

N° d'ordre : 2949

# THESE

*présentée à*

**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

*Par* **ISABELLE PALARD**

*Pour obtenir le grade de*

## DOCTEUR

SPECIALITE : **POLYMERES**

\*\*\*\*\*

# **POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE D'ESTERS CYCLIQUES AMORCEE PAR DES COMPLEXES BOROHYDRURES DE TERRES RARES**

\*\*\*\*\*

Soutenue le : 06 janvier 2005

Après avis de :

M. Jean-François CARPENTIER, Professeur, Université de Rennes 1  
M. Claude BUNEL, Professeur, INSA de Rouen

*Rapporteur*  
*Rapporteur*

Devant la commission d'examen formée par :

M. Claude BUNEL, Professeur, INSA de Rouen  
*Rapporteur*  
M. Jean-François CARPENTIER, Professeur, Université de Rennes 1  
*Rapporteur*  
M. Yves GNANOU, Directeur de recherche, C.N.R.S., L.C.P.O.  
Mme Sophie GUILLAUME, Chargée de recherche, C.N.R.S., L.C.P.O.  
Mme Monique MAUZAC, Directeur de recherche, C.N.R.S., I.M.R.C.P.  
M. Alain SOUM, Professeur, E.N.S.C.P.B.

*Président*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*



## Remerciements

Ce mémoire rassemble trois années de recherche effectuées au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Je tiens à remercier son directeur, Monsieur Yves Gnanou, Directeur de Recherche au C.N.R.S., de m'avoir permis d'intégrer ce laboratoire.

Je souhaite remercier mon directeur de thèse, Monsieur Alain Soum, Professeur de l'Ecole Nationale de Chimie et de Physique de Bordeaux, qui a suivi cette recherche avec rigueur et compétence scientifiques.

Madame Sophie Guillaume, Chargée de Recherche au C.N.R.S., a également encadré ce travail. Je tiens à lui adresser mes très sincères remerciements et mon amitié pour son aide, ses conseils, son soutien et sa présence si précieuse.

Monsieur Claude Bunel, Professeur à l'INSA de Rouen, et Monsieur Jean-François Carpentier, Professeur à l'Université de Rennes, ont accepté d'évaluer ce travail et d'en être les rapporteurs ; je les en remercie. Mes remerciements s'adressent également à Madame Monique Mauzac, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour avoir assisté à la présentation de ce travail et pour la pertinences de ses remarques.

Merci également aux permanents du laboratoire qui ont facilité mon travail : Eric (toujours dispo), Manu, Nicole, Mimi et Michel, Nico et Juan.

Ces trois années ont été pour moi l'occasion de faire de nombreuses rencontres ; elles ont agrémente le quotidien.

Merci tout d'abord à mes acolytes de bureau et de labo : Vincent Bergeot, Bindu, Raju, Baptiste, Chen, Maude, Olivier. Que de discussions et de fous rires autour de la boîte-à-gants !

Merci également aux anciens : Delphine et Fred, Cédric, Arnaud, Jeannot, Abraham, Julien, Patrick, Damien, Markus, Bindu.

Encore des mercis à Thomas (Vive Millenium !), Pierrot, Jérôme, Cyrille et Claire, Benjamine, Rachid, Anne, Damien, Jean-François, Renjith, Marzena, Lharissa, Jan, Huaxiang.

Et bon courage à Amélie, Benjamin, Cécile, Clément, Christelle, David, Nicolas, Paul, Romain, Virginie, Christiano, Joanna ...

Je ne saurais terminer sans remercier toutes celles et tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de ce travail.

# SOMMAIRE



## **PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I</b>	<b>BIODEGRADABILITE ET APPLICATIONS DES POLYESTERS ALIPHATIQUES.....</b>	<b>9</b>
<b>II</b>	<b>GENERALITES SUR LA SYNTHESE DE POLYESTERS .....</b>	<b>11</b>
II.1	LA POLYCONDENSATION .....	11
II.2	LA POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE D'ESTERS CYCLIQUES .....	12
II.2.1	La voie cationique .....	14
II.2.2	La voie anionique.....	15
II.2.3	La voie coordination-insertion .....	17
<b>III</b>	<b>LES COMPLEXES DE TERRES RARES COMME AMORCEURS EN POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE D'ESTERS CYCLIQUES .....</b>	<b>19</b>
III.1	LES TERRES RARES : CARACTERISTIQUES GENERALES .....	20
III.2	LES COMPLEXES HOMOLEPTIQUES DE TERRES RARES COMME AMORCEURS EN POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE D'ESTERS CYCLIQUES.....	21
III.2.1	Les complexes à liaison Ln-X (X = halogénure).....	22
III.2.2	Les complexes précurseurs de liaison Ln-C .....	23
III.2.3	Les complexes à liaison Ln-N .....	24
III.2.4	Les complexes à liaison Ln-O .....	26
III.2.5	Les complexes borohydrures .....	34
III.2.6	Conclusion .....	35
III.3	LES COMPLEXES MONOFONCTIONNELS DE TERRES RARES EN POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE D'ESTERS CYCLIQUES .....	35
III.3.1	Les complexes halogénures.....	36
III.3.2	Les complexes alkyles .....	37

III.3.3	Les complexes amidures .....	40
III.3.4	Les complexes alcoolates .....	43
III.3.5	Les complexes hydrures .....	45
<b>IV</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>45</b>



## **PARTIE 2 : POLYMERISATION DE L' $\epsilon$ -CL ET DU TMC**

**AMORCEE PAR DES COMPLEXES**

**BOROHYDRURES DE TERRES RARES -**

**GENERALITES**

<b>I</b>	<b>CHOIX DES MONOMERES.....</b>	<b>59</b>
<b>II</b>	<b>CHOIX DE LA FONCTION ACTIVE ET DE L'AMORCEUR .....</b>	<b>60</b>
II.1	LES COMPLEXES $\text{Ln}(\text{O}^i\text{PR})_3$ .....	60
II.2	LE LIGAND $\text{BH}_4$ EN CHIMIE ORGANOMETALLIQUE DES TERRES RARES.....	61
<b>III</b>	<b>CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA POLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL AMORCEE PAR <math>\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3</math> (<math>\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}</math>) DANS LE THF.....</b>	<b>63</b>
III.1	POLYMERISATION AMORCEE PAR $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .....	63
III.2	POLYMERISATION AMORCEE PAR $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ET $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .....	72
<b>IV</b>	<b>CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA POLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL AMORCEE PAR UN DERIVE MONOFONCTIONNEL : <math>(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})</math>.....</b>	<b>75</b>
IV.1	INTERETS ET CHOIX DE L'AMORCEUR MONOFONCTIONNEL .....	75
IV.2	COMPORTEMENT GENERAL .....	78
<b>V</b>	<b>ETUDES DES REACTIONS SECONDAIRES.....</b>	<b>81</b>
V.1	ETUDES DES REACTIONS DE TRANSESTERIFICATION.....	81
V.2	ETUDES DES REACTIONS DE TRANSFERT .....	83

<b>VI INFLUENCE DES LIGANDS SPECTATEURS SUR LA POLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL .....</b>	<b>86</b>
<b>VII INFLUENCE DU SOLVANT.....</b>	<b>89</b>
<b>VIII TAUX RESIDUEL EN TERRE RARE DANS LES P(<math>\epsilon</math>-CL) SYNTHETISEES PAR POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE DE L'<math>\epsilon</math>-CL AMORCEE PAR DES COMPLEXES BOROHYDRURES DE TERRES RARES .....</b>	<b>90</b>
<b>IX POLYMERISATION DU TMC AMORCEE PAR Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>..</b>	<b>92</b>
<b>X CONCLUSION .....</b>	<b>93</b>

**PARTIE 3 : ETUDE CINETIQUE DE POLYMERISATION  
DE L' $\epsilon$ -CL AMORCEE PAR DES COMPLEXES  
BOROHYDRURES DE TERRES RARES**

<b>I</b>	<b>LE SUIVI CINETIQUE PAR ANALYSE DE PRELEVEMENTS ....</b>	<b>105</b>
<b>II</b>	<b>LE SUIVI PAR RMN <math>^1</math>H ADAPTE A L'ETUDE CINETIQUE.....</b>	<b>109</b>
<b>III</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>114</b>



**PARTIE 4 : MECANISMES DE POLYMERISATION DE  
L' $\epsilon$ -CL ET DU TMC AMORCEE PAR DES  
COMPLEXES BOROHYDRURES DE TERRES  
RARES**

<b>I</b>	<b>MECANISME DE POLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL AMORCEE PAR Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> : FORMATION DE P(<math>\epsilon</math>-CL) <math>\alpha,\omega</math>-DIHYDROXYTELECHELIQUE .....</b>	<b>121</b>
I.1	ETAPE D'AMORÇAGE .....	122
I.2	ETAPE DE PROPAGATION .....	125
<b>II</b>	<b>ANALYSE RMN DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS AVEC LE COMPLEXE MONOSITE (Cp*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF) .....</b>	<b>126</b>
<b>III</b>	<b>ETUDE DE LA FORMATION DU GEL LORS DE LA POLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL AMORCEE PAR LES COMPLEXES BOROHYDRURES DE TERRES RARES .....</b>	<b>133</b>
III.1	COMPARAISON BOROHYDRURES DE TERRES RARES / ALCOOLATES DE TERRES RARES .....	134
III.2	LIAISONS INTERVENANT DANS LA FORMATION DU GEL .....	135
<b>IV</b>	<b>ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS .....</b>	<b>137</b>
IV.1	COMPARAISON ENTRE Ln(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> / (Cp*) <sub>2</sub> Sm(BH <sub>4</sub> )(THF) ET Ln[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OBH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] / (Cp*) <sub>2</sub> Sm[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OBH <sub>2</sub> )] (Ln = La, Nd, Sm) .....	137
IV.2	COMPARAISON ENTRE Ln(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> / (Cp*) <sub>2</sub> Sm(BH <sub>4</sub> )(THF) ET Ln[{O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C(O)} <sub>n</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OBH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] / (Cp*) <sub>2</sub> Sm[{O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C(O)} <sub>n</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OBH <sub>2</sub> )] (Ln = La, Nd, Sm) .....	140

IV.3	COMPARAISON ENTRE $\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ ET $\text{Ln}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ (Ln = La, Nd, Sm).....	141
IV.4	COMPARAISON ENTRE $\text{Ln}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ (Ln = La, Nd, Sm) ET HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH.....	141
IV.5	LES DIFFERENTES LIAISONS IMPLIQUEES : B-H, C=O, (O)C-O, Sm-O.....	142
<b>V</b>	<b>MECANISME DE POLYMERISATION DU TMC AMORCEE PAR <math>\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3</math>.....</b>	<b>145</b>
<b>VI</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>151</b>

**PARTIE 5 : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES  $\epsilon$ -CL - TMC**

<b>I</b>	<b>LES COMPLEXES DE TERRES RARES COMME AMORCEURS DE LA COPOLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL ET DU TMC.....</b>	<b>161</b>
<b>II</b>	<b>COPOLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL ET DU TMC AMORCÉE PAR <math>\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3</math>.....</b>	<b>163</b>
II.1	COPOLYMERISATION ALEATOIRE TMC/ $\epsilon$ -CL.....	163
II.2	COPOLYMERISATION A BLOC.....	165
	Copolymérisation à bloc P( $\epsilon$ -CL)- <i>b</i> -P(TMC) .....	165
	Copolymérisation à bloc P(TMC)- <i>b</i> -P( $\epsilon$ -CL) .....	167
<b>III</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>168</b>





<b>PARTIE 6 : PARTIE EXPERIMENTALE</b>
--

<b>I</b>	<b>PURIFICATION DES REACTIFS.....</b>	<b>179</b>
<b>II</b>	<b>SYNTHESE DES AMORCEURS .....</b>	<b>180</b>
II.1	$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (Ln = La, Nd, Sm) .....	180
II.2	$(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ .....	182
<b>III</b>	<b>SYNTHESE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS.....</b>	<b>183</b>
III.1	A PARTIR DE $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .....	183
III.1.1	Synthèse de $\text{La}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	183
III.1.2	Synthèse de $\text{La}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	183
III.2	A PARTIR DE $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .....	184
III.2.1	Synthèse de $\text{Nd}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	184
III.2.2	Synthèse de $\text{Nd}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	185
III.3	A PARTIR DE $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .....	186
III.3.1	Synthèse de $\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	186
III.3.2	Synthèse de $\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	186
III.4	A PARTIR DE $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ .....	187
III.4.1	Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\varepsilon\text{-CL})$ .....	187
III.4.2	Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ .....	188
III.4.3	Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\gamma\text{-BL})$ .....	188
III.4.4	Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ .....	189
<b>IV</b>	<b>TECHNIQUES DE POLYMERISATION.....</b>	<b>189</b>
IV.1	POLYMERISATION EN BALLON .....	189
IV.2	COPOLYMERISATION ALEATOIRE TMC / $\varepsilon\text{-CL}$ .....	191
IV.3	COPOLYMERISATION A BLOC $\varepsilon\text{-CL}$ / TMC.....	191
IV.4	COPOLYMERISATION A BLOC TMC / $\varepsilon\text{-CL}$ .....	192
IV.5	MODE OPERATOIRE D'UN SUIVI CINETIQUE PAR PRELEVEMENTS	192
IV.6	MODE OPERATOIRE D'UN SUIVI CINETIQUE PAR RMN $^1\text{H}$ .....	193

**V INSTRUMENTATION ET MESURES ..... 19**

LISTE DES  
ABREVIATIONS



## LISTE DES ABREVIATIONS

-b-	Bloc
$\beta$ -BL	$\beta$ -Butyrolactone
$\beta$ -PL	$\beta$ -Propiolactone
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
Conv.	Conversion
COT	$\eta^8$ -C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> , Cyclooctatétraényle
Cp	$\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , Cyclopentadiényle
Cp*	$\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> , Penthaméthylcyclopentadiényle
$\delta$	Déplacement chimique
$\delta$ (B-H)	Déformation de la liaison B-H
DL <sub>50</sub>	Dose létale moyenne
DSC	Analyse enthalpique différentielle
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylpyridine
$\delta$ -VL	$\delta$ -Valérolactone
Ea	Energie d'activation
EA	Diéthylacétoacétate
$\varepsilon$ -CL	$\varepsilon$ -Caprolactone
EN	Electronégativité
GA	Glycolide
$\gamma$ -BL	$\gamma$ -Butyrolactone
int.	Intensité
I <sub>p</sub>	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ , indice de polymolécularité
IR	Infra-Rouge
J(B-H)	Couplage B-H
J(H-H)	Couplage H-H
k <sub>(app)</sub>	Constante de vitesse apparente

Liste des abréviations

LA	Lactide
Ln	Terre rare
m	Multiplet
Me	Méthyle
$\bar{M}_n$	Masse molaire moyenne en nombre
Mon.	Monomère
MS	Spectroscopie de masse
$\bar{M}_w$	Masse molaire moyenne en masse
$\nu(\text{B-H})$	Elongation de la liaison B-H
NC	Nombre de coordination
Oct	Octanoate
OTf	$\text{CF}_3\text{SO}_3$
$\text{O}^i\text{Pr}$	$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ , Isopropanolate
P()	Poly
q	Quadruplet
qt	Quintuplet
RI	Indice de réfraction
RMN $^1\text{H}$	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN $^{11}\text{B}$	Résonance magnétique nucléaire du bore
RMN $^{13}\text{C}$	Résonance magnétique nucléaire du carbone
RX	Rayons X
s	Singulet
sl	Singulet large
t	Triplet
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction
T. amb.	Température ambiante
$^t\text{BPO}$	2,6-O-( $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}$ ), 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphénolate
$^t\text{Bu}$	<i>tert</i> -Butyle
TDF	THF- $d_8$ , Tétrahydrofurane deutérié
Temp.	Température

*Liste des abréviations*

Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TMC	Triméthylène carbonate
TMS	SiMe <sub>3</sub> , triméthylsilyle
Tol.	Toluène
W <sub>1/2</sub>	Largeur à mi-hauteur





INTRODUCTION

GENERALE



## INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, plusieurs millions de tonnes de matières à base de polymères sont fabriquées chaque année ; la production et la consommation ne cessent de croître. Leur accumulation cause de nombreux problèmes environnementaux, ce qui explique que les polymères recyclables ou dégradables connaissent un réel succès. En particulier, c'est le cas des polymères biodégradables dont l'élimination se fait par des microorganismes (bactéries, enzymes...) sans aucun apport énergétique.

Les polyesters, parmi lesquels la poly( $\epsilon$ -caprolactone), sont connus pour leurs propriétés de biodégradabilité et de biocompatibilité. En effet, l'hydrolyse des fonctions ester de tels polymères conduit à des produits de dégradation compatibles et assimilables par les systèmes vivants. Parmi leurs nombreux domaines d'applications, ces polymères sont notamment utilisés en médecine comme sutures ou comme matrices servant à l'encapsulation de principes actifs. On les retrouve également en agriculture, où ils sont insérés dans des « plastiques » non biodégradables.

Une des voies de synthèse de tels polyesters est la polycondensation (polymérisation par étapes). Il s'agit d'une méthode souvent utilisée industriellement. Toutefois, celle-ci présente de nombreux inconvénients : elle nécessite des températures de réaction élevées, des temps de réaction longs et l'élimination des sous-produits de réaction. Il est, de plus, indispensable d'atteindre des taux de conversion élevés pour obtenir des matériaux à tenue mécanique correcte (masses molaires élevées). Malgré toutes ces précautions, les polymères obtenus par cette voie présentent des indices de polymolécularité relativement larges, ce qui peut être un inconvénient pour leurs applications.

La polymérisation par ouverture de cycle (polymérisation en chaîne) des lactones est une alternative à la méthode précédemment citée. Elle autorise, dans des conditions plus douces, un meilleur contrôle des structures. Il est ainsi plus aisé d'ajuster les propriétés physiques et physico-chimiques des matériaux pour chaque application requise. Cette polymérisation par ouverture de cycle peut être amorcée :

- par voie cationique : dans ce cas les cinétiques de réaction sont lentes et de nombreuses réactions secondaires (transestérification) ont lieu ;
- par voie anionique : les vitesses de polymérisation sont alors plus élevées, mais la vitesse des réactions secondaires augmente également ;
- par coordination-insertion : dans ce cas les réactions secondaires sont limitées mais les cinétiques sont lentes.

Depuis une dizaine d'années, de nouveaux amorceurs à base de terres rares sont utilisés en polymérisation par ouverture de cycle. Ils permettent d'atteindre des vitesses de réaction élevées avec une bonne sélectivité (limitation des réactions secondaires).

Mes recherches s'inscrivent dans ce contexte et reposent sur l'utilisation d'une nouvelle famille de complexes de terres rares - les dérivés borohydrures  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), et  $(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  - en polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone et du triméthylène carbonate.

Ces travaux s'articulent autour de deux axes principaux : il s'agira de montrer tout d'abord l'efficacité de tels systèmes en polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -CL et du TMC ; puis la compréhension du mécanisme de polymérisation mis en jeu lors de ces réactions permettra d'envisager l'utilisation de tels systèmes pour l'élaboration d'architectures macromoléculaires.

Ce mémoire est divisé en cinq parties. La première partie vise à donner un aperçu des connaissances actuelles dans ce domaine de la polymérisation. Puis, dans la deuxième partie, seront présentés les résultats en polymérisation d'esters cycliques par ces différents amorceurs, suivis de l'étude cinétique dans la troisième partie. La quatrième partie est consacrée à l'étude du mécanisme de polymérisation. Enfin, la cinquième partie concerne les premiers résultats obtenus en copolymérisation de l' $\epsilon$ -CL et du TMC.

ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE



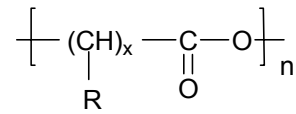
# **PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I</b>	<b>BIODEGRADABILITE ET APPLICATIONS DES POLYESTERS ALIPHATIQUES.....</b>	<b>9</b>
<b>II</b>	<b>GENERALITES SUR LA SYNTHESE DE POLYESTERS .....</b>	<b>11</b>
II.1	LA POLYCONDENSATION .....	11
II.2	LA POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE D'ESTERS CYCLIQUES .....	12
II.2.1	La voie cationique .....	14
II.2.2	La voie anionique.....	15
II.2.3	La voie coordination-insertion .....	17
<b>III</b>	<b>LES COMPLEXES DE TERRES RARES COMME AMORCEURS EN POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE D'ESTERS CYCLIQUES .....</b>	<b>19</b>
III.1	LES TERRES RARES : CARACTERISTIQUES GENERALES .....	20
III.2	LES COMPLEXES HOMOLEPTIQUES DE TERRES RARES COMME AMORCEURS EN POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE D'ESTERS CYCLIQUES.....	21
III.2.1	Les complexes à liaison Ln-X (X = halogénure).....	22
III.2.2	Les complexes précurseurs de liaison Ln-C .....	23
III.2.3	Les complexes à liaison Ln-N .....	24
III.2.4	Les complexes à liaison Ln-O .....	26
III.2.5	Les complexes borohydrures .....	34
III.2.6	Conclusion .....	35
III.3	LES COMPLEXES MONOFONCTIONNELS DE TERRES RARES EN POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE D'ESTERS CYCLIQUES .....	35
III.3.1	Les complexes halogénures.....	36
III.3.2	Les complexes alkyles .....	37

III.3.3	Les complexes amidures .....	40
III.3.4	Les complexes alcoolates .....	43
III.3.5	Les complexes hydrures .....	45
<b>IV</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>45</b>



Les polyesters aliphatiques de formule générale :



Polylactone : R = H, x ≥ 2 ; Polylactide : R = CH<sub>3</sub>, x = 1 ; Polyglycolide : R = H, x = 1

sont synthétisés par polycondensation ou par ouverture de cycle d'esters cycliques comme l'ε-caprolactone (ε-CL) ou le D,L-lactide (D,L-LA).<sup>1</sup> Leurs applications principales se situent dans le domaine biomédical en raison de la possibilité d'hydrolyse des fonctions ester de la chaîne polymère et de la biocompatibilité des produits de dégradation.<sup>2</sup>

Dans cette partie, nous présenterons, dans un premier temps, les applications de ces polymères et l'intérêt qu'il y a à contrôler leur architecture pour optimiser leur utilisation. Puis, les différentes voies possibles menant à la synthèse de polyesters et de leurs copolymères seront exposées.

## I BIODEGRADABILITE ET APPLICATIONS DES POLYESTERS ALIPHATIQUES

Les polyesters aliphatiques sont constitués d'un enchaînement plus ou moins long de groupes méthylène et de fonctions ester. Cette structure leur confère des propriétés uniques ; leur comportement mécanique est proche de celui des polyoléfines alors que la présence de groupements ester les rend biodégradables, c'est-à-dire que ces matériaux peuvent être décomposés par des microorganismes naturels (enzymes, bactéries).<sup>3-7</sup> La dégradation des polyesters se produit par ruptures hydrolytiques aléatoires des liaisons ester de la chaîne polymère. Les hydroxyacides alors formés sont assimilables par le corps humain, ce qui permet de les qualifier de polymères biorésorbables.

La dégradation peut se faire par deux voies distinctes :<sup>8</sup>

- hydrolyse simple en milieu abiotique (par exemple dans le cas de poly(glycolide) et de poly(lactide)) ;

- hydrolyse enzymatique en milieu biotique (comme dans le cas de poly(lactones)).

Chaque polymère a sa propre vitesse de dégradation. Celle-ci dépend de nombreux paramètres parmi lesquels la composition des unités de répétition, la flexibilité de la chaîne, la masse molaire, la cristallinité...

En raison de leur biocompatibilité et de leur biodégradabilité les polyesters sont utilisés en grande partie dans le domaine biomédical comme sutures ou comme matrice servant à l'encapsulation de principe actif. Parmi les polymères les plus utilisés on recense le polylactide P(LA), le polyglycolide P(GA) et la P( $\epsilon$ -CL). Leur association en copolymère permet d'ajuster la vitesse de dégradation du matériau. Par exemple, la vitesse de dégradation *in vivo* du poly(D-LA) est 2,8 fois plus rapide que celle de la poly( $\epsilon$ -CL) dans les mêmes conditions,<sup>9</sup> alors que le P(GA) a une vitesse de dégradation intermédiaire. Aussi, afin d'augmenter la vitesse de dégradation de la poly( $\epsilon$ -CL), sa copolymérisation avec le D-LA a, entre autres, été envisagée.<sup>10</sup>

### Les sutures

Les travaux préliminaires traitant des applications d'homo- ou de copolyesters aliphatiques datent des années 60-70 et concernent la synthèse d'implants chirurgicaux.<sup>11-13</sup> Les premières sutures résorbables, à base de P(GA), ont été élaborées en 1962 par American Cyanamide Co sous le nom de Dexon<sup>®</sup>. Quelques années plus tard, le Vicryl<sup>®</sup>, un copolyester statistique (8% L-LA et 92% GA), a été synthétisé.<sup>14</sup> Ces sutures, Vicryl<sup>®</sup> et Dexon<sup>®</sup>, sont utilisées pour renforcer les tissus durant deux à six semaines. Lorsque le tissu touché est relié à un os, on utilise des sutures comme le Monocryl<sup>®</sup> (copolymères à blocs  $\epsilon$ -CL/GA) ; dans ce cas, le temps de guérison varie cette fois de trois à six mois. Depuis cette date, les polyesters aliphatiques se retrouvent dans la composition de nombreuses autres applications médicales comme les prothèses, la peau artificielle, les implants dentaires, les guides de nerfs,<sup>15,16</sup> ...

## L'encapsulation de médicaments

C'est Schindler qui le premier étudia la libération contrôlée de médicaments à travers une matrice de polyester. Ses travaux concernaient l'encapsulation de stéroïdes dans une matrice de P( $\epsilon$ -CL) et l'étude *in vitro* de la diffusion de ces hormones.<sup>17</sup> Par la suite, Pitt et coll. ont montré que la vitesse de libération d'une hormone dépend à la fois de la vitesse de dissolution du stéroïde dans le polymère et de la cristallinité de ce dernier.<sup>18</sup> Ces travaux ont abouti à la mise au point du Capronor<sup>®</sup>,<sup>19</sup> une matrice de P( $\epsilon$ -CL) servant à la libération d'un contraceptif, le Norgestrel<sup>®</sup>. Dans un tel système, la dégradation de la P( $\epsilon$ -CL) à 40°C se déroule en deux étapes : pendant les quatre premières semaines, l'hydrolyse des zones amorphes s'accompagne d'une augmentation du taux de cristallinité et d'une faible perte de poids ; puis débute la dégradation, plus lente (120 semaines), des régions cristallines ; simultanément, la masse molaire du polymère diminue de 50 000 à 4 600 (g.mol<sup>-1</sup>).

Parmi les copolyesters les plus utilisés dans ce domaine, outre les associations avec la P( $\epsilon$ -CL), on trouve également des copolymères GA/LA. Ces derniers ont l'avantage de se dégrader rapidement par simple hydrolyse, alors que la P( $\epsilon$ -CL) possède une vitesse de dégradation plus lente ; cependant, la P( $\epsilon$ -CL) est plus facile à mettre en œuvre.

## **II GENERALITES SUR LA SYNTHÈSE DE POLYESTERS**

La synthèse des polyesters aliphatiques est très bien décrite dans la littérature.<sup>3,5-7,20,21</sup> Pour ces raisons, nous ne présenterons et ne discuterons dans cette partie que les caractéristiques générales de ces réactions.

### **II.1 La polycondensation**

Initialement, les polyesters étaient synthétisés par polycondensation à partir d'un diol et d'un diacide (ou d'un dérivé d'acide) ou d'un acide hydroxycarboxylique.<sup>1</sup> Bien que peu onéreuse, cette méthode présente, cependant, de nombreuses contraintes. Elle nécessite, en effet, des températures de réaction élevées, des temps de réaction longs et l'élimination des produits secondaires. De plus, il est nécessaire de prévoir des valeurs de masses molaires

élevées pour espérer finalement atteindre les masses suffisantes pour des propriétés intéressantes. Malgré toutes ces précautions, il est difficile d'atteindre un degré de polymérisation élevé, et les polymères ainsi obtenus présentent des indices de polymolécularité élevés.<sup>1</sup>

## II.2 La polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques

La polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques s'est avérée être une bonne alternative à la polycondensation pour la synthèse de polyesters (Schéma 1).<sup>22</sup> Elle est efficace pour l'obtention de polymères possédant des masses molaires élevées et de faibles indices de polymolécularité ( $I_p$ ), dans des conditions beaucoup plus douces.

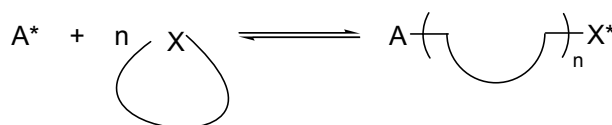


Schéma 1 : Schéma général de la polymérisation par ouverture de cycle

Les polyesters qui présentent un intérêt dans le domaine biomédical sont issus du GA, du D,L-lactide (D,L-LA), de la  $\beta$ -butyrolactone ( $\beta$ -BL) et de l' $\epsilon$ -CL (Schéma 2).

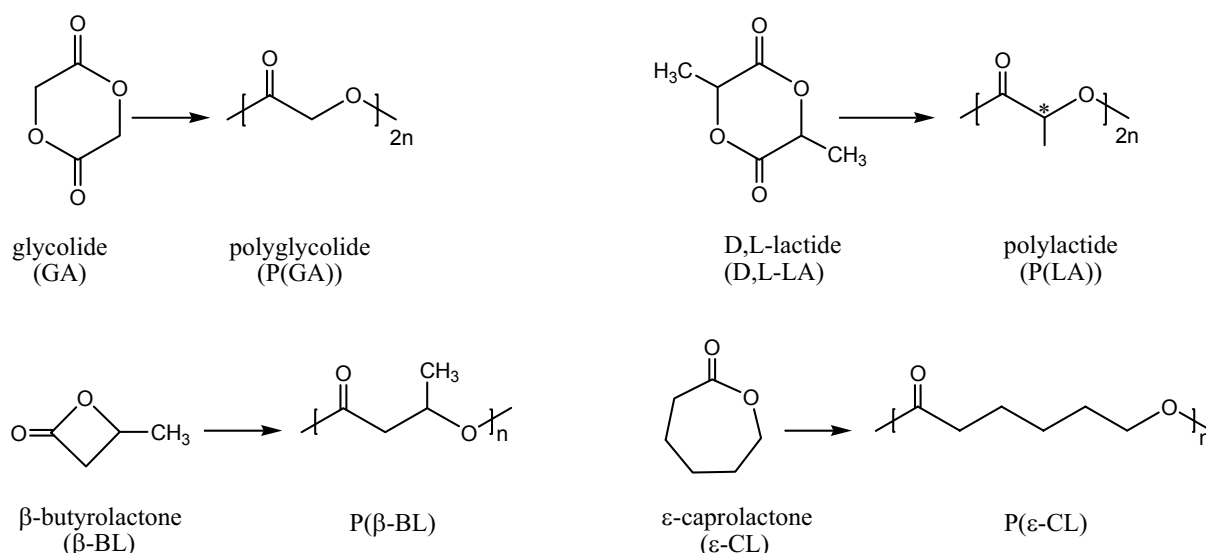


Schéma 2 : Structure moléculaire d'esters cycliques et des polyesters aliphatiques correspondants

La polymérisation par ouverture de cycle a été initialement présentée par Carothers et coll. dans les années 30, avec les lactones et les carbonates.<sup>23-26</sup> Comme toutes les polymérisations, celle par ouverture de cycle est une polymérisation équilibrée, mais, dans ce cas, la concentration en monomère à l'équilibre à température ambiante peut ne pas être négligeable. Il faut donc tenir compte d'un équilibre polymérisation-dépolymérisation (Schéma 3).<sup>27</sup>

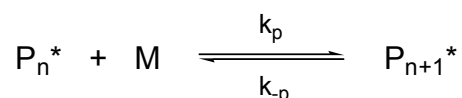


Schéma 3 : Equilibre polymérisation-dépolymérisation

Outre cette particularité, lors de la polymérisation par ouverture de cycle d'esters, des réactions secondaires peuvent se produire. Il s'agit de réactions de transestérifications intermoléculaires (réactions de redistribution induisant une modification aléatoire de la taille des chaînes polymères) (Schéma 4), et/ou intramoléculaires (réactions de rétroscission conduisant à la formation d'oligomères cycliques) (Schéma 5).

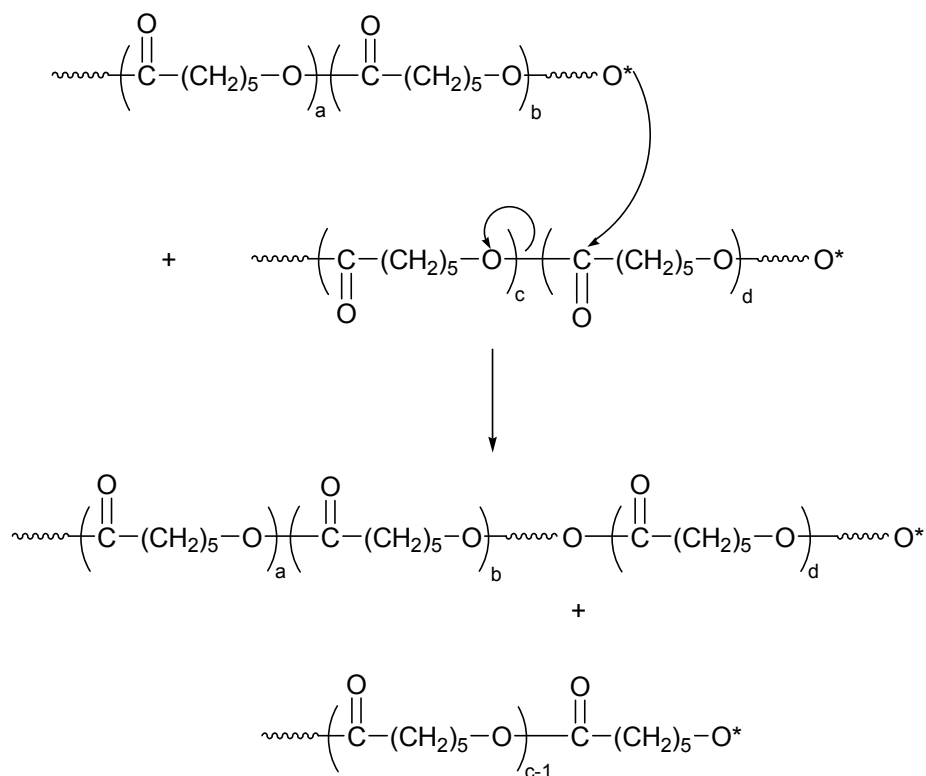


Schéma 4 : Réaction de redistribution, ou transestérification intermoléculaire, dans le cas de la P(ε-CL)

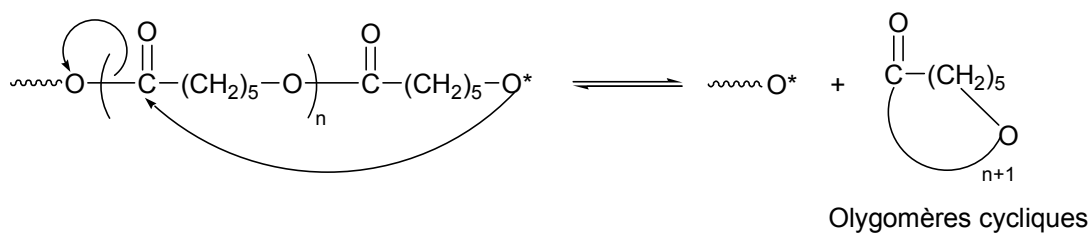


Schéma 5 : Réaction de rétroscission, ou transestérification intramoléculaire, dans le cas de la P( $\epsilon$ -CL)

La polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques peut être amorcée avec des amorceurs de type cationique, anionique ou par coordination-insertion. Selon les amorceurs utilisés, les mécanismes de polymérisation mis en jeu sont différents.

### II.2.1 La voie cationique

Les principaux amorceurs utilisés en polymérisation par ouverture de cycle par voie cationique sont des acides de Brønsted (HCl, RCOOH...), des acides de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ...), des agents d'alkylation ( $[\text{CH}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{I}][\text{SbF}_6]$ ...) ou des agents d'acylation ( $[\text{CH}_3\text{CO}][\text{OCl}_4]$ ,  $[\text{CH}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$ ...).

Le mécanisme actuellement admis dans le cas de la polymérisation par ouverture de cycle par voie cationique est une alkylation de l'oxygène exocyclique de la lactone suivie d'une rupture de la liaison oxygène-alkyle du cycle (Schéma 6).<sup>28,29</sup>

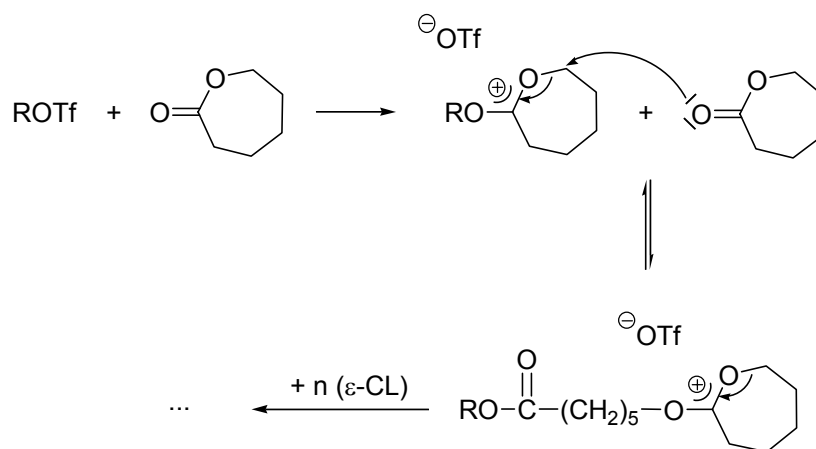
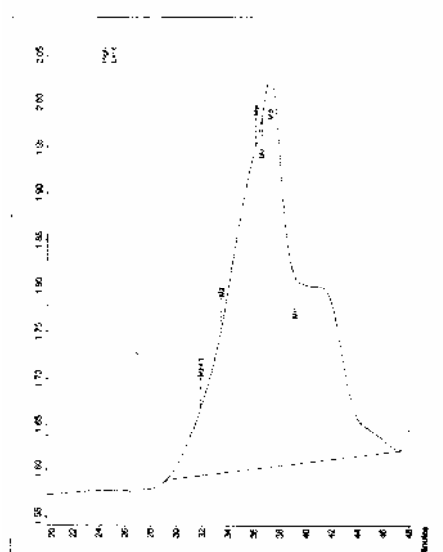


Schéma 6 : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -CL amorcée par voie cationique

Cependant, cette polymérisation ne permet pas d'obtenir des polymères de fortes masses molaires avec un bon contrôle des valeurs. En outre, la synthèse de copolymères à architecture contrôlée est difficile en raison des nombreuses réactions secondaires qui interviennent. De plus, les temps de polymérisation sont élevés.<sup>30,31</sup>

## II.2.2 La voie anionique

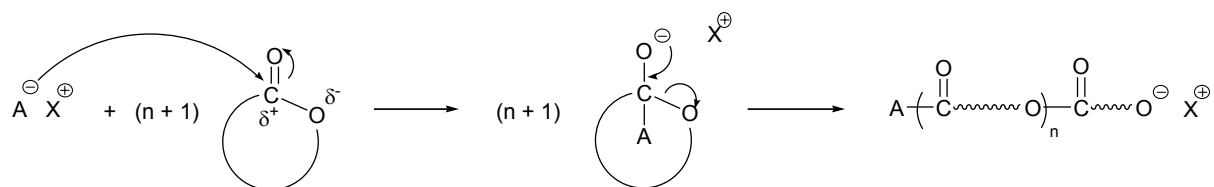
La polymérisation par ouverture de cycle par voie anionique permet d'atteindre des vitesses de réaction plus élevées. Cependant, la réactivité des centres actifs étant plus importante, les réactions de transestérification sont plus nombreuses et conduisent donc à des indices de polymolécularité élevés (Figure 1).<sup>32</sup> Les amorceurs utilisés sont des carboxylates ou des alcoolates de métaux alcalins, parfois associés à des éthers couronnes.<sup>33,34</sup> La nature du contre-ion, du solvant ou la valeur de la température sont des paramètres importants qui conditionnent le contrôle de la polymérisation.



Temps de polymérisation : 5 min  
I<sub>p</sub> = 3,0

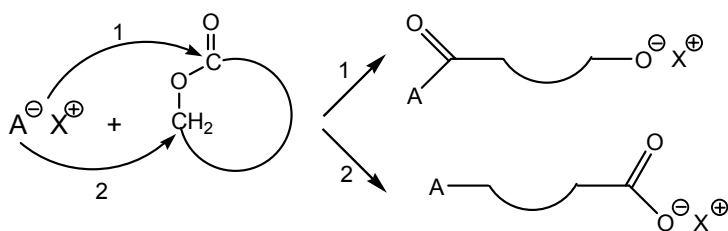
Figure 1 : Chromatogramme CES d'une P(ε-CL) synthétisée par voie anionique (amorceur : KO<sup>t</sup>Bu)

Le mécanisme de polymérisation anionique par ouverture de cycle d'esters cycliques de plus de quatre chaînons est basé sur une attaque nucléophile de l'amorceur sur le carbone électropositif de la fonction carbonyle du monomère, suivie d'un clivage de la liaison oxygène-acyle.<sup>29,35</sup> Le centre actif est alors un alcoolate (Schéma 7).



**Schéma 7 : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle par voie anionique des lactones de plus de quatre chaînons**

Les cycles à quatre chaînons, comme la  $\beta$ -propiolactone, possèdent une tension de cycle élevée, et peuvent donc être polymérisés par des nucléophiles faibles comme les carboxylates. Dans ce cas, l'ouverture de cycle se fait par rupture de la liaison oxygène-alkyle. Si l'amorceur est un alcoolate de métal alcalin, c'est-à-dire un nucléophile fort, la rupture des deux types de liaisons (oxygène-acyle et oxygène-alkyle) est possible : il peut alors y avoir coexistence de deux sortes de centres actifs en croissance, alcoolate et carboxylate (Schéma 8).<sup>36-40</sup>



**Schéma 8 : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle par voie anionique de  $\beta$ -lactones**

En raison du nombre important de réactions secondaires se produisant en polymérisation par ouverture de cycle par voies cationique ou anionique, peu de travaux concernant la synthèse de copolymères à architecture contrôlée ont pu être réalisés. On peut citer, par exemple, la synthèse de copolymères entre le glycolide et la  $\beta$ -propiolactone avec l'acide fluorosulfonique ( $\text{HFSO}_3$ ),<sup>31</sup> ou celle entre l' $\epsilon$ -CL et le carbonate de 2,2-diméthyl-triméthylène à partir de butyllithium ( $\text{sec-BuLi}$ )<sup>41</sup> qui conduisent, malgré l'addition successive des deux monomères, à des copolymères exclusivement statistiques.



### II.2.3 La voie coordination-insertion

La polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion utilise des métaux comme l'aluminium, l'étain ou des métaux de transition (Zr, Ti, Zn...). L'électropositivité de ces métaux étant plus faible que celle des métaux alcalins, les liaisons avec les ligands présentent un caractère moins ionique, c'est-à-dire plus covalent ; il en résulte une baisse de la réactivité des centres actifs. Cela se traduit par une limitation des réactions secondaires et donc un meilleur contrôle de la polymérisation. Ce processus permet donc d'envisager la synthèse de copolymères. Les amorceurs les plus communément utilisés sont des acides de Lewis tels que les alcoolates ou les carboxylates d'aluminium et d'étain.

En ce qui concerne le mécanisme, il se produit dans un premier temps une coordination du monomère à l'amorceur par sa fonction carbonyle, puis une insertion dans la liaison métal-oxygène avec rupture de la liaison oxygène-acyle. Enfin, l'hydrolyse acide de la liaison métal-oxygène conduit à une extrémité hydroxyle (Schéma 9).<sup>42</sup>

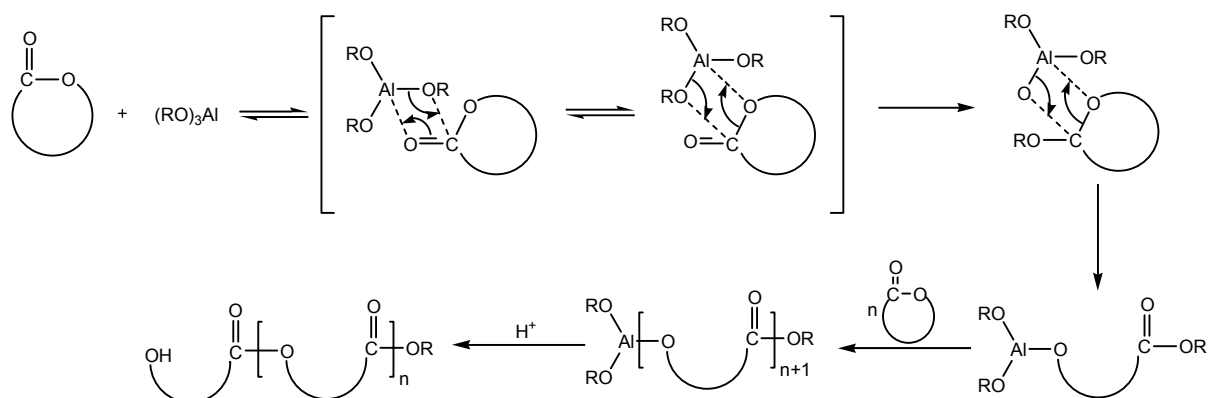


Schéma 9 : Mécanisme de la polymérisation des lactones amorcée par  $\text{Al}(\text{OR})_3$ <sup>42</sup>

Cette voie conduit donc à une diminution du nombre de réactions secondaires en raison de la plus faible réactivité des centres actifs par rapport à ceux utilisés en polymérisation par ouverture de cycle par voie anionique ; mais elle entraîne également une diminution de la vitesse de polymérisation (Figure 2).<sup>32</sup>

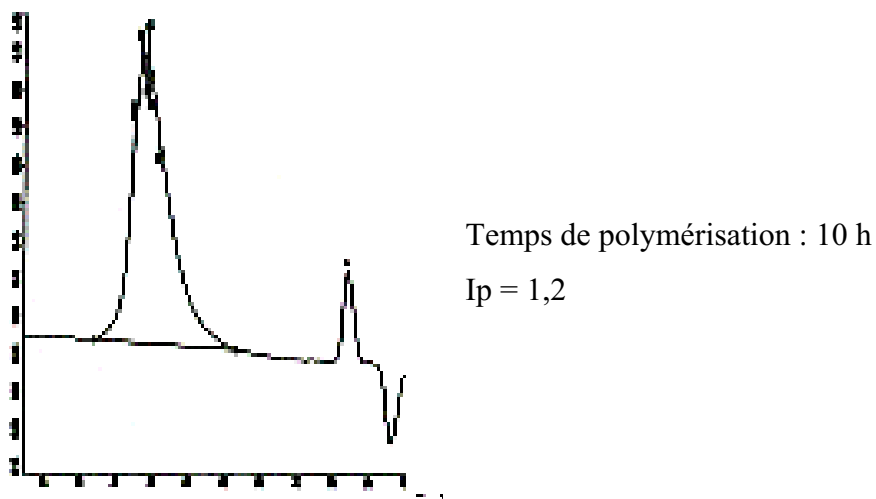


Figure 2 : Chromatogramme CES d'une P( $\epsilon$ -CL) synthétisée par voie coordination-insertion (amorceur :  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ )

Pour toutes ces raisons, depuis une dizaine d'années, de nouveaux amorceurs à base de terres rares (scandium, yttrium, lanthane, métaux de transition de série f) ont été développés en polymérisation par ouverture de cycle des esters cycliques.<sup>3,5,6,20,21</sup> Cette génération d'amorceurs offre à ce jour le meilleur compromis entre les amorceurs anioniques et ceux à base de métaux de transition de série d, et permet, selon un mécanisme analogue à celui de la voie coordination-insertion, d'atteindre des vitesses de polymérisation élevées tout en limitant les réactions secondaires (Figure 3 et Tableau 1)<sup>43</sup> ouvrant ainsi la voie aux architectures à base de copolymères.

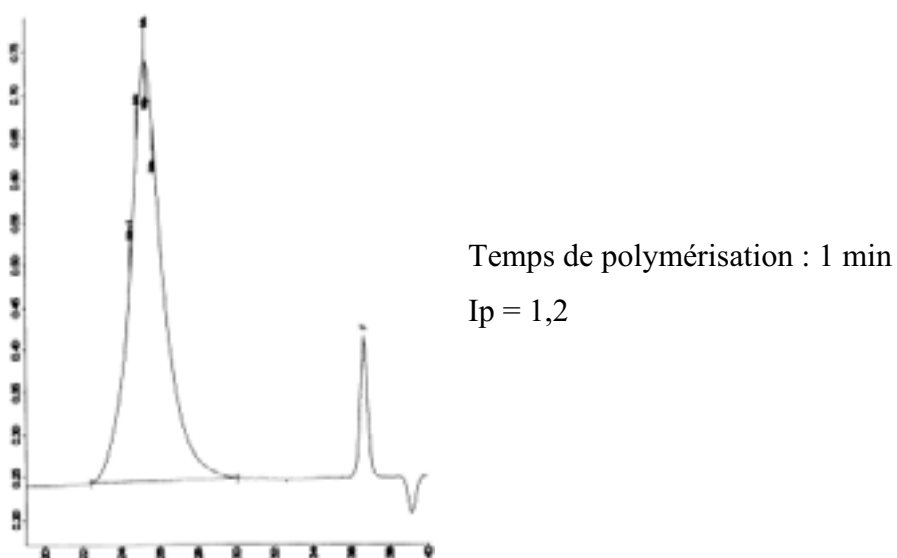


Figure 3 : Chromatogramme CES d'une P( $\epsilon$ -CL) synthétisée avec  $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

Les constantes de vitesse et leurs paramètres de sélectivité pour différents types d'amorceurs métalliques sont rassemblés dans le tableau 1.

