalyseur pour la réaction de polymérisation et un catalyseur pour la réaction de moussage ; un tensioactif permettant de stabiliser les cellules et d'améliorer la dispersion des différents composants dans le mélange ; parfois un extenseur de chaîne pour former des microdomaines rigides par séparation de phase permettant d'obtenir des propriétés d'élastomère ; et des charges permettant, en fonction de leur nature, d'améliorer les propriétés thermiques et/ou mécaniques et/ou de résistance au feu, et de diminuer le coût de production.^[42-44]

1.3.3. Procédés de préparation de mousses PU

Les mousses PU flexibles sont utilisées dans des domaines très variés, elles doivent donc être mises en forme dans des géométries parfois complexes. Différentes techniques sont utilisées pour obtenir les produits souhaités.^[45,46] La fabrication de gros volumes de blocs de mousse se fait généralement sur des lignes de production en continue (slabstock). La Figure 75 schématise le fonctionnement de ce type de procédé : les différents composants de la formulation sont combinés à l'aide de mélangeurs puis appliqués sur un convoyeur où le moussage se produit. Les lignes de production sont conçues afin de limiter les défauts pouvant apparaître sur la géométrie et les bords extérieurs des mousses, et de mieux contrôler le profil de densité sur l'ensemble du volume. Les mousses sont découpées en blocs en bout de ligne et entreposées pour compléter la réticulation avant d'être découpées aux dimensions désirées.

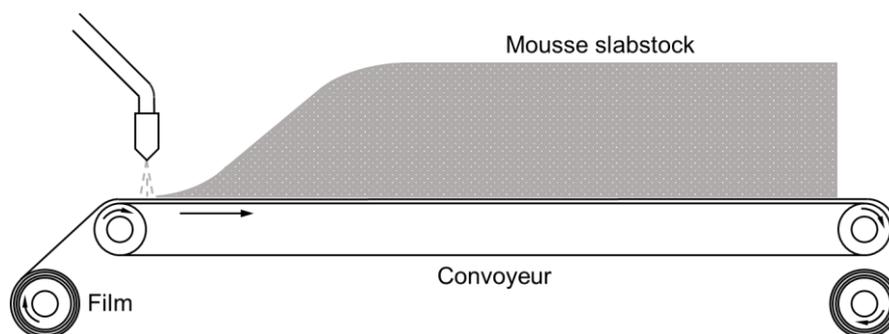


Figure 75: Fonctionnement d'une ligne de production de mousse en continue.

Pour des applications nécessitant des formes plus complexes, les mousses sont généralement moulées. La formulation est mélangée avant d'être versée dans des moules en acier, aluminium ou époxy, froids ou chauds selon les isocyanates utilisés. Après gonflement de la mousse, elle est gardée à une température contrôlée pour compléter la réticulation, avant d'être démoulée. Les mousses obtenues par moulage comportent typiquement une plus forte densité près de leur surface et une plus faible densité au cœur. Une variante de ce procédé est le moulage par injection réactive (RIM), technique couramment utilisée pour le moulage de pièces en polymères thermodurcissables. Elle consiste à mélanger les composants de la formulation sous pression, puis à les injecter dans un moule sous faible pression.

Enfin, pour des applications d'isolation thermique, les formulations sont souvent appliquées en sprays directement sur la zone d'application, avec des agents de moussages physiques. Cette technique permet alors de remplir des volumes aux formes très variées et non maîtrisées lors du moussage, et/ou de former un revêtement sur des structures.

2. Un procédé auto-moussant grâce aux acides oxamiques

Comme expliqué précédemment, le gaz exploité pour former la structure des mousses peut être incorporé par moussage physique ou par moussage chimique. Lorsque le gaz est produit par une réaction chimique impliquant un réactif participant à la polymérisation, on parle de moussage endogène. Lorsque le gaz est produit par dégradation d'un agent moussant ne prenant pas part à la polymérisation, on parle de moussage exogène.^[19]

Dans le cas des mousses polyuréthane produites sans isolation d'isocyanate, différentes voies de synthèse permettent d'exploiter un moussage endogène. Le réarrangement de Curtius, évoqué dans le Chapitre 1, permet en effet de former *in situ* des isocyanates, mais aussi un gaz : N_2 . Ce dernier peut alors servir d'agent moussant endogène lorsqu'il est emprisonné dans un polyuréthane réticulé.^[47] Cette méthode ne forme pas de sous-produit, mais son utilisation pour la production de mousses a été peu développée, car les azotures d'acyles utilisés sont des monomères toxiques et explosifs. De plus, la conduction

thermique du N₂ est plus élevée que celle du CO₂. Il s'agit donc d'un moins bon candidat pour des applications d'isolation thermique.^[48]

La production de PHU à partir de carbonates cycliques et d'amines a, quant à elle, fait l'objet de nombreuses études exploitant des stratégies de moussage endogène.^[49] En particulier, l'utilisation de thiols comme comonomère permet l'ouverture des carbonates cycliques et la génération de CO₂. L'ajout d'une quantité déterminée de dithiol permet alors de contrôler la quantité de gaz produit tout en contribuant à la croissance du réseau de polymère (Figure 76a).^[37,50,51] Les thiols étant très odorants et donc très contraignants à utiliser, des méthodes exploitant des thiols masqués ont été développées. Par exemple, des dithiocarbonates ont été utilisés comme comonomères dans des formulations carbonate cycliques/amines. Leur réaction avec les diamines conduit à la formation de liaisons thiouréthanes et de thiols pendant, qui peuvent alors réagir avec des carbonates cycliques comme décrit précédemment, pour générer du CO₂ (Figure 76b).^[52] Ce procédé en cascade a été mis en place dans un système one-pot pour produire des mousses polyhydroxythiourethane. Sur le même principe, la réaction d'une amine avec une thiolactone permet la formation d'une liaison amide et d'un thiol pendant, permettant aussi l'accès à des mousses PHU (Figure 76c).^[53]

Une alternative à l'utilisation de thiol est l'hydrolyse des carbonates cycliques, qui se traduit par la génération de CO₂ et d'alcools pendants (Figure 76d).^[54] Cela permet de produire des mousses PHU à partir de formulations plus simples et moins coûteuses, en contournant les problèmes inhérents aux thiols évoqués précédemment. En revanche, la formation des alcools pendants entraîne une diminution de la densité de réticulation. Le moussage est généralement réalisé à des températures de l'ordre de 100 °C, *i.e.* les températures à partir desquelles la cinétique d'hydrolyse des carbonates cycliques devient significative en présence de catalyseurs basiques (*e.g.* DBU, KOH). Pour observer le moussage sans apport d'énergie thermique externe, *i.e.* à partir de formulation initialement à température ambiante, il est possible d'utiliser des époxydes comme comonomères. Dans ce cas, l'exothermie de la réaction époxy-amine, pouvant atteindre jusqu'à 180°C, active la réaction carbonate-amine et l'hydrolyse des carbonates cycliques.^[55] Cette stratégie permet de former des mousses PHU automoussantes à température ambiante en seulement 5 minutes.

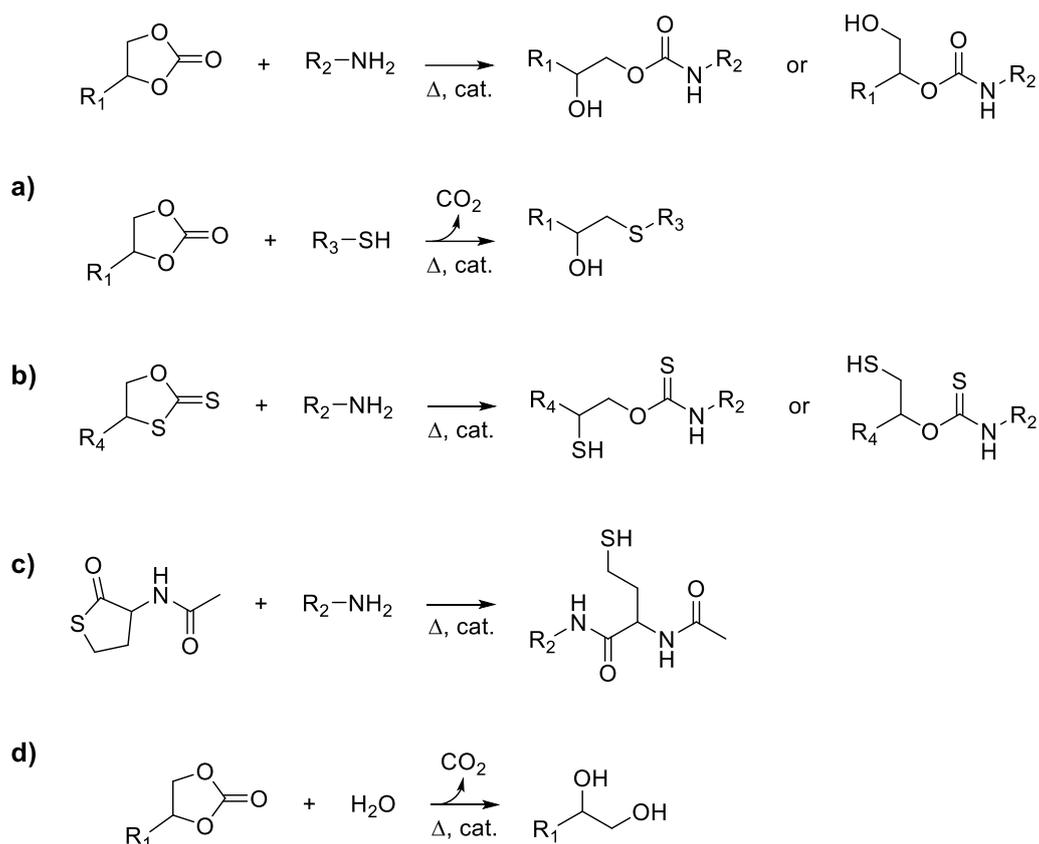


Figure 76 : Méthodes utilisées pour la génération d'agent moussant endogènes lors de la formation de mousses PHU.

Notre stratégie reposant sur la décarboxylation oxydante d'acides oxamiques (OA), permet de générer des isocyanates et du CO_2 en présence de polyol. La production d'un polymère réticulé par réaction entre ces isocyanates générés *in situ* et un polyol à fonctionnalité adéquate, mène alors à la capture du CO_2 , comme agent moussant endogène, et à la stabilisation de la structure de la mousse (Figure 77). Contrairement aux systèmes produisant des PHU, il n'y a cette fois pas de formation d'hydroxyles pendants, et il n'est pas nécessaire d'exploiter un autre type de réaction pour générer l'agent moussant.

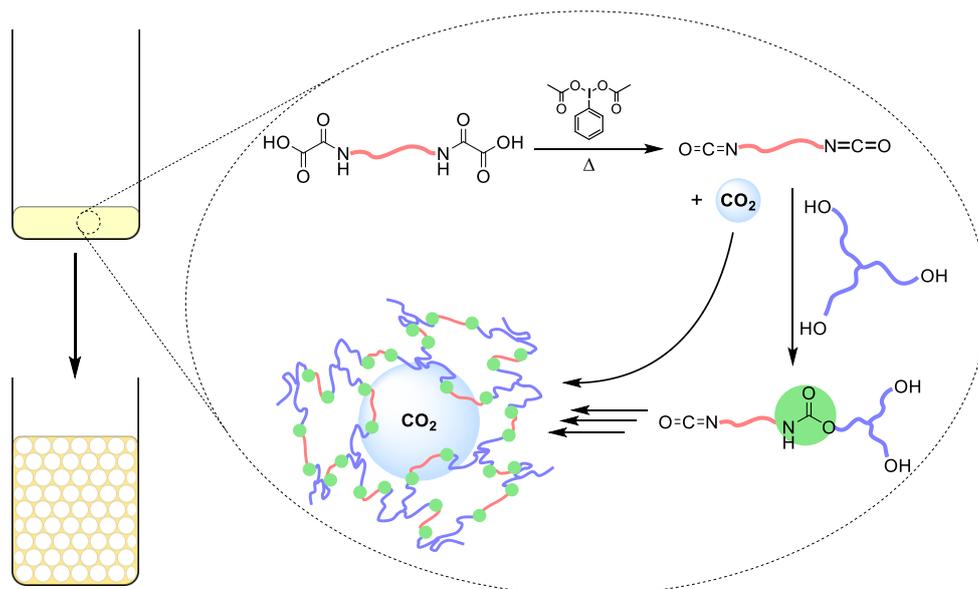


Figure 77 : Stratégie utilisée pour la formation de mousses polyuréthane par décarboxylation d'acide oxamique.

2.1. Étude préliminaire : Établissement d'une première formulation

Dans une première approche mettant en place cette stratégie, un mélange d'hexaméthylène bis(acide oxamique) (HBOA **1a**, 1 éq.), d'un triol à structure PEG (PEG-triol, éthoxylate de triméthylolpropane, $M_n = 1000$ g/mol, **12**, 0,6 éq., Figure 78) et de PIDA (2,2 éq.) a été réalisé en utilisant les proportions optimisées pour la synthèse de thermoplastiques, *i.e.* $[OA]:[OH] = 1,1:1$ (Chapitre 2). Le mélange chauffé à 100°C , forme une pâte qui devient totalement liquide avec l'avancement de la réaction. De façon concomitante, la formation de bulles de gaz (CO_2) est observée. Lorsque le point de gel est atteint, quand la viscosité augmente fortement (le module de conservation devient supérieur au module de perte en rhéologie), soit après environ 3 min, des bulles de gaz sont bien bloquées dans la structure du réseau polymère. Cependant, dans ces conditions, le matériau obtenu après stabilisation (t_{rise}) est peu expansé et de porosité hétérogène (Figure 79a). L'observation de macropores indique vraisemblablement que des mécanismes de type murissement d'Oswald et/ou coalescence conduisent à la déstabilisation de la mousse. L'utilisation d'un tensioactif a donc été envisagée. Un copolymère PDMS-g-PEG (**13**, Figure 78) a été ajouté à la formulation à hauteur de 0,4 wt%. Dans ce cas, après la fusion de l'ensemble des réactifs, on observe la formation de bulles de CO_2 , puis la gélification du mélange suivie de son expansion par piégeage du CO_2 . La hauteur de la mousse ainsi obtenue se stabilise au bout d'un temps, conventionnellement noté t_{rise} , de 6 min. Par ailleurs, sa structure est homogène en apparence avec des pores de petite taille (Figure 79 dimension précisée par la suite). Cette formulation permettant de produire une mousse flexible homogène est notée **FSt** et servira de composition standard par la suite

(Figure 78). Il est important de noter qu'une agitation légère (<50 rpm) est également nécessaire pour assurer la bonne homogénéité de la mousse.

À l'issue de la stabilisation de la mousse, une cuisson de 1h à 100°C est appliquée pour compléter la polymérisation, puis un séchage sous vide à 60°C permet d'éliminer l'acide acétique et l'iodobenzène résiduels. Différents paramètres ont alors été étudiés pour optimiser la formulation et les conditions expérimentales. Un plus large excès de fonction acide oxamique aurait pu être envisagé, mais l'étude systématique de ce paramètre n'a pas été poussée d'avantage dans ces travaux de thèse.

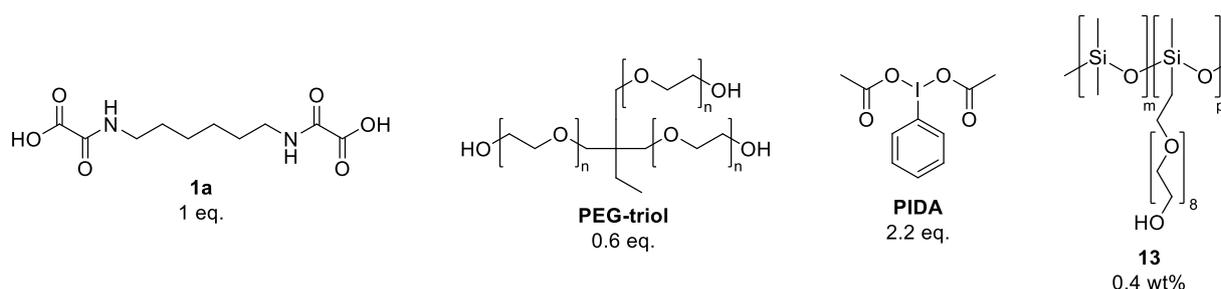


Figure 78 : Composition de la formulation FSt.

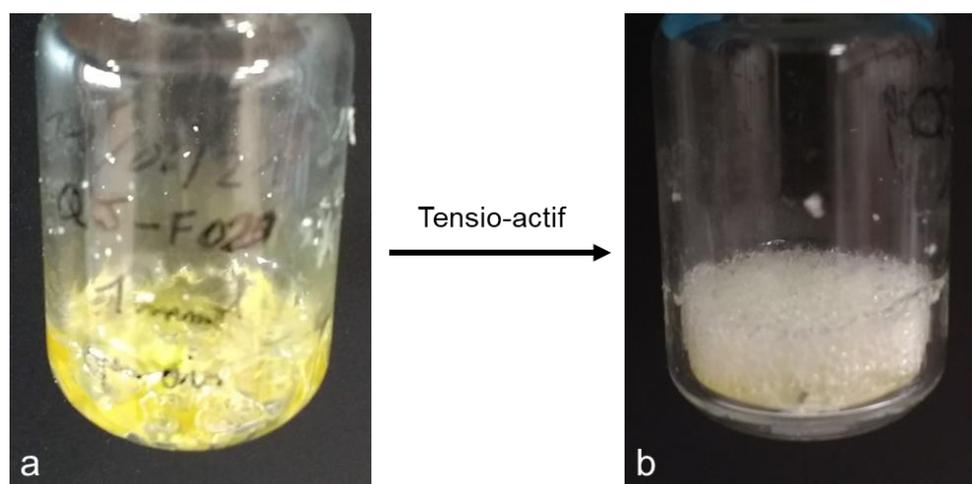


Figure 79 : Effet de l'utilisation d'un tensioactif sur la formation d'une mousse.

Le rapport fonctionnel entre les acides oxamiques et les fonctions hydroxyle a ensuite été varié (Figure 80), car les conditions du moussage sont différentes de celles utilisées pour la formation de thermoplastiques. Avec un excès en fonctions hydroxyle [OA]:[OH] = 0,9:1, la mousse obtenue est peu homogène (Figure 16a) avec des cellules dont la taille augmente visiblement du bas vers le haut et la présence de cavités qui indiquent des zones d'instabilité ou la structure poreuse s'est affaissée. À la stœchiométrie [OA]:[OH] = 1:1, le résultat est similaire (Figure 80b), avec un effondrement partiel de la mousse en surface. Avec un excès de fonctions acide oxamique [OA]:[OH] = 1.1:1 (cas de la composition de référence), les

mousses obtenues comportent parfois un effondrement sur la partie haute (Figure 80c), probablement dû à la condensation de l'acide acétique sur les parois du réacteur, mais le résultat visuel reste bien meilleur, et la mousse présente une structure relativement homogène sur toute la hauteur. Ceci est confirmé par l'étude de la structure poreuse de la mousse par microscopie électronique à balayage (MEB). La taille des cellules ne varie pas significativement avec la hauteur (Figure 80). Le rapport fonctionnel initialement utilisé est donc le meilleur.

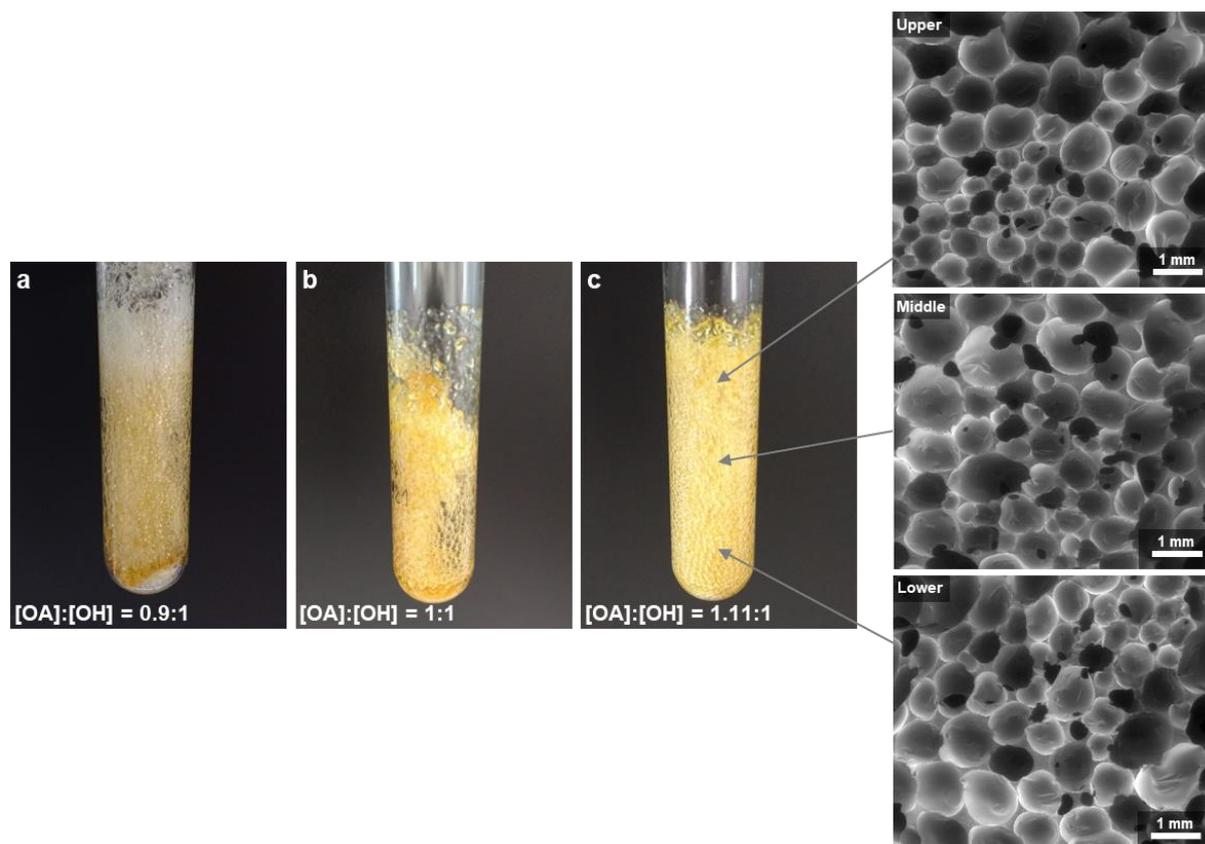


Figure 80 : Mousses PU obtenus en faisant varier le rapport fonctionnel [OA]:[OH] et images MEB de coupes de différentes zones de la mousse produite avec [OA]:[OH] = 1,1:1.

La quantité de PIDA a elle aussi été modifiée pour tenter de limiter la formation de produits secondaires. Une diminution drastique à 1,2 équivalents par rapport au bis(acide oxamique) se traduit par la formation d'un gel peu réticulé (Figure 81a) Ce dernier comporte encore des particules solides, vraisemblablement du monomère n'ayant pas été décarboxylé. Ce résultat n'est pas surprenant, et est en accord avec le mécanisme proposé en Chapitre 2 qui prévoit qu'au moins un équivalent d'iodure hypervalent par fonction acide oxamique est nécessaire pour observer la décarboxylation complète des précurseurs. L'utilisation de 2 éq., contre 2.2 éq. dans la composition standard, se traduit par la formation d'une mousse très inhomogène avec des cavités typiques de zones d'affaissement (Figure 81b). Ces résultats confirment la nécessité de maintenir un ratio [OA]:[PIDA]=1:1,1 (cas de la Figure 81c), comme

discuté dans le chapitre précédent (Chapitre 2).^[56] Ainsi, les proportions fonctionnelles des différents réactifs utilisés dans **FSt** sont conservées dans la suite des travaux.

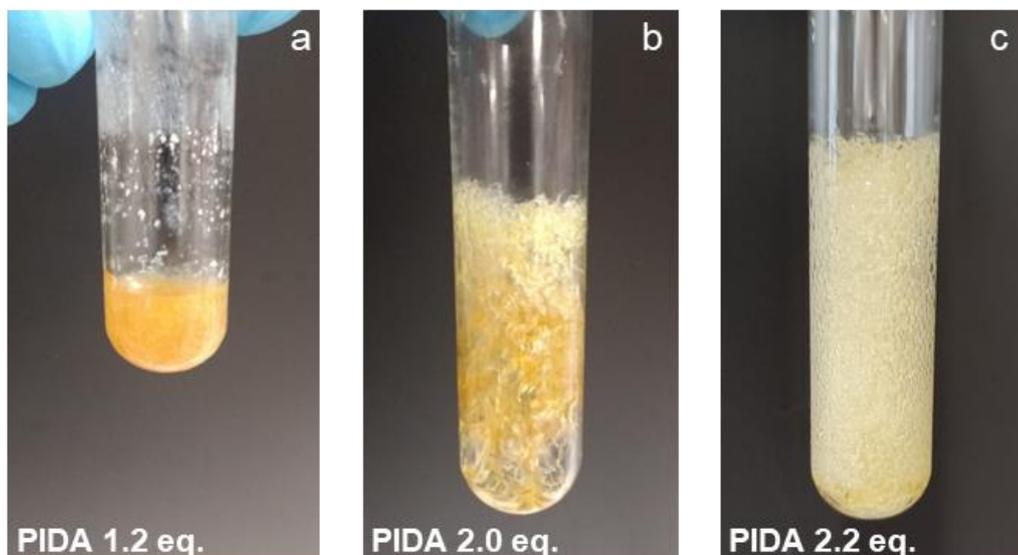


Figure 81 : Produits obtenus en faisant varier la proportion de PIDA.

2.3. Étude spectroscopique de la réaction de réticulation et de la mousse

Le suivi de la réaction de ce système a pu être réalisé *in situ* par FTIR, en Réflectance Totale Atténuée (ATR) équipé d'un module chauffant, à 100°C (Figure 82). Avec l'avancement de la réaction, la disparition progressive des bandes de vibrations d'élongation et de déformation correspondant à l'acide oxamique (3346 ; 3201 ; 1759 et 1677 cm^{-1}) et au PIDA (1641 et 1625 cm^{-1}) indique leur consommation respective. En parallèle, la bande de vibration typique des fonctions isocyanates apparaît autour de 2273 cm^{-1} . Le tracé de son intensité relative en fonction du temps (Figure 83) montre qu'elle croît dans les 5 premières minutes de réaction puis diminue jusqu'à devenir nulle au bout de 60 min. Cette évolution indique que les isocyanates sont consommés à mesure qu'ils sont produits. Cela est confirmé par l'apparition simultanée de la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O de l'uréthane à 1720 cm^{-1} , évoluant de manière croissante dès le début de la réaction. La présence d'iodobenzène et de PIDA résiduel rend cependant difficile une interprétation plus approfondie des spectres FTIR. À l'issue du séchage sous vide à 60°C, l'absence des signaux de l'iodobenzène et de AcOH sur le spectre de la mousse obtenue à 100°C à partir de cette formulation (**FSt100**), (Figure 84), témoigne de l'efficacité de la procédure d'élimination des produits secondaires. La fraction soluble de la mousse **FSt100**, mesurée par extraction dans du DCM, est de 5 wt% en accord avec une réticulation efficace. Son analyse par RMN ^1H permet d'identifier des traces d'iodobenzène (Annexe III.2).

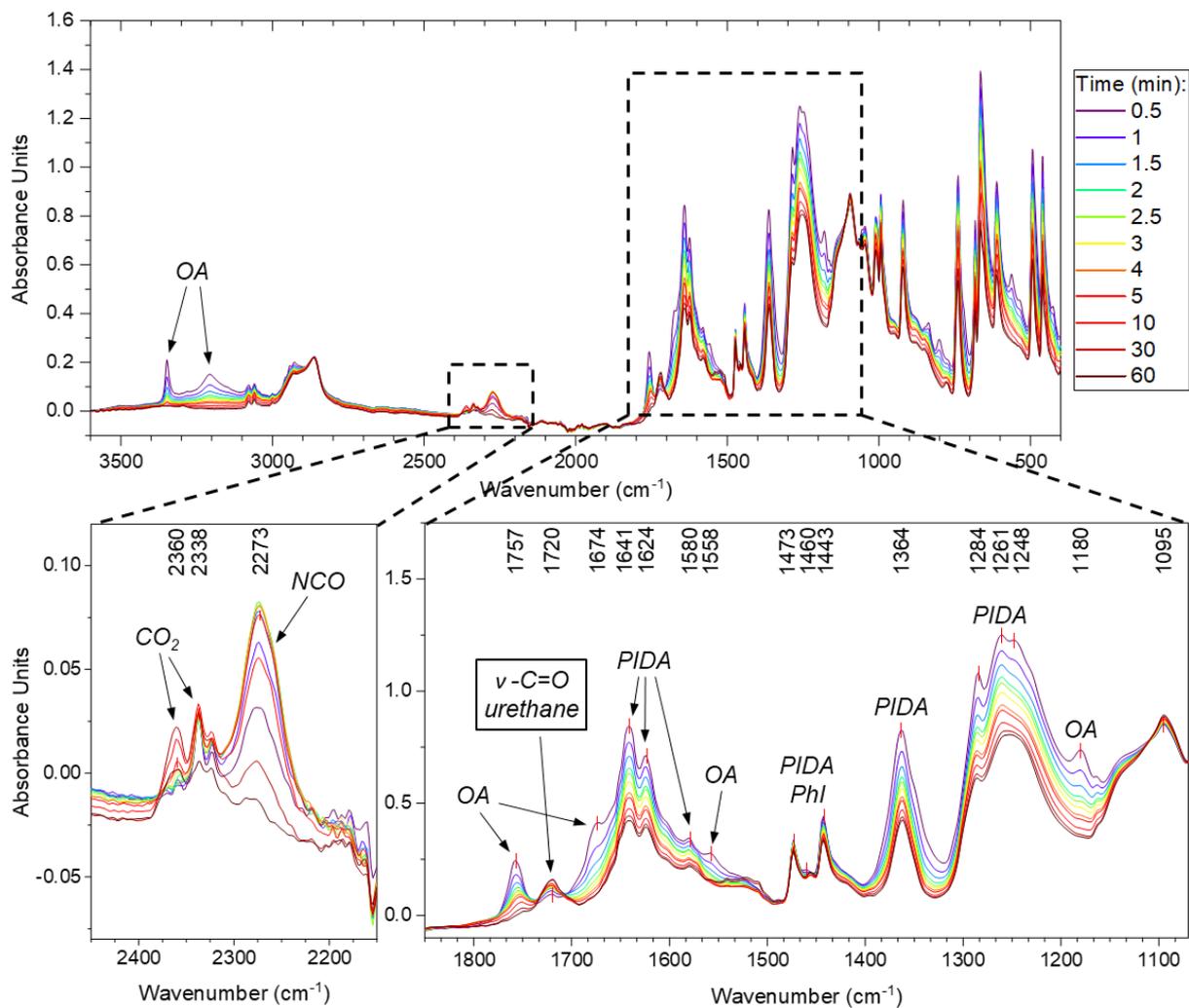


Figure 82 : Suivi FTIR *in situ* de la réaction de moussage de FSt à 100°C.

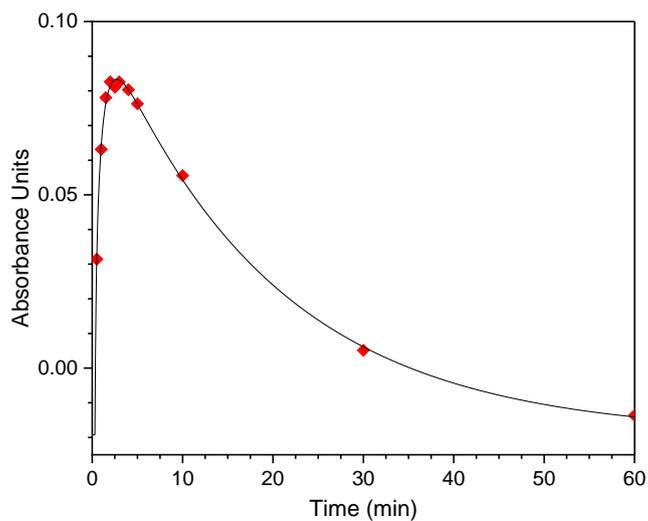


Figure 83 : Évolution du pic d'isocyanate (2273 cm^{-1}) durant la réaction.

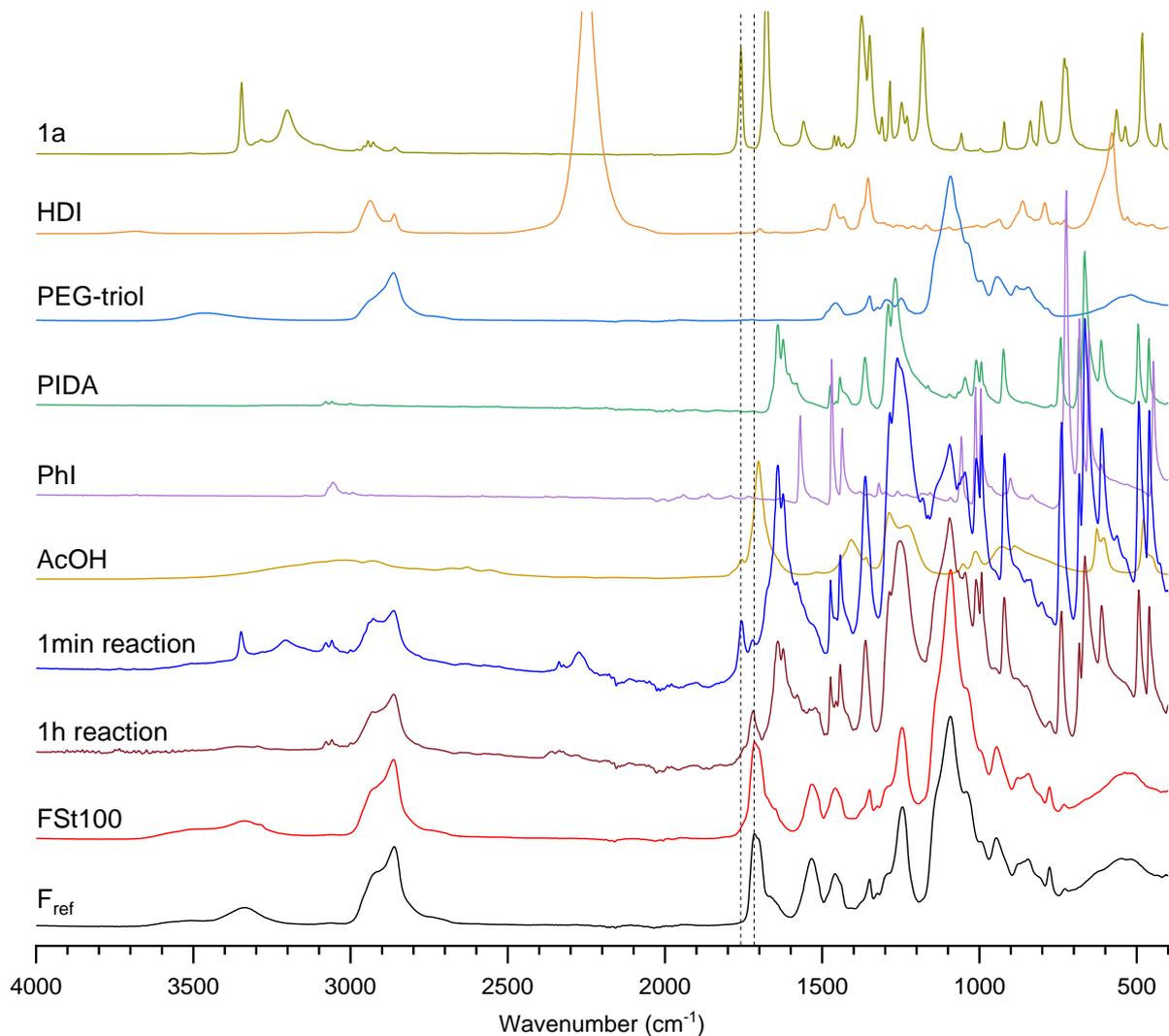


Figure 84 : Comparaison de spectres FTIR obtenus au cours de l'analyse cinétique, avec les réactifs, produits secondaires et la mousse obtenue après séchage (**FSt100**), ainsi que la mousse de référence (**F_{ref}**).

À titre de comparaison, une mousse de référence (**F_{ref}**) a également été produite en faisant réagir le diisocyanate commercial (HDI, 1 éq.) avec le PEG-triol précédemment utilisé (0,6 éq., [NCO]:[OH]=1,1:1). L'agent moussant utilisé est l'eau (0,7 wt%). Dans ce cas, l'utilisation d'un catalyseur (0,7 wt% de DBTDL) est nécessaire pour observer le moussage à 40°C. Sans catalyseur, à 100°C, l'augmentation trop lente de la viscosité, en comparaison avec la production de CO₂, ne permet pas de piéger assez rapidement le gaz produit, et le résultat est alors un matériau non-poreux. L'utilisation de 0,7 wt% de DBTDL à 100°C mène en 1 minute, à la formation d'une mousse dont les cellules sont déformées à cause de la vitesse gonflement très élevée. Cette mousse comportant une structure fortement anisotrope n'a donc pas été utilisée comme référence. L'analyse MEB de **F_{ref}** permet de confirmer qu'une mousse homogène est obtenue avec des cellules de plus grande taille que celle de **FSt100**, et globalement fermées (Figure 85). Clairement, leur spectre infra-rouge sont *quasi-superposables* (Figure 84) confirmant ainsi que la composition chimique de **FSt100** est

globalement la même que celle de F_{ref} . La comparaison de leur propriété thermomécanique sera faite plus tard.

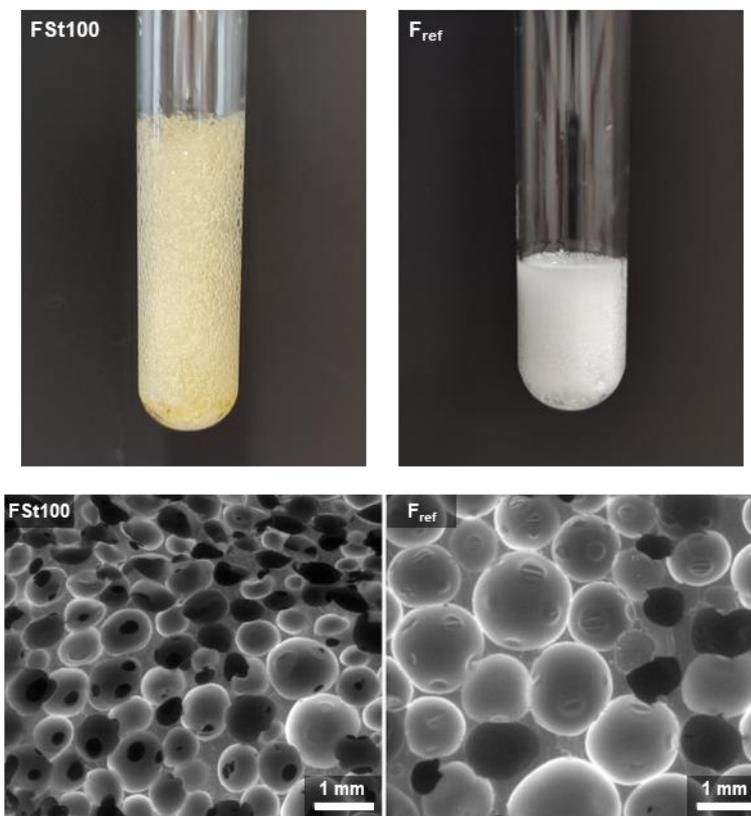


Figure 85 : Photographies et images MEB de la mousse **FSt100** et de la mousse produite par utilisation d'isocyanate commercial (HDI) F_{ref} .

L'analyse de **FSt100** par RMN du solide (^{13}C CP/MAS) révèle également une structure moléculaire similaire à celle de la mousse de référence F_{ref} (Figure 86). Des signaux caractéristiques d'acétamides terminaux ont aussi été identifiés (k et l à 170,6 et 20,6 ppm respectivement),^[57] témoins de la réaction secondaire avec l'acide acétique (Chapitre 2). La présence d'oxalamides n'a pas pu être vérifiée car son signal est trop proche de celui du C=O de l'uréthane.^[58] Cependant, des fonctions hydroxyle pendantes sont aussi détectées (m et n à 72,8 et 61,2 ppm respectivement). Leur présence peut être due à un défaut d'isocyanate lié à leur implication dans les réactions secondaires. Une étude plus systématique de l'impact du ratio [OA]:[OH] pourra être envisagée à l'avenir.

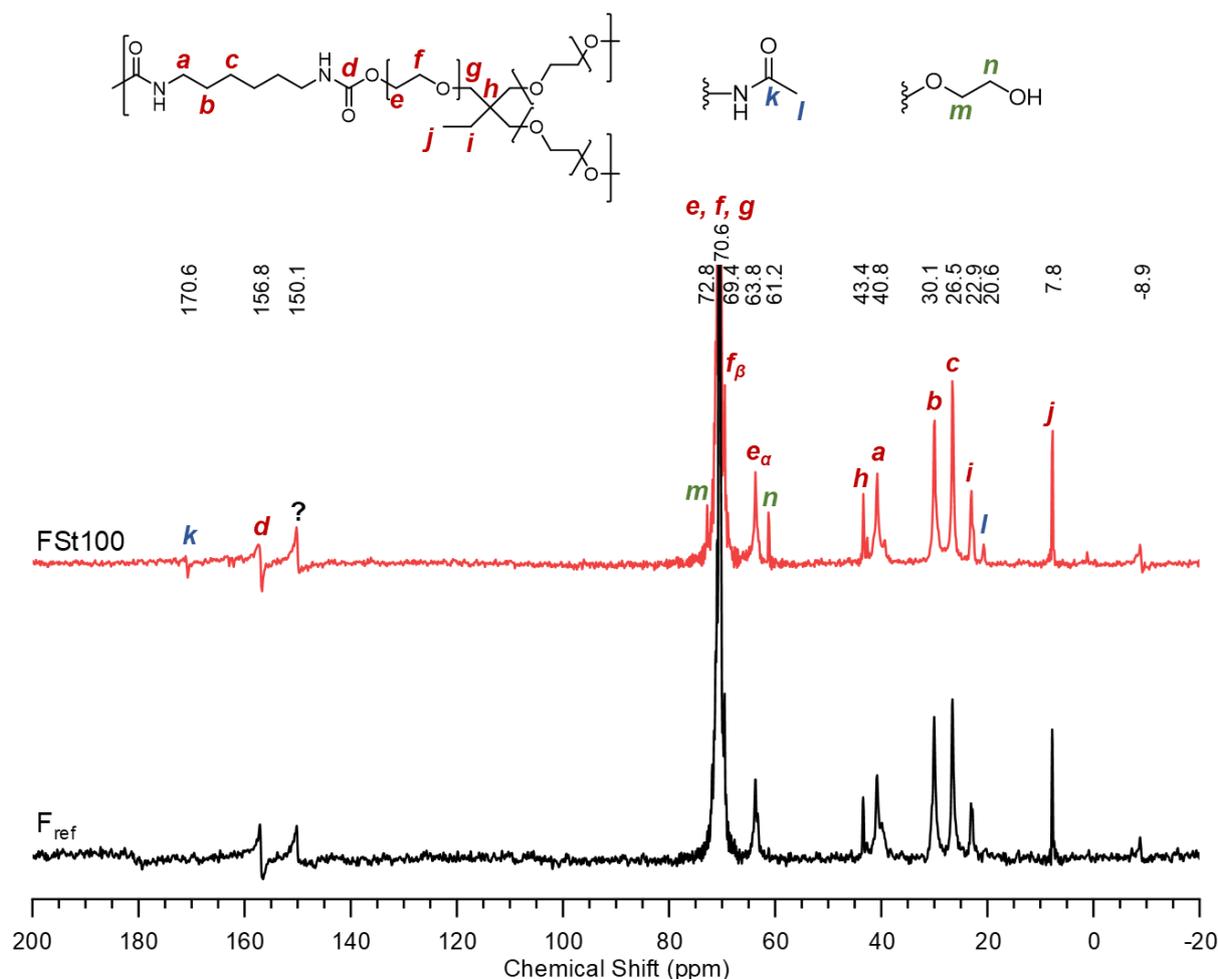


Figure 86 : Spectres RMN du solide ^{13}C CP/MAS (8 kHz) de la mousse **FSt100** et de la mousse de référence **F_{ref}**.

2.2. Impact de la température de moussage et de la nature du réacteur (ouvert vs fermé)

2.2.1 Impact de la température de réticulation

La température, permettant d'amorcer la réaction de décarboxylation, est un point clé du procédé. Par analyse DSC (10°C/min, Figure 87a), la température nécessaire pour amorcer la réaction a été évaluée à environ 63°C, avec un maximum du pic exothermique à environ 95°C. Par TGA (10°C/min, sous N₂, Figure 87b), deux types de perte de masse sont principalement observées. La première, impliquant une perte de 5% de la masse initiale de l'échantillon à 72,5°C, a lieu jusqu'à environ 130°C et semble correspondre à l'exotherme de la réaction de décarboxylation des acides oxamiques, observé en DSC, mais peut aussi inclure l'évaporation de l'acide acétique produit. La seconde commence alors que la première n'est pas terminée et se poursuit jusqu'à environ 190°C, et peut être associée à l'évaporation de iodobenzène, composé moins volatil. À 190°C, 47,8% de la masse initiale a été perdue, soit

la quasi-totalité de la masse théorique attendue des composés volatils, pour une conversion totale de l'acide oxamique et du PIDA. Leur conversion mènerait en effet à la formation de 5,6 wt% de CO₂, 16,7 wt% d'AcOH, et 28,3 wt% de iodobenzène, soit au total 50,6% de masse de composés volatils, à partir de la formulation initiale.

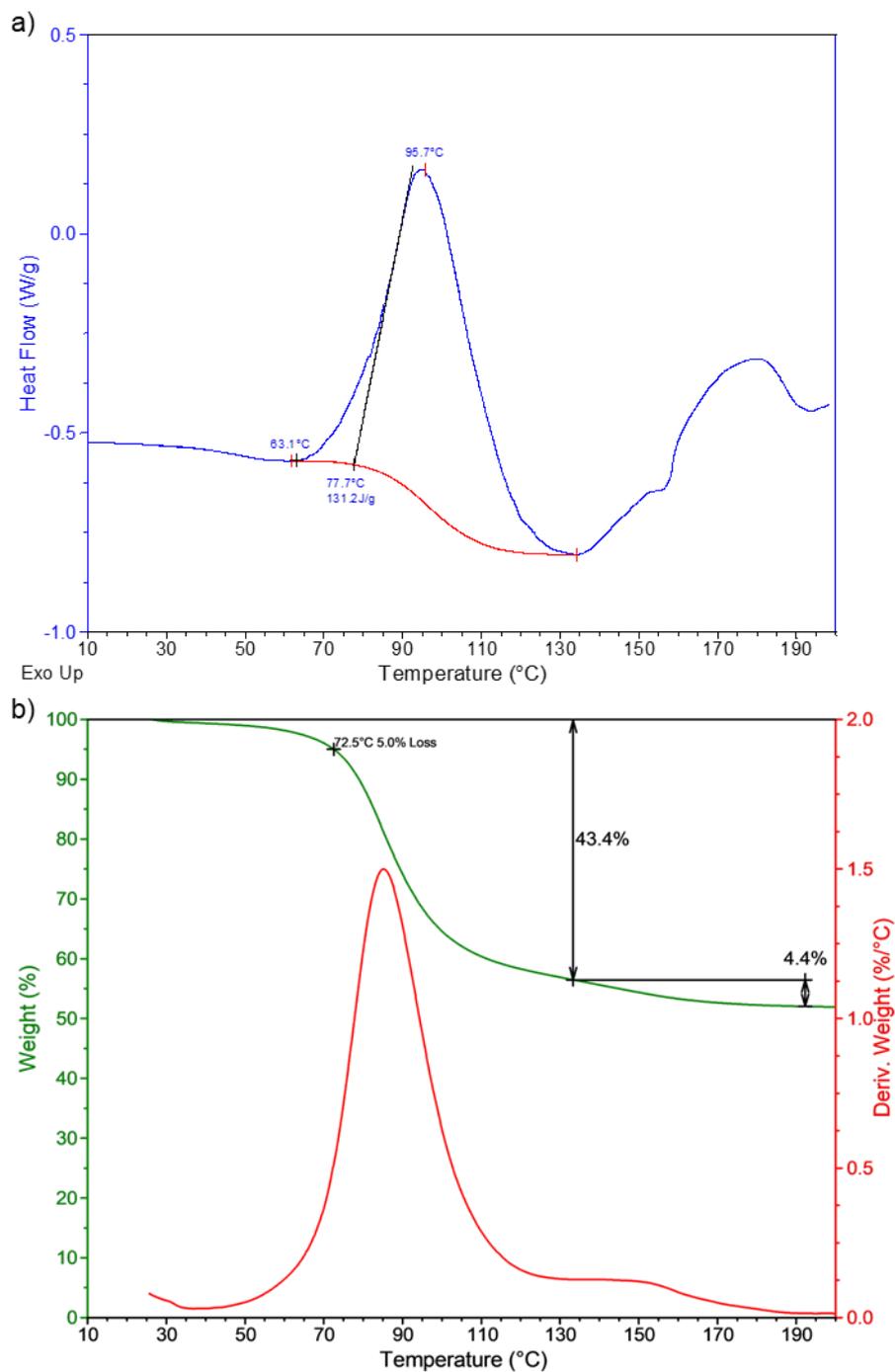


Figure 87 : Thermogrammes a) DSC et b) TGA de la réaction de polymérisation de la formulation **FSt**.

Les composés volatils produits au cours du chauffage de **FSt** jusqu'à 200°C ont été analysés à l'aide d'une TGA couplée avec un spectroscope de masse (5°C/min, sous Ar),

permettant ainsi d'analyser la nature des espèces volatiles produites par la réaction de notre système durant son activation thermique. Les spectres de masse des gaz obtenus à des températures allant de 80 à 155°C (Figure 88) confirment bien le départ de CO₂, d'acide acétique et d'iodobenzène, ainsi que d'eau pouvant venir du polyol hygroscopique. Il est aussi noté des traces d'anhydride acétique pouvant soit provenir de la dimérisation d'acide acétique soit être formées par réaction de *N*-carboxyanhydride avec de l'acide acétique^[59-62] comme évoqué dans le Chapitre 2.

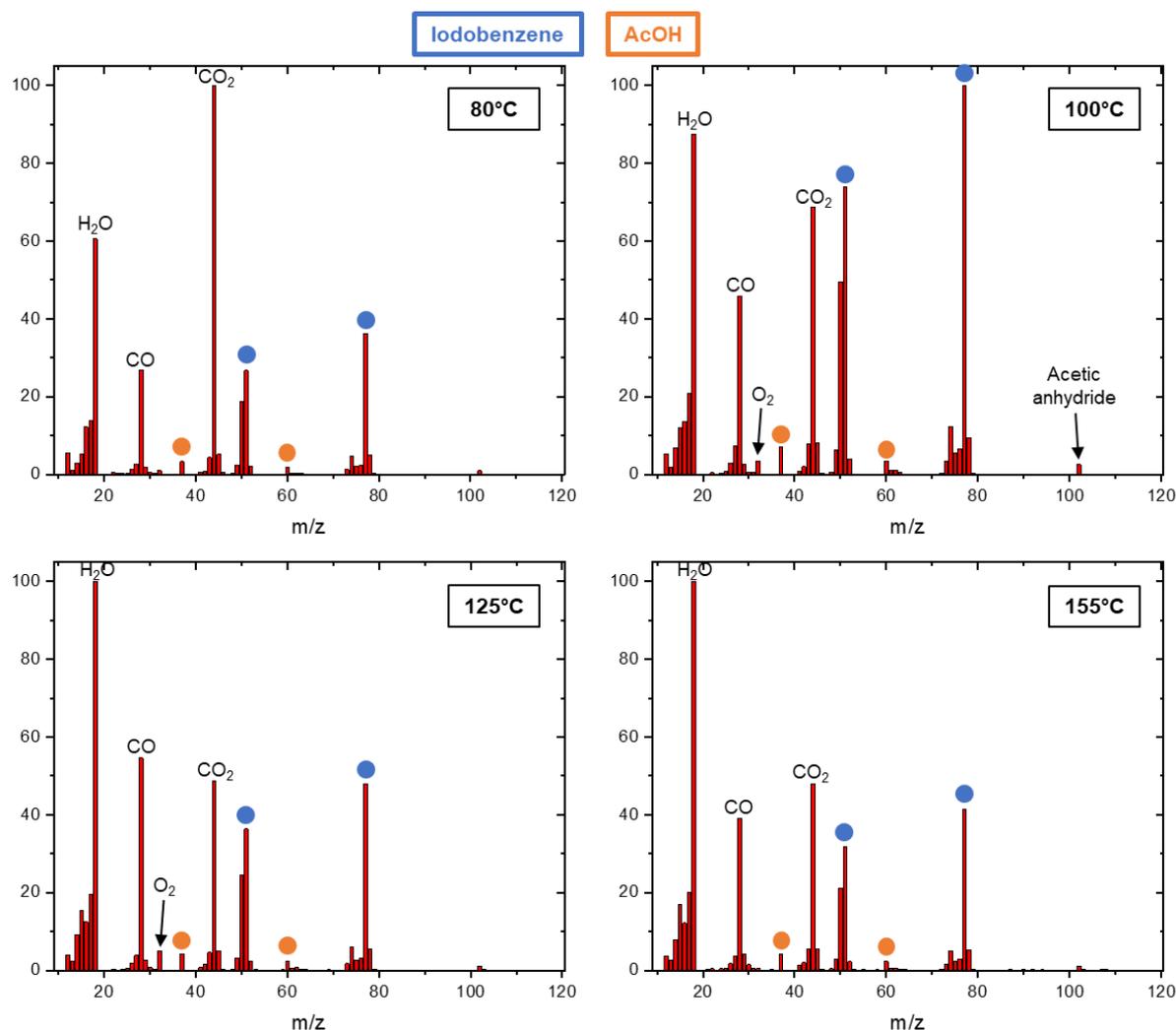


Figure 88 : Spectres de masse des composés volatils produits à différentes température lors du chauffage de **FSt**.

La synthèse de mousses à partir de la formulation **FSt** a ensuite été testée à différentes températures comprises entre 70 et 130°C. À 70°C la vitesse de réticulation n'est pas suffisante pour piéger le CO₂ produit et le résultat est un gel collant faiblement réticulé. Son spectre FTIR (Figure 89) révèle une présence importante de PIDA résiduel (1472 ; 1439 ; 1013 ; 996 ; 686 et 654 cm⁻¹), mais aussi la formation de liaisons uréthane avec le signal de vibration d'élongation de la liaison C=O de l'uréthane à 1716 cm⁻¹. Aucun isocyanate n'est

observé et le signal à 1752 cm^{-1} est le seul pouvant correspondre à de l'acide oxamique n'ayant pas réagi. La faible réticulation semble alors provenir d'une formation trop importante d'amides terminaux, par réaction entre isocyanates et AcOH, qui correspondraient alors aux signaux à 1648 et 1572 cm^{-1} , mais ce dernier peut aussi être assigné à l'iodobenzène. Les réactions réalisées à partir de 80°C permettent, quant à elles, d'obtenir un point de gel assez rapide pour piéger le gaz et former une mousse (Figure 90). Les spectres IR présentés en Figure 89 montrent que pour toutes les mousses, il n'y a plus de fonction isocyanate ou acide oxamique résiduelle à l'issue de la procédure de moussage. Par ailleurs, tous les spectres sont superposables, confirmant ainsi que toutes les mousses ont une structure chimique similaire, notamment en comparaison avec la mousse de référence F_{ref} .

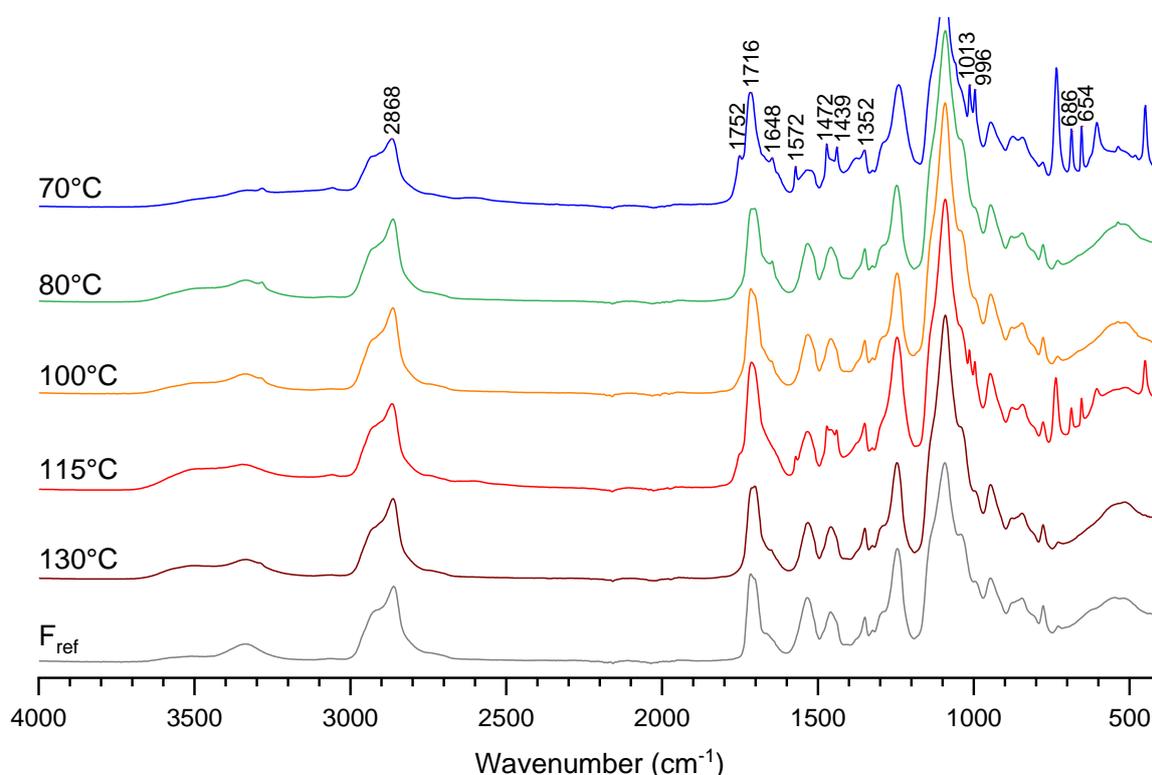


Figure 89 : Spectres FTIR des produits obtenus à différentes températures à partir de la formulation **FSt** et comparaison avec F_{ref} .

La vitesse de la réaction de décarboxylation et celle de la polymérisation sont toutes deux impactées par la température, et leur évolution respective en fonction de ce paramètre est à l'origine d'une variation de la morphologie des mousses. La structure poreuse des mousses obtenues à différentes températures a été analysée par MEB (Figure 90). Clairement, la taille des pores augmente avec la température. Cette évolution est classique pour la plupart des mousses polymères, et s'explique notamment par le fait qu'à plus haute température les bulles de gaz se dilatent plus, et les viscosités des précurseurs et des chaînes de polymères avant le point de réticulation sont plus faibles. Les caractéristiques des cellules sont analysées de façon quantitative par la suite.