Amorceur	Voie de polymérisation	$k_p$ (L.mol <sup>-1</sup> .S <sup>-1</sup> )	$\beta_1 = k_p/k_{tr(1)}$	Température (°C)	Référence
NaOR	Anionique	1,70	$1,6.10^3$	20	44
Et <sub>2</sub> Al(OR)	Coordination-insertion	0,039	$4,6.10^4$	25	45
Al(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	Coordination-insertion	0,50	/	25	46
Sn(Oct) <sub>2</sub>	Coordination-insertion	$3,7.10^{-4}$	/	80	47
La(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	Coordination-insertion	5,00	/	25	48

**Tableau 1 : Valeurs des constantes de vitesse et des paramètres de sélectivité  $\beta_1$  pour différents amorceurs dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL**

Les paramètres de sélectivité,  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , d'un couple amorceur/monomère sont définis comme étant le rapport de la constante de vitesse de propagation ( $k_p$ ) sur la constante de vitesse de transestérification intra- ( $k_{tr(1)}$ ) ou intermoléculaire ( $k_{tr(2)}$ ) :

- rétroscission :  $\beta_1 = k_p/k_{tr(1)}$
- redistribution :  $\beta_2 = k_p/k_{tr(2)}$

Seules quelques valeurs de  $\beta_1$  sont publiées ; plus la valeur de ce paramètre est importante moins nombreuses sont les réactions secondaires.

### III LES COMPLEXES DE TERRES RARES COMME AMORCEURS EN POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE D'ESTERS CYCLIQUES

Cette partie vise à présenter quelques données sur la structure et la synthèse d'organolanthanides et les caractéristiques majeures de leur utilisation en polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques. Pour cela, nous allons combiner les connaissances établies en chimies inorganique et organométallique à celles de la chimie des polymères afin

de mieux comprendre le développement de l'utilisation de tels composés en polymérisation par ouverture de cycle.

Même s'ils ont permis la polymérisation par ouverture de cycle d'éthers cycliques, en l'occurrence le tétrahydrofurane (THF),<sup>49</sup> et d'oxiranes,<sup>50-52</sup> les complexes à base de terres rares ont essentiellement été utilisés en polymérisation par ouverture de cycle de lactones, de lactides et de carbonates.

### III.1 Les terres rares : caractéristiques générales

Les lanthanides sont les éléments du groupe III-b de la classification périodique correspondant au remplissage de la couche 4f. Lorsque l'on y ajoute le scandium (Sc), l'yttrium (Y) et le lanthane (La), ce groupe porte alors le nom de terre rare (symbolisé par Ln dans ce manuscrit). Contrairement aux éléments de transition, les terres rares présentent des caractéristiques chimiques analogues :<sup>53-55</sup>

- l'état d'oxydation (+III) est le plus stable, mais certaines terres rares sont également présentes à l'état d'oxydation (+IV),  $Ce^{+4}$ , ou (+II),  $Sm^{+2}$ ,  $Eu^{+2}$  et  $Yb^{+2}$  ;
- leur rayon ionique est plus grand que celui des autres métaux, et leur nombre de coordination (NC) est donc plus élevé (supérieur à 6) (Tableau 2) ;
- elles sont plus électropositives que les autres métaux traditionnellement utilisés en polymérisation par coordination-insertion (Tableau 2).

Métal	Z	Configuration électronique	Rayon ionique (NC = VI) (Å) <sup>56</sup>	Electronégativité de Pauling <sup>54,55</sup>
Al	13	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	Al <sup>3+</sup> : 0,535	1,61
Ti	22	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	Ti <sup>3+</sup> : 0,670	1,54
Zr	40	[Kr] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	Zr <sup>4+</sup> : 0,720	1,33
Sn	50	[Kr]3d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	Sn <sup>3+</sup> : 0,690	1,96
La	57	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	La <sup>3+</sup> : 1,032	1,10
Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Nd <sup>3+</sup> : 0,983	1,14
Sm	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Sm <sup>3+</sup> : 0,958	1,17
Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Lu <sup>3+</sup> : 0,861	1,27

Tableau 2 : Principales caractéristiques de différents métaux

Ces propriétés font des complexes à base de terres rares des amorceurs efficaces en polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques. En particulier, la valeur élevée du rayon ionique permet d'envisager la synthèse de complexes porteurs de ligands stériquement encombrants<sup>57</sup> permettant ainsi de limiter les réactions secondaires durant la polymérisation.<sup>21</sup> De plus, les terres rares étant plus électropositives que les autres métaux, les liaisons métal-ligand sont plus polarisées et donc plus réactives que dans le cas de complexes à base d'étain, d'aluminium ou de métaux de transition de série d. Ce caractère ionique plus marqué rapproche leur réactivité de celles des amorceurs ioniques traditionnels. Cependant, les complexes à base de terres rares étant très oxophiles, ils sont très sensibles aux traces d'oxygène et d'eau ; ils doivent donc être manipulés sous conditions inertes (vide - azote ou argon), ce qui rend leur synthèse contraignante.

### III.2 Les complexes homoleptiques de terres rares comme amorceurs en polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques

Cette partie recense les différents types d'amorceurs à base de terres rares utilisés en polymérisation par ouverture de cycle des lactones, de lactides et de carbonates. Le monomère

le plus largement mentionné est l' $\epsilon$ -CL même si d'autres monomères tels que la  $\delta$ -valérolactone ( $\delta$ -VL), le D,L-LA et quelques carbonates ont également été étudiés.

La plupart des travaux concerne l'utilisation de complexes homoleptiques trivalents de type halogénures, alkyles, amidures et alcoolates car ils sont commerciaux ou facilement synthétisables. Quel que soit l'amorceur, tous les auteurs ont montré que l'ouverture de cycle, avec de tels systèmes, se fait par rupture de la liaison O-acyle, conduisant à une extrémité de chaîne hydroxyle. Comparativement, peu d'études traitent d'amorceurs à base de terres rares à l'état d'oxydation (+II),  $\text{Sm}^{2+}$ <sup>58,59</sup> et  $\text{Yb}^{2+}$ .<sup>60</sup> Les quelques résultats ne sont pas très probants ; même si ces deux complexes ont permis de polymériser, de façon quantitative dans des temps plus ou moins longs (de dix minutes à quelques heures), l' $\epsilon$ -CL et la  $\delta$ -VL, les masses molaires des polymères obtenus sont toujours très supérieures à celles visées et leur distribution comprise entre 1,5 et 3. Dans certains cas, elle est même bimodale.<sup>58</sup> Aussi, par la suite, nous intéresserons-nous seulement aux travaux traitant de complexes trivalents dont les résultats sont, en majeure partie, plus convaincants.

### III.2.1 Les complexes à liaison Ln-X (X = halogénure)

Seule l'équipe de Shen s'est intéressée à des amorceurs de type  $\text{LnX}_3$  (X = halogénure).<sup>61-63</sup> Les travaux ont consisté en la comparaison des caractéristiques et du mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -CL et du TMC (Tableau 3). Les halogénures de terres rares se sont révélés beaucoup plus actifs en polymérisation du TMC que de l' $\epsilon$ -CL. Dans le cas du TMC, la forte coordination du monomère sur l'ion métallique s'accompagne de l'ouverture de cycle puis génère une espèce cationique qui propage par la suite la polymérisation ; dans le cas de l' $\epsilon$ -CL, l'halogénure n'amorce pas la polymérisation mais joue seulement le rôle de catalyseur.

Cependant, les activités de ces halogénures en polymérisation du TMC ou de l' $\epsilon$ -CL demeurent faibles. Par exemple, à 100°C et en masse,  $\text{NdCl}_3$  conduit à une conversion en monomère de 80% après 40h de réaction (Tableau 3).<sup>63</sup> Ces résultats expliquent donc le peu d'intérêt suscité par les amorceurs halogénures.

Monomère	LnX <sub>3</sub>	[M] <sub>0</sub> /[Ln] <sub>0</sub>	Température (°C)	Temps (h)	Conv. en monomère (%)	$\overline{M}_n$ (exp) (g.mol <sup>-1</sup> )
TMC	LaCl <sub>3</sub>	1 000	30	24	0	0
	LaCl <sub>3</sub>	1 000	80	2	98	21 800
	NdCl <sub>3</sub>	3 000	80	2	91	21 300
	NdI <sub>3</sub>	3 000	80	2	98	19 200
	SmCl <sub>3</sub>	3 000	80	2	94	18 500
ε-CL	LaCl <sub>3</sub>	120	80	40	0	0
	LaCl <sub>3</sub>	120	100	40	58	21 000
	NdCl <sub>3</sub>	120	100	40	83	45 000
	SmCl <sub>3</sub>	120	100	40	85	47 000

**Tableau 3 : Polymérisation en masse du TMC et de l'ε-CL amorcée par des halogénures de terres rares**

### III.2.2 Les complexes précurseurs de liaison Ln-C

Agarwal et coll. ont également étudié la polymérisation de l'ε-CL, du L-LA et du triméthylène carbonate (TMC) amorcée par des complexes (Cp)<sub>3</sub>Ln (Ln = Ce, Pr, Sm, Gd, Er ; Cp = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).<sup>64</sup> Les polymérisations sont quantitatives et les polymères sont obtenus en moins de 5h à température ambiante pour la P(ε-CL) et à 70°C pour le P(L-LA) ou le P(TMC), avec des indices de polymolécularité compris entre 1,3 et 2. En ce qui concerne la polymérisation de l'ε-CL, la taille du métal influe sur l'activité de l'amorceur ; plus l'atome est gros moins le complexe est actif (Er ~ Gd > Sm > Pr > Ce), ceci étant lié, selon les auteurs, à la diminution de l'accessibilité du centre métallique par le monomère concomitante à la diminution du rayon ionique. Dans tous les cas, les valeurs des masses des P(ε-CL) sont supérieures à celles attendues, mais selon les auteurs la réaction peut être qualifiée de contrôlée car ces valeurs expérimentales varient linéairement en fonction du rapport [monomère]<sub>0</sub>/[amorceur]<sub>0</sub>. Les masses molaires n'étant pas en accord avec celles attendues et les I<sub>p</sub> étant supérieurs à 1,5, les auteurs concluent que la polymérisation n'est pas vivante. Néanmoins, l'addition et la polymérisation d'un second monomère sont possibles, permettant la synthèse de copolymères à blocs P(ε-CL)-*b*-P(LA). Le mécanisme reste encore à être élucidé même si l'analyse par RMN <sup>13</sup>C des extrémités de chaîne des polymères formés

suggère un processus de coordination-insertion avec clivage de la liaison O-acyle et transfert du ligand Cp à l'extrémité de la chaîne (Schéma 10).

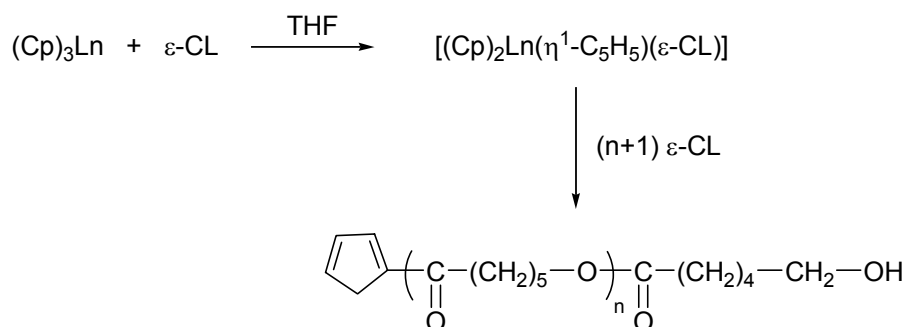


Schéma 10 : Mécanisme proposé pour la polymérisation de l' $\varepsilon$ -CL amorcée par  $(\text{Cp})_3\text{Ln}$

Le groupe d'Evans, quant à lui, a polymérisé l' $\varepsilon$ -CL à partir de  $(\text{Cp}^*)_3\text{Sm}$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) pendant 18h à température ambiante avec 80% de conversion en polymère.<sup>65</sup> Le mécanisme n'est pas décrit, mais il semblerait que la polymérisation ait lieu après passage d'un ligand  $\text{Cp}^*$  de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$  à  $(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)$  suite à la coordination du monomère. Cependant, l'analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  du polymère formé ne montre pas l'existence de groupe  $\text{Cp}^*$  en bout de chaîne. Les auteurs ne donnent aucune explication de ces observations.

### III.2.3 Les complexes à liaison Ln-N

#### Les complexes amidures

Greiner et coll. ont utilisé des complexes porteurs de ligands phosphorane iminato,  $\text{NPPH}_3$ ,<sup>66</sup> qui se sont révélés plus efficaces en polymérisation de l' $\varepsilon$ -CL que les amorceurs  $(\text{Cp})_3\text{Ln}$ .<sup>64</sup> Les polymères, obtenus en moins de trois minutes, ont des valeurs de masse relativement élevées ( $\overline{M}_n > 10\,000$ ) et des indices de polymolécularité de l'ordre de 1,4-1,8 (Tableau 4). Les ligands  $\text{NPPH}_3$  étant stériquement moins encombrants que les ligands Cp, cela pourrait expliquer la plus grande vitesse de réaction observée dans le cas des amorceurs  $\text{Ln}(\text{NPPH}_3)_3$ . De plus, les auteurs ont attribué les valeurs relativement modérées des  $I_p$  à une vitesse de propagation plus rapide que les vitesses d'amorçage et de transfert de chaîne durant la polymérisation. Le caractère vivant de la polymérisation a, quant à lui, été montré par la



synthèse de copolymères à blocs P( $\epsilon$ -CL)-*b*-P( $\delta$ -VL), dont la structure a été confirmée par analyse RMN  $^{13}\text{C}$ .

Amorceur	Temps (min)	Conversion en monomère (%)	$\bar{M}_n$ (exp) (g.mol $^{-1}$ )	$I_p$	Efficacité (%)
[La (NPPH $_3$ ) $_3$ ] $_2$ (THF) $_2$	<1	90	13 000	1,8	64
[Yb (NPPH $_3$ ) $_3$ ] $_2$	3	98	12 700	1,3	68
(Cp) $_3$ La	80	98	32 700	1,7	53
(Cp) $_3$ Yb	120	80	9 700	1,1	>100

Tableau 4 : Influence de la nature de l'amorceur en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL

Solvant : toluène,  $\bar{M}_n$  (théo) = 5 700 g.mol $^{-1}$ , Température : 20°C

Ces mêmes auteurs ont également comparé l'activité de Sm(N(TMS) $_2$ ) $_3$  (TMS = SiMe $_3$ ) à celle de Sm(NPPH $_3$ ) $_3$ .<sup>21,67</sup> Dans les deux cas, les polymérisations sont quantitatives et présentent un caractère vivant. Les vitesses de polymérisation sont néanmoins différentes : la réaction est beaucoup plus rapide lorsque le ligand est N(TMS) $_2$  (1 minute contre 1 heure avec NPPH $_3$ ) mais le contrôle de la réaction est moins bon ( $I_p$  = 2,7 contre 1,7).

#### Les complexes guanidines

Différents complexes guanidines de terres rares (Figure 4) ont été testés en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL par Shen et coll.<sup>68</sup> Tous les composés étudiés ont permis la polymérisation quantitative de l' $\epsilon$ -CL, mais ils ont conduit à des polymères cycliques. Les vitesses de polymérisation dépendent des substituants des ligands guanidines : le complexe qui possède les ligands les plus stériquement encombrants présente la plus faible activité. En effet, plus le ligand est encombrant moins le centre métallique est accessible au monomère et donc moins l'amorceur est efficace. En ce qui concerne l'influence du métal, l'ordre de réactivité est proportionnel à la taille du rayon ionique : Nd > Yb.

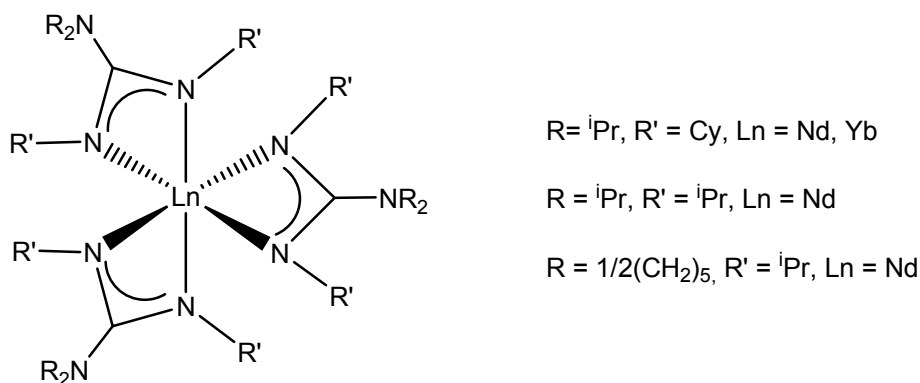


Figure 4 : Amorceurs étudiés par Shen et coll.

#### Autres complexes à liaison Ln-N

Agarwal et coll. ont observé que la réactivité des  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Lu}$ ) était accrue par l'addition de N-triméthylsilyltrialkylphosphinimine,  $\text{Et}_3\text{P}(\text{NSiMe}_3)$ .<sup>69</sup> En solution, à température ambiante, les systèmes formés *in situ* (1 : 1) ont permis d'obtenir de la P( $\epsilon$ -CL) en quinze heures, alors que dans les mêmes conditions mais en présence de  $\text{LnCl}_3$  ou de  $\text{Et}_3\text{P}(\text{NSiMe}_3)$  seuls, aucune polymérisation n'est observée. Les indices de polymolécularité des polymères ainsi obtenus sont cependant relativement élevés ( $1,6 < I_p < 2,1$ ) et la nature du système catalytique reste à établir.

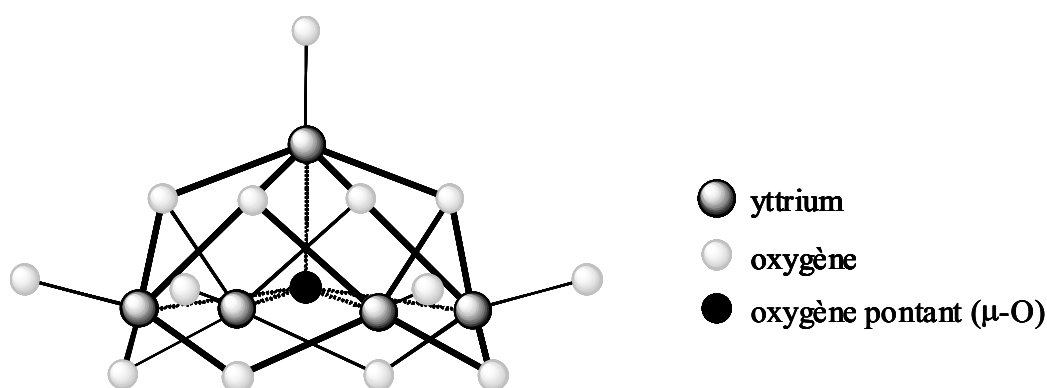
### III.2.4 Les complexes à liaison Ln-O

#### Préalablement isolés

Parmi tous les dérivés de terres rares homoleptiques cités dans la littérature, les alcoolates conduisent aux résultats les plus marquants. Au sein de tels composés, l'électropositivité du lanthanide est compensée par l'électronégativité de l'atome d'oxygène : ceci induit une forte polarisation et donc une plus grande réactivité de la liaison Ln-O comparativement aux liaisons Ln-N ou Ln-C.

En fait, l'utilisation de composés organolanthanidiques en polymérisation par ouverture de cycle de lactones n'a débuté qu'en 1991, suite aux travaux de Mc Lain et coll. qui mentionnaient l'efficacité d'alcoolate de terres rares comme amorceurs en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL.<sup>70</sup> Le triisopropanolate d'yttrium, un cluster de formule  $\text{Y}_5(\mu\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  (Figure 5),<sup>71,72</sup> par la suite noté «  $\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  », et le complexe trisalcoolate  $\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_3$  permettent

d'atteindre une conversion presque totale à température ambiante en quelques minutes.<sup>73</sup> Les polymères obtenus ont des  $I_p$  étroits et des valeurs de masse molaire en accord avec celles calculées (en estimant que chacun des alcoolates amorce la polymérisation), évoquant ainsi un caractère vivant à la réaction (Tableau 5). Un élargissement des  $I_p$  est cependant observé avec l'augmentation du temps de réaction, suggérant d'éventuelles réactions secondaires. Il est donc nécessaire d'arrêter la polymérisation dès que la conversion totale en monomère est atteinte.

Figure 5 : Structure aux RX du cluster  $Y_5(\mu-O)(O^iPr)_{13}$ 

Amorceur	Conversion en polymère (%)	Temps (min)	$\bar{M}_n$ (théo) (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_n$ (exp) (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$
$Y_5(\mu-O)(O^iPr)_{13}$	97	5	18 800	17 000	1,07
	96	30	18 500	15 700	1,34
$Y(OCH_2CH_2OEt)_3$	91	5	24 000	21 300	1,10
	97	30	25 700	17 800	1,96

Tableau 5 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des alcoolates d'yttrium  
Solvant : toluène, Température ambiante

Suite à ces résultats, Shen et coll. ont étudié la polymérisation de divers monomères cycliques ( $\epsilon$ -CL,<sup>74-76</sup> L-LA,<sup>77</sup> 2,2-diméthyltriméthylène carbonate,<sup>78</sup> anhydride adipique,<sup>79</sup> TMC<sup>80</sup>) amorcée par différents alcoolates de terres rares. Ils ont systématiquement déterminé l'influence du solvant et celle du métal sur la réactivité en polymérisation par ouverture de cycle de systèmes de type « Ln(OR)<sub>3</sub> ». Concernant le solvant, les résultats sont similaires : la polymérisation n'est possible que dans les solvants peu polaires comme le tétrachlorure de carbone (constante diélectrique :  $\epsilon(CCl_4) = 2,2$ ) ; elle ne l'est pas dans les solvants polaires

comme le dichlorométhane ou le tétrahydrofurane ( $\epsilon(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 8,9$  ;  $\epsilon(\text{THF}) = 7,6$ ). Ceci est surprenant quand on sait que Mc Lain a utilisé, avec succès, le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comme solvant de polymérisation de l' $\epsilon$ -CL.<sup>70</sup> Concernant l'influence du métal, les ordres de réactivité diffèrent d'un système à l'autre sans qu'aucune tendance ne se dégage. Dans le cas particulier de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par «  $\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  », <sup>74</sup> les auteurs constatent que l'activité des alcoolates de terres rares est proportionnelle à la taille du rayon ionique du métal ( $\text{La} > \text{Nd} > \text{Sm}$ ). Ils ont également étudié l'influence du ligand et ont établi que l'ordre de nucléophilie du ligand ( $\text{O}^i\text{Pr} > \text{OPh} > \text{Cl}$ ) induisait l'activité de l'amorceur «  $\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  »  $\gg$  «  $\text{Nd}(\text{OPh})_3$  »  $\gg$   $\text{NdCl}_3$ . Par ailleurs, ils ont vérifié la linéarité de la courbe  $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}]) = f(\text{temps})$  lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par «  $\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  » dans le  $\text{CCl}_4$  à  $60^\circ\text{C}$ .

Feijen et coll. se sont intéressés, eux aussi, à la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL et du L-LA ainsi qu'à leur copolymérisation à partir du triisopropanolate d'yttrium commercial «  $\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ». <sup>81</sup> Les résultats obtenus en polymérisation du L-LA nous laissent penser que chaque groupement  $\text{O}^i\text{Pr}$  amorce la polymérisation, suggérant un réarrangement structural de l'amorceur suite à la coordination du monomère.

L'utilisation du tris(2,6-di-*tert*-butylphénolate) d'yttrium,  $\text{Y}(\text{tBPO})_3$  (Figure 6), en polymérisation du L-LA a également été envisagée car ce composé ne possède pas d'oxygène pontant et il est connu pour être non agrégé en solution.<sup>82,83</sup> Cependant, les résultats obtenus ne sont pas ceux escomptés ; la conversion totale n'est atteinte qu'au bout de 10h et les valeurs des masses expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques. Les auteurs attribuent ces résultats à l'encombrement stérique des groupements alcoolates, qui empêcherait la coordination et l'insertion du monomère.

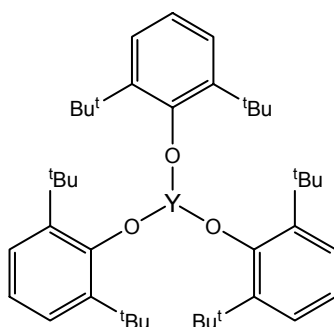


Figure 6 : Amorceur tris(2,6-di-*tert*-butylphénolate) d'yttrium ( $\text{Y}(\text{tBPO})_3$ )

D'autres «  $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  » ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) ont été testés et se sont révélés efficaces en polymérisation par ouverture de cycle de lactones même à basse température ( $-64^\circ\text{C}$ ).<sup>70,73</sup> L'analyse RMN de polymères de faibles masses molaires révèle la présence d'un groupement  $\text{O}^i\text{Pr}$  terminal.

Hubert-Pfalzgraf et coll. se sont particulièrement intéressés à l'activité d'amorceurs de type «  $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  » ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}$  ou  $\text{Yb}$ ) en polymérisation du D,L-LA à température ambiante dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>48</sup> Dans ces conditions, l'amorceur à base de La se révèle être le plus actif et celui à base de Yb présente l'activité la plus faible ( $\text{La} > \text{Sm} > \text{Yb}$ ). Il a été remarqué que dans le cas où le métal est le La, l' $I_p$  augmente avec la conversion et des réactions secondaires de transestérification ont lieu même à des temps de polymérisation faibles. Dans le cas de Y, Sm, et Yb, l' $I_p$  reste relativement étroit même après des temps de réaction élevés. Il a de plus été constaté que le nombre de sites actifs par chaîne diffère selon la nature du métal (Tableau 6) mais les auteurs n'ont pas donné d'explication.

<b>Ln</b>	<b><math>[\text{D,L-LA}]_0/[\text{Ln}]_0</math></b>	<b>Temps (min)</b>	<b>Conversion (%)</b>	<b><math>I_p</math></b>	<b>Sites actifs/Ln</b>
Y	68	90	62	1,20	2,8
		6 900	93	1,20	3,0
La	68	5,75	95	1,57	2,7
		60	97	2,14	1,9
Sm	61	60	77	1,30	2,0
		1 350	96	1,30	1,9
Yb	61	1 340	65	1,18	2,3
		1 800	82	1,20	3,0

**Tableau 6 : Polymérisation du D,L-LA par amorcée par des «  $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  »**  
Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Température ambiante

Soum et coll. ont observé une tendance similaire mais cette fois non pas selon la nature du métal mais selon le monomère ( $\epsilon\text{-CL}$ ,  $\delta\text{-VL}$ , D,L-LA, TMC...) avec «  $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  » comme amorceur ; ceci peut être attribué au différent pouvoir coordinant de chacun des monomères utilisés.<sup>43,84,85</sup> Les auteurs ont également rapporté que le nombre de groupes isopropanolates actifs lors de la polymérisation est fonction du rapport  $[\text{monomère}]_0/[\text{amorceur}]_0$  (Tableau 7).

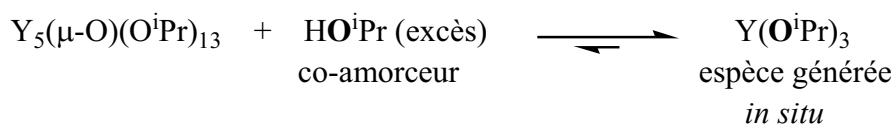
Monomère	[M] <sub>0</sub> /[La] <sub>0</sub>	Temps (min)	Conversion (%)	I <sub>p</sub>	Sites actifs/La
ε-CL	108	5	100	1,2	2,4
	615	5	100	1,4	2,9
δ-VL	100	5	77	1,4	1,6
	230	5	89	1,4	2,0
D,L-LA	104	30	94	1,2	2,8
	525	30	90	1,2	3,1

**Tableau 7 : Polymérisation de différents esters cycliques amorcés par « La(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> »**  
*Solvant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/toluène, Température : 21°C*

Comme il a été mentionné précédemment, les alcoolates de lanthanides se présentent, le plus souvent, sous la forme agrégée Ln<sub>5</sub>(μ-O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub>,<sup>72</sup> et les espèces monomères correspondantes sont généralement instables à moins d'utiliser des ligands stériquement encombrants. Par exemple, le tris(2,6-di-*tert*-butylphénolate) d'yttrium, Y(<sup>t</sup>BPO)<sub>3</sub>, est dissocié en solution, et « Y(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> » est agrégé à température ambiante. Ce phénomène général complique considérablement l'étude des mécanismes et la mesure de l'efficacité de l'amorceur. Une première méthode utilisée pour contourner cette difficulté a été la synthèse *in situ* de l'amorceur ; un nombre important de travaux existe dans ce domaine.

### Générés *in situ*

Il a été montré, dès 1990, que l'ajout d'un excès de HO<sup>i</sup>Pr à un milieu contenant Y<sub>5</sub>(μ-O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub> est suivi d'un échange entre les groupes alcoolates du complexe et ceux de l'alcool libre (Schéma 11).<sup>86</sup>



**Schéma 11 : Echange de groupes alcoolates entre celui d'un alcool libre et ceux d'un complexe**

Utilisant ces résultats, Hamaide et coll. ont étudié la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par différents isopropanolates de terres rares, «  $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  » ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), en présence d'un excès d'alcool benzylique.<sup>87,88</sup> Les résultats obtenus dépendent du métal (Tableau 8) ; les valeurs des masses atteintes sont néanmoins faibles et l'indice de polymolécularité augmente rapidement si la polymérisation n'est pas stoppée après consommation totale du monomère.

<b>Ln</b>	<b>Temps de réaction (min)</b>	<b><math>\overline{M}_n</math> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ip</b>
Y	5	1 950	1,6
Nd	10	1 550	1,1
Sm	5	1 100	1,9

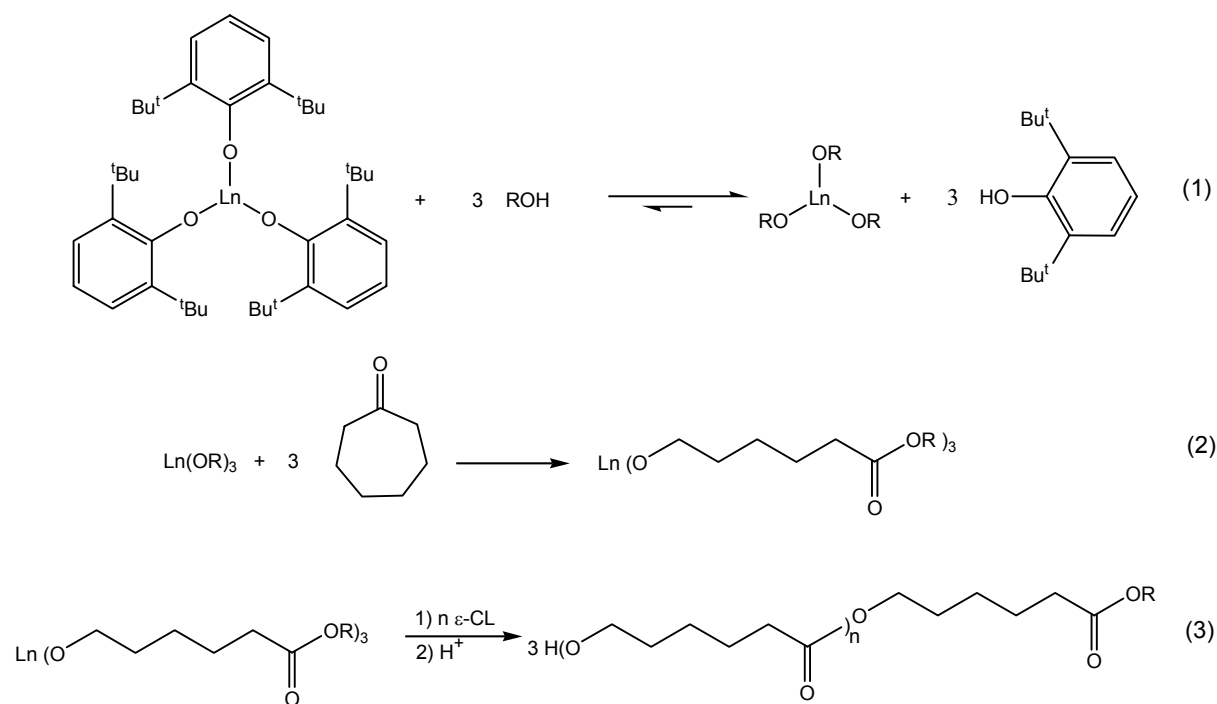
**Tableau 8 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par «  $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  » ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$ )**

**en présence d'un excès d'alcool benzylique**

*Solvant : toluène, Température : 50°C,  $[\text{Ln}]_0 = 9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,*

*$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]_0 = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1,15 \text{ mol.L}^{-1}$*

Comme vu précédemment,  $\text{Y}(\text{tBPO})_3$ , a une faible activité en polymérisation des lactones.<sup>81</sup> Cependant, son association à un autre alcool, ROH ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}, \text{HO-PEG-OH}, \dots$ ), stériquement moins encombrant, utilisé comme co-amorceur, entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation.<sup>89</sup> Les polymères ainsi obtenus ont des masses molaires en accord avec celles calculées et des indices de polymolécularité étroits (entre 1,04 et 1,16). Le mécanisme de polymérisation proposé se déroule en trois étapes (Schéma 12).



**Schéma 12 : Mécanisme de polymérisation de l'ε-CL amorcée par le système  $\text{Ln}(\text{tBPO})_3/\text{ROH}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$  et  $\text{R} = \text{tPr}, \text{tBu}, \text{HO-PEG-OH}, \dots$ )**

Utilisant les deux systèmes d'amorçage  $\text{Y}_5(\mu\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  et  $\text{Y}(\text{tBPO})_3/\text{ROH}$ , Feijen et coll. ont déterminé les ordres cinétiques partiels en monomère et ont trouvé des valeurs unitaires en polymérisation du L-LA, de l'ε-CL et de la δ-VL. L'ordre en amorceur est unitaire pour  $\text{Y}(\text{tBPO})_3/\text{tPrOH}$  mais il est fractionnaire pour  $\text{Y}_5(\mu\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ , ce qui confirmerait la structure agrégée de ce dernier en solution.<sup>81</sup> Enfin, une période d'induction de 100 secondes est observée pour la polymérisation de l'ε-CL avec  $\text{Y}_5(\mu\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  alors qu'elle disparaît avec le triisopropanolate d'yttrium supposé désagrégé,  $\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .<sup>89</sup> Ainsi, ce nouveau système d'amorçage donne des résultats très prometteurs en polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques (Tableau 9).<sup>81,89,90</sup> Néanmoins, certaines observations expérimentales méritent une clarification. Il a été notamment remarqué qu'avec le système  $\text{Y}(\text{tBPO})_3/\text{tPrOH}$ , pour lequel l'amorceur  $\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  est formé *in situ*, la vitesse de polymérisation du L-LA est plus élevée que celle de l'ε-CL ; ces résultats sont en contradiction avec les précédentes études cinétiques réalisées avec «  $\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  », dans lesquelles la polymérisation de l'ε-CL est plus rapide que celle du L-LA.<sup>91</sup>



Monomère	Co-amorceur	Temps de réaction (min)	Conversion en monomère (%)	$\overline{M}_n$ (théo) (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (exp) (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
$\epsilon$ -CL	<sup>i</sup> PrOH	5	100	5 700	6 000	1,1
$\delta$ -VL	<sup>i</sup> PrOH	20	81	8 100	8 600	1,1
L-LA	<sup>i</sup> PrOH	2	100	7 200	8 400	1,2
L-LA	<sup>t</sup> BuOH	5	99	7 200	13 000	1,2
L-LA	PEG1000 (di-OH)	2	94	15 400	18 500	1,2

Tableau 9 : Polymérisation de différents esters cycliques amorcée par le système Y(<sup>t</sup>BPO)<sub>3</sub>/ROH

Solvant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [M]<sub>0</sub>/[ROH]<sub>0</sub>/ Y(<sup>t</sup>BPO)<sub>3</sub><sub>0</sub> : 50/1/0,3

Jérôme et coll. ont également amorcé la polymérisation l' $\epsilon$ -CL avec des dérivés tris-alcoolates de terres rares générés *in situ* à partir du tris(hexaméthylidisilyl)amidure d'yttrium, Y[N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> et du 2-propanol.<sup>92,93</sup> Les polymères obtenus possèdent une extrémité CH<sub>2</sub>-O<sup>i</sup>Pr, les valeurs expérimentales des masses sont en accord avec celles calculées théoriquement et les indices de polymolécularité sont relativement étroits (~ 1,1). Le mécanisme de polymérisation est analogue à celui proposé par Feijen et coll. (Schéma 12) dans la mesure où, lors de la première étape, il y a échange avec le 2-propanol, puis l' $\epsilon$ -CL, lors de la deuxième étape, est polymérisée par l'alcoolate d'yttrium non agrégé, Y(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>. Contrairement au système de Feijen, Y(<sup>t</sup>BPO)<sub>3</sub>/<sup>i</sup>PrOH, la polymérisation amorcée par le système Y[N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>/<sup>i</sup>PrOH ne présente pas de période d'induction.

L'activité des halogénures LnX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) utilisés par Shen et coll. a pu être largement augmentée par l'addition d'époxydes.<sup>63</sup> Un système NdCl<sub>3</sub>/20(oxyde de propylène) permet d'atteindre 100% de conversion en quatre heures. Dans ce cas, LnX<sub>3</sub> n'est pas réellement l'amorceur ; c'est en fait la liaison Ln-O, résultant de la réaction de LnX<sub>3</sub> avec l'époxyde, qui amorce la réaction.

La synthèse *in situ* d'alcoolates de terres rares permet donc un certain contrôle de la polymérisation d'esters cycliques. De plus, il est ainsi possible de fonctionnaliser une extrémité de la chaîne polyester en modulant l'alcool utilisé. Cependant, les valeurs des masses molaires atteintes avec de tels systèmes demeurent souvent faibles.<sup>94</sup> A l'heure

actuelle, il n'existe pas d'étude systématique concernant, en plus de l'effet de l'encombrement stérique de l'alcool, l'influence de l'apport électronique du groupement R.

La structure agrégée des alcoolates de terres rares demeure donc un problème majeur pour obtenir, de façon contrôlée, des polymères possédant des valeurs élevées de masses molaires.

### III.2.5 Les complexes borohydrures

Contrairement à leurs homologues alcoolates, les complexes  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  présentent une structure bien définie non-agrégée,<sup>95-98</sup> condition nécessaire (mais pas suffisante) pour comprendre et contrôler toute polymérisation. Leur utilisation constitue donc une deuxième voie permettant de contourner les difficultés liées à l'agrégation des alcoolates de terres rares.

Ainsi, le trisborohydrure de néodyme,  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , utilisé au laboratoire par Guillaume et coll., a permis d'obtenir rapidement et de façon contrôlée, à 21°C, de la poly( $\epsilon$ -caprolactone)  $\alpha,\omega$ -di-hydroxytélchélique (Tableau 10).<sup>99</sup> Les auteurs ont également proposé le mécanisme d'une telle polymérisation impliquant notamment la réaction du ligand  $\text{BH}_4$  avec le groupe carbonyle du monomère. Les intérêts des ligands borohydrures seront présentés et discutés en détail dans les parties suivantes du présent mémoire.

$[\text{Nd}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\epsilon\text{-CL}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\epsilon\text{-CL}]_0/3[\text{Nd}]_0$	$\overline{M}_n$ (théo) (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (exp) (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$
6	2,09	116	13 230	10 300	1,2
4,6	1,17	85	9 614	8 300	1,4
9,2	1,65	60	6 700	5 450	1,3
12,5	1,25	33	3 572	3 500	1,2

Tableau 10 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

Solvant : THF, Température : 21°C

### III.2.6 Conclusion

A ce jour, les recherches concernant la polymérisation des esters cycliques amorcée par des systèmes trifonctionnels homoleptiques à base de terres rares ont clairement établi les performances de cette nouvelle génération d'amorceurs. Les réactions de polymérisation conduisent à la formation de polyesters relativement bien définis dont les valeurs des masses molaires restent cependant limitées, avec des indices de polymolécularité pouvant être relativement larges. Le contrôle des réactions a permis d'accéder à des copolyesters. Le mécanisme par voie coordination-insertion, généralement admis et parfois démontré, est souvent fondé sur la détermination du nombre de sites actifs ; celle-ci n'est pas toujours clairement établie.

La littérature fait également état d'amorceurs trivalents difonctionnels,  $LL_nX_2$  (X fonction active, L ligand inactif) ; mais aucun résultat marquant ne se dégage.<sup>100,101</sup>

Ainsi, pour une meilleure compréhension et un meilleur contrôle du mécanisme de polymérisation l'utilisation d'amorceurs,  $L_2LnX$ , possédant un seul site actif, X, est préférable. De cette façon, une seule chaîne polymère croît sur le centre métallique. Dans le cas de ces amorceurs trivalents monofonctionnels, le métal possède, en plus de cette fonction active, deux ligands inactifs, L, dits « spectateurs ». Aussi est-il possible de déterminer les facteurs stéréoelectroniques qui contribuent activement au contrôle de la polymérisation en variant la nature des ligands spectateurs de l'amorceur monosite.<sup>21,102</sup> Notamment, les travaux présentés ci-après montrent que l'utilisation de ligands stériquement encombrants permet de limiter le nombre de réactions secondaires lors de la polymérisation car ils empêchent un recouvrement du centre actif par la chaîne polymère en croissance.

### III.3 Les complexes monofonctionnels de terres rares en polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques

La plupart des complexes monofonctionnels à base de terres rares ont essentiellement été utilisés pour la polymérisation des oléfines.<sup>20,102-106</sup> Dans le cas des esters cycliques, les amorceurs utilisés sont des halogénures, des alkyles, des amidures, des alcoolates ou des

hydrures de terres rares avec pour ligands spectateurs des groupements aussi variés que les groupements alkyles, cyclopentadiényles, phospholyles...

### III.3.1 Les complexes halogénures

Agarwal et coll. ont étudié l'homopolymérisation de l' $\epsilon$ -CL et de la  $\delta$ -VL amorcée par des complexes halogénure de samarium,  $[\text{Sm}(\mu\text{-X})\{\text{N}(\text{TMS})_2\}_2(\text{THF})]_2$  (X= Cl, Br), d'une part, et  $(\text{COT})\text{Sm}(\text{Cl})(\text{THF})_2$  (COT = cyclooctatétrényne,  $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$ ), d'autre part.<sup>67,69,107</sup> Dans les deux cas, des taux de conversion élevés sont obtenus rapidement et les polymères ainsi préparés ont des indices de polymolécularité relativement élevés ( $I_p \sim 2$ ). Les valeurs des masses sont néanmoins supérieures à celles théoriquement prévues (Tableau 11), et l'étape d'amorçage est plus lente que la propagation. La stabilité des espèces actives a permis la synthèse de copolymères à blocs à base de  $\epsilon$ -CL,  $\delta$ -VL et de  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL). L'analyse des différents copolymères synthétisés montrent l'absence de séquence aléatoire.

Amorceur	Monomère	Temps (min)	$\overline{M}_n$ (exp) (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$	Conversion (%)
Sm $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	$\epsilon$ -CL	< 1	27 200	2,4	98
$[\text{Sm}(\mu\text{-Cl})\{\text{N}(\text{TMS})_2\}_2(\text{THF})]_2$	$\epsilon$ -CL	20	11 000	1,9	98
	$\delta$ -VL	15	16 200	2,0	97
$[\text{Sm}(\mu\text{-Br})\{\text{N}(\text{TMS})_2\}_2(\text{THF})]_2$	$\epsilon$ -CL	10	17 500	1,7	98
	$\delta$ -VL	8	18 600	1,6	96
$(\text{COT})\text{Sm}(\text{Cl})(\text{THF})_2$	$\epsilon$ -CL	5	43 000	1,8	97
	$\delta$ -VL	5	21 800	2,2	98

Tableau 11 : Homopolymérisation de l' $\epsilon$ -CL et de la  $\delta$ -VL amorcée par  $[\text{Sm}(\mu\text{-Cl})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$ ,  $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{TMS})_2\}_2(\mu\text{-Br})(\text{THF})]_2$  et  $(\text{COT})\text{Sm}(\text{Cl})(\text{THF})_2$   
Solvant : toluène, Température : 20°C,  $\overline{M}_n(\text{théo}) = 17\,100 \text{ g.mol}^{-1}$

Des études mécanistiques utilisant des rapports  $[[\text{Sm}(\mu\text{-X})\{\text{N}(\text{TMS})_2\}_2(\text{THF})]_2]_0 / [\epsilon\text{-CL}]_0$  de 1/6 et 1/1 ont été effectuées ; les analyses FT-IR, et RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C laissent supposer l'existence de plusieurs types de sites actifs qui peut être expliquée par la

participation pendant la phase d'amorçage des deux liaisons Sm-X et Sm-N de l'amorceur (Schéma 13).<sup>67</sup>

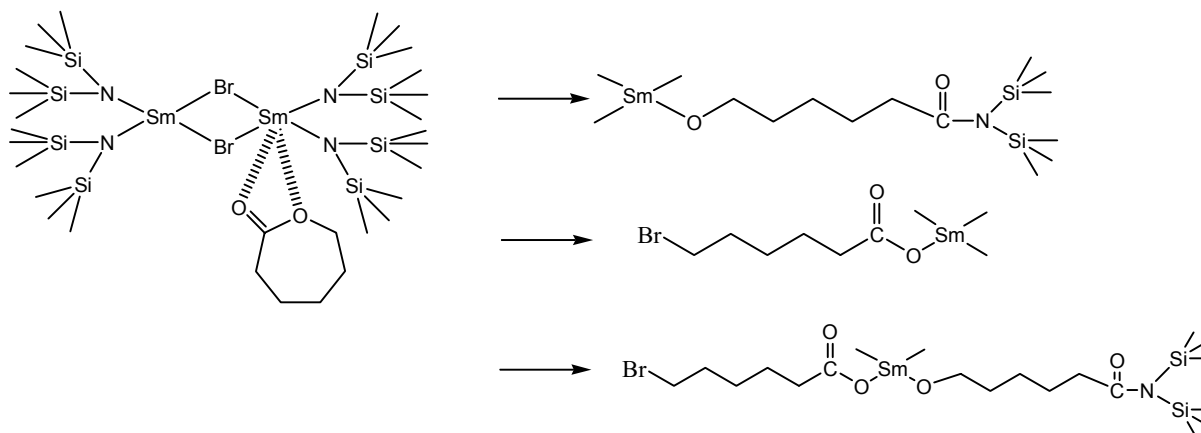


Schéma 13 : Mécanisme proposé pour la polymérisation de l'ε-CL par  $[\text{Sm}(\mu\text{-X})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$

### III.3.2 Les complexes alkyles

#### Les complexes monomères

Yasuda et coll. ont été les premiers à utiliser des complexes monofonctionnels à base de lanthanocènes comme  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{Me})(\text{THF})$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$ ), en polymérisation des lactones.<sup>108</sup> Leurs travaux concernent principalement l'ε-CL, la δ-VL et la β-PL. Dans le cas de l'ε-CL et de la δ-VL, ces amorceurs conduisent à des polymères de masses molaires élevées ( $\overline{M}_n > 75\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) avec des indices de polymolécularité très faibles ( $I_p < 1,08$ ). L'efficacité des amorceurs diffère cependant selon le métal (Tableau 12). Lors de la copolymérisation statistique de la δ-VL et de l'ε-CL avec  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{Me})(\text{THF})$ , la δ-VL se révèle plus facilement polymérisable. En copolymérisation, l'amorceur est plus réactif à l'égard de la β-PL qu'à l'égard de la δ-VL et de l'ε-CL alors que ce même amorceur est totalement inerte en homopolymérisation de la β-PL.<sup>20,104,108</sup>

Métal	Monomère	Température (°C)	$\overline{M}_n$ (exp) (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip	Conversion (%)	Efficacité (%)
Sm	$\delta$ -VL	0	78 000	1,1	93 (7h)	59,6
		25	75 200	1,1	89 (5h)	59,2
Sm	$\varepsilon$ -CL	0	76 900	1,1	88 (7h)	65,2
		25	83 400	1,1	95 (5h)	64,9
Y	$\varepsilon$ -CL	20	56 600	1,2	25 (5h)	25,2

Tableau 12 : Polymérisation de la  $\delta$ -VL et de l' $\varepsilon$ -CL amorcée par  $(Cp^*)_2LnMe(THF)$  ( $Ln = Sm, Y$ )<sup>108</sup>  
 Solvant : toluène,  $\overline{M}_n(théo) = 57\ 000\ g.mol^{-1}$

En ce qui concerne le mécanisme, confirmé par un suivi en RMN <sup>13</sup>C, l'étape d'amorçage conduit, après transfert du méthyle, à la formation d'un acétal, puis, lors de la propagation, la polymérisation de l' $\varepsilon$ -CL a lieu dans la liaison Ln-O précédemment formée (Schéma 14).<sup>104</sup> L'intérêt principal de ces amorceurs réside dans la possibilité de synthétiser des copolymères à blocs entre une lactone ( $\varepsilon$ -CL ou  $\delta$ -VL) et un monomère vinylique tel que l'éthylène ou le méthacrylate de méthyle.<sup>109</sup>

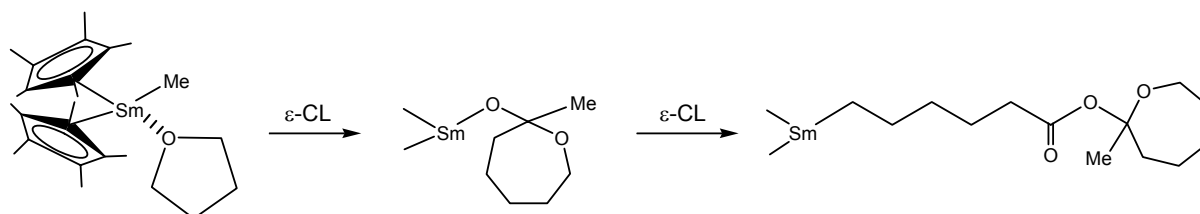


Schéma 14 : Proposition de mécanisme pour la polymérisation de l' $\varepsilon$ -CL amorcée par  $(Cp^*)_2Sm(Me)(THF)$

### Les complexes dimères

Shen et coll. ont utilisé des dérivés bis(guanidinate),  $[(SiMe_3)_2NC(N^iPr)_2]Ln(\mu-Me)_2[Li(TMEDA)]$  ( $Ln = Yb, Nd$ ).<sup>110</sup> Les P( $\varepsilon$ -CL) obtenues ont des masses molaires élevées ( $\overline{M}_n > 80\ 000$ ) mais des indices de polymolécularité proches de 2. L'activité du complexe à base de néodyme est supérieure à celle du complexe à base d'yttrium, ce qui est en accord avec les résultats observés par Yasuda avec  $(Cp^*)_2Sm(Me)(THF)$ .<sup>108</sup>

Novak et coll. ont, quant à eux, porté leur attention sur l'utilisation de complexes bimétalliques allyles du type  $(Cp^*)_2Sm-(\mu\text{-ligand})-Sm(Cp^*)_2$  en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL.<sup>111-113</sup> Les polymères ainsi synthétisés présentent en leur centre un espaceur organique et sont terminés par un groupement hydroxyle à chaque extrémité (Schéma 15). Les valeurs des masses molaires obtenues avec les amorceurs (1) et (2) sont en accord avec celles attendues mais la distribution des masses est bimodale dans le cas de l'amorçage par (1), alors qu'elle est monomodale lorsque (2) est utilisé.