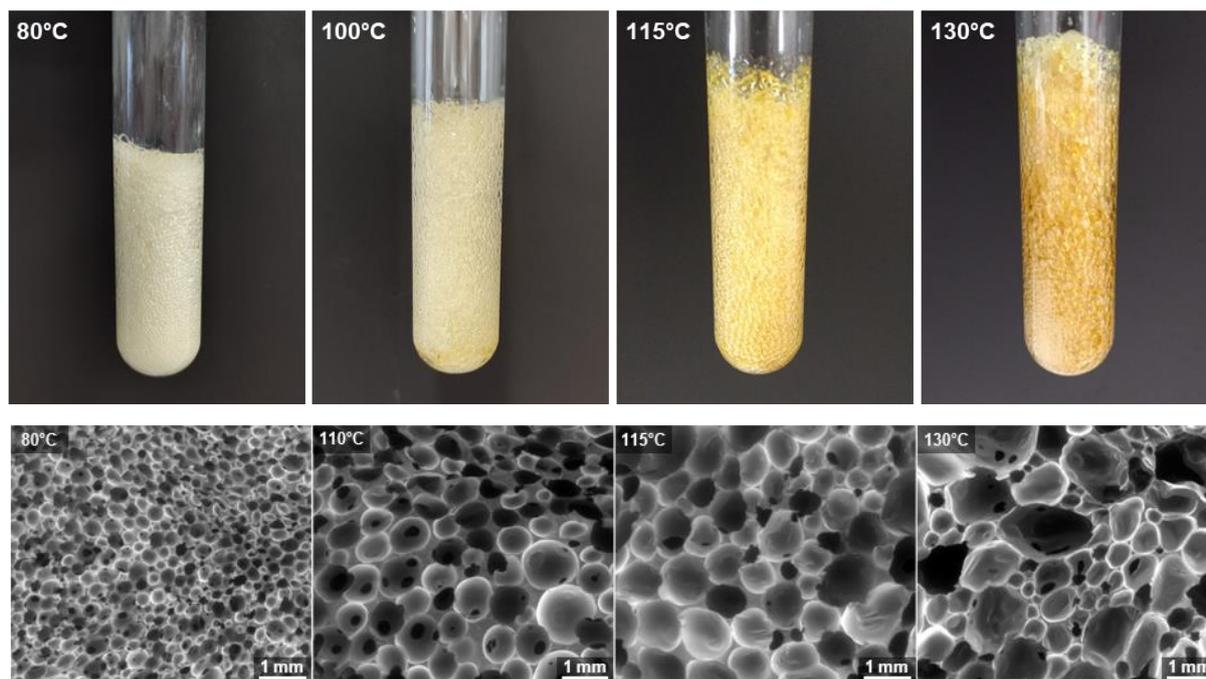


Figure 90 : Photographies et images MEB de mousses produites à différentes températures à partir de la formulation **FSt**.

2.2.2 Réacteur fermé *versus* réacteur ouvert

Dans le but d'augmenter la quantité de CO_2 piégé dans la matrice polymère, la production d'une mousse, notée **FStRF**, a été effectuée dans un réacteur fermé, à 100°C . Ces conditions permettent une augmentation de la pression lors de la décarboxylation, limitant la fuite du CO_2 hors du milieu réactif. La dépressurisation progressive du réacteur, lorsque le point de gel est atteint (considéré comme le moment à partir duquel l'agitateur magnétique s'immobilise), provoque alors une expansion de la mousse. Au bout de 5 minutes de cuisson après la stabilisation de la structure obtenue, le vide est appliqué pour éliminer les espèces volatiles formées. La mousse produite présente alors une structure homogène et une porosité fine (Figure 91), probablement grâce à une nucléation homogène du gaz, piégé dans le polymère avant dépressurisation.

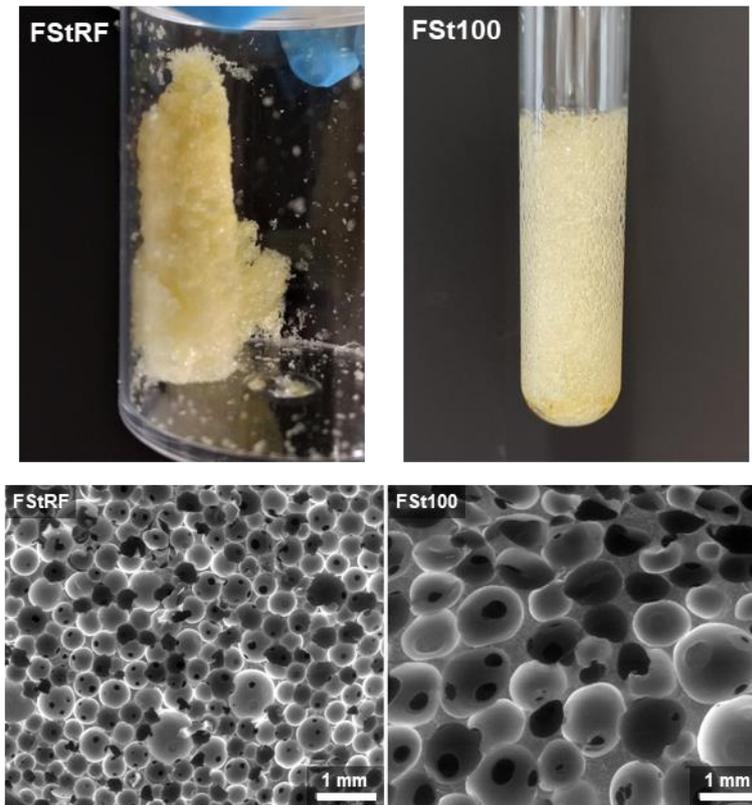


Figure 91 : Photographies et images MEB des mousses produites à partir de **FSt** à 100°C en réacteur fermé (**FStRF**) et ouvert (**FSt100**).

2.2.3 Comparaison des propriétés des différentes mousses

Toutes les mousses ont été caractérisée par IR, MEB, DSC, TGA et en essai de compression uniaxiale mécanique. Le temps de stabilisation, t_{rise} , est reporté pour toutes les mousse dans le Tableau 4 ainsi que leur densité mesurée par utilisation d'un pied à coulisse (moyenne de 3 mesures par dimension) et d'une balance de précision. Les deux grandeurs sont des fonctions décroissantes de la température de moussage, une tendance assez générale pour les procédés de moussage thermoactivés.

Tableau 4 : Propriétés des mousses produites avec la formulation **FSt** à différentes températures ainsi que des mousses **FStRF** et **F_{ref}**.

Foam	Reaction Temperature [°C]	t_{rise} [s]	T_g [°C]	$T_{d5\%}$ [°C]	Density [kg/m ³]	Cell size [mm]	Stress _{30%} [kPa]	Resilience loss [kPa]	Relative resilience loss [%]
FSt80	80	1080	-45.4	274	272	0.26	5.95	2.68	45.1
FSt100	100	400	-46.5	269	228	0.62	3.25	1.26	38.8
FSt115	115	240	-45.4	292	165	0.75	1.62	0.03	1.9
FSt130	130	180	-44.8	292	156	0.75	2.18	0.18	8.1
FStRF	100	295	-44.9	288	318	0.33	25.81	1.12	4.3
F_{ref}	40	165	-45.0	285	272	0.69	18.94	0.73	3.9

La porosité apparente moyenne (Cell size) a été évaluée par mesure de la taille des cellules sur des observations en MEB effectuées sur des coupes perpendiculaires à la direction de moussage et sur différentes hauteurs pour chaque mousse, avec le logiciel ImageJ. Ce procédé fastidieux a été semi-automatisé grâce à l'utilisation de plug-ins et de macros (Annexe I.2). Les valeurs sont reportées dans le graphe de la Figure 92. Il est constaté que la taille des cellules augmente avec la température de réaction. La dispersité de taille augmente très significativement dans le cas de la mousse produite à 130°C ce qui est caractéristique d'une déstabilisation par mûrissement d'Ostwald à haute température malgré l'utilisation du tensio-actif (Figure 90). Comme remarqué sur les observations MEB (Figure 91), la mousse **FStRF** produite en réacteur fermé comporte bien une porosité fine et faiblement dispersée, comparable à la mousse produite à 80°C en réacteur ouvert bien qu'elle ait été produite à 100°C. Un procédé permettant le contrôle de la pression du milieu de production des mousses semble donc intéressant pour avoir une maîtrise de la morphologie des mousses, mais implique des contraintes techniques importantes (moulage). La mousse de référence **F_{ref}**, quant à elle, comporte une porosité comparable à la mousse produite à 115°C, en termes de taille. Cependant, sa méthode de production différente et la plus faible quantité d'agent moussant produite par le procédé d'hydrolyse sont à l'origine d'une proportion importante de cellules fermées, qui ont un impact important sur les propriétés des mousses.

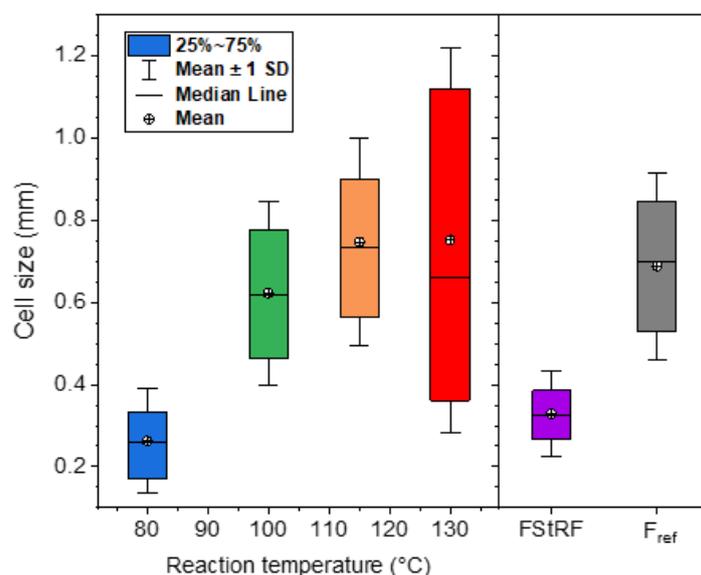


Figure 92 : Évaluation de la porosité des mousses produites avec la formulation **FSt** à différentes températures ainsi que des mousses **FStRF** et **F_{ref}**.

La porosité inter-cellulaire est très difficile à quantifier car les images obtenues en MEB ne sont que des projections de coupes d'échantillons.^[63] La caractérisation de la porosité par pénétration de mercure ou d'hélium n'est pas envisageable en raison de la nature flexible de ces mousses et de la présence de cellules entièrement fermées. La meilleure approche pour

évaluer la morphologie tridimensionnelle réelle de nos mousses PU serait la tomographie à rayons X haute résolution (Micro-CT),^[64,65] mais son accès difficile en fait une technique peu utilisée.

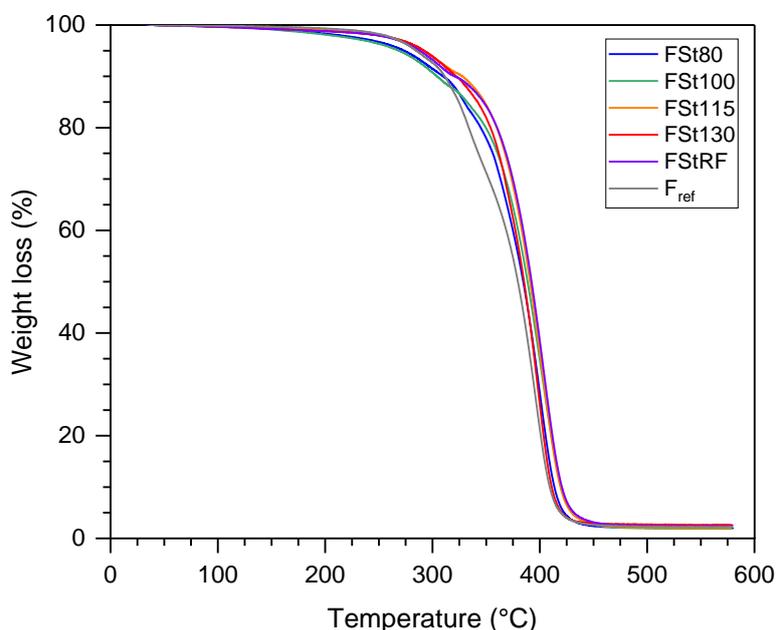


Figure 93 : Thermogrammes TGA des mousses produites avec la formulation **FSt** à différentes températures ainsi que des mousses **FStRF** et **F_{ref}**.

La Figure 93 représente les profils TGA de toutes les mousses et la valeur de $T_{d5\%}$, la température à 5% de perte en masse, est reportée dans le Tableau 4. Clairement, cette valeur est comprise entre 270°C et 290°C pour toutes ces mousses ce qui témoigne de leur bonne stabilité thermique et confirme une nouvelle fois que les espèces volatiles (AcOH et PhI) sont efficacement éliminées au cours de l'étape de séchage sous vide finale. De même, la Figure 94 représente les thermogrammes DSC des différentes mousses. Comme anticipé par leur structure moléculaire théoriquement identique, toutes les mousses ont une température de transition vitreuse, T_g , aux alentours de -45°C (cf. Tableau 4).

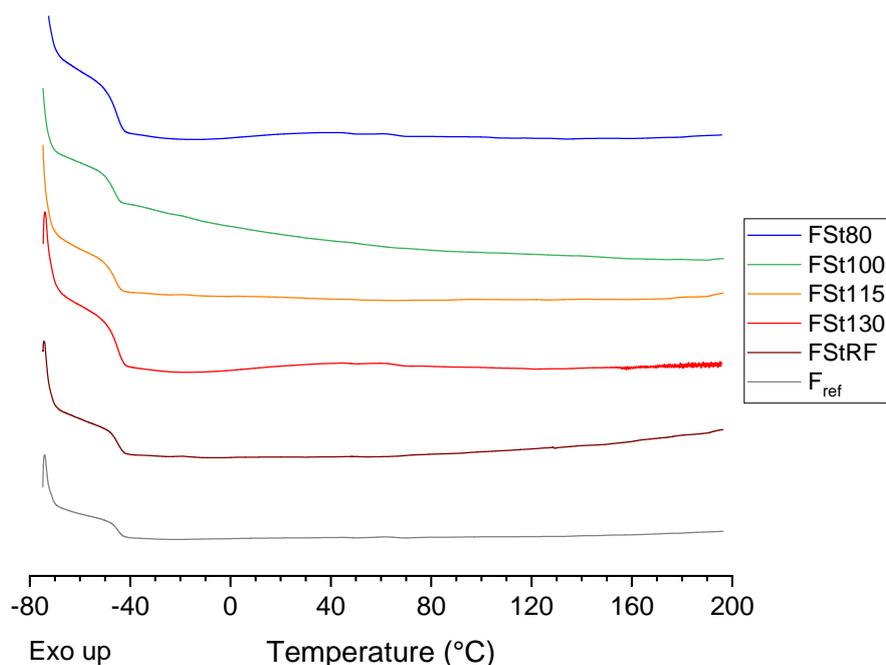


Figure 94 : Thermogrammes DSC des mousses produites avec la formulation **FSt** à différentes températures ainsi que des mousses **FStRF** et **F_{ref}**.

Les essais de compression mécanique ont été effectués jusqu'à 70% de déformation (100%/min, 27°C). Arbitrairement, la contrainte nécessaire pour atteindre 30% de déformation ($\text{Stress}_{30\%}$) est relevée pour chaque mousse (Tableau 4). Comme expliqué précédemment, la modification de leur structure poreuse implique une variation de leurs propriétés mécaniques. Ainsi, les profils contrainte/déformation indiquent une diminution des propriétés de résistance à la compression des mousses avec l'augmentation de la température de réaction (Figure 95 et Tableau 4). Cette tendance est cohérente avec la diminution de la densité des mousses observée lors de l'augmentation de la température de réaction. En effet, à structure chimique constante, plus une mousse est dense, plus la contrainte nécessaire pour la déformer augmente. Les propriétés de résistance à la compression de **F_{ref}** sont bien supérieures à celles des mousses produites en réacteur ouvert à partir de la formulation **FSt** (Figure 95 et Tableau 4), malgré une taille de porosité ou une densité semblable. D'après les images MEB (Figure 85), cette mousse comporte une porosité fermée ce qui se traduit usuellement par la nécessité d'exercer des contraintes bien plus élevées pour déformer ce genre de mousse. En effet, dans ce cas le gaz est emprisonné dans les cellules et sa limite d'incompressibilité conduit à une augmentation de la contrainte sous compression. Il est également possible que la moindre résistance à la compression des mousses issues de la voie acide oxamique soit liée à la diminution de leur densité de réticulation, elle-même causée par les réactions secondaires évoquées dans le Chapitre 2.

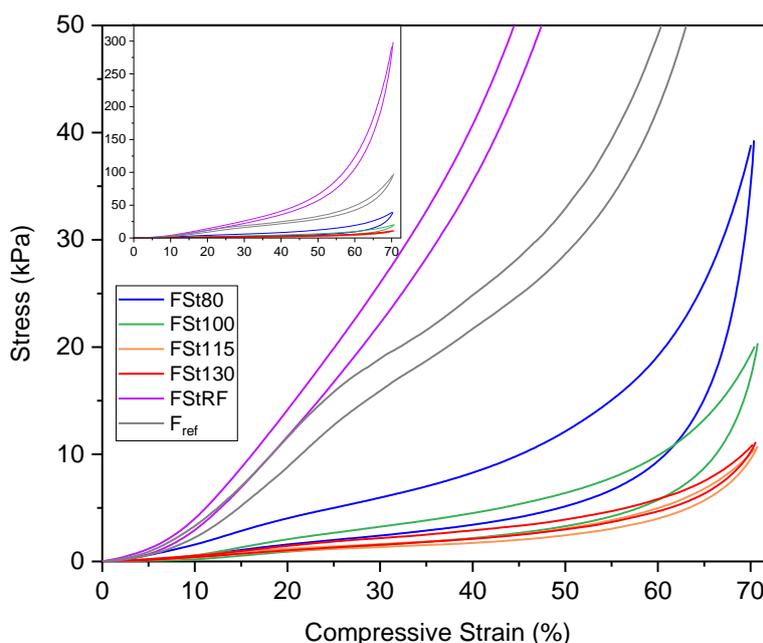


Figure 95 : Profils de compression par DMA des mousses produites avec la formulation **FSt** à différentes températures ainsi que des mousses **FStRF** et **F_{ref}**.

Il faut cependant remarquer que la mousse produite en réacteur fermé (**FStRF**) présente le profil de compression avec les plus hautes valeurs de contrainte, plus hautes encore que **F_{ref}** (cf. Figure 95, courbe violette). Ce résultat suggère donc que les réactions secondaires ne sont certainement pas un frein à l'obtention d'une résistance à la compression élevée. Dans le cas **FStRF**, cette bonne résistance semble corrélée à la valeur de sa densité, la plus élevée de toute la série de mousse.^[66] Un contrôle de la pression interne au réacteur lors de la réaction, et de la vitesse de décompression, pourrait donc permettre de moduler les propriétés des mousses.

Le comportement des mousses a été étudié au cours de 30 cycles successifs de compression/décompression (Figure 96). À la suite de chaque compression, une déformation plastique et une latence du rétablissement de la morphologie affectent les mousses. L'hystérèse observée entre la compression et la décompression est proportionnelle à l'énergie dissipée par le matériau,^[67] et est donc une propriété importante pour des applications de type confort, absorption de choc, etc. Dans tous les cas, on observe une diminution significative de la résistance à la compression entre le premier et le deuxième cycle de compression, tandis que les cycles suivants ont moins d'impact. Cette diminution de la contrainte peut être liée à des dommages irréversibles des murs des cellules lors de la densification sous contrainte au cours du premier cycle. La différence de contrainte à appliquer pour atteindre la même déformation entre le premier et le deuxième cycle de compression, soit la perte de résilience, est mesurée ici pour 30% de déformation (Perte de résilience, équation 3.9) et est rapportée à la valeur de contrainte mesurée au premier cycle (Perte de résilience relative, équation 3.10,

Tableau 4). Dans le cas des mousses **FSt80** à **FSt130**, on observe que la perte de résilience relative diminue avec la température jusqu'à atteindre un minimum pour **FSt115** avant de réaugmenter très légèrement dans le cas de **FSt130**. **FSt115** présente la plus petite perte de résilience relative, plus petite même que **FStRF** et **F_{ref}**. La faible perte de résilience peut être corrélée à une meilleure résistance de la structure poreuse aux grandes contraintes (plateau et phase de densification), c'est-à-dire à moins de dommages irréversibles tel que des ruptures localisées ou des microfissures. L'apparition de tels dommages est liée à la résistance du polymère à la déformation, elle-même liée à sa densité de réticulation, mais aussi à la morphologie des cellules, à l'épaisseur des murs des cellules, etc.

$$\text{Perte de résilience} = \text{Stress}_{30\%}(\text{cycle 1}) - \text{Stress}_{30\%}(\text{cycle 2}) \quad (3.9)$$

$$\text{Perte de résilience relative} = \frac{\text{Perte de résilience}}{\text{Stress}_{30\%}(\text{cycle 1})} \times 100 \quad (3.10)$$

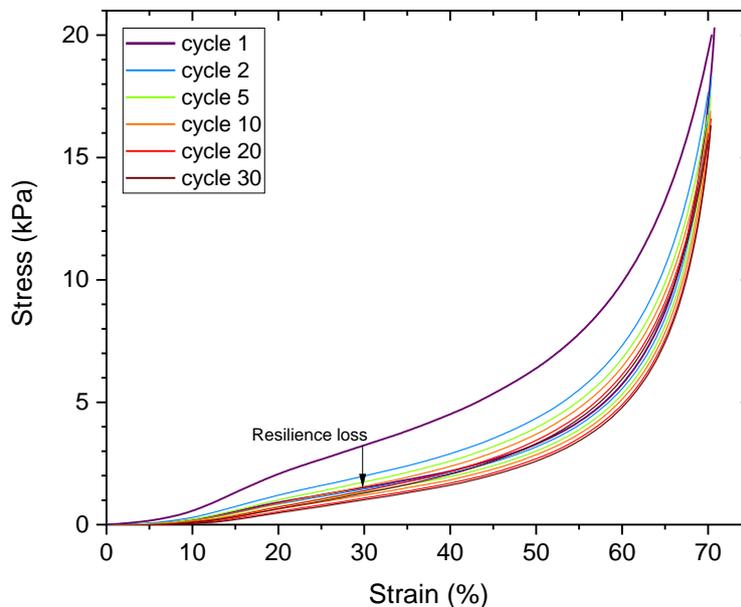


Figure 96 : Cycles de compression de la mousse **FSt100**.

En théorie, il est possible qu'avec l'augmentation de la température de réaction, l'acide acétique et l'iodobenzène issus de l'étape de décarboxylation s'évaporent plus facilement, impliquant une diminution de la proportion de réactions secondaires à l'origine de la formation de fonctions amide, i.e. de terminaisons de chaînes. Il est donc possible que la densité de réticulation finale des mousses augmente avec la température de moussage. Cela pourrait expliquer pourquoi les mousses **FSt115** et **FSt130** ont une bien plus faible perte de résilience que les mousses **FSt80** et **FSt100**. Cependant, il n'est pas possible d'affirmer cela avec certitude car, comme précisé plus haut, la résilience dépend trop fortement de la structure de la mousse (morphologie des cellules, épaisseurs des murs, etc). De plus, **FStRF** présente une

faible perte à la résilience alors même que le risque d'observer une forte proportion de réactions secondaires est plutôt élevé dans son cas, puisque l'acide acétique et l'iodobenzène sont évacués tardivement au cours de ce procédé de moussage. Aussi, les analyses FTIR des mousses ne permettent pas de différencier clairement les fonctions amide des fonctions uréthane, acides oxamiques et oxalamide (Figure 89). La quantification de la formation d'amides est donc particulièrement difficile.

Enfin, en raison du phénomène de décarboxylation concomitant à la polymérisation, il est extrêmement difficile d'obtenir un matériau non poreux pour nos systèmes. Ceci empêche la comparaison avec le modèle de Gibson et Ashby.

2.4. Utilisation de monomères variés

2.4.1. Différents polyols

Afin de faire varier les propriétés obtenues et d'illustrer la versatilité de cette voie de production de mousses PU, d'autres monomères ont été utilisés. Dans un premier temps, le triol a été partiellement substitué avec des proportions variées de pentaérythritol **14**, un alcool tétrafonctionnel court, afin d'augmenter la densité de réticulation du réseau tridimensionnel. Ces nouvelles formulations sont notées **FPx**, où x représente le pourcentage molaire de groupements hydroxyyles issus du pentaérythritol ([OH]%). Comme précédemment, elles sont constituées de l'oxydant PIDA (2,2 éq.), du tensioactif PDMS-g-PEG précédemment utilisé (0,4 wt%) et du bis(acide oxamique) **1a** (1 éq.), tout en gardant le même rapport stœchiométrique [OA]:[OH]=1,1:1 pour le mélange de polyols. Les mousses obtenues, à 100°C, ont été caractérisées comme précédemment (Figure 97).

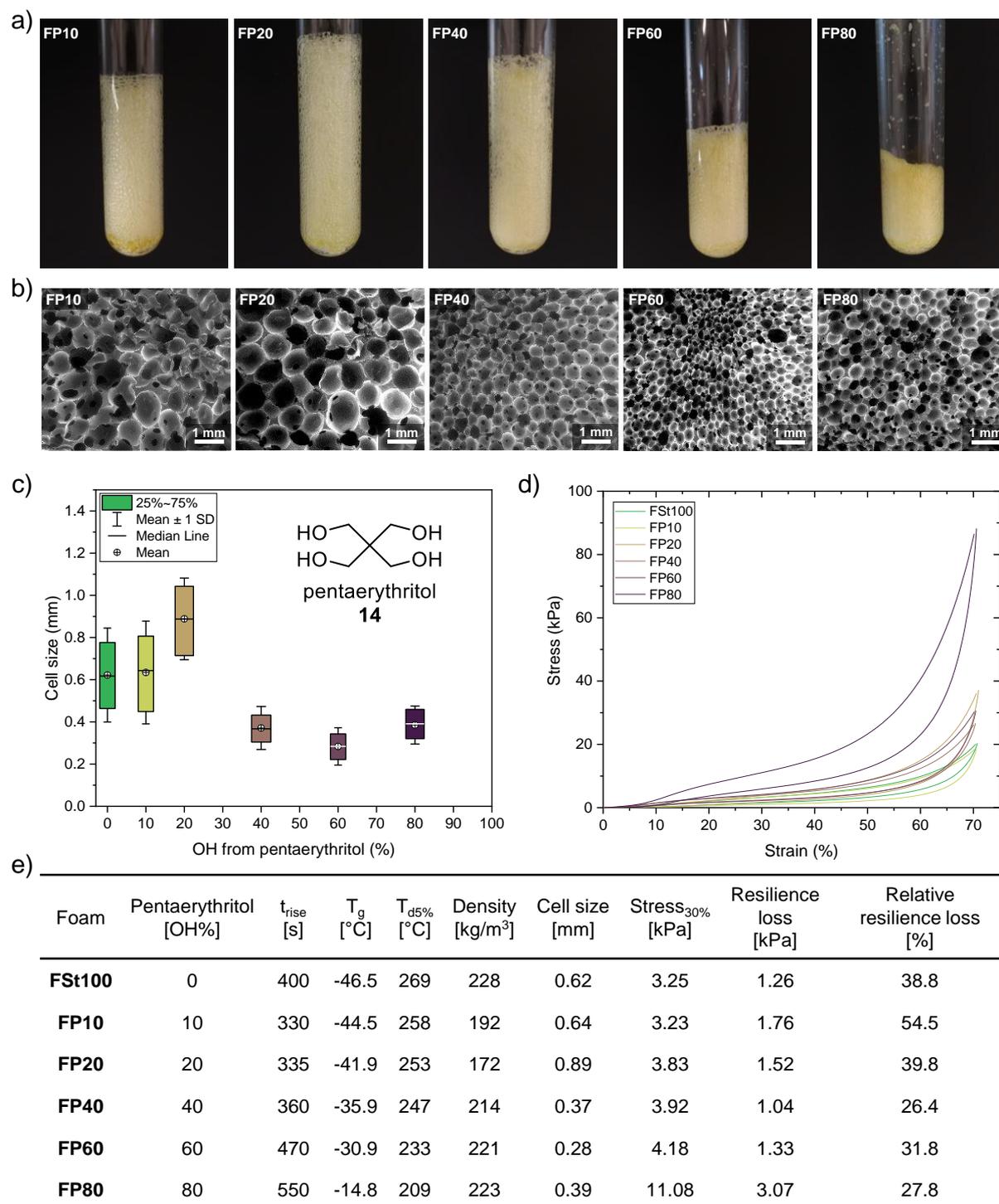


Figure 97 : a) Photographies, b) images MEB, c) évaluation de la porosité, d) profils de compression et e) propriétés des mousses produites à différents taux de pentaérythritol.

La morphologie de ces mousses ainsi que leurs propriétés mécaniques ne suivent pas de tendance linéaire en fonction de la concentration en pentaérythritol. On remarque tout de même une diminution significative de la taille et de la dispersité des cellules à partir de 40% d'hydroxyles provenant de pentaérythritol (Figure 97b et c) et une forte augmentation de la contrainte sous compression à haut taux de pentaérythritol (Figure 97d). Ces tendances

corrèlent bien avec l'augmentation de la densité de réticulation du fait de la fonctionnalité et de la taille du tétraol. En effet, le pentaérythritol est un tétraol court qui va induire une diminution de la taille des chaînes interréticulaires et de leur mobilité moléculaire. Ainsi, plus la concentration en pentaérythritol augmente plus la densité de réticulation finale des mousses est élevée. Il est donc attendu que les contraintes nécessaires pour les déformer soient plus élevées aussi. De même, les systèmes contenant du pentaérythritol vont gélifier plus rapidement, un phénomène qui va s'opposer à la dilatation des cellules et donc conduire à une diminution de leur taille. Pour les mêmes raisons, on constate que la densité des mousses augmente à mesure que la proportion en pentaérythritol augmente. Enfin, on observe également une augmentation progressive de la T_g (Figure 97e), témoin de l'augmentation de la densité de réticulation et de la diminution de la mobilité moléculaire des chaînes interréticulaires, à des taux plus élevés en pentaérythritol.

Notons que le pentaérythritol est un solide cristallin avec un point de fusion de 260°C et, bien qu'il ait été broyé avant utilisation, il ne semble pas se solubiliser entièrement dans l'acide acétique généré. Ainsi, lors du bullage, alors que le mélange réactionnel est encore trop liquide pour piéger le CO_2 dégagé, des particules de pentaérythritol se déposent sur les parois du réacteur, menant ainsi à une perte de monomère et générant un écart à la stœchiométrie. Ceci pourrait permettre d'expliquer l'absence de tendance des propriétés mesurées en fonction de la proportion en pentaérythritol utilisée.

Les analyses FTIR révèlent la conversion totale des acides oxamiques et la formation de liaisons uréthanes liées, vraisemblablement dans des proportions croissantes avec une augmentation du taux de pentaérythritol utilisée, formant des segments rigides (Figure 98, 3283 et 1697 cm^{-1}). Le signal détecté à 1646 cm^{-1} et croissant avec la quantité de pentaérythritol, peut potentiellement correspondre à la formation d'amides terminaux. En effet, celle-ci peut être plus importante à cause de la perte de stœchiométrie par dépôt de pentaérythritol sur les parois du réacteur, impliquant un excès d'isocyanates, réagissant alors avec l'acide acétique. Ceci pourrait expliquer la diminution importante de $T_{d5\%}$ observée en TGA (Figure 97e et Figure 99). Les polyols liquides sont donc à privilégier.

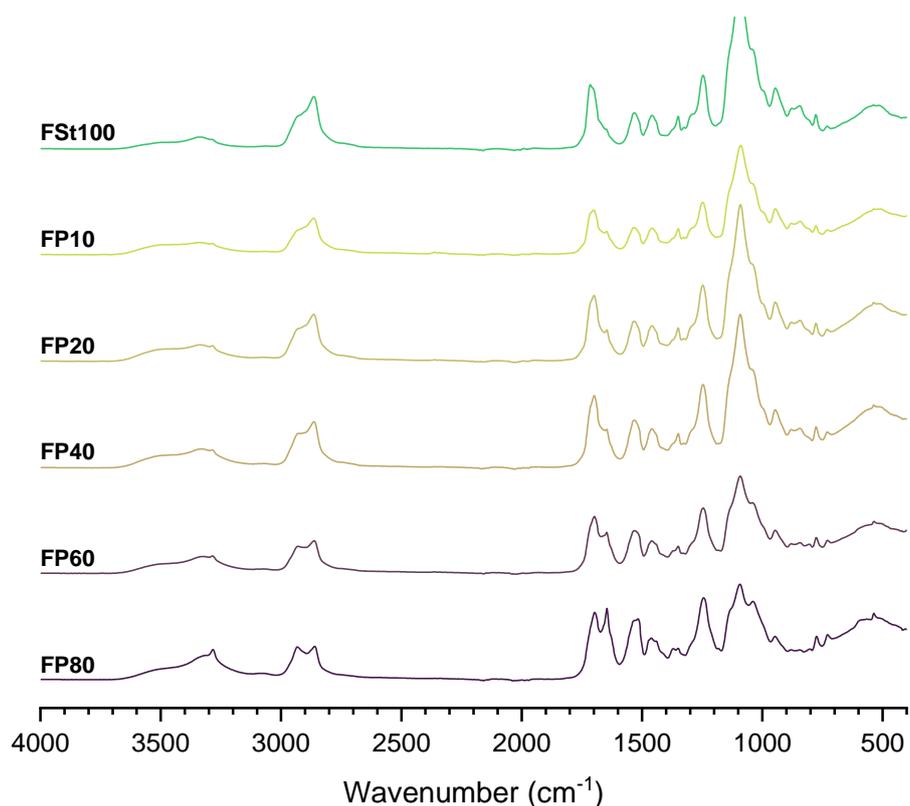


Figure 98 : Spectres FTIR des mousses produites avec différents taux de pentaérythritol.

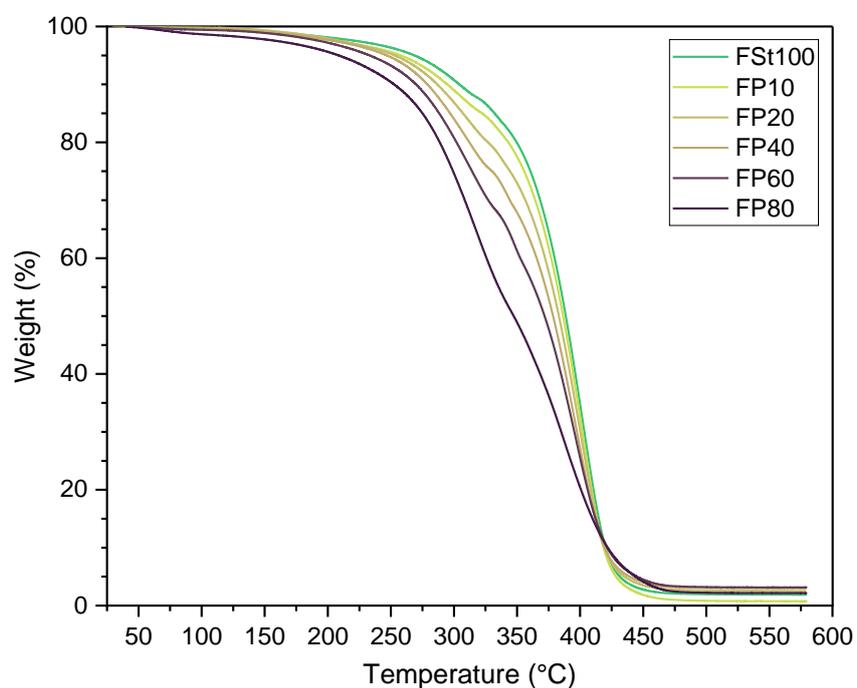


Figure 99 : Thermogrammes TGA des mousses produites avec différents taux de pentaérythritol.

2.4.2. Différents acides oxamiques

Des acides oxamiques difonctionnels de structures variées ont été utilisés pour la synthèse de mousses afin d'étudier leur impact sur la vitesse de réaction ainsi que sur les

propriétés mécaniques et thermiques (Figure 100). Ils ont été synthétisés à partir de diamines suivant la même procédure que pour **1a** (Annexe II.1).

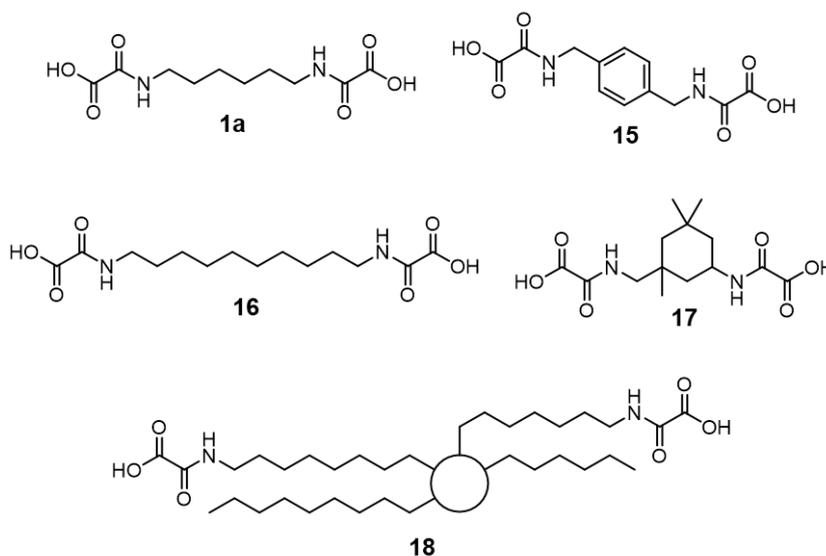
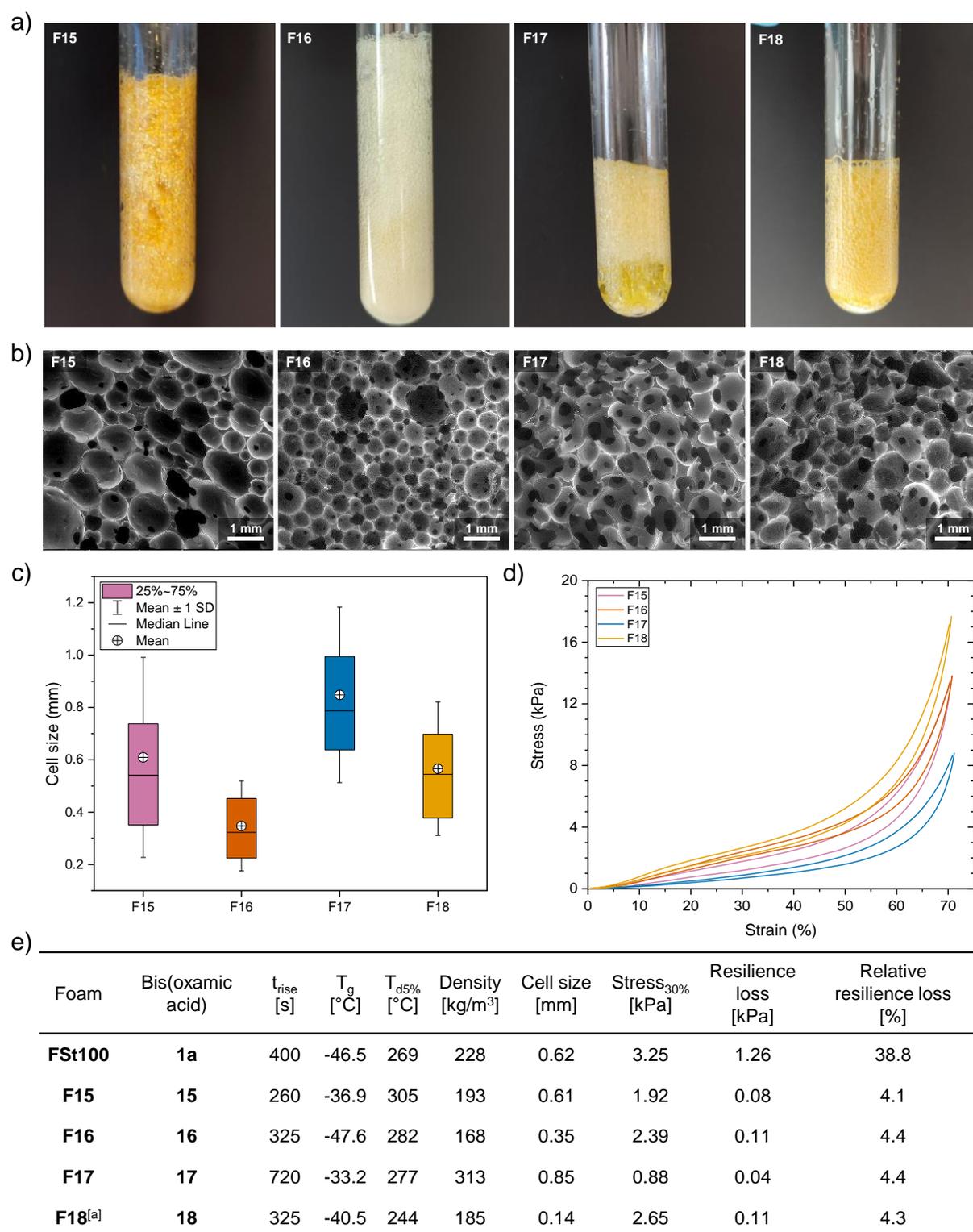


Figure 100 : Acides oxamiques difonctionnels utilisés comme monomères.

Les nouvelles mousses ont été produites, en utilisant les mêmes proportions de réactifs et d'additifs que celles de la formulation **FSt**, à 100°C, et en substituant **1a** par les bis(acides oxamiques) **15** à **18**. La production d'une mousse stable en utilisant l'acide oxamique **18**, synthétisé à partir de la polyamine biosourcée Priamine 1075, nécessite cependant de substituer une partie du PEG-triol par du tétraol pentaérythritol (40% fonctionnel de OH) afin d'accélérer la réaction de réticulation et d'augmenter la densité de réticulation finale. En effet, la structure longue et flexible de la priamine conduit à une cinétique de réticulation lente qui limite l'augmentation de la viscosité, si bien qu'il est difficile de piéger le CO₂. L'ajout de pentaérythritol, un tétraol court et rigide permet de compenser ce phénomène.



[a] Formulation comportant 40% of functional OH from pentaerythritol.

Figure 101 : a) Photographies, b) images MEB, c) évaluation de la porosité, d) profils de compression et e) propriétés des mousses produites à partir de bis(acides oxamiques) à structures variées.

Toutes les mousses présentent des temps de stabilisation, t_{rise} , de l'ordre de la centaine de seconde. On remarque cependant que ce temps est considérablement plus long pour la

mousse **F17** issue de l'isophorone bis(acide oxamique) **17**. Dans ce cas, les fonctions isocyanates secondaires issus de la décarboxylation de la structure isophorone sont moins réactives et conduisent à une cinétique de réticulation plus lente. La taille des cellules de **F17** est également plus élevée que celle des autres mousses, ce qui est vraisemblablement lié à la plus lente augmentation de la viscosité pendant la réticulation. Cette latence permet la formation rapide de CO₂ et les cellules de gaz peuvent se dilater davantage.

Comme attendu, les mousses **F15** et **F17** présentent une T_g plus élevées que celle des autres mousses (d'environ 10°C). Cela est lié à la rigidité de la structure moléculaire des acides oxamiques dont elles sont issues, aromatique dans le cas de **F15** et aliphatique cyclique dans le cas de **F17**. En revanche, de façon contrintuitive, ces deux mousses présentent les contraintes sous déformation les plus faibles (Stress_{30%}). Dans le cas de **F17**, cela semble être lié à la très grande porosité intercellulaire (cf. image MEB) qui se traduit généralement par une plus grande déformabilité sous contrainte. Dans le cas de **F15**, cela semble plutôt être une conséquence de sa faible densité (193 kg/m³), significativement plus petite que celle de la mousse **FSt100** (228 kg/m³). **F15** et **FSt100** ayant des tailles de cellule similaire, cela signifie que la taille des murs des cellules de **F15** est plus faible. Ces derniers sont donc plus déformables.

La mousse **F16** est quant à elle issue d'un bis(acide oxamique) aliphatique linéaire (structure décane) très similaire à **1a**. Cependant, sa densité et la taille de ses cellules sont deux fois plus faibles que celles de **FSt100**. Ce résultat est une bonne illustration de l'impact majeur que peut avoir une variation structurelle mineure de la structure moléculaire de l'acide oxamique sur la structure poreuse de la mousse.

Les spectres FTIR de ces différentes mousses révèlent des structures de polyuréthanes proches (Figure 102). **F18**, formé à partir d'un précurseur biosourcé, présente tout de même une différence au niveau des vibrations d'élongation des liaisons -C-H, avec un signal d'élongation asymétrique (2921 cm⁻¹) bien plus marqué que les autres mousses. Étonnamment, le spectre de la mousses **F15** ne permet pas de distinguer de signaux additionnels au-delà de 3000 cm⁻¹, qui auraient pu être attendus avec l'incorporation d'une structure aromatique, ceux-ci sont potentiellement masqués par le signal du -N-H (pic large entre 3180 et 3700 cm⁻¹).

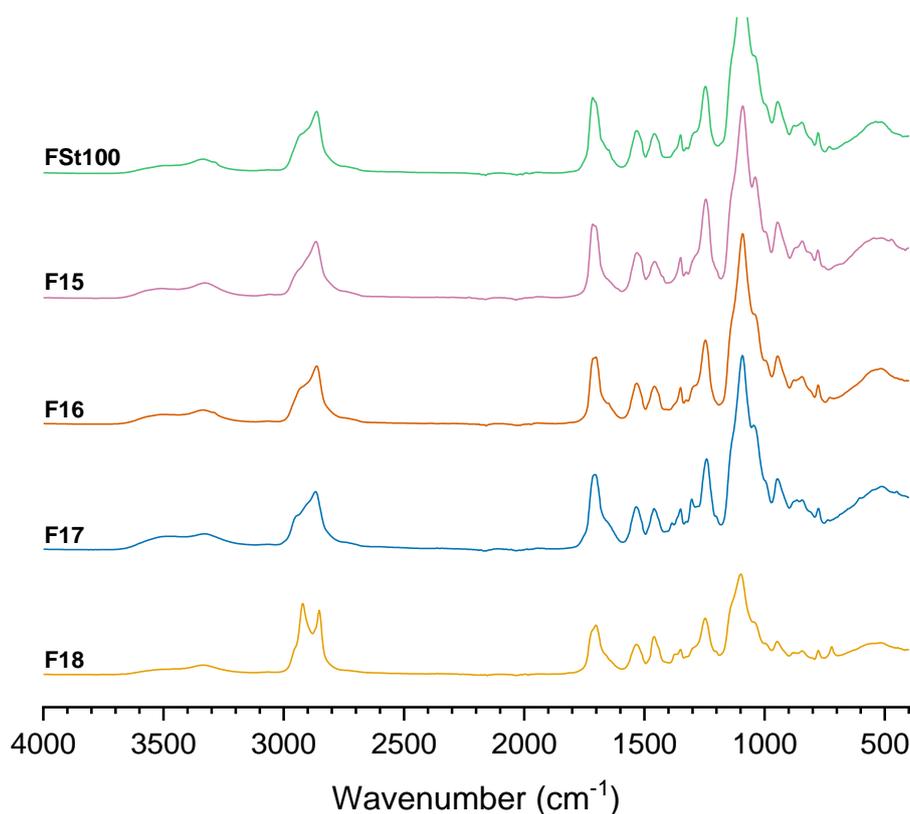


Figure 102 : Spectres FTIR des mousses produites à partir de différents bis(acides oxamiques).

Il est important de noter que les acides oxamiques *N*-arylés sont difficilement utilisables, car lors de leur décarboxylation, le radical carbamoyl intermédiaire tend à se décarbonyler pour donner un radical *N*-arylaminyloxy (Figure 103).^[68] C'est pour cette raison qu'ils n'ont pas été testés dans cette étude.

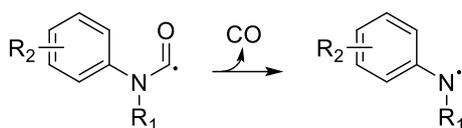


Figure 103 : Décarbonylation des radicaux *N*-arylcarbamoyles en radicaux *N*-arylaminyloxy.

2.6. Vers une montée en échelle

Les mousses présentées jusqu'ici sont produites à petite échelle, dans un bain d'huile et nécessitent une agitation mécanique douce pour l'obtention de structures homogènes. Une tentative de fabrication d'un plus gros volume a été effectuée avec la formulation **FSt** dans un four à 115°C en multipliant par 10 les quantités habituelles de réactifs, passant de 2 mmol à environ 20 mmol de bis(acide oxamique). La mousse obtenue après 1h30 de cuisson (Figure 104) comporte cependant une porosité très hétérogène et de grandes cavités, sa morphologie,

sa densité et ses propriétés mécaniques n'ont donc pas été évaluées. Sa T_g , mesurée à $-45,1^\circ\text{C}$, et sa $T_{d5\%}$ de 294°C sont similaires à la mousse **FSt115**, produite avec la même formulation et la même température, et plus globalement aux mousses produites à partir de la formulation **FSt**.

Différentes possibilités peuvent être envisagées pour améliorer ce résultat, comme l'utilisation de tensioactifs plus appropriés ou de monomères de structures et fonctionnalités différentes, ou encore l'ajout d'autres additifs pouvant servir d'agent nucléant aidant à la formation de porosité homogène (particules fonctionnalisées d'argile, de silice ou de cellulose par exemple).^[5,37]

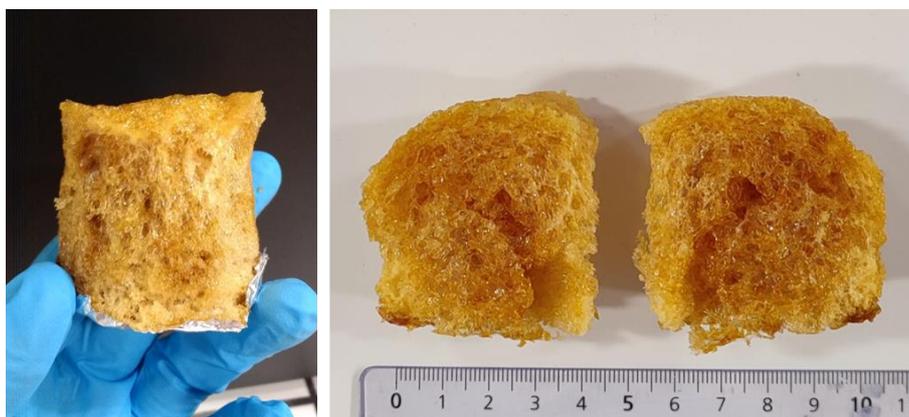


Figure 104 : Mousse produite en 1h30 de cuisson dans un four à 115°C et sa vue en coupe.

3. Iodures non volatils

3.1 Du PIDA moléculaire au poly(PIDA)

Les travaux de Landais *et al.* ont permis de rationaliser le lien entre la structure des iodures hypervalents et leur réactivité.^[56] Ainsi, l'efficacité de l'étape de double substitution des ligands carboxylates du centre iode (Chapitre 2, Figure 39, ligands acétate dans le cas de PIDA) par les acides oxamiques, est proportionnelle à la basicité des ligands. Pour les iodures hypervalents ne comportant qu'un seul ligand acétate, comme BI-OAc, seule la mono-substitution peut avoir lieu. Or, cette dernière est moins favorable énergétiquement qu'une double substitution. Avec toutes ces considérations en main, il apparaît que PIDA est, à notre connaissance, l'iodure hypervalent commercial le plus efficace pour l'amorçage thermique de la décarboxylation oxydante des acides oxamiques. Cependant, il est nécessaire de l'utiliser en grande quantité, *i.e.* 1 éq. de PIDA par fonction acide oxamique, conduisant à la production d'une grande quantité de produits secondaires et une mauvaise économie d'atomes. Il est possible d'envisager la récupération du iodobenzène et de l'acide acétique lors du séchage sous vide des mousses pour les recycler. Une étape d'oxydation de AcOH en peracide acétique en présence d'iodobenzène permettrait de reformer le PIDA de l'utiliser pour produire

une nouvelle mousse. Cependant une part importante de ces produits secondaires est perdue (évaporation) lors de la production de mousse, limitant ainsi leur recyclabilité, et soulevant des questions sur le plan sanitaire et toxicologique.

Pour ces raisons, une stratégie consistant à substituer le PIDA moléculaire par un polymère comportant des motifs PIDA, poly(PIDA), a été explorée. En suivant cette technique, la formation d'iodobenzène volatil est alors évitée et le polymère résiduel restant peut alors jouer un rôle d'additif au sein du matériau final. Ainsi, l'utilisation d'un poly(iodure hypervalent), formé à partir de polystyrène (PS) et conservant une structure similaire au PIDA, a été étudiée.^[69-72]

3.2 Synthèse de poly(PIDA) : PSIDA

Trois poly[4-(diacétoxyiodo)styrène] (PSIDA) ont été envisagés comme substitut au PIDA moléculaire.

Le premier (**PSIDA1**) est un produit commercial (CAS 36290-94-5) comportant 1,1 mmol/g d'iodure hypervalent, soit 16% des unités styrène. Notons que ce polymère n'est pas soluble dans les solvants usuels, il n'a donc pas été possible de confirmer les informations transmises par le fournisseur. Et sa masse molaire n'a pas pu être mesurée en SEC. En revanche, **PSIDA1** a été analysé en FTIR (Figure 105) et son spectre confirme la présence des fonctions iodures dans sa structure moléculaire (1003 cm^{-1}).^[73]

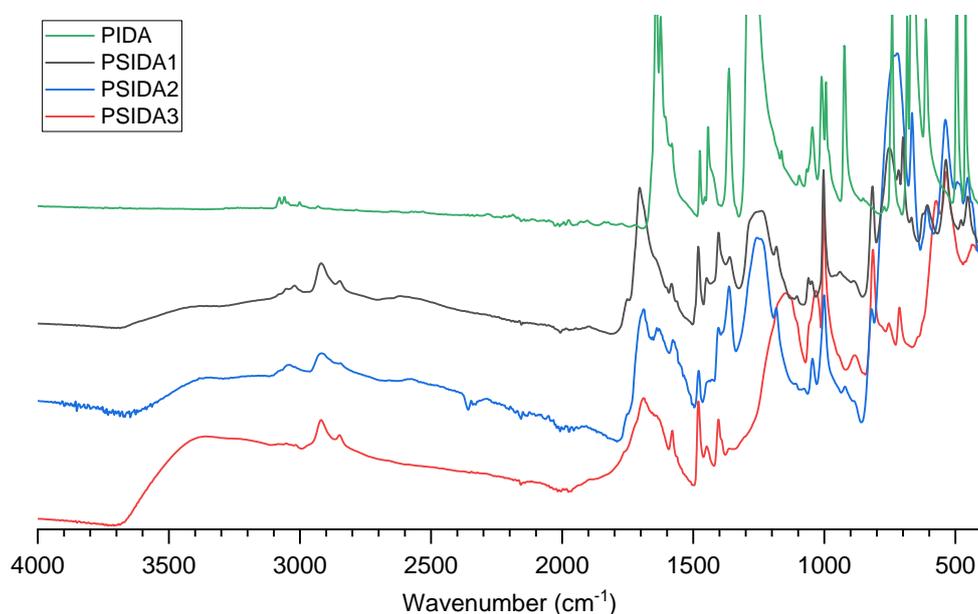


Figure 105 : Spectres FTIR des différents PSIDAs comparés au PIDA.

Le deuxième (**PSIDA2**) a été synthétisé par iodation d'un polystyrène commercial ($M_n = 83\text{ kDa}$, $M_w = 190\text{ kDa}$, $\bar{D} = 2,3$), suivie d'une acétylation par réaction avec du peracide

acétique (Figure 106, Annexe II.5).^[70,73] La diminution de la masse molaire du polystyrène iodé intermédiaire ($M_n = 12$ kDa, $M_w = 21$ kDa, $\bar{D} = 1,7$, Figure 107) par rapport au PS de départ, observée par SEC (DMF), est vraisemblablement due aux conditions agressives utilisées pour la fonctionnalisation, qui conduisent à des scissions de chaînes. Son spectre RMN ^1H (CDCl_3) permet de calculer un degré d'iodation d'environ 80% des unités styrène (Figure 108). Comme **PSIDA1**, **PSIDA2** n'est pas soluble dans les solvants usuels et il n'a pas été possible de mesurer sa masse molaire et son taux réel d'iodure hypervalent. Dans la suite, nous avons assumé que toutes les fonctions iodo du PS iodé ont été transformées en iodure, ce qui signifie que **PSIDA2** doit contenir environ 2,67 mmol/g d'iodure hypervalent. Notons par ailleurs que **PSIDA2** a été analysé en FTIR (Figure 105). La comparaison de son spectre avec celui du PIDA moléculaire et de **PSIDA1** confirme la présence des fonctions iodures.

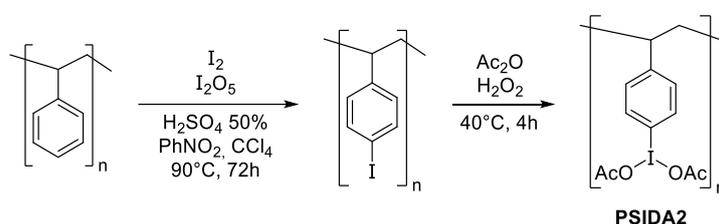


Figure 106 : Procédure pour la synthèse de **PSIDA2** par fonctionnalisation de PS.

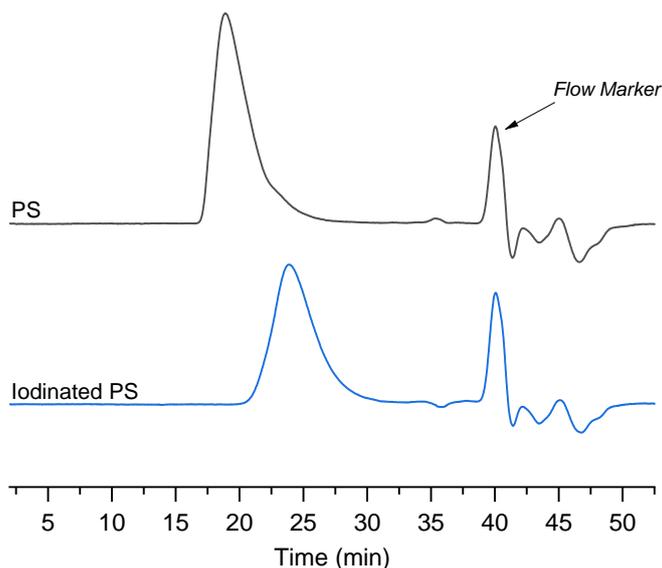


Figure 107 : Chromatogramme SEC (DMF) du PS de départ (noir), du PS iodé (bleu).

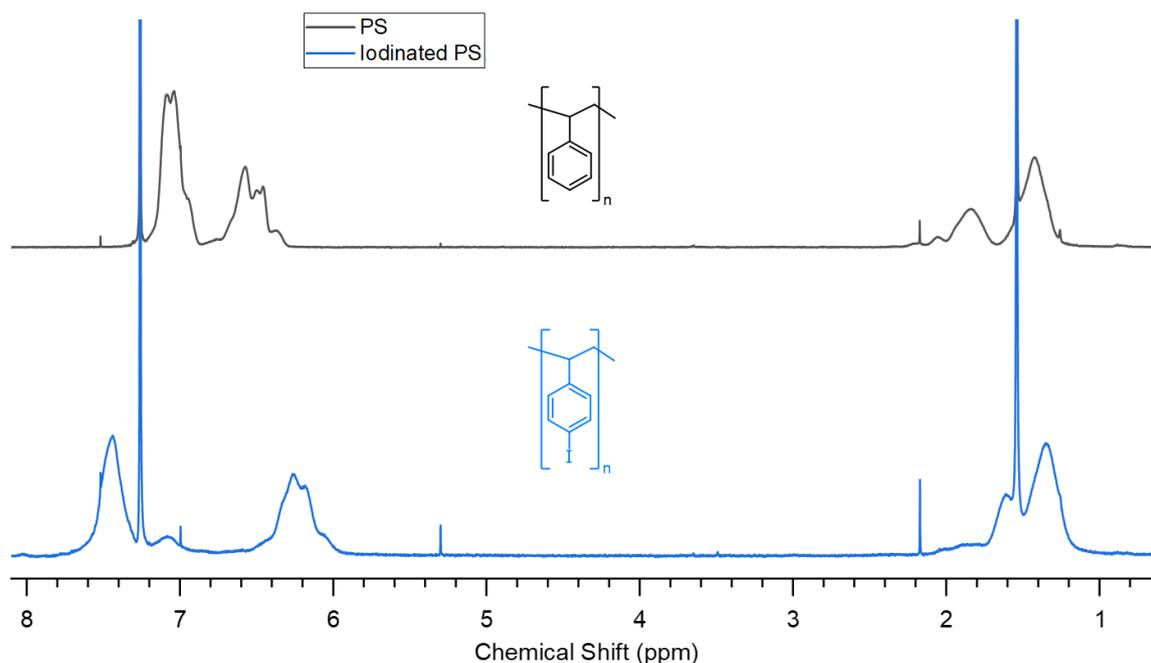


Figure 108 : Spectres ^1H RMN (CDCl_3) du PS de départ et du PS iodé.

Enfin, un troisième PSIDA (**PSIDA3**) a été produit à partir d'un polystyrène iodé formé par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT). Cette technique permet de produire facilement et de manière contrôlée un polystyrène de masse molaire plus faible où la totalité des unités monomères sont iodées, à partir de 4-iodostyrène (Figure 109, Annexe II.5). L'analyse RMN ^1H (CDCl_3), du polystyrène iodé ainsi produit, permet de calculer une masse molaire d'environ 2310 g/mol, soit un degré de polymérisation proche de 9 (Figure 110). L'analyse SEC (DMF) donne des résultats très différents ($M_n = 620$ Da, $M_w = 1100$ Da, $\bar{D} = 1,8$, $D_p = 1,1$) mais ne sera pas considérée, la RMN ^1H semble plus fiable. Comme **PSIDA1** et **PSIDA2**, **PSIDA3** n'est pas soluble dans les solvants usuels et nous avons dû assumer que tous les fonctions iodo du PS iodé ont été transformées en iodure, ce qui signifie que **PSIDA3** doit contenir environ 2,74 mmol/g d'iodeure hypervalent. L'analyse FTIR (Figure 105) confirme par ailleurs la similarité de structure avec les autres PSIDAs et la présence de fonctions iodures (1003 cm^{-1}). D'autre part, l'absence de bande de vibration à 1058 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C=S de la fonction trithiocarbonate de l'agent RAFT, suggère que les conditions oxydantes de l'étape d'acétylation conduisent à son élimination.

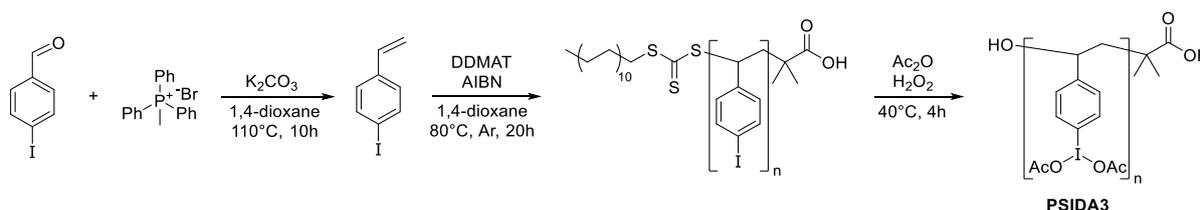


Figure 109 : Procédure pour la synthèse de **PSIDA3** par RAFT.

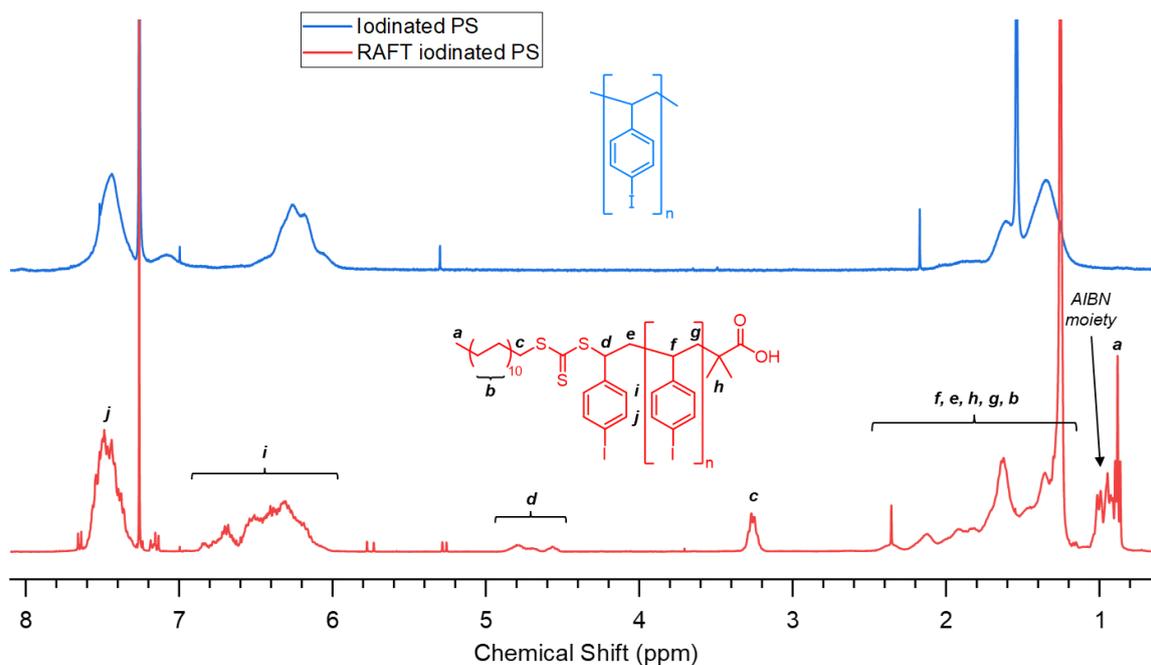


Figure 110 : Spectres ^1H RMN (CDCl_3) du PS iodé et du PS iodé produit par RAFT.

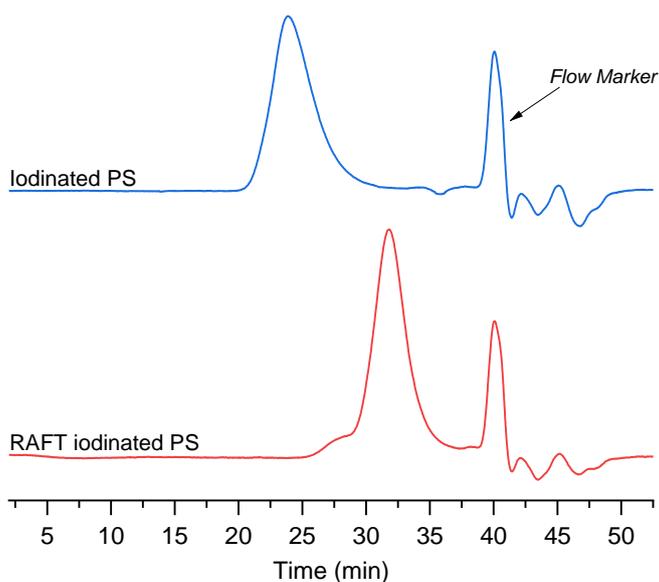


Figure 111 : Chromatogramme SEC (DMF) du PS iodé (bleu) et du PS iodé produit par RAFT (rouge).

Ainsi, les caractéristiques des trois PSIDAs utilisés par la suite sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Propriétés des PSIDAs testés.

PSIDA	M_n théorique (g/mol)	Quantité d'iodure hypervalent (mmol/g)	Proportion d'unités d'iodure hypervalent (%)
PSIDA1	-	1,1	16
PSIDA2	17530	2,67	80
PSIDA3	2310	2,74	100

3.3 Synthèse de polyuréthanes à partir de PSIDA

Chacun des PSIDAs (tous obtenus sous forme de poudre) a été testé pour la production d'une mousse à partir de **1a** (1 éq.), PEG-triol (0,6 éq.) et du tensioactif PDMS-g-PEG (0,4 wt%), dans des quantités permettant d'atteindre 2,2 équivalents fonctionnels d'iodure hypervalent, à 125°C. Cette température a été choisie car la réaction n'a été observée, avec un bullage léger, qu'à partir de 115-120°C lors d'un test préliminaire avec **PSIDA2**. Les quantités de réactifs mise en jeu dans chacun des tests sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6 : Compositions des réactions effectuées en utilisant les PSIDAs.

PSIDA	Iodure hypervalent			PEG-triol		HBOA 1a		[OA]:[OH] ^[b]
	m [g]	n(fonction iodure) [mmol]	équivalent fonctionnel ^[a]	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	
PSIDA1	2,000	2,2	2,2	0,608	0,6	0,260	1,0	1,11:1
PSIDA2	0,847	2,3	2,3	0,608	0,6	0,260	1,0	1,11:1
PSIDA3	0,491	1,3	2,2	0,371	0,4	0,159	0,6	1,11:1

[a] Par rapport aux acides oxamiques. [b] Utilisation de 0,4 wt% de tensioactif PDMS-g-PEG.

En utilisant **PSIDA1**, après 3h de chauffage, la réaction semble très limitée et seul un changement de couleur de la pâte obtenue par le mélange des réactifs (de blanc à marron clair) est observé (Figure 112). Ce résultat est probablement dû à la faible fonctionnalité en iodure hypervalent de **PSIDA1**, sa taille n'ayant pas été déterminée, diluant les fonctions réactives au sein du mélange.

PSIDA2, quant à lui, semble permettre la réaction de décarboxylation des acides oxamiques, avec un bullage léger apparaissant après 15 min de chauffage à 125°C. Cependant, la cinétique de réaction est trop lente et la viscosité trop faible pour permettre de stabiliser une structure poreuse. Après 3h de réaction, le système se présente sous forme d'une pâte visqueuse de couleur marron.

En utilisant **PSIDA3**, comportant une fonctionnalité idéale et une taille plus faible, la réaction d'oxydation des acides oxamiques semble plus rapide, avec un léger dégagement de gaz dès 2 minutes de chauffage. Ce bullage lent permet le gonflement du mélange, mais il finit par s'effondrer avec la diminution de la production de CO₂ au cours de l'avancement de la réaction. Le résultat final est une pâte marron visqueuse. Ces observations suggèrent que la réaction a bien été amorcée mais que son avancement n'est pas suffisant pour former un réseau réticulé stable.

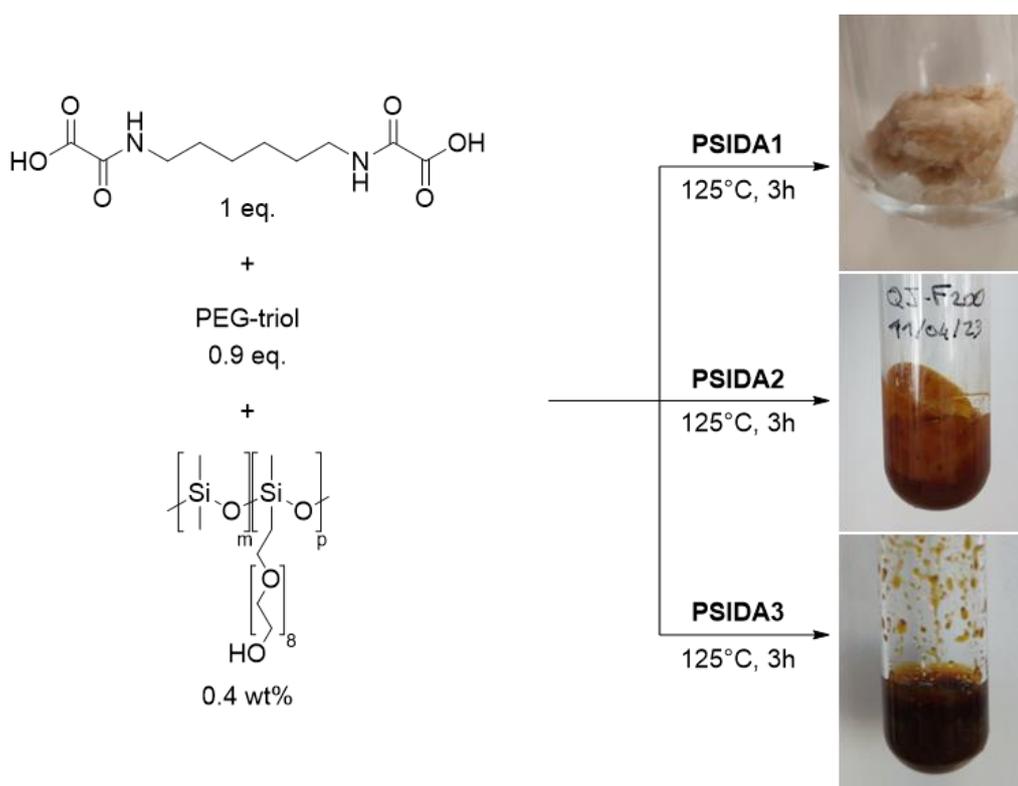


Figure 112 : Tentatives de production de mousses PU par utilisation de PSIDA comme oxydant.

L'analyse des produits de ces trois réactions a été effectuée par spectroscopie FTIR (Figure 113). Lors de l'utilisation de **PSIDA1**, les signaux caractéristiques de l'acide oxamique (3345 , 3200 , 1758 et 1675 cm^{-1}) indiquent clairement que la réaction de décarboxylation a été peu efficace. Le produit obtenu avec **PSIDA3** comporte aussi des traces d'acide oxamique, mais globalement les spectres FTIR des matériaux obtenus avec **PSIDA2** et **PSIDA3** semblent présenter des signaux similaires aux mousses produites précédemment à partir de la formulation **FSt**, avec le pic du C=O de l'uréthane à 1720 cm^{-1} . Une différence significative est tout de même remarquée avec un signal à 1690 cm^{-1} pouvant correspondre à un C=O d'uréthane lié, d'amide ou d'urée. La formation d'amides, conduisant à des terminaisons de chaînes, pourrait expliquer la limitation de la réticulation, empêchant la formation complète de la structure tridimensionnelle. Ces résultats intéressants pourraient être améliorés grâce à une optimisation du protocole, l'utilisation d'un agent RAFT sans groupement carboxyle (pouvant potentiellement réagir avec des isocyanates), et des tests avec des poly(iodures hypervalents) de plus petite taille. Ainsi, un procédé de production de mousses PU par décarboxylation oxydante d'acides oxamiques sans iodure volatil pourrait être développé.

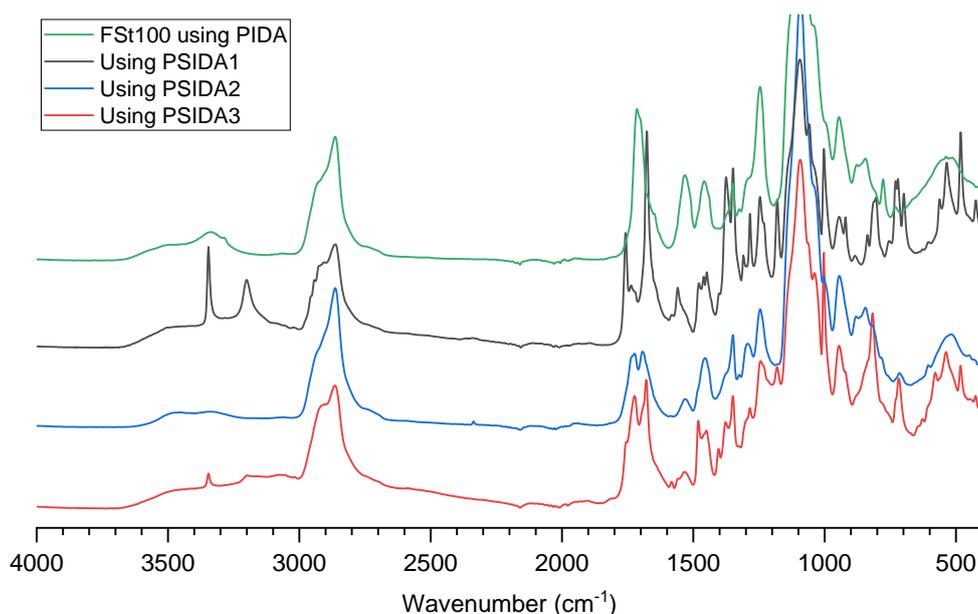


Figure 113 : Spectres FTIR des produits obtenues en utilisant les différents PSIDAs comme oxydants, et comparés à **FSt100**.

Conclusion et perspectives

Cette nouvelle voie de production de mousses PU s'est avérée versatile et compatible avec de nombreuses structures moléculaires. De plus elle est conciliable avec l'utilisation de monomères biosourcés, alors que le nombre d'amines biosourcées, utilisables comme précurseurs d'acides oxamiques, est de plus en plus étendu.^[74,75] Elle ne permet cependant pas l'utilisation de précurseurs formant des isocyanates aromatiques.

Les mousses obtenues dans ces travaux présentent des propriétés mécaniques variées. L'étude de l'impact de la structure du tensioactif et d'autres additifs serait pertinente et permettrait l'obtention de morphologies et donc de propriétés mécaniques et thermiques, diverses et contrôlées. Aussi, l'utilisation de prépolymères permettrait un certain contrôle sur la quantité d'agent moussant produit de manière endogène. Ces pistes permettraient potentiellement l'accès à la production de mousse à plus haute échelle.

Bien que l'utilisation de PIDA comme oxydant ne permette pas une économie d'atomes et soit à l'origine de composés volatils et de réactions secondaires, l'acide acétique alors produit, agit comme activateur, permettant d'atteindre rapidement le point de gel nécessaire à la capture du CO₂, et au gonflement de la mousse.

La présence d'amides *N*-substitués comme terminaisons de chaînes peut potentiellement être exploitée. En effet, les acétamides peuvent trouver des applications pour

la catalyse par transfert de phase,^[76] la formation de réseaux par formation de complexes métalliques,^[77] ou encore la purification d'eau.^[78,79] Pour une partie de ces applications, l'utilisation d'un matériau poreux comportant une grande surface d'échange présente un grand intérêt. Ces amides peuvent aussi potentiellement réagir avec des isocyanates pour former des acylurées, non-identifiés ici.^[80]

Références

- [1] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 9422–9441.
- [2] Grand View Research, “Polyurethane Foam Market Size, Share, Growth Report 2030,” can be found under <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-foam-market>, **n.d.**
- [3] D. Hicks, A. Austin, *PU Magazine Gupta Verlag* **2017**, *Vol 14*.
- [4] C. Liang, U. R. Gracida-Alvarez, E. T. Gallant, P. A. Gillis, Y. A. Marques, G. P. Abramo, T. R. Hawkins, J. B. Dunn, *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55*, 14215–14224.
- [5] J. W. Kang, J. M. Kim, M. S. Kim, Y. H. Kim, W. N. Kim, W. Jang, D. S. Shin, *Macromol. Res.* **2009**, *17*, 856–862.
- [6] A. H. Baferani, R. Keshavarz, M. Asadi, A. R. Ohadi, *Advances in Polymer Technology* **2018**, *37*, 71–83.
- [7] M. F. Ashby, R. F. M. Medalist, *Metall Mater Trans A* **1983**, *14*, 1755–1769.
- [8] A. N. Gent, A. G. Thomas, *Rubber Chemistry and Technology* **1963**, *36*, 597–610.
- [9] K. C. Rusch, *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, *13*, 2297–2311.
- [10] F. Rahimidehgolan, W. Altenhof, *Composites Part B: Engineering* **2023**, *253*, 110513.
- [11] G. Pampolini, Les Propriétés Mécaniques Des Mousses Polymériques à Cellules Ouvertes : Expériences, Modèle Théorique et Simulations Numériques, These de doctorat, Aix-Marseille 1, **2010**.
- [12] I. J. Gibson, M. F. Ashby, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **1982**, *382*, 43–59.
- [13] S. K. Maiti, L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Acta Metallurgica* **1984**, *32*, 1963–1975.
- [14] L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids | Structure and Properties*, **1999**.
- [15] A. Nagy, W. L. Ko, U. S. Lindholm, *Journal of Cellular Plastics* **1974**, *10*, 127–134.
- [16] A. G. Dement'ev, O. G. Tarakanov, *Polymer Mechanics* **1970**, *6*, 744–749.
- [17] L. Gong, S. Kyriakides, W.-Y. Jang, *International Journal of Solids and Structures* **2005**, *42*, 1355–1379.
- [18] L. Gong, S. Kyriakides, *International Journal of Solids and Structures* **2005**, *42*, 1381–1399.
- [19] F. Monie, T. Vidil, B. Grignard, H. Cramail, C. Detrembleur, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2021**, *145*, 100628.
- [20] A. L. Silva, J. C. Bordado, *Catalysis Reviews* **2004**, *46*, 31–51.
- [21] A. J. Bloodworth, A. G. Davies, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5238–5244.
- [22] K. Wongkamolsesh, J. E. Kresta, in *Reaction Injection Molding*, American Chemical Society, **1985**, pp. 111–121.
- [23] R. Devendra, N. R. Edmonds, T. Söhnle, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, *366*, 126–139.
- [24] A. Strachota, B. Strachotová, M. Špírková, *Materials and Manufacturing Processes* **2008**, *23*, 566–570.
- [25] J. Alsarraf, Y. A. Ammar, F. Robert, E. Cloutet, H. Cramail, Y. Landais, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2249–2256.
- [26] J. Alsarraf, F. Robert, H. Cramail, Y. Landais, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 904–907.
- [27] H. Sardon, A. C. Engler, J. M. W. Chan, J. M. García, D. J. Coady, A. Pascual, D. Mecerreyes, G. O. Jones, J. E. Rice, H. W. Horn, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16235–16241.

- [28] H. Sardon, A. Pascual, D. Mecerreyes, D. Taton, H. Cramail, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2015**, *48*, 3153–3165.
- [29] J. W. Baker, J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.* **1947**, 713–726.
- [30] K. Schwetlick, R. Noack, F. Stebner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 599–608.
- [31] R. Van Maris, Y. Tamano, H. Yoshimura, K. M. Gay, *Journal of Cellular Plastics* **2005**, *41*, 305–322.
- [32] R. J. Pugh, *Advances in Colloid and Interface Science* **1996**, *64*, 67–142.
- [33] X. D. Zhang, C. W. Macosko, H. T. Davis, A. D. Nikolov, D. T. Wasan, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *215*, 270–279.
- [34] J. Peyrton, L. Avérous, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2021**, *145*, 100608.
- [35] J. H. Frey, M. A. Stanga, *Journal of Cellular Plastics* **1997**, *33*, 55–71.
- [36] A. A. Septevani, D. A. C. Evans, P. K. Annamalai, D. J. Martin, *Industrial Crops and Products* **2017**, *107*, 114–121.
- [37] F. Monie, B. Grignard, J.-M. Thomassin, R. Mereau, T. Tassaing, C. Jerome, C. Detrembleur, *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 17181–17189.
- [38] S. Estravís, J. Tirado-Mediavilla, M. Santiago-Calvo, J. L. Ruiz-Herrero, F. Villafañe, M. Á. Rodríguez-Pérez, *European Polymer Journal* **2016**, *80*, 1–15.
- [39] G. Hari Krishnan, T. U. Patro, D. V. Khakhar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 7126–7134.
- [40] J. Hyuk Park, K. Suh Minn, H. Rae Lee, S. Hyun Yang, C. Bin Yu, S. Yeol Pak, C. Sung Oh, Y. Seok Song, Y. June Kang, J. Ryouun Youn, *Journal of Sound and Vibration* **2017**, *406*, 224–236.
- [41] X. Cao, L. James Lee, T. Widya, C. Macosko, *Polymer* **2005**, *46*, 775–783.
- [42] G. Sung, H. Choe, Y. Choi, J. H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* **2018**, *35*, 1045–1052.
- [43] C. Defonseka, in *Flexible Polyurethane Foams*, De Gruyter, **2019**.
- [44] S. Ghasemi, E. N. Amini, M. Tajvidi, A. Kiziltas, D. F. Mielewski, D. J. Gardner, *Journal of Applied Polymer Science* **2021**, *138*, 49983.
- [45] A. H. Landrock, Ed. , in *Handbook of Plastic Foams*, William Andrew Publishing, Park Ridge, NJ, **1995**.
- [46] K. Ashida, *Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology*, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [47] C. N. D. Neumann, W. D. Bulach, M. Rehahn, R. Klein, *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 1373–1378.
- [48] In *Thermoelectrics: Design and Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, **2016**, pp. 323–352.
- [49] J. H. Clark, T. J. Farmer, I. D. V. Ingram, Y. Lie, M. North, *European Journal of Organic Chemistry* **2018**, *2018*, 4265–4271.
- [50] N. S. Purwanto, Y. Chen, T. Wang, J. M. Torkelson, *Polymer* **2023**, *272*, 125858.
- [51] N. S. Purwanto, Y. Chen, J. M. Torkelson, *European Polymer Journal* **2024**, *206*, 112775.
- [52] G. Coste, C. Negrell, S. Caillol, *Macromolecular Rapid Communications* **2022**, *43*, 2100833.
- [53] F. Monie, B. Grignard, C. Detrembleur, *ACS Macro Lett.* **2022**, 236–242.
- [54] M. Bourguignon, B. Grignard, C. Detrembleur, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*, e202213422.

- [55] M. Bourguignon, B. Grignard, C. Detrembleur, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 988–1000.
- [56] I. M. Ogbu, G. Kurtay, M. Badufle, F. Robert, C. S. Lopez, Y. Landais, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29*, e202202963.
- [57] M. Aboul-Ela, M. Abdul-Ghani, F. Fiky, A. El-Lakany, H. Mekky, N. Ghazy, *Alex. J. Pharm. Sci.* **2002**, *16*, 152–156.
- [58] J. D. Abajo, H. R. Kricheldorf, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1984**, *21*, 411–426.
- [59] W. R. Sorenson, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 978–980.
- [60] P. Babusiaux, R. Longerey, J. Dreux, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1976**, *1976*, 487–495.
- [61] C. Gürtler, K. Danielmeier, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 2515–2521.
- [62] K. Sasaki, D. Crich, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2256–2259.
- [63] J. Pinto, E. Solórzano, M. A. Rodriguez-Perez, J. A. de Saja, *Journal of Cellular Plastics* **2013**, *49*, 555–575.
- [64] M. Nacucchi, F. De Pascalis, M. Scatto, L. Capodiecici, R. Albertoni, *AIP Conference Proceedings* **2016**, *1749*, 020009.
- [65] M. Bakir, J. L. Meyer, J. Economy, I. Jasiuk, *Macromolecules* **2016**, *49*, 6489–6496.
- [66] M. Marvi-Mashhadi, C. S. Lopes, J. LLorca, *Mechanics of Materials* **2018**, *124*, 143–154.
- [67] A. Greco, F. Lionetto, *Polymer Engineering & Science* **2009**, *49*, 1142–1150.
- [68] I. M. Ogbu, G. Kurtay, F. Robert, Y. Landais, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 7593–7607.
- [69] H. Togo, K. Sakuratani, *Synlett* **2002**, *2002*, 1966–1975.
- [70] F.-E. Chen, B. Xie, P. Zhang, J.-F. Zhao, H. Wang, L. Zhao, *Synlett* **2007**, *2007*, 619–622.
- [71] M. S. Yusubov, V. V. Zhdankin, *Current Organic Synthesis* **2012**, *9*, 247–272.
- [72] A. Yoshimura, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3328–3435.
- [73] A. Baralle, P. Garra, B. Graff, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, J. P. Fouassier, S. Lakhdar, J. Lalevée, *Macromolecules* **2019**, *52*, 3448–3453.
- [74] F. C. M. Scheelje, F. C. Destaso, H. Cramail, M. A. R. Meier, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2023**, *224*, 2200403.
- [75] G. Hayes, M. Laurel, D. MacKinnon, T. Zhao, H. A. Houck, C. R. Becer, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 2609–2734.
- [76] S. Kondo, M. Minafuji, Y. Inagaki, K. Tsuda, *Polymer Bulletin* **1986**, *15*, 77–82.
- [77] N. P. Chatterton, D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, I. Hussain, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 312–317.
- [78] X. Wang, P. D. Patil, C. He, J. Huang, Y.-N. Liu, *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132*, DOI 10.1002/app.41597.
- [79] X. Meng, T. Liu, S. Huo, L. Wang, *Journal of Water Process Engineering* **2021**, *41*, 102015.
- [80] P. F. Wiley, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3746–3748.

Chapitre 4 : Synthèse de films polyuréthanes par activation photocatalytique de la décarboxylation des acides oxamiques

Chapitre 4 : Synthèse de films polyuréthanes par activation photocatalytique de la décarboxylation des acides oxamiques

1. Introduction	147
1.1. Contexte	147
1.2. Synthèse de polyuréthanes par voie photochimique	147
1.3. Activation d'acides oxamiques par photocatalyse	149
2. Synthèse de polyuréthanes par voie photocatalytique	154
2.1. Production de films polyuréthane thermodurcissables	155
2.1.1. Première approche expérimentale	155
2.1.2. Étude de l'influence de la structure des monomères	160
2.2. Modification de l'iodure hypervalent	167
2.2.1. Des iodures hypervalents mieux dispersables	167
2.2.2. Étude de réactions modèles	174
2.3. Formulations mixtes	180
Conclusion et perspectives	182
Références	183

1. Introduction

1.1. Contexte

Les polyuréthanes sont souvent utilisés en tant que revêtements, notamment pour leur résistance chimique et leur durabilité, recherchées pour des applications anti-corrosion, par exemple. Les revêtements PU représentent un marché mondial évalué à 18,3 milliard USD en 2022.^[1] Les propriétés modulables des PUs, selon l'utilisation souhaitée, grâce à la grande variété de structures des précurseurs utilisables, font de cette famille de polymères, un composant essentiel des revêtements multi-couches (apprêt, base, vernis).^[2] Afin d'éviter l'utilisation de solvant et la génération de composés organiques volatiles (COV) durant leur application et leur séchage, des formulations aqueuses de PUs ont été développées. Ces PUs sont généralement formés à partir de prépolymères, synthétisés en différentes étapes permettant de contrôler la proportion et la nature des segments flexibles et rigides qui les constituent. L'incorporation de segments hydrophiles de nature ionique (ionomères, sels d'acides ou d'amines, sulfonates) ou non-ionique (PEG), au sein des structures des PUs, permet de les stabiliser sous la forme de dispersion aqueuse sans utiliser d'émulsifiants.^[3-5] Les formulations de revêtements PU peuvent être des colloïdes, des formulations comportant des isocyanates bloqués (voir Chapitre 1), ou des émulsions mono- ou bi-composants (1K ou 2K) de polyisocyanates et polyols.^[6-8] Les PUs obtenus peuvent être des thermoplastiques mais, pour des applications de plus hautes performances, les réseaux thermodurcissables sont privilégiés. La polymérisation et/ou la réticulation après application peuvent être effectuées à température ambiante. Cependant, afin de limiter les possibles réactions secondaires avec l'eau, souvent indésirables, ou pour permettre la déprotection d'isocyanates bloqués ou l'activation d'autres fonctions réactives, ces étapes sont parfois réalisées par élévation de la température.^[4,9,10] Les revêtements PU peuvent aussi être réticulés en exploitant des fonctions photo-polymérisables greffées sur la structure d'un squelette PU préexistant, comme des fonctions acryliques polymérisables par voie radicalaire en présence d'un amorceur photo-activable sous UV, par exemple.^[11] La polymérisation radicalaire d'oligo-uréthanes comportant des fonctions acryliques terminales est aussi exploitée pour l'impression 3D de PUs par Digital Light Processing (DLP).^[12] Les structures complexes alors réalisables, combinées avec des propriétés de biocompatibilité, de mémoire de forme, d'autoréparation éventuelle, font de ces polymères des matériaux particulièrement intéressants pour des applications de pointe.^[12,13]

1.2. Synthèse de polyuréthanes par voie photochimique

La synthèse de réseaux polyuréthanes par photo-activation est, la plupart du temps, réalisée par réaction entre des prépolymères oligo-uréthanes, porteurs de fonctions

polymérisables à leurs extrémités, dont l'amorçage de la polymérisation, souvent de nature radicalaire (Figure 114), peut être photo-induit (e.g. acrylates, méthacrylates, thiol-ène, thiol-yne, [2+2] photocycloaddition, ...).^[13-16] Dans ce cas, les liens uréthanes sont préexistants à l'étape de photo-polymérisation.

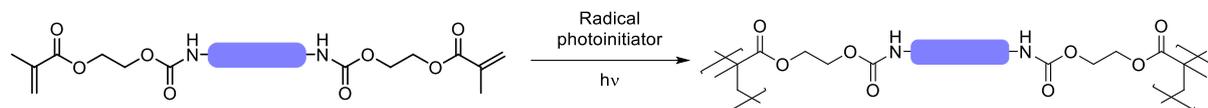


Figure 114 : Réseau polyuréthane formé par polymérisation radicalaire photoamorcée de fonctions méthacrylates.

En revanche, Il existe très peu d'exemples décrivant la photo-activation de la formation de liaisons uréthanes, à partir de précurseurs qui en sont dépourvus, pour conduire à la croissance d'un réseau PU. Le groupe de Sardon a développé une méthode donnant lieu à la croissance d'un réseau PU. Le groupe de Sardon a développé une méthode donnant lieu à la génération d'une base sous rayonnements UV, permettant de catalyser la réaction de polymérisation de polyisocyanates et polyols.^[17] Cette stratégie repose sur l'utilisation de photobases, espèces photosensibles, constituées d'un sel de carboxylate de thioxanthone et de DBU (Figure 115). Sous irradiation UV, le fragment thioxanthone photosensible est excité en état triplet. S'ensuit un transfert de l'hydrogène du carboxyle vers l'oxygène du thioxanthone menant à la formation du radical carboxyle, induisant une décarboxylation spontanée. La libération du DBU peut se produire à n'importe quelle étape à la suite de la formation du premier état triplet, et permet la catalyse de la réaction de polymérisation. La présence d'un substituant en position α du carboxyle peut améliorer la stabilité de la photobase lorsqu'elle n'est pas irradiée et l'efficacité de la libération du DBU lors de l'excitation. Ainsi l'impact d'une irradiation UV a été évaluée pour des synthèses de PUs en présence de ces photobases (2,5 mol%) et leur efficacité mise en évidence. Différents PUs ont alors été produits sous forme de films ou par impression 3D. Il est important de noter que cette stratégie n'est compatible qu'avec des couples polyisocyanates/polyols très peu réactifs à température ambiante. Le système doit rester latent, c'est-à-dire non réactif, tant que la base n'a pas été photo-libérée.

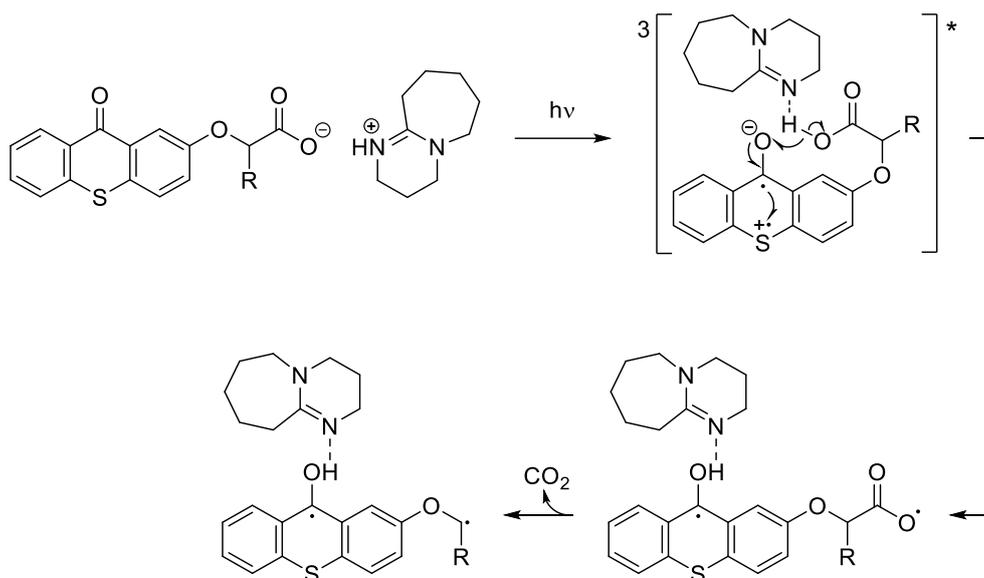


Figure 115 : Photobases étudiées par Sardon *et al.* pour la synthèse de PU.

Un autre exemple est la synthèse de polyuréthanes fluorée réalisée sans catalyseur par irradiation UV.^[18] Cette stratégie repose sur l'utilisation d'alcools fluorés, très peu nucléophiles, qui ne réagissent pas ou peu avec les isocyanates à température ambiante. En revanche, sous irradiation UV – et sans catalyseur – leur réactivité avec les isocyanates aromatiques (e.g. phénylisocyanate) est exaltée et devient même supérieure même à celle de leurs homologues non fluorés. Le mécanisme de cette réaction est expliqué par la nature acide des alcools fluorés qui peuvent former un complexe stable avec les groupements isocyanates par liaison hydrogène. L'apport énergétique de l'irradiation UV permet le transfert d'hydrogène à l'isocyanate, suivi de l'addition nucléophile menant à la formation de l'uréthane. De cette manière, des PUs fluorés avec une masse molaire élevée ont été obtenus sous irradiation avec une lampe au mercure à 400 W pendant 4h. Cette stratégie permet de concevoir des systèmes photo-latents performants mais n'est valable que pour les alcools fluorés.

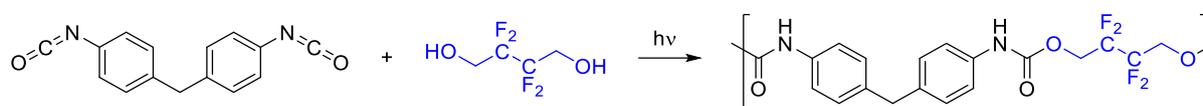


Figure 116 : Synthèse photoactivée de polyuréthane fluoré.

1.3. Activation d'acides oxamiques par photocatalyse

Comme présenté ci-dessous, la décarboxylation des acides oxamiques peut être photo-induite grâce à des catalyseurs photo-sensibles. Cette stratégie a été étudiée dans la littérature et permet de photo-générer des isocyanates « *in situ* » avec de bons rendements (Figure 117).^[19,20] Elle pourrait donc constituer une solution idéale pour concevoir des PU sous

irradiation lumineuse. En effet, dans ce cas, les précurseurs – acides oxamiques et alcools – ne sont pas du tout réactifs l'un envers l'autre et forment donc un mélange parfaitement latent avant irradiation. Contrairement aux stratégies présentées précédemment, cette approche ne repose pas sur la photo-génération d'un catalyseur de la réaction isocyanate-alcool ou la déstabilisation photo-induite d'un complexe isocyanate-alcool, mais sur la photo-génération de l'isocyanate lui-même. Si l'étape de photo-génération est efficace (rendement *quasi*-quantitatif et cinétique rapide), cette approche est donc parfaitement profilée pour photo-induire la formation de liaisons uréthane et donc de polyuréthanes.

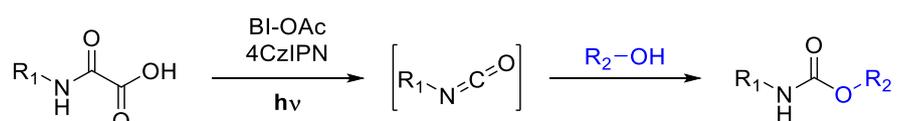


Figure 117 : Formation d'uréthane par génération photocatalysée d'isocyanate à partir d'acide oxamique

La première utilisation de dérivés d'acides oxamiques par photoactivation décrite dans la littérature fait intervenir des *N*-hydroxyphthalimido oxamides aromatiques (Figure 118a, I), des esters oxamiques comportant un phthalimide, qui, après oxydation par un photocatalyseur excité, mène à la formation d'un radical carbamoyle (II).^[21,22] Ce dernier est alors utilisé pour opérer une addition-cyclisation avec des alcènes déficients en électrons (Figure 118a). Différents photocatalyseurs (PC) ont été utilisés ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, Éosine Y et $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, Figure 119) et ont permis cette réaction avec une irradiation par LED bleues (60 W, 24h), en solution dans du toluène. Leur état excité (PC^*) est désactivé par oxydation par le dérivé oxamique I. Après les étapes réactionnelles subséquentes menant à la cyclisation, le radical cyclohexadiényl obtenu (III) est oxydé par la forme radicalaire cationique du photocatalyseur (PC^{++}), permettant à celui-ci de revenir à son état fondamental (PC). Cette méthode, a ensuite été exploitée avec des acides oxamiques (Figure 116b), limitant ainsi la quantité de produit secondaire (phthalimide), et utilisant d'autres complexes d'iridium comme photocatalyseurs ($\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbpy})\text{PF}_6$, Figure 119), en solution dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$ (2:1, v:v).^[23] Dans ce cas, les auteurs ont proposé un mécanisme impliquant l'action d' O_2 pour régénérer le photocatalyseur et déprotoner le radical cyclohexadiényl (Figure 118b).

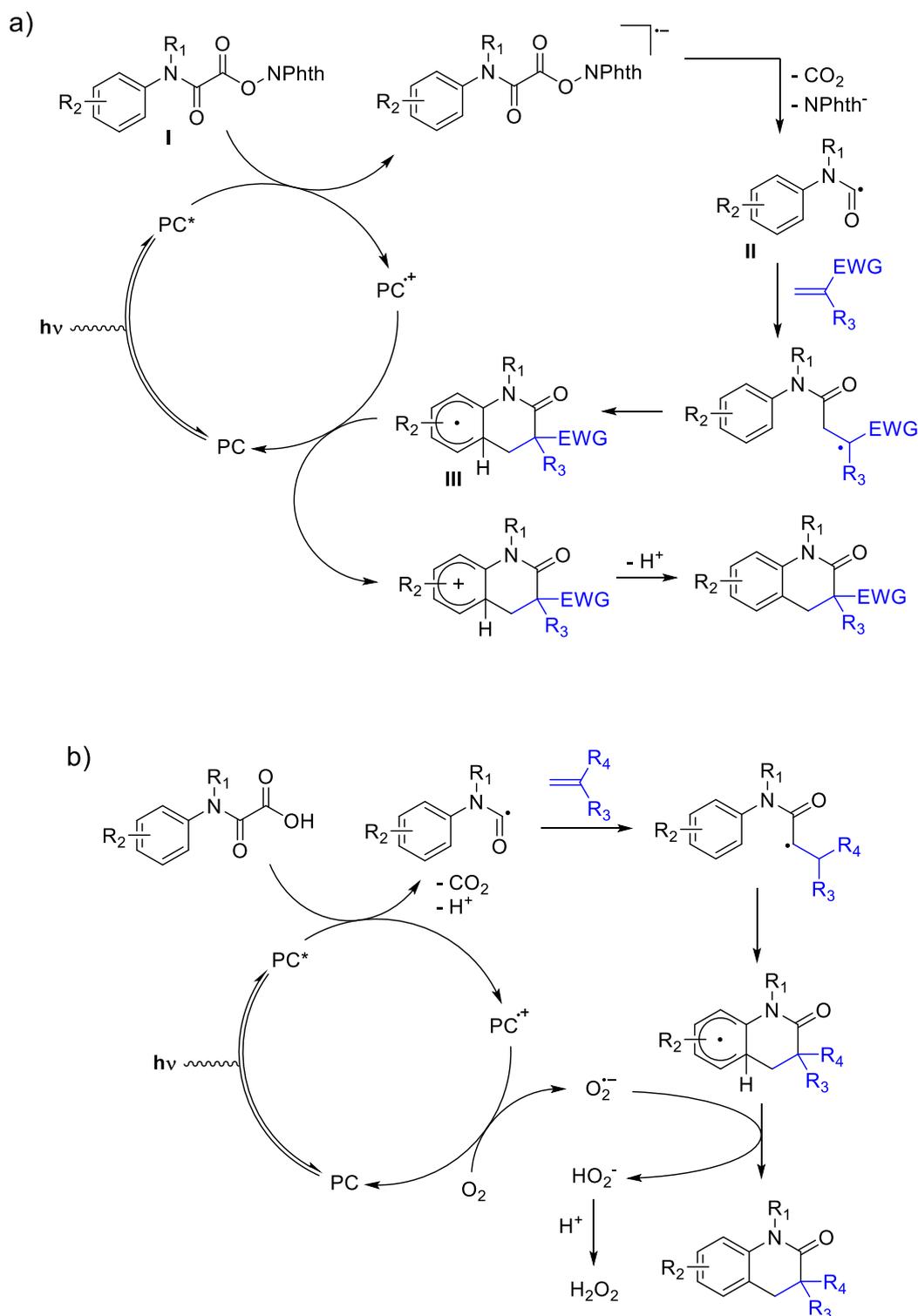


Figure 118 : Mécanismes proposés pour l'addition-cyclisation par décarboxylation photocatalysée a) de dérivés d'acides oxamiques^[21,22] et b) d'acides oxamiques.^[23]

Landais et coll. ont exploité la décarboxylation oxydante des acides oxamiques par voie photocatalytique pour la formation d'uréthanes.^[19] Cette méthode fait intervenir un iodure hypervalent (BI-OAc) comme oxydant et un photocatalyseur qui peut être soit organo-métallique, e.g. Ru(bpy)₃Cl₂ ou purement organique, e.g. 4CzIPN ou (Mes-Acr-Me)⁺ClO₄⁻

(Figure 119). Les réactions sont conduites sous un rayonnement visible ($455 \pm \text{nm}$), en solution dans le DCE ou CH_2Cl_2 . Différents iodures hypervalents ont été testés (PIDA, PIFA, BI-OAc) et, contrairement à la voie thermique, BI-OAc donne les meilleurs résultats. Pour éviter l'utilisation de composés métalliques tout en conservant de très bons rendements, 4CzIPN a été privilégié comme photocatalyseur.

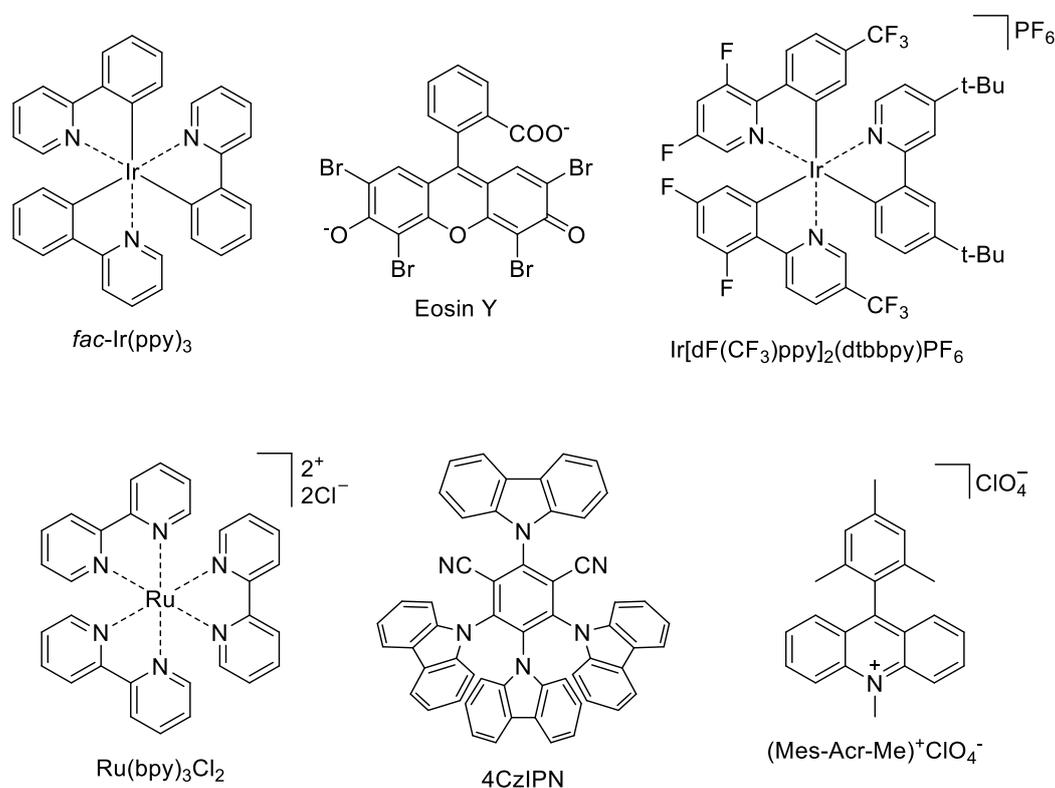


Figure 119 : Différents photocatalyseurs UV-visible utilisés pour des réactions impliquant les acides oxamiques.

Comme attendu, l'absence d'iodure hypervalent, ayant un rôle d'oxydant, ne permet pas la formation de l'uréthane. Les expériences de capture des intermédiaires réactionnels ont permis de proposer un mécanisme d'activation (Figure 120). Dans un premier temps, un échange de ligand est opéré sur l'iodure hypervalent avec l'acide oxamique ; le complexe obtenu (qui n'a pas pu être isolé) vient alors désactiver le photocatalyseur, préalablement excité sous irradiation, pour former un radical anion. Ce dernier est instable et se décompose par décarboxylation en libérant du CO_2 et l'iodobenzoate, formant alors le radical carbamoyle. Le mécanisme proposé indique que ce radical est ensuite oxydé par la forme radicalaire cationique du photocatalyseur, régénérant l'état fondamental du PC et formant un isocyanate protoné. Il peut alors être déprotoné pour former l'isocyanate, ou réagir en présence d'un alcool pour former un uréthane ou en présence d'une amine pour former une urée. La génération d'un radical carbamoyle intermédiaire implique, comme pour la voie thermique, des difficultés d'utilisation des acides oxamiques aromatiques, qui tendent à décarbonyler. Mais ces radicaux donnent aussi la possibilité de former efficacement des amides par addition sur des

hétéroarènes.^[24,25] Un catalogue d'uréthanes et d'urées de structures variées a été réalisé ainsi que quelques bis-uréthanes avec des rendements convenables (58-72%), ouvrant la voie à la production de polyuréthanes par cette méthode. Se basant sur cette méthode, un autre groupe a cette fois utilisé un composite semiconducteur comme photocatalyseur (g-C₃N₄/TiO₂@polyaniline) pour la synthèse d'urées asymétriques, permettant le recyclage et la réutilisation du catalyseur.^[26] Une autre méthode photocatalytique proche, développée par le groupe de Landais, mène à la synthèse d'uréthanes en utilisant cette fois un ferrocène (Cp₂Fe^{II}) et de l'acide 2-picolinique, comme système photocatalytique, ainsi que du KBrO₃ comme oxydant.^[27]

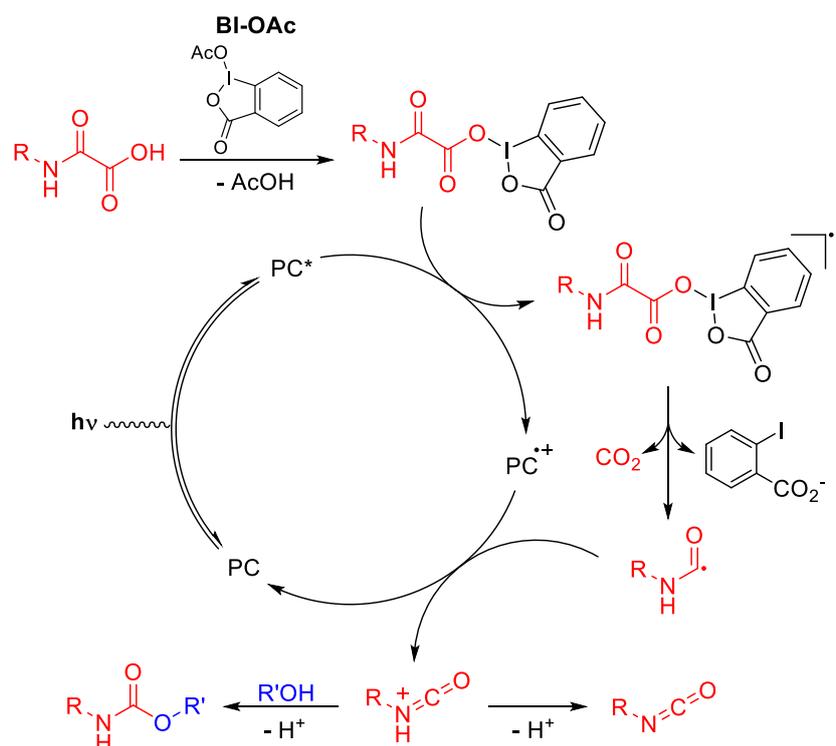


Figure 120 : Synthèse d'uréthane à partir d'acide oxamique par voie photocatalytique.

Le groupe de Landais a aussi développé cette voie photocatalytique pour une activation par rayonnement proche infrarouge (660 nm) grâce à l'utilisation d'un catalyseur à l'osmium(II) (Os(btpy)₂(PF₆)₂, Figure 121).^[20] Ce système permet alors d'exploiter la plus grande capacité de pénétration de ce type de rayonnement à travers des barrières physique d'épaisseur de l'ordre du centimètre (paraffine, sang, peau) pour former des uréthanes ou greffer des fonctions amide sur des hétéroarènes et ce, avec de bons rendements (> 80%). Cependant les essais effectués en réaction de polymérisation se sont avérés infructueux.

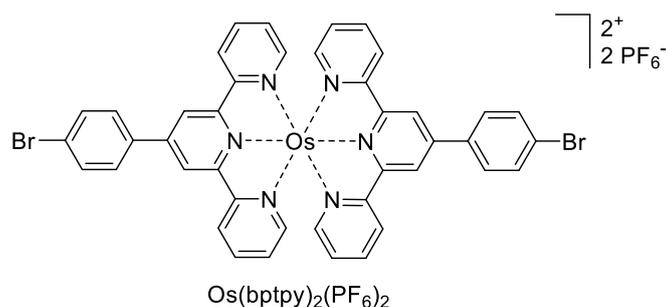


Figure 121 : Photocatalyseur utilisé pour la production d'uréthanes à partir d'acides oxamiques par irradiation proche infrarouge.

2. Synthèse de polyuréthanes par voie photocatalytique

Cette partie de nos travaux repose sur l'exploitation de la méthode photocatalytique utilisant le 4CzIPN comme photocatalyseur et BI-OAc comme oxydant. En effet, comme expliqué précédemment, les études préliminaires effectuées par l'équipe de Landais ont mis en évidence l'efficacité de ce catalyseur non-métallique et de ce iodure hypervalent pour la synthèse d'uréthanes à partir d'acides oxamiques, en solution, sous rayonnement bleu (455 nm).^[19]

Les auteurs ont effectué quelques synthèses de polyuréthanes, démontrant le potentiel de cette méthode (résultats non publiés).^[28] Après optimisation, ces PUs ont été synthétisés à partir de l'hexaméthylène bis(acide oxamique) (HBOA, **1a**, 1 éq.) et de PEG-1500 (1 éq.), de BI-OAc (2,5 éq.) comme oxydant, et 4CzIPN (5 mol%) comme photocatalyseur, en solution dans le dichloroéthane (DCE, 0,1 M), ou le DCM, et par irradiation avec une bande de LED (12 V, 500 mA) à 455 nm pendant 24 à 72 heures (Figure 122).^[28] Ainsi des PUs thermoplastiques avec des masses molaires comprises entre 4200 et 19500 g/mol (\bar{M}_n entre 1,3 et 2) ont été synthétisés.

Dans la suite de ces travaux de thèse, la synthèse de films polyuréthane thermodurcissables est explorée sur la base du même système oxydatif et photocatalytique.

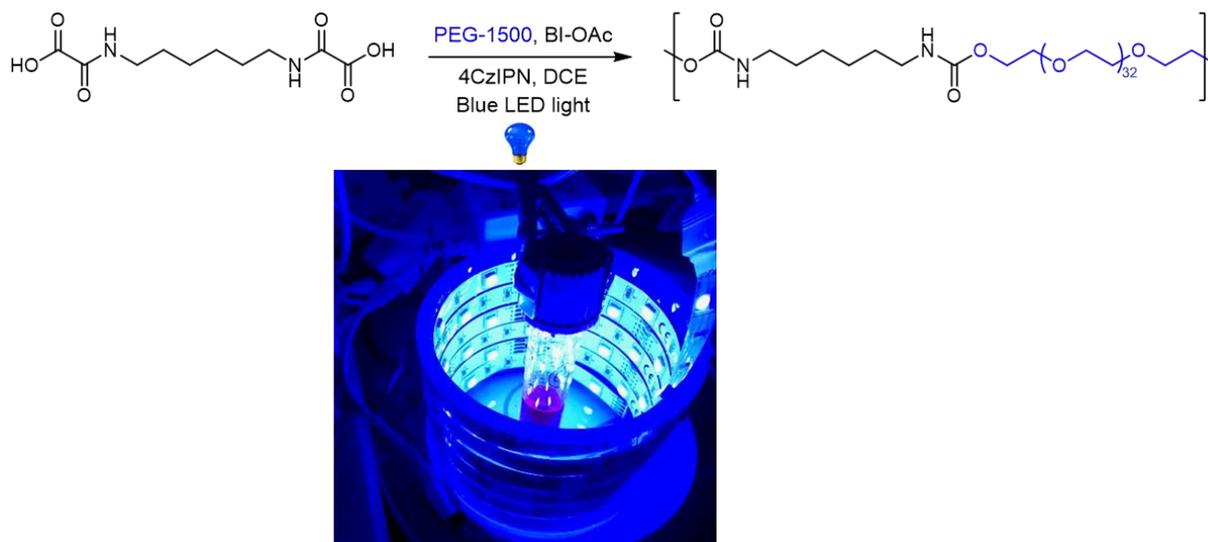


Figure 122 : Production de polyuréthane par photoactivation de bis(acide oxamique) sous rayonnement visible, et montage utilisé.

2.1. Production de films polyuréthane thermodurcissables

2.1.1. Première approche expérimentale

Dans l'objectif de former des films réticulés, le HBOA et le PEG-triol utilisés pour la production de mousses (Chapitre 3), ont été utilisés dans un premier temps, en reprenant les mêmes proportions que précédemment ([OA]:[OH] = 1,1:1). BI-OAc (2,2 éq.) a été utilisé comme oxydant et 4CzIPN (0,1 éq.) comme photocatalyseur (Figure 123). Le mélange réactionnel a été appliqué sur un substrat d'aluminium ou de téflon et irradié par une lampe UV (1 W/cm², 365 nm, 80 LEDs, distance LED/échantillon de 15 cm) en alternant 3 min d'irradiation et 3 min d'arrêt pendant 40 cycles (soit un total de 2h d'irradiation), pour limiter l'échauffement dû à la lampe. De cette manière, la température de l'échantillon fluctue entre 30 et 60°C, valeur en deçà de la température d'activation de BI-OAc (~107°C, Figure 134), permettant d'éviter une activation purement thermique de la polymérisation. Il aurait été intéressant de réaliser une étude du système en photo-calorimétrie pour évaluer l'exothermie de la réaction consécutive à son photoamorçage. Malheureusement, il n'a pas été possible d'accéder à un équipement couplant DSC et photoamorçage UC pendant la durée de cette étude. Le résultat est un film solide fin, relativement fragile et gonflé en raison du dégagement de CO₂. L'analyse FTIR du film en surface (Figure 124, Entry 1) confirme bien la formation de liaisons uréthane (1720 et 1524 cm⁻¹). Les bandes de vibration caractéristiques des acides oxamiques (3346 ; 3203 ; 1758 et 1678 cm⁻¹) ne sont plus visibles, suggérant que leur photo-conversion en isocyanates a été totale. Par ailleurs, la bande de vibration des fonctions isocyanates (2250 cm⁻¹) n'est pas visible, indiquant que tous les isocyanates générés *in situ* ont réagi. Enfin, les bandes de vibration à 1582 et 1013 cm⁻¹ peuvent être attribuées à l'acide

o-iodobenzoïque le produit de décomposition de BI-OAc suite à l'étape d'oxydation. L'analyse FTIR est donc concordante avec la réaction de polymérisation attendue. Le thermogramme du film obtenu est présenté en Figure 125. Il montre une transition vitreuse aux alentours de -35°C, suivi d'un pic endothermique large entre 0 et 70°C qui témoigne du départ d'espèces volatiles présentes dans le film ou à sa surface (CO₂, AcOH, H₂O), possiblement grâce au flux de N₂ lors de l'analyse. En fonction de la zone de prélèvement de l'échantillon dans le film, des disparités de T_g apparaissent. Ainsi, pour des prélèvements en dessous de la surface d'exposition aux UV, la T_g mesurée est de -40°C. Cela suggère que les couches inférieures sont moins polymérisées, en accord avec la faible pénétration du rayonnement à cette longueur d'onde. Il est donc important d'appliquer les formulations en couches de faibles épaisseurs pour assurer une polymérisation complète du système.