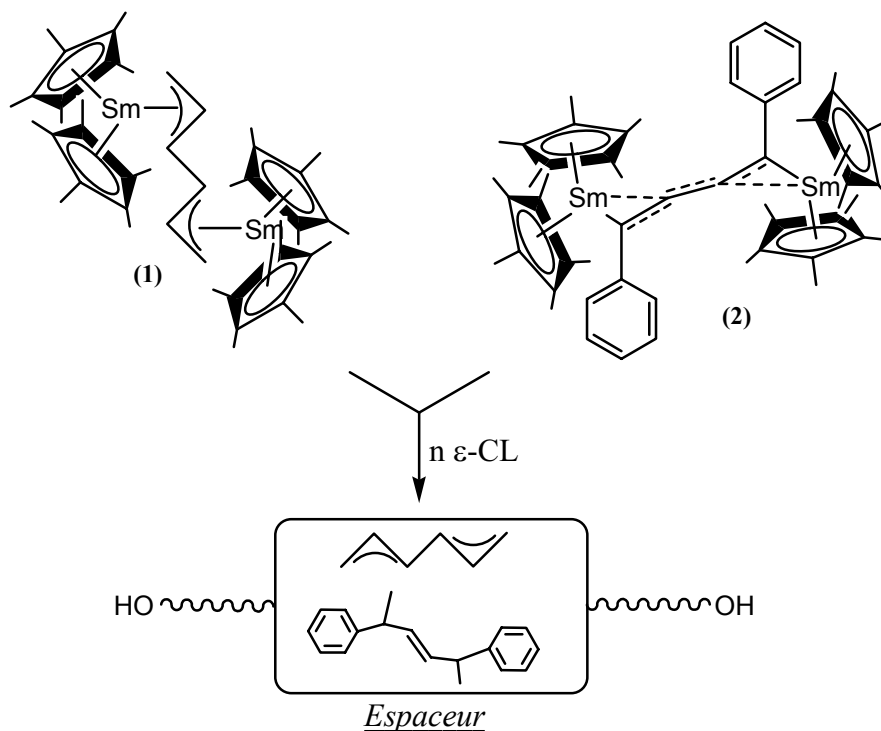


Schéma 15 : Amorceurs bimétalliques à base de samarium (III)

La synthèse de complexes du type  $(Cp^*)_2Sm(Me)(THF)$  est onéreuse en raison du coût élevé du ligand pentaméthylcyclopentadiényle. Aussi, Yasuda et coll. se sont intéressés à des complexes possédant des ligands spectateurs mono- ou bis-(triméthylsilyl),  $[(Me_3SiC_5H_4)_2Sm(Me)]_2$  et  $\{[1,3-(Me_3Si)_2C_5H_3]_2Ln(Me)\}_2$  ( $Ln = Sm, Nd$ ) dont la synthèse est moins coûteuse.<sup>114</sup> Ces amorceurs ont permis l'homopolymérisation de l' $\epsilon$ -CL et du L-LA ainsi que la synthèse de copolymères statistiques ou à blocs de ces deux monomères. La polymérisation du L-LA nécessite des températures plus élevées que celle de l' $\epsilon$ -CL. Les masses molaires obtenues sont très supérieures à celles attendues (Tableau 13). Lors de la synthèse de copolymères à blocs, l'ordre d'addition des monomères a une importance. En effet, lorsque que l' $\epsilon$ -CL est ajoutée en premier il y a bien formation d'un copolymère à blocs,

mais lorsque cet ordre est inversé (ajout de L-LA en premier) il y a alors seulement formation d'homopoly(L-LA).

Amorceur	Monomère	Température (°C)	Conv. (%)	$\overline{M}_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
[(Me <sub>3</sub> SiC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sm(Me)] <sub>2</sub>	L-LA	60	77	88 000	1,9
	ε-CL	0	99	197 000	1,4
{[1,3-(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Sm(Me)} <sub>2</sub>	L-LA	60	91	93 000	1,7
	ε-CL	0	85	157 000	1,4
{[1,3-(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Nd(Me)} <sub>2</sub>	L-LA	25	78	31 000	1,8
	ε-CL	25	86	145 000	1,7

Tableau 13 : Polymérisation du L-LA et de l'ε-CL amorcée par [(Me<sub>3</sub>SiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sm(Me)]<sub>2</sub>, {[1,3-(Me<sub>3</sub>-Si)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>SmMe}<sub>2</sub> et {[1,3-(Me<sub>3</sub>-Si)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NdMe}<sub>2</sub>  
Solvant : toluène, Temps de réaction : 6h,  $\overline{M}_{n(théo)} = 57\ 000\ g.mol^{-1}$

### III.3.3 Les complexes amidures

Dans le cas de réaction de polymérisation amorcée par des complexes amidures monofonctionnels, la littérature mentionne essentiellement des complexes possédant une liaison Ln-N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>100,115-119</sup>

#### A liaisons Ln-N(TMS)<sub>2</sub>

Visseaux et coll. ont étudié l'efficacité du complexe cyclooctatétraényle (COT)Sm[N(TMS)<sub>2</sub>] en polymérisation de l'ε-CL.<sup>115,116</sup> Cependant, un tel système ne mène qu'à la formation d'oligomères cycliques.

Mashima et coll. ont, quant à eux, utilisé un amidure d'yttrium porteur de deux groupements pyrrolyles (Figure 7).<sup>117</sup> Un tel amorceur permet de polymériser l'ε-CL en cinq minutes à température ambiante et les polymères ainsi obtenus ont des indices de 1,3. Pas plus d'informations ne sont apportées car le travail des auteurs s'est essentiellement concentré sur la synthèse puis la détermination de la structure cristalline aux rayons X de l'amorceur.



Qian et coll. ont étudié l'activité d'un amorceur à base de lutétium,  $[(C_{13}H_8)CPh_2(C_5H_4)]Lu[N(TMS)_2]$  (Figure 7), en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL et de la  $\delta$ -VL.<sup>118</sup> Dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL, l'activité du complexe, évaluée à partir de la mesure des temps de réaction, est supérieure à celle de  $(Cp^*)_2Yb(Me)$  et comparable à celle de  $(Cp^*)_2Sm(Me)$ .<sup>108</sup> Les P( $\epsilon$ -CL) et P( $\delta$ -VL) synthétisées ont des indices de polymolécularité élevés, respectivement de 1,85 et 1,68.

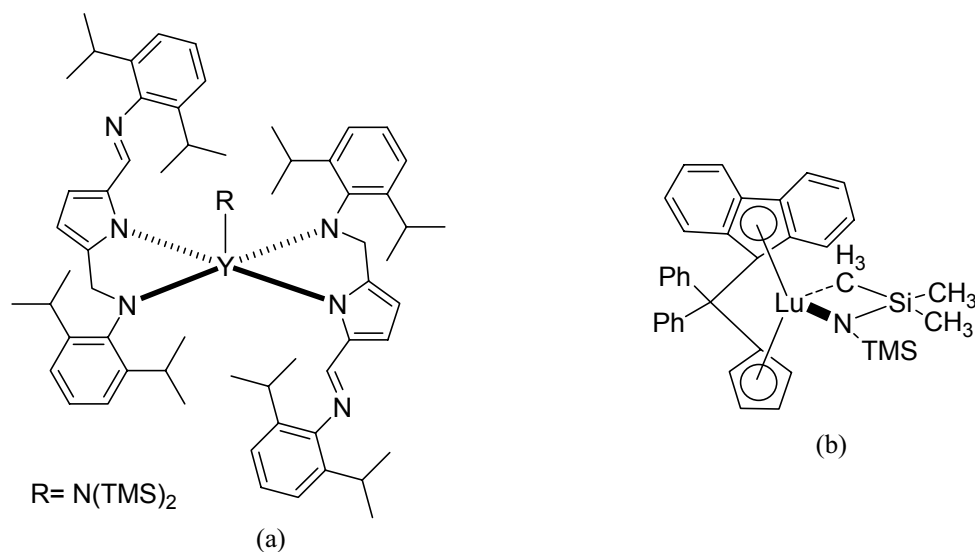


Figure 7 : Amorceur utilisés par Mashima (a) et Qian (b) en polymérisation de lactones

#### A liaisons Ln-N(SiMe<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>

Hillmyer et coll. ont testé en polymérisation de D,L-LA un dérivé aryamidinate d'yttrium,  $[N,N'$ -bis-(2,6-dialkylaryl)toluamidinate]<sub>2</sub>Y[N(SiMe<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>] ( $L_2Y[N(SiMe_2H)_2]$ ) (Tableau 14).<sup>100</sup> La présence des ligands spectateurs volumineux aurait tendance à ralentir la polymérisation. En ce qui concerne l'analyse des extrémités de chaîne, aucun groupement amidure terminal n'est observé en RMN du <sup>1</sup>H, mais les auteurs ne donnent aucune explication.

Amorceur	Temps (min)	Conversion (%)	$\overline{M}_n$ (exp) <sup>a)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
L <sub>2</sub> Y[N(SiMe <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> ]	30	29	25 300	2,2
	90	52	33 400	1,9
	180	74	33 600	1,7
Y[N(SiMe <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (THF) <sub>2</sub>	5	87	94 000	1,6

Tableau 14 : Polymérisation du D,L-LA amorcée par des amidures d'yttrium

<sup>a)</sup>  $\overline{M}_n$ (exp) déterminées par CES, valeurs non corrigées

Solvant : THF, Température ambiante,  $\overline{M}_n$ (théo) = 51 400 g.mol<sup>-1</sup>

Enfin, Okuda et coll. ont étudié la polymérisation du L-LA amorcée par des complexes porteurs de ligands spectateurs bis(phénolate) avec différents métaux (Ln = Sc, Y, Lu).<sup>119</sup> Ces amorceurs permettent de synthétiser, de façon contrôlée, du poly(L-LA) à 25°C de masses molaires relativement élevées (> 20 000) et d'indices de polymolécularité compris entre 1,2 et 1,4. Dans ce cas, l'ordre de réactivité des métaux (Lu > Y > Sc) n'est pas liée à la taille des rayons ioniques (Lu<sup>3+</sup>(CN=VI) = 0,861Å, Y<sup>3+</sup>(CN = VI) = Å, Sc<sup>3+</sup>(CN=VI) = 0,745Å).

#### A liaison Ln-(NPPH<sub>3</sub>)

Greiner et coll. ont envisagé la polymérisation de l'ε-CL et de la δ-VL amorcée par Sm<sub>2</sub>I(NPPH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(DME) dans le toluène.<sup>120</sup> Les masses molaires expérimentales sont en accord avec les masses molaires théoriques pour des rapports [ε-CL]<sub>0</sub>/[amorceur]<sub>0</sub> inférieurs à 350. Au-delà, un écart est observé (Figure 8). L'auteur ne donne, cependant, aucune explication. Les indices de polymolécularité augmentent avec la température (1,16 à 0°C et 1,35 à 75°C). L'utilisation de solvants coordinants tels que le THF ou le DME entraîne une diminution de la vitesse de polymérisation mais également de la valeur de l'indice de polymolécularité. Néanmoins, des copolymères à blocs ε-CL/δ-VL ont pu être synthétisés.

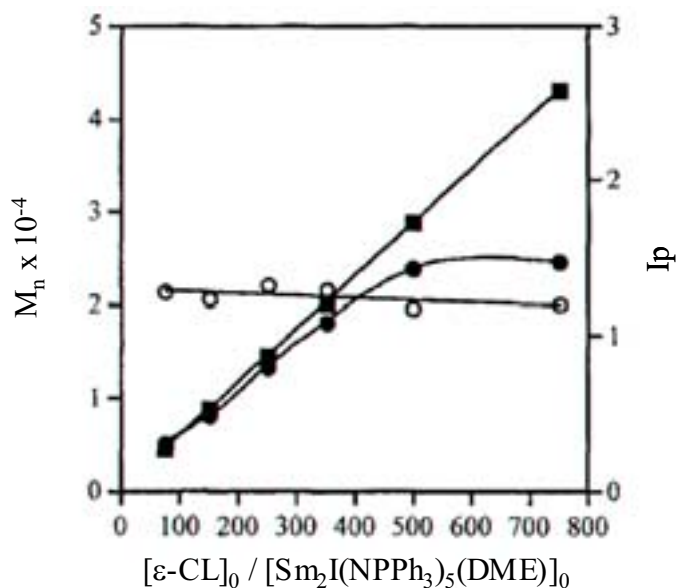


Figure 8 : Polymérisation de l'ε-CL amorcée par  $\text{Sm}_2\text{I}(\text{NPPh}_3)_5(\text{DME})$

(■)  $\bar{M}_n(\text{théo})$ , (●)  $\bar{M}_n(\text{exp})$ , (○)  $I_p$

Solvant : toluène, Température ambiante

### III.3.4 Les complexes alcoolates

En 1996, Shen et coll. ont synthétisé de l'homopoly(ε-CL) à l'aide de diéthylacétoacétate (EA) isopropanolate de lanthanide,  $(\text{EA})_2\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Y}$ ) (Figure 9).<sup>121</sup> Cet amorceur contient des ligands EA inertes en polymérisation et très encombrants, permettant ainsi la suppression des réactions de transestérification ; lors de l'amorçage par la liaison  $\text{Ln}-\text{O}^i\text{Pr}$ , ils empêchent vraisemblablement l'accession du centre actif par la chaîne polymère. Les masses molaires de P(ε-CL) obtenues sont en accord avec celles attendues et les indices de polymolécularité sont relativement étroits ( $I_p < 1,10$ ). La vitesse de polymérisation avec  $(\text{EA})_2\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})$  est légèrement plus lente que celle avec  $(\text{EA})_2\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})$ , ce qui est en accord avec la taille des rayons ioniques ; le rayon ionique de l'yttrium est plus petit que celui du néodyme, et donc l'yttrium est moins accessible par le monomère que ne l'est le Nd. Ce système a également permis la synthèse, de façon contrôlée, de copolymères à blocs entre l'ε-CL, le D,L-LA, et le TMC. Les analyses RMN montrent que seule la liaison  $\text{Ln}-\text{O}^i\text{Pr}$  amorce la polymérisation.

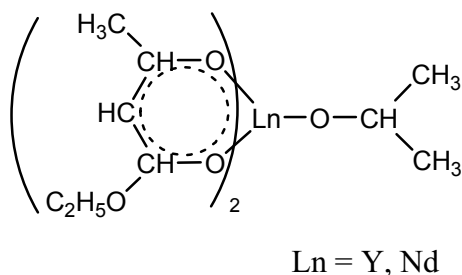


Figure 9 : Complexe diéthylacétoacétate isopropanolate de lanthanide :  $(EA)_2Ln(O'Pr)$

Après s'être intéressés aux complexes de type  $(Cp^*)_2Ln(Me)(THF)$ , Yasuda et coll. ont utilisé les alcoolates de terres rares  $(Cp^*)_2Ln(OR)(OEt_2)$  ( $Ln = Y, Sm$  ;  $R = Me, Et$ ) toujours en polymérisation de lactones.<sup>108</sup> Le mécanisme de polymérisation est différent de celui proposé avec  $(Cp^*)_2Ln(Me)(THF)$  (Schéma 14). En effet, lors de l'étape d'amorçage, il y a, dans le cas des alcoolates, ouverture du monomère puis polymérisation dans la liaison Ln-O (Schéma 16). Les activités des amorceurs méthyle et alcoolate de terres rares en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL et de la  $\delta$ -VL sont similaires ; mais, contrairement aux complexes de type  $(Cp^*)_2Ln(Me)(THF)$ , les auteurs ont observé que leurs homologues alcoolates,  $(Cp^*)_2Ln(OR)(OEt_2)$ , sont efficaces en homopolymérisation de la  $\beta$ -PL.<sup>20,104,108</sup>

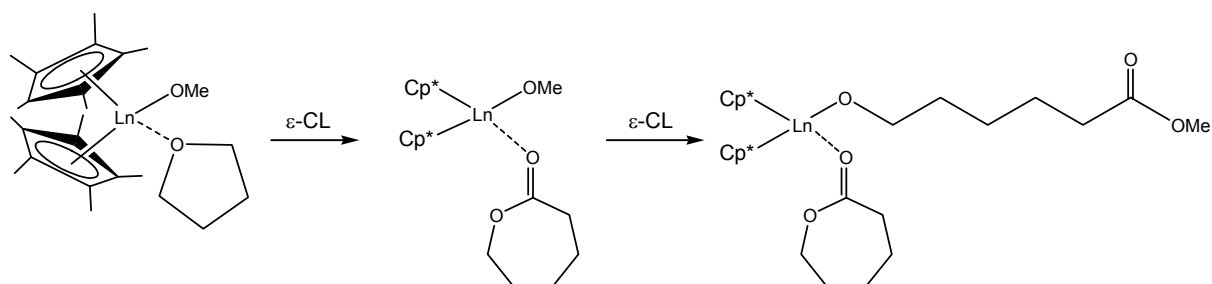


Schéma 16 : Mécanisme proposé pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $(Cp^*)_2Ln(OMe)(THF)$

D'autres travaux utilisant des alcoolates monofonctionnels de terres rares ont été publiés par les équipes d'Evans et Hillmyer.<sup>100,122</sup> Les premiers ont polymérisé l' $\epsilon$ -CL à partir de  $(Me_3SiCH_2)_2Y(OC_6H_3-2,6-^tBu_2)(THF)_2$ , les seconds se sont intéressés à la polymérisation de D,L-LA amorcée par  $(N,N'$ -bis(triméthylsilyl)benzamidinate) $_2Y(OC_6H_2^tBu_2Me)$ . Aucun résultat significatif ne se dégage de ces études.

Enfin, Barbier-Baudry et coll. ont, dans un premier temps, synthétisé de nouveaux complexes alcoolates,  $(C_5H^iPr_4)_2Sm(O^tBu)$  et  $(C_4Me_4P)_2Sm(O^tBu)(THF)$ . Ces amorceurs ont ensuite été testés en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL. Ils ont conduit en 10 min, avec un taux de conversion de 80%, à la synthèse de poly-( $\epsilon$ -CL) d'indice de polymolécularité de 1,28 et 1,47.<sup>123</sup>

### III.3.5 Les complexes hydrures

Seuls Yasuda et coll. ont utilisé des hydrures en polymérisation des lactones. Le complexe  $[(Cp^*)_2SmH]_2$ , bien qu'offrant de très bons résultats, s'est révélé moins efficace que  $(Cp^*)_2Sm(Me)(THF)$  (Tableau 15).<sup>108</sup> Mais, comme  $(Cp^*)_2Sm(Me)(THF)$ ,  $[(Cp^*)_2SmH]_2$  est inerte en homopolymérisation de la  $\beta$ -PL.<sup>20,104,108</sup> Aucun mécanisme n'est proposé concernant la polymérisation par ouverture de cycle amorcée par un complexe hydrure, bien que les auteurs indiquent que les polymères formés ont une fonction hydroxyle à chaque bout de chaîne.

Amorceur	Température (°C)	$\overline{M}_n^{(exp)}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$	Conversion (%)	Efficacité (%)
$(Cp^*)_2Sm(Me)(THF)$	25	75 200	1,07	89 (5h)	59,2
$[(Cp^*)_2SmH]_2$	20	142 200	1,05	65 (5h)	26,1

Tableau 15 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $(Cp^*)_2Sm(Me)(THF)$  et  $[(Cp^*)_2SmH]_2$

Solvant : toluène,  $\overline{M}_n^{(théo)} = 57\ 000\ g.mol^{-1}$

## IV CONCLUSION

Cette présentation de l'état actuel des travaux publiés dans le domaine de la polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques a mis en évidence les avantages apportés par l'utilisation d'amorceurs à base de terres rares et plus particulièrement par les complexes porteurs d'un seul site actif associé à deux ligands spectateurs stériquement encombrants. Ces derniers permettent, en effet, un meilleur contrôle de la polymérisation et une plus grande compréhension du mécanisme.

L'utilisation de nouveaux amorceurs en polymérisation reste cependant subordonnée à leur synthèse préalable, qui fait appel à la chimie inorganique et organométallique. Ainsi, les amorceurs les plus fréquemment évalués en polymérisation sont d'abord ceux commercialement accessibles, suivis de ceux dont la synthèse est la plus facile, en l'occurrence les complexes de terres rares trifonctionnels. Ainsi, les études concernant les amorceurs monofonctionnels sont plus rares et moins étendues en raison des difficultés de préparation de ces composés. L'association de co-amorceurs à des systèmes plus traditionnels est aussi révélatrice de cette problématique.

L'ensemble de ces observations et remarques ont naturellement orienté mes recherches ; celles-ci ont consisté à étudier, selon une approche fondamentale, la polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques ( $\epsilon$ -CL, TMC) amorcée par les nouveaux amorceurs borohydrures de terres rares. Les caractéristiques générales (Partie 2), la cinétique (Partie 3), le mécanisme réactionnel (Partie 4), ont successivement révélé l'originalité apportée par le ligand  $BH_4$ . Suite à ces résultats, ces nouveaux amorceurs ont permis d'envisager la préparation de nouvelles architectures à base de polyesters, et des perspectives originales en ingénierie macromoléculaire ont ainsi pu être soulignées (Partie 5).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Odian, G. Dans *Principles of Polymerization*; Graw-Hill, M. Ed.: New York, **1970**; pp 40-161, 450-499.
2. Lehr, C. *E.P.F. Workshop on "Polymer nanoparticles in life science"* Paris, 24-25 mai **2004**.
3. Okada, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87-133.
4. Perrin, D. E. et English, J. P. Dans *Handbook of Biodegradable Polymers*, **1997**; pp 63-77.
5. Albertsson, A.-C. et Varma, I. K. Dans *Degradable Aliphatic Polyesters*, **2002**; Vol. 157, pp 1-40.
6. Albertsson, A.-C. et Varma, I. K. *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1466-1486.
7. Stridsberg, K. M.; Ryner, M. et Albertsson, A.-C. Dans *Degradable Aliphatic Polyesters*; Albertsson, A.-C. Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, **2002**; Vol. 157, pp 41-65.
8. Amass, W.; Amass, A. et Tighe, B. *Polym. Int.* **1998**, 47, 89-144.
9. Pitt, C. G.; Gratzl, M. M.; Kimmel, G. L.; Surles, J. et Schindler, A. *Biomaterials* **1981**, 2, 215-220.
10. Feng, C. X.; Song, X. D. et Sun, H. F. *Polym. J.* **1987**, 19, 485-491.
11. Kulkarni, R. K.; Pani, K. C.; Neuman, C. et Leonard, F. *Arch. Surg.* **1966**, 154, 148.
12. Schneider, A. K. *US Patent 3.636.956* **1972** assigné à E. I. Dupont de Nemours and Company.
13. Schmitt, E. E. et Polistina, R. A. *US Patent 3.463.158* **1969** assigné à American Cyanamid Co.
14. Wasserman, D. et Versfelt, C. *US Patent 3.839.297* **1974** assigné à Ethicon Inc.

15. Fabre, T.; Schappacher, M.; Bareille, R.; Dupuy, B.; Soum, A.; Bertrand-Barat, J. et Baquey, C. *Biomaterials* **2001**, *22*, 2951-2958.
16. Schappacher, M.; Fabre, T.; Mingotaud, A.-F. et Soum, A. *Biomaterials* **2001**, *22*, 2849-2855.
17. Schindler, A.; Jeffcoat, R.; Kimmel, G. I.; Pitt, C. G.; Wall, M. E. et Zweidinger, R. Dans *Contemporary Topics in Polymer Science*; Schaefgen, E. M. P. a. J. R. Ed.; Plenum Press: New York, **1977**; Vol. 2, pp 251-289.
18. Pitt, C. G.; Gratzl, M. M.; Jeffcoat, A. R.; Zweidinger, R. et Schindler, A. *Journal of Pharmaceutical Science* **1979**, *68*, 1534-1538.
19. Pitt, C. G. et Schindler, A. Dans *Biodegradable and delivery systems for contraception*; Ese, H. and Waa, V. O. Eds.; MTP Press, Lancaster: England, **1980**; Vol. 1, pp 17-46.
20. Yasuda, H. et Tamai, H. *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1097-1139.
21. Agarwal, S.; Mast, C.; Dehnicke, K. et Greiner, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 195-212.
22. Brode, G. L. et Koleske, J. V. *J. Macromol. Sci. - Chem.* **1972**, *6*, 1109-1144.
23. Carothers, W. H.; Dorough, G. L. et van Natta, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 761-772.
24. van Natta, F. J.; Hill, J. W. et Carothers, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 455-457.
25. Hill, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 4110-4114.
26. Carothers, W. H. et van Natta, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 314-326.
27. Fontanille, M. et Gnanou, Y. Dans *Chimie et physico-chimie des polymères*; Dunod Ed.: Paris, **2002**; pp 228-238.
28. Hofman, A.; Slomkowski, S. et Penczek, S. *Makromol. Chem.* **1984**, *185*, 655-667.
29. Hofman, A.; Slomkowski, S. et Penczek, S. *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 2027.
30. Kricheldorf, H. R. et Dunsing, R. *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1611-1625.
31. Kricheldorf, H. R. *Makromol. Chem. Suppl.* **1985**, *12*, 25-38.
32. Save, M. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France, **2000**.



33. Sosnowski, S.; Slomkowski, S. et Penczek, S. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *192*, 735-744.
34. Deffieux, A. et Boileau, S. *Macromolecules* **1976**, *9*, 369-371.
35. Kricheldorf, H. R. et Kreiser-Saunders, I. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1057-1066.
36. Jérôme, R. et Teyssié, P. Dans *Comprehensive Polymer Science*; Press, P. Ed.: London, **1989**; Vol. 34, pp 501-510.
37. Jedlinski, Z.; Kurcok, P. et Lenz, R. W. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6718-6720.
38. Jedlinski, Z.; Kurcok, P. et Kowalczyk, M. *Macromolecules* **1985**, *18*, 2679-2683.
39. Jedlinski, Z.; Kowalczyk, M. et Kurcok, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1218-1219.
40. Kurcok, P.; Kowalczyk, M.; Hennek, K. et Jedlinski, Z. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2017-2020.
41. Keul, H.; Höcker, H.; Leitz, E.; Ott, K.-H. et Morbitzer, L. *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2303-2321.
42. Albertsson, A.-C.; Lögfren, A.; Dubois, P. et Jérôme, R. Dans *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C*, **1995**; Vol. C35, pp 379-418.
43. Save, M.; Schappacher, M. et Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889-899.
44. Hofman, A.; Penczek, S. et Slomkowski, S. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, *8*, 387-391.
45. Duda, A. et Penczek, S. *Macromol. Symp.* **1996**, *107*, 1-15.
46. Duda, A. et Penczek, S. *Polym. Prepr.* **1991**, *32*, 309.
47. Duda, A.; Kowalski, A. et Penczek, S. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1998**, *19*, 567-572.
48. Simic, V.; Spassky, N. et Hubert-Pfalzgraf, L. G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7338-7340.
49. Li, F.; Jin, Y.; Pei, F. et Wang, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 2017.
50. Zhang, Y.; Chen, X. et Shen, Z. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 263.
51. Wu, J. et Shen, Z. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1990**, *28*, 1995.
52. Shen, Z.; Wu, J. et Wang, G. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1990**, *28*, 1965.

53. Evans, W. J. *Polyhedron* **1987**, 6, 803-808.
54. Emsley, J. *The Elements*: Oxford University Press, **1989**
55. Cotton, F. A. et Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley Ed.: New York, **1980**
56. Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751-767.
57. Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A. et Esser, L. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865-986.
58. Evans, W. J. et Katsumata, H. *Macromolecules* **1994**, 27, 2330-2332.
59. Agarwal, S.; Brandukova-Szmikowski, N. E. et Greiner, A. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 274-278.
60. Cui, D.; Tang, T.; Cheng, J.; Hu, N.; Chen, W. et Huang, B. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 650, 84-90.
61. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, Y. et Hang, Q. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **1997**, 35, 1339-1352.
62. Shen, Y.; Zhu, K. J.; Shen, Z. et Yao, K. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **1996**, 34, 1799-1805.
63. Shen, Y.; Shen, Z.; Shen, J.; Zhang, Y. et Yao, K. *Macromolecules* **1996**, 29, 3441-3446.
64. Agarwal, S. et Puchner, M. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 2365-2371.
65. Evans, W. J.; Forrestal, K. J. et Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9273-9282.
66. Ravi, P.; Grôb, T.; Dehnicke, K. et Greiner, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2641-2647.
67. Agarwal, S.; Karl, M.; Dehnicke, K.; Seybert, G.; Massa, W. et Greiner, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73, 1669-1674.
68. Chen, J.-L.; Yao, Y.-M.; Luo, Y.-J.; Zhou, L.-Y.; Zhang, Y. et Shen, Q. *J. Organomet. Chem* **2004**, 689, 1019-1024.
69. Agarwal, S.; Mast, C.; Anfang, S.; Karl, M.; Dehnicke, K. et Greiner, A. *Polym. Prepr.* **1998**, 39, 414-415.
70. Mc Lain, S. J. et Drysdale, N. E. 5,028,667 **1991** assigné à E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del.

71. Poncelet, O.; Sartain, W. J.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Folting, K. et Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 263-267.
72. Kritikos, M.; Moustiakimov, M.; Wijk, M. et Westin, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *13*, 1931-1938.
73. Mc Lain, S. J.; Ford, T. M. et Drysdale, N. E. *Polym. Prepr.* **1992**, *33*, 463-464.
74. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, F. et Zhang, Y. *Polym. J.* **1995**, *27*, 59-64.
75. Yu, C.; Zhang, L. et Shen, Z. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2035-2039.
76. Fan, L.; Zhang, L. et Shen, Z. *Polym. J.* **2004**, *36*, 91-95.
77. Zhang, L.; Shen, Z.; Yu, C. et Fan, L. *J. Mol. Cat.* **2004**, *214*, 199-202.
78. Yu, C.; Zhang, L. et Shen, Z. *J. Mol. Cat.* **2004**, *212*, 365-369.
79. Ren, S.; Ling, J. et Shen, Z. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 647-650.
80. Ling, J.; Zhu, W. et Shen, Z. *Macromolecules* **2004**, *37*, 758-763.
81. Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J. et Feijen, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6132-6138.
82. Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. et Singh, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1499-1501.
83. Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. et Smith, R. G. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 183-184.
84. Save, M. et Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2591-2603.
85. Onfroy Dulong, V. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France, **1999**.
86. Bradley, D. C.; Chudzynska, H.; Frigo, D. M.; Hammond, M. E.; Hursthouse, M. B. et Mazid, M. A. *Polyhedron* **1990**, *5*, 719-726.
87. Miola-Delaite, C.; Hamaide, T. et Spitz, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1771-1778.
88. Tortosa, K.; Hamaide, T.; Boisson, C. et Spitz, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1156-1160.
89. Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J. et Feijen, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8296-8303.

90. Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J. et Feijen, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3332-3333.
91. Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J. et Feijen, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1153-1161.
92. Martin, E.; Dubois, P. et Jérôme, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1530-1535.
93. Martin, E.; Dubois, P. et Jérôme, R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5934-5941.
94. Le Borgne, A.; Pluta, C. et Spassky, N. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 955-960.
95. Mirsaidov, U.; Shaimuradov, I. B. et Khikmatov, M. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, *31*, 753-754.
96. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, **1991**; Vol. C, 11b
97. Makhaev, V. D. *Russ. Chem. Rev.* **1977**, *69*, 727-746.
98. Ephritikhine, M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193-2242.
99. Guillaume, S. M.; Schappacher, M. et Soum, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 54-60.
100. Aubrecht, K. B.; Chang, K.; Hillmyer, M. A. et Tolman, W. B. *J. Polym. Sci., A* **2001**, *39*, 284-293.
101. Woodman, T. J.; Mark Schormann; Hughes, D. L. et Bochmann, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 2972-2979.
102. Hlatky, G. G. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 235-329.
103. Hlatky, G. G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347-1376.
104. Yasuda, H. et Ihara, E. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *133*, 53-101.
105. Hou, Z. et Wakatsuki, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1-22.
106. Gromada, J.; Carpentier, J.-F. et Mortreux, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397-410.
107. Agarwal, S.; Karl, M.; Anfang, S.; Dehnicke, K. et Greiner, A. *Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 361-362.
108. Yamashita, M.; Takemoto, Y.; Ihara, E. et Yasuda, H. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1798-1806.

109. Yasuda, H.; Furo, M.; Yamamoto, H.; Nakamura, A.; Miyake, S. et Kibino, N. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5115-5116.
110. Luo, Y.; Yao, Y.; Shen, Q.; Yu, K. et Weng, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 318-323.
111. Boffa, L. S. et Novak, B. M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6993-6995.
112. Boffa, L. S. et Novak, B. M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3494-3506.
113. Novak, B. M. et Boffa, L. S. *WO9521873* **1995** assigné à University of California.
114. Satoh, Y.; Ikitake, N.; Nakayama, Y.; Okuno, S. et Yasuda, H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 42-52.
115. Visseaux, M.; Brachais, C.-H.; Boisson, C. et Tortosa, K. *C. R. Acad. Sci. Série IIc-Chemistry* **2000**, *3*, 631-638.
116. Barbier-Baudry, D.; Bouazza, A.; Brachais, C. H.; Dormond, A. et Visseaux, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 213-217.
117. Matsuo, Y.; Mashima, K. et Tani, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 3510-3518.
118. Qian, C.; Nie, W.; Chen, Y. et Sun, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 82-86.
119. Ma, H.; Spaniol, T. P. et Okuda, J. *Dalton Trans.* **2003**, 4770-4780.
120. Palaniswamy, R.; Gröb, T.; Dehnicke, K. et Greiner, A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8649-8653.
121. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, Y. et Yao, K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8289-8295.
122. Evans, W. J.; Broomhall-Dillard, R. N. R. et Ziller, J. W. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 89-97.
123. Barbier-Baudry, D.; Heiner, S.; Kubicki, M. M.; Vigier, E. et Visseaux, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 4207-4210.



POLYMERISATION DE L' $\epsilon$ -CL ET DU  
TMC AMORCEE PAR DES COMPLEXES  
BOROHYDRURES DE TERRES RARES -  
GENERALITES





## **PARTIE 2 : POLYMERISATION DE L' $\epsilon$ -CL ET DU TMC**

### **AMORCEE PAR DES COMPLEXES**

### **BOROHYDRURES DE TERRES RARES -**

### **GENERALITES**

<b>I</b>	<b>CHOIX DES MONOMERES.....</b>	<b>59</b>
<b>II</b>	<b>CHOIX DE LA FONCTION ACTIVE ET DE L'AMORCEUR .....</b>	<b>60</b>
II.1	LES COMPLEXES $\text{Ln}(\text{O}^i\text{PR})_3$ .....	60
II.2	LE LIGAND $\text{BH}_4$ EN CHIMIE ORGANOMETALLIQUE DES TERRES RARES.....	61
<b>III</b>	<b>CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA POLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL AMORCEE PAR <math>\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3</math> (<math>\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}</math>) DANS LE THF.....</b>	<b>63</b>
III.1	POLYMERISATION AMORCEE PAR $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .....	63
III.2	POLYMERISATION AMORCEE PAR $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ET $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$	72
<b>IV</b>	<b>CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA POLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL AMORCEE PAR UN DERIVE MONOFONCTIONNEL : <math>(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})</math>.....</b>	<b>75</b>
IV.1	INTERETS ET CHOIX DE L'AMORCEUR MONOFONCTIONNEL .....	75
IV.2	COMPORTEMENT GENERAL .....	78
<b>V</b>	<b>ETUDES DES REACTIONS SECONDAIRES.....</b>	<b>81</b>
V.1	ETUDES DES REACTIONS DE TRANSESTERIFICATION.....	81
V.2	ETUDES DES REACTIONS DE TRANSFERT .....	83

<b>VI INFLUENCE DES LIGANDS SPECTATEURS SUR LA POLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL .....</b>	<b>86</b>
<b>VII INFLUENCE DU SOLVANT.....</b>	<b>89</b>
<b>VIII TAUX RESIDUEL EN TERRE RARE DANS LES P(<math>\epsilon</math>-CL) SYNTHETISEES PAR POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE DE L'<math>\epsilon</math>-CL AMORCEE PAR DES COMPLEXES BOROHYDRURES DE TERRES RARES .....</b>	<b>90</b>
<b>IX POLYMERISATION DU TMC AMORCEE PAR Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>..</b>	<b>92</b>
<b>X CONCLUSION .....</b>	<b>93</b>

La présentation des travaux publiés dans le domaine de la polymérisation d'esters cycliques (Partie 1) a montré l'intérêt de l'utilisation des dérivés de terres rares comme amorceurs de la polymérisation par ouverture de cycle des diesters, des lactones et des carbonates. Parmi ceux-ci, notre choix s'est porté sur des systèmes d'amorçage à base de borohydrures de terres rares.

Cette deuxième partie relate les premiers résultats expérimentaux obtenus avec ces systèmes. En particulier, nous justifions le choix du monomère et celui des amorceurs puis nous présentons les caractéristiques générales de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL et du TMC en présence d'amorceurs borohydrures de terres rares homoleptiques,  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et monofonctionnel,  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ .

## I CHOIX DES MONOMERES

Parmi tous les esters cycliques (diesters, lactones, carbonates), celui qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux publiés jusqu'ici est l' $\epsilon$ -CL. En effet, comme souligné lors de la mise au point bibliographique (Partie 1), la P( $\epsilon$ -CL) est très utilisée dans les applications biomédicales. De plus, l' $\epsilon$ -CL présente des facteurs entropiques et électroniques qui favorisent sa polymérisabilité.<sup>1</sup>

Monomère	$k_{p(\text{app})}$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\Delta H_p^0$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S_p^0$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\delta_{\text{C=O}}$ (ppm)
$\epsilon$ -CL	18,7	-14,0	-6,0	176,6
$\delta$ -VL	7,9	-8,4	-14,7	171,9
$\gamma$ -BL	0	+5,0	-30,0	178,0
$\beta$ -PL	9,9	-75,0	-54,0	169,3
D,L-LA	0,35	-22,9	-41,1	168,2

Tableau 1 : Paramètres thermodynamiques et électroniques d'esters cycliques<sup>1</sup>

En effet, les paramètres thermodynamiques déterminés pour les esters cycliques les plus usuels ( $\epsilon$ -CL,  $\delta$ -VL,  $\gamma$ -BL et D,L-LA) (Tableau 1) montrent que l'enthalpie libre de polymérisation ( $\Delta H_p^0$ ) demeure le facteur limitant pour la polymérisation de la  $\gamma$ -BL (la polymérisation de la  $\gamma$ -BL est impossible) tandis que l'entropie de polymérisation ( $\Delta S_p^0$ ), indicatrice des degrés de liberté entre le monomère et la chaîne polymère, est favorable dans le cas de l' $\epsilon$ -CL (variation d'entropie plus faible). De plus, la fonction carbonyle plus électrophile de l' $\epsilon$ -CL rend la liaison C=O plus polarisée donc *a priori* plus réactive.

Pour ces raisons, nous avons choisi l' $\epsilon$ -CL comme monomère modèle et nous avons analysé en détail son comportement en présence d'amorceurs borohydrures.

L'un des objectifs de ces travaux est d'accéder à la synthèse d'architectures macromoléculaires et de copolymères en particulier. La P( $\epsilon$ -CL) étant un polymère semi-cristallin, nous avons trouvé judicieux de l'associer au P(TMC), polymère amorphe. Nous présentons en dernier lieu quelques résultats concernant la polymérisation du TMC amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .

## II CHOIX DE LA FONCTION ACTIVE ET DE L'AMORCEUR

### II.1 Les complexes $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

Comme il a été mentionné précédemment dans la partie bibliographique, les complexes tris-alcoolates de terres rares, parmi lesquels les isopropanolates «  $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  », sont les plus étudiés car ils se sont révélés efficaces en polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques ; en effet, ils conduisent, dans des temps très courts (moins de cinq minutes) à des polymères de masse molaire élevée et d'indice de polymolécularité relativement étroit ( $I_p \sim 1,1$ ).<sup>2-8</sup> Néanmoins, de tels systèmes se présentent sous la forme d'agrégats<sup>9-14</sup> (Figure 1) et leur comportement en solution n'est pas complètement élucidé. Cela rend donc difficile le contrôle des réactions de polymérisation amorcées par de tels composés. Comme il a été souligné par Hubert-Pfalzgraf et coll.,<sup>6</sup> d'une part, et Soum et coll.,<sup>7,8</sup> d'autre part, avec ces systèmes, le nombre de sites actifs par atome de Ln dépend à la

fois du métal et du monomère. Afin d'éviter l'agrégation de l'espèce amorçante, certains auteurs ont synthétisé des amorceurs tris-alcoolates *in situ* mais les masses molaires des polymères obtenus restent relativement faibles.<sup>15-22</sup> Dans l'objectif de bien comprendre et maîtriser la polymérisation des esters cycliques par un complexe à base de terre rare, la quête d'un amorceur non alcoolate s'avère donc légitime.

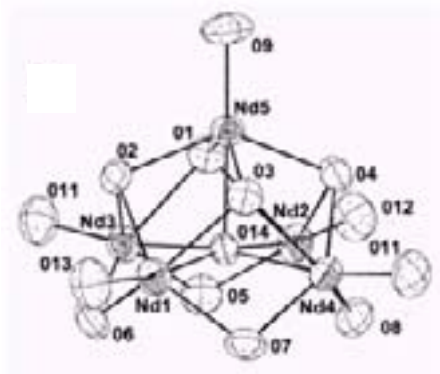


Figure 1 : Structure cristalline de Nd<sub>5</sub>(μ-O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub><sup>10</sup>

## II.2 Le ligand BH<sub>4</sub> en chimie organométallique des terres rares

Bien qu'ayant fait l'objet de peu d'études, les complexes borohydrures de terres rares Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>x</sub> (Ln = La, Nd, Sm, ...) sont néanmoins connus pour être d'excellents réactifs.<sup>23-25</sup> Le ligand pseudo-halogénure (BH<sub>4</sub>) présente, en effet, de nombreux avantages. Tout d'abord, il confère une certaine stabilité aux complexes dans lequel il est inséré, ce qui permet d'envisager la synthèse de composés jusqu'alors inaccessibles. Isostère au ligand chlorure, il est cependant plus électrodonneur. Ainsi, des complexes stériquement insaturés peuvent être synthétisés avec ce ligand et la formation de dimères, d'adduits ou de complexes « ate » est limitée par rapport à celle observée avec les espèces halogénées.<sup>24</sup> Aussi, contrairement au chlorure et au triflate, le groupe (BH<sub>4</sub>) est facilement identifiable par RMN du proton. De plus, son mode de coordination mono-, bi- ou tridentate (Figure 2) est observable par analyse des spectres Infra-Rouge et peut être confirmé par détermination de la structure aux rayons X.

Les ions tétrahydroborates BH<sub>4</sub><sup>-</sup> se coordonnent au métal par les atomes d'hydrogène. Leur mode de coordination peut être monodentate, bidentate ou tridentate selon le nombre d'atomes d'hydrogène impliqués dans la liaison (Figure 2).<sup>23,24,26-31</sup>

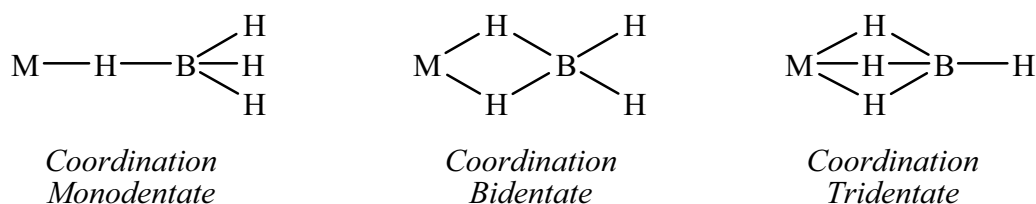


Figure 2 : Mode de coordination des ligands borohydrures

Ainsi, les complexes  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) présentent deux ligands  $\text{BH}_4^-$  tridentates et un ligand  $\text{BH}_4^-$  bidentate,  $\text{Ln}[(\mu_2\text{-H})_3\text{BH}]_2[(\mu_2\text{-H})_2\text{BH}_2](\text{THF})_3$  (Figure 3), comme démontré par la structure issue de l'analyse RX et confirmé par Infra-Rouge.<sup>24</sup>

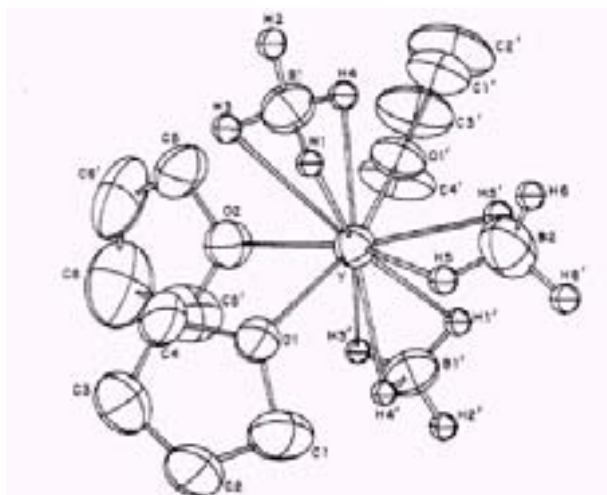


Figure 3 : Structure cristalline de  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ <sup>31</sup>

Compte tenu de ces données, j'ai choisi d'utiliser ce type de complexe en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL. Mes premiers travaux ont été réalisés avec le dérivé  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , ce complexe ayant fait l'objet d'études préliminaires.<sup>32</sup> Par la suite, mes recherches ont été étendues aux complexes analogues  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ ) et au dérivé  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ ; les caractéristiques générales de polymérisation sont présentées ci-après et comparées à celles de systèmes plus conventionnels, les alcoolates de terres rares.

### III CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA POLYMERISATION DE L' $\epsilon$ -CL AMORCEE PAR $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) DANS LE THF

#### III.1 Polymérisation amorcée par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

La synthèse de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  est réalisée à partir de  $\text{NdCl}_3$  et  $\text{NaBH}_4$  à reflux dans le THF.<sup>26,27,30</sup>

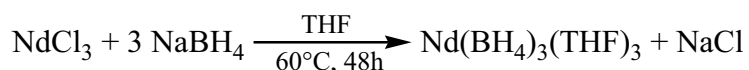


Schéma 1 : Synthèse de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

Guillaume et coll. ont étudié la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par le trisborohydrure de néodyme,  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .<sup>32</sup> Cependant, les valeurs des masses molaires des polymères synthétisés dans cette étude n'excèdent pas  $10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dans le cadre de mes travaux, j'ai complété ces premiers résultats.

Les polymérisations ont été effectuées sous atmosphère inerte dans le THF. Une technique expérimentale différente de celle initialement établie<sup>32</sup> a été mise au point ; en particulier, la canule a été remplacée par l'emploi de burettes renversées et le solvant ainsi que le monomère ont également été séchés plus rigoureusement (voir partie expérimentale). Comme mentionné dans la partie bibliographique de ce document, les borohydrures de terres rares sont extrêmement sensibles à l'air et à l'humidité, ce qui explique que ces nouvelles conditions ont largement amélioré le contrôle de la réaction.

Pour chaque polymère obtenu, la conversion en monomère, les valeurs théoriques et expérimentales des masses molaires et les indices de polymolécularité ( $I_p$ ) ont été calculés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

$[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$	$[\text{BH}_4]_0^{\text{a)}}$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\epsilon\text{-CL}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Temps de réaction (min)	$\overline{M}_n^{\text{(théo) b)}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n^{\text{(exp) c)}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p^{\text{d)}$
221	5,1	1 128	15	25 200	17 000	1,4
179	6,3	1 128	5	20 400	15 000	1,3
116*	18,0	2 090	5	13 200	10 300	1,2
85*	13,8	1 170	5	9 700	8 300	1,4
78	14,4	1 128	5	8 900	7 000	1,2
60*	27,6	1 650	5	6 800	5 500	1,3
51*	23,1	1 170	5	5 800	4 900	1,3
33*	37,5	1 250	5	3 800	3 500	1,2

**Tableau 2 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>**

*Solvant : THF, Température : 21°C, Conv.(Monomère) = 100%, \* d'après Guillaume et coll. <sup>32</sup>*

*<sup>a)</sup>  $[\text{BH}_4]_0 = 3 [\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]_0$ , <sup>b)</sup>  $\overline{M}_n^{\text{(théo)}} = [\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0 * 114^*$*

*Conv.(Monomère), <sup>c)</sup> Déterminée par CES avec un coefficient correcteur de 0,56, <sup>d)</sup> Déterminé par CES*

Remarques :

- Les borohydrures de terre rare présentant une structure non agrégée, les valeurs des masses molaires théoriques,  $\overline{M}_n^{\text{(théo)}}$ , sont calculées sur la base de trois sites actifs par métal :  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0 = [\epsilon\text{-CL}]_0/3[\text{Nd}]_0$ .
- Les conversions en monomère sont déterminées par RMN <sup>1</sup>H du polymère brut en effectuant le rapport des intégrations des pics relatifs au monomère d'une part et au polymère d'autre part (Figure 4). Nous avons utilisé pour cela les signaux à 2,6 et 2,3 ppm correspondant aux groupes méthylène en  $\alpha$  du carbonyle car ils sont mieux résolus que ceux des groupes méthylène en  $\alpha$  de l'oxygène à 4,3 et 4,0 ppm.
- Les conversions en polymère sont déterminées par gravimétrie et sont comprises entre 95% et 98%.