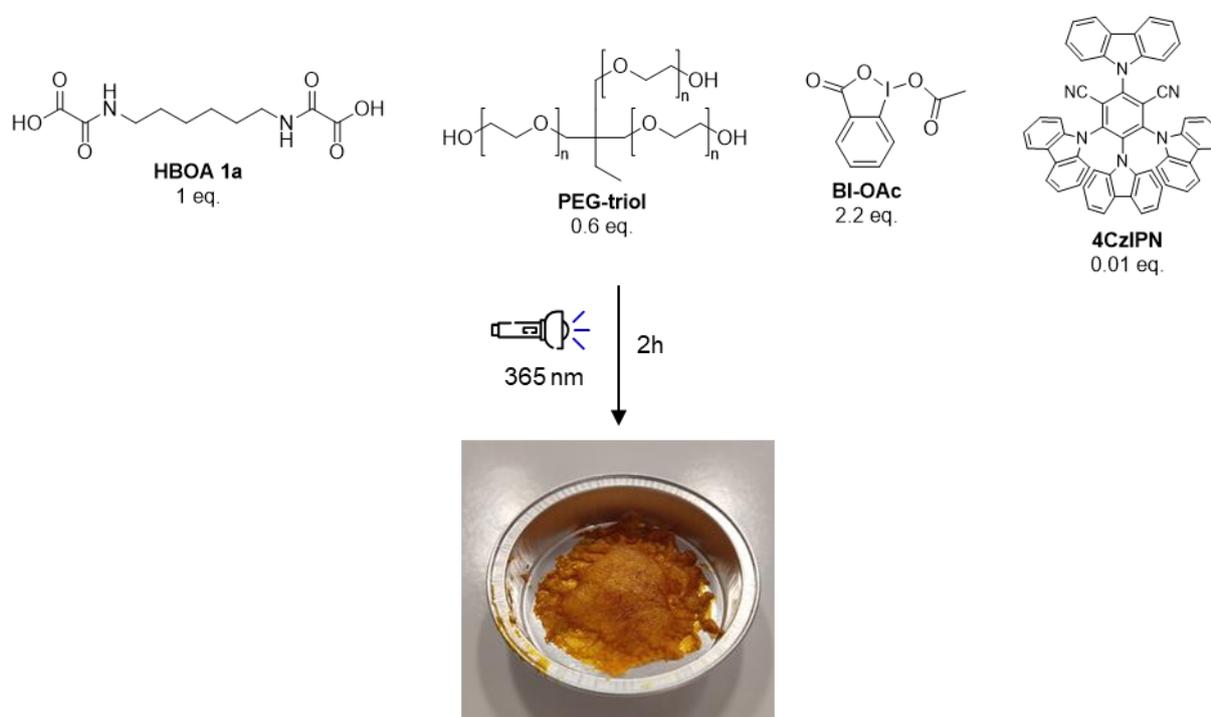
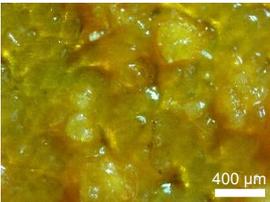
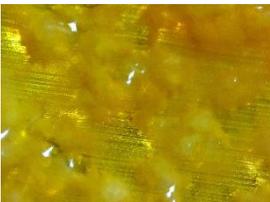


Figure 123 : Formulation utilisée pour la production de film polyuréthane réticulé par photocatalyse.

L'encapsulation des bulles de gaz pourrait aussi être potentiellement évitée en étalant la formulation avec une épaisseur suffisamment fine pour que le dégazage se produise en surface, ou encore en ralentissant la réticulation, pour permettre au gaz de s'échapper lorsque la viscosité est suffisamment faible. Le manque de matériel adapté à ce type de formulation visqueuse et comportant des particules (d'acide oxamique et d'iodure hypervalent), rend délicat l'étalement de la formulation en épaisseur homogène. L'impact des paramètres d'irradiation a donc été étudié, par modification de la puissance du rayonnement et en réduisant les temps d'exposition consécutifs (Tableau 7). En diminuant la puissance de la source à 75% (Tableau 7, entrée 2) et à 50% (Tableau 7, entrée 3) pour un même temps

d'irradiation, les films obtenus semblent peu réticulés. Leur T_g est abaissée aux alentours de -47°C , indiquant une polymérisation limitée en comparaison avec le film formé à pleine puissance de la source lumineuse ($T_g = -35^\circ\text{C}$, Tableau 7, entrée 1). Ceci est confirmé par l'analyse FTIR des films (Figure 124). En effet, les spectres des films produits à faible puissance comportent des signaux attribuables à des résidus d'acides oxamiques confirmant que la photo-génération des isocyanates n'est pas complète. En diminuant l'exposition consécutive à 30 secondes suivie de 30 secondes d'arrêt (240 cycles), à pleine puissance de la source, le résultat est un film comportant quelques bulles et une T_g de -44°C (Tableau 7, entrée 4). Cette T_g suggère que la polymérisation est encore limitée dans ces conditions, et l'analyse FTIR indique une nouvelle fois que cela est lié à une conversion incomplète des acides oxamiques en isocyanate. Il est intéressant de noter que, dans tous les cas de figures, la bande caractéristique de vibration des fonctions isocyanate est absente des films, suggérant donc que, suite à leur génération *in situ*, les isocyanates réagissent très bien pour conduire à la formation de liaisons uréthanes. La présence de ces derniers est d'ailleurs confirmée par les bandes de vibration caractéristiques à 1720 cm^{-1} et 1524 cm^{-1} . L'excellente conversion des fonctions isocyanates en lien uréthanes à ces températures relativement faibles ($< 60^\circ\text{C}$) indique vraisemblablement que la catalyse de la réaction isocyanate-alcool par l'acide acétique libéré au cours de la réaction de décarboxylation entre en jeu ici aussi (*cf.* chapitre 2 et 3).

Tableau 7 : Films PU produits par photocatalyse dans différentes conditions d'irradiation.

Entrée	Films	Microscopie optique	Irradiation ^[a]	OA	Polyol	Iodure Hypervalent	T _g [°C]
1			100% puissance, 3min/3min, 40 cycles	HBOA	PEG-triol	BI-OAc	-35.1
2			75% puissance, 3min/3min, 40 cycles	HBOA	PEG-triol	BI-OAc	-47.8
3			50% puissance, 3min/3min, 40 cycles	HBOA	PEG-triol	BI-OAc	-47.2
4			100% puissance, 30s/30s, 240 cycles	HBOA	PEG-triol	BI-OAc	-44.4

[a] Utilisation de 4CzIPN (0.01 éq.) comme photocatalyseur.

Par microscopie optique, des particules et des cristaux sont observés dans la majorité des cas. Les stries parfois observées correspondent à la surface du substrat d'aluminium vue par transparence à travers le film. Ces solides semblent correspondre à l'acide *o*-iodobenzoïque (T_m = 163°C), sous-produit provenant de BI-OAc (T_m = 175°C), car leur fusion est observée en DSC à environ 155-160°C (Figure 125). Les spectres FTIR de ces films (Figure 124) indiquent bien la formation de liaisons uréthane (1720 et 1524 cm⁻¹) et comportent aussi des signaux correspondant à l'acide *o*-iodobenzoïque (1582 et 1013 cm⁻¹). Les acides oxamiques n'ayant pas réagi peuvent aussi correspondre aux particules observées. Ces essais à plus faible puissance nécessitent vraisemblablement une exposition plus longue pour atteindre une conversion élevée. De plus, ce système hétérogène est utilisé ici de manière statique (*i.e.* pas d'agitation), soulignant l'importance de la dispersion des réactifs dans le milieu. Les conditions d'irradiation utilisées pour l'entrée 1 semblent ainsi permettre d'obtenir les meilleurs résultats en un temps relativement court et seront conservées par la suite. Il est

intéressant de noter que la T_g des PUs formés dans ces conditions est supérieure à celle atteinte, en utilisant les mêmes monomères, lors de la production de mousses, *i.e.* environ -46,5°C (Chapitre 3). Ceci peut s'expliquer par une plus faible proportion de terminaisons de chaînes, causées par la formation d'amide terminaux par réaction entre les isocyanates formés *in situ* et l'acide acétique provenant de l'iodure hypervalent. Cette différence peut être obtenue par l'utilisation de BI-OAc, à l'origine de la génération d'une seule molécule d'acide acétique par molécule de iode, contre deux pour le PIDA, ainsi que par l'étalement du milieu réactif permettant une évaporation facilitée d'AcOH, diminuant ainsi la probabilité de formation d'amides terminaux. Cependant, la mousse de référence produite à partir de HDI (en absence d'AcOH) présente une T_g de -45°C, inférieure aux valeurs obtenues ici. Ce procédé est donc potentiellement à l'origine d'autres voies de réticulation, comme la formation d'allophanates par exemple, à l'origine d'une augmentation de la T_g .

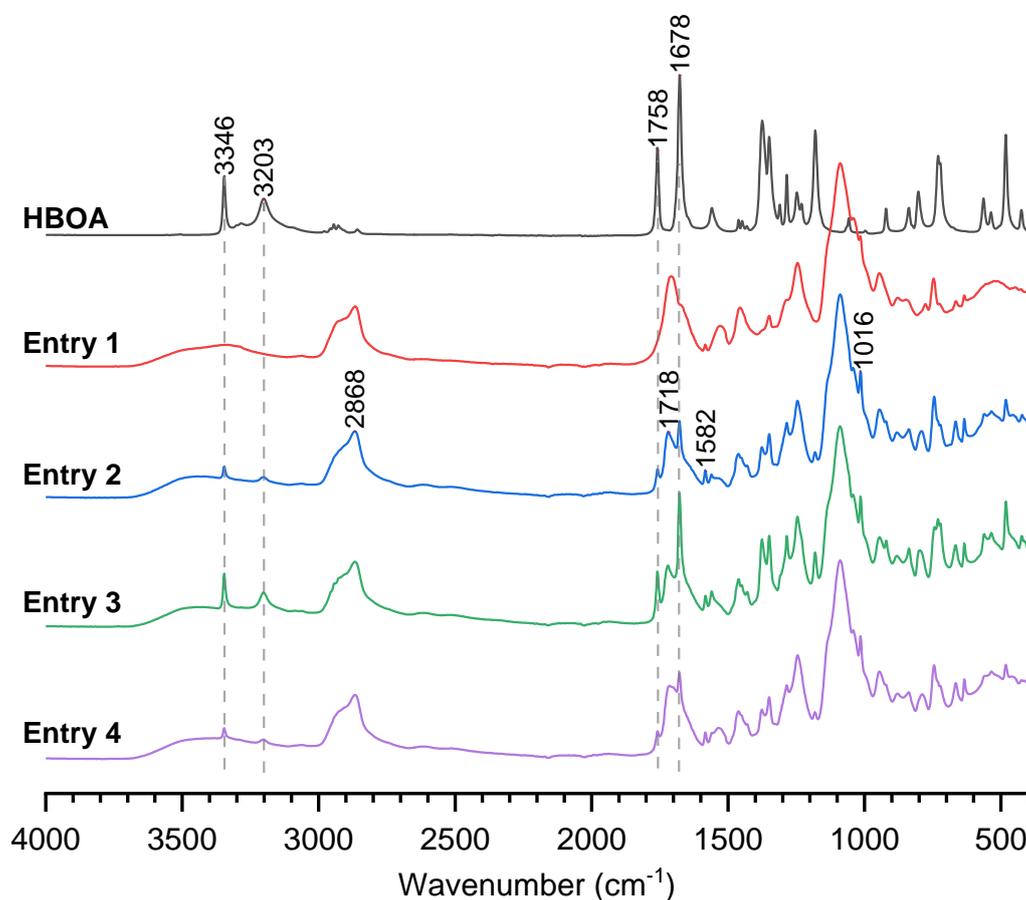


Figure 124 : Spectre FTIR des films PU du Tableau 7.

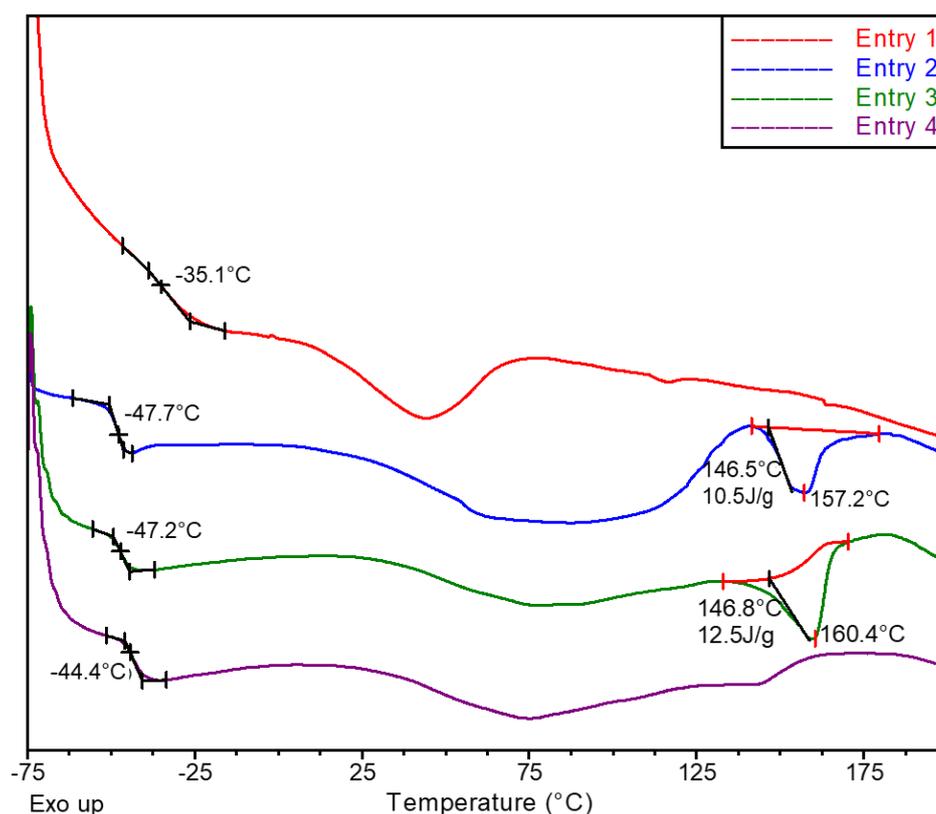


Figure 125 : Thermogrammes DSC des films PU du Tableau 7.

2.1.2. Étude de l'influence de la structure des monomères

Les acides oxamiques ainsi que les iodures hypervalents utilisés jusqu'à présent sont en grande majorité des solides cristallins, à l'exception du bis(acide oxamique) **18** produit à partir de la Priamine 1075 (Figure 126) qui se présente sous la forme d'une résine. Ce dernier a donc été utilisé pour obtenir une formulation plus homogène, du fait de sa miscibilité avec le PEG-triol, après un léger chauffage. La même formulation que précédemment est utilisée : [OA]:[OH] = 1,1:1), BI-OAc (2,2 équ.), 4CzIPN (0,01 équ.). Les résultats sont présentés dans le Tableau 2, entrée 5.

De plus, pour compenser la diminution de la densité de réticulation lié à l'augmentation de la masse molaire de l'acide oxamique, une autre formulation a été testée en substituant une fraction du PEG-triol par le pentaérythritol, un polyol tétrafonctionnel (Figure 126), à rapport fonctionnel constant, *i.e.* [OA]:[OH] = 1,1:1. Le pentaérythritol représente 6,3 % de la masse totale de polyols, ce qui signifie que dans cette formulation environ 40 mol% des groupements hydroxyles proviennent du pentaérythritol. Les résultats relatifs à cette formulation sont présentés dans le Tableau 2, entrée 6. Dans ce cas, le pentaérythritol est solide, et son introduction dans la formulation pour compenser la diminution de la densité de réticulation, pose un nouveau problème d'homogénéisation du mélange initial.

Ainsi, pour adresser à la fois le problème de l'homogénéité du mélange initial et de la densité de réticulation finale du réseau, un tétraol liquide a été utilisé dans une autre formulation. Il s'agit d'un dérivé polyéthoxylé du pentaérythritol représenté en Figure 126 (PEG-tétraol) qui se présente sous la forme d'un liquide visqueux miscible avec le bis(acide oxamique) **18**. Les résultats relatifs à cette formulation sont présentés dans le Tableau 2, entrée 7.

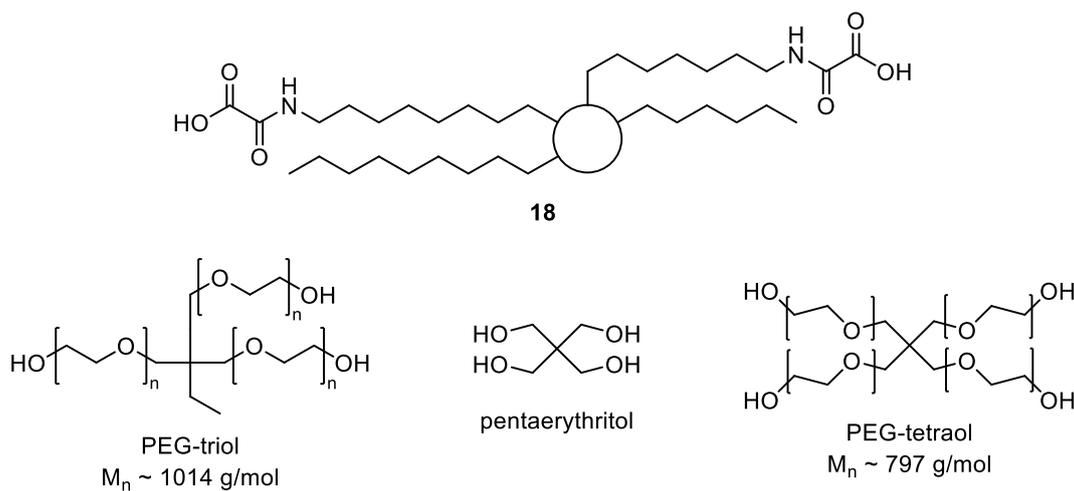
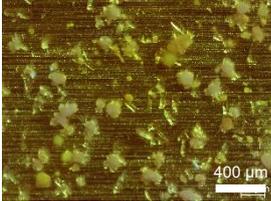
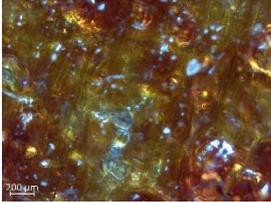


Figure 126 : Différents monomères utilisés.

Tableau 8 : Films formés en utilisant l'acide oxamique synthétisé à partir de la Priamine 1075.

Entrée ^[a]	Film	Microscopie Optique	OA	Polyol	Iodure Hypervalent	T _g [°C]
5			18	PEG-triol	BI-OAc	-41.5
6			18	40% OH pentaérythritol ^[b]	BI-OAc	-37.9
7			18	PEG-tétraol	BI-OAc	-25.2
8			HBOA	PEG-tétraol	BI-OAc	-15.4

[a] Tous les échantillons ont été produits avec 4CzIPN (0.01 éq.) comme photocatalyseur en utilisant la lampe UV à 100% de puissance pour 40 cycles de 3 min/3min d'irradiation, sauf exception précisée. [b] Mélange de PEG-triol et de pentaérythritol, avec 40% des fonctions hydroxyle provenant du pentaérythritol.

Pour les formulations sans pentaérythritol (Tableau 8, entrées 5 et 7), l'étalement du mélange sur le substrat est facilité par la meilleure homogénéité du mélange. L'absence de bulle est notable chez les films produits ainsi, et peut être la conséquence d'une augmentation plus lente de la viscosité que lors de l'utilisation de HBOA. La légère augmentation de la T_g lors de l'introduction d'une fraction de pentaérythritol comme tétraol (entrée 6) est en accord avec l'augmentation de la densité de réticulation obtenue grâce à la fonctionnalité plus importante de ce polyol. En présence de PEG-tétraol (entrée 7), l'augmentation de T_g devient très significative par rapport à la formulation de référence (PEG-triol, entrée 6) (Figure 127).

Le PEG-tétraol a alors été utilisé avec HBOA (Tableau 8, entrée 8). Cette fois la réticulation semble plus rapide puisque le film est gonflé par le gaz généré et piégé par le polymère réticulé, notamment sur la zone centrale d'un orange plus intense sur la photo

représentée dans le tableau 2, et qui correspond à la zone la plus exposée au rayonnement UV.

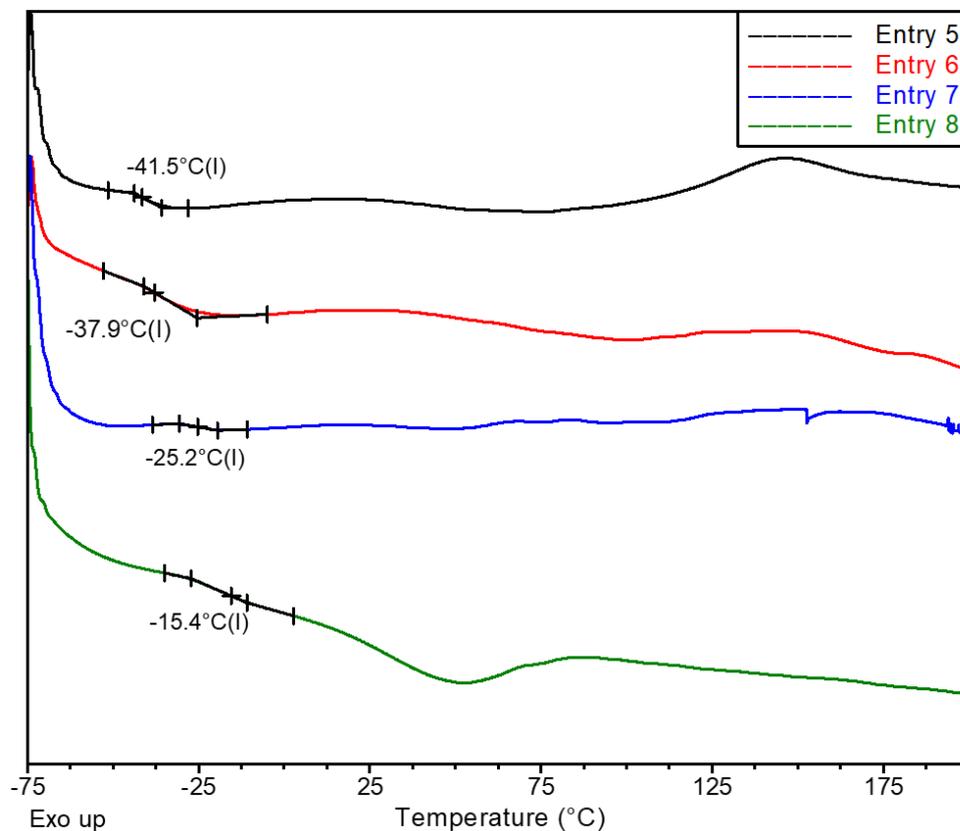


Figure 127 : Thermogrammes DSC des films PU du Tableau 8.

Les analyses FTIR de ces films (Figure 128) indique bien la formation d'uréthanes avec les signaux d'élongation de -C=O libres et liés, à 1720 et 1699 cm^{-1} respectivement, et de déformation de -N-H à 1532 cm^{-1} . À l'instar des films précédents, l'acide *o*-iodobenzoïque est observé à 1584 et 1013 cm^{-1} . Aucun signal d'acide oxamique n'est détecté suggérant que la photo-génération in situ des isocyanates est *quasi*-complète. Enfin, ces derniers ne sont pas détectés non plus, indiquant que leur réaction avec les fonctions alcool est complète. Notons que les particules observées dans les films par microscopie optique correspondent potentiellement à l'acide *o*-iodobenzoïque.

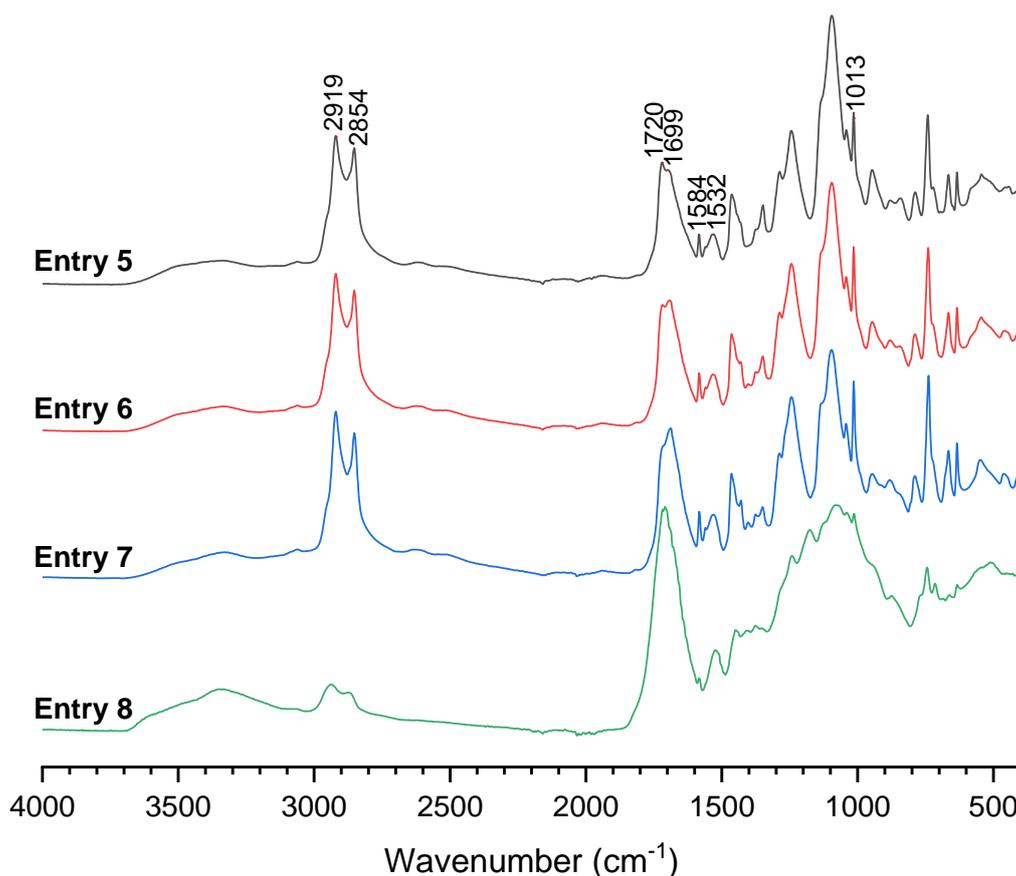


Figure 128 : Spectres FTIR des films PU du Tableau 8.

Un autre bis(acide oxamique) a été synthétisé à partir d'EDR-148, une polyétheramine courte. Ce monomère (EDR-BOA, Figure 129) a l'avantage de comporter une structure éther amenant une affinité avec les polyols à structure PEG. Il se présente sous forme de liquide visqueux après synthèse, mais cristallise lentement, avec une température de fusion basse ($\sim 100^{\circ}\text{C}$). Il est soluble dans de nombreux solvants (dont l'eau), et est miscible avec les PEGs. De plus, sa structure le rend relativement flexible et sa masse molaire limite la diminution de la densité de réticulation, contrairement à **18**. Il a donc lui aussi été exploité pour la formation de films PU par photocatalyse (Tableau 9) en combinaison avec le PEG-triol (entrée 9) et avec le PEG-tetraol (entrée 10).

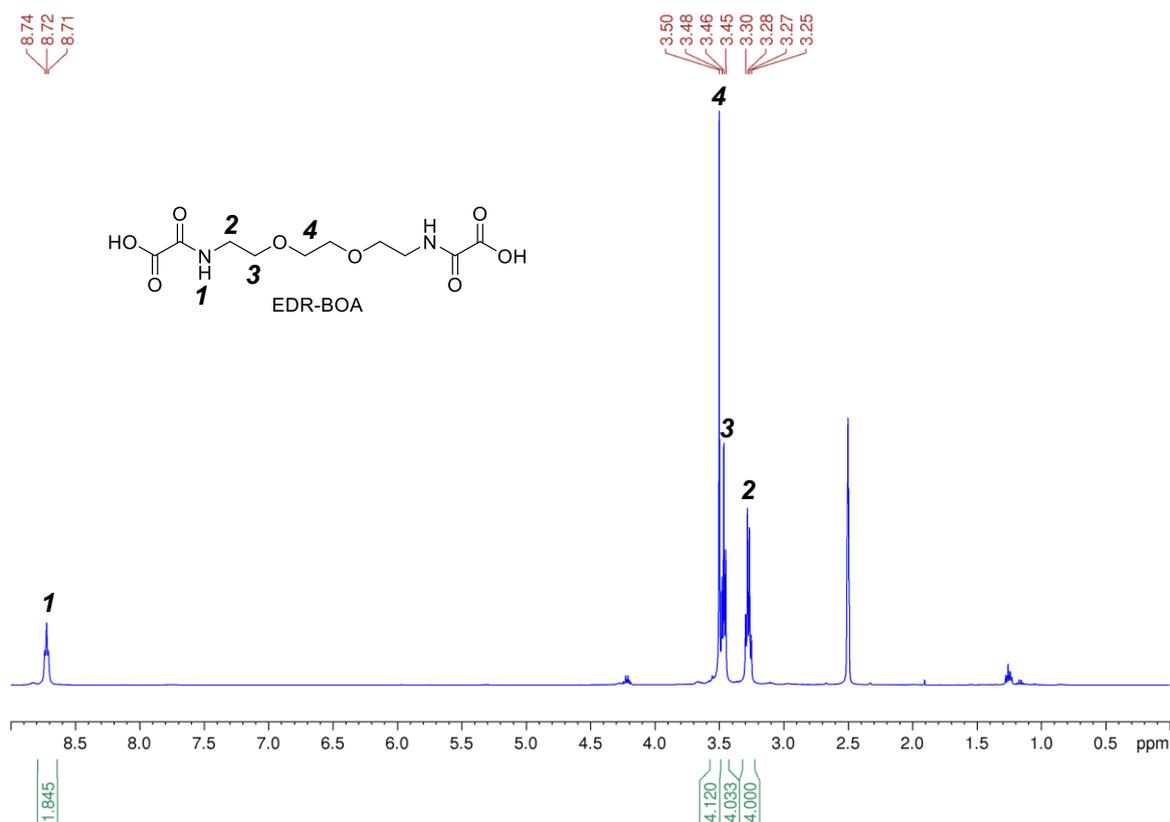


Figure 129 : Spectre RMN ^1H (DMSO- d_6) de EDR-BOA synthétisé à partir d'EDR-148.

Tableau 9 : Films PU produits en utilisant l'acide oxamique synthétisé à partir d'EDR-148.

Entrée ^[a]	Film	Microscopie Optique	OA	Polyol	Iodure Hypervalent	T _g [°C]
9			EDR-BOA	PEG-triol	BI-OAc	-45.2
10			EDR-BOA	PEG-tétraol	BI-OAc	-33.6

[a] Tous les échantillons ont été produits avec 4CzIPN (0.01 éq.) comme photocatalyseur en utilisant la lampe UV à 100% de puissance pour 40 cycles de 3 min/3min d'irradiation, sauf exception précisée.

L'amélioration de l'homogénéité du mélange est effective tout au long du processus puisque pour les deux échantillons, l'analyse microscopique montre l'absence de particule cristalline après réticulation. Ces films présentent également un léger retrait qui se traduit par

l'apparition de contraintes mécaniques au cours de la réticulation et la formation de « rides » surfaciques. Les T_g de ces films PU sont logiquement plus faibles que lors de l'utilisation de HBOA, en accord avec une plus grande flexibilité de la structure polyéther d'EDR-BOA (Figure 130). De façon surprenante, ces valeurs sont aussi inférieures à celles des films produits en utilisant le bis(acide oxamique) **18** produit à partir de la Priamine 1075, molécule de taille sensiblement supérieure à l'EDR-148. Le bis(acide oxamique) **18** amenant des propriétés d'hydrophobie aux films, il est possible qu'un phénomène d'hydroplastification soit à l'origine de cette diminution apparente de la T_g chez les films produits avec l'EDR-BOA. Cette plus grande hydrophilie peut également être à l'origine d'une augmentation du nombre de réactions secondaires pendant la réticulation (e.g. hydrolyse des isocyanates ou d'autres espèces intermédiaires pendant le mécanisme de photo-catalyse) qui se traduiraient par une diminution de la T_g .

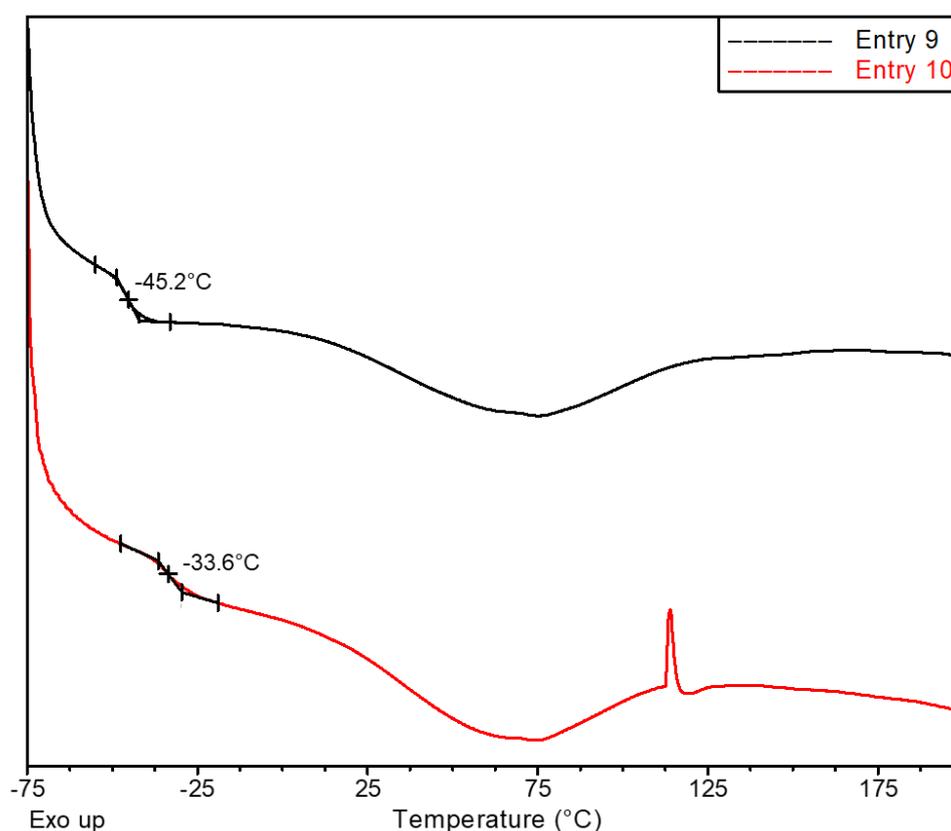


Figure 130 : Thermogrammes DSC des films PU du Tableau 9.

Les spectres FTIR de ces films (Figure 131) indiquent la formation effective de liaisons uréthane (1714 et 1521 cm^{-1}), et l'absence d'isocyanate, ainsi que des traces d'acide iodobenzoïque (1584 et 1016 cm^{-1}) en accord avec la réaction de polymérisation attendue. Le signal observé à 1675 cm^{-1} peut correspondre à des traces résiduelles d'acides oxamiques. Il est possible que cela traduise une moins bonne efficacité de la photo-génération des isocyanates dans ce cas-ci, et impliquerait avec la diminution de la T_g par rapport au système

dérivé de la Priamine. Cependant aucun des autres signaux d'acide oxamique n'est détecté. Une autre possibilité est la formation d'amides terminaux par réaction entre les isocyanates et l'acide acétique, toutefois, leur signal serait observé autour de 1640 cm^{-1} .

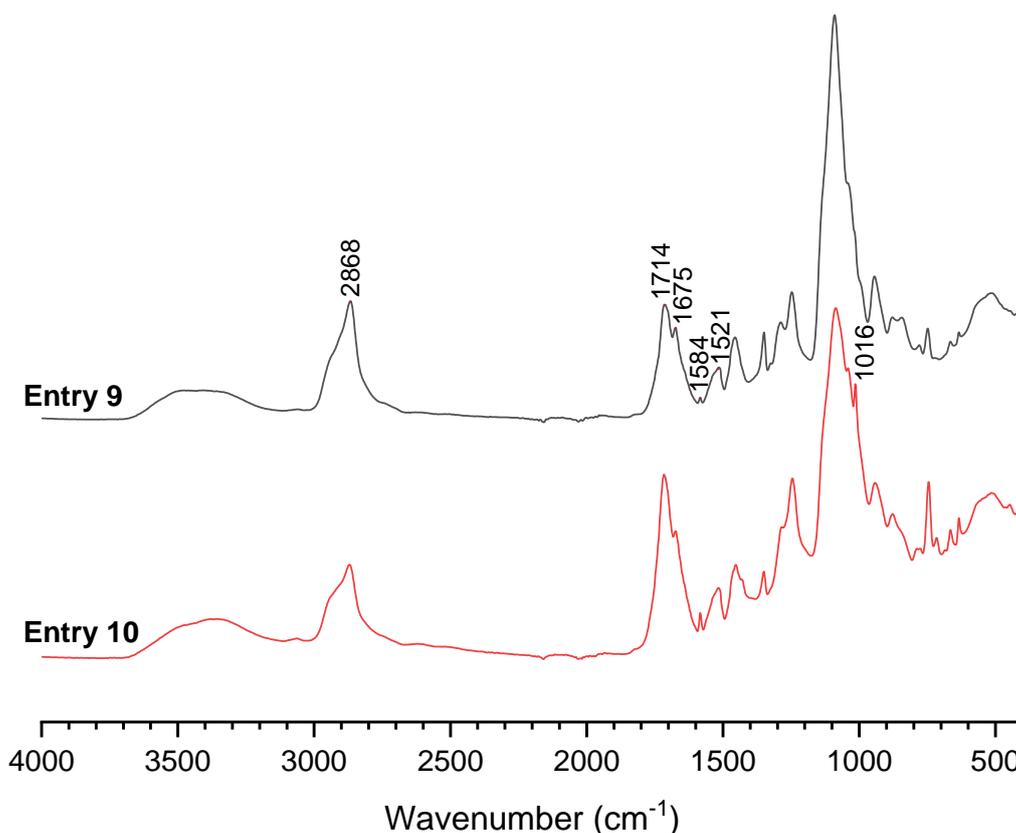


Figure 131 : Spectres FTIR des films PU du Tableau 9.

2.2. Modification de l'iodure hypervalent

2.2.1. Des iodures hypervalents mieux dispersables

Afin de rendre le mélange réactionnel plus homogène et de faciliter le dépôt de films, d'autres iodures hypervalents ont été synthétisés et utilisés. Le BI-OAc a été modifié par transestérification, dans l'objectif d'améliorer l'affinité entre l'iodure hypervalent et les autres réactifs. L'idée ici est de remplacer le substituant acétate du centre iodure par un carboxylate dont la chaîne pendante améliorera la compatibilité avec les autres composants de la formulation. Pour cela, une méthode de synthèse simple, réalisée sous vide dynamique (évaporateur rotatif), a été mise en œuvre (Figure 132).^[29,30] Elle consiste à solubiliser BI-OAc et l'acide carboxylique, que l'on souhaite greffer sur le centre iodure, en quantité équimolaire dans du toluène. Le mélange est agité sous vide à 50°C pendant 10 minutes pour induire la

transestérification de l'acide acétique par le nouvel acide carboxylique, en déplaçant l'équilibre réactionnel grâce à l'élimination progressive de l'acide acétique. Le milieu réactionnel est ensuite concentré sous vide. La même opération est répétée 4 fois pour offrir le produit désiré qui est finalement séché sous vide poussé à 50°C. Ainsi, l'acide hexanoïque et l'acide éthoxyacétique ont été utilisés pour synthétiser les iodures hypervalents BI-OOC₈ et BI-OAcOEt respectivement (Figure 132 et Figure 133). Le spectre RMN ¹H de BI-OOC₈ indique la présence d'importantes traces résiduelles d'acide octanoïque malgré les tentatives de purification par lavage. Cependant, il est difficile de déterminer sa proportion réelle du fait que ce iodure n'est que partiellement soluble dans les solvants deutérés testés.

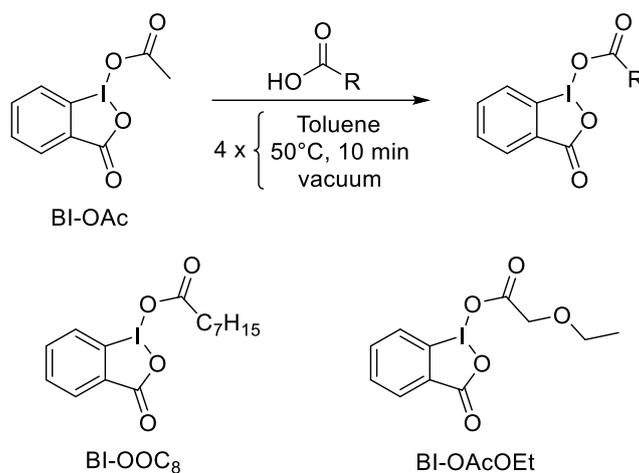


Figure 132 : Méthode de synthèse de dérivés de BI-OAc.

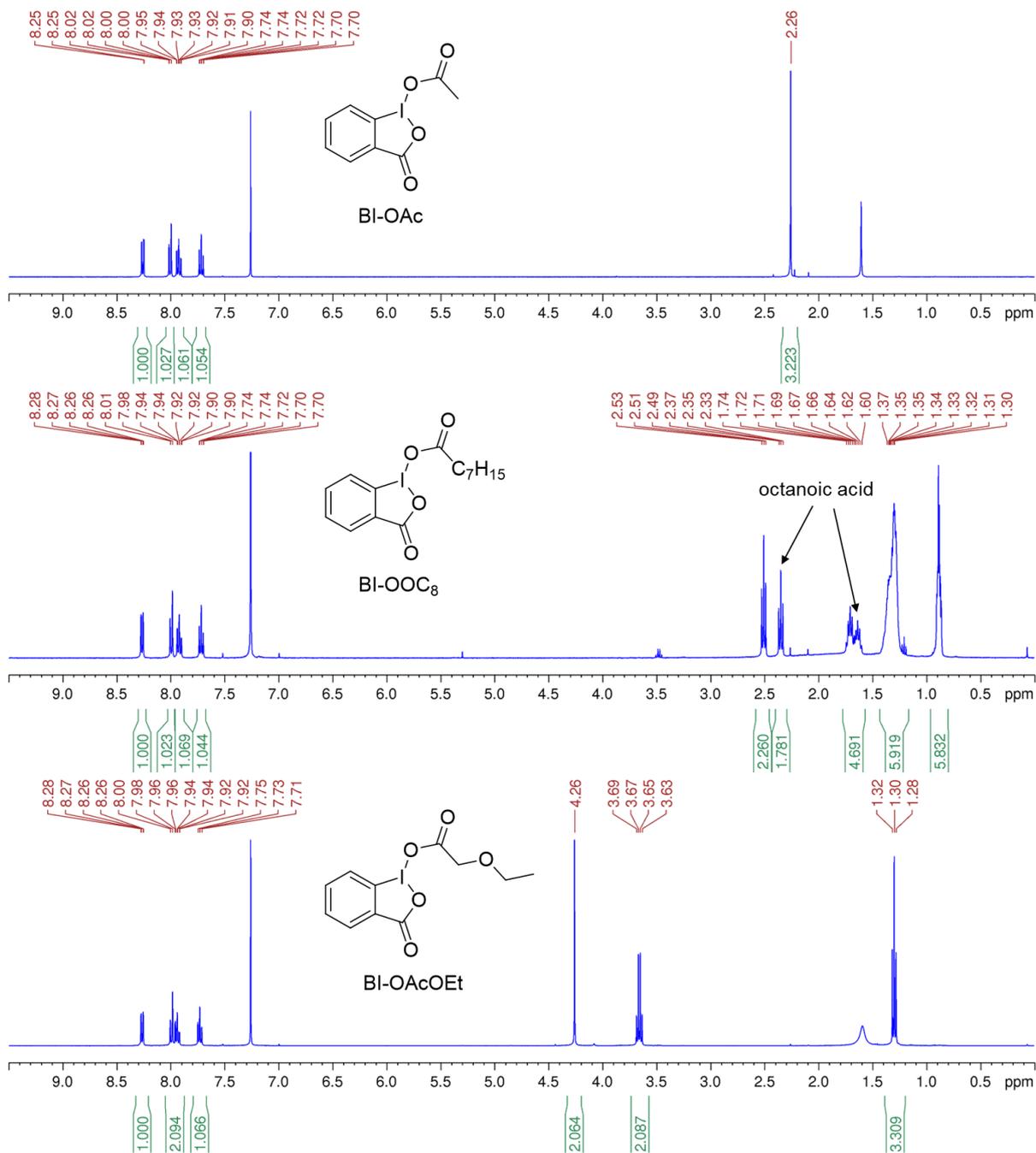


Figure 133 : Spectres RMN ¹H (CDCl₃) des différents iodures hypervalents utilisés.

L'activation thermique de ces différents iodures hypervalents a été suivie par DSC (Figure 134), pour des mélanges réactionnels comportant HBOA (1 éq.), PEG-triol (0,6 éq.), 4CzIPN (0,01 éq.) et l'iodure (2,2 éq.). La Figure 15 représente les thermogrammes des mélanges réactionnels au cours d'une montée en température de 20°C à 200°C à la vitesse de 10°C/min. Dans chaque cas, un intense pic exothermique compris entre 140°C et 150°C témoigne de la thermoactivation des réactions (décarboxylation + polymérisation). Les iodures peuvent alors être classés par ordre croissant en fonction de la température de début d'exotherme: BI-OAc < BI-OAcOEt \lesssim BI-OOC₈. Pour ces deux derniers, ces températures sont

très proches. Cependant la température du maximum d'exotherme de BI-OOC₈ est supérieure à celle de BI-OAcOEt, qui est très similaire à celle de BI-OAc. Les enthalpies de ces exothermes sont, quant à elles, semblables, bien que légèrement inférieures pour BI-OAcOEt.

Ainsi, les résultats obtenus par activation thermique suggèrent que le changement de ligand du iode affecte de manière modérée la stabilité de la liaison I-O, et l'énergie nécessaire à l'amorçage de ces réactifs. Même s'ils ne sont pas représentatifs de la méthode d'activation utilisée dans ce chapitre, ils permettent d'être optimiste quant à la capacité de ces nouvelles molécules à jouer leur rôle d'oxydant au cours d'un processus photo-activé. Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'échauffement provoqué par la lampe UV, ~ 60°C, n'induit pas l'amorçage thermique de la réaction, une condition nécessaire dans ce chapitre pour pouvoir se concentrer sur les phénomènes photo-induits.

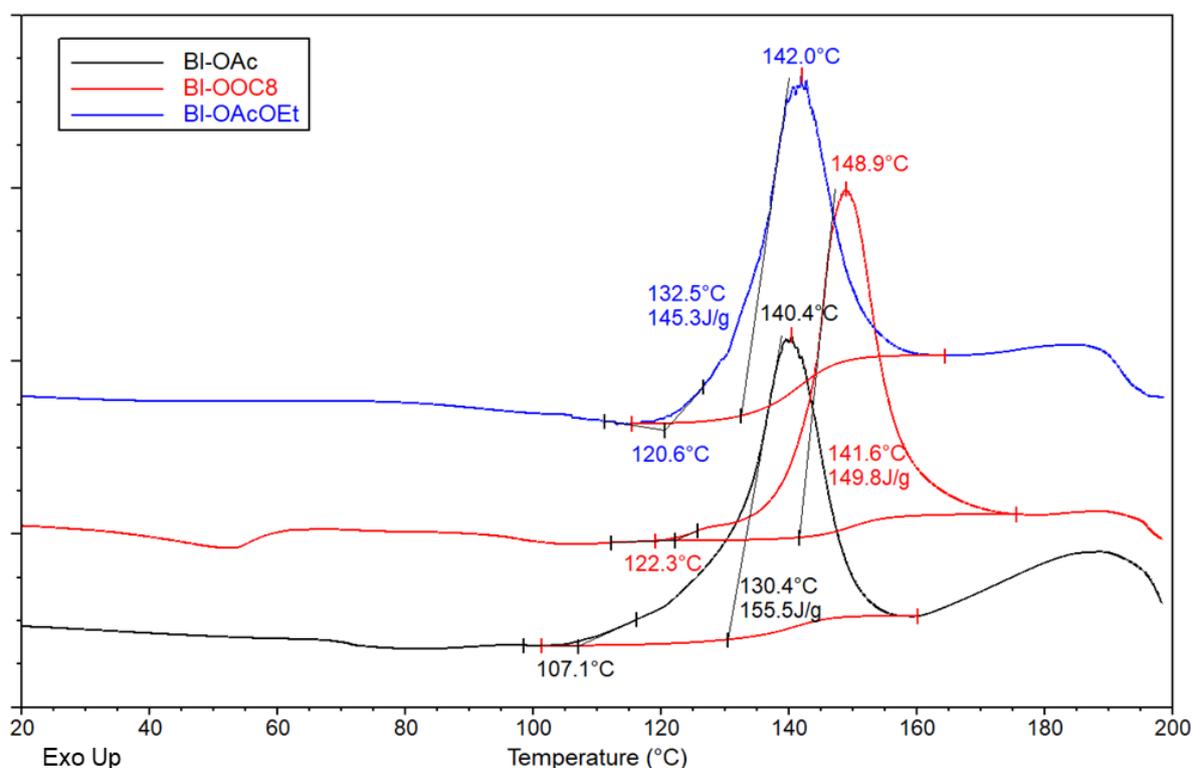


Figure 134 : Thermogrammes DSC (10°C/min) des réactions utilisant divers iodures hypervalents.

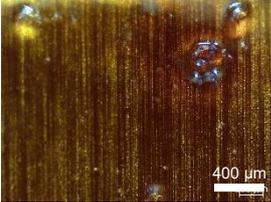
BI-OOC₈ et BI-OAcOEt, tous deux solides, sont facilement dispersables dans les polyols utilisés, bien que non solubles. Ils permettent d'obtenir des formulations dont l'application en fine couche sur des substrats est plus aisée que dans le cas de BI-OAc. Ainsi, des films ont été obtenus en utilisant le PEG-triol et le PEG-tétraol comme polyol et HBOA comme acide oxamique (Tableau 10). Tous les films semblent homogènes après polymérisation, hormis celui obtenu à partir BI-OAcOEt et de PEG-triol (entrée 13). Dans ce

cas, la microscopie optique montre des signes évidents de présence de cristaux. Le thermogramme DSC de ce film (Figure 135) comporte un pic de fusion aux alentours de 156°C, caractéristiques de l'acide iodobenzoïque, le produit de décomposition de l'iodure hypervalent. Globalement, il semble donc que ces deux nouveaux oxydants garantissent une assez bonne homogénéité des films tout au long du processus de photo-polymérisation.

Les analyses DSC indiquent que, pour un polyol donné, les deux nouveaux iodures donnent des matériaux avec des T_g similaires, *i.e.* $\sim -43^\circ\text{C}$ et $\sim -26^\circ\text{C}$ pour le PEG-triol et le PEG-tetraol respectivement (Figure 135). Les deux iodures semblent donc offrir des systèmes dont la réactivité est approximativement la même. En revanche, ces T_g sont significativement plus faibles que celles des matériaux équivalents obtenus avec BI-OAc (Tableau 7 entrée 3, Tableau 8 entrée 8), *i.e.* $\sim -35^\circ\text{C}$ et $\sim -15^\circ\text{C}$ pour le PEG-triol et le PEG-tetraol respectivement. Ce résultat peut être expliqué par une polymérisation moins efficace avec BI-OOC₈ et BI-OAcOEt, ou par l'effet plastifiant des acides carboxyliques résiduels, moins volatiles que AcOH. L'intensité des pics endothermiques consécutifs au passage de la T_g indique un dégazage conséquent d'espèces volatiles, y compris dans des gammes de température sensiblement supérieures à celles observées pour BI-OAc ($\sim 100^\circ\text{C}$).

L'analyse FTIR des films (Figure 136) montre très clairement que, dans le cas des films obtenus à partir de BI-OAcOEt (entrée 13 et 14), des bandes de vibrations caractéristiques des acides oxamiques sont encore visibles après exposition aux UV (3346 cm^{-1} et 3205 cm^{-1}). Pour les films dérivés de BI-OOC₈, les bandes caractéristiques des acides oxamiques apparaissent très légèrement dans le cas de la formulation contenant le PEG-tetraol (entrée 12). Elles ne sont plus détectables dans le cas de la formulation à base de PEG-triol (entrée 11). Dans l'ensemble, ces résultats suggèrent que les deux nouveaux iodures sont sensiblement moins efficaces que BI-OAc. Cela explique en partie pourquoi les T_g des matériaux obtenus sont plus faibles dans leur cas.

Tableau 10 : Films PU produits en utilisant des dérivés de BI-OAc comme iodures hypervalents.

Entrée ^[a]	Film	Microscopie Optique	OA	Polyol	Iodure hypervalent	T _g [°C]
11			HBOA	PEG-triol	BI-OOC ₈	-43.8
12			HBOA	PEG-tétraol	BI-OOC ₈	-24.3
13			HBOA	PEG-triol	BI-OAcOEt	-43.4
14			HBOA	PEG-tétraol	BI-OAcOEt	-29.3

[a] Tous les échantillons ont été produits avec 4CzIPN (0.01 éq.) comme photocatalyseur en utilisant la lampe UV à 100% de puissance pour 40 cycles de 3 min/3min d'irradiation, sauf exception précisée.

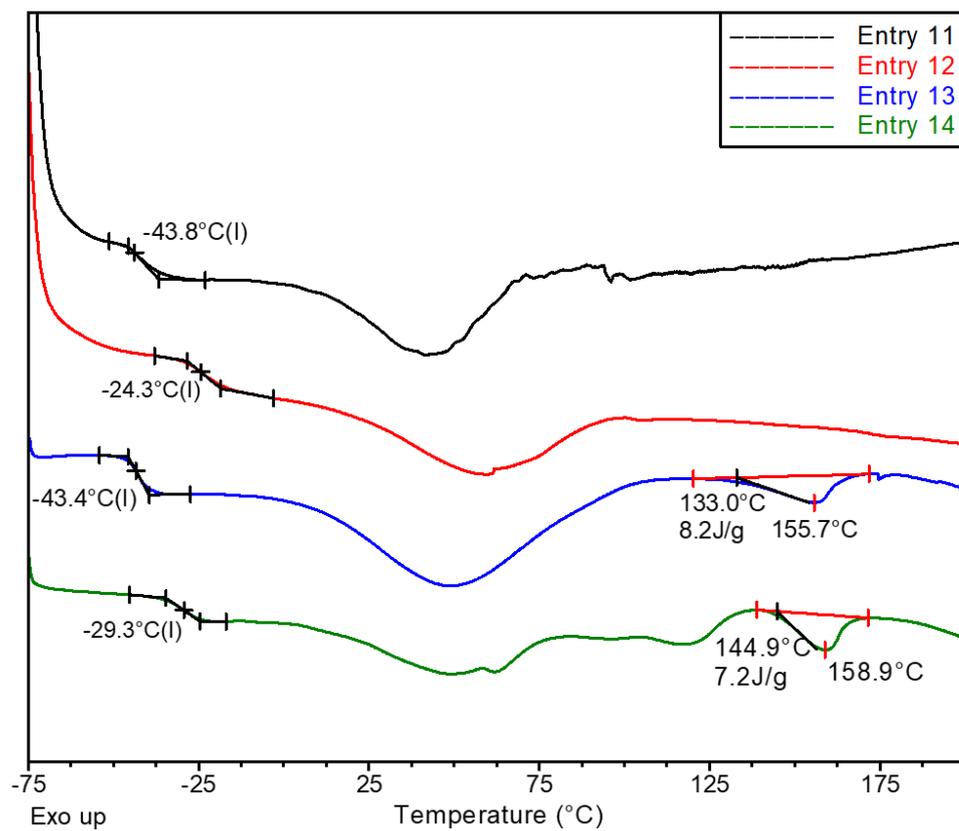


Figure 135 : Thermogrammes DSC des films PU du Tableau 10.

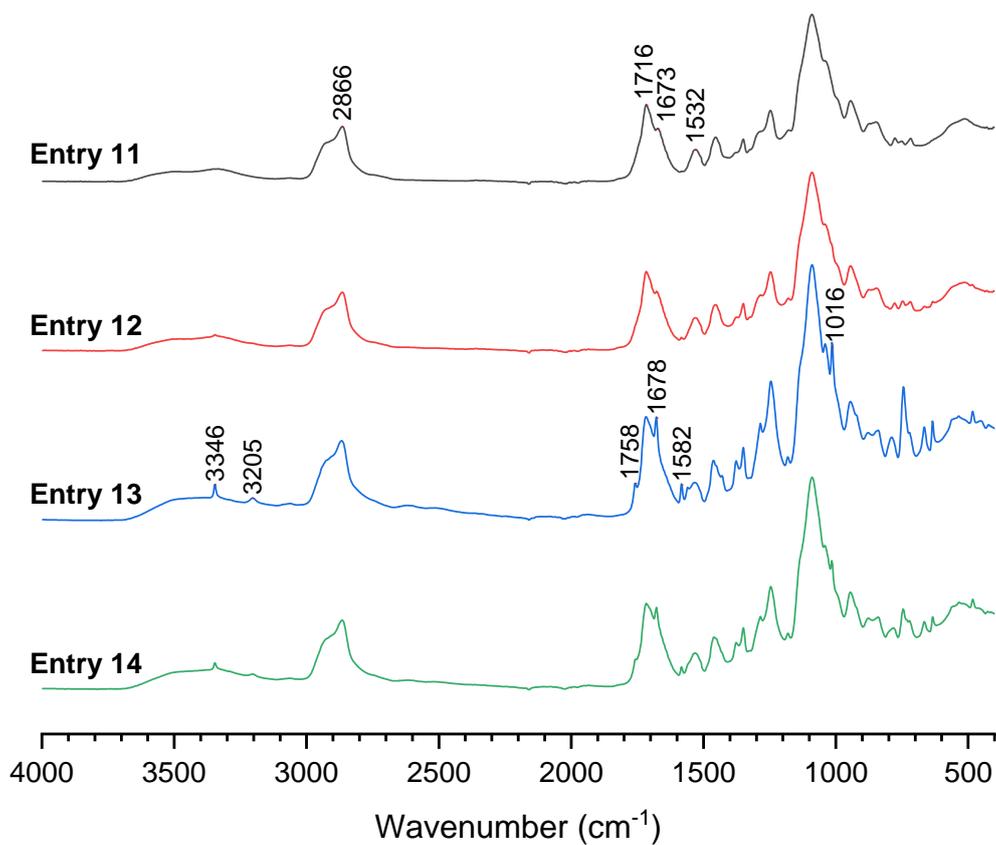


Figure 136 : Spectres FTIR des films PU du Tableau 10.

2.2.2. Étude de réactions modèles

La réactivité de ces différents iodures hypervalents a alors été évaluée à travers des suivis cinétiques de réactions modèles par RMN du proton. Ces réactions modèles ont été réalisées avec l'acide *n*-butyloxamique (1 équ.), l'hexan-1-ol (1 équ.), l'iodure hypervalent (1,2 équ.) et 4CzIPN (0,01 équ.), dans CDCl_3 afin de réaliser la réaction directement dans un tube RMN. Le tube est alors irradié avec la lampe utilisée jusqu'ici, et la réaction est suivie par RMN du proton, jusqu'à 3h d'irradiation cumulée. Pour éviter l'échauffement trop important dû à la lampe, les échantillons sont irradiés au maximum pendant 2,5 min consécutives, suivies de 2,5 min de refroidissement.