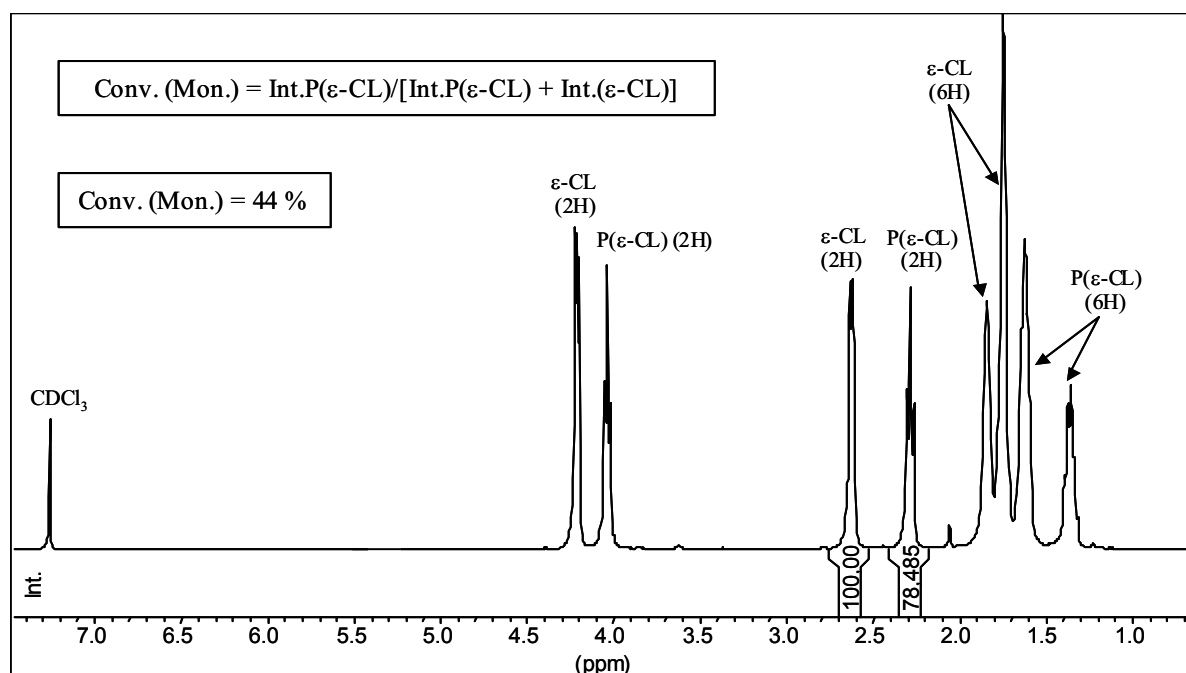


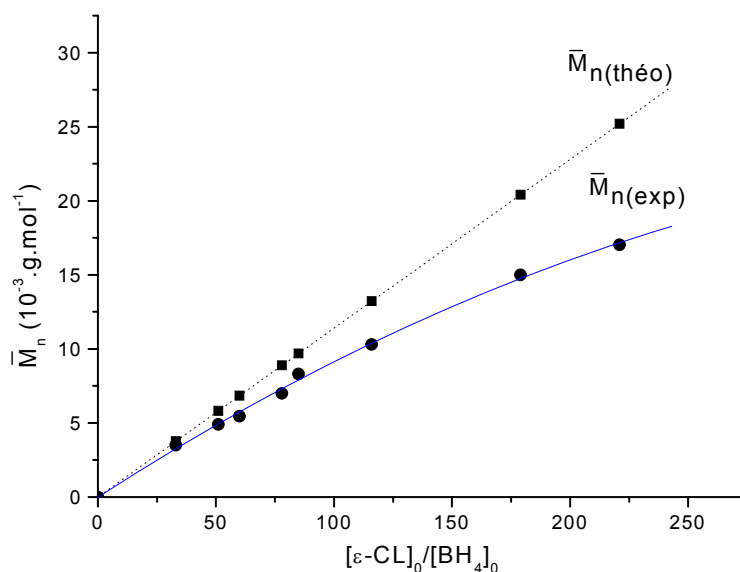
Figure 4 : Détermination de la conversion en monomère par RMN  $^1\text{H}$

Les informations sur les valeurs des masses molaires et des indices de polymolécularité sont obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (CES) des polymères précipités. La CES utilisée pour déterminer ces valeurs étant étalonnée sur le polystyrène, il est nécessaire d'introduire un facteur correctif pour déterminer les masses molaires expérimentales de P( $\epsilon$ -CL). Des travaux précédemment effectués au laboratoire ont estimé que la valeur du facteur correctif moyen à appliquer dans le cas de P( $\epsilon$ -CL) est de 0,56 ( $\overline{M}_{n(\text{exp})} = 0,56 \overline{M}_{n(\text{CES})}$ ).<sup>8,33</sup> Cette valeur a été confirmée aux cours des présents travaux après comparaison, pour un même échantillon, des masses molaires ainsi calculées aux valeurs de masses molaires vraies mesurées soit par RMN  $^1\text{H}$  ( $\overline{M}_{n(\text{RMN})}$ ) pour des  $\overline{M}_n$  inférieures à 10 000 g.mol<sup>-1</sup>, soit par osmométrie pour des  $\overline{M}_n$  supérieures à 10 000 g.mol<sup>-1</sup>, et par CES équipée d'un détecteur RI couplé à un viscosimètre.

Les  $\overline{M}_{n(\text{RMN})}$  sont déterminées sur la base de deux groupements -OH terminaux par chaîne polymère (Figures 6 et 7 et Partie 3).

Comme le montrent les résultats présentés dans le tableau 2, les temps de polymérisation sont relativement courts ; la conversion totale en monomère est atteinte entre cinq et quinze minutes suivant la concentration en amorceur.

Les valeurs des masses molaires obtenues,  $\bar{M}_n(\text{exp})$ , sont supérieures à la valeur maximale précédemment atteinte ( $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>32</sup> et sont proches de celles attendues,  $\bar{M}_n(\text{théo})$ , pour des rapports  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$  faibles. Un écart aux masses est cependant observé pour des rapports plus élevés (Figure 5). Un tel comportement a également été observé par Greiner et coll. lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}_2\text{I}(\text{NPPH}_3)_5(\text{DME})$  sans que ces auteurs n'apportent de réelles explications (Partie bibliographique).<sup>34</sup> Pour notre part, nous avons attribué cette différence entre  $\bar{M}_n(\text{théo})$  et  $\bar{M}_n(\text{exp})$  à la présence d'éventuelles réactions de transfert se produisant pendant la polymérisation.



**Figure 5 : Evolution des masses molaires théoriques et expérimentales en fonction du rapport  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$  dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  Solvant : THF, Température : 21°C**

Les indices de polymolécularité, quant à eux, restent relativement faibles ( $1,2 < I_p < 1,4$ ) et peuvent être expliqués principalement par une vitesse d'amorçage relativement faible.

Tous les polymères obtenus possèdent un groupement hydroxyle à chacune des deux extrémités (Figures 6 et 7).

En effet, le spectre d'un polymère précipité ne présente qu'un seul signal d'extrémité de chaîne en plus de ceux correspondant à la chaîne centrale du polymère. Ce pic apparaît, dans le  $\text{CDCl}_3$ , sous la forme d'un triplet centré à 3,62 ppm en RMN  $^1\text{H}$  et d'un singulet centré à 62,1 ppm en RMN  $^{13}\text{C}$ ; il correspond aux groupements  $-\text{CH}_2-$  en  $\alpha$  des fonctions hydroxyle (Figures 6 et 7). Le signal à 32 ppm présent dans le spectre  $^{13}\text{C}$  apparaît systématiquement dans chaque échantillon mais aucun couplage avec un autre pic n'est observé dans le spectre HSQC  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ ; il a été attribué, par la suite, (après simulation et analyse RMN  $^1\text{H}$  à 400 MHz) aux deux  $-\text{CH}_2-$  en position  $\beta$  des extrémités hydroxyle.

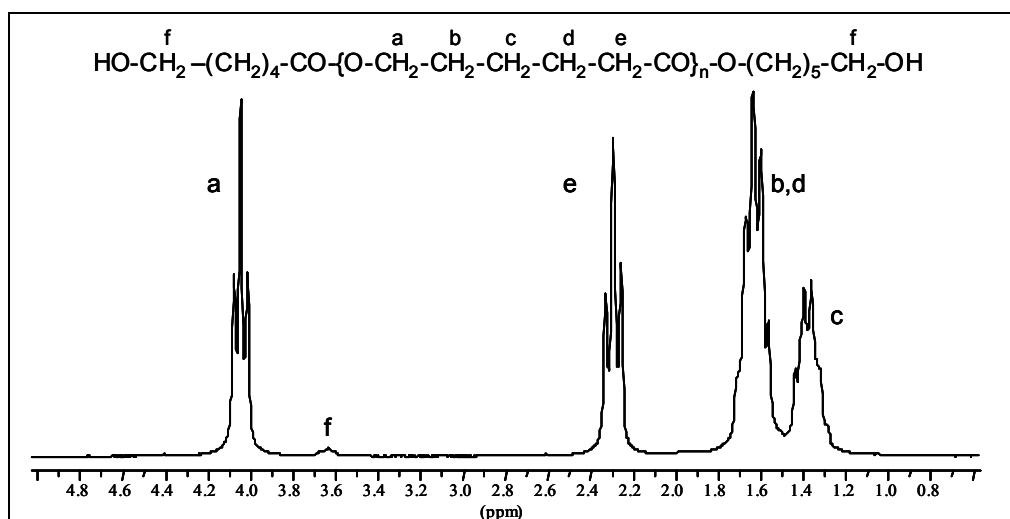


Figure 6 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) dans le  $\text{CDCl}_3$  de P( $\epsilon$ -CL) synthétisée à partir de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

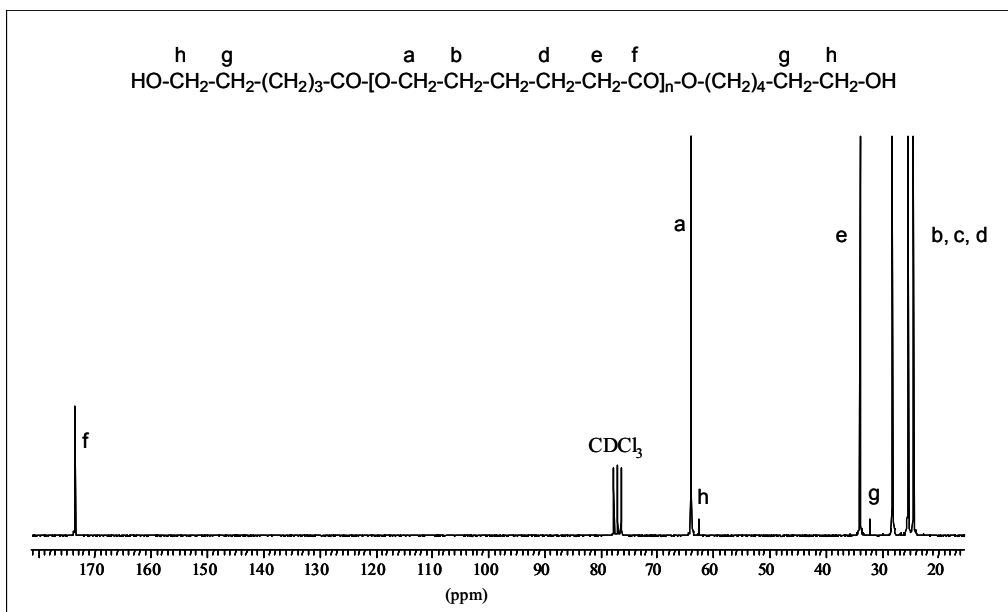


Figure 7 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) dans le  $\text{CDCl}_3$  de P( $\epsilon$ -CL) synthétisée à partir de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

L'analyse par spectrométrie MALDI-TOF des polymères précipités confirme l'existence de groupements hydroxyle à chacune des extrémités (Figure 8). En effet, le spectre présente une seule population de chaînes de polymères. De plus, la simulation théorique basée sur la formule chimique  $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{-}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})]_n\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$  donne des valeurs analogues ( $n = 30$ ,  $\overline{M}_n = 3565,1$ ) à celles observées sur le spectre MALDI-TOF expérimental ( $\overline{M}_{n \text{ Maldi}} = 3566,3$ ).

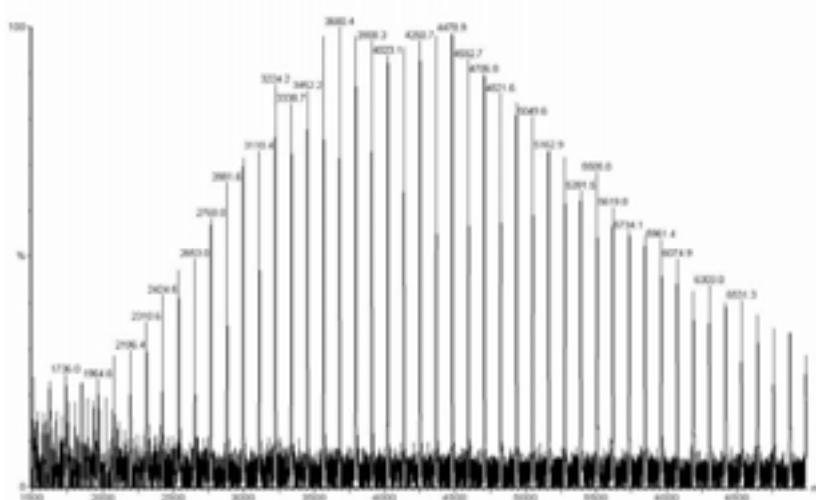


Figure 8 : Spectre MALDI-TOF en mode réflectron de HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH synthétisé à partir de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$   
Solvant : THF, Température : 21°C

L'étude approfondie du mécanisme de polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , présentée dans la partie 4, permet d'expliquer la formation de ce polymère  $\alpha,\omega$ -dihydroxytéléchélique.

Il est à noter que toutes les réactions de polymérisation réalisées ont conduit à la formation d'un gel physique en moins de cinq minutes, quelle que soit la concentration en amorceur. La quatrième partie de ce document est consacrée au mécanisme de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des borohydrures de terres rares ( $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ ) ainsi qu'à l'étude relative à la formation de ce gel.

Afin d'évaluer l'influence de la nature du métal lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL par les borohydrures de terre rare, nous avons comparé les résultats obtenus avec le néodyme à ceux obtenus avec deux autres borohydrures de terre rare analogues :  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , d'une part, et  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , d'autre part.

L'ion  $\text{Nd}(\text{III})$  possède, en effet, un rayon ionique intermédiaire (0,983 Å pour CN = VI) entre celui de  $\text{La}^{+3}$  (1,032 Å pour CN = VI) et celui de  $\text{Sm}(\text{III})$  (0,958 Å pour CN = VI).<sup>35</sup> Le choix initial du néodyme repose simplement sur la disponibilité au laboratoire d'un échantillon de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ . Le lanthane(+III) ( $[\text{Xe}]5d^06s^0$ ), contrairement au néodyme(+III) ( $[\text{Xe}]4f^35d^06s^0$ ) et au samarium(+III) ( $[\text{Xe}]4f^55d^06s^0$ ), est diamagnétique : l'interprétation des spectres RMN devrait ainsi être facilitée, notamment lors de l'étude mécanistique (Partie 4). L'utilisation de  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  pourrait également permettre d'envisager une comparaison avec «  $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  » précédemment étudié au laboratoire.<sup>7,8</sup> Dans la littérature, la plupart des travaux en chimie organique concernant les propriétés catalytiques des composés de terres rares ont été réalisés avec des complexes du samarium, notamment  $\text{SmI}_2(\text{THF})_x$ .<sup>36-39</sup> Par voie de conséquence, beaucoup de recherches ont été effectuées sur la chimie organique et organométallique des complexes du samarium. Cet élément présente l'intérêt notoire d'être l'un des éléments les plus stables, avec l'euprimum et l'ytterbium, au degré d'oxydation +II, offrant des propriétés d'oxydo-réduction intéressantes.<sup>40,41</sup> La comparaison  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 / \text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 / \text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  semble donc prometteuse.

L'influence diamagnétique de La(III) et paramagnétique de Nd(III) et de Sm(III) se manifeste sur les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des composés  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ . En effet, les déplacements chimiques de ligands coordonnés à un métal paramagnétique sont différents de ceux du ligand libre ; ils apparaissent hors de la zone dite « diamagnétique » à champ plus ou moins élevé (Figures 9-11 et Tableau 3).

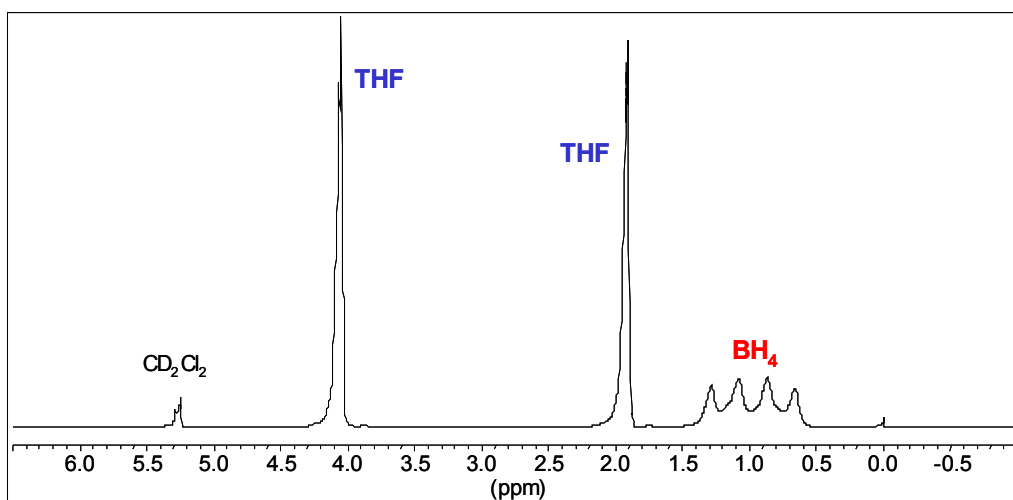


Figure 9 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) de  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

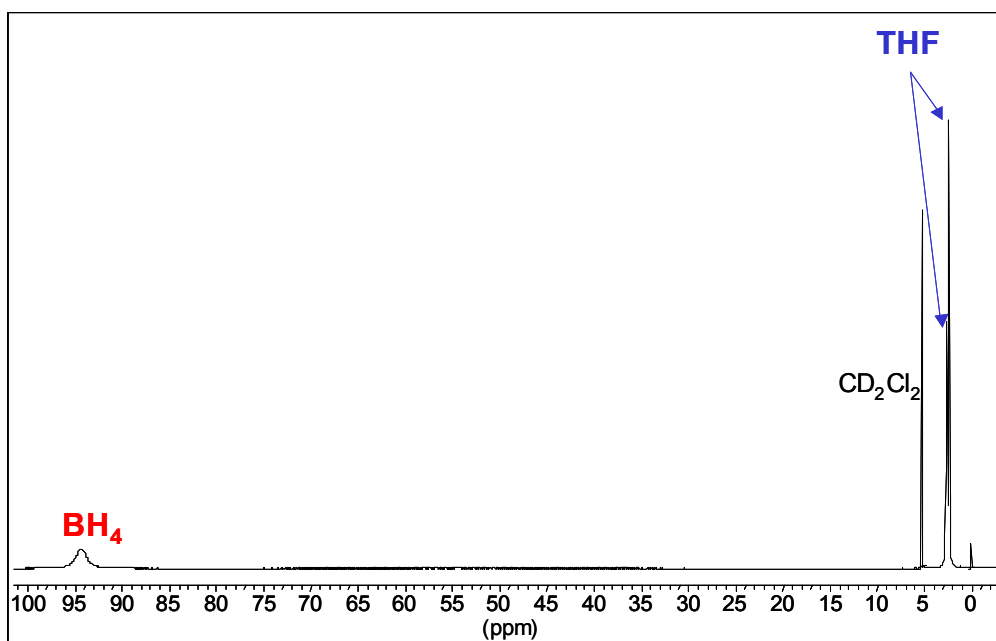


Figure 10 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

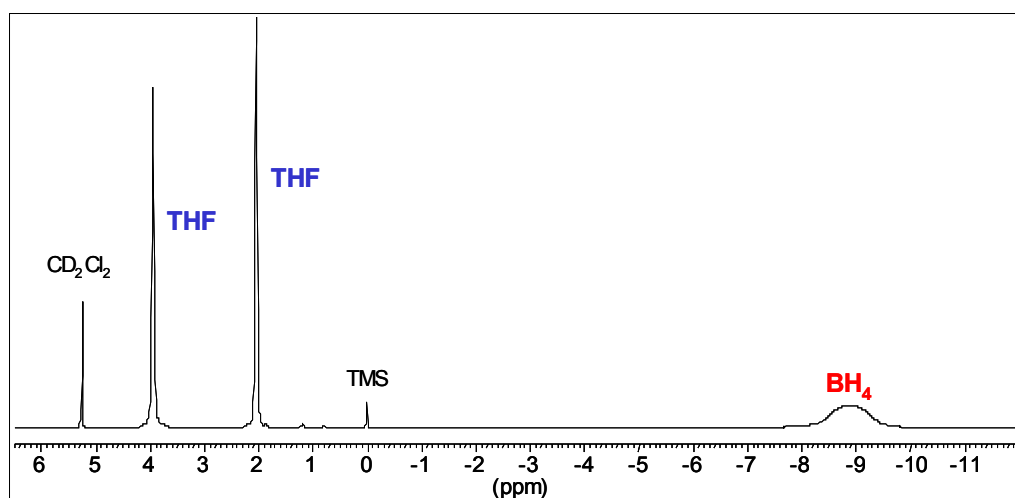


Figure 11 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Composé	Déplacements chimiques RMN $^1\text{H}$ (ppm)		Déplacements chimiques du THF RMN $^{13}\text{C}$ (ppm)
	THF	$\text{BH}_4$	
THF	3,76 et 1,85	/	67,97 et 25,62
$\text{LiBH}_4$	/	0,61	/
$\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$	4,11 et 1,98	1,04	72,56 et 25,81
$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$	2,65 et 2,40	94,30	63,23 et 30,81
$\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$	4,01 et 2,11	-8,81	74,83 et 25,60

Tableau 3 : Déplacements chimiques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du THF, de  $\text{LiBH}_4$  et de  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Les deux composés  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  et  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ont été synthétisés selon le même mode opératoire que celui utilisé pour la préparation de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (voir section III.1 et partie expérimentale). Ils ont été testés en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL dans les mêmes conditions expérimentales que Guillaume et coll.<sup>32</sup>, selon les techniques établies dans ce travail avec l'amorceur  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , à savoir dans le THF, sous atmosphère inerte, avec des burettes.

### III.2 Polymérisation amorcée par $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ et $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

De même que  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , les deux amorceurs  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  et  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  se sont révélés efficaces en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL. Un comportement analogue a été constaté pour ces trois amorceurs lors des polymérisations (Tableau 4) :

- formation d'un gel en cinq minutes ;
- temps de polymérisation courts ;
- polymérisations quantitatives
- bon accord entre  $\overline{M}_n(\text{théo})$  et  $\overline{M}_n(\text{exp})$  pour de faibles rapports  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$ , mais écart aux masses (avec  $\overline{M}_n(\text{exp}) < \overline{M}_n(\text{théo})$ ) pour des rapports plus importants (Figures 12 et 13) ;
- indices de polymolécularité relativement faibles.

Métal	$[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$	$[\text{BH}_4]_0^{\text{a)}}$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Temps de Réaction (min)	$\overline{M}_n(\text{théo})^{\text{b)}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n(\text{exp})^{\text{c)}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p^{\text{d)}}$
<b>La</b>	251	4,5	15	28 600	24 400	1,2
	130	8,7	5	14 800	12 800	1,2
	77	14,7	5	8 800	6 800	1,2
	54	21,0	5	6 200	5 100	1,1
	35	31,8	5	4 000	4 200	1,1
<b>Sm</b>	235	4,5	15	26 800	21 400	1,3
	179	8,7	15	20 400	16 600	1,3
	87	14,7	5	9 900	7 300	1,2
	54	21,0	5	6 200	5 000	1,3
	53	21,3	5	6 000	4 000	1,2
	42	27,0	5	4 800	3 400	1,1

Tableau 4 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (Ln = La, Sm)

Solvant : THF, Température : 21°C,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1128 \text{ mmol.L}^{-1}$ , Conv.(Mon.) = 100%

<sup>a)</sup>  $[\text{BH}_4]_0 = 3 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]_0$ , <sup>b)</sup>  $\overline{M}_n(\text{théo}) = [\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0 * 114 * \text{Conv.}(\text{Mon.})$ ,

<sup>c)</sup> Déterminée par CES avec un coefficient correcteur de 0,56,

<sup>d)</sup> Déterminé par CES



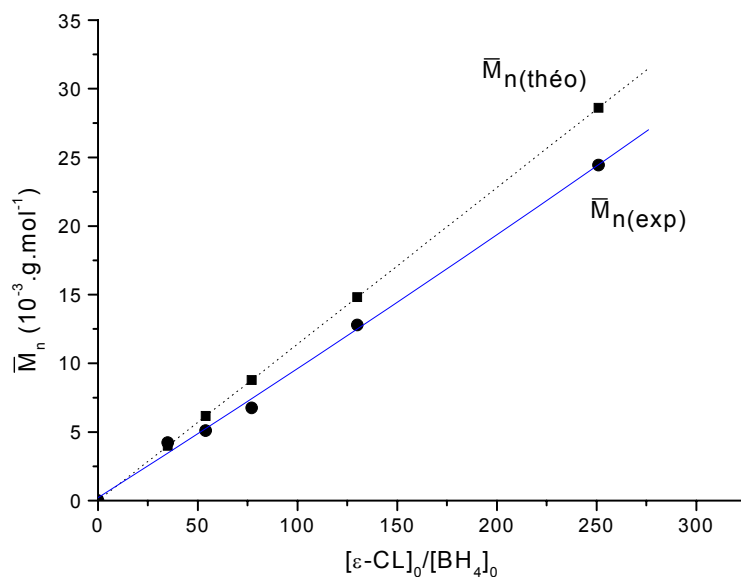


Figure 12 : Evolution des masses molaires théoriques et expérimentales en fonction du rapport  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$  dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$   
Solvant : THF, Température : 21°C

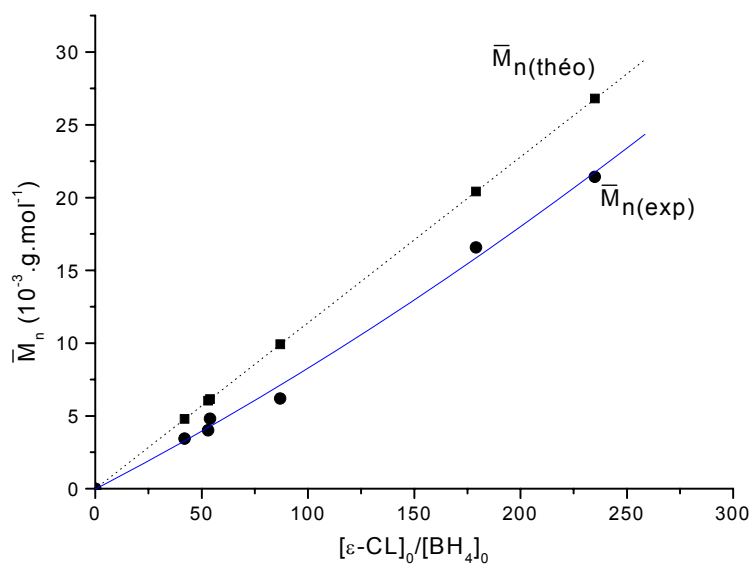


Figure 13 : Evolution des masses molaires théoriques et expérimentales en fonction du rapport  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$  dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$   
Solvant : THF, Température : 21°C

Si l'on compare les résultats obtenus, dans les mêmes conditions expérimentales, avec  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , et  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (Tableaux 3 et 4), le dérivé à base de lanthane semble conduire aux meilleurs résultats. En effet, avec cet amorceur, les polymères ont des masses molaires les plus en accord avec celles prévues théoriquement (l'écart aux masses est sensiblement inférieur à celui obtenu avec  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , et  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ), et présentent les plus faibles indices de polymolécularité.

Ces résultats sont surprenants. En effet, le rayon ionique de La(III) étant supérieur à celui de Nd(III) et Sm(III),<sup>35</sup> l'utilisation de  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  aurait donc, d'un point de vue stérique, plutôt tendance à favoriser l'accessibilité du centre actif au monomère mais également à la chaîne polymère.<sup>4,42</sup> Ceci devrait également conduire à une augmentation de la vitesse des réactions secondaires (transestérifications) durant la polymérisation, et donc à un élargissement des valeurs des indices de polymolécularité.

Par ailleurs, La ( $\text{EN}_{\text{Pauling}} = 1,10$ ) est moins électronégatif que Nd ( $\text{EN}_{\text{Pauling}} = 1,14$ ) et Sm ( $\text{EN}_{\text{Pauling}} = 1,17$ ).<sup>43,44</sup> Ainsi, d'un point de vue électronique la liaison La-( $\text{BH}_4$ ), moins riche en électrons, est plus réactive que les liaisons Nd-( $\text{BH}_4$ ) et Sm-( $\text{BH}_4$ ). La réactivité des centres actifs à base de La serait donc, *a priori*, plus élevée que dans les deux autres cas, ce qui conduirait aussi à un moins bon contrôle.

Ainsi, les caractéristiques stériques et électroniques des trois types d'amorceurs laisseraient supposer un meilleur contrôle de la polymérisation ( $\overline{M}_n(\text{exp})$  proches de  $\overline{M}_n(\text{théo})$  et  $I_p \sim 1$ ) selon l'ordre  $\text{Sm} > \text{Nd} > \text{La}$ . Aucune donnée de la littérature ne s'accorde avec ces prédictions. Par exemple, l'équipe de Agarwal a observé que l'ordre de réactivité était inversement proportionnel à la taille des rayons ioniques ( $\text{Er} \sim \text{Gd} > \text{Sm} > \text{Pr} > \text{Ce}$ ) lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des  $(\text{Cp})_3\text{Ln}$ .<sup>45</sup>

En fait, il semble que seule la comparaison au sein d'une série de composés analogues (*i.e.* amorceurs au sein desquels seul le métal est modifié, les ligands demeurant identiques) est possible et fiable.<sup>4,15,46-51</sup> Ceci suggère que l'activité d'un complexe en polymérisation n'est pas gouvernée seulement par la nature de la terre rare utilisée comme centre métallique, et que les ligands présents dans la sphère de coordination de la terre rare jouent un rôle déterminant, voire prédominant.

## IV CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA POLYMERISATION DE L' $\epsilon$ -CL AMORCEE PAR UN DERIVE MONOFONCTIONNEL : $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(THF)$

### IV.1 Intérêts et choix de l'amorceur monofonctionnel

Les complexes homoleptiques étant susceptibles d'amorcer la croissance de plusieurs chaînes par centre métallique, la compréhension du mécanisme de polymérisation et le contrôle des réactions sont compliqués et limités. Aussi, pour un meilleur entendement et une meilleure maîtrise de la réaction, l'utilisation d'amorceurs monofonctionnels,  $L_2LnX$ , semble plus prometteuse. Comme leur nom l'indique, ces composés ne possèdent qu'un seul site actif, X, et deux ligands L, dits « spectateurs ». Le choix judicieux de ces ligands « spectateurs » peut permettre, de part leur contribution stéréoelectronique, de modifier la sphère de coordination de la terre rare et d'influer sur le processus global de polymérisation. En effet, les ligands stériquement encombrants tels que le cyclopentadiényle, Cp ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ), ou le pentaméthylcyclopentadiényle,  $Cp^*$  ( $Cp^* = \eta^5-C_5H_5$ ), empêchent le recouvrement du site métallique actif par la chaîne polymère en croissance et devraient ainsi limiter les réactions secondaires.<sup>42,52,53</sup>

Les lanthanocènes porteurs de ligands Cp non substitués,  $(Cp)_3Ln$ , sont très peu solubles dans les solvants hydrocarbonés et se sont montrés peu actifs en polymérisation des lactones.<sup>45,54-56</sup> Le ligand  $Cp^*$ , quant à lui, confère d'excellentes propriétés de solubilité et de stabilité ;<sup>40</sup> il s'agit du ligand le plus largement utilisé en chimie organolanthanidique.<sup>57</sup>

Afin d'approfondir l'étude du mécanisme de polymérisation et le rôle des ligands « spectateurs » lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL par des borohydrures de terres rares, nous nous sommes intéressés à des complexes monoborohydrures  $(Cp^*)_2Ln(BH_4)(THF)_x$  ( $Ln = La, Nd, \text{ ou } Sm$ ). Comme seule la synthèse de  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(THF)$  est décrite dans la littérature, l'étude a été réalisée sur ce composé à base de samarium.

La synthèse de  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(THF)$  a été rapportée par Schumann et coll.<sup>58</sup> Elle est réalisée à partir de  $SmCl_3(THF)_2$ ,  $NaCp^*$  et  $NaBH_4$ , dans le THF, avec un rendement de 59% (Schéma 2).

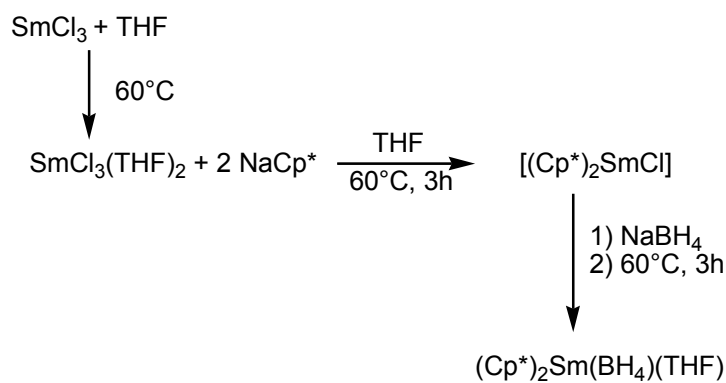


Schéma 2 : Synthèse, en trois étapes, de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  selon Schumann et coll.

Cette approche demande cependant de travailler à reflux et nécessite la synthèse et la caractérisation préalables du précurseur chloré,  $\text{SmCl}_3(\text{THF})_2$ . La difficulté, dans ce cas, réside en la détermination du nombre de molécules de THF coordonnées (notamment par RMN).

Pour ma part, j'ai réussi à synthétiser le composé  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  en une seule étape, à partir de  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{NaCp}^*$  et  $\text{NaBH}_4$  portés à reflux dans le THF, pendant plusieurs jours, avec un rendement (53%) proche de celui obtenu par Schuman et coll. (Schéma 3).<sup>59,60</sup>

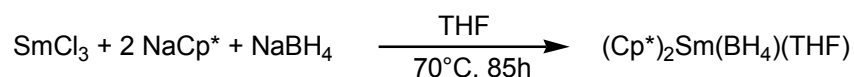


Schéma 3 : Synthèse, en une seule étape, de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$

J'ai également pu isoler le composé attendu par réaction de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  et  $\text{NaCp}^*$ , dans le toluène, à  $21^\circ\text{C}$ , avec un rendement similaire (60%) (Schéma 4).<sup>59,60</sup> La caractérisation de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  par RMN  $^1\text{H}$  est plus aisée que celle de  $\text{SmCl}_3(\text{THF})_2$  dans la mesure où le nombre de molécules de THF coordonnées se déduit directement à partir de l'intégration des signaux du THF relative à celle des groupements  $\text{BH}_4$  (Figure 11). De plus, dans ces conditions, la formation de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  est instantanée et s'effectue à température ambiante.

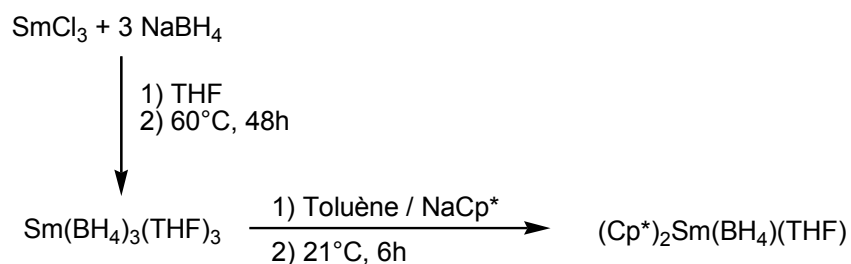


Schéma 4 : Synthèse, en deux étapes, de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$

L'analyse du complexe  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (Figures 14 et 15) est en accord avec les données publiées par Schumann et coll.<sup>58</sup>

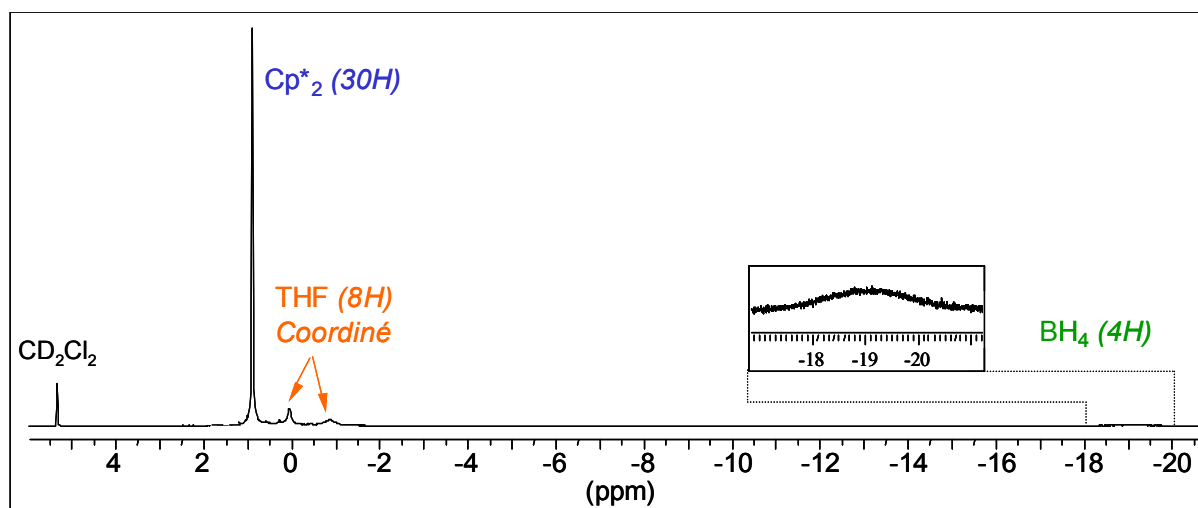


Figure 14 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (200 MHz) de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$

Dans le complexe  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , le samarium trivalent, possédant cinq électrons non appariés ( $\text{Sm}(\text{III}) : [\text{Xe}]4f^5 5d^0 6s^0$ ), est paramagnétique. Ainsi, les déplacements chimiques ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) des ligands coordonnés au métal sont modifiés : les signaux apparaissent hors de la zone dite « diamagnétique » correspondant à celle du ligand libre, à champ plus ou moins élevé. Ainsi, les protons du THF coordonné sortent à 0,04 et -0,09 ppm alors que ceux du THF libre sont observés à 3,58 et 1,73 ppm en RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Le signal des protons du groupe  $\text{BH}_4$  subit aussi l'influence de l'ion paramagnétique et apparaît à -19,04 ppm en RMN  $^1\text{H}$ . De plus, il est considérablement élargi ( $w_{1/2} = 560$  Hz) du fait de la nature quadripolaire du noyau de bore (spin = 3/2) conduisant à un quadruplet ( $2nI + 1 = 2 \times 1 \times 3/2 + 1 = 4$ ) avec une constante de couplage  $J(\text{B-H}) \sim 80$  Hz (non observée dans ce spectre). Le signal du  $\text{Cp}^*$  est, lui, plus faiblement déplacé ( $\delta = 0,88$  ppm) par rapport

à  $\text{KCp}^*$  ( $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 1,5 \text{ ppm}$ ). En revanche, dans ce cas, les signaux des carbones subissent peu l'influence du paramagnétisme du samarium (Figure 15).

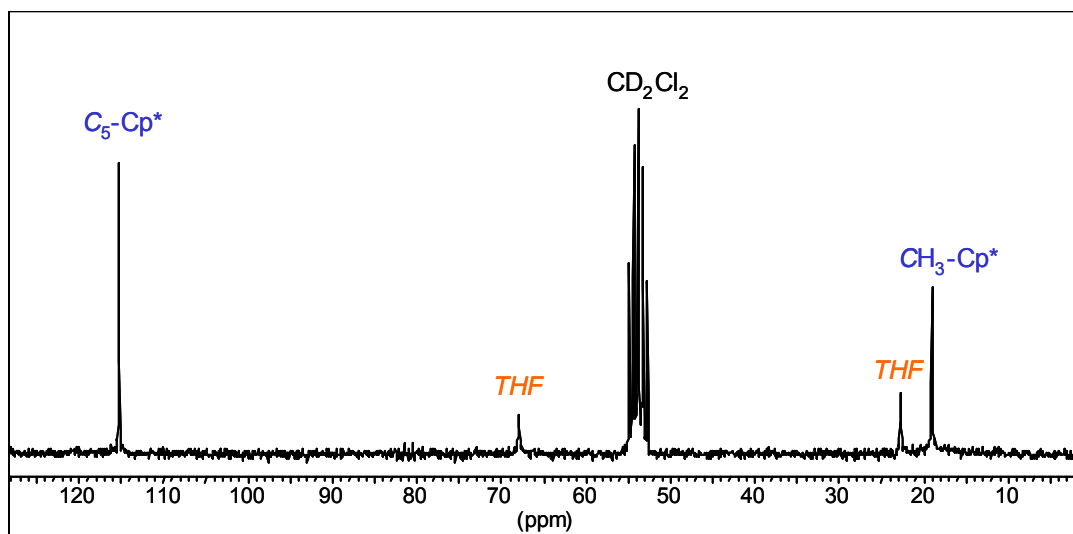


Figure 15 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (50 MHz) de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$

## IV.2 Comportement général

Comme il a été indiqué précédemment, l'un des objectifs principaux de cette thèse consiste en la compréhension du mécanisme de polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des borohydrures de terres rares ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) (Partie 4). Afin de simplifier cette étude, nous nous sommes affranchis de l'influence du solvant et les polymérisations décrites par la suite ont été réalisées en solvant non coordonnant ; la compétition monomère/solvant coordonnant pour le centre métallique est alors affaiblie.

Des polymérisations de l' $\epsilon$ -CL ont été effectuées dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /toluène (30/70) (l'amorceur est solubilisé dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  alors que le monomère est dissous dans le toluène). Les expériences ont été réalisées, sous atmosphère inerte, pour des concentrations en monomère de  $1,13 \text{ mol.L}^{-1}$  et des concentrations en amorceur  $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})]_0$  variant de  $2,0$  à  $27,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (Tableau 5).

$[\text{BH}_4]_0$ <sup>a)</sup> (mmol.L <sup>-1</sup> )	Temps de réaction (min)	Conv. en monomère <sup>b)</sup> (%)
22,7	3	75
8,4	5	85
3,3	20	70
3,7	30	100

**Tableau 5 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcé par  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$**

*Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{toluène}$  (30/70), Température : 21°C,*

*$[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1\ 128\ \text{mmol.L}^{-1}$ ,<sup>a)</sup>  $[\text{BH}_4]_0 = [(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})]_0$ ,*

*<sup>b)</sup> Déterminée par RMN <sup>1</sup>H*

Dans ces conditions, à 21°C, le complexe monofonctionnel  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  s'avère efficace en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL. Comme dans le cas des réactions de polymérisation amorcées par des dérivés tris-borohydrures,  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (Ln = La, Nd, Sm), les polymérisations sont rapides et s'accompagnent de la formation d'un gel en moins de cinq minutes. Un temps de réaction de trente minutes est néanmoins nécessaire pour atteindre une conversion totale en monomère, celle-ci augmentant avec la durée de la réaction et la concentration en  $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})]_0$  (Tableau 5).

Les polymérisations ultérieures ont alors été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales avec un temps de réaction de trente minutes, nécessaire à une conversion totale en monomère (Tableau 6).

$[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$	$[\text{BH}_4]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (théo) <sup>a)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (exp) <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>c)</sup>
564	2,0	63 653	39 100	1,3
305	3,7	34 422	22 700	1,3
176	6,4	20 064	13 700	1,3
125	9,0	14 250	11 400	1,3
72	15,6	8 208	7 900	1,3

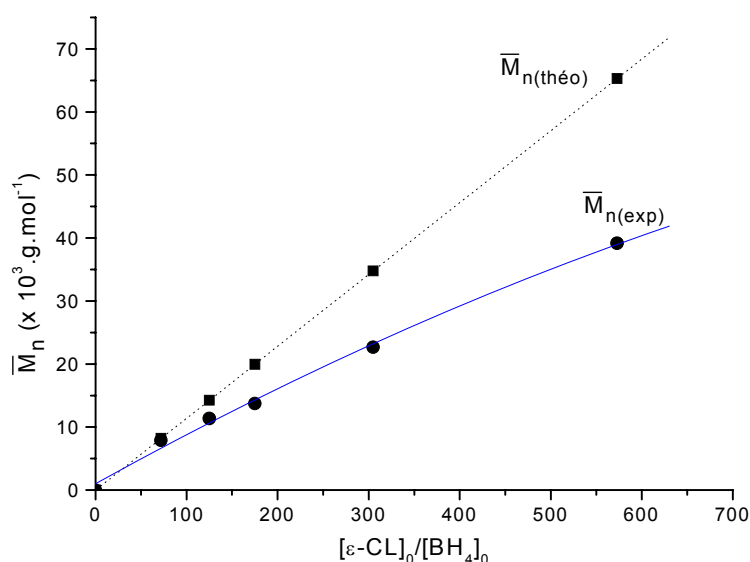
**Tableau 6 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$**

*Solvant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/toluène (30/70), Température : 21°C,*

*[ $\epsilon$ -CL]<sub>0</sub> = 1 128 mmol.L<sup>-1</sup>, Temps de réaction : 30min, Conv.(Mon.) = 100%*

*<sup>a)</sup>  $\overline{M}_n = [\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0 * 114 * \text{Conv}(\text{Monomère})$ , <sup>b)</sup> Déterminée par CES avec un coefficient correcteur de 0,56, <sup>c)</sup> Déterminé par CES*

D'après les résultats présentés dans le tableau 6, les polymères synthétisés ont des masses molaires relativement élevées et des indices de polymolécularité relativement faibles ( $I_p = 1,3$ ). Comme illustré figure 16, l'écart entre les valeurs de  $\overline{M}_n$  (théo) et  $\overline{M}_n$  (exp) augmente lorsque le rapport  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$  et la concentration en amorceur augmentent.



**Figure 16 : Evolution des masses molaires théoriques et expérimentales en fonction du rapport  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$  dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$**

*Solvant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/toluène (30/70), Température : 21°C, [ $\epsilon$ -CL]<sub>0</sub> = 1 128 mmol.L<sup>-1</sup>*



Cette déviation peut aussi bien résulter de réactions secondaires (transestérifications inter- et/ou intramoléculaires) se produisant lors de l'étape de propagation que de réactions secondaires spécifiques, notamment des réactions de transfert.

## V ETUDES DES REACTIONS SECONDAIRES

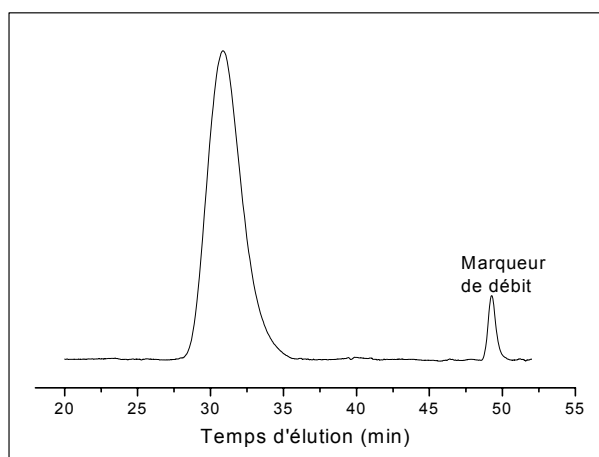
Lors de la polymérisation par ouverture de cycle d'esters, des réactions secondaires sont souvent observées simultanément à la propagation. Il s'agit essentiellement de réactions de transestérifications intermoléculaires (réactions de redistribution induisant une modification aléatoire de la taille des chaînes polymères), et/ou intramoléculaires (réactions de rétroscission conduisant à la formation d'oligomères cycliques) (voir Partie 1).<sup>42,52,61-63</sup>

Afin de déterminer le(s) facteur(s) responsable(s) de l'écart aux masses observé avec les dérivés borohydrures testés et d'améliorer ainsi le contrôle de l'architecture des polymères permettant d'accéder à la synthèse de copolymères (notamment à bloc), nous avons entrepris une analyse approfondie du milieu réactionnel (polymères bruts et résidus de précipitation).

Les résultats observés avec les trois complexes trisfonctionnels  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et le composé monofonctionnel  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  étant analogues, seul l'ensemble des résultats obtenus avec  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  sera présenté ci-après.

### V.1 Etudes des réactions de transestérification

Les chromatogrammes des polymères bruts obtenus en fin de polymérisation présentent un seul signal correspondant au polymère. Aucun autre signal n'est détecté, notamment dans la région des faibles masses molaires (Figure 17), ce qui laisse supposer que les réactions de transestérification intramoléculaires sont négligeables, au moins pendant la durée de la polymérisation.