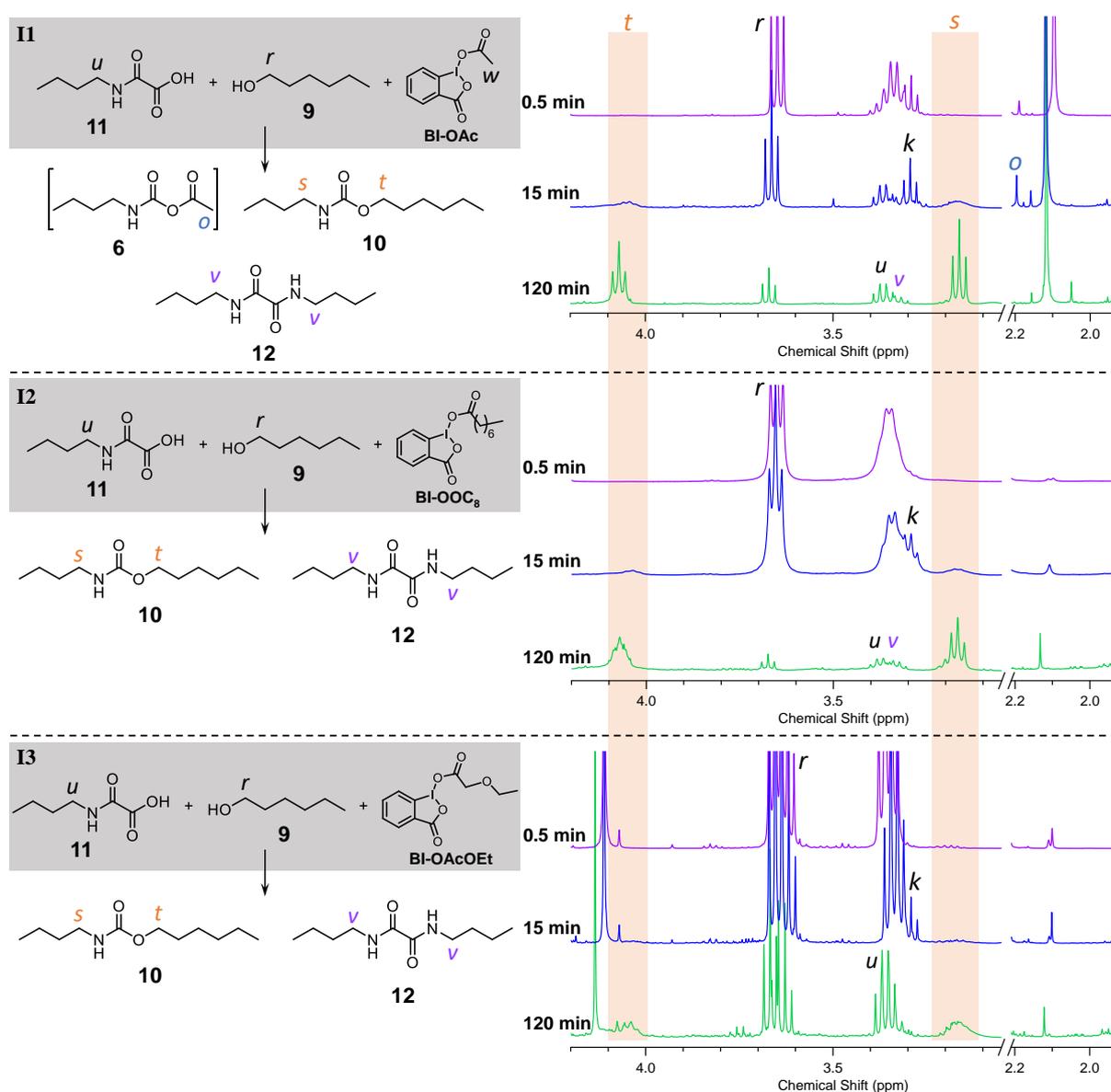


Figure 137 : Suivi par RMN ^1H des réactions modèles I1-3 (CDCl_3).

La réaction modèle **I1** exploite le BI-OAc comme iodure hypervalent. Dès 30 secondes de réaction, le signal **k** des atomes d'hydrogène en position α de l'isocyanate est observé à 3,29 ppm ; s'ensuit la formation de l'uréthane caractérisée par les signaux des hydrogènes en position α à 3,16 (**s**) et 4,06 ppm (**t**) (Figure 137). En parallèle, la formation de *N*-carboxyanhydride (NCA) est détectée grâce à l'apparition du signal **o** à 2,19 ppm, disparaissant par la suite. Le NCA semble formé en quantité moins importante que lors de la réaction modèle **M3**, *i.e.* lors de l'activation thermique, car l'utilisation de PIDA implique la formation de deux molécules d'acide acétique par molécule d'iodure hypervalent, tandis que l'utilisation de BI-OAc ne génère qu'une seule molécule d'AcOH. De plus, contrairement à la voie thermique, le singulet **p** du CH₃ de l'amide terminal à 1,98 ppm n'est pas détecté et seule une trace à 1,95 ppm pourrait potentiellement correspondre à ce produit secondaire. La décarboxylation de NCA menant à la formation d'amide n'a donc pas lieu en quantité significative dans ces conditions. Au cours de la réaction, le signal correspondant aux protons **u** du carbone en position α de l'acide oxamique à 3,37 ppm est, dans un premier temps, en grande partie décalé à 3,34 ppm, phénomène pouvant correspondre à la formation de l'intermédiaire correspondant à l'échange de ligand de BI-OAc avec l'acide oxamique (Figure 120). Il semble, cependant, qu'une part des fonctions acides oxamiques ne réagisse pas, car le signal **u** à 3,37 ppm est encore observé après 3 heures cumulées d'irradiation. Ceci peut être expliqué par une potentielle dégradation de l'iodure hypervalent dans ces conditions, limitant la conversion de l'acide oxamique. En effet, bien qu'il absorbe peu à cette longueur d'onde dans ce solvant (*cf.* spectre UV-Vis de BI-OAc en Figure 138), l'analyse RMN d'une solution de BI-OAc dans CDCl₃ après 1 heure d'irradiation sous UV (Figure 139) suggère que, dans les conditions de cette étude, BI-OAc se dégrade en un mélange d'espèces non identifiées à ce stade. La formation d'oxalamide est aussi observée grâce à l'apparition d'un quadruplet **v** à 3,32 ppm, confirmant un mécanisme réactionnel passant par un radical carbamoylé. Après ces 3 heures d'irradiation cumulée, il reste environ 20% d'acide oxamique non-converti, tandis que l'uréthane représente 64% des produits formés et l'oxalamide 6%. D'autres produits secondaires indéterminés semblent donc être formés dans ces conditions.

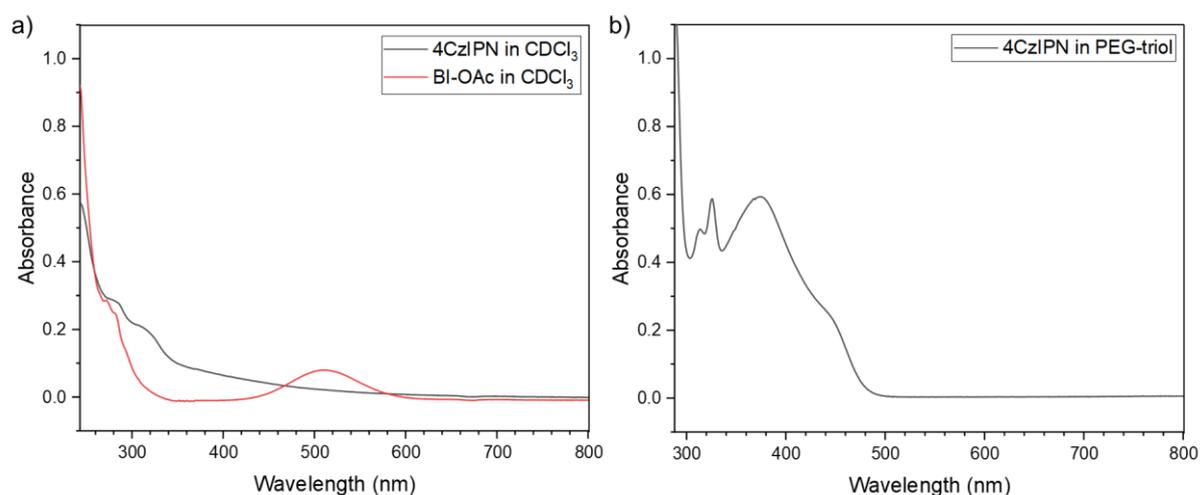


Figure 138 : Spectre d'absorption UV-visible de a) 4CzIPN et BI-OAc dans CDCl_3 , et b) 4CzIPN dans le PEG-triol.

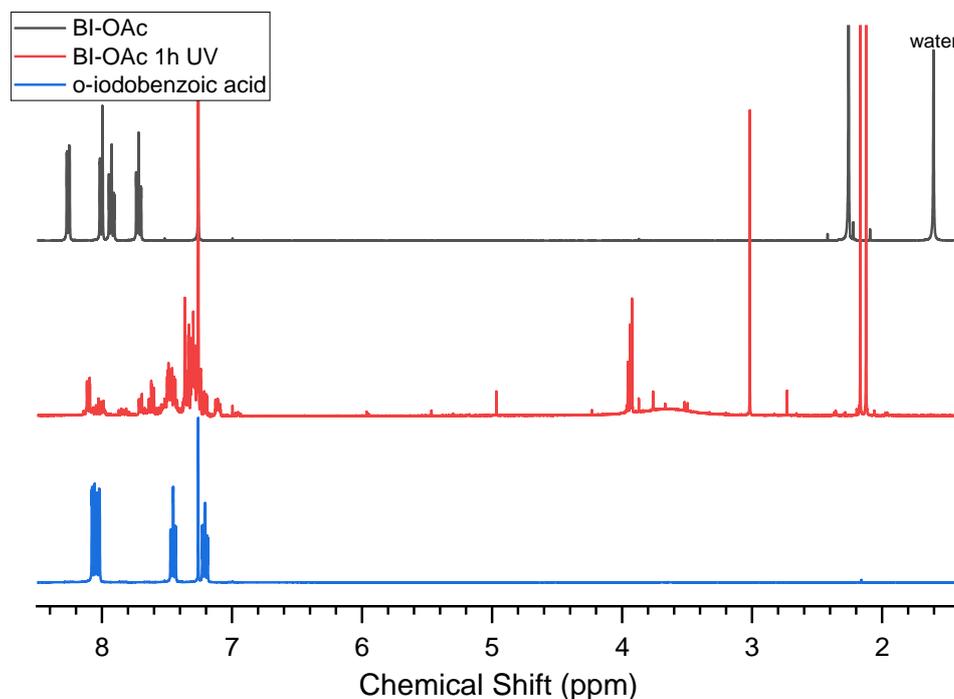


Figure 139 : Spectres RMN ^1H de BI-OAc (dans CDCl_3) avant et après 1h d'irradiation avec la lampe UV utilisée, et comparaison avec l'acide *o*-iodobenzoïque.

BI-OOC₈ a été utilisé comme iodure hypervalent dans une deuxième réaction modèle **I2** (Figure 137). Le signal **k**, correspondant à l'isocyanate, à 3,29 ppm est détecté dès 30 secondes d'irradiation, la formation d'uréthane est ensuite observée à 3,17 ppm (**s**) et 4,06 ppm (**t**). Il est par ailleurs difficile de distinguer la présence de NCA potentiellement formé à partir de cet isocyanate et de l'acide octanoïque, produit par réaction de BI-OOC₈. De plus, aucun triplet associable à l'amide correspondant n'est observé autour de 2,10 ppm,^[31] un

singulet vraisemblablement dû à l'AcOH provenant des traces de BI-OAc utilisé comme précurseur est seulement observé. À l'instar de **I1**, après 3 heures d'irradiation, des multiplets correspondant à l'acide oxamique (**u**) et à l'oxalamide (**v**) sont observés à 3,37 et 3,33 ppm, conduisant aux mêmes conclusions. Toutefois, la conversion d'acide oxamique et d'alcool est ici plus avancée (cf. Figure 141). Il serait donc intéressant de caractériser la stabilité de BI-OOC₈ sous ce type d'irradiation.

Enfin, la réaction modèle **I3** fait intervenir BI-OAcOEt comme iodure hypervalent (Figure 137). Cette fois, la formation d'isocyanate est détectée après 10 minutes d'irradiation (**k**), suivie de la lente formation de l'uréthane (**s** et **t**). Dans ce cas-ci, il est plus difficile d'apprécier l'évolution de **s** à cause des signaux du ligand de l'iodure (4,26 ppm) et de l'acide carboxylique en résultant (4,12 ppm). Il en est de même pour le signal **r** des protons en position α de l'alcool à 3,65 ppm, jouté par les signaux à 3,66 et 3,62 ppm de BI-OAcOEt et de l'acide éthoxyacétique, respectivement. Après 3 heures d'irradiation, l'avancement encore faible de la réaction laisse tout de même apparaître le signal **v** de l'oxalamide à 3,32 ppm. Le singulet apparaissant à 2,12 ppm durant les réactions **I2** et **I3** ne semble pas correspondre à la formation d'AcOH, par réaction de BI-OAc résiduel dans BI-OOC₈ et BI-OAcOEt. En effet, le signal de l'acétate de BI-OAc à 2,26 ppm n'est détecté qu'à l'état de traces sur les spectres de ces deux iodures hypervalents (Figure 133), et serait visible dès le début de la réaction, ce qui n'est pas le cas ici. Un singulet pouvant correspondre aux hydrogènes en position α de l'acide éthoxyacétique est observé à 4,11 ppm avant même le début de la réaction, bien que BI-OAcOEt ne comporte qu'une trace de cet acide carboxylique (Figure 140c). Ceci peut être expliqué par un échange de ligand entre l'iodure hypervalent et l'acide oxamique, comme proposé dans le mécanisme en Figure 120,^[19] libérant l'acide carboxylique provenant du ligand initial. Ce phénomène est aussi observé chez **I1**, avec un singulet significatif à 2,09 ppm, attribuable à l'acide acétique, avant irradiation (Figure 140a). Il n'est cependant pas distinguable chez **I2** car l'acide octanoïque est déjà présent comme impureté significative sur le spectre RMN de BI-OOC₈ (Figure 140).

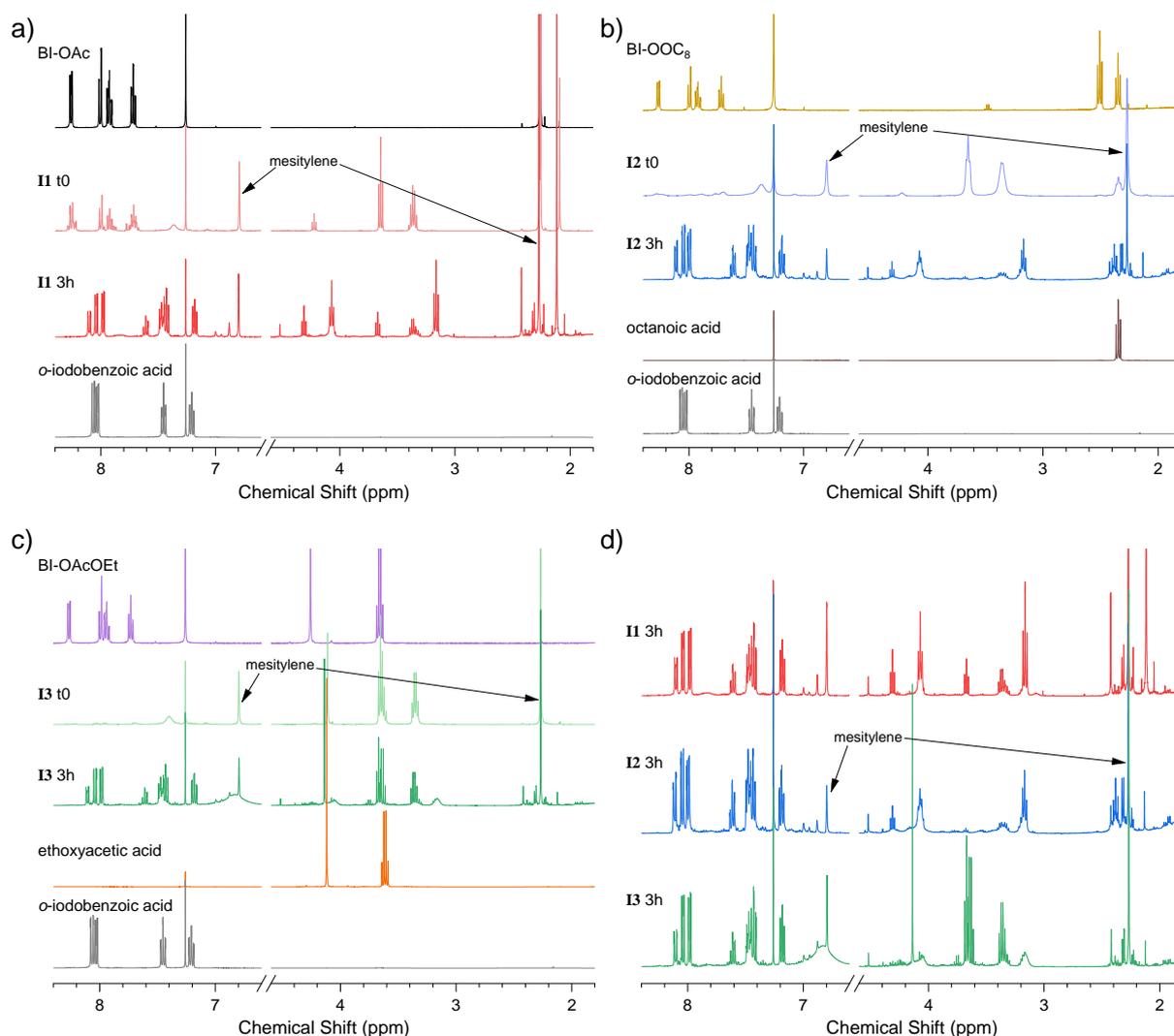


Figure 140 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3) des réactions a) I1, b) I2, et c) I3, avant et après 3h d'irradiation, comparés aux iodures hypervalents utilisés et à leurs résidus. d) Comparaison des résultats des trois réactions modèles après 3h.

En comparant les spectres RMN ^1H des réactifs et produits finaux, les signaux aromatiques observés au bout de 3h de réaction confirment la consommation totale des iodures hypervalents utilisés (Figure 140). Deux types de composés aromatiques en résultent, l'un d'entre eux, majoritaire, présente des signaux très semblables à l'acide *o*-iodobenzoïque avec un léger déplacement, correspondant potentiellement à sa base conjuguée comme le suggère le mécanisme réactionnel (Figure 120). Cependant, le second composé, distingué par un doublet à 8,11 ppm et deux triplets à 7,61 et 7,47 ppm n'a pas été isolé ni identifié ; il pourrait correspondre à un produit de réaction du composé aromatique majoritaire avec l'acide acétique ou à un dimère. La formation de ce composé n'est pas décrite dans les travaux de Landais,^[19] servant de base à cette étude, mais la source plus puissante et le rayonnement plus énergétique utilisés ici peuvent être à l'origine de cette différence.

Les vitesses de formation d'uréthane durant ces différentes réactions modèles ont été comparées (Figure 141). L'utilisation de BI-OAc mène à une cinétique plus rapide que les deux autres oxydants, cependant, durant **I1**, la formation d'uréthane atteint une asymptote autour de 64% du rendement théorique après 3h d'irradiation. BI-OOC₈ et BI-OAcOEt ne sont que partiellement solubles dans CDCl₃, ce qui est vraisemblablement la cause de la lente évolution de la quantité d'uréthane produite au début des réactions **I2** et **I3**, et impacte la qualité des analyses RMN au début des suivis cinétiques (Figure 19). Après 20 minutes d'irradiation, la formation d'uréthane augmente de manière plus prononcée, la présence d'acide carboxylique produit par réaction des iodures aide à la solubilisation de ces derniers, et peut aussi jouer le rôle de catalyseur acide (Chapitre 2). De plus, la consommation progressive de l'iodure hypervalent permet de déplacer l'équilibre de dissolution. Après 3 heures de réaction, **I2** atteint un rendement en uréthane d'environ 90%, tandis que **I3**, ayant une cinétique bien plus lente dans ces conditions, atteint environ 40%.

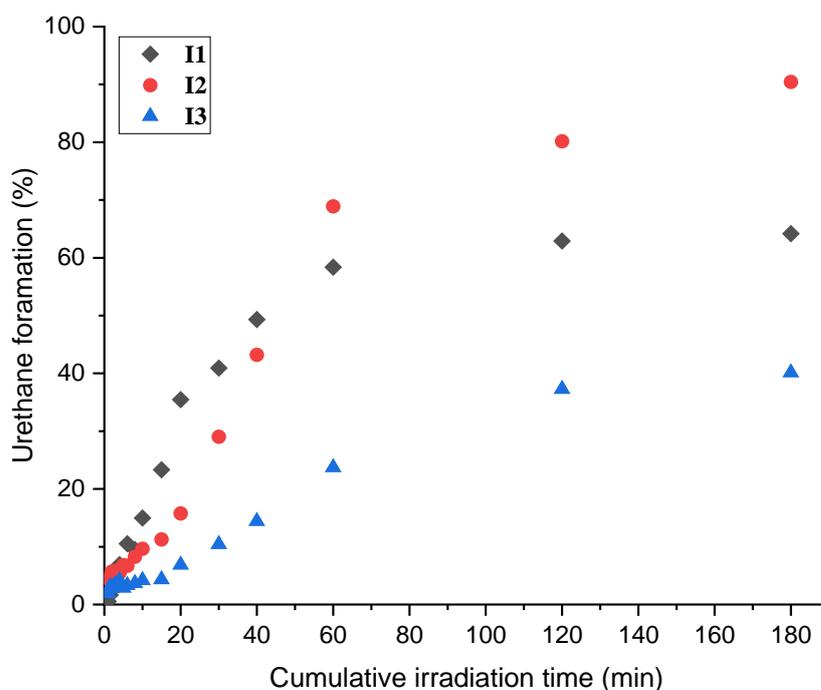


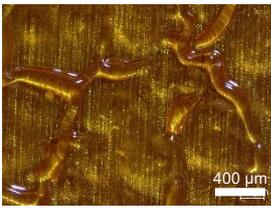
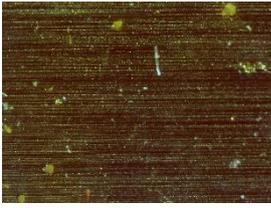
Figure 141 : Evolution de la formation d'uréthane, par rapport à la quantité théorique maximale, pour les réactions modèles **I1-3**.

Ces réactions modèles sont effectuées dans des conditions très différentes des films produits en masse. Comme expliqué précédemment, BI-OAc est plus soluble dans CDCl₃ que les autres iodures hypervalents, mais n'est pas soluble dans les polyols utilisés. De plus, l'absorption spectroscopique de 4CzIPN est très différente entre ces différents milieux (cf. spectre UV-Vis de 4CzIPN en Figure 138). De plus, les conditions statiques utilisées pour la formation de films entraînent une diffusion limitée des réactifs.

2.3. Formulations mixtes

Suite à ces différentes stratégies, ayant pour but d'obtenir des formulations plus homogènes, et dans l'objectif de permettre un dépôt plus simple et potentiellement une meilleure interaction entre les réactifs, des films PU ont été produits en exploitant l'EDR-BOA et les nouveaux iodures hypervalents BI-OOC₈ et BI-OAcOEt (Tableau 11).

Tableau 11 : Films PU produits en combinant l'utilisation d'EDR-BOA et de iodures hypervalents modifiés.

Entrée ^[a]	Film	Microscopie Optique	OA	Polyol	Iodure hypervalent	T _g [°C]
15			EDR-BOA	PEG-tétraol	BI-OOC ₈	-28.1
16			EDR-BOA	PEG-tétraol	BI-OAcOEt	-21.3

[a] Tous les échantillons ont été produits avec 4CzIPN (0.01 éq.) comme photocatalyseur en utilisant la lampe UV à 100% de puissance pour 40 cycles de 3 min/3min d'irradiation, sauf exception précisée.

Ces films transparents ne laissent apparaître que de très rares particules solides et leur T_g semblent indiquer une polymérisation efficace (Figure 142). La T_g du film en entrée 16 est même étonnamment supérieure à celle de son homologue produit avec BI-OAc (Tableau 9, entrée 10). Les analyses FTIR (Figure 143) confirment une consommation totale des acides oxamiques et des isocyanates. Ces formulations semblent donc prometteuses pour la formation de revêtements photoréticulables à partir d'acides oxamiques.

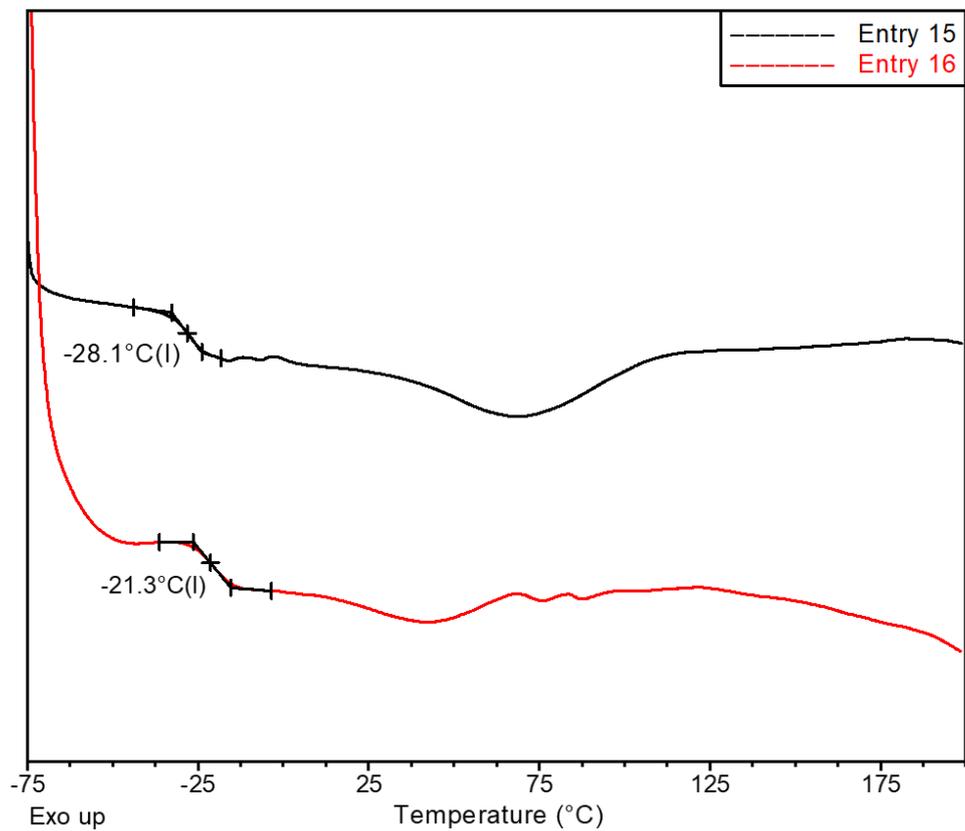


Figure 142 : Thermogrammes DSC des films PU du Tableau 11.

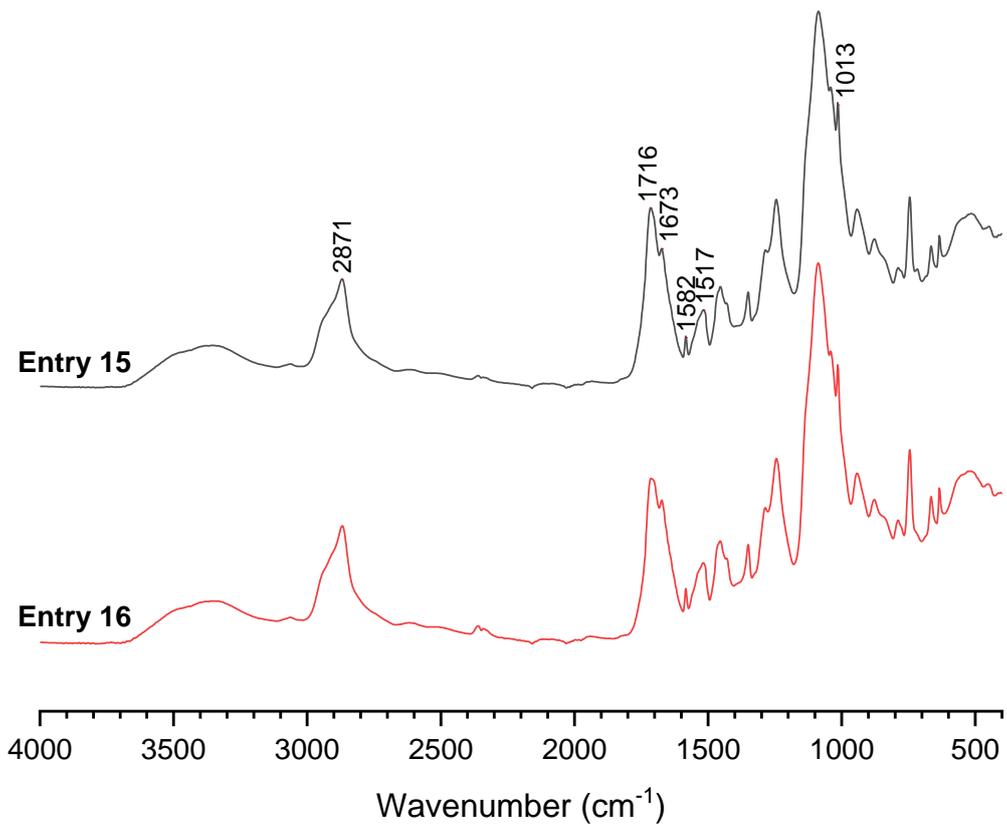


Figure 143 : Spectres FTIR des films PU du Tableau 11.

Conclusion et perspectives

La photoactivation de la réaction de polymérisation de bis(acides oxamiques) avec des polyols a été développée en masse pour la production de films polyuréthane sous rayonnement UV. La faible pénétration du rayonnement utilisé et le phénomène de décarboxylation nécessitent de travailler sur des films de faible épaisseur, afin d'obtenir des revêtements homogènes. L'utilisation de monomères liquides et le développement des iodures hypervalents plus aisément dispersables dans le mélange a permis la préparation de formulations plus facilement applicables et la formation de films comportant moins de défauts. Ces iodures hypervalents peuvent être obtenus facilement, à partir de BI-OAc, et avec des structures variées. Il serait intéressant d'exploiter davantage ces formulations en utilisant des méthodes d'applications contrôlées (doctor blade, spray) pour se rapprocher des conditions des procédés industriels usuels. Il serait idéal de développer des oxydants liquides permettant de rendre ces procédés et la polymérisation plus efficaces. Cette voie peut aussi être prometteuse pour des applications en impression 3D par DLP ou stéréolithographie. En effet, l'utilisation d'un négatif, comme présenté en Figure 144, montre que cette méthode permet bien de garantir un contrôle spatial de la polymérisation.

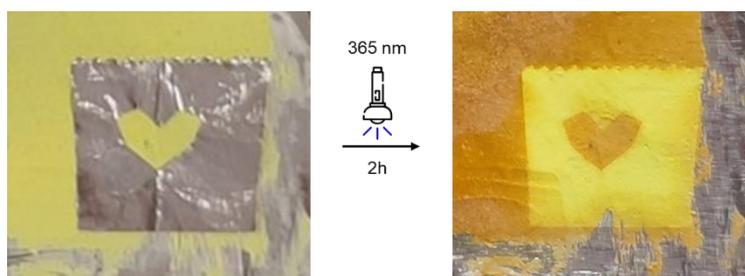


Figure 144 : Résultat obtenu après irradiation lors de l'utilisation d'un masque dans les conditions de l'entrée 3.

Références

- [1] TechSci Research, "Polyurethane (PU) Coatings Market Size and Trends 2028," can be found under https://www.techsciresearch.com/report/polyurethane-pu-coatings-market/4652.html?trk=article-ssr-frontend-pulse_little-text-block, n.d.
- [2] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 9422–9441.
- [3] H. Honarkar, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2018**, *39*, 507–516.
- [4] D. Dieterich, *Progress in Organic Coatings* **1981**, *9*, 281–340.
- [5] B. K. Kim, J. C. Lee, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1996**, *34*, 1095–1104.
- [6] M. Melchior, M. Sonntag, C. Kobusch, E. Jürgens, *Progress in Organic Coatings* **2000**, *40*, 99–109.
- [7] Z. W. Wicks, D. A. Wicks, J. W. Rosthauser, *Progress in Organic Coatings* **2002**, *44*, 161–183.
- [8] D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 352–418.
- [9] F. E. Golling, R. Pires, A. Hecking, J. Weikard, F. Richter, K. Danielmeier, D. Dijkstra, *Polymer International* **2019**, *68*, 848–855.
- [10] J. Yang, H. Joo, M. Kwon, S. Kim, S.-W. Joo, S. M. Noh, H. Paik, *Progress in Organic Coatings* **2023**, *177*, 107408.
- [11] J. Xu, Y. Jiang, T. Zhang, Y. Dai, D. Yang, F. Qiu, Z. Yu, P. Yang, *Progress in Organic Coatings* **2018**, *122*, 10–18.
- [12] J. Fei, Y. Rong, L. Zhu, H. Li, X. Zhang, Y. Lu, J. An, Q. Bao, X. Huang, *Macromolecular Rapid Communications* **2023**, *44*, 2300211.
- [13] X. Li, R. Yu, Y. He, Y. Zhang, X. Yang, X. Zhao, W. Huang, *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 1511–1516.
- [14] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* **2012**, *53*, 2691–2698.
- [15] L.-T. T. Nguyen, J. Devroede, K. Plasschaert, L. Jonckheere, N. Haucourt, F. E. D. Prez, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1546–1556.
- [16] L. H. Sinh, K. Harri, L. Marjo, M. Minna, N. D. Luong, W. Jürgen, W. Torsten, S. Matthias, S. Jukka, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 50706–50709.
- [17] N. Zivic, N. Sadaba, N. Almandoz, F. Ruipérez, D. Mecerreyes, H. Sardon, *Macromolecules* **2020**, *53*, 2069–2076.
- [18] M. Soto, R. M. Sebastián, J. Marquet, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5019–5027.
- [19] G. G. Pawar, F. Robert, E. Grau, H. Cramail, Y. Landais, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9337–9340.
- [20] I. M. Ogbu, D. M. Bassani, F. Robert, Y. Landais, *Chemical Communications* **2022**, *58*, 8802–8805.
- [21] W. F. Petersen, R. J. K. Taylor, J. R. Donald, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 874–877.
- [22] W. F. Petersen, R. J. K. Taylor, J. R. Donald, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 5831–5845.
- [23] Q.-F. Bai, C. Jin, J.-Y. He, G. Feng, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2172–2175.
- [24] A. H. Jatoi, G. G. Pawar, F. Robert, Y. Landais, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 466–469.
- [25] M. Jouffroy, J. Kong, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 2217–2221.
- [26] L. Wang, H. Wang, Y. Wang, M. Shen, S. Li, *Tetrahedron Letters* **2020**, *61*, 151962.
- [27] G. Kurtay, J. Lusseau, F. Robert, Y. Landais, *Synlett* **2023**, DOI 10.1055/a-2131-3368.

- [28] I. M. Ogbu, New Processes for the Synthesis of Urethanes and Polyurethanes, These de doctorat, Bordeaux, **2022**.
- [29] N. Sakkani, D. K. Jha, N. Sadiq, J. C.-G. Zhao, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 761–767.
- [30] F. Mocchi, G. Uccheddu, A. Frongia, G. Cerioni, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4163–4168.
- [31] H. K. Moon, G. H. Sung, B. R. Kim, J. K. Park, Y.-J. Yoon, H. J. Yoon, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2016**, *358*, 1725–1730.

Chapitre 5 : Synthèse de polyuréthanes à partir de bis-dioxazolones

Chapitre 5 : Synthèse de polyuréthanes à partir de bis-dioxazolones

1. Les dioxazolones comme précurseurs d'uréthanes	189
2. Synthèse d'uréthanes à partir de dioxazolones	191
2.1. Optimisation des conditions expérimentales	191
2.2. Réactivité des dioxazolones aromatiques	194
3. Synthèse de polyuréthanes à partir de bis-dioxazolones	195
3.1. Synthèse de polyuréthanes thermoplastiques	195
3.2. Synthèse de mousses polyuréthanes.	198
Conclusion et perspectives	201
Références	202

1. Les dioxazolones comme précurseurs d'uréthanes

Dans ce chapitre d'ouverture, les 1,4,2-dioxazol-5-ones, simplifiées en dioxazolones par la suite, ont été exploitées comme précurseurs d'isocyanate *in situ* pour la synthèse d'uréthanes et de polyuréthanes. Ces composés stables (exceptés leur dérivés fluorés),^[1] sont synthétisés simplement, en deux étapes, à partir d'acides hydroxamiques, eux-mêmes formés à partir d'acides carboxyliques (Figure 145).^[2] Ainsi, il est facile d'envisager la synthèse de dioxazolones biosourcées du fait de l'abondance en acides carboxyliques issus de la biomasse.

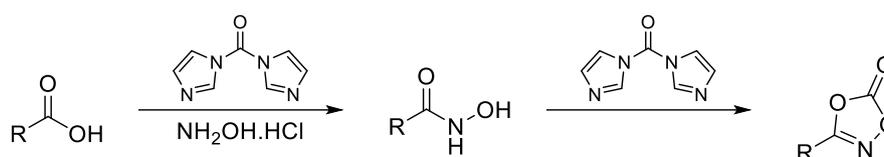


Figure 145 : Synthèse de dioxazolone à partir d'acide carboxylique.

La thermolyse ainsi que la photolyse des dioxazolones (et autres hétérocycles de structures proches) ont été décrites pour la première fois en 1968 par Sauer et Mayer^[3] qui ont ainsi pu isoler des isocyanates, des amides et des urées. D'un point de vue mécanistique, les auteurs ont émis l'hypothèse que la décarboxylation des dioxazolones conduit à la formation d'un intermédiaire nitrène d'acyle suivi d'un réarrangement de type Curtius (Figure 146a). Le passage par un intermédiaire oxyde de nitrile a aussi été envisagé, mais l'absence de formation de furoxane semble indiquer que cette possibilité est moins probable (Figure 146b).

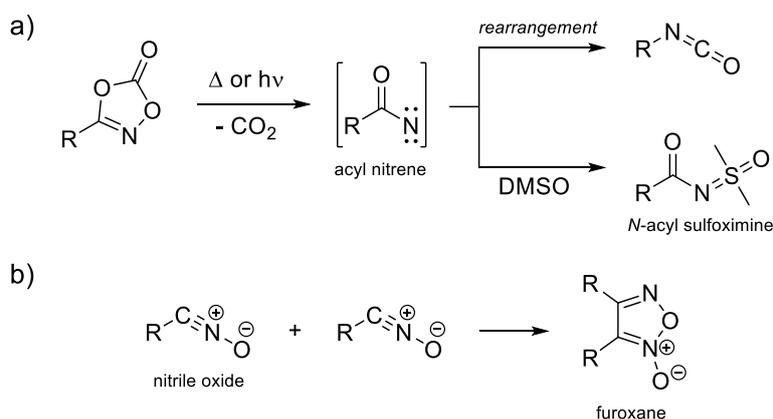


Figure 146 : a) Formation d'isocyanate et de *N*-acyl sulfoximine à partir de dioxazolone. b) Dimérisation d'oxyde de nitrile.

En 1973, Wolgemuth et Burk ont par la suite exploité ces composés pour la synthèse de polyuréthanes, en utilisant une bis-dioxazolone comme précurseur de diisocyanate, du PTMO (1000 g/mol) comme polyol et un mélange de sodium métallique, de *t*-BuOH et de DBTDL comme catalyseur (Figure 147a).^[4] Après 2 heures de réaction à 100°C sous pression

réduite, un polyuréthane de masse molaire élevée ($M_n = 82$ kDa, $M_w = 475$ kDa) mais présentant une dispersité importante ($\mathcal{D} = 5,8$) est obtenu. Le mécanisme alors proposé fait intervenir une base forte permettant de déprotoner l'alcool. L'attaque nucléophile de l'alcoolate correspondant sur la dioxazolone mène à l'ouverture du cycle et à la formation d'un intermédiaire anionique (Figure 147b). S'ensuit un réarrangement similaire au réarrangement de Lossen, donnant l'isocyanate correspondant en libérant du CO_2 . Après régénération de l'alcool, ce dernier attaque l'isocyanate pour produire un uréthane, au cours d'une réaction catalysée par DBTDL. Cet exemple est le seul trouvé dans la littérature illustrant la formation de polyuréthane à partir de dioxazolone.

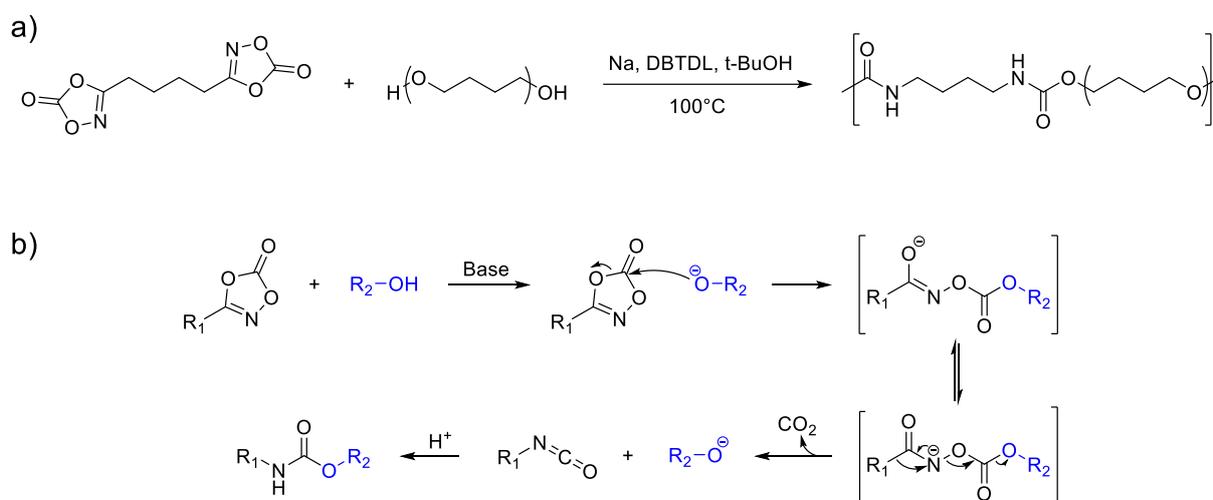


Figure 147 : a) Synthèse de polyuréthane à partir de bis-dioxazolone et b) mécanisme proposé par Wolgemuth et Burk.

Plus récemment, la réaction de dioxazolones avec la morpholine, en quantité stœchiométrique et sans ajout de catalyseur, a permis d'isoler un carbamate *O*-hydroxamique (Figure 148) stable, équivalent protoné de l'intermédiaire anionique évoqué plus tôt.^[5] Le réarrangement n'a lieu que lors de l'ajout d'une quantité supplémentaire de morpholine, permettant la déprotonation de cet intermédiaire, pour former l'urée correspondante, en accord avec le mécanisme proposé Wolgemuth et Burk.

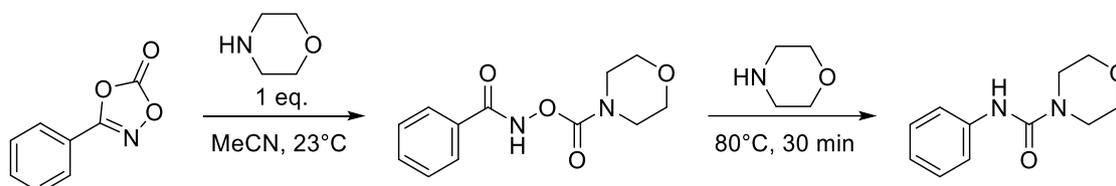


Figure 148 : Isolation d'intermédiaire et activation du réarrangement de Lossen.

Les dioxazolones ont aussi été utilisées pour des réactions d'amidation par formation de liaisons C-N par transfert d'un nitrène d'acyle grâce à des catalyseurs au rhénium, à l'iridium

ou au cobalt par exemple.^[6-9] De manière similaire, ils ont aussi été utilisés pour la synthèse de lactames, avec des cycles à 5 ou 6 membres formés par amidation intramoléculaire.^[2,3,8,10]

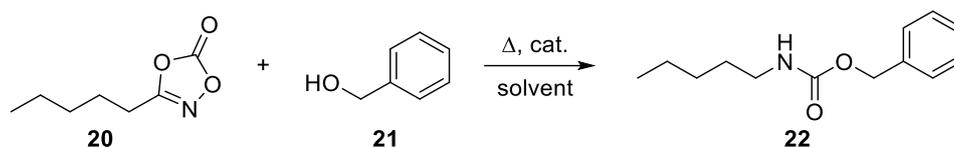
Dans ces travaux de thèse, l'utilisation de précurseurs dioxazolones en chimie des polymères a été évaluée dans la continuité des travaux séminaux de Wolgemuth et Burk, vieux de plus de 50 ans. La synthèse d'uréthanes et de polyuréthanes thermoplastiques à partir de mono- et de bis-dioxazolones a d'abord été étudiée afin d'optimiser les conditions réactionnelles. À l'instar des travaux effectués avec les acides oxamiques, l'exploitation de la décarboxylation de ces monomères a ensuite été envisagée pour la formation de mousses polyuréthanes auto-moussantes.

2. Synthèse d'uréthanes à partir de dioxazolones

2.1. Optimisation des conditions expérimentales

Dans un premier temps, la réaction entre la dioxazolone aliphatique **20** (3-pentyl-1,4,2-dioxazol-5-one, synthèse et caractérisation décrites en Annexe II.8) et l'alcool benzylique **21** (en excès) a été étudiée dans différentes conditions, en faisant varier la nature du solvant, la température, T, et le catalyseur (Tableau 12). À 60°C, en solution dans l'acétonitrile, et sans catalyseur, aucune réaction n'a été observée (Entrée 1), pas même la formation d'un intermédiaire carbonate O-hydroxamique. Les différentes tentatives réalisées en présence d'amines tertiaires et de DBTDL, catalyseurs couramment utilisés pour catalyser la réaction isocyanate-alcool, ont conduit uniquement à la formation de traces de l'uréthane attendu (Tableau 12, Entrées 2 à 5). L'utilisation de *tert*-butoxyde de potassium (*t*-BuOK) a donné un résultat similaire (Entrée 6) malgré une basicité plus élevée de ce dernier (pKa = 17). C'est en combinant deux catalyseurs, *t*-BuOK et DBTDL, d'une manière similaire aux travaux de Wolgemuth et Burk,^[4] que l'efficacité de la réaction a été drastiquement améliorée, même à température ambiante, avec des rendements isolés de l'ordre de 60-70 % (Entrées 8 et 9). En conservant ce système catalytique, mais en utilisant le DCM comme solvant, l'efficacité de la réaction est réduite (Entrée 10), tandis que l'utilisation de THF donne des résultats similaires à ceux obtenus dans MeCN (Entrées 11 à 13). Ce couple de catalyseurs permet aussi de réaliser la réaction en masse avec des rendements modérés compris entre 30 et 40 % (Entrées 14 à 16).

Tableau 12 : Optimisation de la réaction dioxazolone-alcool en utilisant une dioxazolone aliphatique.



Entrée ^[a]	Solvant (0.7 M)	Catalyseur (mol%)	T [°C]	t [h]	Rendement isolé ^[b] [%]
1	MeCN	—	60	16	N/A
2	MeCN	TBD (2)	60	16	12
3	MeCN	DABCO (2)	60	16	9
4	MeCN	DBU (2)	60	16	7
5	MeCN	PMDTA (2)	60	16	9
6	MeCN	DBTDL (2)	60	16	11
7	MeCN	<i>t</i> -BuOK (2)	60	16	7
8	MeCN	<i>t</i> -BuOK (2) / DBTDL (2)	28	16	66
9	MeCN	<i>t</i> -BuOK (2) / DBTDL (2)	60	16	74
10	DCM	<i>t</i> -BuOK (2) / DBTDL (2)	28	16	36
11	THF	<i>t</i> -BuOK (2) / DBTDL (2)	28	16	58
12	THF	<i>t</i> -BuOK (2) / DBTDL (2)	60	16	70
13	THF	—	60	16	N/A
14	—	<i>t</i> -BuOK (2) / DBTDL (2)	28	16	30
15	—	<i>t</i> -BuOK (2) / DBTDL (2)	60	16	54
16	—	—	60	16	N/A

[a] Réactions réalisées avec 1 éq. de pentyldioxazolone **20** et 3 éq. d'alcool benzylique **21**. [b] Obtenu par RMN ¹H.

Il est intéressant de noter que lors de ces essais, des produits secondaires ont été formés (Figure 149), et semblent être de nature différente selon le type de catalyseur, *i.e.* amines tertiaires, DBTDL et *t*-BuOK. Ces réactions secondaires peuvent potentiellement inclure la formation d'un carbonate O-hydroxamique (principe en Figure 148) ou encore d'un dérivé oxime-carbonate qui pourrait être produit par l'ouverture inverse du cycle de la dioxazolone par rapport au mécanisme décrit précédemment (Figure 150). Cette possibilité n'a été décrite que pour des dioxazolones à structures fluorées, et la stabilité de ce type de structure est incertaine.^[1] En combinant *t*-BuOK et DBTDL, l'occurrence de réactions secondaires est cependant drastiquement réduite (Figure 149).

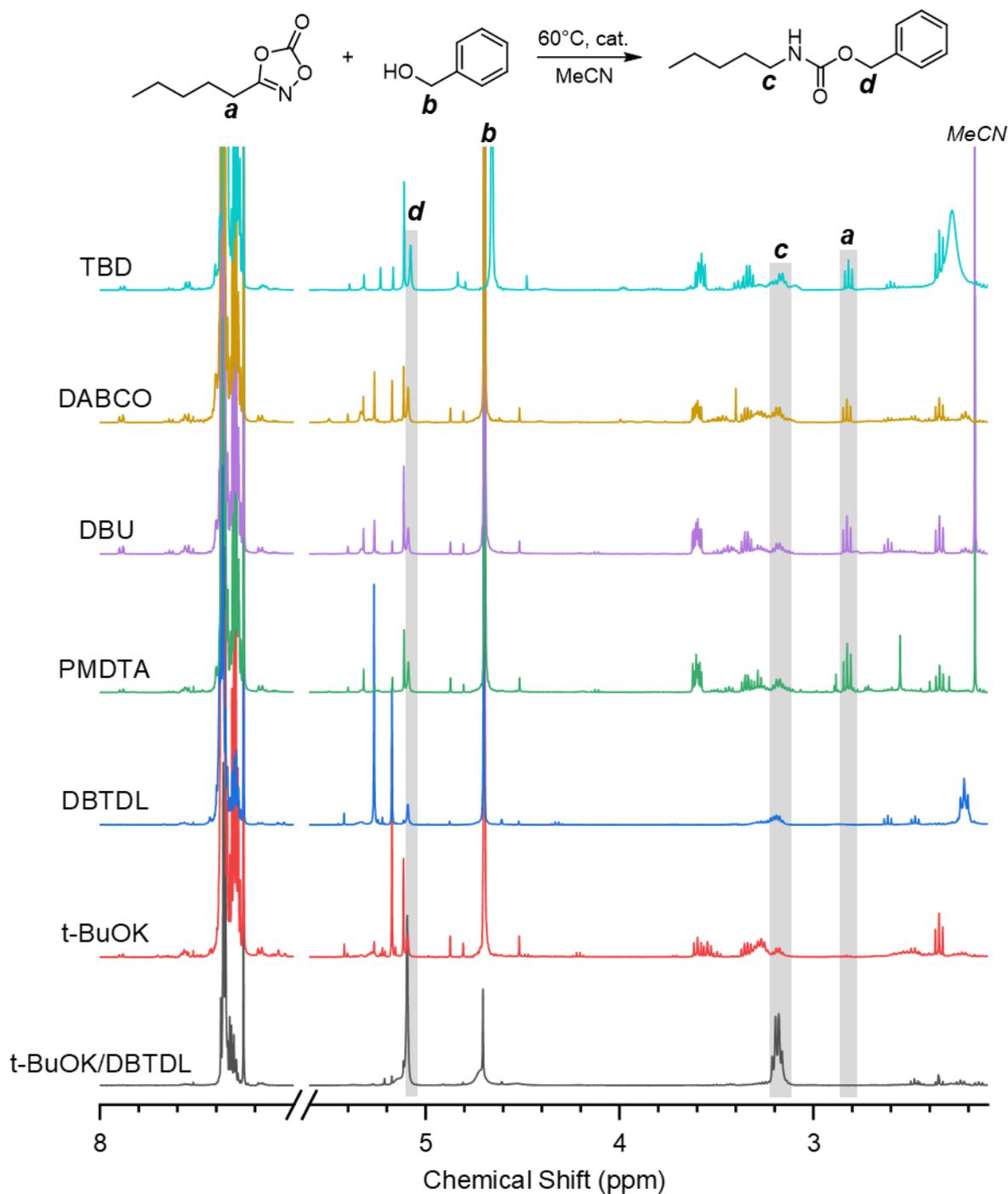


Figure 149 : Comparaison des spectres RMN ^1H (dans CDCl_3) de la réaction entre la pentyldioxazolone et l'alcool benzylique en présence de différents catalyseurs, à 60°C dans l'acétonitrile.

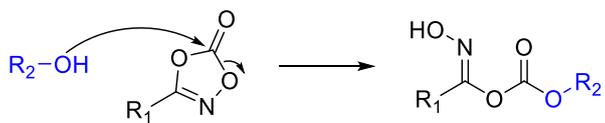
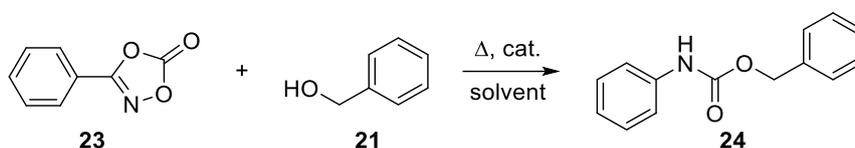


Figure 150 : Potentielle réaction secondaire formant un dérivé oxime-carbonate.

2.2. Réactivité des dioxazolones aromatiques

La réactivité des dioxazolones aromatiques a été évaluée par réaction entre la phényl dioxazolone **23** (synthèse et caractérisation décrites en Annexe II.8) et l'alcool benzylique **21** dans différentes conditions décrites dans le Tableau 13. Sans catalyseur, aucune réaction n'est observée dans l'acétonitrile (Tableau 13, Entrée 1), tandis que des traces d'uréthanes sont obtenues en utilisant le THF (Tableau 13, Entrée 2). En utilisant le système catalytique précédent, i.e. mélange *t*-BuOK/DBTDL, les rendements sont supérieurs à ceux obtenus avec la dioxazolone aliphatique (> 80%). En particulier, la réaction est quasiment quantitative dans le THF (Entrées 4 et 5).

Tableau 13 : Réaction dioxazolone-alcool en utilisant une dioxazolone aromatique.



Entrée ^[a]	Solvant (0.7 M)	Catalyseur (mol%)	T [°C]	t [h]	Rendement isolé ^[b] [%]
1	MeCN	—	60	16	N/A
2	THF	—	60	16	10
3	—	—	60	16	traces
4	MeCN	<i>t</i> -BuOK (2) / DBTDL (2)	60	16	89
5	THF	<i>t</i> -BuOK (2) / DBTDL (2)	60	16	98
6	—	<i>t</i> -BuOK (2) / DBTDL (2)	60	16	87

[a] Réactions réalisées avec 1 éq. de dioxazolone **23** et 2 éq. d'alcool **21**. [b] Obtenu par RMN ¹H.

La réaction réalisée en masse, quant à elle, donne aussi d'excellents résultats (Entrée 6), malgré quelques traces d'impuretés détectables en RMN ¹H (Figure 151). Les dioxazolones aromatiques semblent donc plus réactives que les dioxazolones aliphatiques. D'autres couples de catalyseurs pourraient être testés, mais les résultats obtenus à ce stade sont suffisamment encourageants pour mettre en perspective la possibilité de former des polyuréthanes à partir de bis-dioxazolones sans utilisation de composés instables comme le sodium métallique.

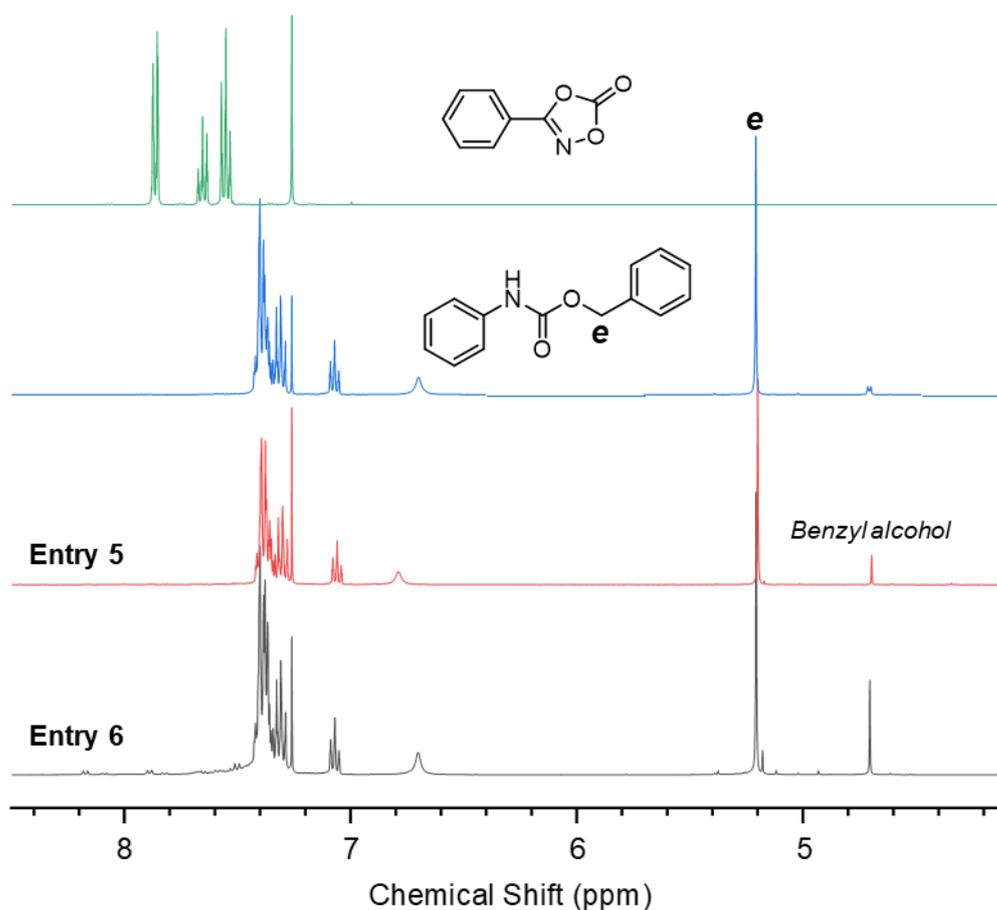


Figure 151 : Spectres RMN ^1H (dans CDCl_3) du produit de la réaction entre la phényl dioxazolone et l'alcool benzylique en solution dans du THF et en masse, comparés aux spectres de la phényl dioxazolone et du carbamate correspondant.

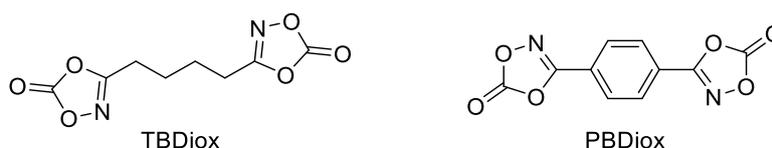
3. Synthèse de polyuréthanes à partir de bis-dioxazolones

3.1. Synthèse de polyuréthanes thermoplastiques

En reprenant les conditions expérimentales optimisées pour les réactions modèles précédentes, la synthèse de polyuréthanes linéaires a été réalisée à 60°C , en solution, à partir de la tétraméthylène bis-dioxazolone (TBDiox, **25**, synthèse et caractérisation décrites en Annexe II.8) et de la *p*-phényl bis-dioxazolone (PBDiox, **26**, synthèse et caractérisation décrites en Annexe II.8). Ces essais ont été effectués en utilisant le PEG-600-diOH comme polyol et le mélange *t*-BuOK/DBTDL comme catalyseur (Tableau 14). De façon surprenante, en utilisant ces conditions efficaces pour la synthèse de carbamates, l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC, Figure 8) indique la formation de molécules de très faibles masses molaires, vraisemblablement des dimères et trimères, mais pas de polymère (Tableau 14, **TPU1** et **TPU3**, Figure 152). L'analyse par spectroscopie RMN ^1H (Figure 153) fait apparaître la formation de produits secondaires dont les signaux de forte intensité sont observés à 3,28, 4,25 et 4,36 ppm dans le cas de **TPU1** et à 3,40 ppm pour

TPU3. Ces réactions secondaires n'ont pas été identifiées mais peuvent potentiellement correspondre à celles évoquées précédemment, à savoir, la formation de carbonate O-hydroxamique ou encore de dérivé oxime-carbonate. Ces mêmes conditions, en solution à 60°C et avec ce mélange de catalyseurs, n'ayant impliqué qu'une faible proportion de produits secondaires dans le cas des dioxazolones monofonctionnelles, il est possible que des traces d'eau introduites par le PEG hygroscopique aient un impact sur cette réaction. Néanmoins, en modifiant légèrement les conditions expérimentales, en opérant en masse, à 100°C, en présence du PEG-300-diOH et du couple de catalyseurs *t*-BuONa/DBTDL, la polymérisation est améliorée (Tableau 14, **TPU2** et **TPU4**, Figure 152). Les masses molaires obtenues restent tout de même faibles ; la multimodalité des chromatogrammes obtenus révèle la formation d'oligomères et des réactions secondaires sont toujours observées (Figure 153), mais en moindre mesure. Il serait pertinent de réaliser cette réaction de polymérisation en exploitant un polyol moins hygroscopique et en conditions inertes pour observer l'impact de la présence d'eau et potentiellement améliorer ces résultats.