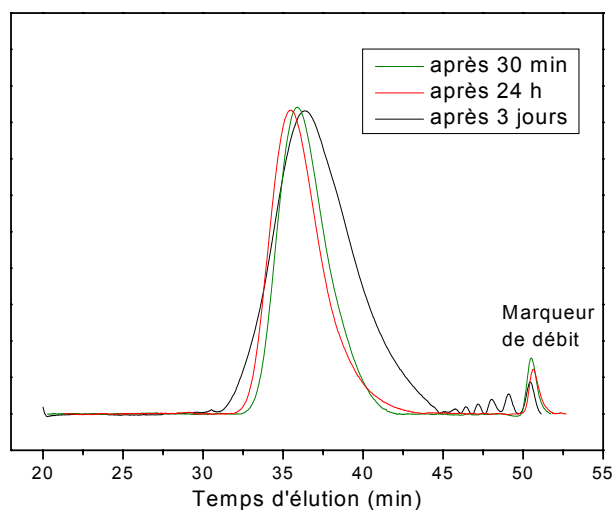


**Figure 17 : Chromatogramme d'un polymère brut obtenu à partir de  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(THF)$   
 $[\epsilon-CL]_0/[BH_4]_0 = 565$ ,  $I_p = 1,3$**

De plus, les valeurs des indices de polymolécularité des polymères obtenus demeurent relativement faibles et constantes durant la polymérisation (Tableaux 5 et 6). Les réactions de redistribution intermoléculaires entraînant un élargissement de la distribution des masses molaires, on peut également affirmer que la proportion de ce type de réactions est faible.

En réalité, une analyse plus approfondie du milieu réactionnel, en particulier l'analyse par MALDI-TOF du résidu soluble obtenu lors de la précipitation des polymères, démontre que ces réactions se produisent, notamment celles de transestérification intramoléculaires, puisque ce résidu contient des oligomères cycliques et linéaires. Néanmoins, la quantité de résidu mesurée par gravimétrie reste toujours négligeable ( $< 5\%$ ) comparée à la conversion en polymère.

Ceci est confirmé par un suivi dans le temps, après la fin de la polymérisation, du milieu réactionnel, réalisé par analyse CES. Après trente minutes et vingt-quatre heures de réaction, le chromatogramme ne révèle pas la présence d'oligomères. Il faut attendre quatre-vingt dix heures pour réellement voir l'apparition d'oligomères caractéristiques des réactions secondaires intramoléculaires (Figure 18).



**Figure 18 : Evolution au cours du temps du chromatogramme d'un échantillon de P( $\epsilon$ -CL) dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(THF)$  Solvant :  $CH_2Cl_2$ /toluène, Température :  $21^\circ C$ ,  $[BH_4]_0 = 16 \text{ mmol.L}^{-1}$   $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1128 \text{ mmol.L}^{-1}$**

Ainsi, bien que des réactions de transestérification inter- et intramoléculaires se produisent lentement durant la polymérisation, leur contribution à l'écart aux masses ( $\overline{M}_n(\text{théo})/\overline{M}_n(\text{exp})$ ) observé (Figures 5, 12,13 et 16) demeure négligeable à l'échelle de temps de la polymérisation (trente minutes).

## V.2 Etudes des réactions de transfert

Lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $Ln(BH_4)_3(THF)_3$  ( $Ln = La, Nd, Sm$ ) et  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(THF)$ , les valeurs des masses molaires expérimentales mesurées sont inférieures à celles calculées théoriquement. Il semble donc que la fonctionnalité de notre système soit supérieure respectivement à trois ou à un ; c'est-à-dire que plus de trois ou plus d'une chaîne polymère soient formées par centre métallique dans le cas d'amorceurs respectivement tri- ou monofonctionnels.

Par exemple, la fonctionnalité des systèmes d'amorçage correspondant au nombre de groupes  $BH_4$  actifs par atome de terre rare a été calculée pour les rapports  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$  inférieurs et supérieurs à 150 ; cette valeur constitue en effet, approximativement, la limite au delà de laquelle l'écart aux masses ( $\overline{M}_n(\text{théo})/\overline{M}_n(\text{exp})$ ) observé devient significatif (Tableau 7).

Amorceur	$[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$	Nombre théo. de chaînes par Ln <sup>c)</sup>	Nombre exp. de chaînes par Ln	Valeur moyenne exp. de chaîne par Ln
$\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ <sup>a)</sup>	> 150	3	3,51	3,48
	< 150		3,45	
$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ <sup>a)</sup>	> 150	3	4,26	3,95
	< 150		3,63	
$\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ <sup>a)</sup>	> 150	3	3,72	3,93
	< 150		4,14	
$(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ <sup>b)</sup>	> 150	1	1,54	1,35
	< 150		1,15	

**Tableau 7 : Nombre de chaînes par métal lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des complexes borohydrures de terre rare**

*Température : 21°C, <sup>a)</sup>Solvant : THF <sup>b)</sup> Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /toluène (30/70), <sup>c)</sup> Calculé par rapport au nombre de fonctions  $\text{BH}_4$  par complexe*

L'existence de réactions de transfert intervenant au cours de la polymérisation constitue une explication à un nombre de chaînes en croissance par terre rare supérieur à trois ou un en fonction de l'amorceur. En effet, la nature de la chaîne active en croissance  $\text{Ln}\{[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})]_n\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{BH}_2)\}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) ou  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}\{[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})]_n\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{BH}_2)\}$  (voir Partie 3) permet de supposer la possibilité de réactions de transfert impliquant le groupe  $-\text{O}(\text{BH}_2)$  terminal et le centre actif.

Nous avons, dans un premier temps, tenté d'inhiber toute réaction faisant intervenir des espèces hydrures potentielles. Pour cela, nous avons ajouté au milieu réactionnel de la 2,6-di-*tert*-butylpyridine (DTPB) en large excès (la DTBP est souvent utilisée comme capteur de proton en polymérisation carbanionique).<sup>64</sup> Dans ce cas également, une divergence entre  $\overline{M}_n(\text{exp})$  et  $\overline{M}_n(\text{théo})$  est observée (Tableau 8).

$[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$	$[\text{BH}_4]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Conv. en monomère <sup>a)</sup> (%)	$\overline{M}_n$ (théo) <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (exp) <sup>c)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>d)</sup>
305 <sup>e)</sup>	3,7	99	34 422	22 700	1,3
282 <sup>f)</sup>	4,0	85	27 326	16 400	1,2

**Tableau 8 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par (Cp\*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF)**

*Solvant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/toluène (30/70), Température : 21°C,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1\,128\text{ mmol.L}^{-1}$*

*<sup>a)</sup> Déterminée par RMN<sup>1</sup>H, <sup>b)</sup>  $\overline{M}_n = [\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0 * 114 * \text{Conv}(\text{Monomère})$ ,*

*<sup>c)</sup> Déterminée par CES avec un coefficient correcteur de 0,56,*

*<sup>d)</sup> Déterminé par CES, <sup>e)</sup> Temps de réaction : 30min*

*<sup>f)</sup> En présence de DTBP, Temps de réaction : 6h*

Nous avons ensuite tenté l'amorçage de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL par un composé modèle de l'extrémité de chaîne -O(BH<sub>2</sub>). Mais, à notre connaissance, aucun composé de la forme (RO)BH<sub>2</sub> n'est connu ou disponible (commerciallement ou chimiquement accessible). Nous avons donc entrepris de polymériser *in situ* l' $\epsilon$ -CL à partir du produit résultant de la réaction de BH<sub>3</sub>.THF avec HO<sup>t</sup>Bu. Préalablement, nous nous étions assurés que ni BH<sub>3</sub>.THF, ni B(OEt)<sub>3</sub> n'amorçaient la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL. Aucune expérience n'a conduit à la formation de polymère (Tableau 9).

Amorceur	$[\epsilon\text{-CL}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{Amorceur}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Conv. en monomère <sup>a)</sup> (%)
B(OEt) <sub>3</sub>	1,13	0,75	0
BH <sub>3</sub> .THF	1,13	5,88	0
BH <sub>3</sub> .THF/HO <sup>t</sup> Bu	1,13	37,5	0

**Tableau 9 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL**

*Solvant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/toluène (30/70),*

*Température : 21°C, Temps de réaction : 30min,*

*<sup>a)</sup> Déterminée par RMN<sup>1</sup>H*

A ce jour, nous ne sommes pas en mesure de préciser l'origine exacte des réactions de transfert ayant lieu lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des dérivés borohydrures de terres rares Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (Ln = La, Nd, Sm) et (Cp\*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF) et responsables de la différence entre les valeurs  $\overline{M}_n$  (exp) et les  $\overline{M}_n$  (théo). Cependant, la participation du groupe (-OBH<sub>2</sub>) à ces réactions de transfert reste probable.

## VI INFLUENCE DES LIGANDS SPECTATEURS SUR LA POLYMERISATION DE L' $\epsilon$ -CL

Les résultats concernant la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL par les amorceurs  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  indiquent le rôle important des ligands spectateurs présents dans la sphère de coordination de la terre rare (paragraphe III et IV de cette partie). La comparaison des résultats obtenus avec  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  et  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  permet d'évaluer directement l'influence de ces ligands « spectateurs », en l'occurrence ( $\text{Cp}^*$ ).

Pour cela, de nouvelles polymérisations de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles réalisées avec  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  (Tableau 5), à savoir dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{toluène}/ (30/70)$  à  $21^\circ\text{C}$ . Seuls les temps de polymérisation diffèrent : trente minutes dans le cas de l'amorceur monofonctionnel  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  contre cinq minutes dans le cas de l'amorceur trifonctionnel  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ . Dans tous les cas, la conversion en monomère est totale et la formation d'un gel est observée.

Les caractéristiques des polymères ainsi obtenus sont répertoriées dans le tableau 10. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus précédemment pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  dans le THF, un solvant coordonnant :

- les masses molaires augmentent avec le rapport  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$  ;
- les masses molaires expérimentales sont proches de celles escomptées pour de faibles rapports  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$  mais diffèrent pour des rapports élevés (Figure 19) ;
- les indices de polymolécularité sont relativement faibles ( $1,3 < I_p < 1,5$ ).

$[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$	$[\text{BH}_4]_0$ <sup>a)</sup> (mmol.L <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (théo) <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (exp) <sup>c)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>d)</sup>
376	3,0	42 007	29 600	1,4
269	4,2	30 359	26 700	1,4
157	7,2	17 898	15 600	1,5
108	10,5	12 066	12 400	1,4
59	19,2	6 726	6 300	1,3

Tableau 10 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /toluène (30/70),  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1\,128\text{ mmol.L}^{-1}$

Température : 21°C, Temps de réaction : 5 min, Conv.(Mon.) = 100%

<sup>a)</sup>  $[\text{BH}_4]_0 = 3 [\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]_0$ , <sup>b)</sup>  $\overline{M}_n = [\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0 * 114^*$

Conv(Monomère), <sup>c)</sup> Déterminée par CES avec un coefficient correcteur de 0,56, <sup>d)</sup> Déterminé par CES

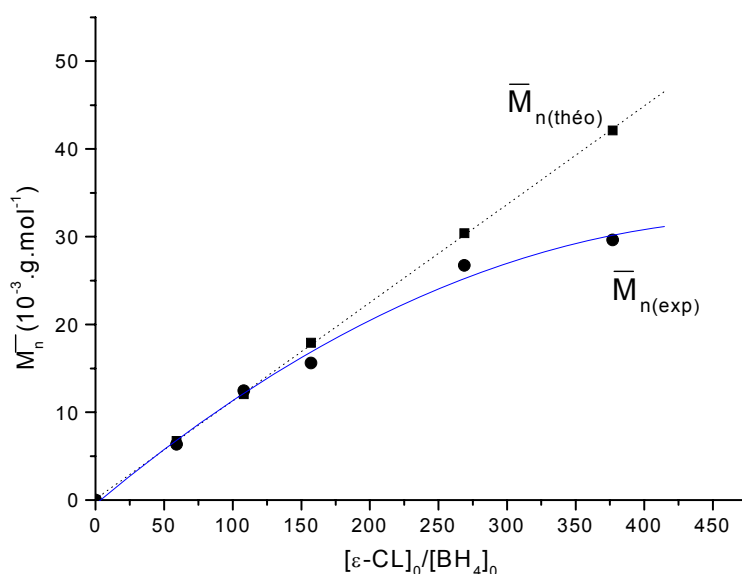


Figure 19 : Evolution des masses molaires théoriques et expérimentales en fonction du rapport  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0$  dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$   
Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /toluène (30/70), Température : 21°C,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1\,128\text{ mmol.L}^{-1}$

Si l'on compare maintenant les caractéristiques des polymérisations réalisées à partir de l'amorceur  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  à celles obtenues avec  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})_3$ , on constate que, pour une concentration similaire en centres actifs ( $[\text{BH}_4]_0$ ), la polymérisation semble plus rapide dans le cas de l'amorceur trifonctionnel que dans celui de l'amorceur monofonctionnel (respectivement cinq minutes contre trente minutes pour atteindre une conversion totale en

monomère). D'un point de vue électronique, les ligands Cp\* sont plus électrodonneurs que les groupements BH<sub>4</sub>. De ce fait, le samarium de (Cp\*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF) est plus riche en électrons que celui de Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> et la liaison Sm-H du dérivé monofonctionnel est, par conséquent, moins réactive vis-à-vis de la coordination puis de l'insertion du monomère que celle du dérivé trifonctionnel. Ainsi, il est raisonnable d'observer que les vitesses de propagation avec le complexe monofonctionnel sont inférieures à celles obtenues avec Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>.

De même qu'avec le complexe monofonctionnel, (Cp\*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF), une déviation entre  $\overline{M}_n$ (théo) et  $\overline{M}_n$ (exp) est observée avec Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (Figures 16 et 19) ; il n'y aurait donc pas d'effet notable des ligands sur les réactions de transfert éventuelles.

Par contre, les indices de polymolécularité sont généralement plus faibles dans le cas de l'amorceur monofonctionnel que dans celui du composé trifonctionnel (Tableaux 6 et 10). D'un point de vue stérique, le ligand Cp\* est plus volumineux que le groupe BH<sub>4</sub>. Si l'on considère de plus que le volume de la chaîne polymère en croissance est supérieur à celui du monomère, alors la gêne stérique occasionnée par la présence des deux ligands Cp\* au niveau du centre métallique permettrait d'éviter une coordination éventuelle d'une chaîne polymère au métal. Ainsi, la présence de ligands pentaméthylcyclopentadiényles tendrait à limiter les réactions secondaires (transestérification) susceptibles d'intervenir durant la polymérisation. D'autres exemples évoquant l'influence bénéfique de ligands « spectateurs » stériquement encombrants sur les réactions de transestérification sont mentionnés dans la littérature.<sup>42,52,53</sup> Notamment, Shen et coll. se sont intéressés à la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des complexes diéthylacétoacétate isopropanolate de lanthanide, (EA)<sub>2</sub>Ln(O<sup>i</sup>Pr) (Ln = Nd, Y).<sup>42</sup> Par comparaison avec les résultats issus de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par les complexes trifonctionnels « Ln(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> » (Ln = Nd, Y), l'auteur constate que les ligands EA, inertes en polymérisation et très encombrants, permettent de supprimer les réactions de transestérification ; ils empêchent vraisemblablement l'accession du centre actif à la chaîne polymère.

Ainsi, les propriétés stéréoélectroniques du ligand Cp\* modifient la sphère de coordination du métal. Aussi, lors du choix d'un l'amorceur monofonctionnel L<sub>2</sub>LnX (L : ligand spectateur, X : fonction active), l'influence des ligands L est déterminante et leur



contribution lors de réaction de polymérisation ne doit donc pas être mésestimée. Ainsi, même s'il est qualifié de « spectateur » car il n'amorce pas la polymérisation, le ligand L participe néanmoins au contrôle des réactions de polymérisation.

## **VII INFLUENCE DU SOLVANT**

Comme exposé précédemment, les ligands « spectateurs » ont une influence certaine lors de la polymérisation de l'ε-CL amorcée par les complexes borohydrures de terres rares, de même que le temps de réaction. D'autres facteurs, comme la température ou la nature du milieu réactionnel, peuvent également intervenir sur le contrôle de la polymérisation.

L'influence du solvant n'est pas négligeable comme le montre la comparaison des résultats obtenus avec  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  dans le THF, dans l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) et en solvant non coordonnant (mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /toluène) (respectivement Tableaux 4, 10 et 11). Les polymères obtenus dans le THF possèdent un indice de polymolécularité plus faible que ceux obtenus en solvant non-coordinant (1,1-1,3 contre 1,3-1,5). Ceci n'est pas surprenant car la polymérisation de l'ε-CL se fait selon un processus de coordination ; il y a compétition entre la coordination de l'ε-CL et celle du THF sur le samarium.<sup>65,66</sup> En effet, le THF, moins coordonnant que l'ε-CL, est toutefois présent en excès (dix fois) par rapport au monomère. Il est connu que l'utilisation d'un solvant coordonnant par rapport à un solvant non coordonnant conduit à une diminution de la vitesse de propagation par rapport à la vitesse d'amorçage, et tend ainsi à limiter les réactions de transestérification susceptibles de se produire durant la polymérisation. Ceci se traduit par une diminution de la valeur des indices de polymolécularité.<sup>34,45,67,68</sup> Cependant, l'utilisation d'un solvant plus coordonnant que le THF, comme l'acétonitrile, semble défavorable comme observé avec l'élargissement de la distribution des masses molaires (Tableau 11).

Solvant	$[\epsilon\text{-CL}]_0 / [\text{BH}_4]_0$ <sup>a)</sup>	$[\text{BH}_4]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\epsilon\text{-CL}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Temps de réaction (min)	Conv. en monomère <sup>b)</sup> (%)	Ip <sup>c)</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /toluène (30/70)	59	19,2	1128	2	100	1,3
THF	53	21,3	1128	5	100	1,2
CH <sub>3</sub> CN	52	13,5	694	180	88	1,9

Tableau 11 : Influence du solvant en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>  
 Température : 21°C, <sup>a)</sup>  $[\text{BH}_4]_0 = 3 [\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]_0$ , <sup>b)</sup> Déterminée par  
 RMN <sup>1</sup>H, <sup>c)</sup> Déterminé par CES

## VIII TAUX RESIDUEL EN TERRE RARE DANS LES P( $\epsilon$ -CL) SYNTHETISEES PAR POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE DE L' $\epsilon$ -CL AMORCEE PAR DES COMPLEXES BOROHYDRURES DE TERRES RARES

La P( $\epsilon$ -CL) entrant dans la composition de matériaux à usage médical, la connaissance des taux résiduels en terres rares et de la toxicité des métaux dans les polymères est donc importante.

Le taux de métal présent dans les polymères précipités a été dosé et comparé au taux de terre rare initialement introduit (Tableau 12). Celui-ci a été calculé par rapport aux quantités initiales d'amorceur et de monomère employées.

Amorceur	Taux de Ln initialement introduit (ppm)	Taux de Ln résiduel (ppm)	Taux de Ln résiduel (%)
La(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub>	5 200	33	0,63
Sm(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub>	1 600	4,1	0,26
(Cp*) <sub>2</sub> Sm(BH <sub>4</sub> )(THF)	7 400	505	6,82

Tableau 12 : Taux résiduels en Ln dans les P( $\epsilon$ -CL) synthétisées  
 « ppm » = microgrammes par gramme

Les valeurs des taux résiduels en terres rares sont comparables et inférieures à d'autres valeurs de métaux dans des polymères biodégradables (10% de métal résiduel dans le P(Lactide) lors de l'amorçage par  $Zn(OR)_2$ ).<sup>69</sup>

Très peu de données concernant la toxicité des terres rares sont disponibles dans la littérature. Pour l'ensemble de ces métaux, les caractéristiques toxicologiques dans le système vivant sont comparables.<sup>70</sup> Il est toutefois considéré que la toxicité des terres rares diminue en même temps qu'augmentent la stabilité ionique et la solubilité et donc le numéro atomique de l'élément (Tableau 13).<sup>71</sup>

Composé	ScCl <sub>3</sub>		CeCl <sub>3</sub>	EuCl <sub>3</sub>	ErCl <sub>3</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Voie d'administration	Intraveineuse	Orale	Intraveineuse	Orale	Orale	Orale
DL <sub>50</sub> (mg.kg)	24	440	10	550	535	150

Tableau 13 : Dose létale moyenne (DL<sub>50</sub>) de terres rares en fonction du mode d'administration chez les souris <sup>70</sup>

La difficulté est d'obtenir des données sur la toxicité pour des types de composés analogues. Les données les plus complètes sont disponibles pour les chlorures métalliques chez le rat. Ainsi, si l'on compare les chlorures de terres rares à des chlorures d'autres métaux de la classification périodique, les doses létales restent supérieures pour les Ln, comme illustré dans le tableau 14 et résumé par l'échelle de toxicité suivante (Figure 20).<sup>72</sup>

Composé	ZrCl <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	LaCl <sub>3</sub>	SnCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
DL <sub>50</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	1 688	3 700	4 200	700	350

Tableau 14 : Dose létale (DL<sub>50</sub>) de chlorures métalliques par voie orale chez le rat

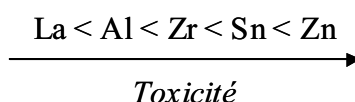


Figure 20 : Echelle de toxicité pour certains chlorure de métaux <sup>72</sup>

Compte tenu des faibles taux résiduels de métal présent dans le polymère et de la faible toxicité des terres rares, il semble raisonnable d'envisager l'utilisation des polymères HO-P( $\epsilon$ CL)-OH, synthétisés par polymérisation de l' $\epsilon$ -CL par les complexes borohydrures de terres rares ( $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ ), pour d'éventuelles applications médicales.<sup>69</sup>

## IX POLYMERISATION DU TMC AMORCEE PAR $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

Quelques résultats préliminaires concernant la polymérisation du TMC amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  sont présentés dans le tableau 15. Les polymères obtenus présentent des indices de polymolécularité moyens (1,4-1,8) et des masses molaires inférieures à celles attendues. Les temps de polymérisation sont cependant plus longs que dans le cas de l' $\epsilon$ -CL.

$[\text{TMC}]_0/[\text{BH}_4]_0$	$[\text{BH}_4]_0$ <sup>a)</sup> (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{TMC}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Temps de réaction (min)	Conv. en monomère <sup>b)</sup> (%)	$\bar{M}_n$ (théo) <sup>c)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_n$ (exp) <sup>d)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>e)</sup>
72	1,79	130	120	53	3 900	3 600	1,8
70	18,76	1 290	15	60	4 200	2 200	1,5
61	2,40	147	130	76	4 700	4 500	1,6
70	18,35	1 289	60	97	7 000	3 700	1,4

Tableau 15 : Polymérisation du TMC amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Température : 21°C, <sup>a)</sup> $[\text{BH}_4]_0 = 3 [\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]_0$

<sup>b)</sup> Déterminée par RMN <sup>1</sup>H, <sup>b)</sup> Déterminée par RMN <sup>1</sup>H <sup>e)</sup> Calculée à partir

de :  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0*114*\text{conv. en monomère}$  <sup>d)</sup> Déterminés par CES et corrigée avec un facteur de 0,50<sup>1</sup>, <sup>e)</sup> Déterminé par CES

Aussi, contrairement à ce qui a été observé avec l' $\epsilon$ -CL, les réactions de polymérisation du TMC ne conduisent jamais à la formation d'un gel quelle que soit la concentration initiale en centre actif. De plus, l'analyse par RMN <sup>1</sup>H (Figure 21) et <sup>13</sup>C des P(TMC) obtenus montre que les polymères présentent une extrémité de chaîne hydroxyle et une extrémité de chaîne formiate (Partie 4).

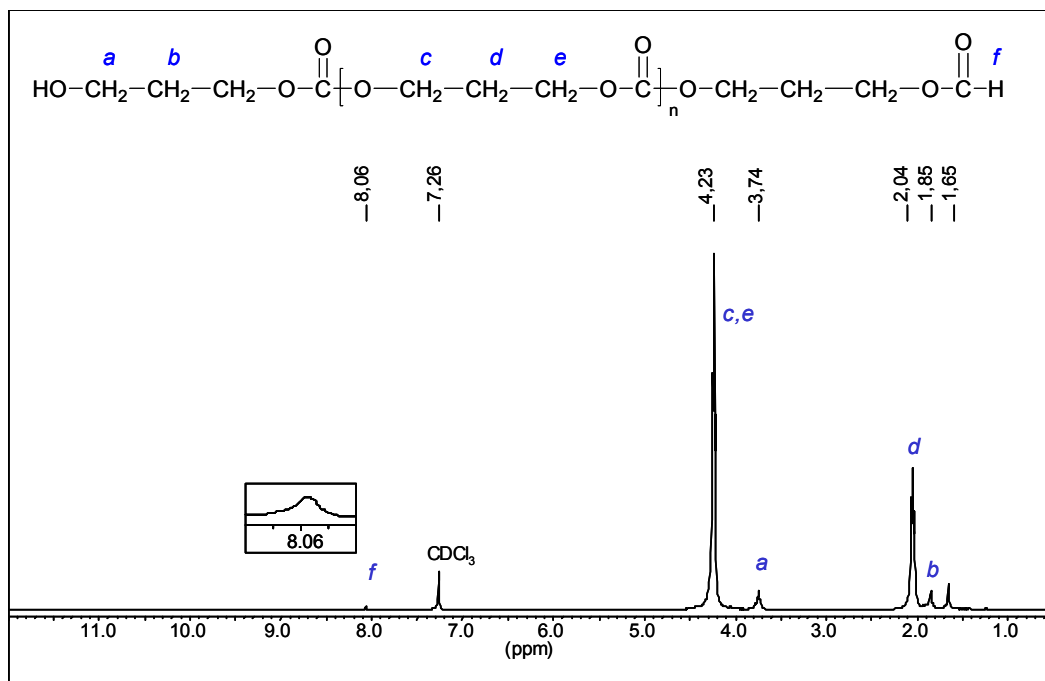


Figure 21 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) dans le  $\text{CDCl}_3$  de P(TMC) synthétisé à partir de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

## X CONCLUSION

Les borohydrures de terres rares de type  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  se sont donc révélés efficaces en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL. Les polymérisations sont rapides et quantitatives puisque que la conversion totale en monomère est atteinte en moins de trente minutes.

Les performances de ces amorceurs trifonctionnels en polymérisation de l' $\epsilon$ -CL sont comparables à celles des isopropanolates de terres rares («  $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  »)<sup>1,7,8</sup> (tableaux 16 et 17) ; les conversions sont quantitatives, les indices de polymolécularité sont compris entre 1,3 et 1,4 et les valeurs des masses molaires peuvent atteindre  $39\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les complexes trisborohydrures de terres rares ont, quant à eux, une structure initiale bien définie et non agrégée, ce qui les différencie des isopropanolates, agrégés en solution.

En effet, avec chacun des deux types d'amorceurs des réactions de transestérification sont observées mais restent cependant négligeables (< 5%) alors qu'aucune réaction de terminaison vraie n'est constatée.

Dans le cas des complexes alcoolates, l'existence de réaction de transfert n'a pas été envisagée car l'écart au masse constaté a été attribué à une fluctuation du nombre de chaîne en croissance apparent par métal (entre 2,4 et 2,7). Concernant les borohydrides de terres rares, l'existence éventuelle de réactions de transfert a permis d'expliquer l'écart observé entre les valeurs des masses molaires théoriques et celles des masses molaires expérimentales.

Amorceur	$[\epsilon\text{-CL}]_0 / [\text{Ln}]_0$	Conv. en monomère <sup>a)</sup> (%)	$\overline{M}_n$ (théo) <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (exp) <sup>c)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>d)</sup>
« La(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> » <sup>e)</sup>	1 320	97	48 653	34 600	1,4
	615	97	22 435	16 500	1,2
	208	98	7 563	7 800	1,4
	162	97	5 960	8 200	1,3
Sm(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> <sup>f)</sup>	1 131	98	42 118	29 600	1,4
	807	99	30 397	26 700	1,4
	324	98	12 066	12 400	1,4
	177	100	6 734	6 300	1,3

Tableau 16 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par « La(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> » et Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>

Temps de polymérisation : 5 min, <sup>a)</sup> Déterminée par RMN <sup>1</sup>H, <sup>b)</sup> En considérant que trois groupes O<sup>i</sup>Pr par lanthane ou que trois groupes BH<sub>4</sub> par samarium amorcent la polymérisation,  $\overline{M}_n = [\epsilon\text{-CL}]_0 / [\text{O}^i\text{Pr}]_0 * 114 * \text{Conv}(\text{Monomère})$ , ou  $\overline{M}_n = [\epsilon\text{-CL}]_0 / [\text{BH}_4]_0 * 114 * \text{Conv}(\text{Monomère})$ , <sup>c)</sup> Déterminée par CES avec un coefficient correcteur de 0,56, <sup>e)</sup> Solvant : Toluène/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30/70), Température : 23°C,  $100 \leq [\epsilon\text{-CL}]_0 \leq 1\ 200 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $0,8 \leq [\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_0 \leq 9 \text{ mmol.L}^{-1}$ , <sup>d)</sup> Solvant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluène (30/70), Température : 21°C,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1\ 128 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $1 \leq [\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]_0 \leq 6,4 \text{ mmol.L}^{-1}$

	« Ln(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> »	Ln(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub>
<b>Réactions secondaires</b>		
- Transestérifications	< 5%	< 5%
- Terminaison	non	non
- Transfert	non	oui
<b>Nombre apparent de fonctions actives par métal</b>		
	2,4 - 2,7	3
<b>Espèces actives</b>		
	Libres ou agrégées	Agrégées Gel Physique
<b>Polymère</b>		
	HO-P( $\epsilon$ -CL)-O <sup>i</sup> Pr	HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH

Tableau 17 : Comparaison des performances des amorceurs « Ln(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> » et Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL

Les polymères synthétisés à partir des amorceurs « Ln(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> » présentent une extrémité de chaîne O<sup>i</sup>Pr, issue directement de l'amorceur, et un groupement hydroxyle à l'autre extrémité. Les polymères isolés à partir des amorceurs Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> portent une fonction hydroxyle à chacune des extrémités. Chacun de ces polymères, respectivement, HO-P( $\epsilon$ -CL)-O<sup>i</sup>Pr et HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH, est actuellement utilisé, après fonctionnalisation, comme macroamorceur pour la synthèse de nouvelles architectures macromoléculaires, notamment des copolymères P( $\epsilon$ -CL)-*b*-Polypeptide et Polypeptide-*b*-P( $\epsilon$ -CL)-*b*-Polypeptide (Schéma 5). L'accès, aisé, aux architectures copolymères triblocs n'est cependant possible qu'à partir de polymères  $\alpha,\omega$ -dihydroxytélchéliques. Par ailleurs, il convient de souligner l'intérêt de l'utilisation des amorceurs de type borohydrures dans ce domaine.

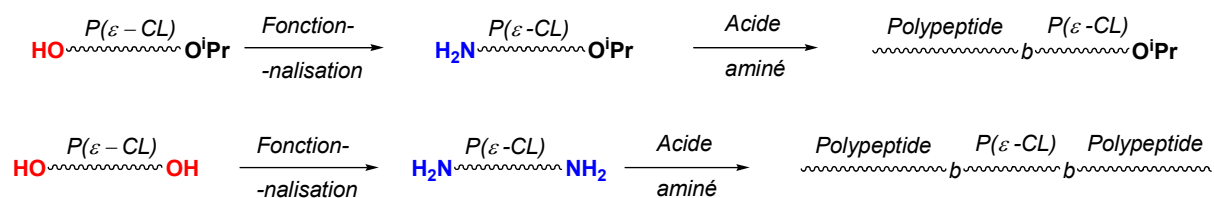


Schéma 5 : Schéma de synthèse de copolymères P( $\epsilon$ -CL)-*b*-Polypeptide et Polypeptide-*b*-P( $\epsilon$ -CL)-*b*-Polypeptide

Enfin,  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  a permis la synthèse de P(TMC) dans des temps cependant plus longs qu'avec l'ε-CL, mais sans qu'aucun phénomène de gélification ne soit observé. Les polymères ainsi obtenus présentent une extrémité de chaîne hydroxyle et une extrémité de chaîne formiate. Ceci laisse envisager la synthèse de nouveaux matériaux à partir de l'extrémité formiate.



## REFERENCES

### BIBLIOGRAPHIQUES

1. Save, M. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France, **2000**.
2. Mc Lain, S. J.; Ford, T. M. et Drysdale, N. E. *Polym. Prepr.* **1992**, *33*, 463-464.
3. Mc Lain, S. J. et Drysdale, N. E. *5,028,667* **1991** assigné à E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del.
4. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, F. et Zhang, Y. *Polym. J.* **1995**, *27*, 59-64.
5. Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J. et Feijen, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6132-6138.
6. Simic, V.; Spassky, N. et Hubert-Pfalzgraf, L. G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7338-7340.
7. Save, M. et Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2591-2603.
8. Save, M.; Schappacher, M. et Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889-899.
9. Poncelet, O.; Sartain, W. J.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Folting, K. et Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 263-267.
10. Kritikos, M.; Moustiakimov, M.; Wijk, M. et Westin, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *13*, 1931-1938.
11. Westin, G.; Moustiakimov, M. et Kritikos, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3249-3258.
12. Zheng, X.-J.; Jin, L.-P. et Gao, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1600-1602.
13. Bochkarev, M. N.; Zakharov, L. N. et Kalinina, G. Dans *Organoderivatives of Rare Earth Elements*; Kluwer Academic: Dordrecht, Netherlands, **1995**; Vol. 3, pp 364-423.
14. Mehrotra, R. C.; Singh, A. et Tripathi, U. M. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1287-1303.
15. Ren, S.; Ling, J. et Shen, Z. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 647-650.
16. Miola-Delaite, C.; Hamaide, T. et Spitz, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1771-1778.

17. Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J. et Feijen, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8296-8303.
18. Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J. et Feijen, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3332-3333.
19. Martin, E.; Dubois, P. et Jérôme, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1530-1535.
20. Martin, E.; Dubois, P. et Jérôme, R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5934-5941.
21. Shen, Y.; Shen, Z.; Shen, J.; Zhang, Y. et Yao, K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3441-3446.
22. Le Borgne, A.; Pluta, C. et Spassky, N. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 955-960.
23. Marks, T. J. et Kolb, J. R. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263-293.
24. Ephritikhine, M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193-2242.
25. Schlesinger, H. I. et Brown, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 219.
26. Cendrowski-Guillaume, S. M.; Gland, G. L.; Nierlich, M. et Ephritikhine, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 5654-5660.
27. Cendrowski-Guillaume, S. M.; Nierlich, M.; Lance, M. et Ephritikhine, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 786-788.
28. Cendrowski-Guillaume, S. M.; Le Gland, G.; Lance, M.; Nierlich, M. et Ephritikhine, M. *C. R. Acad. Sci. Chimie* **2002**, *5*, 73-80.
29. Mirsaidov, U.; Shaimuradov, I. B. et Khikmatov, M. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, *31*, 753-754.
30. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, **1991**; Vol. C, 11b
31. Segal, B. G. et Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 844-850.
32. Guillaume, S. M.; Schappacher, M. et Soum, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 54-60.
33. Save, M. et Soum, A. *Polym. Prepr.* **2001**, *42*, 655-656.
34. Ravi, P.; Gröb, T.; Dehnicke, K. et Greiner, A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8649-8653.
35. Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767.

36. Molander, G. A. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29-68.
37. Molander, G. A. et Harris, C. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307-338.
38. Molander, G. A. et Romero, J. A. C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161-2186.
39. Inanaga, J.; Furuno, H. et Hayano, T. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2211-2226.
40. Evans, W. J. *Polyhedron* **1987**, *6*, 803-808.
41. Bochkarev, M. N. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 835-851.
42. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, Y. et Yao, K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8289-8295.
43. Emsley, J. *The Elements*: Oxford University Press, **1989**
44. Cotton, F. A. et Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley Ed.: New York, **1980**
45. Agarwal, S. et Puchner, M. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2365-2371.
46. Chen, J.-L.; Yao, Y.-M.; Luo, Y.-J.; Zhou, L.-Y.; Zhang, Y. et Shen, Q. *J. Organomet. Chem* **2004**, *689*, 1019-1024.
47. Fan, L.; Zhang, L. et Shen, Z. *Polym. J.* **2004**, *36*, 91-95.
48. Ling, J.; Shen, Z. et Huang, Q. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7613-7616.
49. Yu, C.; Zhang, L. et Shen, Z. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2035-2039.
50. Zhang, L.; Shen, Z.; Yu, C. et Fan, L. *J. Mol. Cat.* **2004**, *214*, 199-202.
51. Yu, C.; Zhang, L. et Shen, Z. *J. Mol. Cat.* **2004**, *212*, 365-369.
52. Agarwal, S.; Mast, C.; Dehnicke, K. et Greiner, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 195-212.
53. Ma, H.; Spaniol, T. P. et Okuda, J. *Dalton Trans.* **2003**, 4770-4780.
54. Namy, J. L.; Girard, P.; Kagan, H. B. et Caro, P. E. *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 479-484.
55. Maginn, R. E.; Manastyrskyj, S. et Dubeck, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 672-676.
56. Evans, W. J.; Meadows, J. H.; Wayda, A. L.; Hunter, W. E. et Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2008-2014.
57. Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A. et Esser, L. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865-986.

58. Schumann, H.; Keitsch, M. R.; Demtschuk, J. et Mühle, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1811-1818.
59. Palard, I.; Guillaume, S. M. et Soum, A. *XVI<sup>th</sup> Workshop on Rare Earth Elements* **2003**, Berlin, Allemagne.
60. Palard, I.; Soum, A. et Guillaume, S. M. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4054-4062.
61. Yasuda, H. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 573-626.
62. Yasuda, H. et Ihara, E. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 133, 53-101.
63. Gnanou, Y. et Rempp, P. *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 2267-2275.
64. Gyor, M.; Wang, C. H. et Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1992**, A29, 639-653.
65. Evans, W. J.; Fujimoto, C. H.; Johnston, M. A. et Ziller, J. W. *Organometallics* **2002**, 21, 1825-1831.
66. Evans, W. J.; Shreeve, J. L. et Doedens, R. J. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 245-246.
67. Dehnicke, K. et Greiner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1340-1354.
68. Agarwal, S.; Karl, M.; Dehnicke, K.; Seybert, G.; Massa, W. et Greiner, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73, 1669-1674.
69. Caillol, S. Ph. D. Dissertation, Université Bordeaux 1, France, **2002**.
70. Hirano, S. et Suzuki, K. T. *Envir. Health Persp.* **1996**, 104, 85-95.
71. Haley, P. J. *Health Phys.* **1991**, 61, 809-820.
72. *Dangerous Properties of Industrial Materials, 6th Edition*

ETUDE CINETIQUE DE LA  
POLYMERISATION DE L' $\epsilon$ -CL  
AMORCEE PAR DES COMPLEXES  
BOROHYDRURES DE TERRES RARES



**PARTIE 3 : ETUDE CINETIQUE DE POLYMERISATION  
DE L' $\epsilon$ -CL AMORCEE PAR DES COMPLEXES  
BOROHYDRURES DE TERRES RARES**

<b>I</b>	<b>LE SUIVI CINETIQUE PAR ANALYSE DE PRELEVEMENTS.....</b>	<b>105</b>
<b>II</b>	<b>LE SUIVI PAR RMN <math>^1</math>H ADAPTE A L'ETUDE CINETIQUE .....</b>	<b>109</b>
<b>III</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>114</b>





Afin de confirmer les différents résultats présentés précédemment, nous avons entrepris une analyse de la cinétique de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ . Notre choix s'est porté sur ces deux composés dans le but de comparer la réactivité d'un système trifonctionnel à celle d'un système monofonctionnel et ainsi de déterminer l'effet des ligands « spectateurs »  $\text{Cp}^*$ .

Plusieurs techniques expérimentales sont utilisables pour l'analyse cinétique d'une réaction de polymérisation :

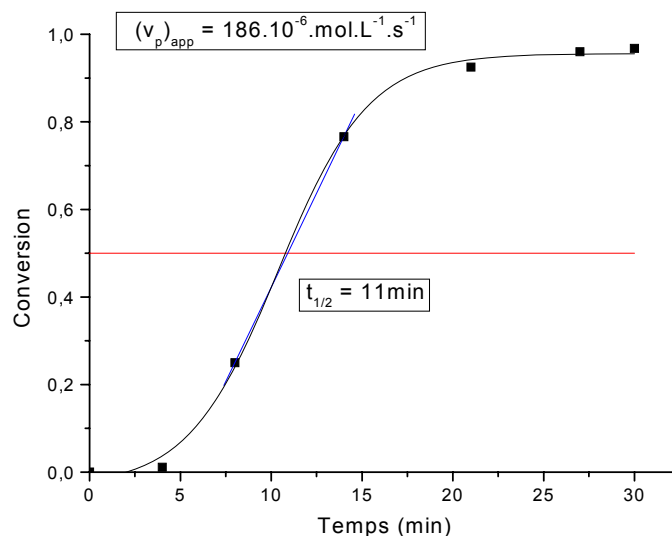
- la calorimétrie, qui permet de déterminer la conversion en monomère à partir de la quantité de chaleur dégagée par l'ouverture de cycle ;
- l'analyse de prélèvements du milieu réactionnel réalisés au cours du temps lors de la polymérisation ;
- l'analyse directe par RMN de la variation de la concentration en monomère.

Dans notre cas, compte tenu des temps moyens de polymérisation observés précédemment, la calorimétrie était difficilement utilisable ; nous avons donc choisi la méthode des prélèvements et celle de l'analyse directe du milieu par RMN.

## I LE SUIVI CINÉTIQUE PAR ANALYSE DE PRÉLEVEMENTS

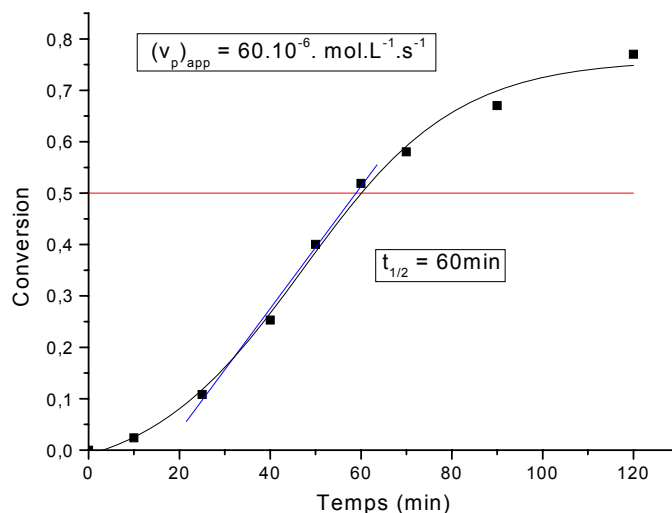
Des prélèvements du mélange réactionnel sont effectués à des intervalles de temps réguliers. Après désactivation de l'aliquote, l'analyse par RMN  $^1\text{H}$  permet de déterminer la conversion en monomère en fonction du temps. Pour cela, nous nous sommes placés dans les conditions expérimentales qui évitent le phénomène de gélification.

Les premières expériences ont été réalisées dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Si on représente la variation de la conversion en monomère en fonction du temps, on obtient une sigmoïde indiquant un amorçage lent par rapport à la propagation (Figure 1). Ceci est en accord avec les indices de polymolécularité de l'ordre de 1,3 mesurés pour les polymères synthétisés.



**Figure 1 : Evolution de la conversion en monomère déterminée par analyse RMN  $^1\text{H}$  de prélèvements, lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$   
Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Température :  $21^\circ\text{C}$ ,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{BH}_4]_0 = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$**

Nous avons également réalisé les mêmes expériences dans le cas de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par le complexe monofonctionnel  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ . L'allure de la courbe représentée figure 2 est similaire à celle de la courbe de la figure 1 avec, en particulier, une période d'induction plus longue. En outre, le temps de demi-conversion,  $t_{1/2}$ , est nettement supérieur dans le cas où  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  est l'amorceur (60 minutes contre 11 minutes lorsque l'amorceur est trifonctionnel).



**Figure 2 :** Evolution de la conversion en monomère déterminée par analyse RMN  $^1\text{H}$  de prélèvements, lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$   
*Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Température :  $21^\circ\text{C}$ ,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 0,27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{BH}_4]_0 = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$*

Pour une polymérisation, si l'on néglige le monomère consommé par l'amorçage, la vitesse de propagation,  $v_p$ , peut être assimilée à la vitesse de consommation du monomère. Nous pouvons également supposer (comme c'est généralement le cas en polymérisation en chaîne) que l'ordre en monomère  $\alpha$  est unitaire.<sup>1-6</sup> L'expression de la vitesse de polymérisation et de la conversion en monomère s'écrit alors (Equation 1) :

$$(v_p)_0 = k_{p(\text{app})} [\text{M}]_0 [\text{A}]_0^\beta \qquad \ln \frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]} = k_{p(\text{app})} [\text{A}]_0^\beta t$$

**Equation 1 :** Expressions de la vitesse de propagation et de la conversion en monomère  
 *$k_{p(\text{app})}$  : constante de vitesse de propagation apparente,  $[\text{M}]$  : concentration en monomère,  $[\text{A}]$  : concentration en site actif,  $\beta$  : ordre cinétique partiel en amorceur*

Les concentrations en centres actifs étant très proches, nous avons admis l'ordre un en amorceur dans les calculs.

Remarque : En raison de la période d'induction, il est plus judicieux, dans notre cas, de parler de vitesse apparente de polymérisation  $(v_p)_{app}$  que de vitesse initiale de polymérisation  $(v_p)_0$ .

Ainsi,  $(v_p)_{app}$  a été assimilée à la valeur de la vitesse dans la partie linéaire de la courbe.

$$(v_p)_{app} = \frac{\Delta(\text{Conversion})}{\Delta t \times [M]_0} \quad (\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

**Equation 2 : Détermination de la valeur de  $(v_p)_{app}$**

Cette analyse cinétique préliminaire, malgré son imprécision, permet une première évaluation de la constante de vitesse apparente,  $k_{(app)}$ , à la température de 21°C.

Amorceur	$[BH_4]_0$ <sup>a)</sup> (mmol.L <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$(v_p)_{app}$ (10 <sup>-6</sup> .mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_{(app)}$ <sup>b)</sup> (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Sm(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	1,8	11	186	0,80
(Cp*) <sub>2</sub> Sm(BH <sub>4</sub> )(THF) <sup>d)</sup>	1,7	60	60	0,13

**Tableau 1 : Valeurs du temps de demi-conversion, de  $k_{(app)}$  et de  $(v_p)_{app}$  lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> et (Cp\*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF) déterminées par la méthode des prélèvements**

*Solvant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Température : 21°C, <sup>a)</sup>  $[BH_4]_0 = 3[Sm(BH_4)_3(THF)_3]_0$ , <sup>b)</sup>  $k_{app} = (v_p)_{app} / ([BH_4]_0 * [\epsilon-CL]_0)$ , <sup>c)</sup>  $[\epsilon-CL]_0 = 0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ , <sup>d)</sup>  $[\epsilon-CL]_0 = 0,27 \text{ mol.L}^{-1}$*

La valeur de  $k_{(app)}$  dans le cas de Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> étant plus de six fois supérieure à celle obtenue dans le cas de (Cp\*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF), on peut donc supposer que la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL est six fois plus rapide avec l'amorceur trifonctionnel.

Ceci confirme les hypothèses précédemment proposées quant au rôle et à l'influence des ligands spectateurs (Partie 2, VI), à savoir que l'environnement stéréoelectronique des ligands Cp\* entraîne une diminution de la vitesse de polymérisation.

## II LE SUIVI PAR RMN $^1\text{H}$ ADAPTE A L'ETUDE CINETIQUE

Comme nous l'avons vu précédemment (Partie 2), les déplacements chimiques des protons du monomère sont distincts de ceux du polymère (Figure 3). Aussi nous sommes nous orientés vers l'utilisation de la RMN  $^1\text{H}$  comme technique expérimentale pour suivre la conversion en monomère en fonction du temps. De plus, même dans un milieu légèrement gélifié, il est toujours possible de déterminer la conversion en monomère. Ceci permet également de travailler en milieu plus concentré que dans le cas des prélèvements.

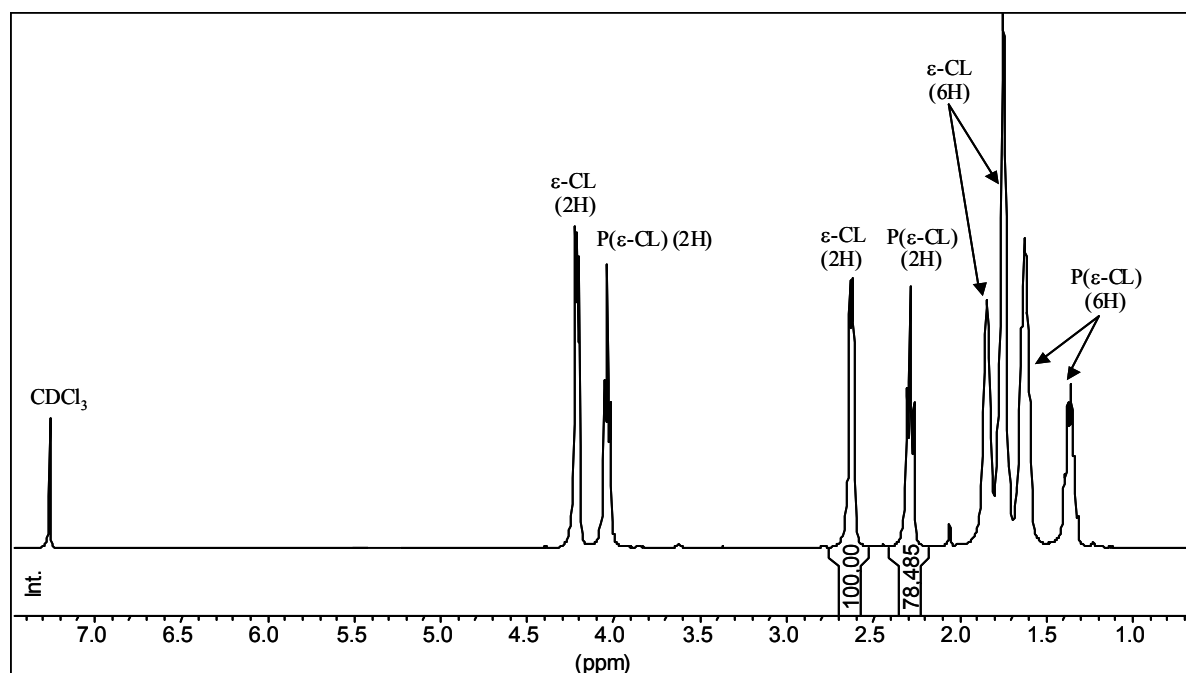


Figure 3 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) d'un mélange d' $\epsilon$ -CL et de P( $\epsilon$ -CL) dans le  $\text{CDCl}_3$

Dans un premier temps, nous avons évalué l'influence de la température sur la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des borohydrures de terres rares (Figure 4). Pour cela, un spectre RMN a été enregistré toutes les huit minutes (temps d'acquisition d'un spectre = sept minutes + une minute afin que la température se stabilise), tous les cinq degrés de  $-10^\circ\text{C}$  à  $+15^\circ\text{C}$ .

On constate que la conversion en polymère n'est observée avec précision qu'à partir de  $5^\circ\text{C}$ . Nous avons donc choisi, pour la suite des expériences, d'effectuer les réglages initiaux du spectromètre RMN à une température inférieure à  $5^\circ\text{C}$ .

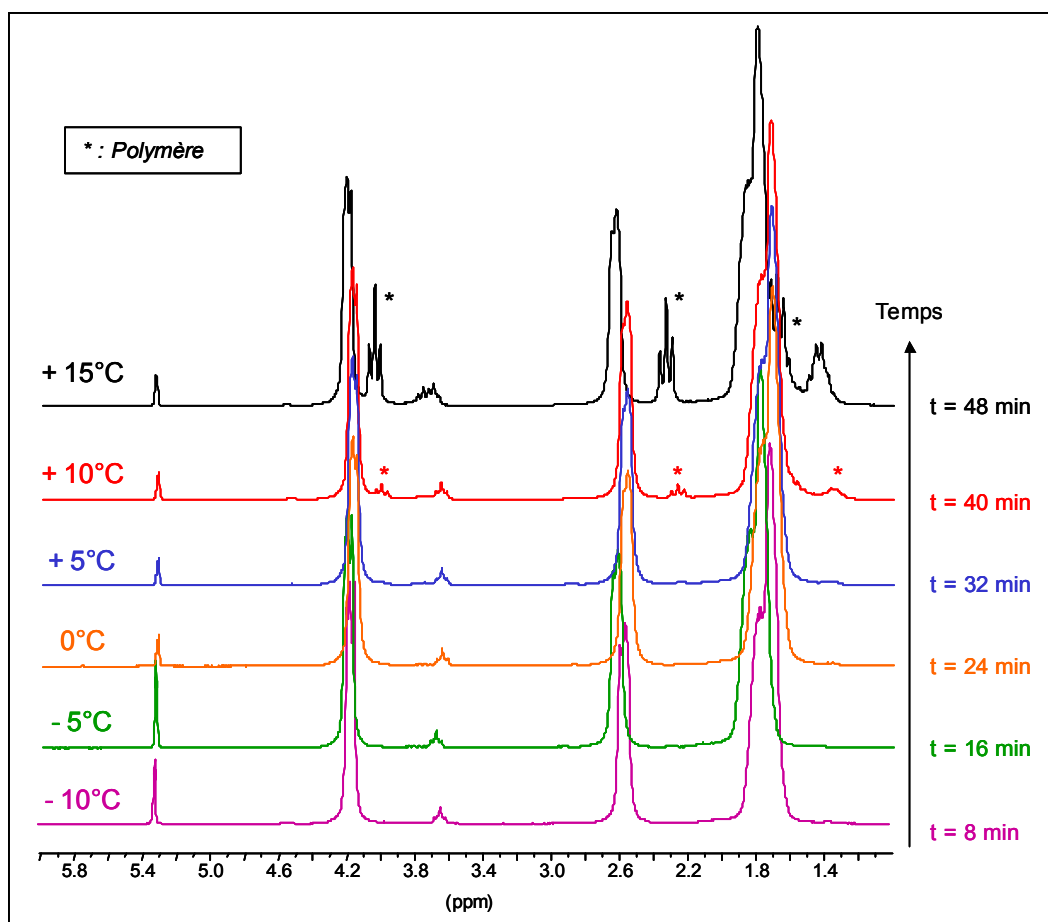


Figure 4 : Influence de la température sur la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   
 $[\text{BH}_4]_0 = 13,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 430 \text{ mmol.L}^{-1}$

Ainsi, la procédure adoptée est la suivante : l'amorceur est mis en solution dans du  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  dans un tube RMN-Young en boîte-à-gants, puis l' $\epsilon$ -CL et le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , préalablement refroidis (dans le congélateur de la boîte-à-gants), sont ajoutés. Le tube est ensuite immédiatement placé dans un bain à  $-30^\circ\text{C}$  le temps de pré-régler le spectromètre. Les réglages sur le tube (shim et gain) sont alors effectués à  $0^\circ\text{C}$ . La sonde est enfin thermostatée à  $23^\circ\text{C}$  (passage de  $0^\circ\text{C}$  à  $23^\circ\text{C}$  en une minute) et l'enregistrement débute.

Les conversions en monomère sont alors déterminées en effectuant le rapport des intégrations des pics relatifs au monomère, d'une part, et au polymère, d'autre part. Nous avons utilisé pour cela les signaux à 2,6 ppm et à 2,3 ppm correspondant aux méthylène en  $\alpha$  du carbonyle car ils sont mieux résolus que ceux en  $\alpha$  de l'oxygène à 4,3 ppm et 4,0 ppm (Figure 5). En outre, en l'absence d'étalon interne, nous avons normalisé le signal du monomère  $I_M$  en le rapportant à la somme totale  $I_M + I_P$ .

$$\text{Conv. (Monomère)} = 1 - \frac{I_M}{I_M + I_P} \qquad \text{Conv. (Polymère)} = \frac{I_P}{I_M + I_P}$$

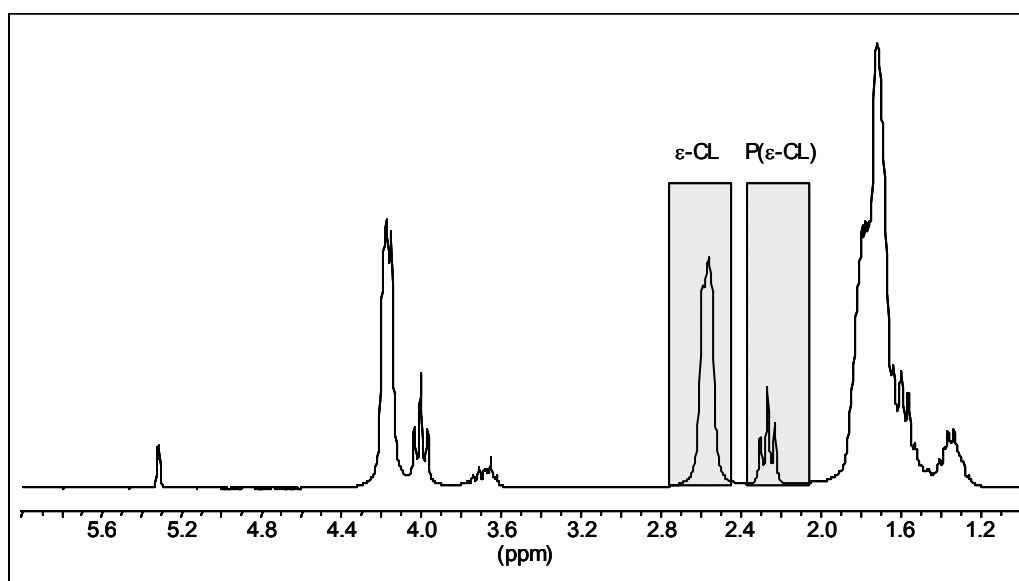


Figure 5 : Détermination de la conversion en monomère

Nous avons également vérifié que les valeurs des conversions calculées à partir de l'intégrale en polymère  $I_P$  sont identiques à celles calculées à partir de  $I_M$ .

L'évolution générale du spectre RMN  $^1\text{H}$  du milieu réactionnel au cours de la polymérisation est représenté, à titre d'exemple, sur la figure 6. Nous avons, alors, déterminé les variations de la conversion en monomère à 23°C pour trois concentrations en amorceur avec  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  (Tableau 2).

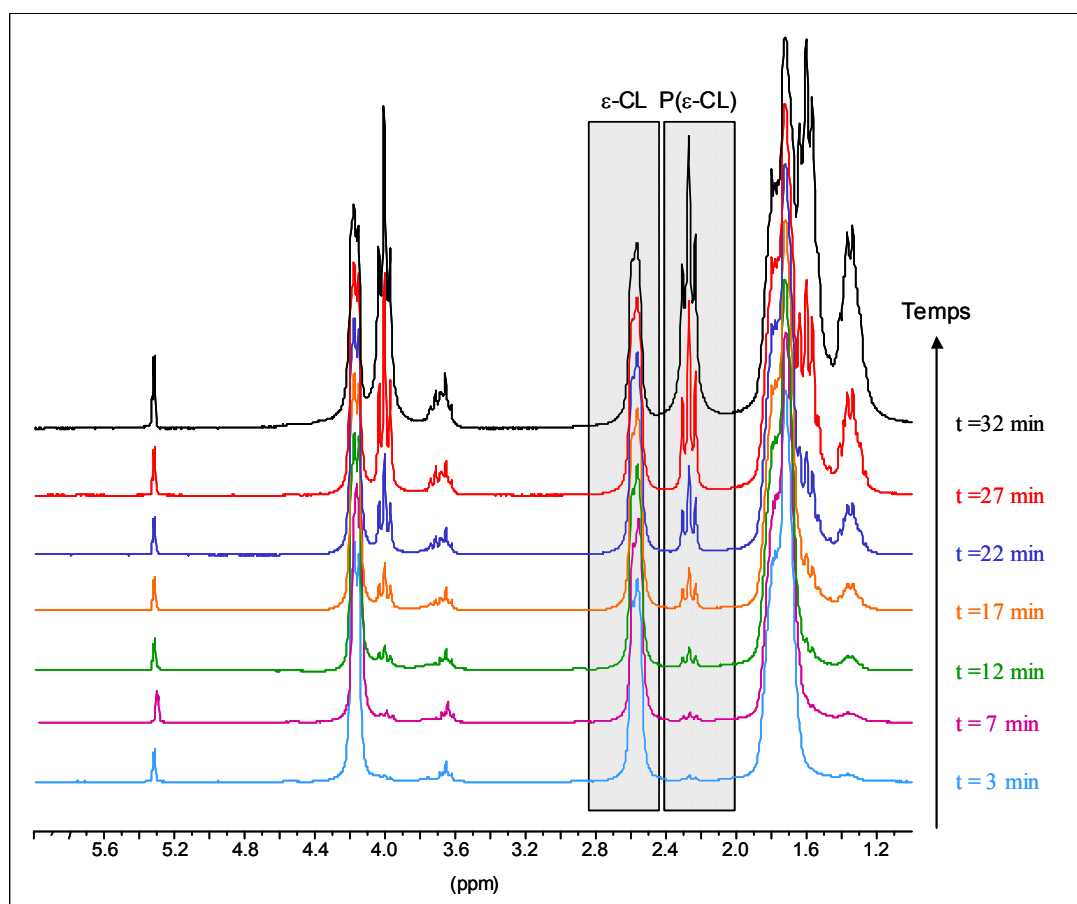


Figure 6 : Evolution de la conversion en monomère à 6°C de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   
 $[\text{BH}_4]_0 = 12,51 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 430 \text{ mmol.L}^{-1}$

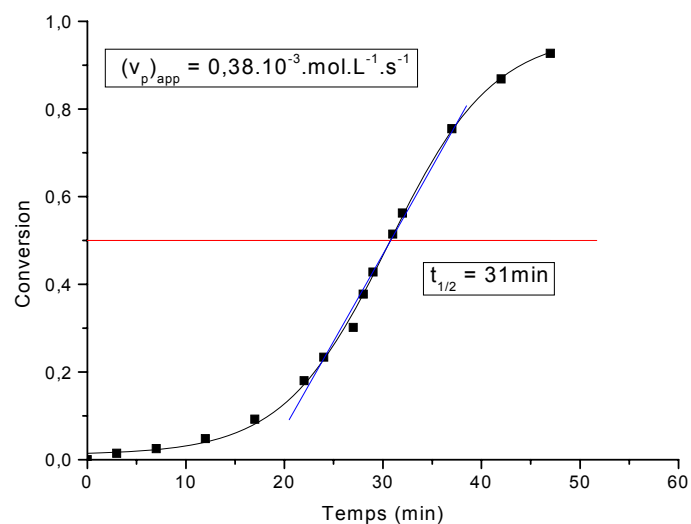


Figure 7 : Variation de la conversion en monomère en fonction du temps, déterminée par RMN  $^1\text{H}$ , lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$   
 Solvant :  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Température : 6°C,  $[\text{BH}_4]_0 = 12,51 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 430 \text{ mmol.L}^{-1}$



Ces résultats confirment ce qui avait été observé précédemment lors des études préliminaires par prélèvement :

- il existe toujours une période d'induction dont la durée est dépendante de la température de polymérisation ;
- la vitesse apparente de polymérisation varie avec la concentration en amorceur et la température ;
- la conversion est dans tous les cas quantitative dans le domaine d'erreur expérimental.

Comme observé avec la technique des prélèvements, la vitesse de polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par le complexe trifonctionnel est plus de six fois supérieure à celle observée avec l'amorceur monofonctionnel.

Amorceur	$[\text{BH}_4]_0$ <sup>a)</sup> (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\epsilon\text{-CL}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$(v_p)_{\text{app}}$ (10 <sup>-3</sup> .mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_{\text{app}}$ <sup>b)</sup> (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Temp. (°C)
<b>Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub></b>	12,51	0,43	0,38	0,07	6
	6,12	0,43	2,62	1,00	23
	3,12	0,43	1,75	1,31	23
	3,06	0,43	1,39	1,06	23
<b>(Cp*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF)</b>	3,74	0,29	0,15	0,14	23
	3,15	0,29	0,15	0,16	23
	1,97	0,29	0,09	0,16	23

Tableau 2 : Valeurs de  $k_{\text{app}}$  et de  $(v_p)_{\text{app}}$ , déterminées par suivi RMN, de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> et (Cp\*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF)

Solvant : CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>a)</sup>  $[\text{BH}_4]_0 = [\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]_0$ , <sup>b)</sup>  $k_{\text{app}} = (v_p)_{\text{app}} / ([\text{BH}_4]_0 * [\epsilon\text{-CL}]_0)$

Il est possible de déterminer un ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la réaction de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, à partir de la loi d'Arrhénius (Equation 3) avec la valeur de  $k_{\text{app}}$  à 6°C et la moyenne de la valeur de  $k_{\text{app}}$  à 23°C :

$$k = A \cdot \exp[-(E_a)/(RT)]$$

**Equation 3 : loi d'Arrhénius**

*k* : constante de vitesse, *A* : facteur de fréquence,  
*E<sub>a</sub>* : énergie d'activation, *R* : constante de Rydberg,  
*T* : Température

qui conduit à l'expression de l'énergie d'activation (Equation 4) :

$$E_a = \frac{R (T_{6^\circ\text{C}} \times T_{23^\circ\text{C}})}{T_{6^\circ\text{C}} - T_{23^\circ\text{C}}} \ln \left( \frac{k_{\text{app}(6^\circ\text{C})}}{k_{\text{app}(23^\circ\text{C})}} \right)$$

**Equation 4 : Expression de l'énergie d'activation**

Dans le cas qui nous concerne, l'énergie d'activation a été évaluée à 110 kJ.mol<sup>-1</sup>.

### III CONCLUSION

L'allure des courbes de cinétique indique l'existence d'une période d'induction, expliquant une vitesse d'amorçage plus lente que la vitesse de propagation.

De plus, les premiers résultats obtenus lors de cette étude cinétique ont permis de confirmer l'influence de l'apport stéréoélectronique des ligands Cp\* sur la vitesse de polymérisation ; la vitesse de polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par (Cp\*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF) est plus lente que dans le cas de Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>.

Faute de temps, nous n'avons pu déterminer les ordres cinétiques partiels en monomère et en amorceur.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Penczek, S.; Duda, A.; Szymanski, R. et Biela, T. *Macromol. Symp.* **2000**, *153*, 1-15.
2. Onfroy Dulong, V. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France, **1999**.
3. Duda, A. et Penczek, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5981-5992.
4. Fan, L.; Zhang, L. et Shen, Z. *Polym. J.* **2004**, *36*, 91-95.
5. Yu, C.; Zhang, L. et Shen, Z. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2035-2039.
6. Save, M.; Schappacher, M. et Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889-899.
7. Schlaad, H. et Müller, A. H. *Polym. J.* **1996**, *28*, 954-959.



MECANISMES DE POLYMERISATION  
DE L' $\epsilon$ -CL ET DU TMC AMORCEE PAR  
DES COMPLEXES BOROHYDRURES  
DE TERRES RARES



**PARTIE 4 : MECANISMES DE POLYMERISATION DE  
L' $\epsilon$ -CL ET DU TMC AMORCEE PAR DES  
COMPLEXES BOROHYDRURES DE TERRES  
RARES**

<b>I</b>	<b>MECANISME DE POLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL AMORCEE PAR Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> : FORMATION DE P(<math>\epsilon</math>-CL) <math>\alpha,\omega</math>-DIHYDROXYTELECHELIQUE .....</b>	<b>121</b>
	I.1 ETAPE D'AMORÇAGE.....	122
	I.2 ETAPE DE PROPAGATION.....	125
<b>II</b>	<b>ANALYSE RMN DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS AVEC LE COMPLEXE MONOSITE (Cp*)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF).....</b>	<b>126</b>
<b>III</b>	<b>ETUDE DE LA FORMATION DU GEL LORS DE LA POLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL AMORCEE PAR LES COMPLEXES BOROHYDRURES DE TERRES RARES.....</b>	<b>133</b>
	III.1 COMPARAISON BOROHYDRURES DE TERRES RARES / ALCOOLATES DE TERRES RARES .....	134
	III.2 LIAISONS INTERVENANT DANS LA FORMATION DU GEL .....	135
<b>IV</b>	<b>ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS .....</b>	<b>137</b>
	IV.1 COMPARAISON ENTRE Ln(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> / (Cp*) <sub>2</sub> Sm(BH <sub>4</sub> )(THF) ET Ln[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OBH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] / (Cp*) <sub>2</sub> Sm[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OBH <sub>2</sub> )] (Ln = La, Nd, Sm).....	137
	IV.2 COMPARAISON ENTRE Ln(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> / (Cp*) <sub>2</sub> Sm(BH <sub>4</sub> )(THF) ET Ln[{O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C(O)} <sub>n</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OBH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] / (Cp*) <sub>2</sub> Sm[{O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C(O)} <sub>n</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OBH <sub>2</sub> )] (Ln = La, Nd, Sm) .....	140

IV.3 COMPARAISON ENTRE $\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ ET $\text{Ln}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ (Ln = La, Nd, Sm) .....	141
IV.4 COMPARAISON ENTRE $\text{Ln}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ (Ln = La, Nd, Sm) ET HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH.....	141
IV.5 LES DIFFERENTES LIAISONS IMPLIQUEES : B-H, C=O, (O)C-O, Sm-O .....	142
<b>V MECANISME DE POLYMERISATION DU TMC AMORCEE PAR <math>\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3</math>.....</b>	<b>145</b>
<b>VI CONCLUSION .....</b>	<b>151</b>



Les caractéristiques générales ainsi que le comportement cinétique de la polymérisation de l'ε-CL par les complexes borohydrures de terres rares étant établis, la question est maintenant de savoir quel est le mécanisme mis en jeu lors de cette polymérisation amorcée par de tels complexes. En effet, de la compréhension de ce mécanisme dépendent la maîtrise du processus global de cette polymérisation et l'optimisation du contrôle de la réaction ; le but ultime étant d'accéder à la synthèse d'architectures macromoléculaires, notamment de copolymères à base d'ε-CL (Partie 5).

Dans un premier temps, sur la base des résultats obtenus avec  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , un mécanisme est proposé. Afin de vérifier ces premières hypothèses et d'approfondir le fonctionnement de la polymérisation, une étude complémentaire est présentée avec l'amorceur monofonctionnel  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ .

Dans un deuxième temps, les résultats d'un suivi par spectroscopie Infra-Rouge des différentes espèces mises en jeu lors des étapes d'amorçage et de propagation sont discutés ; ils apportent les premiers éléments de réponse quant à la formation d'un gel « physique » lors de la polymérisation de l'ε-CL.

Finalement, afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle le groupement terminal  $-\text{OBH}_2$  de la  $\text{P}(\varepsilon\text{-CL})$  active est directement impliqué dans la formation du gel observé, l'étude de la polymérisation du TMC amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , conduisant à des extrémités de chaîne différentes, est présentée et un mécanisme est proposé.

## **I MECANISME DE POLYMERISATION DE L'ε-CL AMORCEE PAR $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ : FORMATION DE $\text{P}(\varepsilon\text{-CL})$ α,ω-DIHYDROXYTELECHELIQUE**

Les résultats obtenus avec  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , et présentés précédemment ainsi que les travaux préliminaires sur l'étape d'amorçage publiés par Guillaume et coll.,<sup>1</sup> nous permettent de proposer un mécanisme réactionnel qui est détaillé ci-dessous.

## I.1 Etape d'amorçage

Les complexes tris-borohydrure de terres rares utilisés présentent trois molécules de type base de Lewis (THF) coordonnées au métal afin de satisfaire sa sphère de coordination d'un point de vue stérique et électronique. Dans un premier temps, lors de la phase d'amorçage, la réaction de trois premières molécules d' $\epsilon$ -CL s'accompagne de la libération des trois molécules de THF coordonnées, pour donner l'adduit  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\epsilon\text{-CL})_3$  dans lequel l' $\epsilon$ -CL est coordonnée par l'oxygène du carbonyle ( $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Nd}$ )<sup>2,3</sup> (Schéma 1). Même si, à l'heure actuelle, aucune donnée sur la valeur de la constante diélectrique de l' $\epsilon$ -CL n'est disponible dans la littérature, le déplacement du THF par celle-ci est en accord avec de précédents résultats qui ont montré qu'elle est plus coordinante que le THF.<sup>2-6</sup> Néanmoins, la polymérisation étant, lors de ces études, réalisée dans le THF comme solvant, le monomère reste minoritaire et cette première étape est une réaction équilibrée.

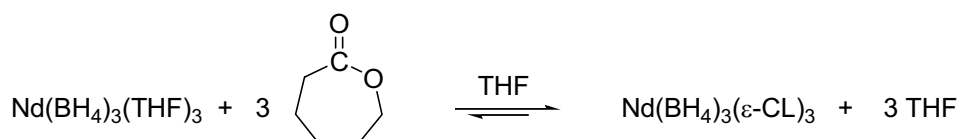
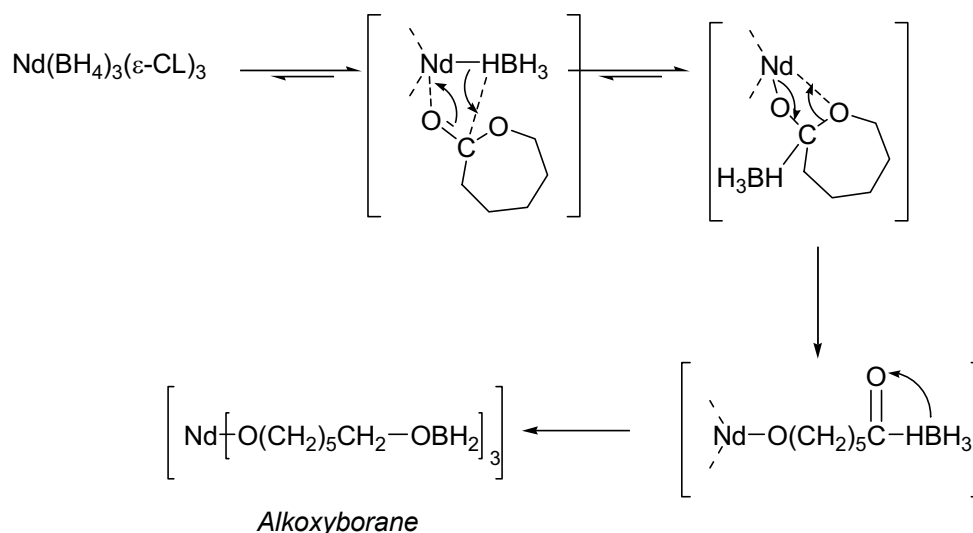


Schéma 1 : Réaction de trois molécules d' $\epsilon$ -CL avec  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  dans le THF

*Remarque* : Comme décrit précédemment (Partie 2), les ligands  $\text{BH}_4$  de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\epsilon\text{-CL})_3$  se coordinent de manière bi- et tridentate selon le mode  $\text{Nd}[(\mu_2\text{-H})_3\text{BH}]_2[(\mu_2\text{-H})\text{BH}_2](\text{THF})_3$ .<sup>7-14</sup> Ainsi, la liaison néodyme-borohydrure ( $\text{Nd-BH}_4$ ) impliquée dans la polymérisation est une liaison néodyme-hydrogène, représentée par  $\text{Nd-H-BH}_3$  dans les schémas suivants.

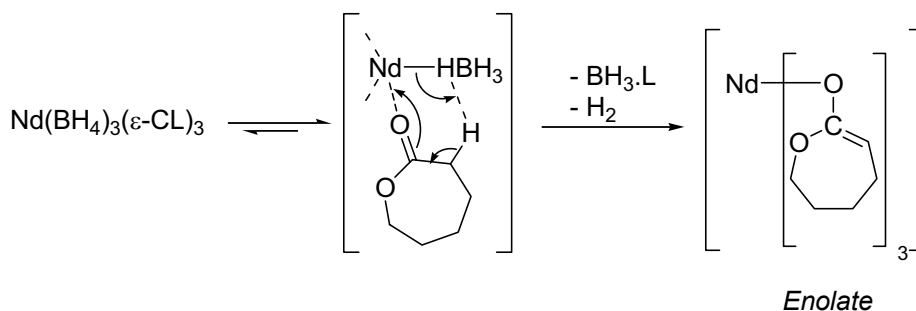
Suite à la coordination des trois molécules d' $\epsilon$ -CL, la formation de plusieurs produits peut être envisagée :

- un alkoxyborane,  $\text{Nd}[\text{O}(\text{CH}_2)_5(\text{CH}_2)(\text{OBH}_2)]_3$ , formé après ouverture du cycle au niveau de la liaison oxygène-acyle et réduction du carbonyle par le  $\text{BH}_3$  situé en position  $\alpha$  à l'extrémité de la chaîne (Schéma 2) ;



**Schéma 2 : Formation de l'alkoxyborane de néodyme**

- un énolate cyclique formé après abstraction par le ligand  $BH_4$  du proton en  $\alpha$  du groupement carbonyle (Schéma 3). Bien que cette réaction soit peu favorisée par rapport au transfert d'hydride conduisant à l'alkoxyborane, des énolates de terres rares sont connus dans la littérature ;<sup>15-21</sup>



**Schéma 3 : Formation de l'énolate de néodyme**

- un acétal formé par réaction entre le groupement  $BH_4$  et le carbonyle de l' $\epsilon$ -CL (Schéma 4). Un tel mécanisme a déjà été observé lors de la réaction de  $(Cp^*)_2Lu(Me)(THF)$  avec l' $\epsilon$ -CL<sup>22</sup> ou de  $Nd(BH_4)_3(THF)_3$  avec  $Me_2C(O)$ .<sup>23</sup>

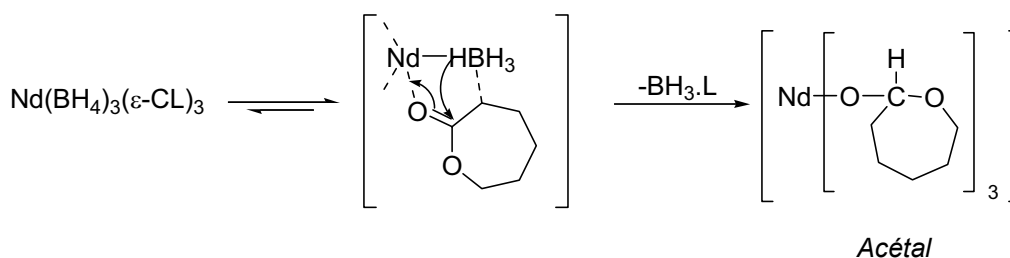


Schéma 4 : Formation de l'acétal de néodyme

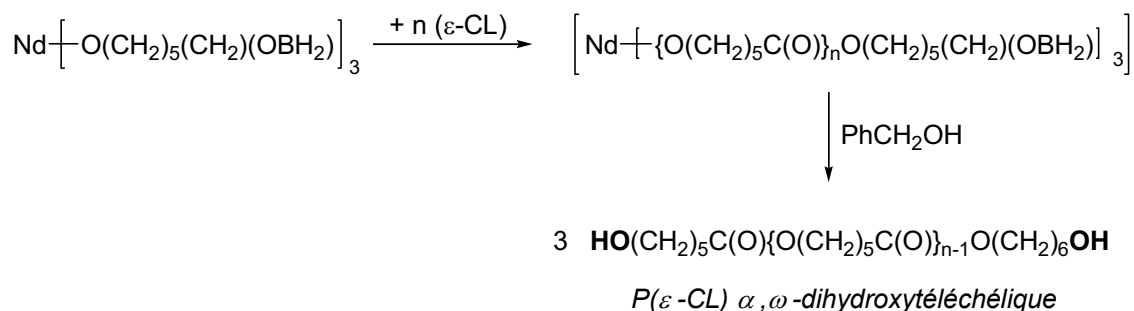
Il n'a pas été aisé de déterminer lequel de ces trois composés est réellement formé à l'issue de l'étape d'amorçage. En effet, le composé alors obtenu est insoluble dans les solvants organiques communs. De plus, le suivi *in situ* par RMN de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , n'a pas été possible du fait de l'élargissement trop important des signaux résultant du paramagnétisme du néodyme(III). Des spectres mieux résolus ont été obtenus par l'analyse connexe de la réaction de  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{Pyr})_3$  (complexe analogue diamagnétique) avec trois équivalents d' $\epsilon$ -CL. En effet, ainsi, le spectre RMN (dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) montre le déplacement de la pyridine par l' $\epsilon$ -CL, la disparition du signal  $\text{BH}_4$  de  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{Pyr})_3$ , l'apparition d'un nouveau quadruplet correspondant à une unité « BH » ( $-\text{OBH}_2$  ou  $\text{BH}_3\cdot\text{Pyr}$ ), la formation d'oligomères d' $\epsilon$ -CL concomitante à la disparition du monomère et un triplet à 3,73 ppm correspondant à un groupe  $\text{CH}_2\text{-O-Ln}$  ou  $\text{CH}_2\text{-OBH}_2$  (oligomères et/ou polymères actifs). L'ensemble de ces observations suggère la formation de l'intermédiaire alkoxyborane et non pas énolate ou acétal, et la formation d'une entité « BH » (Schéma 2).

Ainsi, lors de l'étape d'amorçage, le monomère se coordine au néodyme par l'oxygène de son carbonyle (selon le mode  $\eta^1$ ) puis s'insère au sein de la liaison Nd-H (après ouverture du cycle par rupture de la liaison O-acyle) pour finalement conduire à l'intermédiaire alcoolate  $[\text{Nd}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})(\text{HBH}_3)]_3]$ . Le ligand  $\text{HBH}_3$  réagit ensuite avec le carbonyle adjacent pour donner, par réduction, le composé homoleptique du néodyme trivalent, l'alkoxyborane  $[\text{Nd}[\text{O}(\text{CH}_2)_5(\text{CH}_2)(\text{OBH}_2)]_3]$  (Schémas 1 et 2).

Le mécanisme de cette phase d'amorçage, dans laquelle intervient une réaction équilibrée et un réarrangement, est en accord avec la période d'induction observée lors de l'analyse cinétique (amorçage lent).

## I.2 Etape de propagation

L'amorceur  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  est donc le précurseur de l'alkoxyborane  $[\text{Nd}[\text{O}(\text{CH}_2)_5(\text{CH}_2)(\text{OBH}_2)]_3$  issu de l'étape d'amorçage. Ce composé possède trois liaisons Nd-O au sein desquelles s'effectue la polymérisation conduisant au polymère actif  $[\text{Nd}-\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_5(\text{CH}_2)(\text{OBH}_2)]_3$  (Schéma 5).<sup>1</sup>



**Schéma 5 : Proposition de mécanisme pour les étapes de propagation et de désactivation pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$**

Lors de la désactivation par l'alcool benzylique, l'hydrolyse des chaînes polymère en croissance conduit à une  $P(\epsilon\text{-CL})$   $\alpha, \omega$ -dihydroxytéléchélique ; l'une des extrémités -OH provenant de l'hydrolyse de la liaison Nd-O, l'autre provenant de l'hydrolyse du groupe -OBH<sub>2</sub>. En effet, les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des  $P(\epsilon\text{-CL})$  synthétisées à partir de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ne présentent que des signaux à 3,6 ppm en RMN <sup>1</sup>H et à 34,3 en RMN <sup>13</sup>C correspondant aux CH<sub>2</sub>OH en extrémités de chaîne. Une rupture de la liaison O-alkyle aurait conduit à une extrémité de chaîne acide, -CH<sub>2</sub>-C(O)OH, et une extrémité de chaîne alkyle, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> (Schéma 6), dont les signaux caractéristiques ( $\delta_{1\text{H}}(\text{HOC}(\text{O})\text{-CH}_2) = 2,4$  ppm et ( $\delta_{1\text{H}}(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 1,0$  ppm ;  $\delta_{13\text{C}}(\text{C}(\text{O})\text{OH}) = 180$  ppm) ne sont pas observés. La présence de ces deux hydroxyles terminaux confirme donc que l'ouverture du monomère se fait exclusivement au niveau de la liaison O-acyle (Schéma 6).

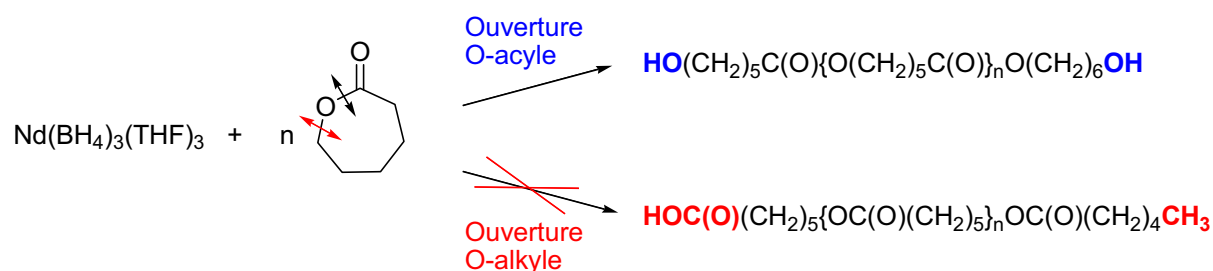


Schéma 6 : Ouvertures de cycle possible de l' $\epsilon$ -CL

La formation de P( $\epsilon$ -CL)  $\alpha,\omega$ -difonctionnalisée par un groupe hydroxyle a également été confirmée par l'analyse RMN (COSY, HMQC) et MALDI-TOF des polymères (voir Partie 2 III.1).

Compte tenu des caractéristiques générales des réactions de polymérisation (évolution des masses molaires, indices relativement étroits, ...), il ne semble pas exister de réactions spontanées de terminaison.

## II ANALYSE RMN DES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS AVEC LE COMPLEXE MONOSITE $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$

Outre le fait d'assurer la croissance d'une seule chaîne polymère par atome de métal, les amorceurs monofonctionnels, tels que  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , présentent également l'intérêt de permettre un meilleur entendement du mécanisme réactionnel. Dans notre cas, la présence de groupements pentaméthylcyclopentadiényle ( $\text{Cp}^*$ ), choisis comme ligands « spectateurs », induit un environnement stéréoélectronique qui devrait permettre d'améliorer la solubilité et la stabilité des intermédiaires réactionnels par rapport à ceux obtenus avec  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .<sup>24-26</sup>

Comme dans le cas de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , des molécules de type base de Lewis (THF,  $\epsilon$ -CL,  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL) ...) peuvent se coordiner au samarium. Pour une meilleure lisibilité, dans la suite de l'exposé, le ligand  $\text{BH}_4$  lié au samarium, de manière tridentate à l'état solide ( $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[(\mu_2\text{-H})_3\text{BH}]$ ),<sup>27</sup> sera schématisé  $\text{H-BH}_3$  et la liaison entre le Sm et le ligand  $\text{Cp}^*$  qui est pentahapto ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), sera représentée par  $\text{Cp}^*---\text{Sm}$ .

Au sein du complexe  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , le samarium est trivalent et possède 5 électrons non appariés. Comme brièvement abordé dans la partie 2 (Section III.1), cela confère un caractère paramagnétique au complexe et les déplacements chimiques des ligands coordonnés au métal sont modifiés par rapport à ceux des mêmes groupements libres. C'est le cas, notamment, du THF dans le complexe  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , **1a**, dont les pics apparaissent à 0,04 et -0,9 ppm (Figure 1) alors que les valeurs des déplacements chimiques du THF libre sont de 3,60 et 1,72 ppm. De même, les protons du ligand  $\text{BH}_4$  coordonné au samarium apparaissent à -19,0 ppm ( $J_{\text{B-H}} = 80$  Hz) alors que dans  $\text{LiBH}_4$  ils résonnent à +0,6 ppm sous forme d'un triplet résolu. La nature paramagnétique du Sm(III) et la présence des deux ligands  $\text{Cp}^*$  facilitent donc, dans le cas présent, l'observation des intermédiaires de réaction.

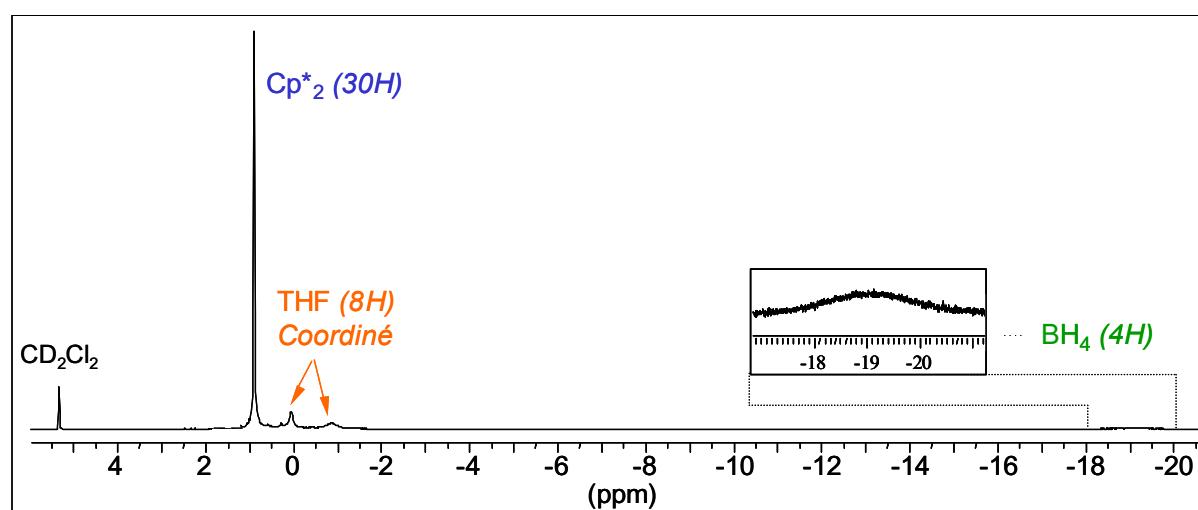


Figure 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

*Remarque* : Le bore est un noyau quadrupolaire de spin  $3/2$  ce qui explique le pic large obtenu pour le signal des protons du  $\text{BH}_4$  ( $w_{1/2} = 560$  Hz).

Afin d'approfondir le mécanisme mis en jeu lors de l'étape d'amorçage, nous avons, dans un premier temps, étudié par RMN la réaction équimolaire entre  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  et  $\epsilon$ -CL dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (expérience réalisée en tube RMN). Le dichlorométhane a été choisi comme solvant afin de limiter la compétition entre la coordination de l' $\epsilon$ -CL et du THF (utilisé comme solvant lors des premières expériences avec  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ). Dès ajout du monomère, la solution initialement orange s'éclaircit pour devenir jaune ; la réaction conduit à la formation rapide de l'adduit  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$ , **1b**, et s'accompagne de la libération

du THF suite à l'échange entre le THF et l' $\epsilon$ -CL, au pouvoir coordinant plus élevé (Schéma 7).

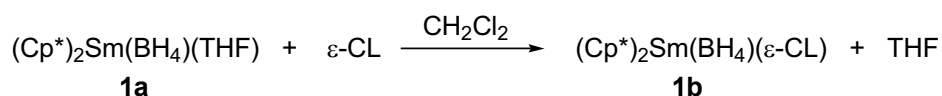


Schéma 7 : Réaction d'une molécule d' $\epsilon$ -CL avec  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

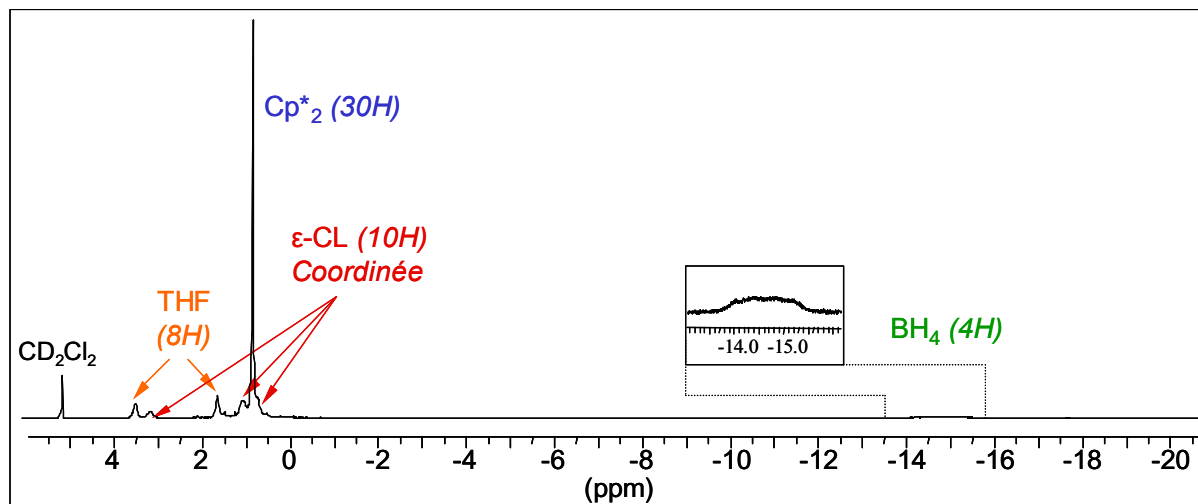


Figure 2 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Comme observé sur la figure 2, le THF libéré apparaît en zone « diamagnétique » alors que l' $\epsilon$ -CL coordonnée voit ses déplacements chimiques évoluer par rapport à l' $\epsilon$ -CL libre ( $\epsilon\text{-CL}_{\text{libre}}$  : RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz)  $\delta = 4,18$  (t,  $J_{\text{H-H}} = 4,6$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 2,57 (t,  $J_{\text{H-H}} = 5,1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ), 1,77 ppm (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ; ( $\epsilon\text{-CL}_{\text{coordonnée}}$  : RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz)  $\delta = 3,26$  (sl,  $w_{1/2} = 30$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1,17 (sl,  $w_{1/2} = 44$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ), 0,88 ppm (s superposé avec  $\text{Cp}^*$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ). Le déplacement chimique du  $\text{BH}_4$  passe, quant à lui, de -19,0 ppm à -14,8 ppm entre l'adduit au THF et celui à la caprolactone.

Ainsi, l'intermédiaire **1b** a pu être visualisé par RMN  $^1\text{H}$  contrairement à son homologue trifonctionnel de néodyme,  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\epsilon\text{-CL})_3$ , qui conduit directement à un précipité insoluble (voir plus haut, I.1). L'emploi de ligands  $\text{Cp}^*$  est à l'origine de cette amélioration de solubilité initiale du complexe. Néanmoins, avec le temps, ce complexe évolue vers un produit insoluble, orange, qui est certainement le dérivé  $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]]$ , **2**, comme indiqué par le résultat de son hydrolyse (voir page



131). Pour cette raison, le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) de **1b** n'a pas pu être réalisé car le composé évolue rapidement (par rapport au temps nécessaire à l'accumulation des données).

Le spectre RMN  $^{11}\text{B}$  (128 MHz) de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$  est analogue à celui de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  ; le signal du bore est cependant sensible au remplacement du THF par l' $\epsilon$ -CL (-46,6 ppm dans **1b** contre -51,0 ppm dans **1a**).

*Remarque* : Afin de confirmer la formation de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$  et de faciliter l'attribution des signaux de la lactone dans **1b**, la préparation de l'adduit à la  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL),  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\gamma\text{-BL})$ , **1b**/ $\gamma$ -BL, analogue à **1b**, a été réalisée (Schéma 8). L'adduit **1b**/ $\gamma$ -BL ne peut évoluer vers la formation de  $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_4(\text{OBH}_2)]]$  puisque la  $\gamma$ -BL ne peut être polymérisée, son enthalpie standard de polymérisation étant positive.<sup>28</sup>

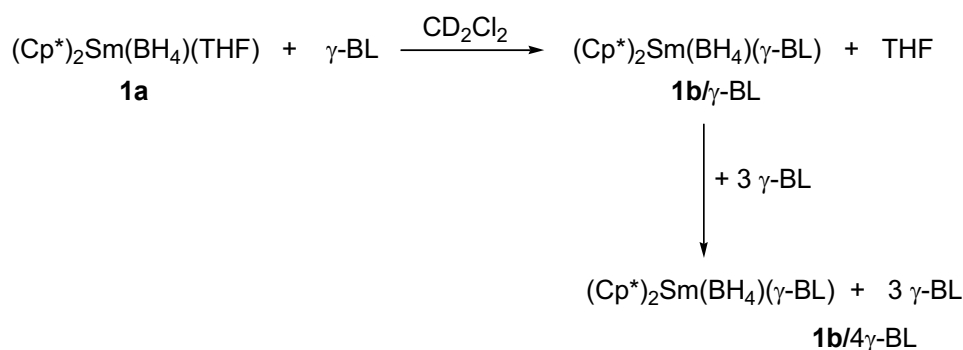


Schéma 8 : Réaction de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  avec une, puis trois molécules  $\gamma$ -BL

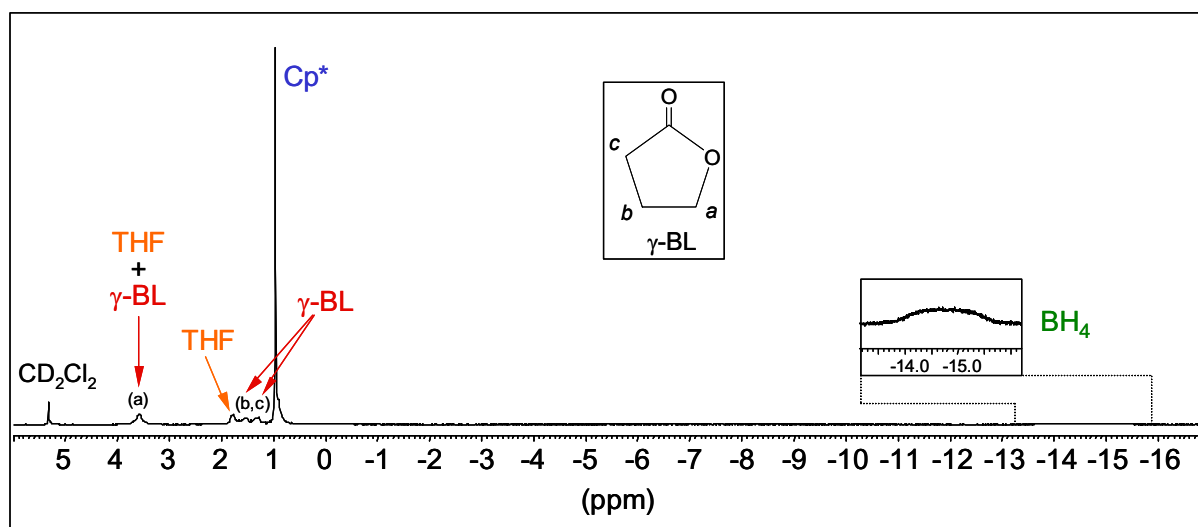


Figure 3 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\gamma\text{-BL})$ ,  $1\text{b}/\gamma\text{-BL}$ , dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

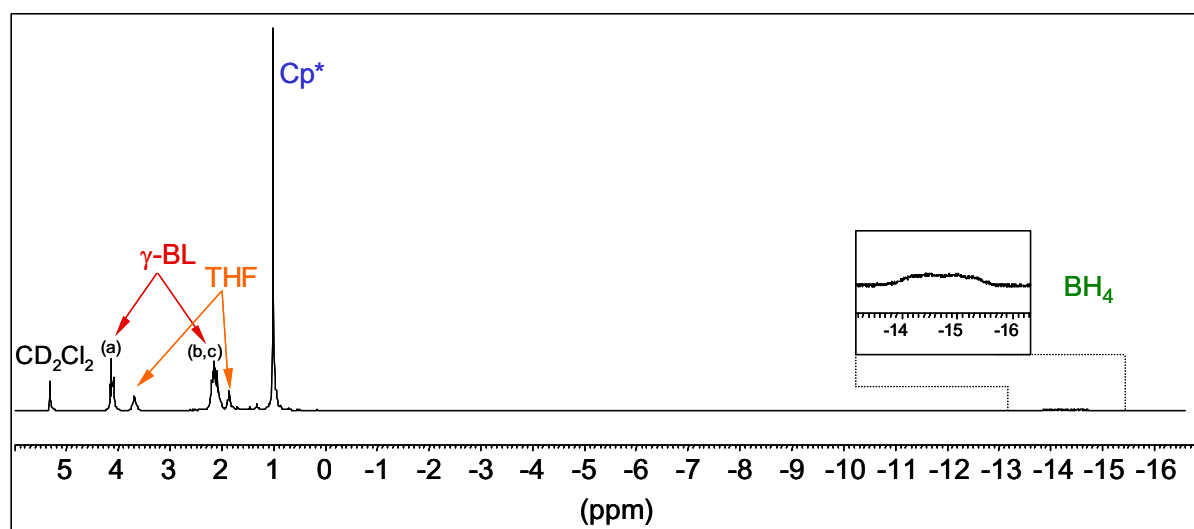


Figure 4 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) de  $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\gamma\text{-BL}) + 3 \gamma\text{-BL}]$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Comme dans le cas de **1b**, après ajout d'un équivalent de  $\gamma\text{-BL}$  à une solution de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , celle-ci s'éclaircit et devient jaune. Les protons du  $\text{BH}_4$  apparaissent à champs forts à  $-14,72$  ppm (Figure 3), soit à champs plus faibles de  $4,5$  ppm que dans  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , **1a**. Les signaux du THF libéré sont de nouveau en zone « diamagnétique ». Les signaux de la  $\gamma\text{-BL}$  de **1b**/ $\gamma\text{-BL}$ , quant à eux, sont légèrement blindés par rapport à ceux de la  $\gamma\text{-BL}$  libre ( $\gamma\text{-BL}_{\text{libre}}$  : RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz)  $\delta = 4,29$  (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz,  $-\text{OCH}_2$ ) ;  $2,42$  (t,  $J_{\text{H-H}} = 8,1$  Hz 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ) ;  $1,25$  ppm (q,  $J_{\text{H-H}} = 7,6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ )). Il semblerait que l'un des pics attribués à la  $\gamma\text{-BL}$  soit superposé à l'un des

pics du THF libre. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons ajouté jusqu'à trois autres équivalents de  $\gamma$ -BL à la solution pour obtenir **1b**/4 $\gamma$ -BL (Schéma 8) ; les signaux observés correspondent alors aux pics moyens de la  $\gamma$ -BL libre et de la  $\gamma$ -BL coordonnée. On contrôle ainsi le déplacement et la résolution des signaux (Figure 4). Les pics de la  $\gamma$ -BL ont ensuite été attribués ( $\gamma$ -BL<sub>coordonnée</sub> : RMN  $^1$ H (200 MHz) ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta = 3,56$  (sl,  $w_{1/2} = 27$  Hz, 4H + 2H, THF +  $\gamma$ -BL (a)) ; 1,52 (sl,  $w_{1/2} = 32$  Hz, 2H, b) ; 1,25 ppm (sl,  $w_{1/2} = 32$  Hz, 2H, c)) (Figure 3) à partir du spectre RMN 2D COSY  $^1$ H- $^1$ H de **1b**/ $\gamma$ -BL. La variation des déplacements chimiques entre la  $\gamma$ -BL coordonnée et la  $\gamma$ -BL libre est identique pour les protons correspondant à (a) et (b) mais supérieure pour ceux de (c) (plus proches du samarium). Ceci conforte l'hypothèse de la coordination initiale de la lactone au samarium par l'oxygène de son carbonyle,  $C=O \rightarrow Sm$ . Les signaux de l' $\epsilon$ -CL coordonnée de **1b** ont ensuite été attribués avec le même raisonnement.