Tableau 14 : Tests de formation de polyuréthanes à partir de bis-dioxazolones.



Essai ^[a]	Dioxazolone	Polyol	Catalyseurs (mol%)	Solvant	T [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Đ	DP
TPU1	TBDiox	PEG-600-diOH	<i>t</i> -BuOK (2)/DBTDL (2)	MeCN	60	760	980	1.3	2.1
TPU2	TBDiox	PEG-300-diOH	<i>t</i> -BuONa (2)/DBTDL (2)	—	100	890	2460	2.8	4.0
TPU3	PBDiox	PEG-600-diOH	<i>t</i> -BuOK (2)/DBTDL (2)	THF	60	560	700	1.2	—
TPU4	PBDiox	PEG-300-diOH	<i>t</i> -BuONa (2)/DBTDL (2)	—	100	1130	3420	3.0	4.9

[a] Réactions effectuées pendant 24h.

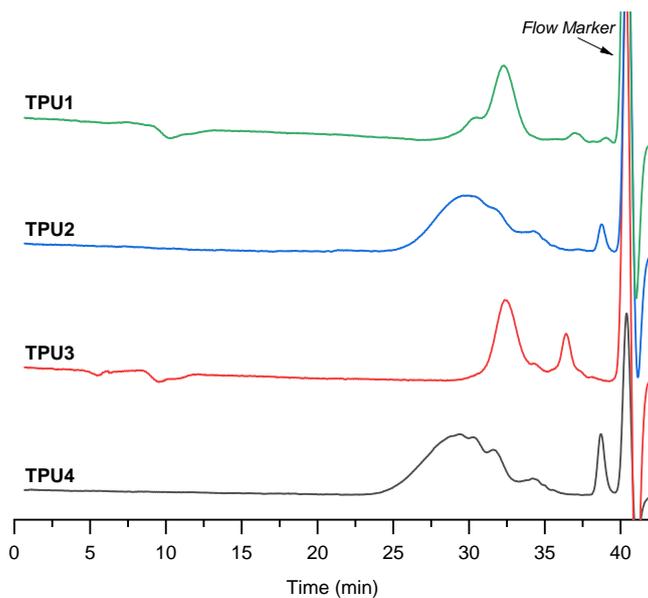


Figure 152 : Chromatogrammes SEC (DMF) des produits TPU1-4.

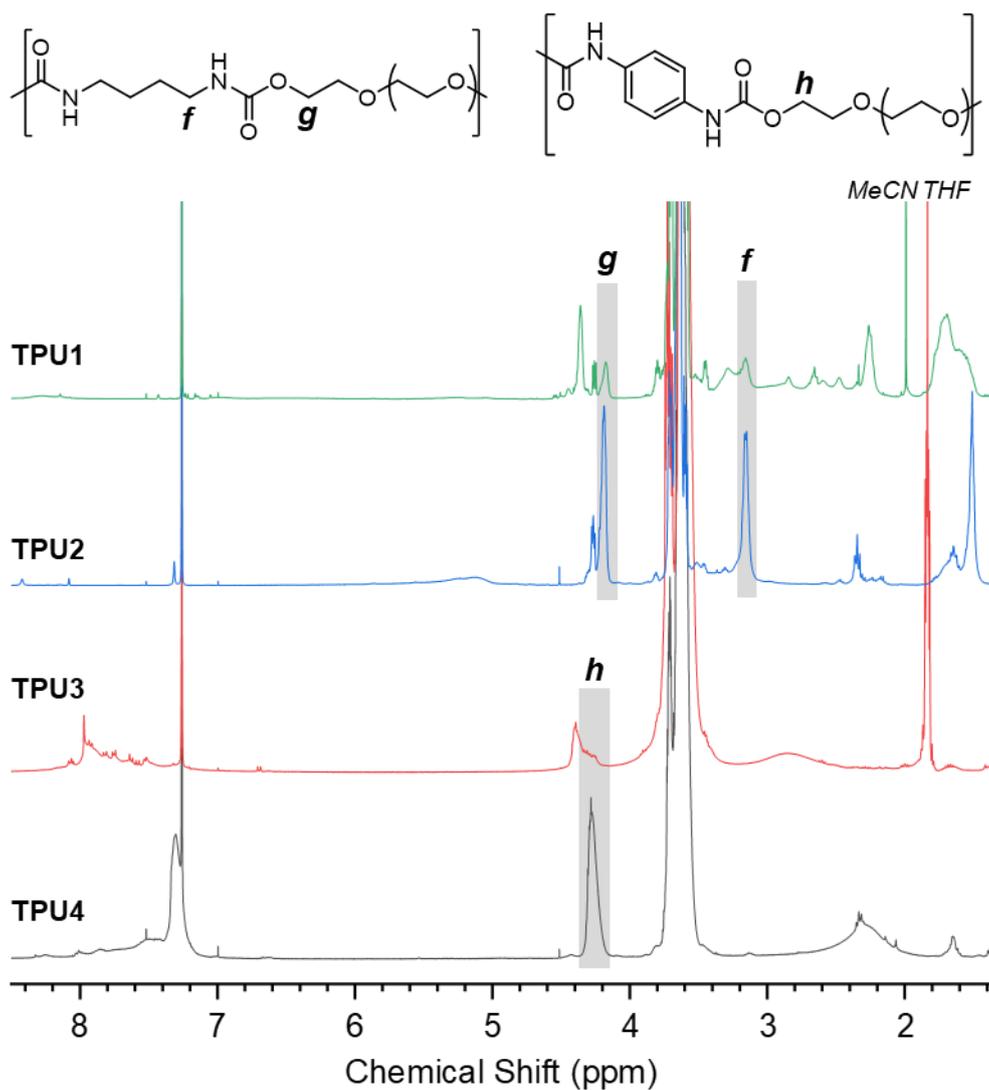


Figure 153 : Spectres RMN ^1H (dans CDCl_3) des produits TPU1-4.

3.2. Synthèse de mousses polyuréthanes.

Malgré une polymérisation peu efficace lors des synthèses de polyuréthanes linéaires, des essais de synthèse de mousses polyuréthanes thermodurcissables ont été réalisés comme preuve de concept. En effet, à l'instar de la méthode exploitant les acides oxamiques (Chapitre 3), la formation de liaisons uréthane à partir de dioxazolones implique la libération de CO_2 pouvant agir comme agent moussant endogène lors de la production d'un réseau tridimensionnel (Figure 154).

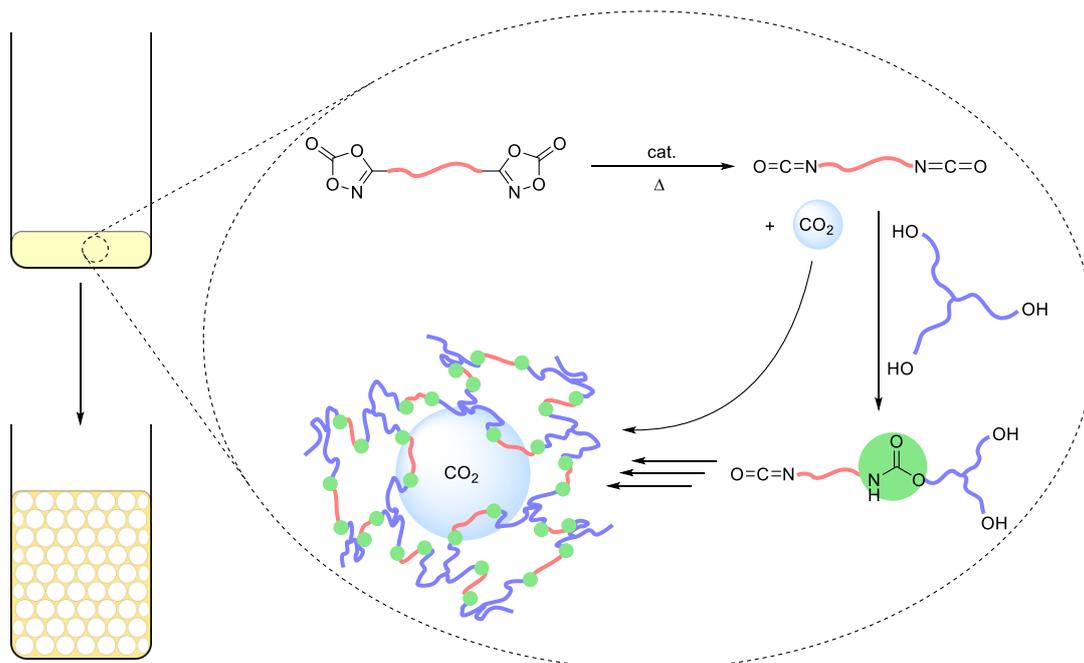
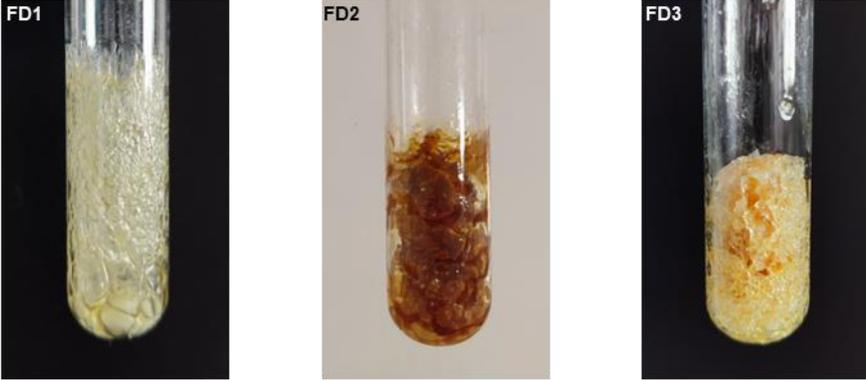


Figure 154 : Stratégie utilisée pour la formation de mousses polyuréthanes par décarboxylation de dioxazolone.

Des essais ont été effectués en utilisant TBDiox et de PBDiox comme précurseurs de diisocyanates. Le PEG-triol exploité pour la production de mousses avec les acides oxamiques (Chapitre 3) a d'abord été utilisé comme polyol, PDMS-g-PEG (0,4 wt.%) comme tensioactif et le mélange *t*-BuONa/DBTDL (2 mol.% chacun) comme système catalytique. Les réactions ont été réalisées à 100°C pendant 4 heures.

Tableau 15 : Mousses obtenues à partir de bis-dioxazolones



Mousse ^[a]	Bis-dioxazolone	Polyol	t_{rise} [s]	T_g [°C]	$T_{d5\%}$ [°C]
FD1	TBDiox	PEG-triol	600	-46.1	146
FD2	PBDiox	PEG-triol	150	-42.1	237
FD3	PBDiox	PEG-tetraol	120	-43.0	241

[a] Réactions réalisées à 100°C pendant 4h en utilisant *t*-BuONa (2 mol%) et DBTDL (2 mol%) comme catalyseurs et le PDMS-g-PEG comme tensioactif.

Les résultats obtenus avec les deux bis-dioxazolones sont des mousses collantes à porosité hétérogène, stabilisées en seulement quelques minutes (Tableau 15, **FD1** et **FD2**). Les spectres FTIR confirment la formation d'uréthane (Figure 156), avec la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O de l'uréthane autour de 1720 cm^{-1} et celle de la vibration de déformation N-H autour de 1530 cm^{-1} , ainsi que la consommation des dioxazolones autour de 1862 et 1826 cm^{-1} . Le spectre de **FD2** présente cependant des signaux additionnels autour de 1608 et 1408 cm^{-1} , pouvant correspondre à des signaux de déformation de N-H et de O-H respectivement, provenant de produits secondaires, possiblement ceux mentionnés précédemment. L'analyse thermogravimétrique des mousses confirme elle aussi que la réaction de réticulation est faiblement efficace. En effet, la température nécessaire pour atteindre 5% de perte de masse est relativement faible (Figure 155), en particulier pour la mousse produite à partir de TBDiox (**FD1**), indiquant une réticulation modérée et de potentielles fonctions dioxazolones non converties. La mousse **FD1** a d'ailleurs totalement flué après une semaine de stockage (pics de températures atteignant jusqu'à 38°C en journée) et la mousse **FD2** partiellement. Ces résultats étaient prévisibles au vu des résultats obtenus lors de la formation de polymères linéaires.

Afin d'augmenter la densité de réticulation, le PEG-tétraol utilisé précédemment (Chapitre 4) a été exploité comme polyol pour la polymérisation du PBDiox (Tableau 15, **FD3**). La mousse obtenue est stable, non-collante et présente une structure poreuse hétérogène. Ses faibles T_g et $T_{d5\%}$ tendent à indiquer une réticulation partielle, mais suffisante pour

stabiliser la structure. D'autres analyses, notamment les mesures de fraction de gel et l'étude des propriétés mécaniques, devront être faites pour mieux caractériser ces mousses.

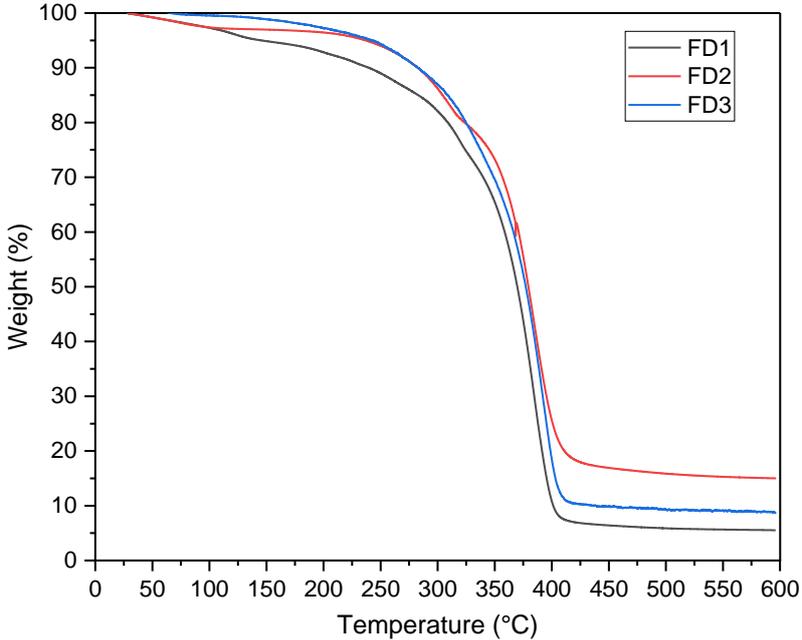


Figure 155 : Dégradation des mousses FD1-3 mesurée par TGA (N₂).

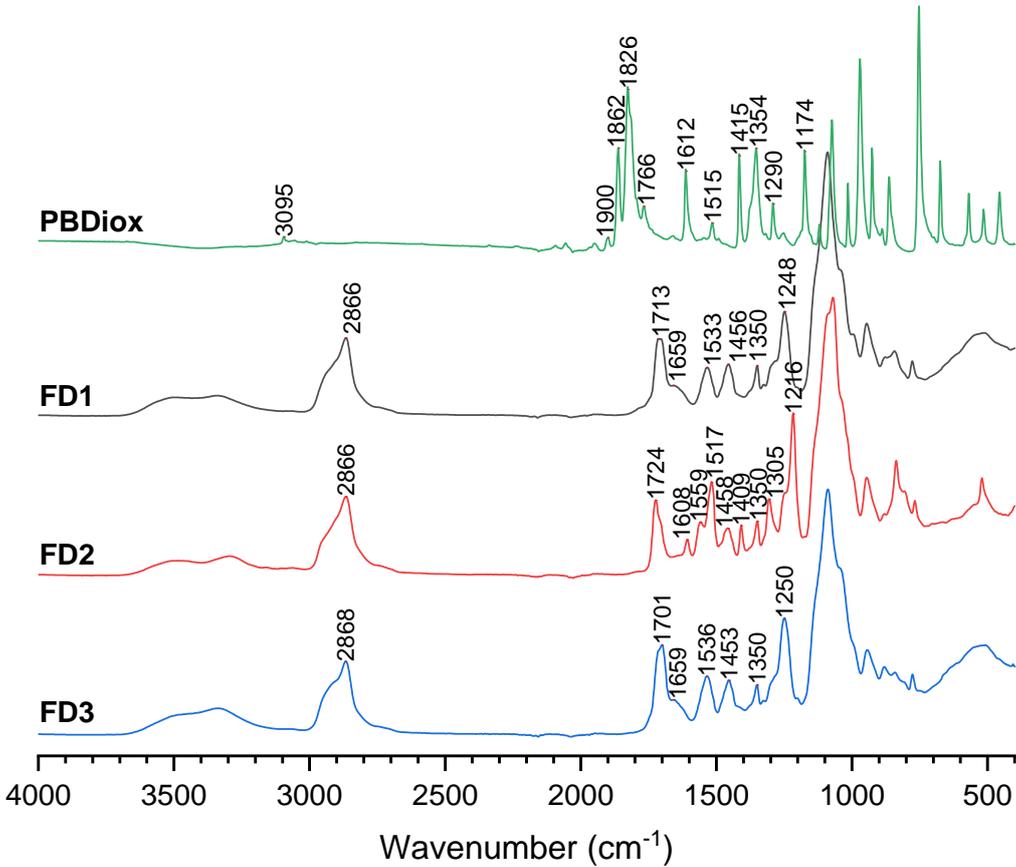


Figure 156 : Spectres FTIR des mousses FD1-3.

Conclusion et perspectives

La synthèse de polyuréthanes à partir de bis-dioxazolones a été brièvement explorée. Elle nécessite cependant une plus ample optimisation, notamment afin de déterminer les conditions catalytiques optimales nécessaires pour limiter l'apparition de réactions secondaires. Celles-ci sont encore peu comprises et sont à l'origine d'une limitation de la polymérisation. L'exploitation de la décarboxylation de ces monomères pour la production de mousses a tout de même été effectuée et illustre le potentiel de cette méthode de synthèse de polyuréthanes par génération *in situ* d'isocyanates. Cette voie se distingue de la voie utilisant les acides oxamiques qui nécessite l'utilisation d'un oxydant en quantité stœchiométrique et implique la formation d'espèces résiduelles.

Références

- [1] W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3845–3847.
- [2] H.-Y. Jung, S. Chang, S. Hong, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7099–7103.
- [3] J. Sauer, K. K. Mayer, *Tetrahedron Letters* **1968**, *9*, 319–324.
- [4] L. G. Wolgemuth, E. H. Burk, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1973**, *11*, 285–287.
- [5] P. Dubé, N. F. F. Nathel, M. Vetelino, M. Couturier, C. L. Aboussafy, S. Pichette, M. L. Jorgensen, M. Hardink, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5622–5625.
- [6] Y. Park, S. Jee, J. G. Kim, S. Chang, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1024–1029.
- [7] V. Bizet, C. Bolm, *European Journal of Organic Chemistry* **2015**, *2015*, 2854–2860.
- [8] H. Wang, H. Jung, F. Song, S. Zhu, Z. Bai, D. Chen, G. He, S. Chang, G. Chen, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 378–385.
- [9] N. Wagner-Carlberg, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22426–22432.
- [10] K. M. van Vliet, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 4751–4769.

Conclusion générale

Cette thèse a été mise en place dans le but d'explorer et de proposer de nouvelles voies pour l'élaboration de polyuréthanes selon une méthodologie prévenant l'exposition des manipulateurs aux isocyanates. Ces derniers s'avèrent en effet toxiques lors d'expositions répétées, notamment lors de leur utilisation sous forme d'aérosols pour de nombreuses applications, comme les mousses isolantes ou les peintures (Chapitre 1). La stratégie employée ici pour limiter l'exposition aux isocyanates consiste à les générer '*in situ*' au sein des mélanges réactionnels, à partir de précurseurs faiblement toxiques activables à la demande, sous stimuli externes. La décarboxylation oxydante des acides oxamiques, réaction thermo- et photo-activable, a ainsi été exploitée pour produire des polyuréthanes.

Dans un premier temps, cette réaction a été étudiée par activation thermique en utilisant un iodure hypervalent (PIDA) comme oxydant (Chapitre 2). La formation de polyuréthanes linéaires s'est ainsi avérée efficace, en solution comme en masse, mais a révélé des réactions secondaires additionnelles. Ces réactions ont alors été examinées par le biais d'études sur modèles moléculaires et simulations numériques. Ainsi, la formation d'oxalamide par dimérisation des radicaux carbamoyle, intermédiaires clés, formés lors de la génération d'isocyanates par décarboxylation d'acides oxamiques, a été mise en évidence. De même, la réaction entre les isocyanates et l'acide acétique, provenant de l'iodure hypervalent, a, quant à elle, mené à la formation de fonctions amide aux extrémités des chaînes. À travers ces études, il s'est avéré que l'acide acétique joue aussi le rôle de catalyseur de la réaction isocyanate-alcool, permettant la production relativement rapide de PUs à des températures $\leq 100^{\circ}\text{C}$.

La formation d'isocyanate à partir d'acide oxamique générant du CO_2 , ce gaz a, par la suite, été exploité pour la production de mousses polyuréthanes réticulées, utilisation la plus courante pour ce type de polymère (Chapitre 3). Le rôle catalytique de l'acide acétique a alors été crucial pour obtenir une bonne synchronisation des cinétiques de dégagement du gaz et de croissance du réseau polyuréthane. Des monomères de structures variées ont été utilisés pour moduler les propriétés thermiques et mécaniques des mousses grâce à un procédé simple 'one pot', en réacteur ouvert. La production de mousses à plus grande échelle, dans un four, nécessite des optimisations supplémentaires, les résultats obtenus révélant des morphologies encore peu homogènes. L'utilisation de PIDA sous forme polymérisée a aussi été envisagée pour éviter la génération d'iodobenzène volatile. La réactivité de cette forme d'oxydant est amoindrie par rapport au PIDA moléculaire, mais les tests préliminaires effectués avec des poly(PIDA) synthétisés de différentes manières sont encourageants.

C'est ensuite l'activation photocatalytique des acides oxamiques qui a été exploitée pour la production de polyuréthanes (Chapitre 4). Cette méthode nécessite l'utilisation d'un autre iodure hypervalent (BI-OAc) et d'un photocatalyseur organique (4CzIPN), et a été effectuée sous irradiation UV (365 nm). Une telle longueur d'onde implique une faible pénétration dans la matière et permet donc la production de films fins. Des utilisations en tant que revêtement ou en tant que résine pour l'impression 3D, nécessiteraient des formulations homogènes, fluides et facilement applicables. BI-OAc (solide cristallin) a donc été modifié par transestérification pour obtenir des iodures hypervalents présentant une meilleure affinité avec les autres composants des formulations. Ces nouveaux iodures hypervalents, bien que toujours solides, ont tout de même permis l'obtention de mélanges plus homogènes, tout en gardant une bonne réactivité et ainsi permettre l'obtention de films PU.

Enfin, en suivant la même stratégie, une autre chimie a été abordée qui fait appel au réarrangement des dioxazolones en isocyanates (Chapitre 5). Cette réaction, nécessitant une base catalytique, a fait l'objet d'une rapide optimisation sur des molécules monofonctionnelles aliphatiques et aromatiques, et a produit des premiers résultats encourageants pour l'élaboration de polyuréthanes thermoplastiques. Le réarrangement des dioxazolones en isocyanates *in situ* induit la génération de CO₂, et, à l'instar de la méthode précédente utilisant les acides oxamiques, ce gaz a été exploité comme agent de gonflement pour la production de mousses polyuréthanes réticulées.

Il est encore possible d'envisager de nombreuses perspectives à l'issue de ces travaux de thèse. Par exemple, l'utilisation des acides oxamiques pour la production d'élastomères thermoplastiques, autre application importante des polyuréthanes, exploitant les liaisons hydrogène formées grâce aux liaisons uréthane reste à être étudiée. Dans le domaine des mousses, l'utilisation de prépolymères pour contrôler la quantité d'agent gonflant, mais aussi d'autres tensioactifs et/ou d'autres additifs (e.g. agents de nucléation, charges) pour permettre la production de mousses PU à plus grande échelle, devront être investiguées. S'agissant de l'activation des acides oxamiques par photocatalyse, le développement d'un iodure hypervalent liquide ou entièrement soluble dans le mélange réactionnel, permettrait l'obtention de formulations homogènes, adaptées à la production de films polyuréthanes. Il est possible d'envisager des alternatives aux iodures hypervalents comme oxydants, idéalement à l'état liquide, non-toxique et permettant une meilleure économie d'atome. Un système idéal reposerait sur l'exploitation du dioxygène atmosphérique, de manière catalytique. Enfin, l'utilisation de dioxazolones ouvre une voie se soustrayant aux inconvénients de l'utilisation d'un oxydant. Ces dérivés permettent l'accès à de nombreuses structures de monomères, incluant des précurseurs biosourcés. Les conditions optimales pour leur utilisation font actuellement l'objet d'étude dans le cadre d'un partenariat avec l'équipe du Professeur Y.

Landais (ISM Bordeaux). D'autres méthodes pour leur synthèse sont notamment en cours de développement afin de proposer des protocoles plus efficaces et plus durables. Cette nouvelle stratégie d'accès à des isocyanates '*in situ*' fait l'objet d'un projet ANR soumis avec les partenaires de cette étude.

Annexes

I. Matériel et méthodes	207
1. Matériel	207
2. Caractérisations	208
3. Calculs DFT	210
II. Synthèses	210
1. Bis(acides oxamiques)	210
2. Molécules modèle	218
3. Procédure pour la préparation de polyuréthanes thermoplastiques à partir d'acides oxamiques	226
4. Procédure pour la préparation de mousses polyuréthane à partir d'acides oxamiques	226
i. Réacteur ouvert	226
ii. Réacteur fermé	227
5. PSIDAs	227
6. Composés utilisés pour la photocatalyse	229
7. Procédure pour la préparation de films polyuréthane par photocatalyse	230
8. Dioxazolones	230
9. Procédure pour la préparation de polyuréthanes thermoplastiques à partir de dioxazolones	239
10. Procédure pour la préparation de mousses polyuréthane à partir de dioxazolones	239
III. Données supplémentaires	239
1. Données Chapitre 2	239
2. Données Chapitre 3	245

I. Matériel et méthodes

1. Matériel

Dichloromethane (DCM) was dried over activated alumina columns on a PureSolv Solvent Purification System.

Phenyl iodine diacetate (PIDA) and oxalyl chloride were supplied by TCI. Trifluoroacetic acid (TFA), 1-hexanol, 1,3,5-trimethylbenzene were supplied by Alfa Aesar. 1,6-diaminohexane, PEG-1500, trimethylolpropane ethoxylate ($M_n \sim 1014$ g/mol), acetic acid, tert-butanol,

butylisocyanate were supplied by Sigma Aldrich. Triethylamine was supplied by Acros Organics. Ethoxylated poly(dimethylsiloxane) (67674-67-3) was supplied by ABCR.

All reagent-grade chemicals were purchased from commercial suppliers and were directly used without further purification unless otherwise indicated.

PEG-1500 and trimethylolpropane ethoxylate were dried using azeotropic distillation with toluene (x3) prior use.

2. Caractérisations

¹H and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance (NMR) analysis were performed using either a Bruker Advance III HD 400 spectrometer at 25°C, at 400,2 MHz and 100,7 MHz for ¹H and ¹³C respectively, or a Bruker Avance Neo 400 spectrometer at 25°C, at 400,3 MHz and 100,7 MHz for ¹H and ¹³C respectively. Chemical shifts are reported in ppm with the solvent resonance as the internal standard ($\delta=7.26$ ppm for CDCl₃, $\delta=2.50$ ppm for DMSO-d₆).

Steric Exclusion Chromatography (SEC) analysis were performed using HFIP as eluent on an Ultimate 3000 system from ThermoScientific equipped with a diode array detector (DAD), a multi-angles laser light scattering detector (MALS) and a differential refractive index detector (dRI) from Wyatt, using two Shodex Asahipack gel column GF310 and GF510 (300 x 7.5 mm for 500 to 300000 Da) at 50 °C at a flow rate of 0.5 mL/min.

Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis were performed using a Bruker Vertex 70 FTIR spectrometer in ATR mode equipped with a GladiATR diamond with temperature control. The kinetics analysis could be carried out *in-situ* as the reactive systems were deposited directly on the heated diamond. The spectra were acquired using 64 scans and 32 scans for the kinetics analysis.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis were performed on a DSC Q100 apparatus from TA Instruments. For each sample, two heating cycles from -75 to 200 °C at 10 °C/min were performed. The glass transition temperatures were calculated from the second heating run.

Thermogravimetric (TGA) analysis were performed on the TGA-Q500 system from TA Instruments at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere from room temperature to 600 °C.

Thermogravimetric coupled with mass spectrum (TGA-MS) were carried out with a STA 449 F5 JUPITER coupled with a mass spectrometer (MS) QMS 403 D AEOLOS from Netzsch.

Samples were disposed in a platinum crucible and heated from 30 to 200°C with a 5 °C/min temperature ramp under a gas flow rate of 50 mL/min (argon). The coupling system between TG and MS was heated at 250°C to prevent condensation of evolved gases. The mass spectrometer was operated at 70-eV electronenergy.

Compression tests were conducted using a DMA Q850 apparatus from TA Instruments. The stress required to attain 30% of deformation from the initial thickness of the sample was measured using a ramp of 100 %/min deformation going up to a strain of 70%, with a preload of 0.02 N.

Gel content was measured by weighing a sample of the material, then plunging it in DCM for 24h, and changing the solvent each day until no more weight variation of the sample swollen by the solvent. The sample was then dried and its final mass compared with the initial one.

Scanning Electron Microscopy (SEM) images were obtain using a FEI QUANTA 200 microscope in partial vacuum at 50 Pa and 7.00 kV, without metal-plating. For each foam, 2-3 samples were analyzed perpendicularly to the foaming direction at different heights. The morphologies of the foams were then analyzed using the software ImageJ-Fiji by measuring at least 100 cells using the ellipsoidal tool and a combination of plugins and macros to semi-automatize the measurements. The images where treated with a Blur and Background substraction, a Morphological Segmentation tool (MorphoLibJ) was then used to generate a Watershed Lines image, which underwent Dilatation, Threshold and a Particle analysis, and the result was used as a mask over the original image. The outlier cells where then removed manually and the forgotten ones added. The diameter of the cells was averaged between the long and the short length of the ellipses. While it may not be the most accurate way to measure the real cell diameter, as they are 2D image of slices of 3D structures, it was the most accessible for us.^[1]

[1] J. Pinto, E. Solórzano, M. A. Rodriguez-Perez, J. A. de Saja, *Journal of Cellular Plastics* **2013**, 49, 555–575.

3. Calculs DFT

All DFT calculations were performed with the Gaussian 16 software package.^[2] M06–2X exchange-correlation functional^[3] was used with a high-quality triple- ζ def2-TZVP basis set for molecular structure optimization. All structures were optimized in gas phase at 298 °K. Frequency calculations were performed to insure that there is no imaginary frequency for local minima. The connectivity between stationary points was established by Intrinsic Reaction Coordinate computations (IRC).

II. Synthèses

1. Bis(acides oxamiques)

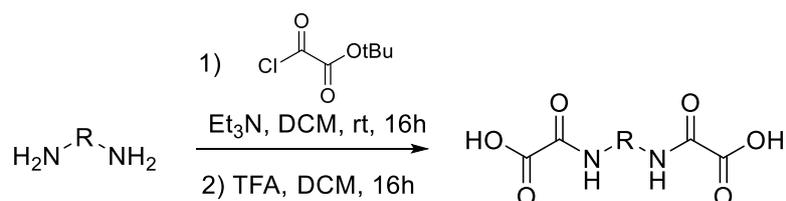
Synthesis of tert-butyl-2-chloro-2-oxoacetate:

A mixture of tert-butanol (20.1 mL, 210.0 mmol) in Et₂O (50.0 mL) was added dropwise to a stirred solution of oxalyl chloride (18.1 mL, 210.8 mmol) in Et₂O (100.0 mL) at 0 °C under N₂. The resulting mixture was stirred for 30 min at 0 °C and then 16h at room temperature. The solvent was evaporated to afford 34.59 g of tert-butyl oxalyl chloride as a colorless oil.

[2] Gaussian 16, Revision **B.01**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

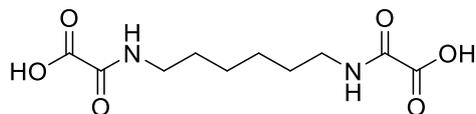
[3] a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101: 1. b) Y. Zhao, D. G. Truhlar *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.

Procedure for the preparation of bis-oxamic acids:

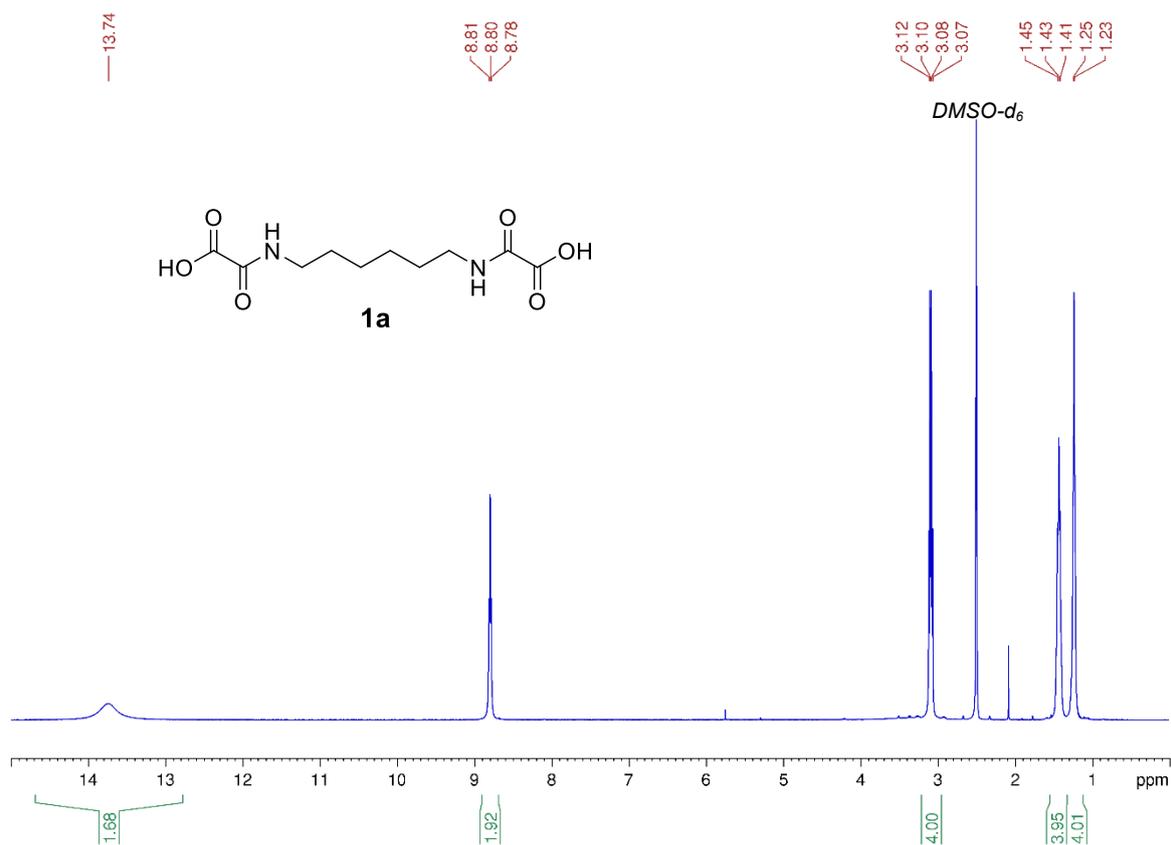
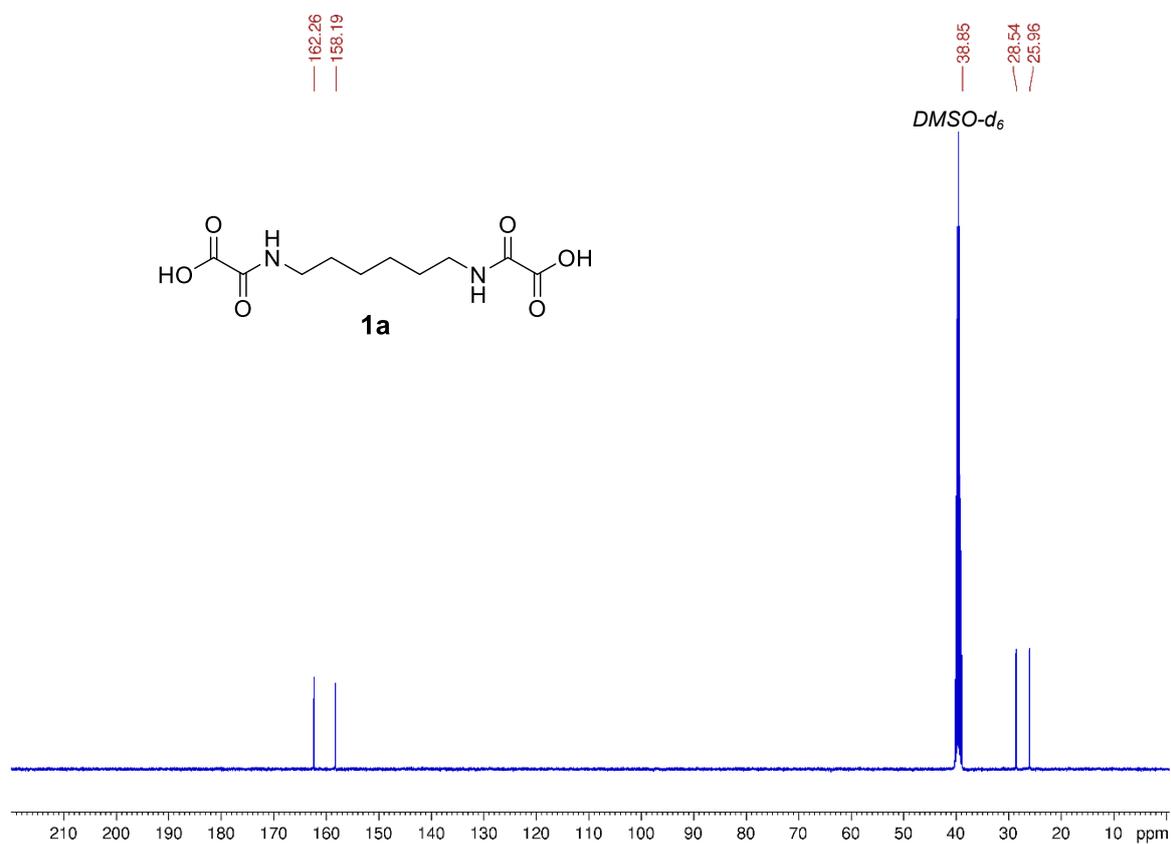


The diamine (15.00 mmol, 1 eq.) was dissolved in DCM (100 mL) at 0 °C, under N_2 atmosphere. Triethylamine (36.00 mmol, 2.4 eq.) was added into the mixture followed by addition of tert-butyl-2-chloro-2-oxoacetate (36.00 mmol, 2.4 eq) dropwise. The solution was then stirred at room temperature for at least 16h. The reaction mixture was then washed successively with water (100 mL), and brine (100 mL), dried over sodium sulfate and concentrated under reduced pressure resulting in a crude solid product. The crude product was dissolved in DCM (100 mL) at 0 °C, TFA (150 mmol, 10 eq) was added and the mixture was stirred at room temperature for at least 16h, then concentrated under reduced pressure, washed with diethyl ether then dried under vacuum (12h) to retrieve a white powder.

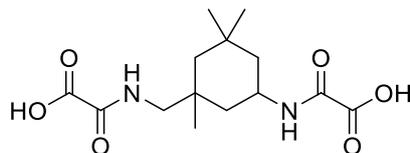
2,2'-(hexane-1,6-diylbis(azanediyl))bis(2-oxoacetic acid) (**1a**):



1a was obtained through the general procedure in 89% yield as a white solid: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.74 (bs, 2H), 8.80 (t, 2H), 3.09 (q, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.23 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 162.3, 158.2, 38.8, 28.5, 26.0.

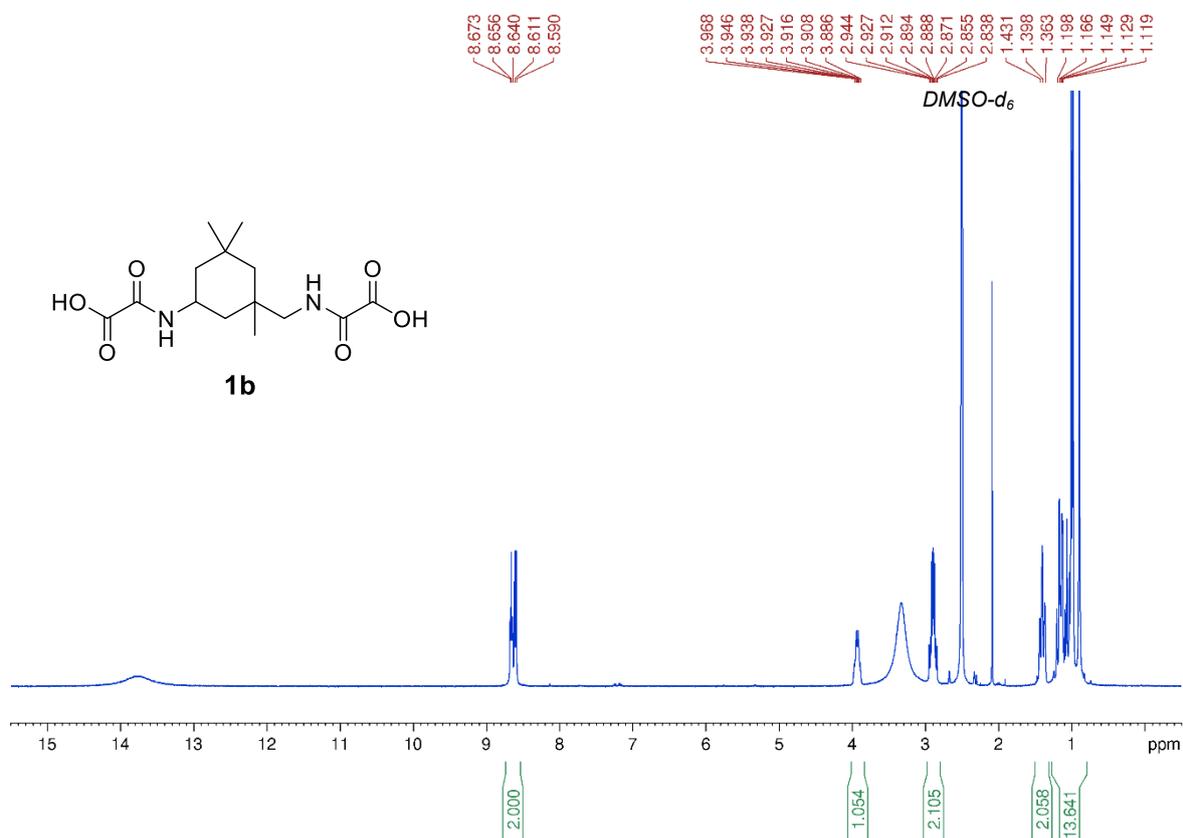
^1H NMR in DMSO-d_6 of **1a**: ^{13}C NMR in DMSO-d_6 of **1a**:

2-(((5-(carboxyformamido)-1,3,3-trimethylcyclohexyl)methyl)amino)-2-oxoacetic acid (1b):

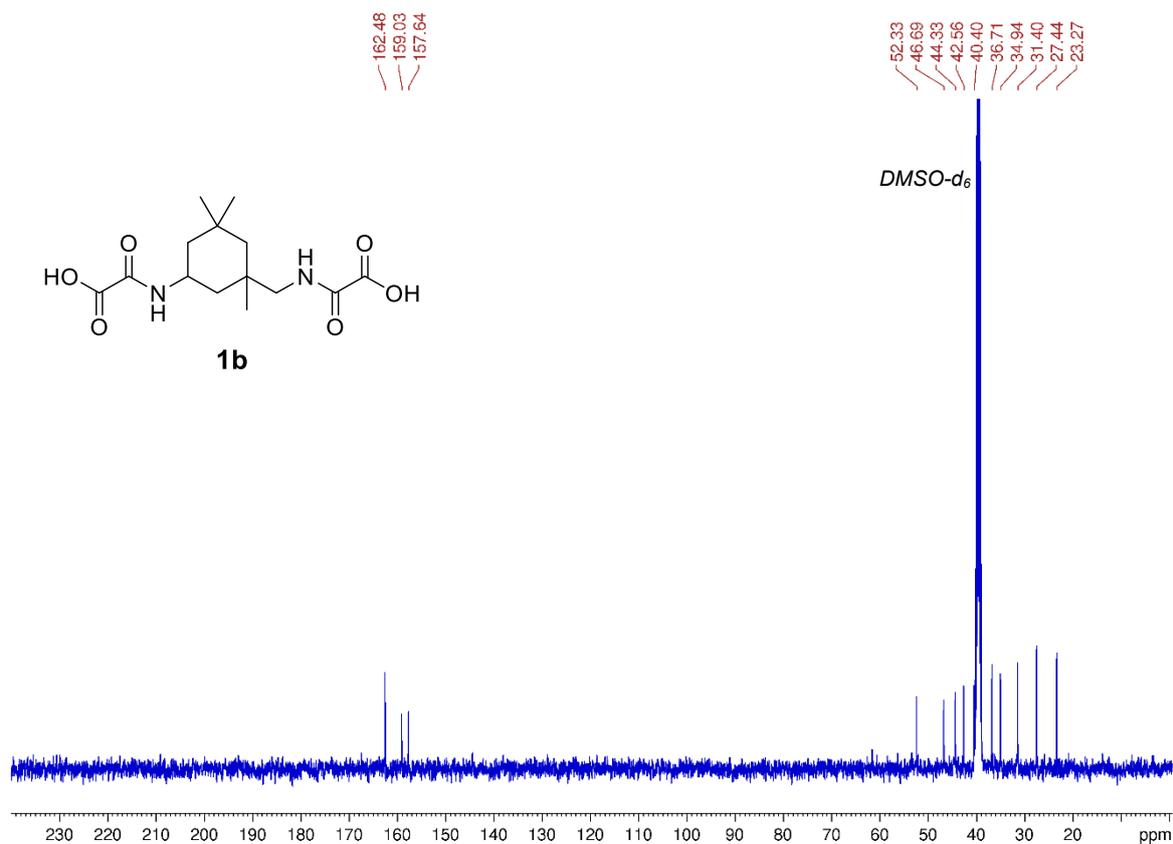


1b was obtained through the general procedure in 86% yield as a white solid: ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 13.75 (bs, 2H), 8.67-8.59 (m, 2H), 3.97-3.89 (m, 1H), 2.95-2.83 (m, 2H), 1.40 (t, $J = 10.8$ Hz, 2H), 1.24-0.97 (m, 10H), 0.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ : 162.9, 159.5, 158.1, 55.4, 52.8, 47.2, 44.8, 43.0, 40.8, 37.2, 35.4, 31.8, 27.9, 23.7.

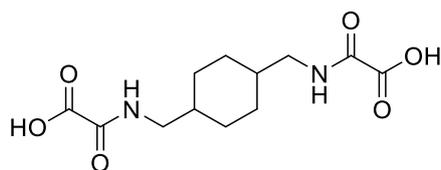
^1H NMR in DMSO-d_6 of **1b**:



^{13}C NMR in DMSO-d_6 of **1b**:

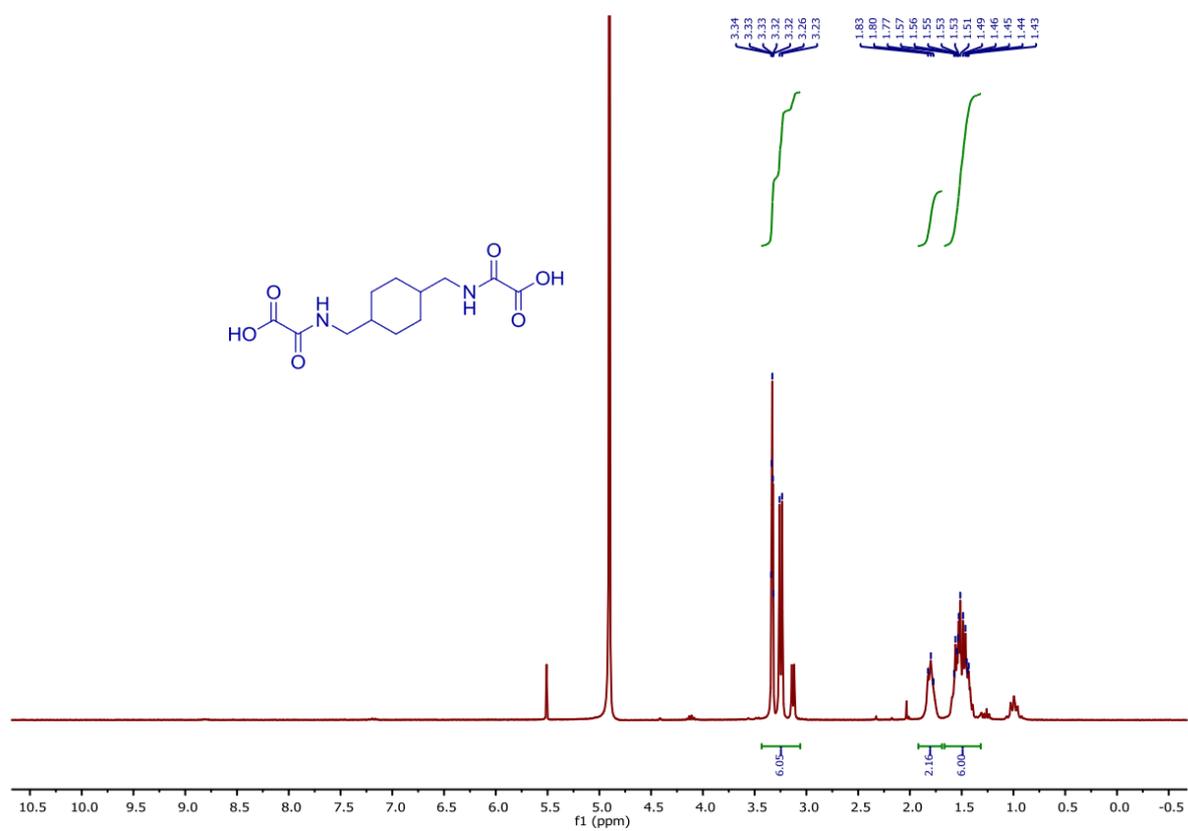


2,2'-((cyclohexane-1,4-diylbis(methylene))bis(azanediy))bis(2-oxoacetic acid) (1c):

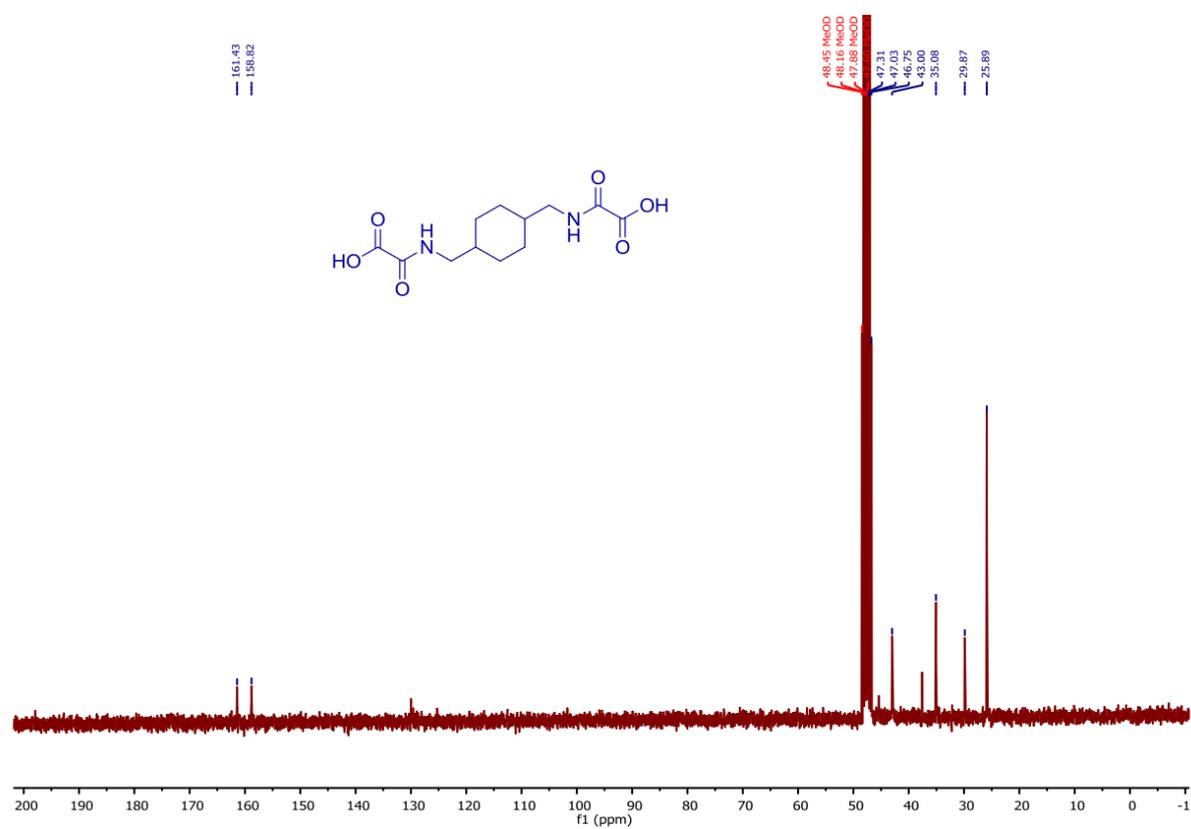


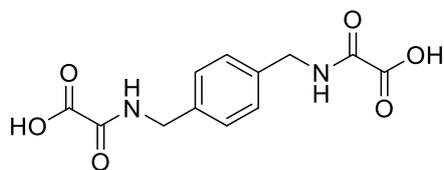
1c was obtained through the general procedure in 52% yield as a white solid: ^1H NMR (400 MHz, MeOD) δ 3.38-3.07 (m, 6H), 1.91-1.69 (m, 2H), 1.64-1.34 (m, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD) δ 161.43, 158.82, 43.00, 35.08, 29.87, 25.89.s

¹H NMR in MeOD of **1c**:



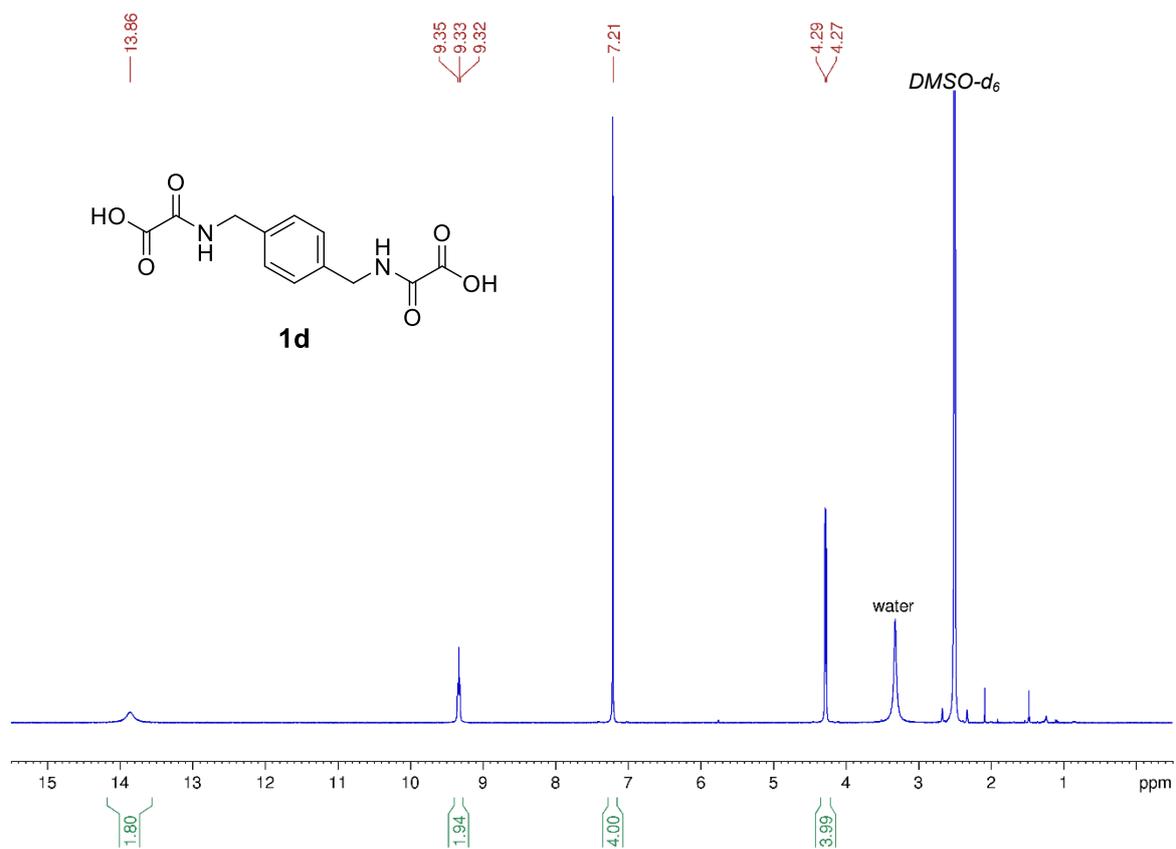
¹³C NMR in MeOD of **1c**:



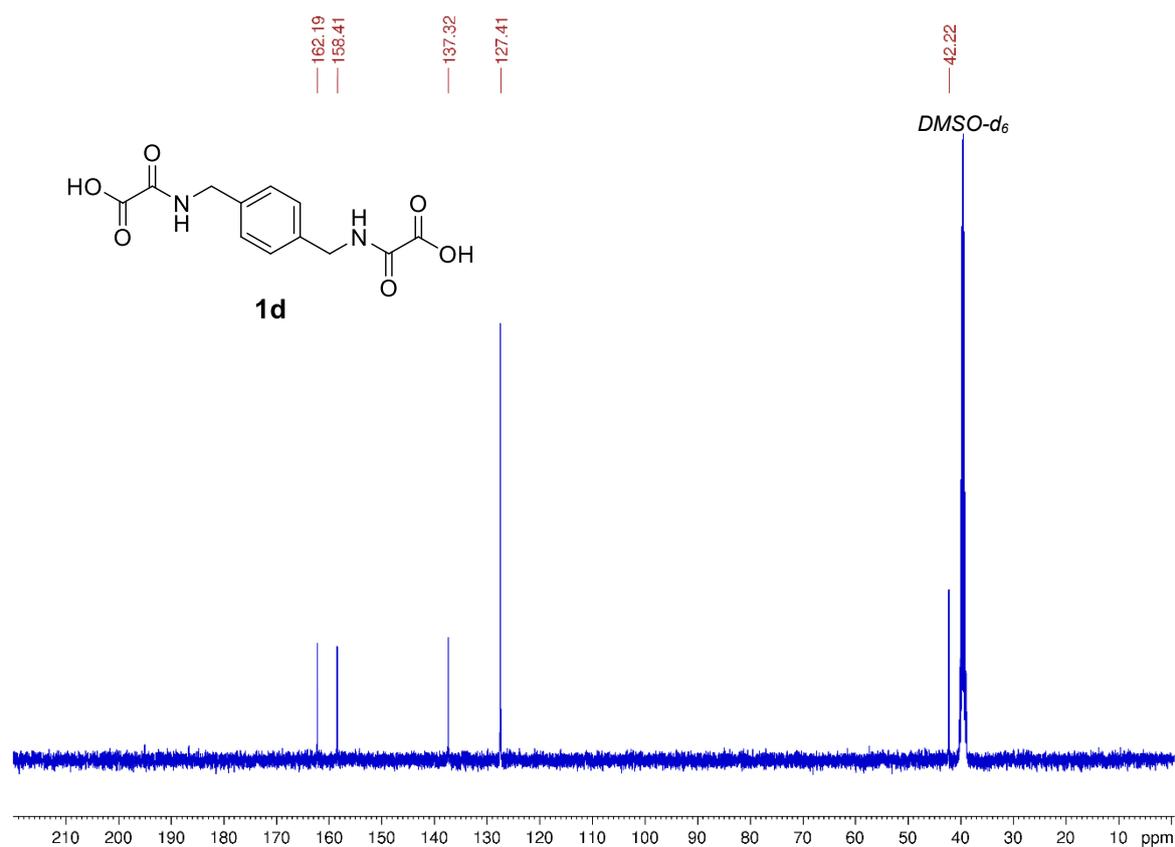
2,2'-((1,4-phenylenebis(methylene))bis(azanediyl))bis(2-oxoacetic acid) (1d):

1d was obtained through the general procedure in 90% yield as a white solid: ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 13.86 (bs, 2H), 9.33 (t, 2H), 7.21 (s, 4H), 4.28 (d, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ : 162.19, 158.41, 137.32, 127.41, 42.22.