Afin de confirmer la formation des intermédiaires  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(\epsilon-CL)$ , **1b**, puis  $(Cp^*)_2Sm[O(CH_2)_6O(BH_2)]$ , **2**, chacun des deux produits a été hydrolysé (**1b** ne pouvant être isolé, il a été hydrolysé *in situ*) ; le composé **2** (insoluble) a été isolé et caractérisé par Infra-Rouge (voir plus loin) et par analyse élémentaire.

Dans les deux cas, un mélange contenant de l' $\epsilon$ -CL et du 1,6-hexanediol a été obtenu. L' $\epsilon$ -CL ne peut provenir que de l' $\epsilon$ -CL coordonnée de **1b** et non d'un excès d' $\epsilon$ -CL, celui-ci étant préalablement éliminé par lavage (Schéma 9). De même, le 1,6-hexanediol ne peut résulter que de l'intermédiaire **2** et non de **1b** ou de **1c**. Ceci confirme l'évolution rapide de **1c** vers **2**, c'est-à-dire la réaction immédiate du  $BH_3$  avec le carbonyle. En outre, la formation de l'alcool comme produit d'hydrolyse conforte l'hypothèse d'une rupture oxygène-acyle du monomère ; aucun signal correspondant à une extrémité de chaîne HOC(O) relative à une rupture oxygène-alkyle n'est observé par RMN dans les spectres des produits issus de l'hydrolyse. Par contre, l'obtention de l'alcool et de l' $\epsilon$ -CL lors de l'hydrolyse de **1b** et **2** suggère l'existence d'un équilibre entre **1b** et **2**. On conçoit aisément que cet équilibre est déplacé vers la formation de **2** car cette espèce, moins soluble que **1b**, précipite. De même, lors de l'addition d'un excès d' $\epsilon$ -CL à **1a**, on observe que la formation de **2** est favorisée.

L'ensemble de ces résultats confirme la nature des intermédiaires réactionnels  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$ , **1b**, et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{BH}_2)]$ , **2**, et le mécanisme de l'étape d'amorçage de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  représenté schéma 9. En outre, l'équilibre possible entre **1a** et **1b** mais surtout entre **1b** et **2** est en accord avec une vitesse d'amorçage lente observée en milieu dichlorométhane.

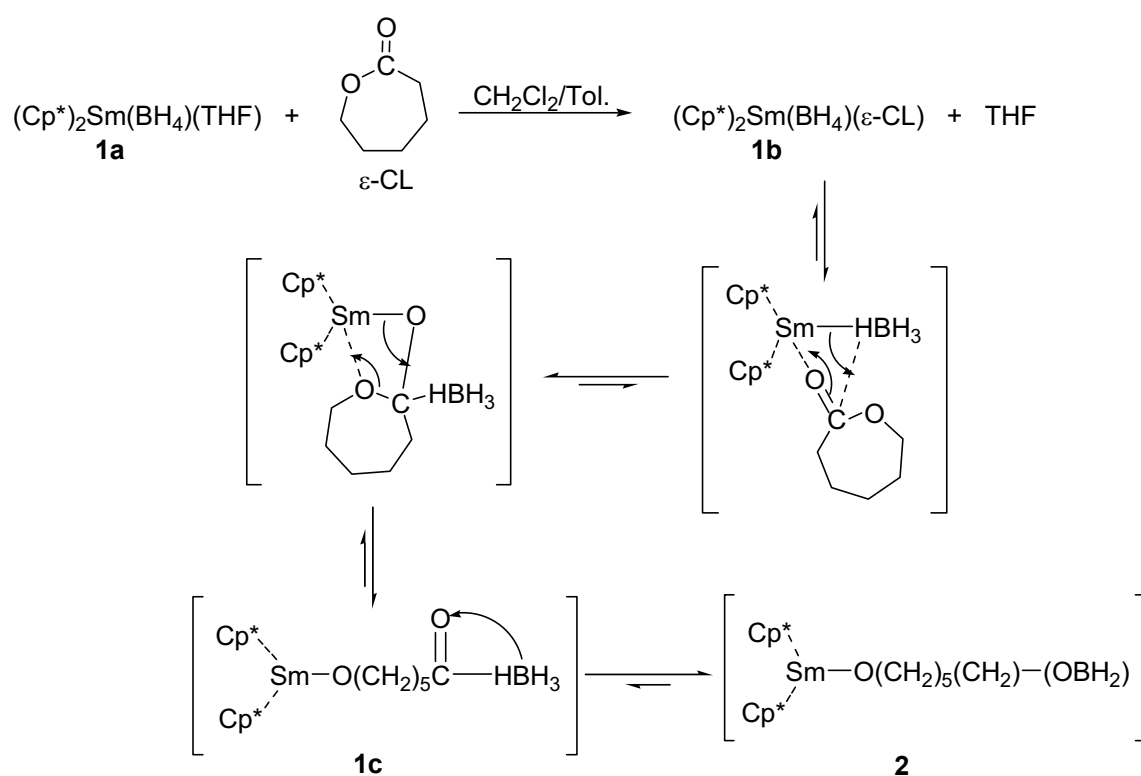


Schéma 9 : Mécanisme proposé pour l'étape d'amorçage de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , **1a**

Ainsi, lors de l'étape d'amorçage, la coordination de l' $\epsilon$ -CL par l'oxygène du carbonyle au samarium de **1b** est suivie de son insertion au sein de la liaison  $\text{Sm}-\text{HBH}_3$  avec rupture du cycle de la lactone au niveau de la liaison oxygène-acyle.<sup>1,29,30</sup> Le groupement borohydride réagit alors immédiatement avec la fonction carbonyle adjacente pour former l'alkoxyborane,  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{BH}_2)]$ , **2**, porteur d'une liaison  $\text{Sm}-\text{O}$  et d'une extrémité de chaîne  $\text{CH}_2\text{O}(\text{BH}_2)$  (Schéma 9).

Par la suite, à partir du composé **2**, la polymérisation a lieu par insertions successives du monomère dans la liaison  $\text{Sm}-\text{OCH}_2$  (Schéma 10). Ceci a été conforté par l'utilisation indépendante du composé **2** (isolé par lavage) pour préparer une  $\text{P}(\epsilon\text{-CL})$   $\alpha,\omega$ -dihydroxytéléchélique.

Les analyses élémentaires (Cf Partie expérimentale) de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$  et de Sm-2 confirment la formation des espèces alkoxyboranes **2**.

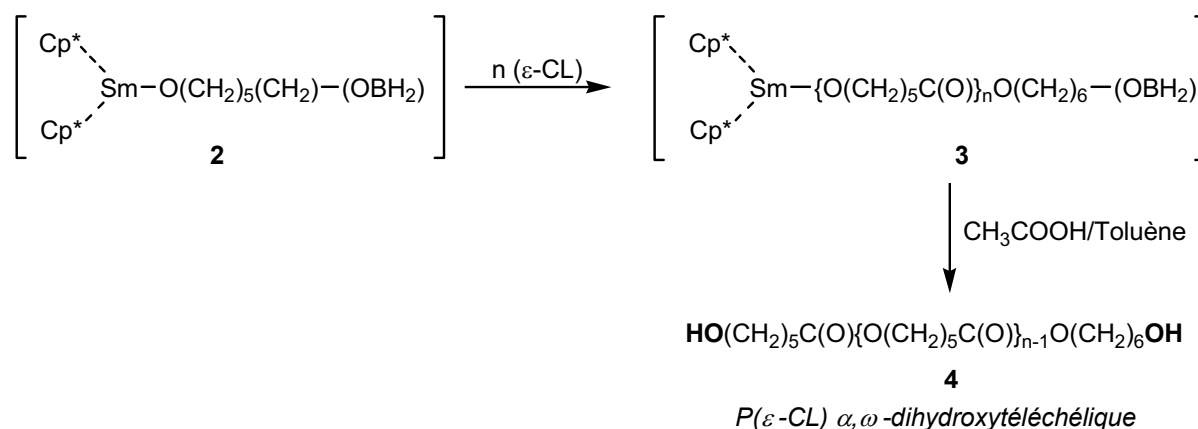


Schéma 10 : Mécanisme proposé pour les étapes de propagation et de désactivation lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$

Le mécanisme réactionnel, initialement établi avec  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ,<sup>1</sup> a été approfondi. Bien que les métaux soient différents (Nd et Sm), la contribution stéréoélectronique des deux ligands  $\text{Cp}^*$  de **1a** permet de rendre l'intermédiaire  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$  plus stable que l'analogue  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\epsilon\text{-CL})_3$  (Nd-**1b**) ; cela facilite sa caractérisation. Ainsi, l'utilisation du complexe monofonctionnel  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , **1a**, dans lequel les deux ligands  $\text{Cp}^*$  modifient l'environnement stéréoélectronique du métal, a permis de caractériser le premier intermédiaire réactionnel  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$ , **1b**.

Le mécanisme de polymérisation de l' $\epsilon$ -CL est similaire pour tous les borohydrides de terres rares  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ .

### III ETUDE DE LA FORMATION DU GEL LORS DE LA POLYMERISATION DE L' $\epsilon$ -CL AMORCEE PAR LES COMPLEXES BOROHYDRURES DE TERRES RARES

Afin d'approfondir le mécanisme de polymérisation, nous avons souhaité tenter d'élucider la formation du gel observée lors des réactions effectuées en milieu plus concentré. En effet, la détermination et la compréhension des facteurs responsables de ce phénomène

observé avant désactivation sont nécessaires pour envisager, ensuite, la synthèse contrôlée de copolymères à base d' $\epsilon$ -CL, notamment à blocs (Partie 5).

La méthode choisie pour aborder cette problématique est l'analyse par spectroscopie Infra-Rouge (IR) des différents intermédiaires réactionnels du processus de polymérisation.

### III.1 Comparaison borohydrides de terres rares / alcoolates de terres rares

La polymérisation de l' $\epsilon$ -CL « amorcée » par les complexes borohydrides de terres rares  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  mène à la formation d'un gel, dans nos conditions opératoires ( $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1,18 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{BH}_4]_0 \sim 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , voir Partie 2). Ce gel est transparent et sa couleur diffère en fonction de l'amorceur utilisé ; il est incolore dans le cas de  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  et  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , très légèrement bleuté avec  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  et jaune avec  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ . Il est stable thermiquement et disparaît après désactivation à l'acide acétique. Tous ces résultats suggèrent qu'il s'agit d'un gel « physique » (sans liaisons covalentes impliquées). La polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par les alcoolates de terres rares «  $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  » ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}$ ), dans des conditions expérimentales parfaitement identiques à celles utilisées avec les borohydrides (concentrations initiales en amorceurs, en monomère, solvants, technique de manipulation en burette), ne conduit pas à la formation de gel. Comme dans chacun des cas (alcoolates de terres rares ou borohydrides de terres rares), seules les extrémités de chaîne des polymères en croissance diffèrent (Figures 5 et 6) ; on peut donc supposer que l'extrémité de chaîne  $-\text{OBH}_2$  est impliquée dans la formation du gel. Ceci serait en accord avec la disparition du gel observée lors de la désactivation du système en croissance (l'hydrolyse de la fonction  $-\text{OBH}_2$  menant à un groupement  $-\text{OH}$ ).

La question importante de ce phénomène semble donc relative à la nature des interactions potentielles que peuvent former les extrémités de chaîne  $-\text{OBH}_2$ .

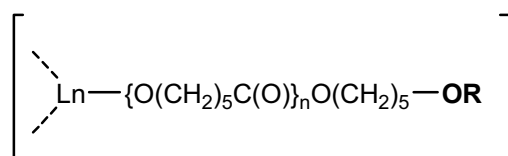


Figure 5 : Chaîne polymère en croissance lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des alcoolates de terres rares

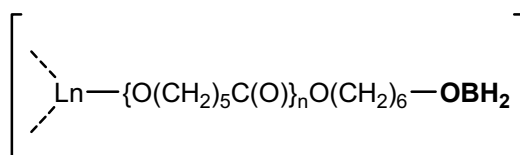


Figure 6 : Chaîne polymère en croissance lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des borohydrures de terres rares

### III.2 Liaisons intervenant dans la formation du gel

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont mentionné la formation d'un gel lors de la polymérisation d'esters cycliques amorcée par des complexes de terres rares.<sup>31-33</sup> Agarwal a obtenu un gel lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des  $(\text{Cp})_3\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$ ;  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 4,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Ln}] = 32 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans le toluène.<sup>31</sup> Ce phénomène a également été observé par Okuda durant la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par des complexes lanthanocène bimétalliques  $\text{Li}[\text{Ln}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{R}^1\text{SiMe}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{R}^2)_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ;  $\text{C}_5\text{R}^1 = \text{C}_5\text{Me}_4, \text{C}_5\text{H}_4, 3\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}$ ;  $\text{R}^2 = \text{OMe}, \text{NMe}_2$ ).<sup>32</sup> Greiner et coll. rendent également compte de la formation d'un gel lors de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $[\text{La}_2(\text{NPPH}_3)_4(\mu\text{-NPPH}_3)_2(\mu\text{-THF})]$ .<sup>33</sup> Dans chaque cas, les auteurs attribuent la formation du gel à l'établissement d'un réseau résultant de la coordination des atomes de terres rares avec les atomes d'oxygène de la chaîne polymère en croissance ; ce phénomène a été initialement décrit par Schlaad et coll. lors de la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle par des alkyles d'aluminium.<sup>34</sup> Néanmoins, aucune expérience ou analyse ne vient confirmer cette supposition.

Dans notre cas, la fonction  $-\text{OBH}_2$  située à l'extrémité de la chaîne polymère est polarisée selon  $-\text{O}^{\delta-}-\text{B}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ . Plusieurs liaisons de type van der Waals sont alors envisageables ; elles peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires (Figure 7).

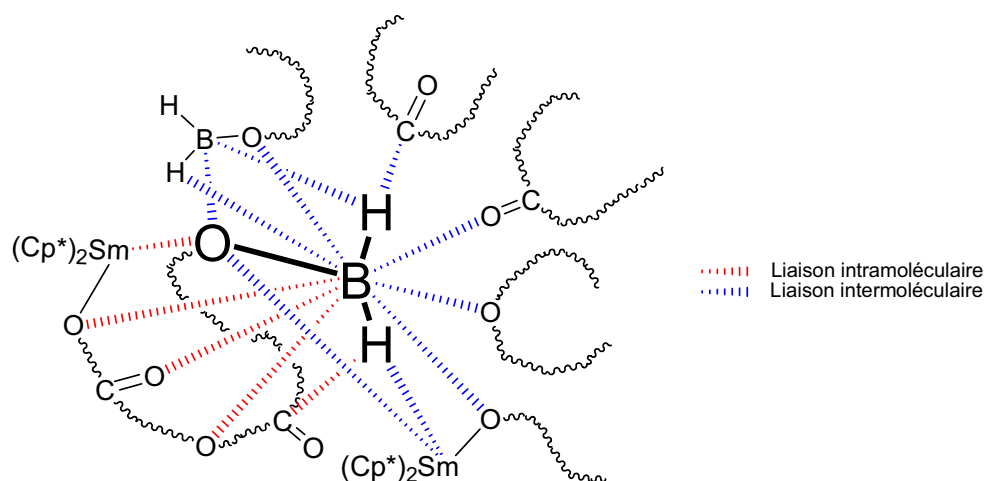


Figure 7 : Liaisons de van der Waals susceptibles d'être à l'origine de la formation du gel

L'existence de telles interactions permet, en outre, d'envisager l'apparition de réactions de transfert impliquant le groupe  $-OBH_2$ , en particulier lorsque des unités  $-OBH_2$  sont proches d'une extrémité active  $Sm-O$ . Dans ce cas, on peut éventuellement supposer la formation d'un hydruure ou d'un nouvel alcoolate de samarium susceptible de réamorcer la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL.<sup>22</sup>

Ceci semble être confirmé par le fait que lors de polymérisations de l' $\epsilon$ -CL réalisées en milieu dix fois plus dilué que les expériences effectuées précédemment, aucun gel n'est effectivement observé et les valeurs des masses molaires expérimentales sont en accord avec les valeurs des masses molaires théoriques. En effet, la dilution diminue le taux de ces interactions et donc la possibilité de réactions de transfert (Tableau 1).

$[\epsilon\text{-CL}]_0 / [\text{BH}_4]_0$	$[\text{BH}_4]_0$ <sup>a)</sup> (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\epsilon\text{-CL}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Conv. en Monomère <sup>b)</sup> (%)	$\bar{M}_n$ (théo) <sup>c)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_n$ (exp) <sup>d)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>e)</sup>
127	2,36	305	90%	12 900	12 500	1,5
364	1,65	630	99%	41 000	39 200	1,3

Tableau 1 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par  $Sm(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Température : 21°C, <sup>a)</sup>  $[\text{BH}_4]_0 = 3 [\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]_0$ ,

<sup>b)</sup> Déterminée par RMN<sup>1</sup>H, <sup>c)</sup>  $\bar{M}_n$  (théo) =  $[\epsilon\text{-CL}]_0 / [\text{BH}_4]_0 * 114^*$

Conv. (Monomère), <sup>d)</sup> Déterminée par CES avec un coefficient correcteur de 0,56, <sup>e)</sup> Déterminé par CES



## IV ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

De nombreuses interactions sont donc susceptibles d'assurer la cohésion du gel. Ainsi, si les diverses interactions illustrées figure 7 ont bien lieu, des changements plus ou moins significatifs (intensité et énergie) doivent être observés pour les bandes de vibration des liaisons B-H, B-O, C=O, (O)C-O et Sm-O.<sup>35-37</sup>

Pour cela, nous avons entrepris de comparer les spectres Infra-Rouge de  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (Ln = La, Nd, Sm) /  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  (composés 1), des premiers intermédiaires réactionnels  $\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$  /  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$  (composés 2) et des chaînes polymère en croissance à l'état gélifié  $\text{Ln}\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)_3$  /  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)$  (composés 3). Ces résultats ont aussi été comparés à ceux issus des spectres du monomère,  $\epsilon$ -CL, et du polymère formé,  $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})]_n\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ , (composé 4).

Tandis que l'ensemble des données correspondant à tous les intermédiaires borohydrures sera présenté et discuté, seuls les spectres enregistrés avec l'amorceur monofonctionnel  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  viendront illustrer cette partie ; les autres spectres obtenus à partir des complexes  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (Ln = La, Sm, Nd) et semblables à ceux obtenus avec  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  sont rassemblés en partie expérimentale. Après une présentation des résultats dans les paragraphes IV.1 à IV.4, ceux-ci seront ensuite discutés dans le paragraphe IV.5.

### IV.1 Comparaison entre $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , 1, et $\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ , 2, (Ln = La, Nd, Sm)

L'analyse par spectroscopie IR de complexes borohydrures de terres rares fournit des informations sur le mode de coordination des ligands  $\text{BH}_4$  au métal.<sup>7,8,38</sup> En effet, de tels composés présentent des bandes de vibration de la liaison B-H caractéristiques (2600-1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Le ligand  $\text{BH}_4$  tridentate, bidentate ou monodentate présente des bandes d'élongation spécifiques (Figure 8) :

- mode tridentate :  $\nu(\text{B-H}_{\text{terminal}}) = 2600\text{-}2450 \text{ cm}^{-1}$  (intense) et  $\nu(\text{B-H}_{\text{pontant}}) = 2100\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$  ;
- mode bidentate :  $\nu(\text{B-H}_{\text{terminal}}) = 2600\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$  (doublet intense),  $\nu(\text{B-H}_{\text{pontant}}) = 2150\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$  ;
- mode monodentate :  $\nu(\text{B-H}_{\text{terminal}}) = 2450\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$  (intense),  $\nu(\text{B-H}_{\text{pontant}}) = 2000 \text{ cm}^{-1}$  (intense).

De plus, les bandes de déformation sont généralement observées à des fréquences plus basses ( $\delta(\text{B-H}) = 1250\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ) quel que soit le mode de coordination.

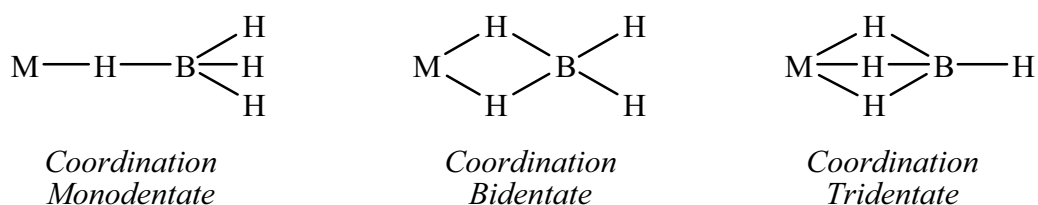


Figure 8 : Modes de coordination des ligands borohydrides

Bien que la détermination du mode de coordination des ligands  $\text{BH}_4$  dans les complexes  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  ne soit pas l'objet de la présente étude, quelques remarques et données sont nécessaires. L'analyse de spectres IR des complexes trisborohydrides  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) suggère la présence de deux ligands tridentates et un ligand bidentate, en accord avec la structure déterminée par analyse aux Rayons X.<sup>8-13,38</sup> Trois groupes de bandes correspondant aux  $\nu(\text{B-H}_{\text{terminal}})$  ( $2454\text{-}2427 \text{ cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{B-H}_{\text{pontant}})$  ( $2230\text{-}2110 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\delta(\text{B-H})$  ( $1167\text{-}1091 \text{ cm}^{-1}$ ) sont observés, comme indiqué dans la littérature pour  $\text{Ln} = \text{La}$  et  $\text{Nd}$ .<sup>12,13,38</sup> Le spectre de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  présente des bandes d'absorption intenses  $\nu(\text{B-H})$  à  $2427\text{-}2110 \text{ cm}^{-1}$  et  $\delta(\text{B-H})$  à  $1154$  et  $1107 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de groupements  $\text{BH}_4$  (Figure 8). Bien qu'aucune donnée IR de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  ne soit disponible dans la littérature, les bandes des liaisons B-H sont analogues à celles d'un groupement  $\text{BH}_4$  tridentate obtenues pour le composé bisborohydride  $(\text{C}_5\text{H}^i\text{Pr}_4)\text{Sm}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})$  ( $\nu(\text{B-H}) = 2461, 2200, 2130 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>39</sup> ou l'analogue cyclopentadiényle  $(\text{Cp})_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  ( $\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $\nu(\text{B-H}) = 2428, 2279, 2223$ ;  $\delta(\text{B-H}) = 1174 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>40</sup>. La nature exacte de la liaison  $\text{Sm-BH}_4$  du complexe  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  n'a pas été déterminée par analyse aux Rayons X car les atomes d'hydrogène n'ont pas pu être localisés.<sup>27</sup> Cependant, un mode de coordination tridentate

identique à celui constaté dans les structures cristallines de  $(C_5H^iPr_4)_2Sm(BH_4)^{39}$  et  $(C_5Me_4^iPr_4)_2Sm(BH_4)(THF)$  est attendu.<sup>27,38,41,42</sup> En effet, la distance de la liaison Sm-B de ces deux composés, respectivement 2,579(3)<sup>39</sup> et 2,624(3)<sup>38</sup> Å, est similaire à celle trouvée par Schumann pour  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(THF)$ , 2,60(2) Å.<sup>27</sup> Il est donc raisonnable de considérer le ligand  $BH_4$  de  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(THF)$  comme tridentate.

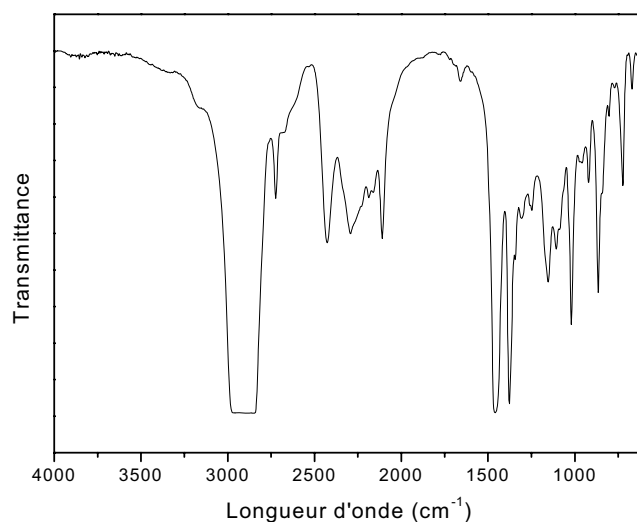


Figure 9 : Spectre Infra-Rouge de  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(THF)$  dans le nujol

Si l'on compare les spectres des premiers intermédiaires alkoxyborane, **2**, à ceux des amorceurs, **1**, on remarque, tout d'abord, que l'énergie de la bande  $\nu(B-H)$  s'est considérablement affaiblie suite à la formation de **2** ; la bande d'énergie la plus haute (2454-2427  $cm^{-1}$ ) présente au niveau des complexes **1** s'est déplacée vers des énergies plus basses (2439-2317  $cm^{-1}$ ) alors que les bandes d'énergie plus faible (2230-2110  $cm^{-1}$ ) de **1** ont migré vers des énergies plus fortes (2294-2160  $cm^{-1}$ ). De même, les deux bandes d'absorption  $\delta(B-H)$  (1167-1091  $cm^{-1}$ ) superposées au niveau des spectres de **1** se retrouvent à des énergies plus faibles (1168-1031  $cm^{-1}$ ) sur le spectre des intermédiaires alkoxyboranes, **2** (Figure 10).

Lorsque l'on passe des complexes **1** à l'alkoxyborane correspondant, **2**, deux bandes très larges et de faible intensité apparaissent dans la région des  $\nu(O-H)$  (3453-3141  $cm^{-1}$ ). Les bandes  $\nu(C-H)$  d'intensité moyenne centrées à 2726-2724  $cm^{-1}$  sont plus intenses dans les spectres des dérivés **1** que dans ceux de **2**. La bande d'absorption  $\nu(C=O)$  ne devrait pas apparaître sur les spectres des composés **2** qui ne possèdent aucune fonction carbonyle. Une bande de faible intensité est cependant observée à 1736-1734  $cm^{-1}$ , supérieure de 10-12  $cm^{-1}$  à

celle observée pour l' $\epsilon$ -CL et de  $8\text{-}6\text{ cm}^{-1}$  à celle enregistrée pour le polymère HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH, **4**. Il est également à noter que sur les spectres de **1**, les bandes d'absorption du THF ( $1020\text{-}1008\text{ cm}^{-1}$  et  $862\text{-}854\text{ cm}^{-1}$ ) correspondent à du THF coordonné.<sup>43,44</sup>

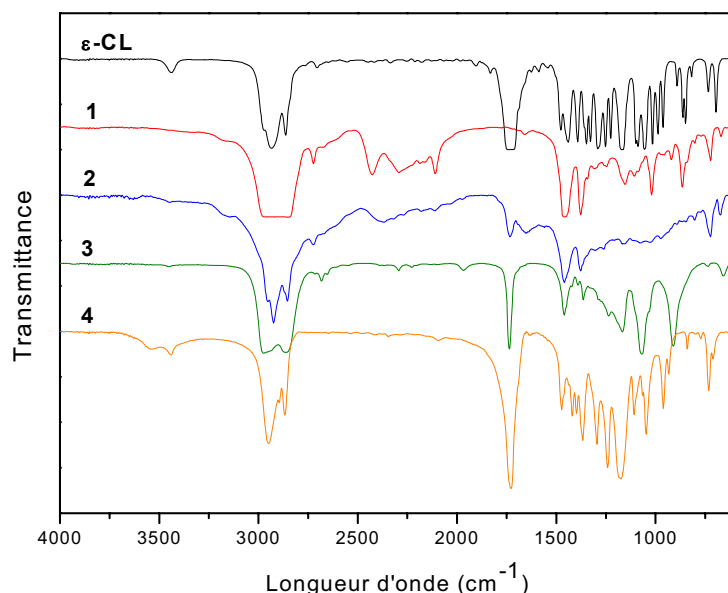


Figure 10 : Spectres Infra-Rouge de l' $\epsilon$ -CL, de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , **1**, de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ , **2**, de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})]_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)$ , **3**, et de HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH, **4**

#### IV.2 Comparaison entre $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , **1**, et $\text{Ln}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ , **3**, ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ )

Les bandes d'absorption intenses  $\nu(\text{B-H})$  présentes sur les spectres de **1** ( $2454\text{-}2427\text{ cm}^{-1}$  et  $2230\text{-}2110\text{ cm}^{-1}$ ) ont des intensités plus faibles et légèrement décalées vers des fréquences plus basses ( $2369\text{-}2096\text{ cm}^{-1}$ ) sur les spectres de **3**. Les deux bandes  $\delta(\text{B-H})$  relativement larges à  $1167\text{-}1152\text{ cm}^{-1}$  et à  $1107\text{-}1091\text{ cm}^{-1}$  de **1** sont déplacées vers des fréquences supérieures ( $1335\text{-}1164\text{ cm}^{-1}$ ) au niveau du spectre des polymères actifs, **3**. Des bandes d'absorption  $\nu(\text{O-H})$  ( $3567\text{-}3241\text{ cm}^{-1}$ ) de faible intensité apparaissent des spectres de **1** à ceux des composés **3** correspondants. L'élongation du carbonyle  $\nu(\text{C=O})$  est clairement déplacée de  $1724\text{ cm}^{-1}$  pour l' $\epsilon$ -CL vers des fréquences plus grandes ( $1737\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$ ) dans les gels polymères **3**. Cette valeur est supérieure de  $10\text{ cm}^{-1}$  à celle observée pour le polymère

HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH, **4**. Les deux pics du THF enregistrés dans les spectres de **3** sont caractéristiques de molécules libres (1078-1056  $\text{cm}^{-1}$  et 911-902  $\text{cm}^{-1}$ ) ; le THF coordonné de **1** sort à des fréquences plus élevées (1020-1008  $\text{cm}^{-1}$  et 862-854  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour chacun des trois composés **3**, une bande, non attribuée, apparaît systématiquement à 1967  $\text{cm}^{-1}$ .

#### IV.3 Comparaison entre $\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , **2**, et $\text{Ln}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , **3**, (Ln = La, Nd, Sm)

Les  $\nu(\text{B-H})$ , bandes de très forte intensité dans **1** (2454-2427 ; 2230-2110  $\text{cm}^{-1}$ ), sont de faible intensité dans **3** (2369-2096  $\text{cm}^{-1}$ ). De même, les  $\delta(\text{B-H})$  observées à 1168-1031  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres de **2** sont déplacées vers des énergies plus fortes (1335-1164  $\text{cm}^{-1}$ ) dans **3**. Les  $\nu(\text{O-H})$  des composés **2** et **3** apparaissent sous forme de bandes très larges de faible intensité respectivement à 3453-3141  $\text{cm}^{-1}$  et 3567-3241  $\text{cm}^{-1}$ . La  $\nu(\text{C-H})$ , centrée à 2726-2724  $\text{cm}^{-1}$  dans **2**, est déplacée vers 2683-2682  $\text{cm}^{-1}$  dans **3**. La  $\nu(\text{C=O})$ , observée dans **2** en bandes larges, apparaît à 1737-1735  $\text{cm}^{-1}$  dans **3** avec une forte intensité. Cette valeur est supérieure à celle du polymère (1728  $\text{cm}^{-1}$ ), **4**, et à celle du monomère (1724  $\text{cm}^{-1}$ ). Le THF utilisé comme solvant réactionnel pour la préparation des gels, **3**, apparaît sous forme de bandes très intenses à 1078-1056  $\text{cm}^{-1}$  et 911-902  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques du THF libre. Enfin, par rapport aux spectres de **2**, une nouvelle bande d'absorption à 1967  $\text{cm}^{-1}$  est présente dans les spectres de **3**.

#### IV.4 Comparaison entre $\text{Ln}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ / $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , **3**, (Ln = La, Nd, Sm) et HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH, **4**

La bande présente à 1967  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres de **3** a disparu dans le spectre du polymère isolé, **4**, de même que les bandes correspondant aux  $\nu(\text{B-H})$ ,  $\delta(\text{B-H})$  et au THF. Dans la série des composés **3** et **4**, on observe bien la  $\nu(\text{C-H})$  respectivement à 2721, 2683-2682, 2654  $\text{cm}^{-1}$  et 2948-2868  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre du polymère **4** présente une bande de  $\nu(\text{C=O})$  à 1728  $\text{cm}^{-1}$  d'énergie inférieure de 8  $\text{cm}^{-1}$  à la  $\nu(\text{C=O})$  des polymères actifs **3** et se rapproche de la  $\nu(\text{C=O})$  du monomère (1724  $\text{cm}^{-1}$ ). La  $\nu(\text{C-O})$  du polymère est présente à 1175  $\text{cm}^{-1}$

avec une forte intensité. Elle devrait également être observée au niveau des composés **3** mais elle se superpose aux pics de  $\delta(\text{B-H})$ .

#### IV.5 Les différentes liaisons impliquées : B-H, C=O, (O)C-O, Sm-O

Après la description des observations expérimentales, nous allons commenter l'évolution des bandes d'absorption des liaisons B-H, C=O, (O)C-O et Sm-O d'un point de vue qualitatif.

L'étude du comportement de la liaison B-H est *a priori* la plus intéressante à suivre. En effet, comme mentionné précédemment (paragraphe IV), les complexes borohydrides présentent une empreinte caractéristique dans la région (2430-1100  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondant aux  $\nu(\text{B-H})$  et  $\delta(\text{B-H})$ . De plus, les bandes de vibration assez intenses sont généralement faciles à suivre.

Les spectres IR de  $\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ , **2**, sont « intermédiaires » entre ceux de  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) /  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , **1**, et de  $\text{Ln}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ , **3** ; les  $\nu(\text{B-H})$  et  $\delta(\text{B-H})$  sont plus faibles pour **2** que pour **1**, mais plus intenses pour **2** que pour **3**.

L'intensité des bandes correspondant à l'élongation de B-H est très importante pour **1** (2454-2427  $\text{cm}^{-1}$  et 2230-2110  $\text{cm}^{-1}$ ), moyenne pour **2** (2439-2317, 2294-2027  $\text{cm}^{-1}$ ) et faible pour **3** (2369-2096  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les bandes de déformation  $\delta(\text{B-H})$  de **1** (1167-1091  $\text{cm}^{-1}$ ) sont déplacées vers des fréquences plus faibles pour **2** (1168-1031  $\text{cm}^{-1}$ ) et des fréquences supérieures pour **3** (1335-1164  $\text{cm}^{-1}$ ). Un tel déplacement bathochrome des bandes  $\nu(\text{B-H})$  et hypsochrome des  $\delta(\text{B-H})$  est en accord avec la participation du groupement B-H à des interactions de van der Waals. Les espèces homoleptiques sont susceptibles de contribuer à trois fois plus d'interactions de van der Waals que le composé monofonctionnel  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  ; au niveau des spectres, les intensités des bandes  $\nu(\text{B-H})$  et  $\delta(\text{B-H})$  sont effectivement bien plus intenses

pour les composés trifonctionnels que pour le composé monofonctionnel comme illustré figure 11.

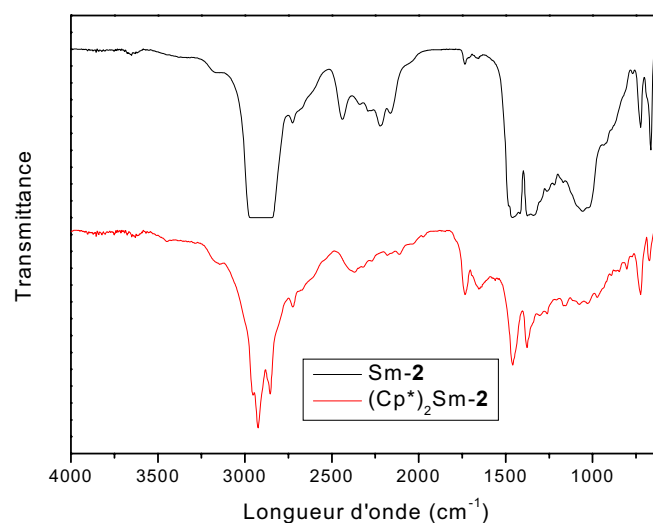


Figure 11 : Spectres IR de  $\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , **Sm-2**, et de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ , **(Cp\*)<sub>2</sub>Sm-2**

Les polyesters, en raison du groupement carbonyle C=O, présentent une bande d'absorption typique. Celle-ci, très intense, apparaît dans la région de  $1737\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  pour **3** et  $1728\text{ cm}^{-1}$  pour HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH comparé à  $1724\text{ cm}^{-1}$  pour l' $\epsilon$ -CL. *A priori*, si le groupement C=O était impliqué dans des interactions décrites figure 7, la  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de **3** devrait plutôt être observée à une fréquence inférieure à celle effectivement constatée. Une bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  d'intensité faible est également observée sur les spectres IR des intermédiaires alkoxyboranes, **2**, ( $1736\text{-}1734\text{ cm}^{-1}$ ) ; ceci est surprenant car les composés **2** ne possèdent pas de fonction carbonyle. Si l'on considère le mode de préparation de ces intermédiaires **2** à partir des composés **1** correspondant et d' $\epsilon$ -CL, cette bande d'absorption ne peut provenir que de  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\epsilon\text{-CL})_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$  ou de  $\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})(\text{HBH}_3)]_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})(\text{HBH}_3)]$ . La présence de cette bande dans le spectre de **2** suggère l'existence d'un équilibre entre  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\epsilon\text{-CL})_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$ , **1b**,  $\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})(\text{HBH}_3)]_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})(\text{HBH}_3)]$  et  $\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ , **2** (Schémas 2 et 8), comme observé précédemment lors de l'hydrolyse des intermédiaires (voir plus haut II.1).

La  $\nu(\text{C-H})$  est présente à des fréquences inférieures à  $3000\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres aussi bien de **2** ( $2726\text{-}2672\text{ cm}^{-1}$ ) et **3** ( $2721\text{-}2654\text{ cm}^{-1}$ ) que dans celui du polymère isolé  $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$  ( $2948, 2868\text{ cm}^{-1}$ ). Cette bande d'absorption, plus intense pour **3** (qui a une chaîne polyester plus longue que **2**), présente le même motif dans tous les spectres IR des composés **3** à une fréquence supérieure à celle du polymère  $\text{HO-P}(\epsilon\text{-CL})\text{-OH}$ .

La  $\nu(\text{C-O})$  provenant de la chaîne polyester n'est observée que pour les spectres de **3** et de  $\text{HO-P}(\epsilon\text{-CL})\text{-OH}$ , **4** ; alors que pour **3** cette bande se superpose aux absorptions  $\delta(\text{BH})$  et  $\nu(\text{C-O})_{\text{THF}}$ , elle se distingue sur les spectres du polymère **4** ( $1175\text{ cm}^{-1}$ ) et du monomère ( $1172\text{ cm}^{-1}$ ).

Peu de données concernant les vibrations  $\nu(\text{B-O})$  et  $\delta(\text{B-O})$  sont décrites avec précision dans la littérature. Il est indiqué que la  $\nu(\text{B-O})$  absorbe à des longueurs d'onde comprises entre  $1430\text{ cm}^{-1}$  et  $1335\text{ cm}^{-1}$  ou plus largement entre  $2100\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  et que la bande d'absorption  $\delta(\text{B-O})$  se situe dans la région de  $900\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ .<sup>45,46</sup> Aussi, les bandes d'absorption de la liaison B-O ne sont pas identifiables sur les spectres des composés **2** et **3**.

Pour les alcoolates de lanthanides, la  $\nu(\text{Ln-O})$  est décrite dans la région  $685\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ .<sup>13,47-51</sup> La plus faible longueur d'onde observable avec l'appareil utilisé lors de ce travail étant de  $500\text{ cm}^{-1}$ , les bandes d'absorption de  $\nu(\text{Ln-O})$  de **2** et **3** n'ont donc pas pu être détectées.

Enfin, les deux bandes d'absorption du THF coordonné sont aisément observables sur les spectres de **1** ( $1020\text{-}1008\text{ cm}^{-1}$  et  $862\text{-}854\text{ cm}^{-1}$ ) ; ces valeurs sont celles généralement obtenues pour les molécules de THF coordonnées à une terre rare trivalente,  $\text{Ln}(\text{III})$ ,<sup>43,44</sup> et sont plus faibles que celles du THF libre ( $1070$  et  $910\text{ cm}^{-1}$ )<sup>52</sup> observées sur les spectres de **3**.

On note donc une variation significative des fréquences d'absorption des liaisons B-H, O-H et C=O lors de la préparation de  $\text{Ln}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ , **3**, à partir de  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , **1**, via  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\epsilon\text{-CL})_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$  et  $\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3 / (\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ , **2**, concomitante à la formation d'un gel. Alors que les  $\nu(\text{B-H})$ ,  $\delta(\text{B-H})$  et  $\nu(\text{O-H})$  présentent des déplacements respectivement



batochromes, hypsochromes et bathochromes en accord avec les interactions de van der Waals concernées, la  $\nu(\text{C}=\text{O})$  manifeste curieusement un déplacement hypsochrome ; en effet, les liaisons impliquées dans des interactions de type van der Waals ont des fréquences d'absorption affaiblies.

Les autres liaisons, B-O, Ln-O ou C-O, impliquées dans ce type d'interactions ne conduisent à aucun résultat concluant car leurs bandes d'absorption ne sont pas observées ou sont mal résolues.

Toutes ces variations observées entre les spectres des composés **1**, **2**, **3**, **4** et ε-CL suggèrent la présence d'extrémités de chaîne -OBH<sub>2</sub> impliquées dans des interactions inter- ou intramoléculaires de type van der Waals dans les espèces en croissance, **3**. Ces interactions sont donc présumées contribuer à la formation du gel observé lors de la polymérisation de l'ε-CL amorcée par des complexes borohydrures de terres rares.

## **V MECANISME DE POLYMERISATION DU TMC AMORCEE PAR Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>**

Une autre approche visant à confirmer l'implication des extrémités de chaîne -OBH<sub>2</sub> dans la formation du réseau polymère consiste à préparer un polymère fonctionnalisé par un groupement différent de -OBH<sub>2</sub> et éventuellement à constater l'absence de gel dans le milieu actif.

Comme précisé auparavant dans ce manuscrit, la compréhension du mécanisme est nécessaire pour accéder à la synthèse d'architectures moléculaires de structure définie, notamment de copolymères, l'un des objectifs de l'ensemble des présentes recherches. Aussi, la P(ε-CL) étant un polymère semi-cristallin, il est judicieux d'envisager son association avec un polymère amorphe tel que le poly(triméthylène carbonate), P(TMC), afin de moduler les propriétés de dégradation du matériau final.

Avant de synthétiser des copolymères P( $\epsilon$ -CL)-*b*-P(TMC) (Partie 5), nous nous sommes donc intéressés au mécanisme de polymérisation du TMC amorcé par un complexe borohydrure de terres rares, en l'occurrence  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ . Le samarium étant paramagnétique, certaines expériences ont été réalisées avec  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  pour notamment faciliter certaines études par RMN  $^1\text{H}$ .

Tout d'abord, le suivi *in situ* par RMN  $^1\text{H}$  de la réaction stœchiométrique de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  avec le TMC (1 : 3) dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  montre que les trois molécules de THF sont déplacées par le TMC (observation du THF libre en solution) pour former l'adduit  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{TMC})_3$  (Schéma 11).

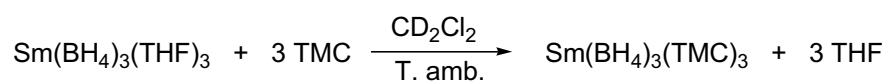


Schéma 11: Réaction du TMC avec  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

Le composé  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{TMC})_3$  étant insoluble dans les solvants organiques usuels, le TMC a donc été remplacé par un autre carbonate, le diéthylcarbonate ( $\text{Et}_2\text{CO}_3$ ), dont la réaction avec  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  conduit, de manière similaire, à la formation de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{Et}_2\text{CO}_3)_3$  (Schéma 12).

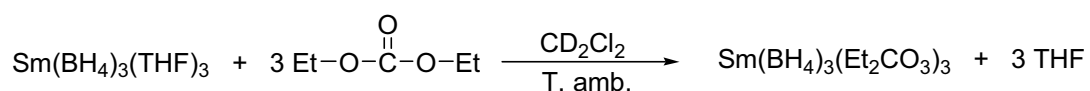


Schéma 12 : Réaction du diéthylcarbonate avec  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{Et}_2\text{CO}_3)_3$  (Figure 12) montre en effet le déplacement des signaux du THF initialement coordonné au samarium ( $\delta = 4,30 ; 2,30$  ppm) vers les signaux du THF libre ( $\delta = 3,80 ; 1,85$  ppm). Suite à la modification de la sphère de coordination du samarium, les protons du  $\text{BH}_4$  présentent un déplacement chimique qui varie de  $-10,4$  à  $-7,2$  ppm. Les signaux d' $\text{Et}_2\text{CO}_3$  sont eux aussi légèrement déplacés après leur coordination au samarium. Ces résultats indiquent, que comme l' $\epsilon$ -CL, le TMC se coordine à l'amorceur en déplaçant le THF.

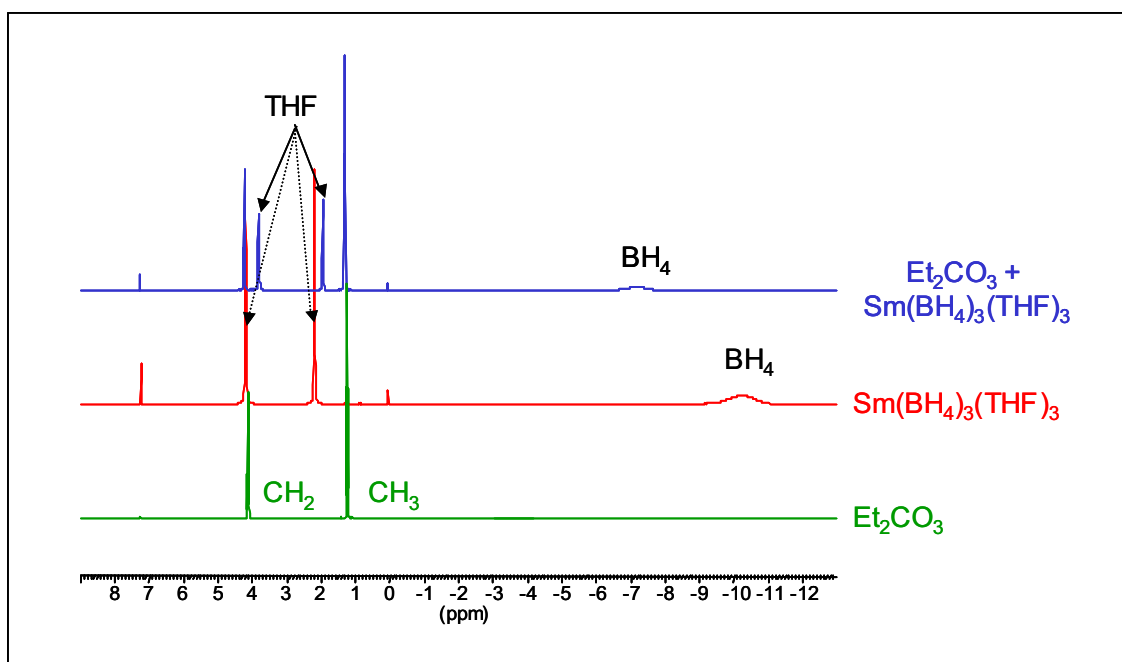


Figure 12 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) montrant la formation de l'adduit  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{Et}_2\text{CO})_3$  à partir de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  et  $\text{Et}_2\text{CO}$

Après la formation de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{TMC})_3$ , le monomère s'insère au sein de la liaison  $\text{Sm-HBH}_3$  avec ouverture du TMC. Celle-ci peut se faire par rupture soit de la liaison oxygène-acyle, soit de la liaison oxygène-alkyle comme illustré schéma 13 ; selon le mode de scission, des extrémités de chaîne différentes, identifiables par leur déplacement chimique caractéristique, sont obtenues. Le devenir du bout de chaîne  $\text{HBH}_3$  proposé dans ce schéma est discuté ci-après.