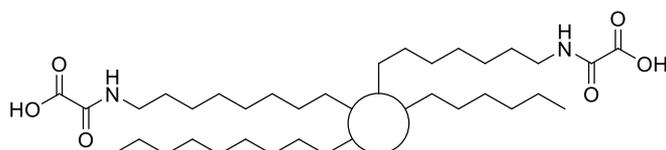
^1H NMR in DMSO-d_6 of **1d**:



^{13}C NMR in DMSO-d_6 of **1d**:

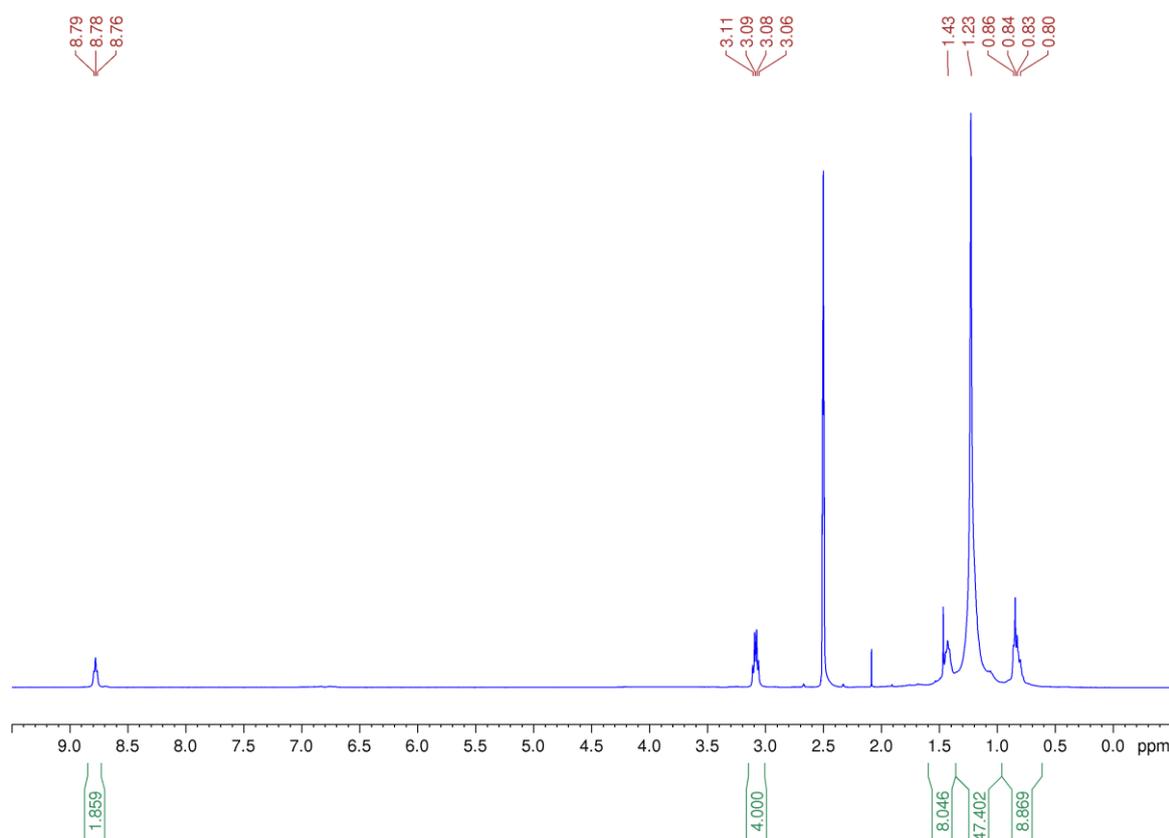


Priamine 1075 bis(oxamic acid) (18):



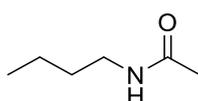
18 was obtained as a brown resin. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 8.78 (t, 2H), 3.08 (q, 4H), 1.43 (m, 8H), 1.23 (m, 47H), 0.84 (m, 9H).

^1H NMR in DMSO-d_6 of **18**:



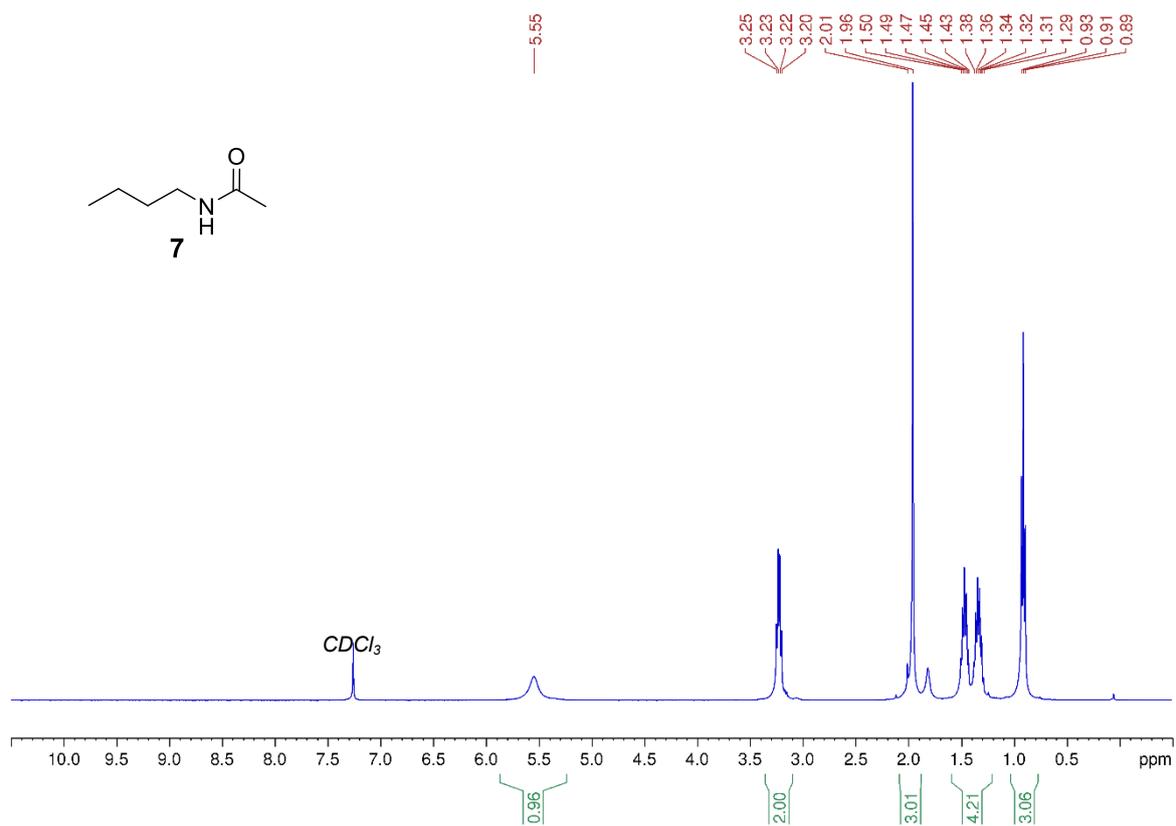
2. Molécules modèle

***N*-butylacetamide (7):**

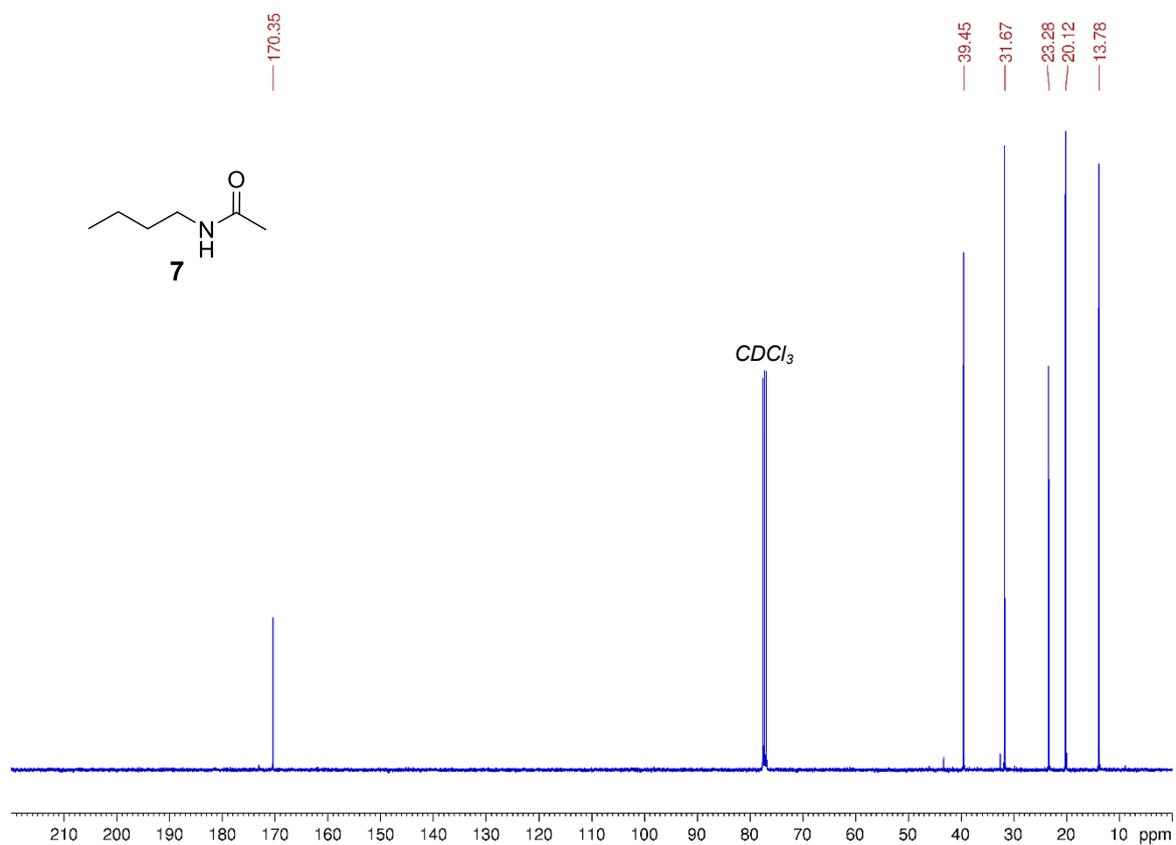


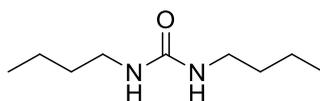
N-butylamine (3 mmol) was dissolved in CH_3CN (0.3M). The solution was cooled at 0°C , then Et_3N (2 eq.) and acetic anhydride (4 eq.) were added. After stirring for 45 min, 2 mL of deionized water were added and the solution was stirred 15 more minutes. The product was diluted with 10 mL of water then extracted with 15 mL of dichloromethane. The organic phase was washed with 1M H_2SO_4 (2x15 mL), a saturated solution of NaHCO_3 (15 mL) and water (15 mL), then dried over MgSO_4 . The final product was concentrated and dried under reduced pressure. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.55 (bs, 1H), 3.22 (q, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.47 (m, 2H), 1.34 (m, 2H), 0.91 (t, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 170.35, 39.45, 31.67, 23.28, 20.12, 13.78.

^1H NMR in CDCl_3 of **7**:



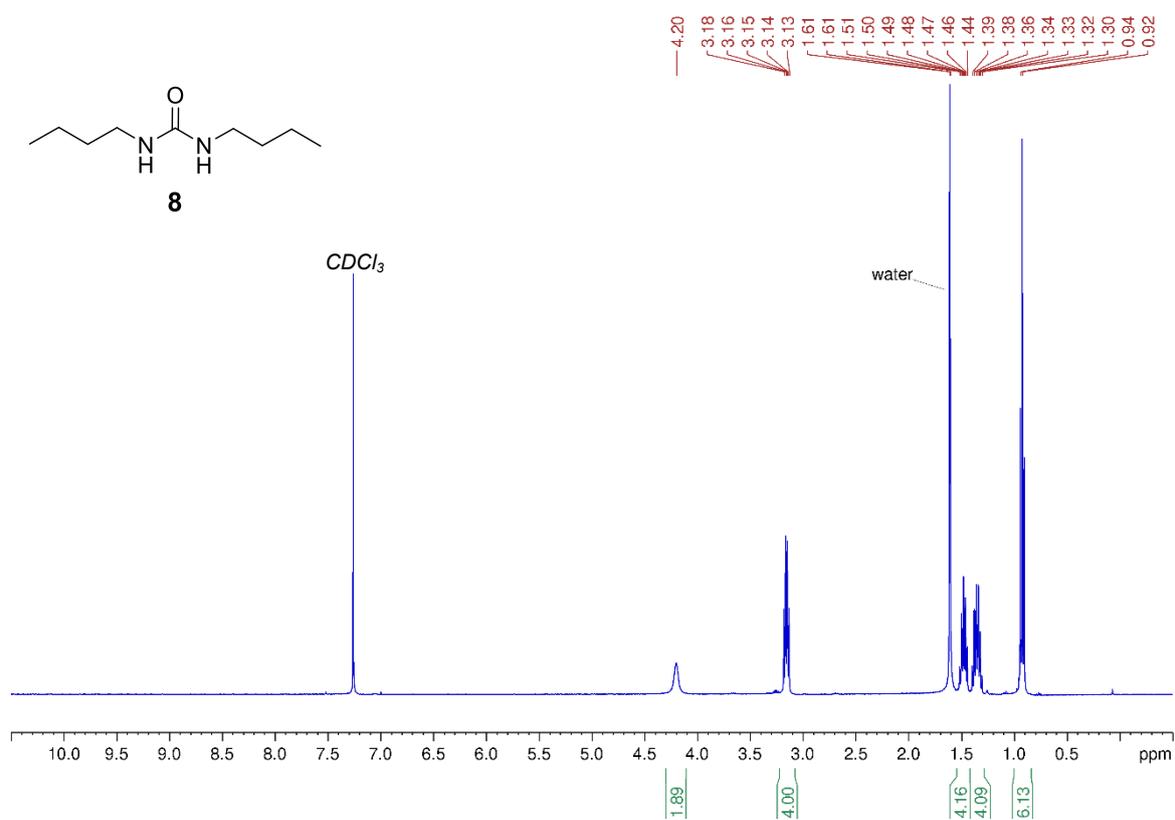
^{13}C NMR in CDCl_3 of **7**:



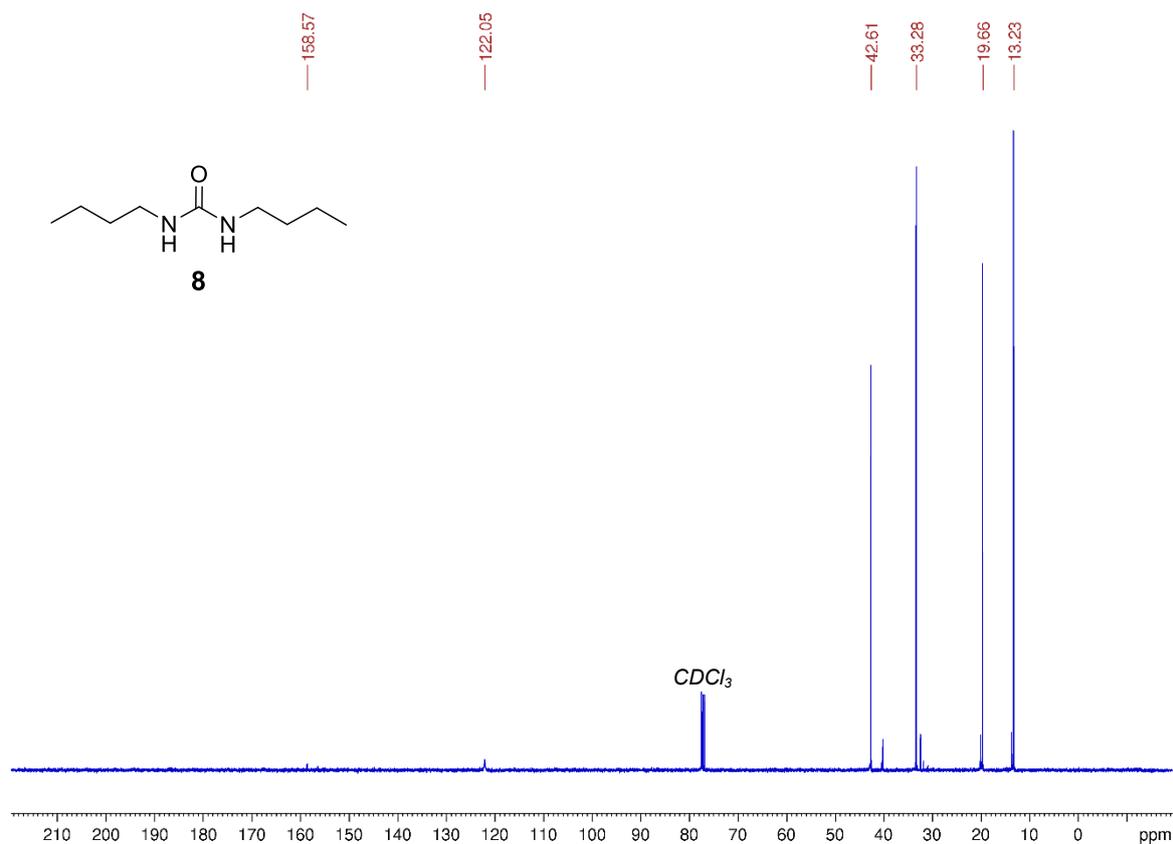
1,3-dibutylurea (8):

Water (1.0 eq.) and n-butylisocyanate (2.0 eq.) were introduced in a reactor and stirred at 23°C for 12h to give the crude product without further purification. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.20 (bs, 2H), 3.16 (q, 4H), 1.48 (m, 4H), 1.35 (m, 4H), 0.92 (t, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 158.57, (122.05), 42.61, 33.28, 19.66, 13.23.

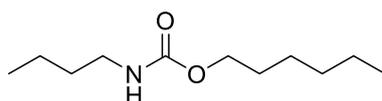
^1H NMR in CDCl_3 of **8**:



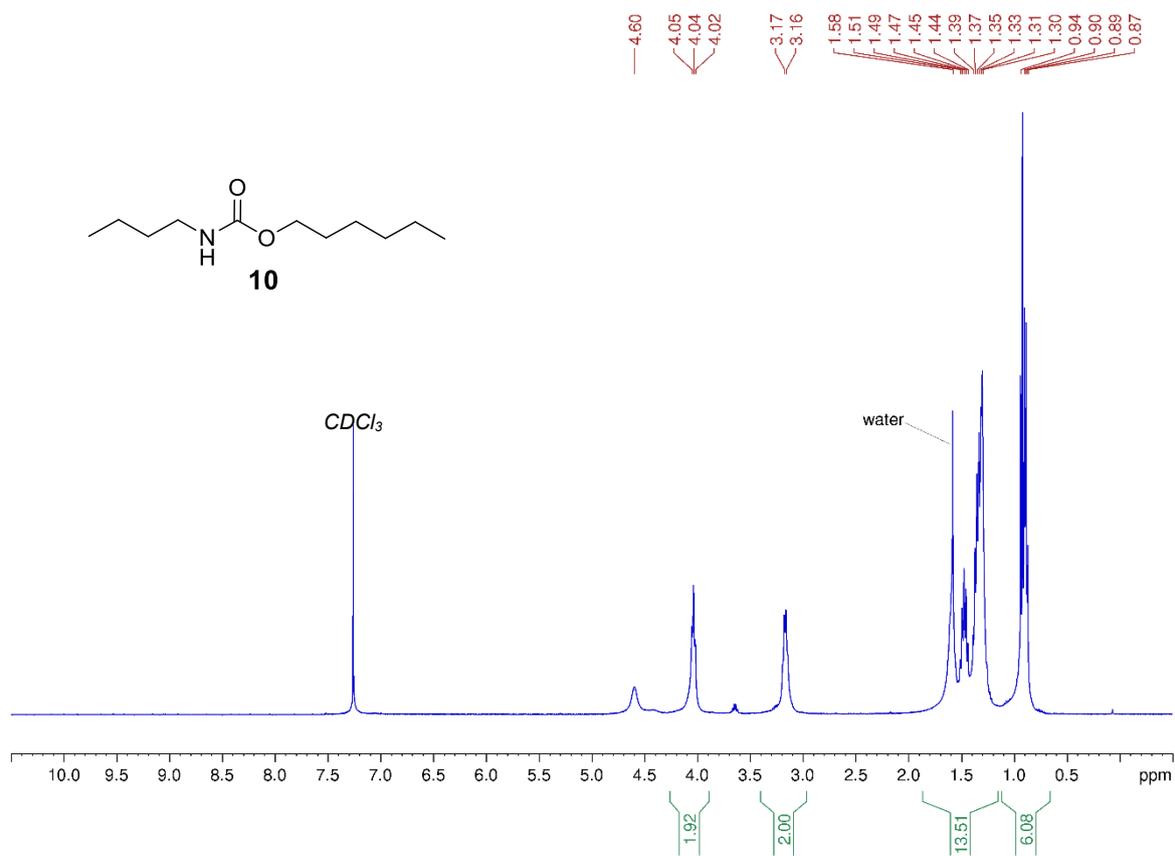
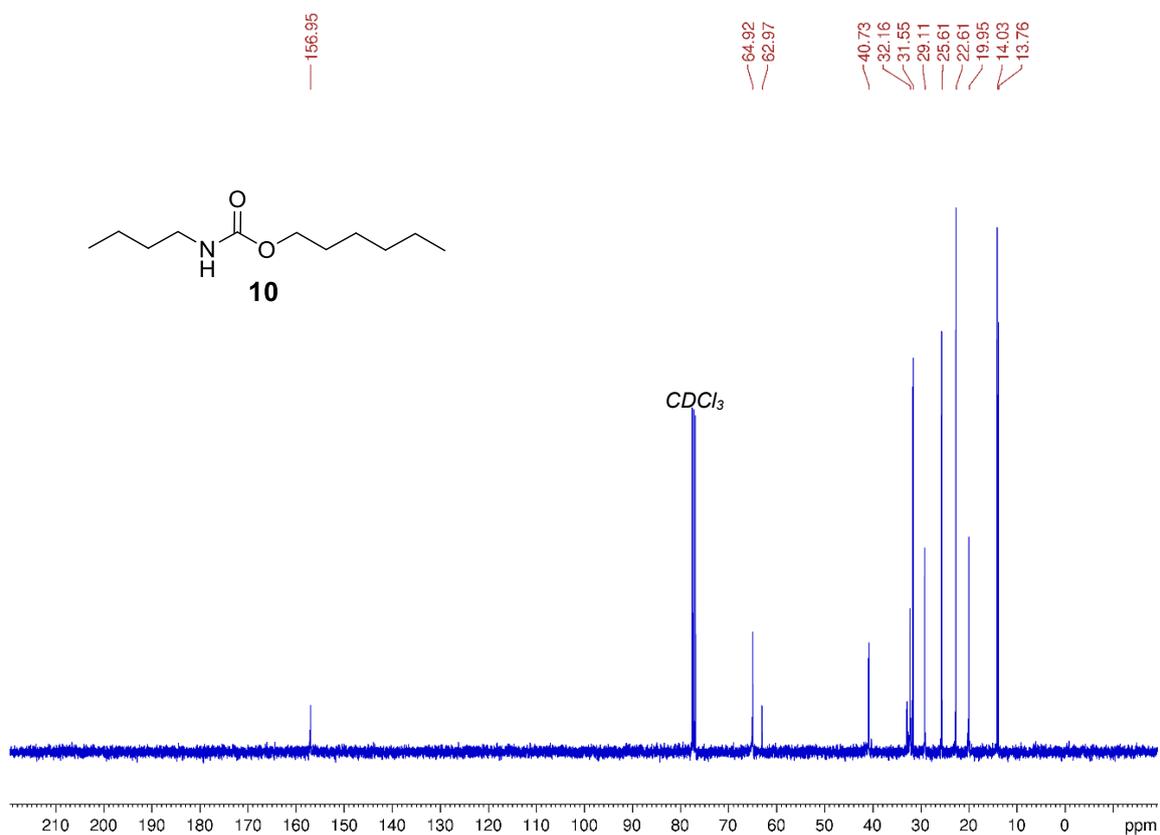
^{13}C NMR in CDCl_3 of **8**:



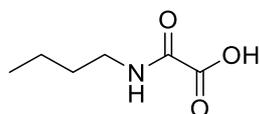
Hexyl butylcarbamate (10):



1-hexanol (1.0 eq.) and n-butylisocyanate (1.0 eq.) were introduced in a reactor under N_2 atmosphere. The mixture was stirred at 100°C for 6h to give the crude product without further purification. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.60 (bs, 1H), 4.04 (t, 2H), 3.16 (q, 2H), 1.70-1.19 (m, 12H), 0.91 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.95, 64.91, (62.97), 40.72, 32.16, 31.54, 29.10, 25.61, 22.61, 19.94, 14.03, 13.76.

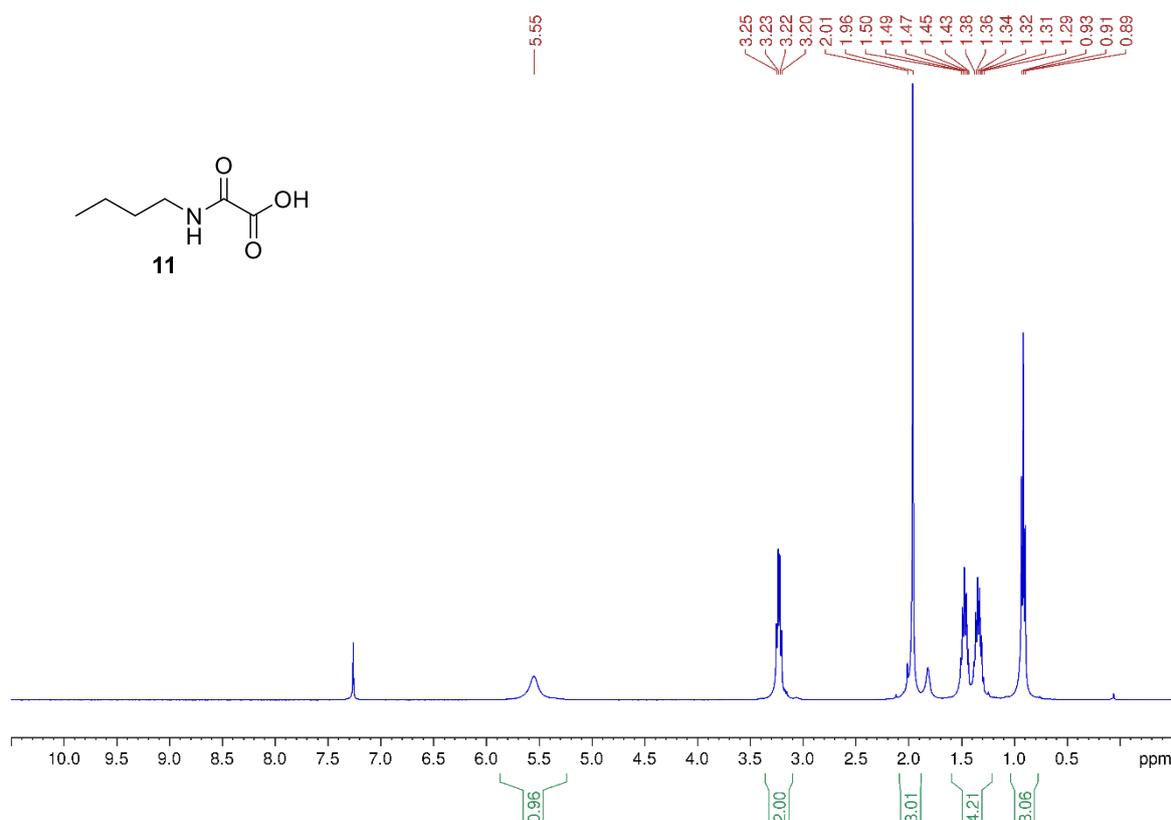
^1H NMR in CDCl_3 of **10**: ^{13}C NMR in CDCl_3 of **10**:

2-(butylamino)-2-oxoacetic acid (**11**):

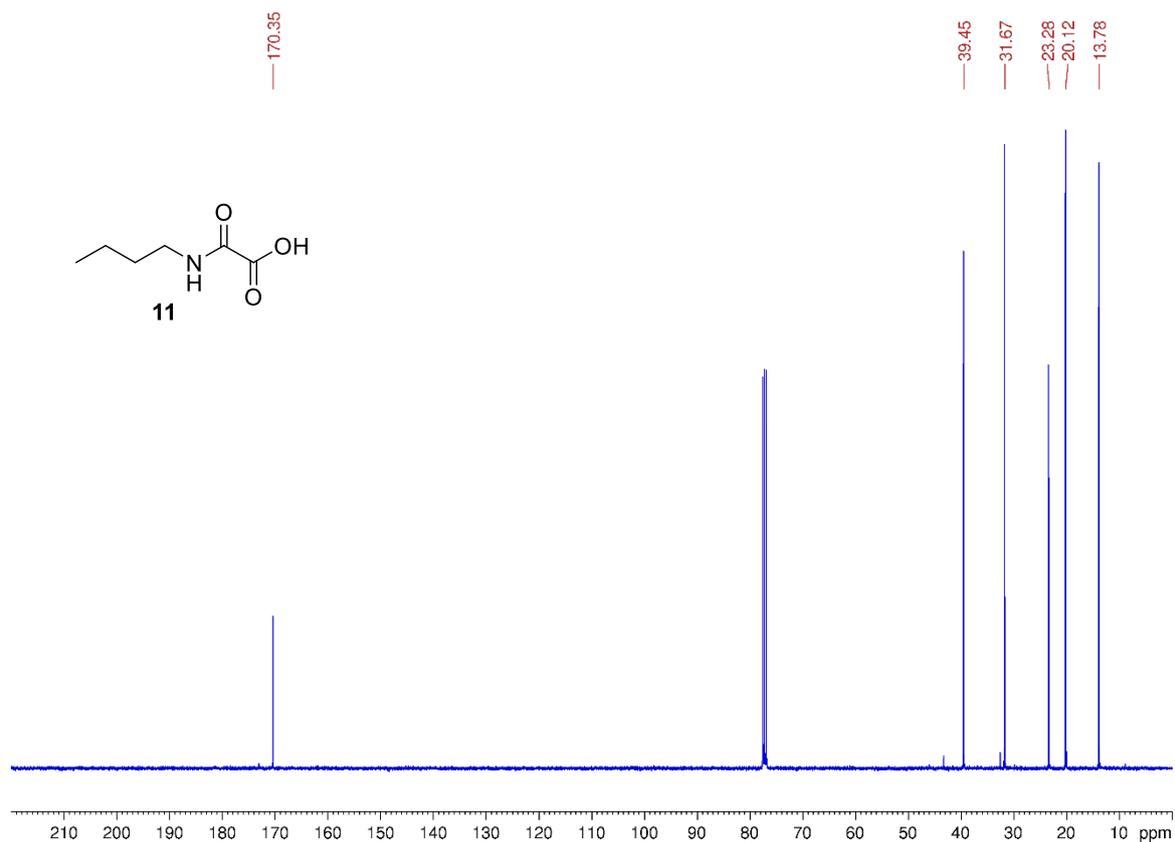


Butylamine (30 mmol, 1 eq.) was dissolved in DCM (60 mL) under nitrogen, triethylamine (90 mmol, 3 eq.) was added into the mixture. The solution was cooled at 0°C before dropwise addition of t-butyl-2-chloro-2-oxo acetate (36 mmol, 1.2 eq.). The solution was then stirred at room temperature for 6 h. The reaction mixture was then washed successively with water (100 mL), and brine (100 mL), dried over sodium sulfate and concentrated under reduced pressure resulting in a crude solid product. The crude product was dissolved in DCM (60 mL), TFA (150 mmol, 5 eq.) was added and the mixture was stirred at room temperature 12h, then concentrated under reduced pressure to afford **11** as a white solid: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 8.79 (t, 1H), 3.11 (q, 2H), 1.43 (m, 2H), 1.26 (m, 2H), 0.86 (t, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ : 160.58, 157.63, 40.34, 30.93, 19.97, 13.62.

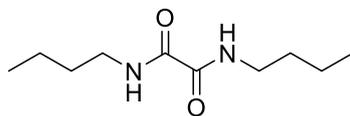
¹H NMR in CDCl₃ of **11**:



¹³C NMR in CDCl₃ of **11**:

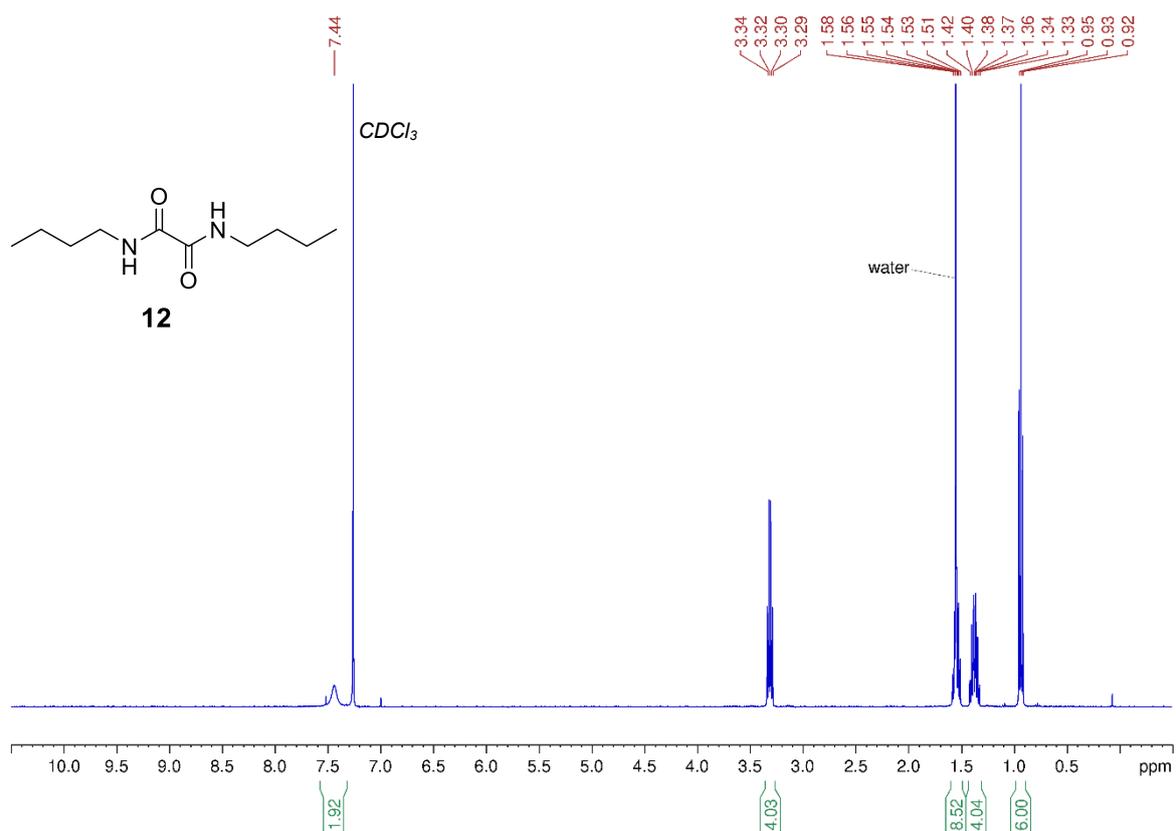


N¹,N²-dibutyloxalamide (12):

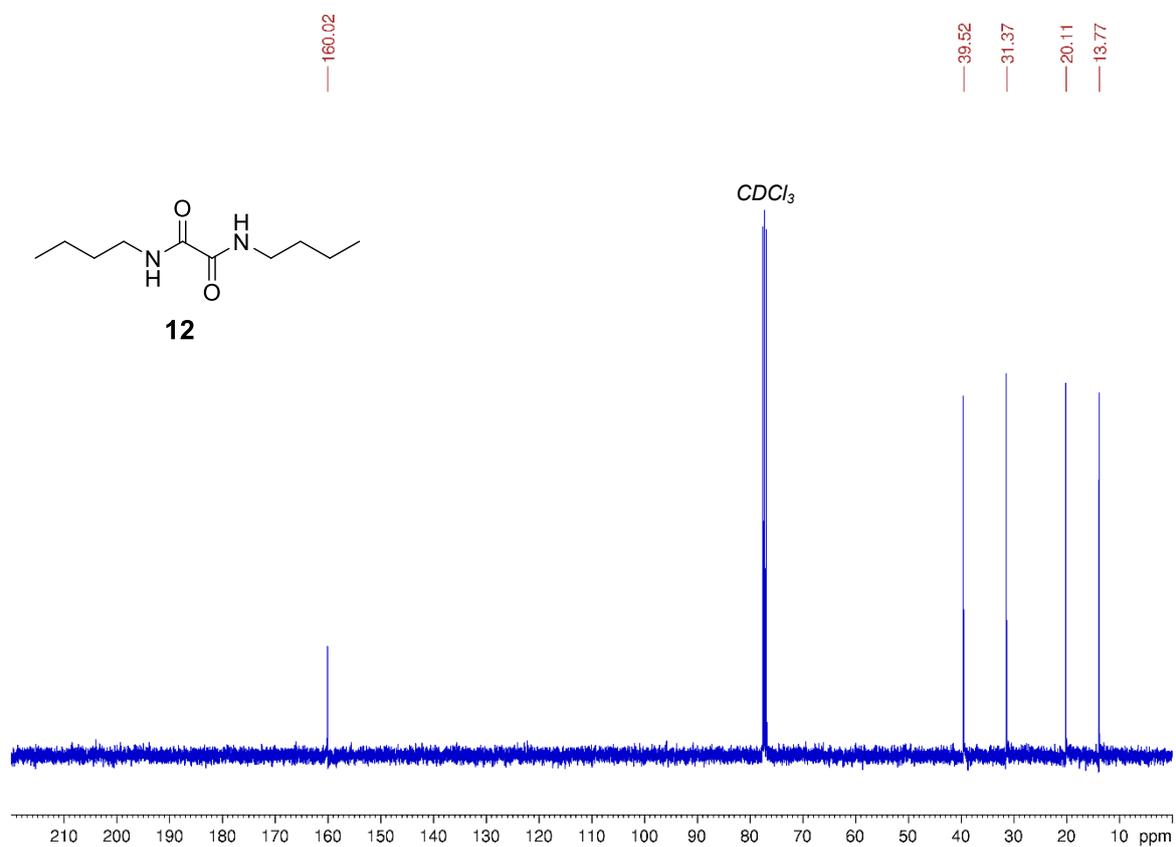


A mixture of oxalyl chloride (5 mmol, 1 eq.) in DCM (5 mL) was added dropwise to a stirred solution of n-butylamine (10 mmol, 2 eq.) in DCM (10 mL) at 0°C under N₂. The resulting mixture was stirred for 30 min at 0°C, then 2.5h at room temperature. The resulting solution was washed with water then with brine and dried over MgSO₄. It was then concentrated under vacuum and recrystallized with ethyl acetate and dried under heated vacuum to give a white powder. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.44 (bs, 2H), 3.31(q, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.37 (m, 4H), 0.93 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 160.02, 39.52, 31.37, 20.11, 13.77.

^1H NMR in CDCl_3 of **12**:



^{13}C NMR in CDCl_3 of **12**:



3. Procédure pour la préparation de polyuréthanes thermoplastiques à partir d'acides oxamiques

Synthesis of 3a to 3g:

Bis-oxamic acid (1.0 mmol, 1.0 eq.), PEG-1500 (0.9 eq.) and PIDA (2.4 eq.) were charged into an oven-dried Schlenk tube equipped with a mechanic stirrer, the content was degassed and backfilled with argon. The tube was heated to 70 °C during which the molten polyol helped to solubilize the solid bis-oxamic acid and PIDA. As the reaction progressed, iodobenzene and acetic acid released by PIDA also helped more in homogenizing the reaction mixture. Thereafter, crude polymer, which was highly viscous, was diluted with DCM (2 mL) and precipitated using diethyl ether. The obtained PU was dried using vacuum.

Synthesis of PU_{ref}:

Hexamethylene diisocyanate (1.0 mmol, 1.0 eq.) and PEG-1500 (1.0 mmol, 1 eq.) were charged into an oven-dried Schlenk tube equipped with a mechanic stirrer, degassed and backfilled with argon. The tube was heated to 70 °C. After 24h, crude polymer, which was highly viscous, was diluted with DCM (2 mL) and precipitated using diethyl ether. The obtained PU was dried using vacuum.

4. Procédure pour la préparation de mousses polyuréthane à partir d'acides oxamiques

i. Réacteur ouvert

Synthesis of foams in an open reactor:

The triol (1.2 mmol, 0.6 eq.) and ethoxylated poly(dimethylsiloxane) (0.012 g, CAS 67674-67-3) were introduced in a reactor. PIDA (4.4 mmol, 2.2 eq.) and hexamethylene bis-oxamic acid (2 mmol, 1 eq.) were crushed and mixed together, then introduced in the reactor and all the compounds were mixed together. A stirring bar was added into the reactor. The reactor was heated to 100°C, the system started bubbling when the reaction began. A slow intermittent stirring was applied when the system reached a homogenous liquid state and the foam network started to form. The product was cured for 1 hour from the gel time. The foam was obtained after the curing was completed and the reactor cooled down, it was then dried under heated vacuum at 60°C for 4 hours.

ii. Réacteur fermé

Synthesis of FStRF:

The triol (1.2 mmol, 0.6 eq.) and ethoxylated poly(dimethylsiloxane) (0.012 g, CAS 67674-67-3) were introduced in a sealable reactor. PIDA (4.4 mmol, 2.2 eq.) and hexamethylene bis-oxamic acid (2 mmol, 1 eq.) were crushed and mixed together, then introduced in the reactor and all the compounds were mixed together. A stirring bar was added into the reactor. The reactor was heated to 100°C, the system started bubbling when the reaction began. A slow intermittent stirring was applied when the system reached a homogenous liquid state. 20 seconds after the magnetic stirrer was unable to move due to the high viscosity of the mixture, the reactor was slowly depressurized, and the foam started to rise. After 5 minutes of curing, a vacuum was applied for 5 minutes, then the product was cured for 1 hour under static vacuum. The foam was obtained after curing completion and cooling down the reactor, it was then dried under heated vacuum at 60 °C for 4 hours.

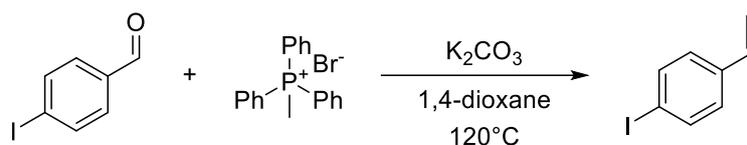
5. PSIDAs

Synthesis of iodinated polystyrene:

Polystyrene (6.0 g) was dissolved in a mixture of PhNO₂ (100mL) and CCl₄ (30 mL) at 70 °C. After dissolution, temperature was raised to 90 °C. Then I₂ (23.56 g, 93 mmol) and I₂O₅ (7.37 g, 22 mmol) were added to the mixture. 15 mL of a solution of H₂SO₄ in water (1:1) was then added to the mixture. The set up was protected from light by aluminium foil and stirred at 90 °C for 72h. After the reaction time, the mixture was cooled down to room temperature and diluted with chloroform, then added to stirring MeOH (1 volume of crude for 10 volume of MeOH, dropwise). The white precipitate was filtered and dried under vacuum. Then the solid was dissolved in DCM and precipitated again in MeOH to form a white solid which was again filtered on glass frit and dried under vacuum over night.

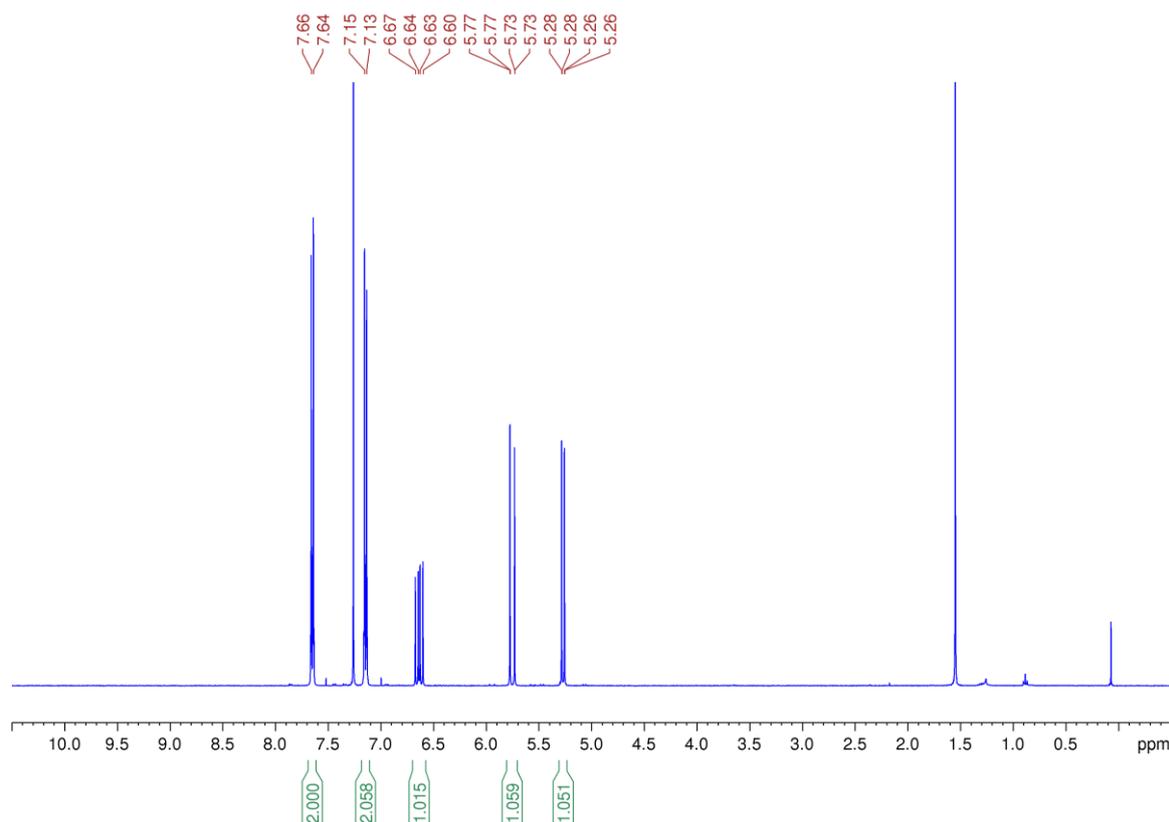
Synthesis of PSIDA2:

To Ac₂O (145 mL, 1.54 mol) was added dropwise 30% H₂O₂ (40 mL, 0.35 mol) at 0°C and the solution was progressively heated to 40 °C, and stirred for 4 h. Then iodinated polystyrene (6.2 g) was added and stirring was continued overnight at 40°C. After cooling to r.t., Et₂O (100 mL) was added into the mixture. The precipitates were collected by filtration, washed with Et₂O (2 × 20 mL) and dried under vacuum to give the final product.

Synthesis of 4-iodostyrene:

4-iodobenzaldehyde (15 mmol) was added to an anhydrous 1,4-dioxane (15 mL) solution of potassium carbonate (3.11 g, 22.5 mmol) and methyltriphenylphosphonium bromide (6.4 g, 18 mmol) under Ar atmosphere, and the mixture was heated in an oil bath at $120^\circ C$ overnight. After completion, the solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography on silica gel using pentane to give the corresponding product, after evaporation, as a yellow powder, with a 30% yield. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.65 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 6.64 (dd, 1H), 5.75 (d, 1H), 5.27 (d, 1H).

1H NMR of 4-iodostyrene in $CDCl_3$:

**Synthesis of iodinated polystyrene by RAFT:**

In a schlenk tube was added 4-iodostyrene (0.99 g, 4.3 mmol), DDMAT (0.13 g, 0.36 mmol), AIBN (6.1 mg, 0.04 mmol) and 3 mL of 1,4-dioxane. The reactor was then degassed and backfilled with argon 3 times, then heated at $80^\circ C$ under stirring for 20h. After cooling down,

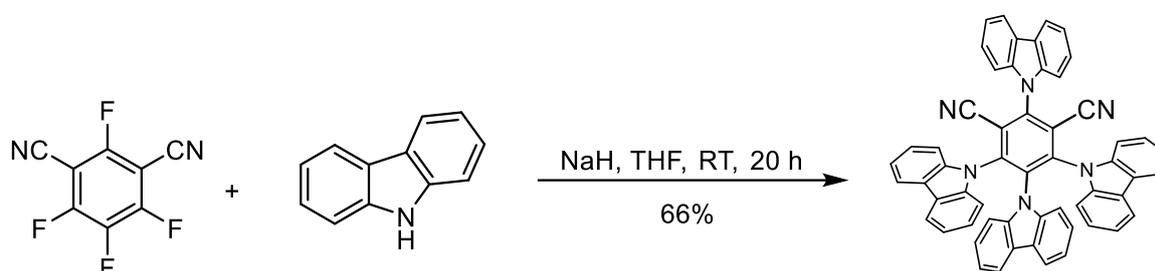
the result was poured dropwise in cold MeOH for precipitation, then filtered and washed with cold MeOH. It was then dried under vacuum, to give a yellow powder.

Synthesis of PSIDA3:

The iodinated polystyrene obtained by RAFT was acetylated to obtain **PSIDA3** with the same protocol **PSIDA2** was obtained with.

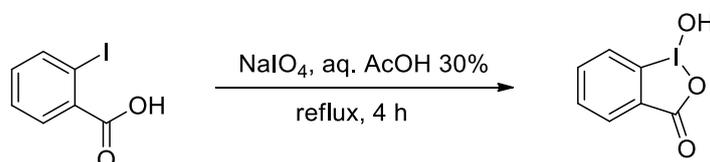
6. Composés utilisés pour la photocatalyse

Synthesis of 4CzIPN:



NaH (60% in oil, 1.4 g, 60 mmol) was added slowly to a stirred solution of carbazole (4.18 g, 25.0 mmol) in dry THF (100 mL) under a nitrogen atmosphere at room temperature. After 30 min, tetrafluoroisophthalonitrile (1.0 g, 5.0 mmol), was added. After stirred at room temperature for 12 h, 4-5 mL water was added to the reaction mixture to quench the excess NaH. The resulting mixture was then concentrated under reduced pressure and successively washed by water and EtOH to yield the crude yellow solid. The crude product was dissolved in the minimum quantity of CH₂Cl₂ and crystallized by addition of pentane to give the pure 4CzIPN (2.77 g, 70%) as a bright yellow powder.

Synthesis of BI-OH:



NaIO₄ (6.7 g, 31.0 mmol, 1.0 eq.) and 2-iodo benzoic acid (7.4 g, 30.0 mmol, 1.0 eq.) were suspended in 30% (v:v) aqueous AcOH (45 mL) under air. The mixture was vigorously stirred and refluxed for 4 h protecting from light. Cold water (120 mL) was added and allowed to cool to room temperature. After 1 h, the crude product was collected by filtration, washed with ice water (3 x 30 mL) and cold acetone (3 x 30 mL). After air dried in the dark overnight to give the pure compound BI-OH (6.8 g, 86%) as a white solid.

Synthesis of BI-OAc:

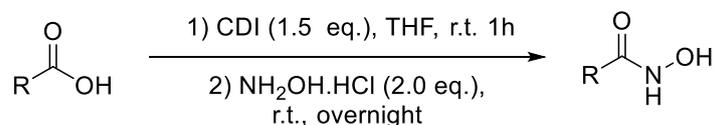
BI-OH (6.00 g, 22.7 mmol) was heated in Ac₂O (20 mL) to reflux until the solution turned clear (without suspension). The mixture was then left to cool down and white crystals started to form. The crystallization was continued at -20 °C. The crystals were then collected and dried overnight under high vacuum to give compound BI-OAc (6.1 g, 88%) as a white solid.

Synthesis of modified BI-OAc (BI-OOC₈ and BI-OAcOEt):

BI-OAc (0,90 g) and the carboxylic acid corresponding to the targeted ligand were dissolved in equimolar quantity in toluene (40 mL) in a round bottom flask. The mixture was stirred at 50°C at room pressure with a rotavap, then vacuum was applied until all the solvent was removed. These two steps were repeated for a total of 4 times. The result was then dried under high vacuum at 50°C to give the resulting product.

7. Procédure pour la préparation de films polyuréthane par photocatalyse

The polyol (0.9 functional eq.), the bis(oxamic acid) (1 eq.), BI-OAc (2.2 eq.) and 4CzIPN (0.01 eq) were mixed together until obtaining an homogenous paste, that was then deposited as a thin layer on an aluminum or PTFE substrate. The sample was then cured in a UV oven (1 W, 365 nm, 80 LEDs, 15 cm away from the lamp) using 40 cycles of 3 min of irradiation followed by 3 min of standby.

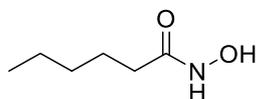
8. Dioxazolones**Synthesis of hydroxamic acid: [4]**

1,1'-Carbonyldiimidazole (CDI, 1.5 eq.) was added to a mixture of carboxylic acid (1.0 eq.) in dry tetrahydrofuran (THF, 1.0 M) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 1 or 2 hours. Afterward, hydroxylamine hydrochloride (2.0 eq.) was added. The resulting mixture was stirred overnight. The result was diluted with 5% aq. KHSO₄ and extracted with ethyl acetate. The combined organic phase was washed with water and brine, dried over anhydrous

[4] H. Wang, H. Jung, F. Song, S. Zhu, Z. Bai, D. Chen, G. He, S. Chang, G. Chen, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 378–385.

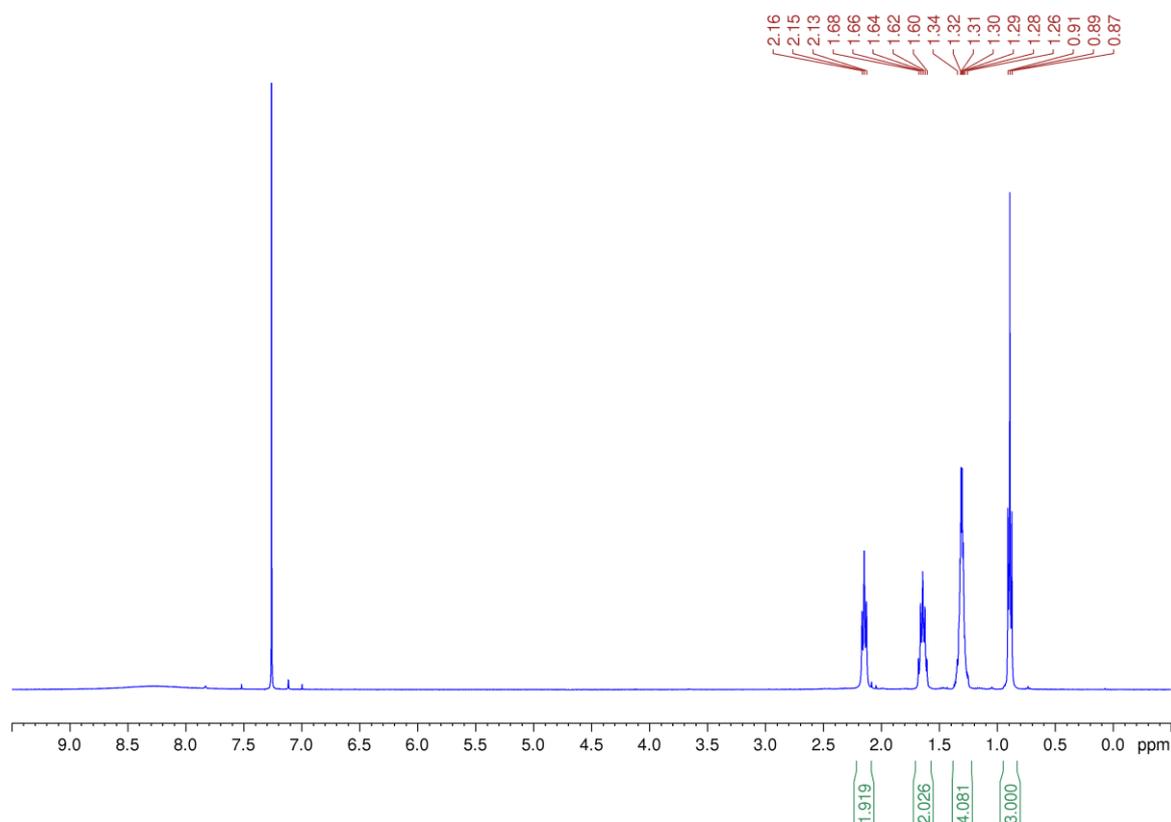
MgSO₄, and concentrated under vacuum. The resulting solid can be recrystallized in EtOAc, then dried under vacuum, to give the hydroxamic acid.

N-hydroxyhexanamide:

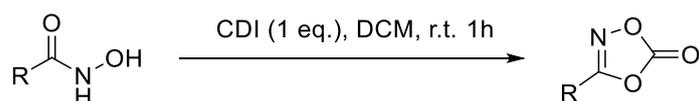


N-hydroxyhexanamide was obtained in 62% yield. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.15 (t, 2H), 1.64 (q, 2H), 1.31 (m, 4H), 0.89 (t, 3H).

¹H NMR in CDCl₃ of N-hydroxyhexanamide:



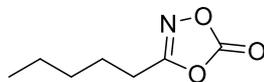
Synthesis of dioxazolone:



The hydroxamic acid (1.0 eq.) was dissolved in dry DCM or EtOAc and 1,1'-carbonyldiimidazole (CDI, 1.0 eq.) was added in at room temperature. The reaction mixture was stirred for 1-2 hours and was then quenched with 1 N HCl, and extracted with DCM or

EtOAc. The combined organic phase was dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under vacuum to give the dioxazolone.

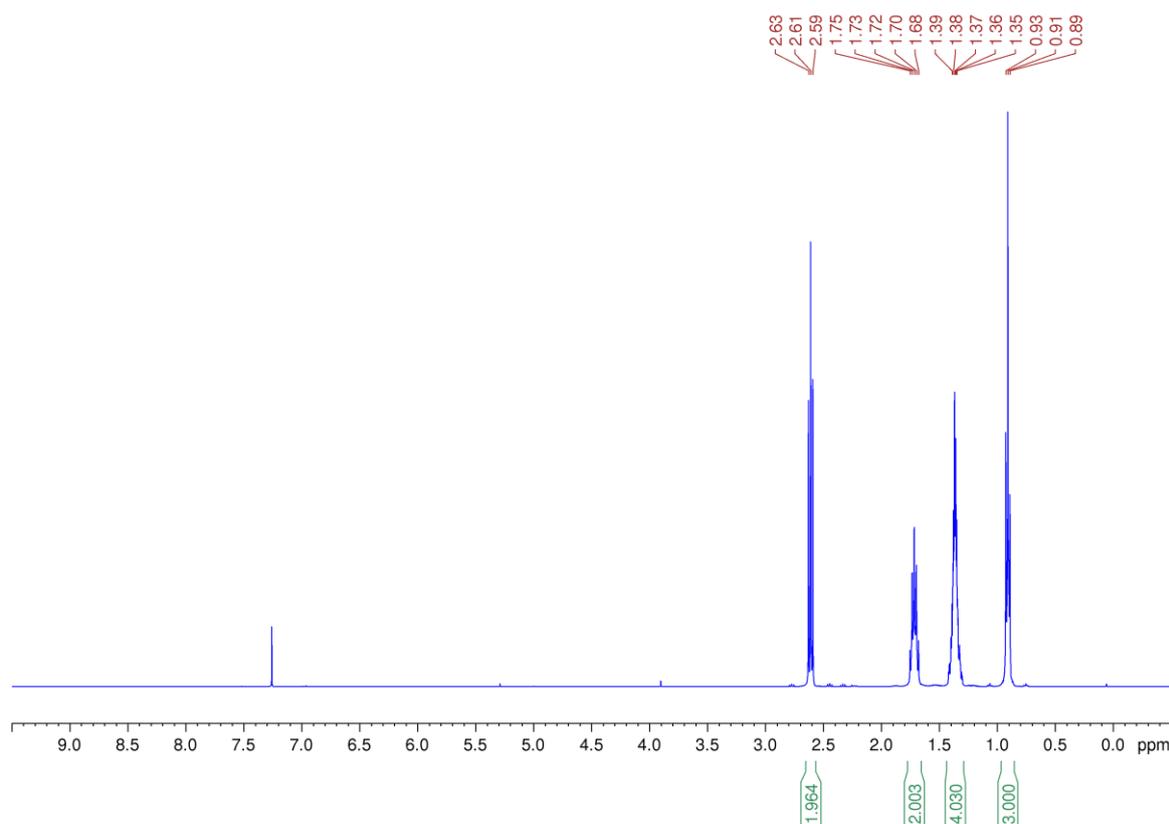
3-pentyl-1,4,2-dioxazol-5-one (20):



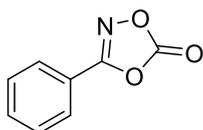
3-pentyl-1,4,2-dioxazol-5-one was obtained using DCM as solvent, as a white oil in 85% yield.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.61 (t, 2H), 1.72 (q, 2H), 1.36 (m, 4H), 0.91 (t, 3H).

^1H NMR in CDCl_3 of 3-pentyl-1,4,2-dioxazol-5-one:

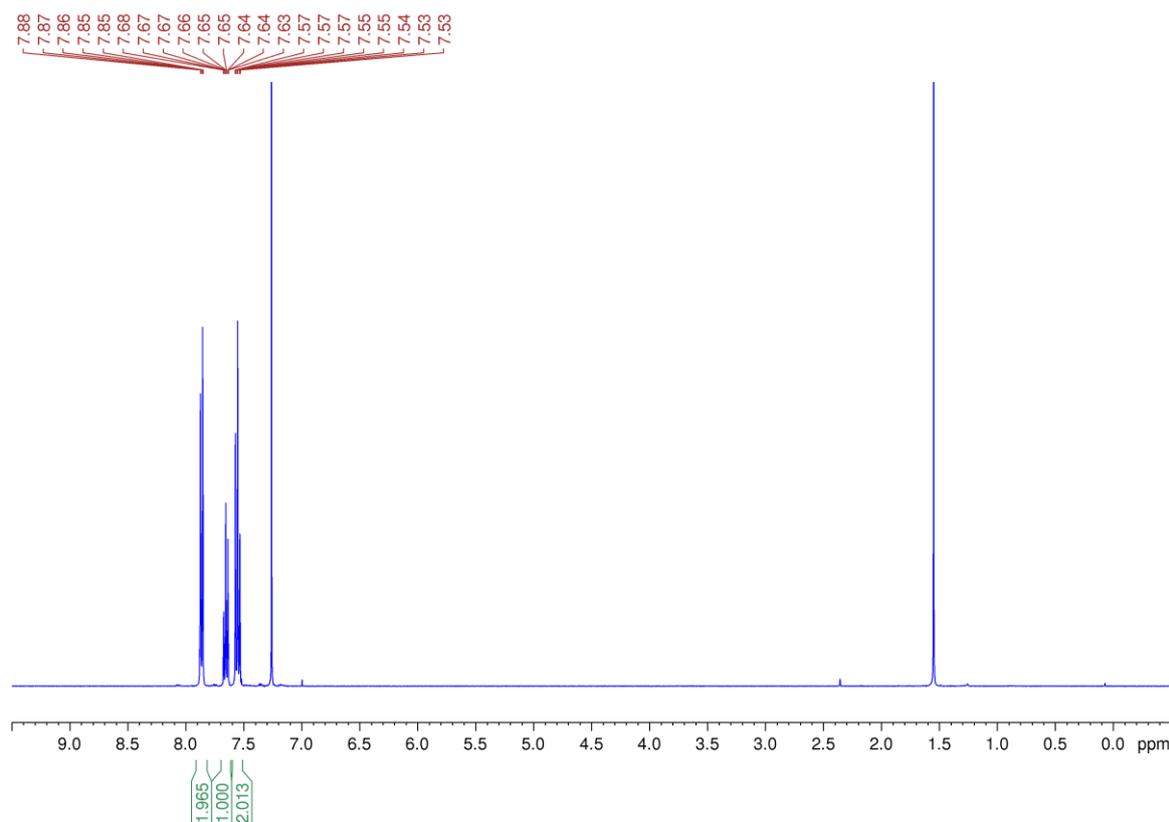


3-phenyl-1,4,2-dioxazol-5-one (23):

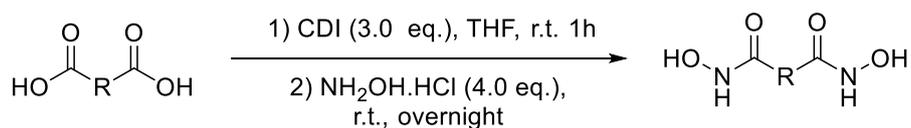


3-phenyl-1,4,2-dioxazol-5-one was obtained using EtOAc as solvent, with a 95% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (d, 2H), 7.85 (t, 1H), 7.55 (t, 1H).

^1H NMR in CDCl_3 of 3-phenyl-1,4,2-dioxazol-5-one:

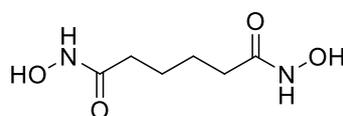


Synthesis of bis(hydroxamic acid):



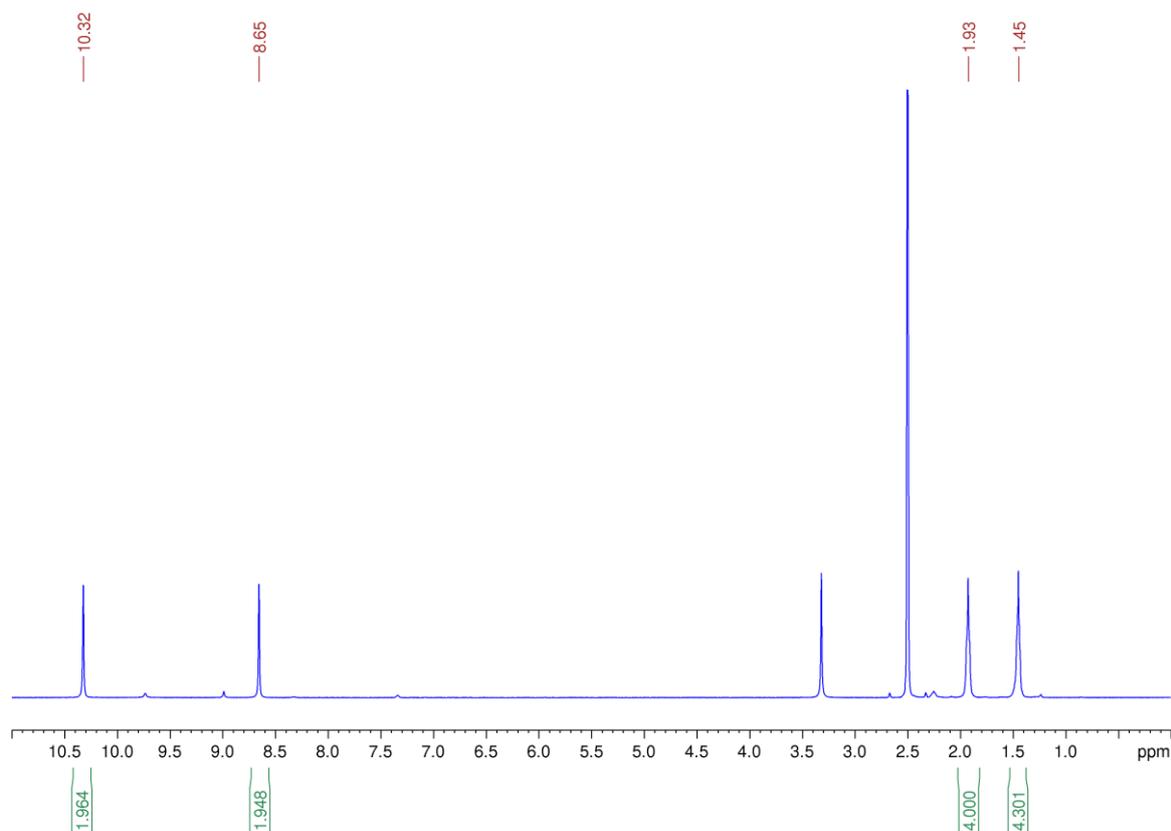
1,1'-Carbonyldiimidazole (CDI, 3 eq.) was added to a mixture of bis(carboxylic acid) (1.0 eq.) in dry THF (1.0 M) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 3 hours. Afterward, hydroxylamine hydrochloride (4.0 eq.) was added. The resulting mixture was stirred overnight. The result was diluted with 5% aq. KHSO_4 and extracted with ethyl acetate. The imidazole salt is solubilized in the organic phase and the white precipitate in the aqueous phase is filtered and washed with Et_2O then dried under vacuum to give the product.

N^1, N^6 -dihydroxyadipamide:

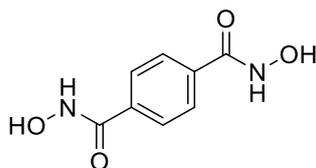


N^1,N^6 -dihydroxyadipamide was obtained as a white solid in 75% yield. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 10.32 (s, 2H), 8.85 (s, 2H), 1.93 (m, 4H), 1.45 (m, 4H).

^1H NMR in DMSO-d_6 of N^1,N^6 -dihydroxyadipamide:

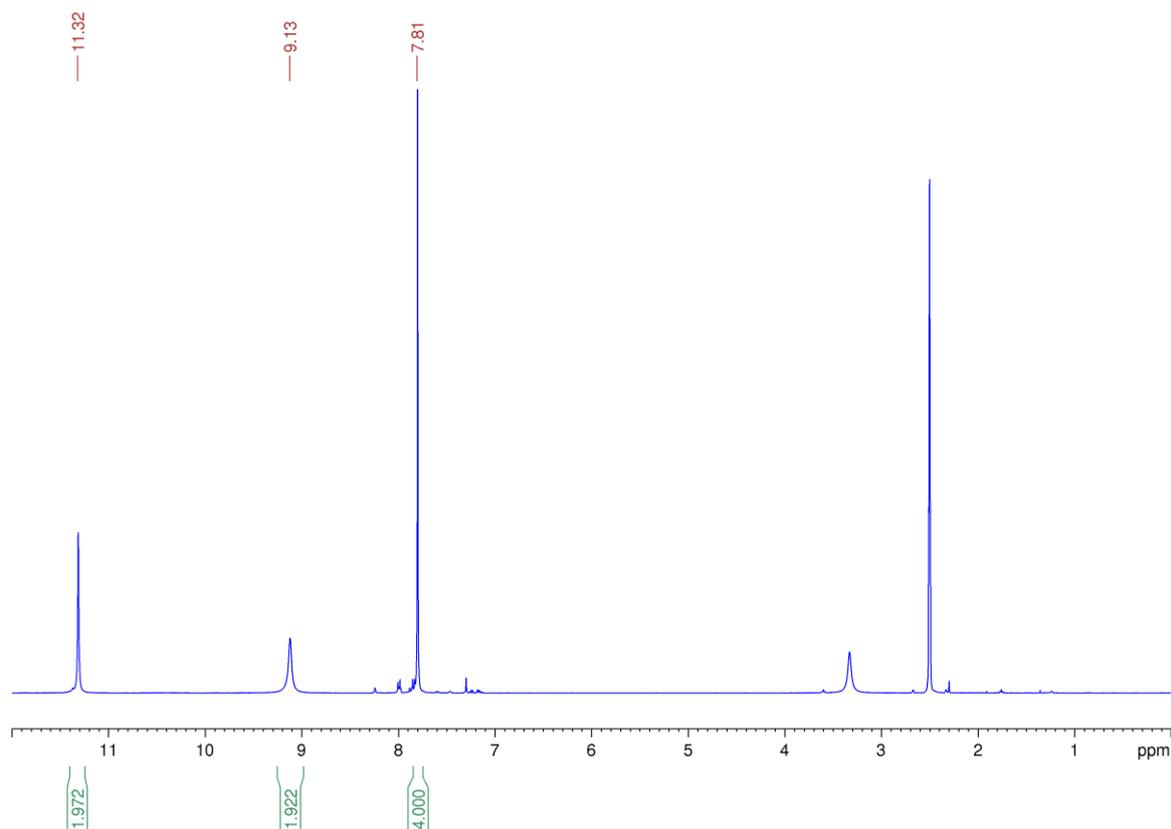


N^1,N^4 -dihydroxyterephthalamide:

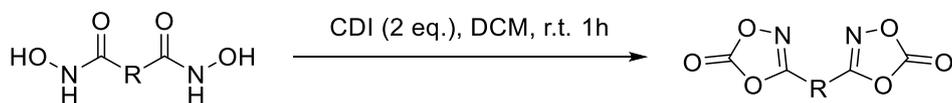


N^1,N^4 -dihydroxyterephthalamide was obtained as a white solid in 88% yield. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 11.33 (s, 2H), 9.13 (bs, 2H), 7.81 (s, 4H).

^1H NMR in DMSO-d_6 of N^1,N^4 -dihydroxyterephthalamide:

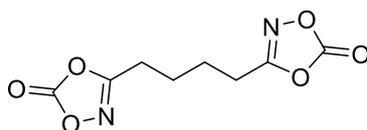


Synthesis of bisdioxazolone:



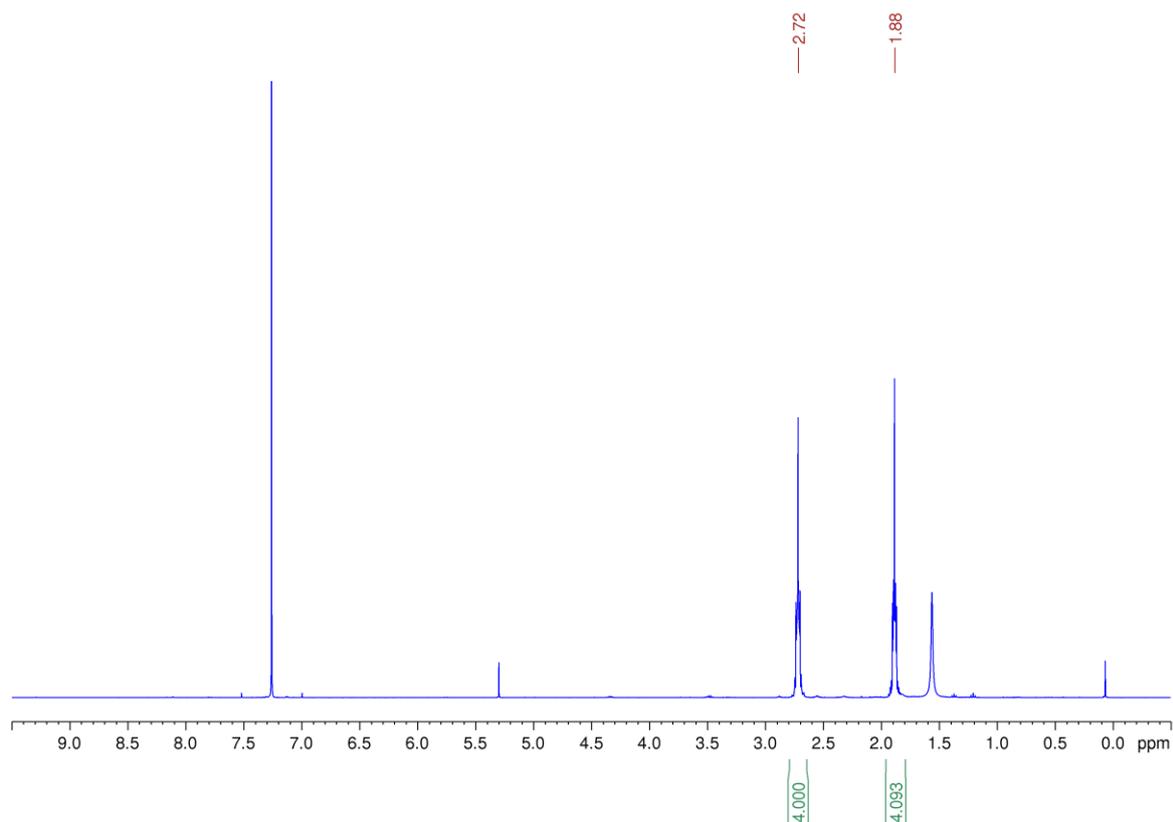
1,1'-carbonyldiimidazole (2.4 eq.) was added to a stirred solution of bis(hydroxamic acid) (1.0 eq.) in dry DCM or EtOAc at 0°C. After stirring for 3 hours at r.t., the reaction mixture was quenched with 1M HCl, and extracted with DCM or EtOAc. The combined organic phase was dried over anhydrous MgSO₄, and dried under vacuum to give the product.

3,3'-(butane-1,4-diyl)bis(1,4,2-dioxazol-5-one) (TBDiox, 25):

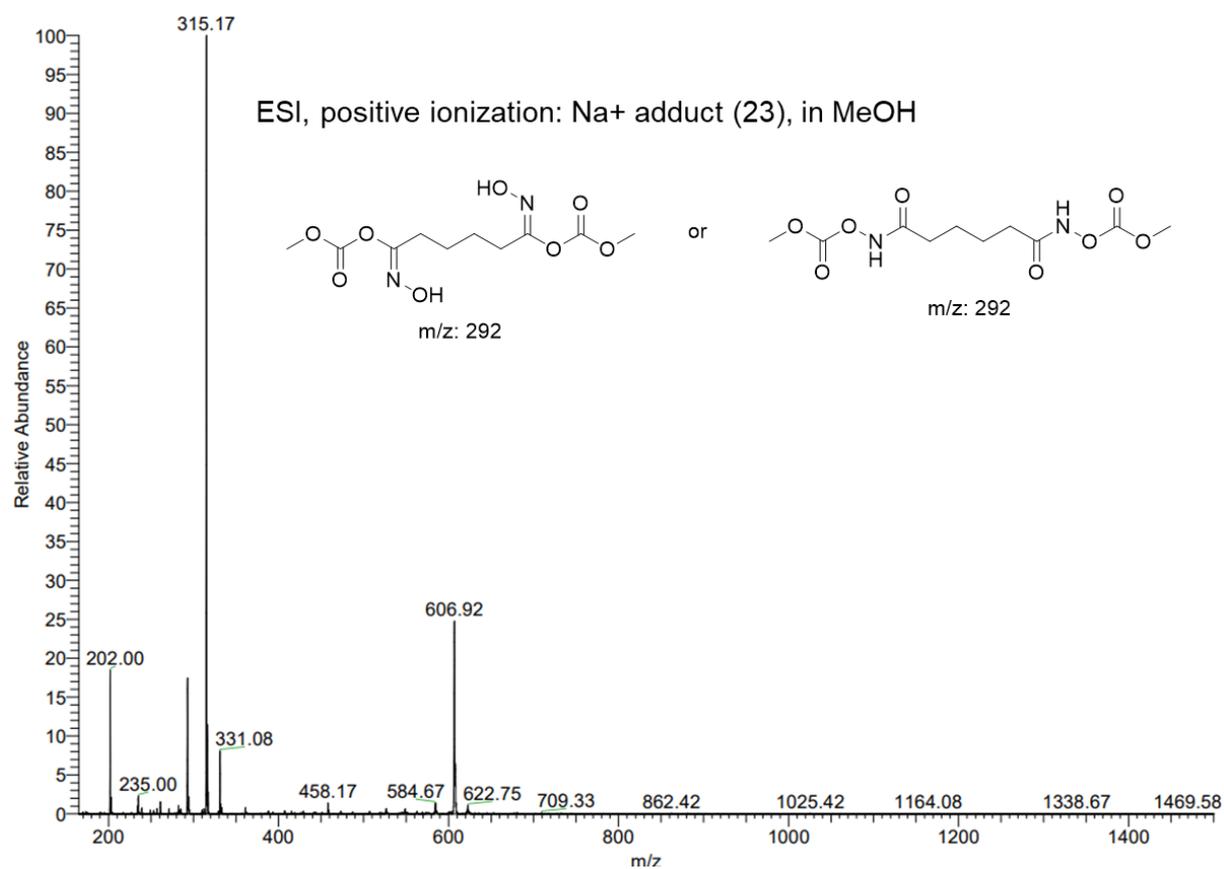


25 was obtained using DCM as solvent, as a white solid in 53% yield. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.72 (m, 4H), 1.88 (m, 4H).

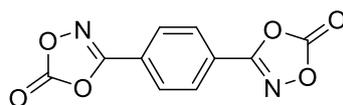
^1H NMR in CDCl_3 of **25**:



MS spectrum of **25** (ESI, positive ionization: Na^+ adduct (+23), in MeOH (reacting)):

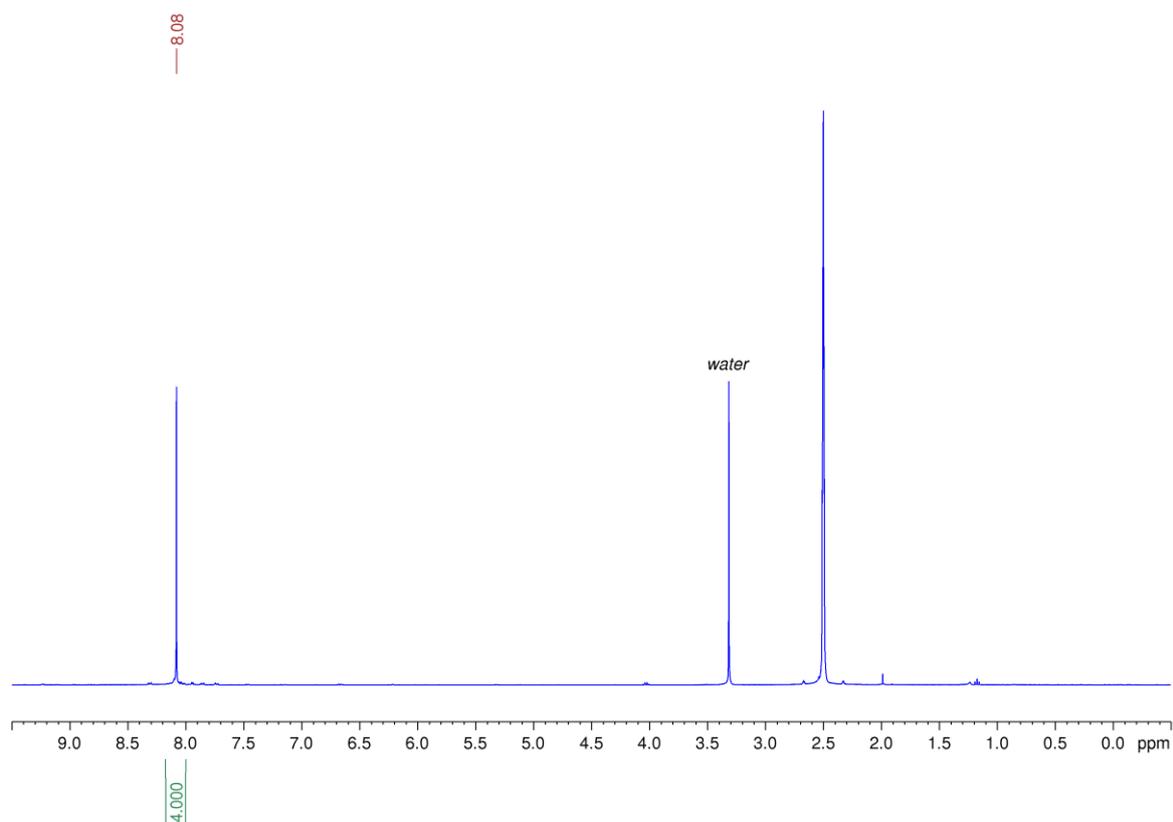


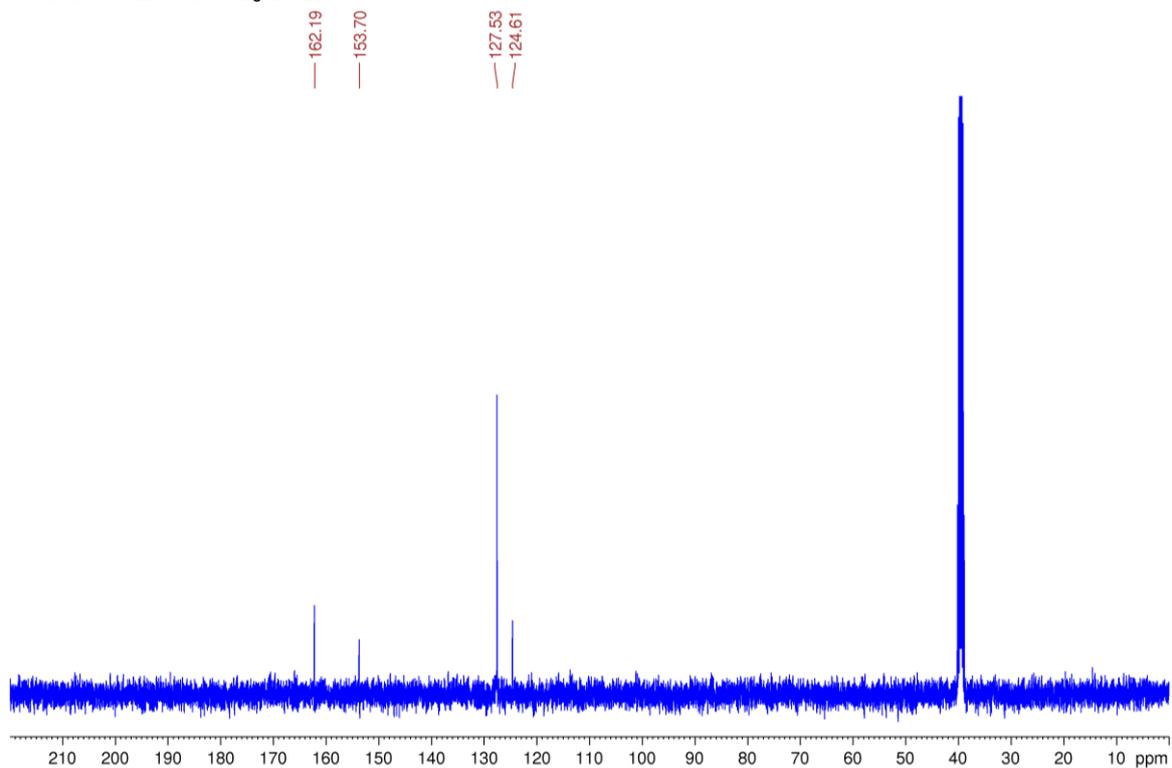
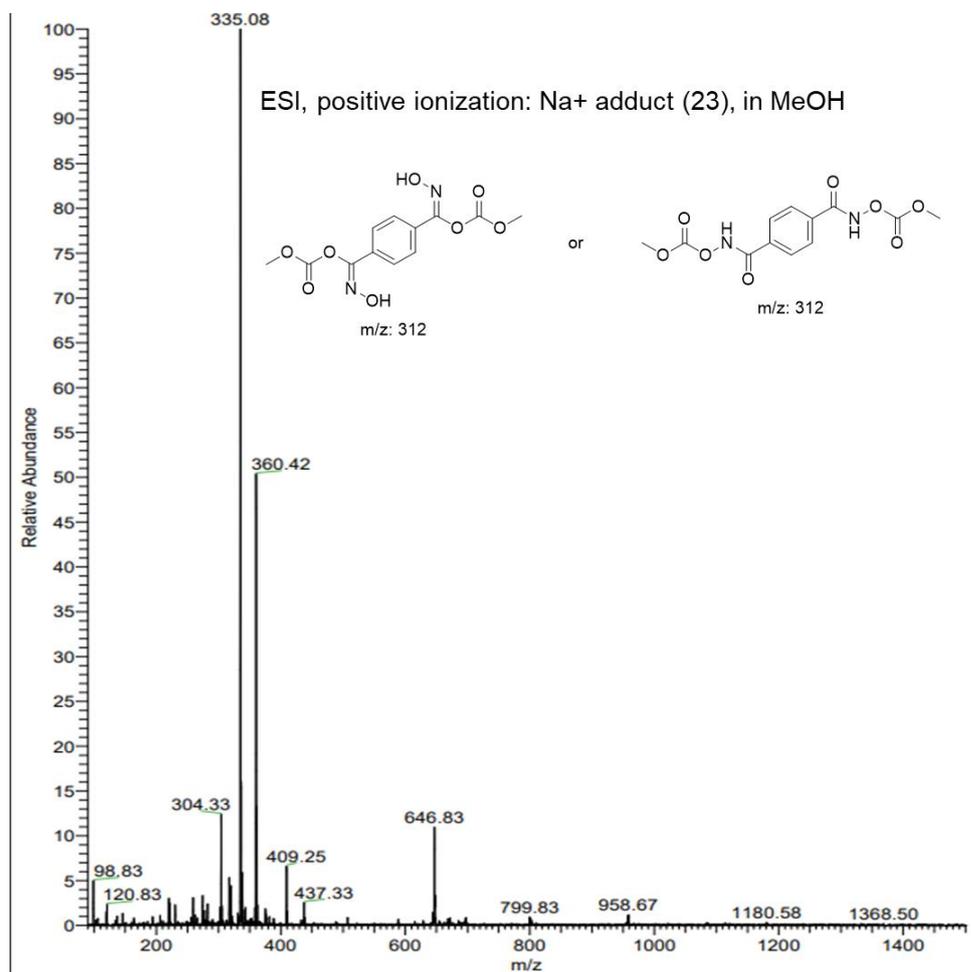
3,3'-(1,4-phenylene)bis(1,4,2-dioxazol-5-one) (PBDiox, 26):



3,3'-(1,4-phenylene)bis(1,4,2-dioxazol-5-one) was obtained using EtOAc as solvent, as a white solid in quantitative yield. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 8.08 (s, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6) δ : 162.19, 153.70, 127.53, 124.61.

$^1\text{H NMR}$ in DMSO-d_6 of **26**:



^{13}C NMR in DMSO-d_6 of **26**:MS spectrum of **26** (ESI, positive ionization: Na^+ adduct (+23), in MeOH (reacting)):

9. Procédure pour la préparation de polyuréthanes thermoplastiques à partir de dioxazolones

The polyol (1 eq.) was mixed with the catalysts (2 mol% each) at 100°C, the bisdioxazolone (1 eq.) was then added. The mixture stirred at 100°C for 24h to give the crude polyurethane.

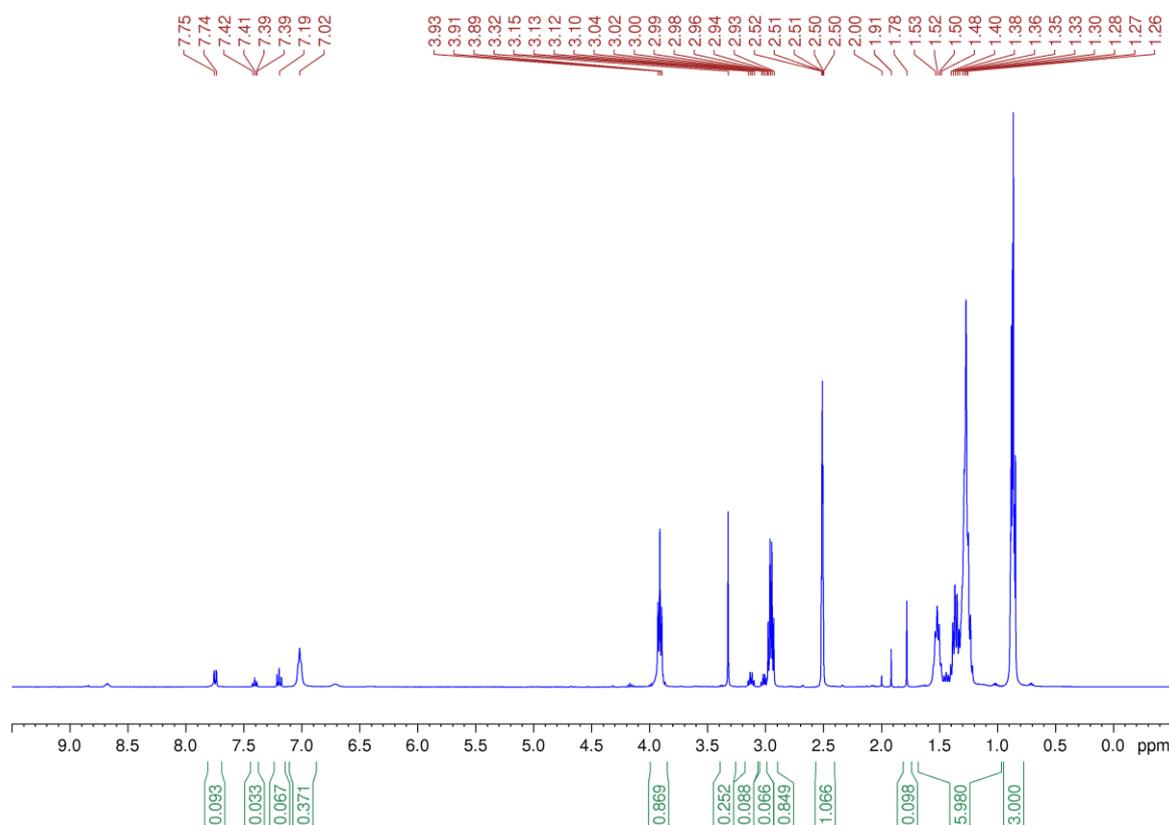
10. Procédure pour la préparation de mousses polyuréthane à partir de dioxazolones

The polyol (1 functional eq.) was mixed with the catalysts (2 mol% each) and the surfactant (1 per hundred polyol (php)) at 100°C, the bisdioxazolone (1 functional eq.) was then added. The mixture was slowly stirred until the magnet was stopped when reaching the gel point. The obtained product was then cured for 4 hours at 100°C to give the final foam.

III. Données supplémentaires

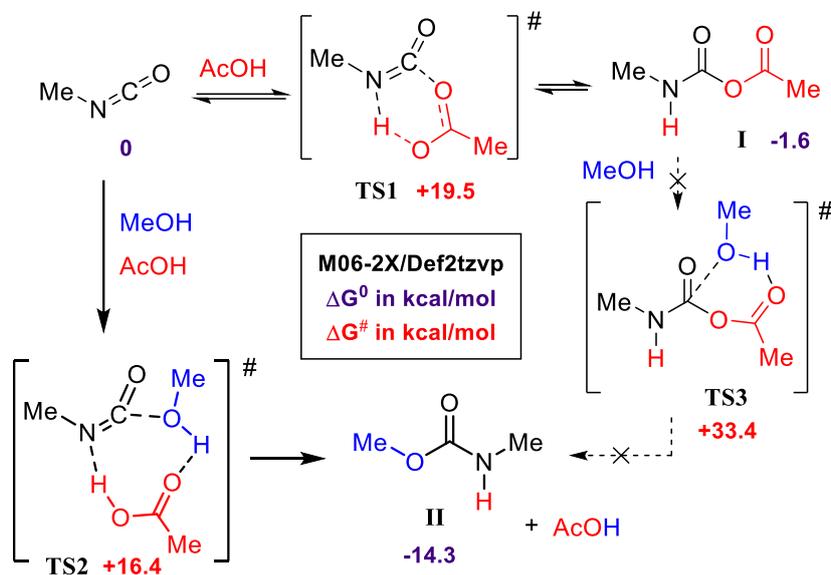
1. Données Chapitre 2

^1H NMR in DMSO- d_6 of **M3** :



DFT calculations:

All the computed structures are available on request. This Supporting information contains free Gibbs energies and cartesian coordinates of all structures discussed below.



Compounds	Sum of electronic and thermal Free Energies (Hartrees)	Energy difference (kcal/mol)
MeNCO	-207.960613	0
MeOH	-115.686137	-
AcOH	-229.053419	-
TS1	-436.982910	+19.5
I	-437.016621	-1.6
TS2	-552.674215	+16.4
II	-323.669483	-14.3
TS3	-552.646996	+33.4

Coordinates of computed structures

MeNCO

C	-1.73957000	0.15896800	0.00021100
H	-1.96076300	0.62795400	0.95807800
H	-2.44531600	-0.65141500	-0.15988100
H	-1.86372300	0.89383600	-0.79402300
N	-0.40777600	-0.37410500	-0.00122400
C	0.73965000	-0.05698900	-0.00008200
O	1.89047000	0.14206000	0.00045300

AcOH

O	0.78825200	-1.02706600	0.00020000
H	1.72701900	-0.79092200	0.00051000
C	0.08980300	0.12593200	-0.00042000
O	0.62365300	1.19811600	0.00004200
C	-1.38846400	-0.12349900	-0.00003100
H	-1.65748300	-0.70877700	-0.87882600
H	-1.65717100	-0.70790100	0.87945400
H	-1.91564000	0.82460100	-0.00036800

MeOH

C	0.66158200	-0.02048600	0.00001700
H	1.08188900	0.98328700	-0.00109300
H	1.02134700	-0.54371200	0.89079300
H	1.02123400	-0.54561400	-0.88968000
O	-0.74371800	0.12234800	-0.00003000
H	-1.14422100	-0.74983000	0.00011900

TS1

C	-2.62430000	-1.04860400	-0.00012000
H	-2.78887100	-1.65904800	0.88704600
H	-2.78563900	-1.66690200	-0.88239100
H	-3.34298200	-0.22973100	-0.00507200
N	-1.24725900	-0.55255400	-0.00013900
C	-1.08547300	0.70531300	0.00002100
O	-1.49857100	1.79394100	0.00001500
O	1.07964800	-1.32417300	0.00026700
H	-0.02357200	-1.20303300	0.00012800
C	1.51605500	-0.12167100	0.00022200
O	0.76291100	0.87487600	0.00018700
C	3.00019100	0.06498700	-0.00020900
H	3.41495000	-0.42173300	-0.88251400
H	3.24914700	1.12116500	0.00418800
H	3.41703300	-0.43013700	0.87635500

I

C	2.72907800	-0.76797600	-0.00014700
H	3.16933300	-0.30534200	-0.88319800
H	2.95325200	-1.83131000	-0.00032000
H	3.16943800	-0.30566100	0.88302500
N	1.28905100	-0.60419300	-0.00001800
C	0.77921900	0.63244900	0.00000800
O	1.39885200	1.65559400	0.00026000
O	-1.24448700	-1.44404500	0.00029600
H	0.65913200	-1.39093500	-0.00040000
C	-1.51828600	-0.27572800	0.00006200
O	-0.62094200	0.73713000	-0.00020600
C	-2.91039900	0.27760600	-0.00012400
H	-3.62426600	-0.53953700	0.00037400
H	-3.04760800	0.90779600	0.87799100
H	-3.04768800	0.90680600	-0.87894200

TS2

C	1.31696500	2.56533700	0.11349100
H	0.47216400	3.09145200	0.55455100
H	1.55831900	3.03723600	-0.83970700
H	2.17669700	2.65308200	0.77881200
N	0.92542200	1.16504200	-0.09778900
C	1.85605500	0.33099500	-0.00895900
O	2.96329900	0.00428900	0.18591900
O	-1.68402000	1.06919100	-0.25493500
H	-0.65714900	1.01146900	-0.24830800
C	-2.23088800	-0.08249000	0.02597000
O	-1.59560600	-1.11233800	0.19707600
C	-3.72654600	-0.03553700	0.12013800
H	-4.01456500	0.67189000	0.89723900
H	-4.13207100	0.33116700	-0.82242900
H	-4.11694800	-1.02312600	0.34248700
C	1.50532500	-2.45435800	0.08388400
H	1.24008500	-3.29406500	-0.55848700
H	2.58554300	-2.32334300	0.08412000
H	1.16295300	-2.64419100	1.10229300
O	0.93528800	-1.26291100	-0.43092600
H	-0.03012500	-1.19640000	-0.19025800

II

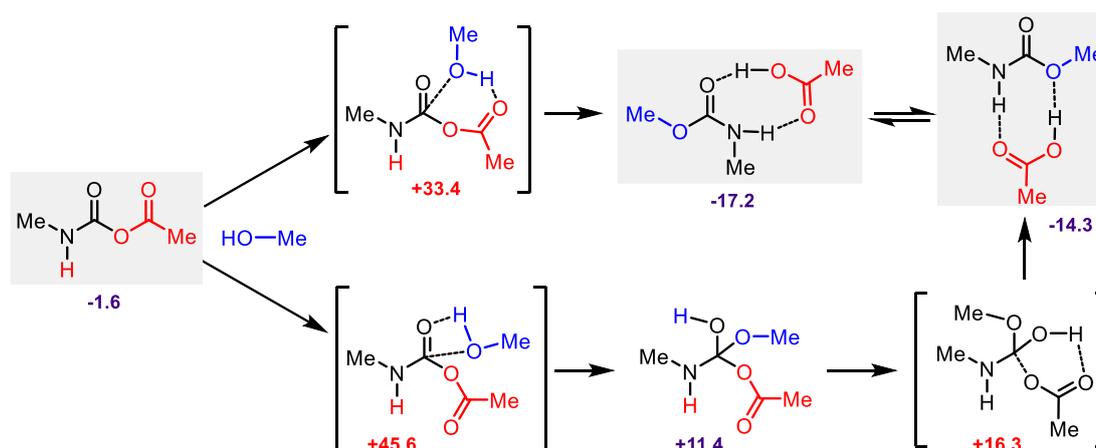
C	-0.02009500	0.10525100	0.00001100
O	-1.09213000	-0.71623100	0.00002100
C	-2.34913300	-0.04911900	-0.00004600
H	-2.45004900	0.57606400	-0.88597000
H	-3.10014200	-0.83383600	-0.00055300
H	-2.45051500	0.57534000	0.88634100
N	1.12317100	-0.61792200	-0.00004000
H	1.03187700	-1.61875900	-0.00005500
O	-0.09668200	1.30977100	0.00003700
C	2.42707200	0.00231500	0.00002600
H	2.99581700	-0.27587600	-0.88821600
H	2.27860400	1.07915600	-0.00013500
H	2.99565200	-0.27563300	0.88845400

TS3

C	2.59828300	-1.48222300	-0.46587000
H	3.07701900	-1.51322100	0.50956500
H	3.11241800	-0.74678500	-1.09074900
H	2.67644000	-2.46455800	-0.92609100
N	1.18470800	-1.17310300	-0.27884400
C	0.92611700	-0.03818000	0.44561800
O	1.50143100	0.40394900	1.37506700
O	-1.53190500	0.04982500	-1.20505700
H	0.60786700	-1.27402800	-1.10170500
C	-1.71638600	-0.33503100	-0.02057200
O	-0.81823900	-0.30116800	0.87017600
C	-3.05828900	-0.88469500	0.36960900
H	-3.21421100	-0.78322100	1.43985200
H	-3.84302300	-0.38980400	-0.19663600
H	-3.06872400	-1.94630700	0.11642600
C	0.30721100	2.41254400	-0.09459100
H	1.15420000	2.64892200	0.54331200
H	0.20981000	3.15118500	-0.88754900
H	-0.60145900	2.37634400	0.50881600
O	0.55129600	1.14469500	-0.69811100
H	-0.36556400	0.74028700	-1.10509900

Additional computed pathways

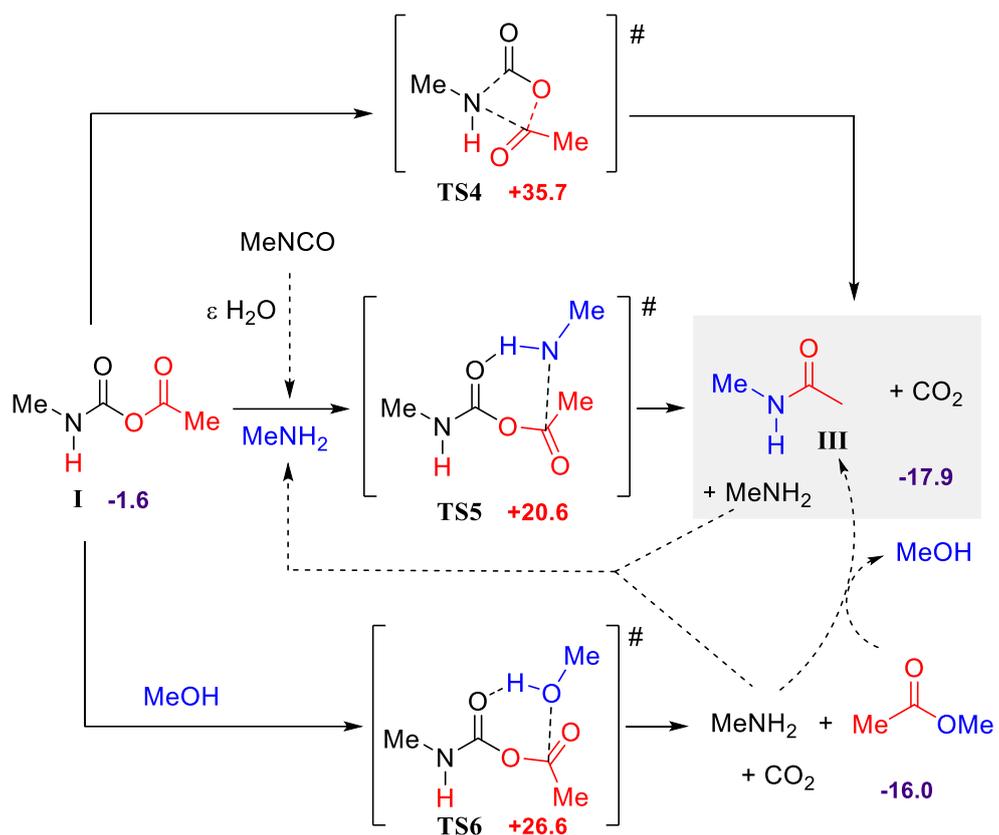
All computational data are available on request



Pathways toward the amide formation

The proposed synthesis of amide **III** involves a 1,3-acyl transfer shift proceeding through **TS4**, coupled with a subsequent decarboxylation. However, this pathway is computationally predicted to have a prohibitively high energy barrier, rendering it unattainable without catalysis.^[5] An alternative and more practical route entails the attack of an amine on the acetyl moiety (via **TS5**), leading to the formation of amide **III** and CO₂ after decarboxylation. This process allows for the regeneration of the amine, which can then reenter into the catalytic cycle. The initial generation of the amine may be achieved through either the hydrolysis of the isocyanate by residual water traces or the attack of an alcohol on NCA **I** via **TS6**, resulting in an amine and an ester (MeCO₂Me), that could potentially react again to yield amide **III**. While the reaction of NCA **I** with acetic acid to produce Ac₂O and MeNH₂ (alongside CO₂) is feasible, it is found to be less favorable (vide infra). The computational analysis suggests that a self-sustaining formation of the amide represents a more favorable pathway compared to the conventionally accepted 1,3-acyl shift. It is noteworthy that the potential formation of ureas, arising from the reaction between MeNH₂ and the isocyanate, is plausible. Upon comparing the NMR spectrum of the model reaction **MO** with that of the model urea **8** (di-n-butylurea, vide infra), we cannot entirely rule out the presence of minute amount of the urea, supporting the catalytic cycle below.

[5] Y.-Y. Jiang, T.-T. Liu, R.-X. Zhang, Z.-Y. Xu, X. Sun, S. Bi, J. Org. Chem. 2018, 83, 2676–2685.



Compounds	Sum of electronic and thermal Free Energies (Hartrees)	Energy difference (kcal/mol)
I	-437.016621	-1.6
MeNH ₂	-95.801131	-
TS4	-436.957253	+35.7
TS5	-532.785027	+20.6
TS6	-552.657858	+26.6
III	-248.436929	-17.9
AcOMe	-268.321384	-16.0
CO ₂	-188.605639	-

Coordinates of computed structures**AcOMe**

O	-1.57867600	-0.85239900	0.00004700
C	-0.60102300	-0.16658100	-0.00003300
C	-0.64184300	1.34142800	-0.00001900
H	-0.14063400	1.74439300	0.88032200
H	-0.14143500	1.74463800	-0.88064600
H	-1.68230600	1.64800400	0.00044600
C	1.79871700	0.01804900	0.00005400
H	1.86939800	0.64307100	-0.89121400
H	1.86999700	0.64181600	0.89211500
H	2.61935400	-0.69372300	-0.00076900
O	0.61249100	-0.75829800	-0.00008000

CO₂

C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
O	0.00000000	0.00000000	1.15456600
O	0.00000000	0.00000000	-1.15456600

MeNH₂

C	-0.70546300	-0.00000700	0.01783200
H	-1.11259600	0.87780300	-0.48394000
H	-1.07103400	-0.00070200	1.05124000
H	-1.11276300	-0.87702000	-0.48520300
N	0.74738700	-0.00000600	-0.12111600
H	1.14871400	0.81266000	0.32936200
H	1.14874900	-0.81265800	0.32935800

III

C	-1.96220600	-0.10997700	0.00010700
H	-2.50873300	-0.43220200	-0.88724600
H	-1.89295100	0.97481600	-0.00161000
H	-2.50746900	-0.42939400	0.88927200
N	-0.61236600	-0.62843000	-0.00017900
O	0.41335600	1.38791600	-0.00000800
H	-0.47084100	-1.62356300	0.00000500
C	0.48475600	0.17733000	-0.00013500
C	1.80598000	-0.56184800	0.00008000
H	1.88811500	-1.19746500	-0.88251000
H	1.88890900	-1.19514400	0.88427100
H	2.61150300	0.16560100	-0.00117700

TS4

N	0.41261700	0.51142700	0.59744600
C	1.01355800	-0.69633500	-0.07334100
O	2.16656500	-0.97928400	0.00728400
O	-1.40316300	0.78704800	-1.04722000
C	-1.06979000	0.05053500	-0.17472300
O	-0.00023000	-1.20125700	-0.66274000
C	-1.95263400	-0.61313700	0.84132600
H	-2.65055300	-1.25090700	0.30165500
H	-1.39117100	-1.22218400	1.54589100
H	-2.51448900	0.15901800	1.36628500
C	0.97684000	1.78964000	0.15590100
H	0.60057300	2.59196100	0.78555800
H	2.06367700	1.74305500	0.20504900
H	0.64749100	1.95092600	-0.86955200
H	0.44294400	0.41187500	1.60943200

TS5

C	3.62248700	0.31927700	0.23353100
H	4.53844800	-0.17622900	-0.08350900
H	3.68713100	0.54214600	1.30103100
H	3.52113200	1.25835700	-0.30526800

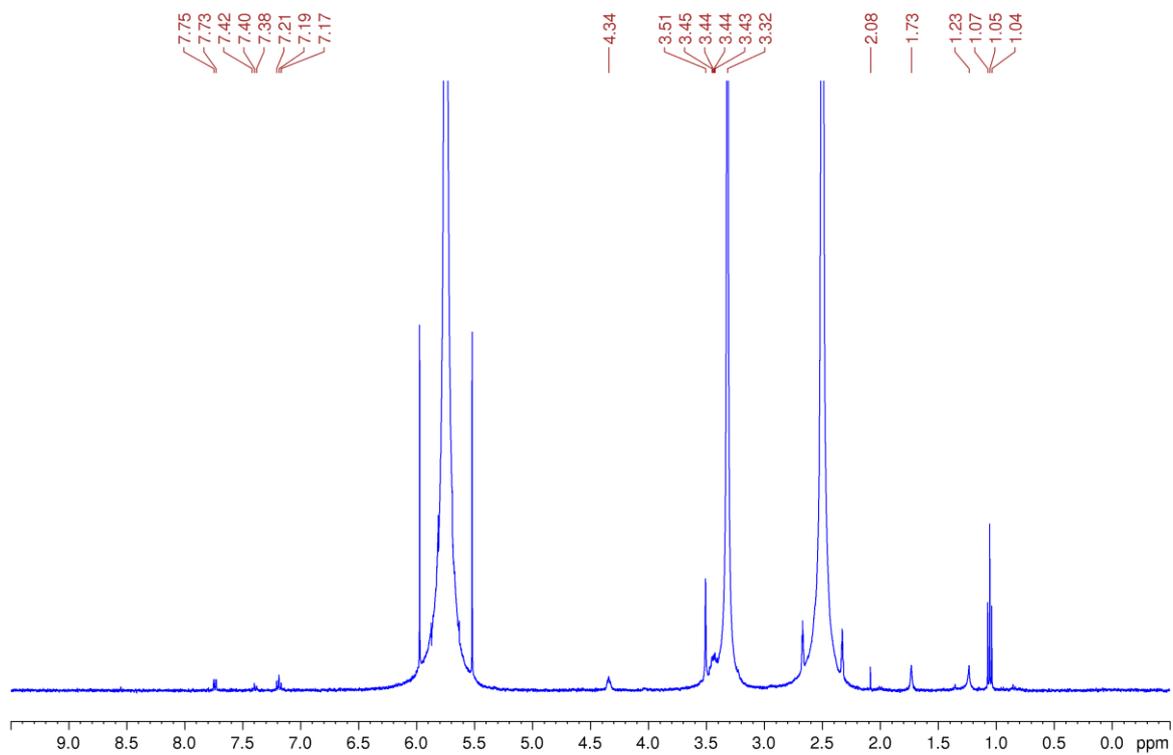
N	2.49030800	-0.52175000	-0.07919300
C	1.24262400	-0.02512600	-0.23986200
O	1.04101100	1.20485700	-0.19738500
O	-1.18281800	-0.40008000	1.47271800
H	2.55762000	-1.52079700	0.00633500
C	-1.25909500	-0.56835900	0.27943000
O	0.31854800	-0.90818100	-0.46882500
C	-2.01818000	-1.70222900	-0.36572500
H	-1.70125400	-2.62497500	0.11367600
H	-3.08363700	-1.55952900	-0.17598500
H	-1.83115300	-1.77084100	-1.43502000
C	-2.54956300	1.59339200	0.04189000
H	-3.50306200	1.08191300	-0.08020500
H	-2.58323000	2.56118700	-0.45349300
H	-2.33982000	1.71899300	1.10037400
N	-1.46403600	0.78037400	-0.52307300
H	-1.59905200	0.57778300	-1.51015800
H	-0.49058800	1.22712500	-0.40956700

TS6

C	-3.53152900	0.07930200	0.03290100
H	-3.41190700	1.15014600	0.17812500
H	-3.76734500	-0.37582400	0.99650100
H	-4.35322900	-0.09696800	-0.65790100
N	-2.31400800	-0.46041800	-0.53370000
C	-1.09340100	-0.04834900	-0.15231100
O	-0.98220900	0.88281900	0.68861800
O	1.12549200	-1.27041700	1.32406900
H	-2.34014800	-1.27710700	-1.11928600
C	1.34507000	-0.72284400	0.30231800
O	-0.08470100	-0.62697600	-0.70951700
C	2.38124500	-1.03741600	-0.72908600
H	2.25283800	-0.45912000	-1.63758100
H	3.36073900	-0.85115600	-0.28956500
H	2.28863400	-2.09671800	-0.95942500
C	1.69835800	1.82122600	-0.50466300
H	2.75095900	1.72791200	-0.76540800
H	1.07635900	1.58423200	-1.37100800
H	1.49993900	2.84317700	-0.18319500
O	1.40653100	0.94964000	0.57942100
H	0.32185900	1.04231200	0.78897000

2. Données Chapitre 3

^1H NMR in DMSO-d_6 of the soluble fraction of **FSt100**:



Génération *in situ* d'isocyanates par décarboxylation d'acides oxamiques pour l'élaboration de matériaux polyuréthanes

Résumé :

Ces travaux de thèse portent sur la synthèse de polyuréthanes par génération *in situ* d'isocyanates, à travers différentes voies de moindre toxicité que la voie classique faisant appel à l'utilisation directe d'isocyanates. Dans un premier temps, la décarboxylation oxydante des acides oxamiques conduisant à la formation d'isocyanates a été réalisée par activation thermique grâce à l'utilisation d'un iodure hypervalent, jouant le rôle d'oxydant. Une étude cinétique sur des réactions modèles en présence d'alcool, associé à une modélisation numérique, ont notamment mis en évidence un effet catalytique de l'acide acétique, sous-produit de la réaction, sur la formation de liaisons uréthane. La formation de CO₂ généré par cette réaction menant à la formation d'isocyanates, a ensuite été exploitée, pour la synthèse de mousses polyuréthanes réticulées. Les effets de différents paramètres, tels la nature des monomères ou la température de réaction, sur la morphologie et les propriétés des mousses obtenues ont ensuite été étudiés. Cette réaction d'activation des acides oxamiques a ensuite été réalisée par irradiation lumineuse en présence d'un photocatalyseur, permettant d'élaborer des films polyuréthanes. La modification des composés du mélange réactionnel a permis de développer des formulations homogènes, notamment en changeant la nature de l'iodure hypervalent utilisé. Enfin, la synthèse d'uréthanes et de polyuréthanes à partir de 1,4,2-dioxazol-5-ones a été explorée. Après une optimisation des conditions catalytiques permettant la génération d'isocyanates par ouverture de ces hétérocycles, le CO₂ aussi formé a été exploité pour la production de mousses polyuréthanes.

Mots clés : polyuréthane, acide oxamique, iodure hypervalent, mousse PU, décarboxylation, photocatalyse, dioxazolone

In situ generation of isocyanates from the decarboxylation of oxamic acids for the design of polyurethane materials

Abstract:

This PhD work focus on the synthesis of polyurethanes through the *in situ* generation of isocyanates, using pathways with lower toxicity compared to the classical approach involving the direct use of isocyanates. The oxidative decarboxylation of oxamic acids leading to the formation of isocyanates was, first, carried out by thermal activation using a hypervalent iodine as an oxidant. A kinetic study on model reactions in the presence of alcohol, combined with computational modeling, notably revealed a catalytic effect of acetic acid, a by-product of the reaction, on the formation of urethane bonds. The CO₂ generated by this reaction, leading to the formation of isocyanates, was then exploited for the synthesis of cross-linked polyurethane foams. The effects of various parameters, such as the nature of the monomers or the reaction temperature, on the morphology and properties of the obtained foams were thereafter studied. This activation reaction of oxamic acids was then carried out by light irradiation in the presence of a photocatalyst, allowing the production of polyurethane films. Modifying the components of the reaction mixture enabled the development of homogeneous formulations, particularly by changing the nature of the hypervalent iodine used. Finally, the synthesis of urethanes and polyurethanes from 1,4,2-dioxazol-5-ones was explored. After optimizing the catalytic conditions for generating isocyanates through the opening of these heterocycles, the generated CO₂ was exploited for the production of polyurethane foams.

Keywords: polyurethane, oxamic acid, hypervalent iodine, PU foam, decarboxylation, photocatalysis, dioxazolone