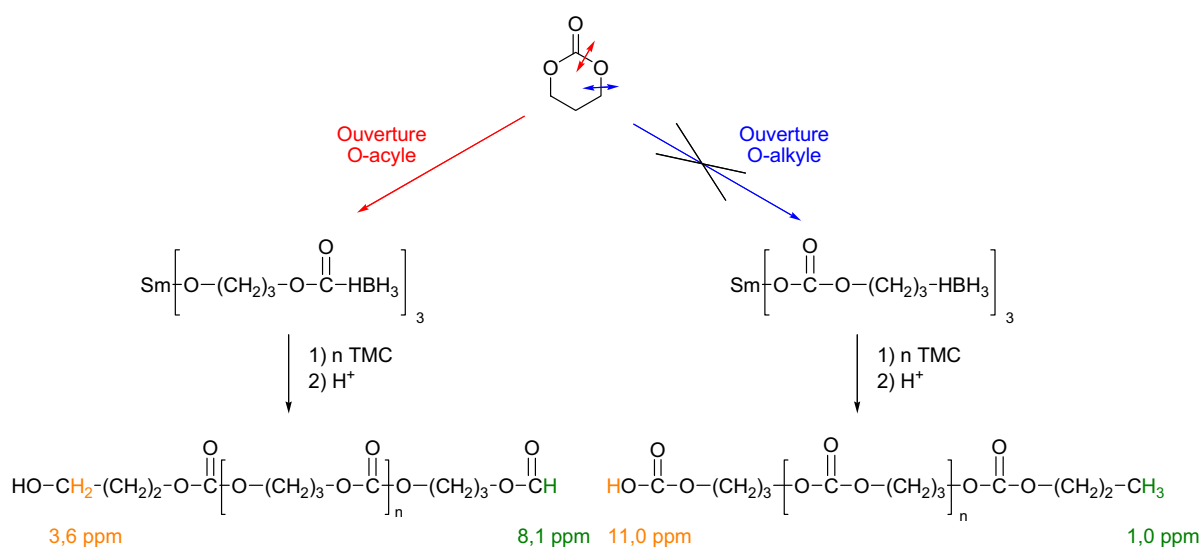


Schéma 13 : Ouvertures de cycle possibles du TMC lors de sa polymérisation par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de P(TMC) (Figure 13) synthétisé à partir de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  semble indiquer que l'ouverture du TMC se fait exclusivement au niveau de la liaison oxygène-acyle. En effet, les signaux enregistrés à 3,74 ppm et à 8,06 ppm correspondent respectivement aux  $\text{CH}_2\text{OH}$  et à l'extrémité formiate  $\text{OC}(\text{O})\text{H}$  obtenus par cette ouverture. De plus, le rapport des intensités de ces deux signaux est en accord avec la structure supposée des extrémités de chaîne dans le cas de l'ouverture au niveau de la liaison oxygène-acyle (2/1). Aussi, aucun signal correspondant à des extrémités de chaîne  $\text{HO}-\text{C}(\text{O})\text{O}$  et  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , issues d'une scission O-alkyle, n'est observé respectivement à 11,0 et 1,0 ppm (Figure 13).

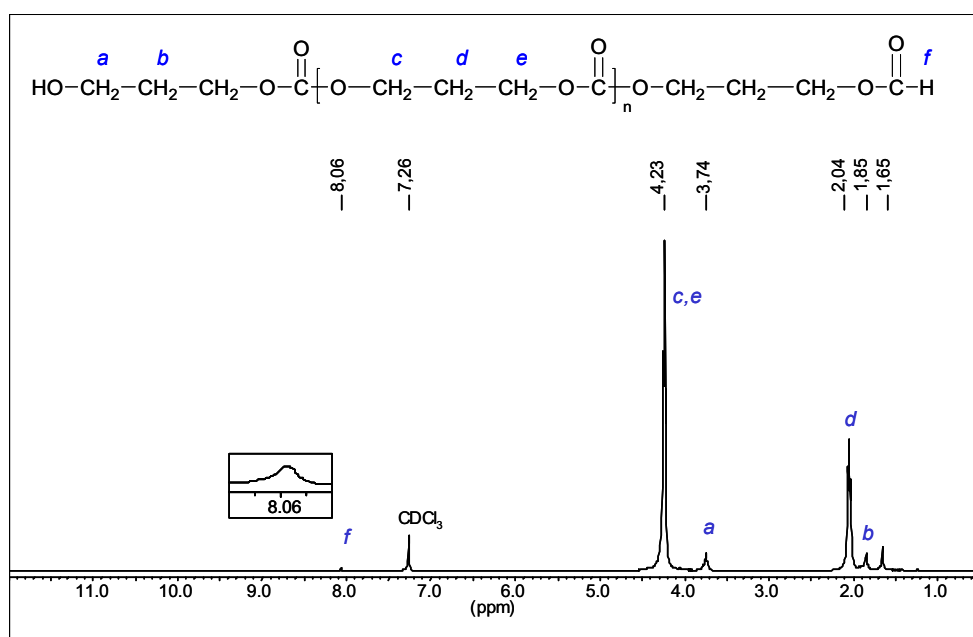


Figure 13 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) de P(TMC) synthétisé à partir de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$   
(Attribution par RMN 2D COSY  $^1\text{H}-^1\text{H}$ )

Ce mécanisme serait donc différent de celui de l' $\epsilon$ -CL dans la mesure où la réduction du carbonyle par le  $\text{BH}_3$  ne semble pas se produire dans le cas de la polymérisation du TMC par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (Schéma 14).



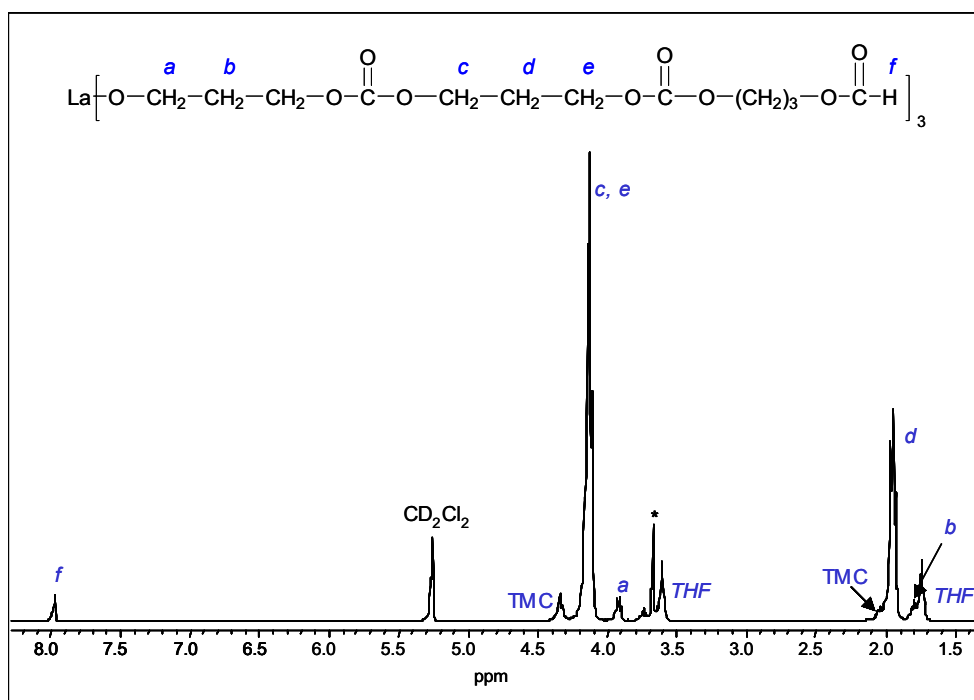


Figure 14 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de la réaction de  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  avec huit équivalents de TMC

Au vu de l'ensemble de ces observations, on peut donc proposer le mécanisme de polymérisation du TMC amorcée par les borohydrides de terres rares suivant :

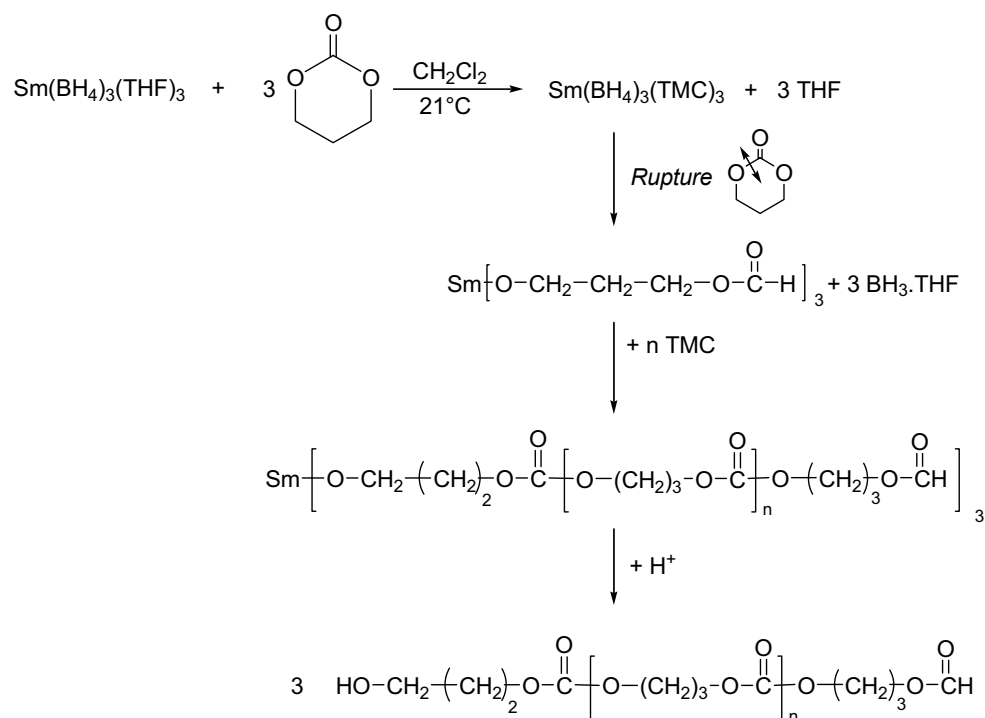


Schéma 15 : Mécanisme réactionnel proposé pour la polymérisation du TMC amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

Lors de l'amorçage, trois équivalents de TMC se coordinent, par l'oxygène du carbonyle, au samarium et déplacent le THF pour donner  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{TMC})_3$ . L'insertion du TMC au sein de la liaison  $\text{Sm-HBH}_3$  est suivie de la rupture du cycle carbonate au niveau de la liaison oxygène-acyle, ce qui conduit à l'alkoxide  $\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{HBH}_3]_3$ . Il y a alors élimination de  $\text{BH}_3$ , THF et formation de  $\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{H}]_3$  porteur d'une liaison  $\text{Sm-O}$  et d'une extrémité formiate. Lors de la propagation, l'insertion du TMC se fait au sein de la liaison  $\text{Sm-O}$  de  $\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{-O-C}(\text{O})\text{-H}]_3$  pour former le polymère actif  $\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\{\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{H}]_3$ . La désactivation par l'acide acétique conduit alors à un P(TMC) porteur d'un groupement hydroxyle à une extrémité, résultant de l'hydrolyse de la liaison  $\text{Sm-O}$ , et d'un groupement formiate à l'autre extrémité.

## VI CONCLUSION

Si l'on compare les deux mécanismes proposés, l'un sur la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée par les borohydrures de terres rares, l'autre sur la polymérisation du TMC amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , on observe que le  $\text{BH}_3$  ne réduit pas les groupements  $-\text{O-C}(\text{O})-$  mais réduit les groupements  $-\text{C}(\text{O})-$ . La littérature indique également que  $\text{NaBH}_4$  ne réduit pas les groupements  $\text{O-C}(\text{O})$ .<sup>53</sup>

Ainsi, la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL conduit à la formation de polymère  $\alpha,\omega$ -dihydroxytélchélique,  $\text{HO-P}(\epsilon\text{-CL})\text{-OH}$ , alors que dans le cas de la polymérisation du TMC, les polymères obtenus présentent une extrémité hydroxyle et une extrémité formiate,  $\text{HO-P}(\text{TMC})\text{-OC}(\text{O})\text{H}$ . Ceci offre de nouvelles perspectives quant à l'élaboration de nouvelles architectures macromoléculaires.

Enfin, il est très important de mentionner que lors de la polymérisation du TMC amorcée par le  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  aucun gel n'est observé dans les mêmes conditions opératoires avec lesquelles un gel est obtenu avec l' $\epsilon$ -CL. Aucune extrémité de chaîne  $-\text{OBH}_2$  n'ayant été identifiée, ce comportement apporte une preuve supplémentaire quant à l'implication des extrémités de chaînes  $-\text{OBH}_2$  dans la formation d'un gel de P( $\epsilon$ -CL)-actif via des liaisons de van der Waals.





## REFERENCES

### BIBLIOGRAPHIQUES

1. Guillaume, S. M.; Schappacher, M. et Soum, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 54-60.
2. Evans, W. J.; Fujimoto, C. H.; Johnston, M. A. et Ziller, J. W. *Organometallics* **2002**, *21*, 1825-1831.
3. Evans, W. J.; Shreeve, J. L. et Doedens, R. J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 245-246.
4. Evans, W. J.; Shreeve, J. L.; Ziller, J. W. et Doedens, R. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 576-585.
5. Agarwal, S.; Karl, M.; Dehnicke, K.; Seybert, G.; Massa, W. et Greiner, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 1669-1674.
6. Agarwal, S.; Karl, M.; Anfang, S.; Dehnicke, K. et Greiner, A. *Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 361-362.
7. Marks, T. J. et Kolb, J. R. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263-293.
8. Ephritikhine, M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193-2242.
9. Cendrowski-Guillaume, S. M.; Gland, G. L.; Nierlich, M. et Ephritikhine, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 5654-5660.
10. Cendrowski-Guillaume, S. M.; Nierlich, M.; Lance, M. et Ephritikhine, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 786-788.
11. Cendrowski-Guillaume, S. M.; Le Gland, G.; Lance, M.; Nierlich, M. et Ephritikhine, M. *C. R. Acad. Sci. Chimie* **2002**, *5*, 73-80.
12. Mirsaidov, U.; Shaimuradov, I. B. et Khikmatov, M. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, *31*, 753-754.
13. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, **1991**; Vol. C, 11b.
14. Segal, B. G. et Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 844-850.
15. Ringelberg, S. N.; Meetsma, A.; Troyanov, S. I.; Hessen, B. et Teuben, J. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 1759-1765.

16. Ihara, E.; Taguchi, M. et Yasuda, H. *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, *9*, 427-429.
17. Yoshimura, Y.; Hou, Z. et Wakatsuki, Y. *Organometallics* **1995**, *14*, 5382-5392.
18. Evans, W. J.; Anwender, R.; Berlekamp, U. H. et Ziller, J. W. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3583-3588.
19. Wu, Z.; Xu, Z.; You, X.; Zhou, X. et Huang, X. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 107-113.
20. Boffa, L. S. et Novak, B. M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6993-6995.
21. Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yamashita, M.; Yokota, K.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kai, Y. et Kanehisa, N. *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134-7143.
22. Yamashita, M.; Takemoto, Y.; Ihara, E. et Yasuda, H. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1798-1806.
23. Guillaume, S. M.; Schappacher, M. et Soum, A., résultats non publiés.
24. Namy, J. L.; Girard, P.; Kagan, H. B. et Caro, P. E. *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 479-484.
25. Evans, W. J.; Meadows, J. H.; Wayda, A. L.; Hunter, W. E. et Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2008-2014.
26. Maginn, R. E.; Manastyrskyj, S. et Dubeck, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 672-676.
27. Schumann, H.; Keitsch, M. R.; Demtschuk, J. et Mühle, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1811-1818.
28. Lebedev, B. V. et Evstropov, A. A. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1982**, *264*, 102-105.
29. Agarwal, S.; Mast, C.; Dehnicke, K. et Greiner, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 195-212.
30. Yasuda, H. et Ihara, E. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *133*, 53-101.
31. Agarwal, S. et Puchner, M. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2365-2371.
32. Hultzsch, K. C. et Okuda, J. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 809-815.
33. Ravi, P.; Gröb, T.; Dehnicke, K. et Greiner, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2641-2647.
34. Schlaad, H. et Müller, A. H. *Polym. J.* **1996**, *28*, 954-959.

35. Pavia, D.; Lampman, G. M. et Kriz Jr, G. S. Dans *Introduction to Spectroscopy*; Suanders Colledge: Philadelphia, **1979**; pp 13-73.
36. Siesler, H. W. et Holland-Moritz, K. Dans *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, Practical Spectroscopy*; Brame Jr., E. G. Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, **1980**; pp 219-227.
37. March, J. Dans *Advanced Organic Chemistry*; 4<sup>th</sup> Ed.; Wiley-Interscience: New York, **1992**; pp 75-79.
38. Makhaev, V. D. *Russ. Chem. Rev.* **1977**, *69*, 727-746.
39. Barbier-Baudry, D.; Blacque, O.; Hafid, A.; Nyassi, A.; Sitzmann, H. et Visseaux, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2333-2336.
40. Marks, T. J. et Grynkewich, G. W. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1302-1307.
41. Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767.
42. Lappert, M. F.; Singh, A.; Atwood, J. L. et Hunter, W. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 206-207.
43. Manning, M. J.; Knobler, C. B. et Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4458-4459.
44. Tilley, T. D. et Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3267-3270.
45. Gaines, D. F. et Hildebrandt, S. J. Dans *Metal Interactions with Boron Clusters*; Grimes, R. N. Ed.; Plenum Press: New York, **1982**.
46. Nakamoto, K. Dans *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A : Theory and applications in Inorganic Chemistry*; 5th Ed.; Wiley: New York, **1997**; pp 243-248, 357.
47. Malhotra, K. C. et Martin, R. L. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *239*, 159-187.
48. Kritikos, M.; Moustiakimov, M.; Wijk, M. et Westin, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *13*, 1931-1938.
49. Westin, G.; Moustiakimov, M. et Kritikos, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3249-3258.
50. Bochkarev, M. N.; Zakharov, L. N. et Kalinina, G. Dans *Organoderivatives of Rare Earth Elements*; Kluwer Academic: Dordrecht, Netherlands, **1995**; Vol. 3, pp 364-423.
51. Brown, L. M. et Mazdiyasi, K. S. *Inorg. Chem.* **1970**, *12*, 2783-2786.

52. *The Chemist's Companion*, Gordon, A. J.

Ford, A. Ed.; Wiley Interscience: New York, **1972**

53. March, J. Dans *Advanced Organic Chemistry*; 4<sup>th</sup> Ed.; Wiley-Interscience: New York, **1992**; pp 1206-1214.

SYNTHESE DE COPOLYMERES

$\epsilon$ -CAPROLACTONE -

TRIMETHYLENE CARBONATE



## **PARTIE 5 : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES $\epsilon$ -CL - TMC**

<b>I</b>	<b>LES COMPLEXES DE TERRES RARES COMME AMORCEURS DE LA COPOLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL ET DU TMC.....</b>	<b>161</b>
<b>II</b>	<b>COPOLYMERISATION DE L'<math>\epsilon</math>-CL ET DU TMC AMORCÉE PAR <math>\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3</math>.....</b>	<b>163</b>
II.1	COPOLYMERISATION ALEATOIRE TMC/ $\epsilon$ -CL.....	163
II.2	COPOLYMERISATION A BLOC.....	165
	Copolymérisation à bloc P( $\epsilon$ -CL)- <i>b</i> -P(TMC).....	165
	Copolymérisation à bloc P(TMC)- <i>b</i> -P( $\epsilon$ -CL).....	167
<b>III</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>168</b>





Comme nous l'avons indiqué dans la partie bibliographique, les polyesters aliphatiques sont biocompatibles et biodégradables. Parmi leurs nombreux domaines d'application, ils sont souvent utilisés en médecine comme sutures ou comme matrice servant à l'encapsulation de principes actifs. Le mécanisme et la vitesse de dégradation sont propres à chaque polyester et dépendent notamment de leur morphologie ; ainsi, il est possible de moduler la vitesse de dégradation du matériau par l'association de différents polymères. Cette association permet également d'envisager la synthèse de matériaux aux propriétés nouvelles. La copolymérisation est une des voies permettant l'association de différents polymères et est celle que nous avons choisie dans ce travail, en particulier dans le cas de polyesters aliphatiques.

Une étude antérieure conduite au laboratoire a montré que l'utilisation du TMC en copolymérisation avec l' $\epsilon$ -CL permet de préparer des matériaux utilisables dans le domaine biomédical (guide de nerf) et dont on peut contrôler les propriétés physico-chimiques à partir de la composition.<sup>1,2</sup> Pour cette raison, nous avons choisi ces deux comonomères afin d'évaluer l'efficacité et la réactivité des complexes borohydrures en copolymérisation. Compte tenu du temps disponible, nous n'avons réalisé qu'un petit nombre d'essais et ces résultats doivent être considérés comme préliminaires.

## **I LES COMPLEXES DE TERRES RARES COMME AMORCEURS DE LA COPOLYMERISATION DE L' $\epsilon$ -CL ET DU TMC**

La synthèse de copolymères statistiques ou à blocs de P(TMC) et de P( $\epsilon$ -CL) s'effectue majoritairement avec des amorceurs à base d'étain<sup>3-6</sup> et de zinc.<sup>6</sup> Très peu d'auteurs utilisent des amorceurs à base de terres rares pour cette copolymérisation, et parmi ceux-ci exclusivement des alcoolates.<sup>1,2,7-9</sup>

Ainsi, des copolymères statistiques entre l' $\epsilon$ -CL et le TMC ont été synthétisés au sein du laboratoire à l'aide d'isopropanolate de terre rare, «  $\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  » et «  $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ». <sup>1,2</sup> Les copolymères obtenus ont des indices de polymolécularité de 1,6 et les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  confirment la structure aléatoire des copolymères. Les auteurs démontrent également qu'à

partir de ces systèmes d'amorçage la composition du copolymère obtenu peut être contrôlée (Tableau 1). En outre, ces résultats démontrent que les deux monomères TMC et  $\epsilon$ -CL ont des rapports de réactivité relativement proches.

$[La]_0$ ( $10^{-2} \cdot mol \cdot L^{-1}$ )	$[\epsilon-CL]_0 + [TMC]_0$ ( $mol \cdot L^{-1}$ )	Composition théorique $\epsilon-CL / TMC$ <sup>a)</sup> (mol %)	Composition expérimentale $\epsilon-CL / TMC$ <sup>b)</sup> (mol %)	$\overline{M}_n$ (exp) <sup>b)</sup> ( $g \cdot mol^{-1}$ )	$I_p$ <sup>c)</sup>
1,25	1,25	80,5 / 19,5	78 / 22	5 800	1,5
0,78	1,25	19,5 / 80,5	20 / 80	8 000	1,6
0,71	1,42	60 / 40	61,5 / 38,5	13 000	1,6
0,69	1,30	48 / 52	50 / 50	11 800	1,7

**Tableau 1 : Copolymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -CL et du TMC amorcée par «  $La(O^iPr)_3$  »**  
*Solvant :  $CH_2Cl_2$ /toluène, Température : 25°C, Temps de réaction : 5min,*  
<sup>a)</sup> Calculée à partir de  $[\epsilon-CL]_0 / [TMC]_0$ , <sup>b)</sup> Déterminées par RMN  $^1H$ , <sup>c)</sup> Déterminé par CES

Shen et coll. ont, pour leur part, utilisé des alcoolates de terres rares monofonctionnels,  $(EA)_2Ln(O^iPr)$  ( $EA =$  diéthylacétoacétate,  $Ln = Y, Nd$ ), pour synthétiser des copolymères à blocs  $P(TMC)-b-P(\epsilon-CL)$  à différentes températures.<sup>7</sup> Les diverses analyses réalisées indiquent que les copolymères obtenus ne présentent pas de séquence aléatoire statistique, et ont plutôt, quel que soit l'ordre d'addition des monomères, une architecture à blocs (Tableau 2).

Métal	Comonomère		Première étape de polymérisation					Deuxième étape de polymérisation				
	A	B	Temp. (°C)	Temps (h)	Conv. (%)	$\overline{M}_n \cdot 10^4$ ( $g \cdot mol^{-1}$ )	$I_p$	Temp. (°C)	Temps (h)	Conv. (%)	$\overline{M}_n \cdot 10^4$ ( $g \cdot mol^{-1}$ )	$I_p$
Y	$\epsilon-CL$	TMC	20	0,5	100	2,2	1,1	50	12	95	4,5	1,3
	TMC	$\epsilon-CL$	50	12	95	2,1	1,3	50	5	100	4,5	1,4
Nd	$\epsilon-CL$	TMC	20	0,5	100	2,1	1,1	50	8	90	4,4	1,5
	TMC	$\epsilon-CL$	50	10	92	2,0	1,5	50	2	100	4,3	1,5

**Tableau 2 : Copolymérisation à bloc l' $\epsilon$ -CL et du TMC amorcée par  $(EA)_2Ln(O^iPr)$ ,  $Ln = (Y, Nd)$**   
 $[ (EA)_2Ln(O^iPr) ] = 5,0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ ,  $A/Ln = 200$ ,  $B/Ln = 200$

## II COPOLYMERISATION DE L' $\epsilon$ -CL ET DU TMC AMORCEE PAR $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

### II.1 Copolymérisation aléatoire TMC/ $\epsilon$ -CL

L'évaluation cinétique de l'homopolymérisation de l' $\epsilon$ -CL et du TMC présentée précédemment (Partie 2, IX) montre qu'au bout de deux heures les conversions totales en monomère sont atteintes. Aussi, les premiers essais de copolymérisation aléatoires amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ont été effectués sur une période de deux heures (Tableau 3).

$[\text{TMC}]_0/[\epsilon\text{-CL}]_0$	$[\text{BH}_4]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\epsilon\text{-CL}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{TMC}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Temps de réaction (min)	Conv. $\epsilon$ -CL <sup>a)</sup> (%)	Conv. TMC <sup>a)</sup> (%)	$\overline{M}_n$ (théo) <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (exp) <sup>c)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>d)</sup>
50/50	17,70	1 181	11 179	2h	98	100	10 600	7 064	1,6

**Tableau 3 : Copolymérisation statistique TMC/ $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$**

*Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Température : 21°C, <sup>a)</sup> Déterminée par RMN <sup>1</sup>H, <sup>b)</sup> Déterminée*

*Par  $([\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0 * 114 * \text{Conv.}(\epsilon\text{-CL})) + ([\text{TMC}]_0/[\text{BH}_4]_0 * 102 * \text{Conv.}(\text{TMC}))$*

*<sup>c)</sup> Déterminée par CES et corrigée par un coefficient proportionnel*

*aux conversions (0,50 pour le TMC et 0,56 pour l' $\epsilon$ -CL), <sup>d)</sup> Déterminé par CES*

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du copolymère ainsi synthétisé présente un signal à 8,05 ppm caractéristique d'une extrémité de chaîne O-C(O)H, indiquant que le TMC est le premier monomère à s'insérer au sein de la liaison Sm-HBH<sub>3</sub>, et un triplet à 3,6 ppm correspondant aux CH<sub>2</sub> en  $\alpha$  d'une extrémité de chaîne hydroxyle (Figure 1).

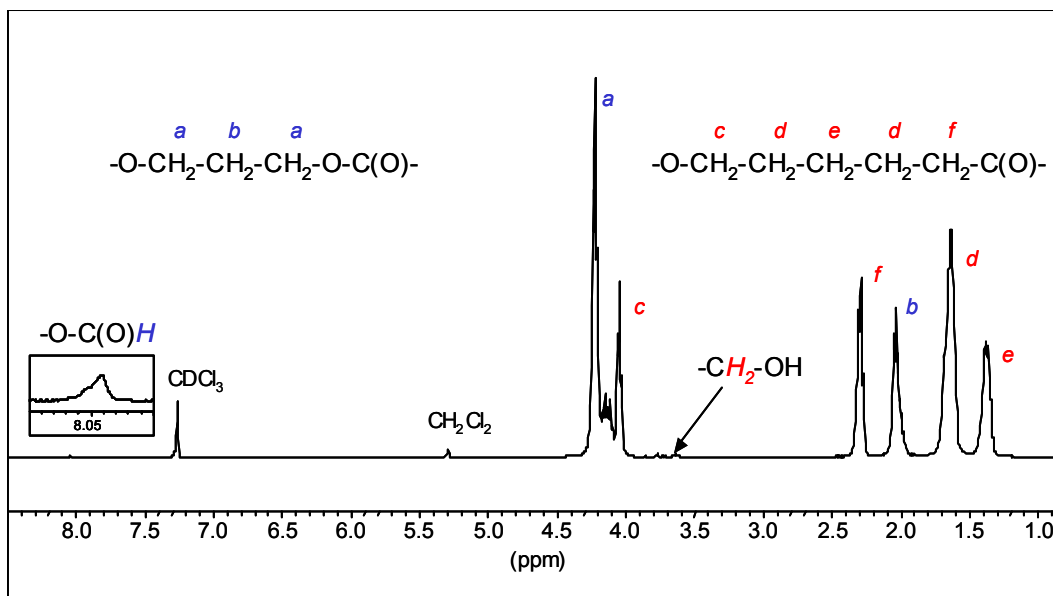


Figure 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) d'un copolymère statistique TMC/ $\epsilon$ -CL

De plus, l'analyse par DSC de l'échantillon a révélé le caractère aléatoire du matériau. La  $T_g$  obtenue ( $-35^\circ\text{C}$ ) est intermédiaire à celle de la P( $\epsilon$ -CL) ( $T_g = -60^\circ\text{C}$ ) et du P(TMC) ( $T_g = -15^\circ\text{C}$ ) (Figure 2).

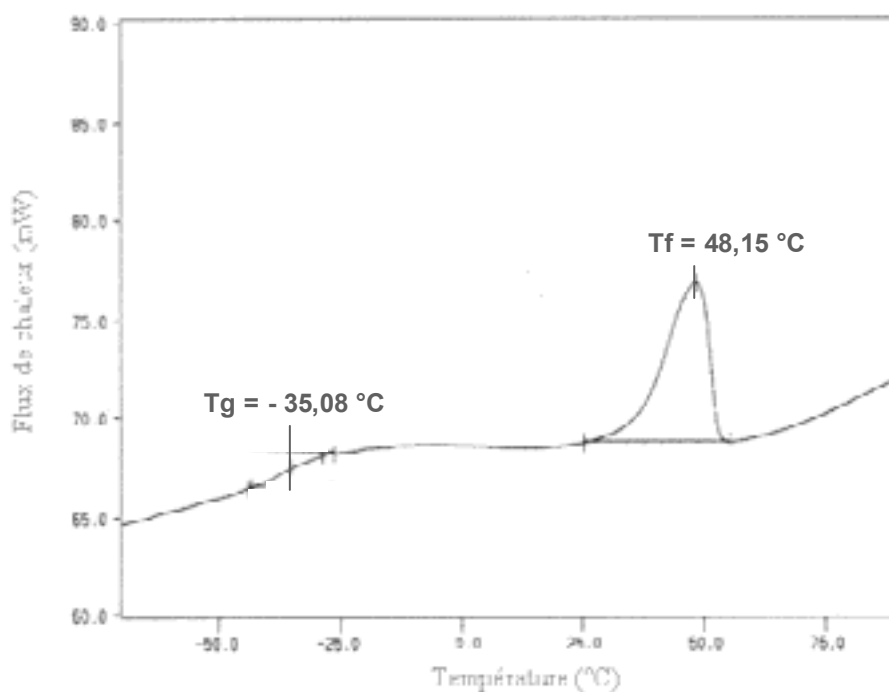


Figure 2 : DSC d'un copolymère statistique P( $\epsilon$ -CL)-*co*-P(TMC)

## II.2 Copolymérisation à bloc

Une expérience préalable de double addition successive d' $\epsilon$ -CL a conduit à un polymère de masse molaire ( $20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) supérieure à celle obtenue ( $8\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) lors de la première addition. Ainsi, la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL se déroule sans réaction de terminaison spontanée lorsque l'on utilise des amorceurs de type borohydrure. La synthèse de copolymères à blocs est donc envisageable.<sup>10</sup>

### Copolymérisation à bloc P( $\epsilon$ -CL)-*b*-P(TMC)

La synthèse du premier bloc est réalisée à partir de l' $\epsilon$ -CL et s'effectue dans les conditions expérimentales permettant d'éviter la formation de gel. Dès que ce premier monomère est totalement converti, le TMC est ajouté et la réaction est poursuivie pendant deux heures avant d'être désactivée.

Les copolymères ainsi obtenus présentent deux groupements hydroxyle terminaux ; en effet, on observe en RMN  $^1\text{H}$  une seule sorte d'extrémité de chaîne, à 3,6 ppm, et aucun signal à 8,05 ppm correspondant à une éventuelle extrémité O-C(O)H (Figure 2).

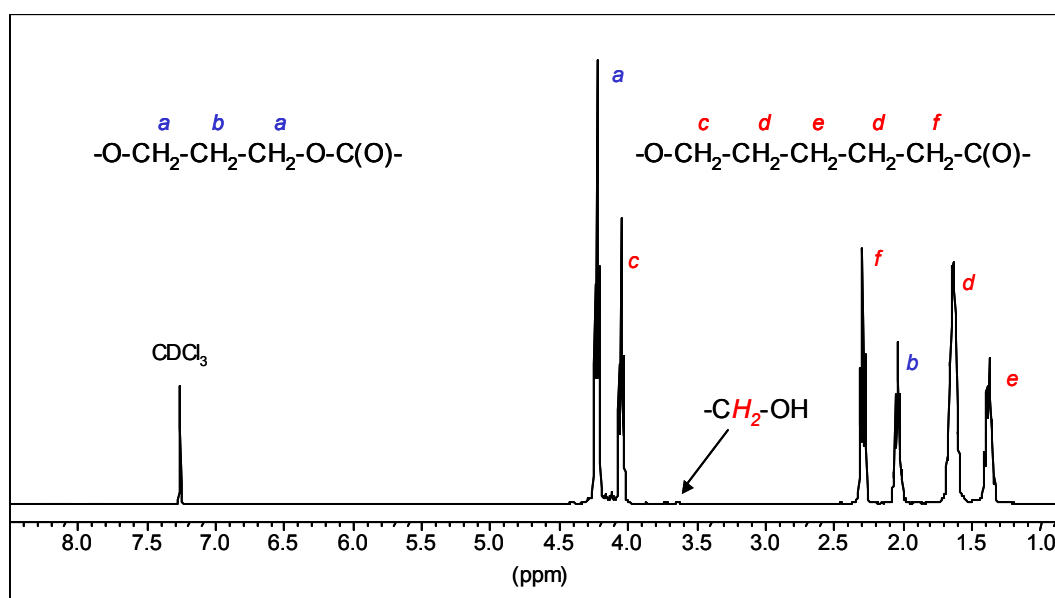


Figure 3 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) d'un copolymère à bloc P( $\epsilon$ -CL)-*b*-P(TMC)

Les caractéristiques générales de la synthèse de ces copolymères à bloc sont présentées dans le tableau 4.

$[\text{BH}_4]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\epsilon\text{-CL}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{TMC}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Temps de réaction	Conv. $\epsilon\text{-CL}$ <sup>a)</sup> (%)	Conv. TMC <sup>a)</sup> (%)	$\overline{M}_n$ (théo) <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (exp) <sup>c)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>d)</sup>
			2h30					
1,59	117	113	(30 min + 2h)	81	79	12 600	13 375	1,4
			2h45					
1,60	116	113	(45 min + 2h)	92	67	12 400	10 800	1,5

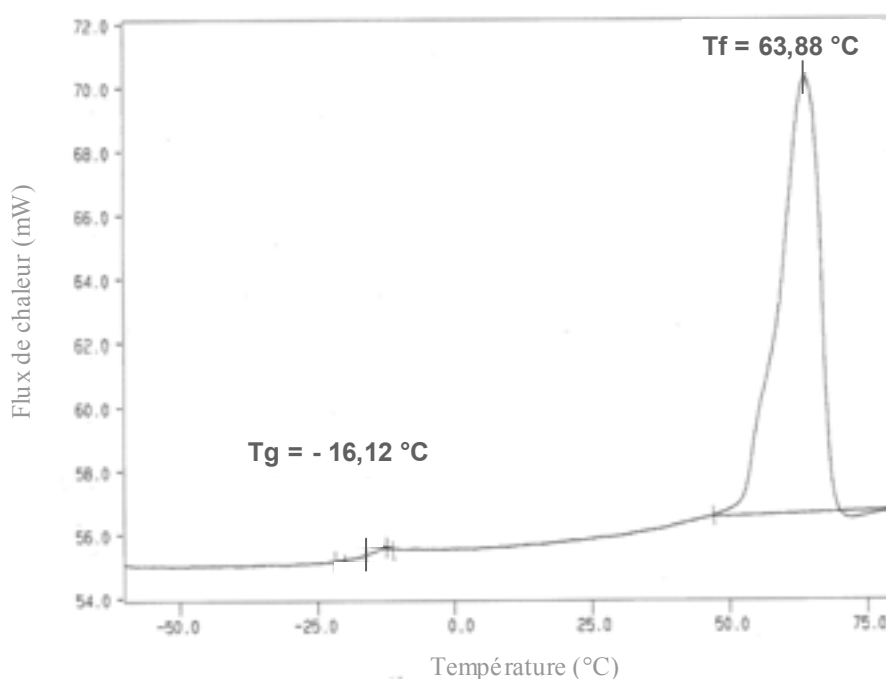
**Tableau 4 : Copolymérisation séquentielle  $\epsilon\text{-CL}/\text{TMC}$  amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$**

*Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Température : 21°C, <sup>a)</sup> Déterminée par RMN <sup>1</sup>H, <sup>b)</sup> Déterminée par  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{BH}_4]_0 * 114 * \text{Conv.}(\epsilon\text{-CL}) + [\text{TMC}]_0/[\text{BH}_4]_0 * 102 * \text{Conv.}(\text{TMC})$*

*<sup>c)</sup> Déterminée par CES et corrigée par un coefficient proportionnel*

*aux conversions (0,50 pour le TMC et 0,56 pour l' $\epsilon\text{-CL}$ ), <sup>d)</sup> Déterminé par CES*

Ainsi, dans cet ordre d'addition ( $\epsilon\text{-CL}$  puis TMC), les temps de réaction sont en accord avec ceux observés lors des cinétiques d'homopolymérisation. L'analyse DSC effectuée sur un échantillon confirme le caractère à bloc du copolymère. On observe, en effet, la  $T_g$  du P(TMC) ainsi que la  $T_f$  de l' $\epsilon\text{-CL}$ .



**Figure 4 : DSC d'un copolymère à bloc P( $\epsilon\text{-CL}$ )-*b*-P(TMC)**

### Copolymérisation à bloc P(TMC)-*b*-P( $\epsilon$ -CL)

L'utilisation du TMC en premier permet d'éviter la formation de gel. Comme nous l'avons décrit précédemment lors de l'étude mécanistique de l'homopolymérisation de TMC (Partie 3), il n'y a pas de réduction du groupement formiate par le  $\text{HBH}_3$  et, ainsi, la chaîne polymère en croissance ne présente pas de groupement  $-\text{OBH}_2$  susceptible de participer à des interactions de type van der Waals. La copolymérisation TMC/ $\epsilon$ -CL peut donc s'effectuer dans des conditions plus concentrées et donc plus rapidement que dans le cas où le premier monomère introduit est l' $\epsilon$ -CL.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de ces copolymères P(TMC)-*b*-P( $\epsilon$ -CL) confirment l'ordre dans lequel les blocs ont été préparés ; ces copolymères présentent un groupement hydroxyle à une extrémité de chaîne et un groupement formiate à l'autre extrémité en accord avec l'ordre d'addition des monomères (Figure 5).

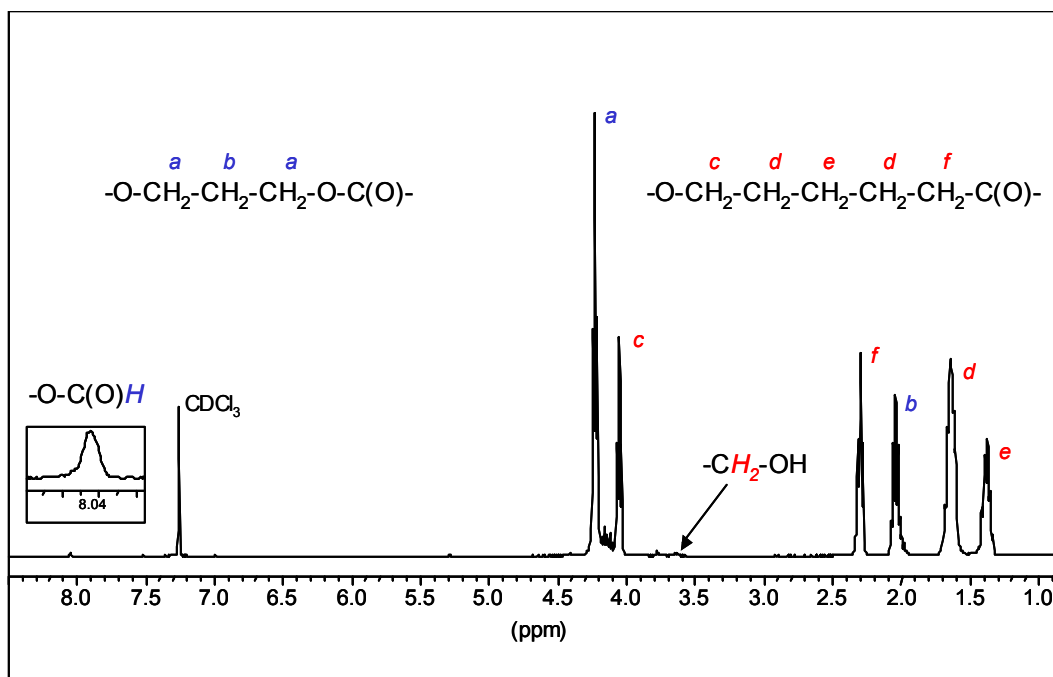


Figure 5 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un copolymère à bloc P(TMC)-*b*-P( $\epsilon$ -CL)

$[\text{BH}_4]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\epsilon\text{-CL}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{TMC}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Temps de réaction	Conv. $\epsilon\text{-CL}$ <sup>a)</sup> (%)	Conv. TMC <sup>a)</sup> (%)	$\overline{M}_n$ (théo) (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (exp) <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>c)</sup>
10,46	790	750	3h (1h + 2h)	90	100	15 000	7 600	1,5

Tableau 5 : Copolymérisation séquentielle TMC/ $\epsilon$ -CL amorcée par  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 

Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Température : 21°C, <sup>a)</sup> Déterminée par RMN <sup>1</sup>H,

<sup>b)</sup> Déterminée par CES et corrigée par un coefficient proportionnel

aux conversions (0,50 pour le TMC et 0,56 pour l' $\epsilon$ -CL), <sup>c)</sup> Déterminé par CES

Comme lors de la polymérisation aléatoire, ce mode de copolymérisation à bloc où le TMC est ajouté en premier semble indiquer que la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL réalisée ensuite est plus lente que prévu. La masse molaire du copolymère P(TMC)-*b*-P( $\epsilon$ -CL) est, de plus, inférieure à celle attendue.

### III CONCLUSION

L'utilisation de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  a donc permis la synthèse de copolymères statistiques et à blocs entre l' $\epsilon$ -CL et le TMC. Dans le cas de la copolymérisation statistique, le TMC semble s'insérer prioritairement comme le montre l'analyse des extrémités de chaîne.

Concernant les copolymères à blocs, l'ordre d'addition des monomères influe sur la nature des extrémités de chaînes ; lorsque l' $\epsilon$ -CL est ajoutée en premier, le copolymère possède un groupement hydroxyle à chacune des extrémités, mais, lorsque l'addition du TMC a lieu en premier, le copolymère présente alors une extrémité de chaîne hydroxyle et une extrémité de chaîne formiate.



## REFERENCES

### BIBLIOGRAPHIQUES

1. Schappacher, M.; Fabre, T.; Mingotaud, A.-F. et Soum, A. *Biomaterials* **2001**, *22*, 2849-2855.
2. Fabre, T.; Schappacher, M.; Bareille, R.; Dupuy, B.; Soum, A.; Bertrand-Barat, J. et Baquey, C. *Biomaterials* **2001**, *22*, 2951-2958.
3. Pêgo, A. P.; Poot, A. A.; Grijpma, D. W. et Feijen, J. *Macromol. Biosci.* **2002**, *2*, 411-419.
4. Jia, Y. T.; Kim, H. Y.; Gong, J.; Lee, D. R.; Ding, B. et Bhattarai, N. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 312-319.
5. Kricheldorf, H. R. et Stricker, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1726-1733.
6. Albertsson, A.-C. et Eklund, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.* **1994**, *32*, 265-279.
7. Ling, J.; Shen, Z. et Huang, Q. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7613-7616.
8. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, Y.; Huang, Q.; Shen, L. et Yuan, H. *J. Appl. Polym.* **1997**, *64*, 2131-2139.
9. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, Y. et Hang, Q. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **1997**, *35*, 1339-1352.
10. Agarwal, S. et Puchner, M. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2365-2371.



CONCLUSION

GENERALE



## CONCLUSION GENERALE

L'utilisation, depuis une dizaine d'années, d'amorceurs à base de terres rares en polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques est un bon compromis entre la polymérisation par voie anionique, utilisant des métaux alcalins, et celle par coordination-insertion, faisant appel aux métaux de transition de série d, car elle permet d'atteindre des vitesses de réaction et une sélectivité élevées.

Mes recherches ont concerné l'utilisation d'une nouvelle famille de complexes de terres rares – les dérivés borohydrures  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  ( $\text{Cp}^* = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) – en polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -CL essentiellement. L'objectif de ce travail était tout d'abord de tester (après les avoir synthétisés) l'efficacité de tels systèmes en polymérisation, puis de comprendre le mécanisme mis en jeu lors de ces réactions ; cette compréhension est nécessaire à l'utilisation de tels systèmes pour l'élaboration d'architectures macromoléculaires.

Tous les amorceurs testés se sont révélés efficaces et, généralement, compte tenu de l'extrémité de chaîne spécifique, toutes les polymérisations de l' $\epsilon$ -CL donnent lieu à la formation d'un gel « physique ». Ces polymérisations sont relativement rapides et quantitatives puisqu'une conversion totale en monomère est atteinte en moins de trente minutes. En outre, les polymères présentent des distributions de longueur de chaîne relativement étroites (de l'ordre de 1,2-1,3). Pour des faibles rapports  $[\text{Monomère}]_0/[\text{Amorceur}]_0$ , les masses théoriques des polymères obtenus sont en accord avec celles calculées, mais un écart, certainement dû à des réactions de transfert, est observé pour des rapports plus importants.

Afin d'expliquer la formation du gel et d'étudier les réactions secondaires susceptibles de se produire durant la polymérisation, une attention particulière a été accordée à la compréhension du mécanisme, grâce notamment à l'utilisation de l'amorceur monofonctionnel  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ . Ce mécanisme comprend une phase d'amorçage complexe puisque, dans un premier temps, un équivalent d' $\epsilon$ -CL déplace le THF coordonné

pour donner  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(\epsilon-CL)$ . Puis l' $\epsilon-CL$  s'insère dans la liaison  $Sm-HBH_3$  pour conduire, après rupture de la liaison oxygène-acyle, à l'alcoolate  $(Cp^*)_2Sm[O(CH_2)_6(OBH_2)]$ . Ce composé assure, par la suite, la polymérisation de l' $\epsilon-CL$  selon un procédé pseudo-anionique classique. Le polymère finalement obtenu, après désactivation à l'acide acétique, est une  $\alpha,\omega$ -dihydroxypoly( $\epsilon$ -caprolactone).

Le mécanisme de polymérisation du TMC amorcée par ces mêmes borohydrures de terres rares a également été étudié. Il a permis de confirmer la réalité de certains intermédiaires réactionnels et d'attribuer la formation du gel à la présence de fonctions  $-OBH_2$  à l'extrémité de la chaîne polymère en croissance qui participent à la formation de liaisons de type van der Waals.

Enfin, les poly(caprolactones) obtenues par cette méthode présentent deux groupements hydroxyle terminaux, alors que les poly(triméthylène carbonates) possèdent un groupement hydroxyle et un groupement formiate en extrémité de chaîne. Ceci est tout à fait nouveau et original. Ces polymères peuvent être utilisés comme macroamorceurs dans la synthèse de nouvelles architectures macromoléculaires, notamment des copolymères amphiphiles Polypeptide-*b*-P( $\epsilon-CL$ )-*b*-Polypeptide potentiellement utilisables en vectorisation de médicaments, compte tenu des propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité de la P( $\epsilon-CL$ ) et de la faible toxicité des terres rares.

PARTIE  
EXPERIMENTALE





## **PARTIE 6 : PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>I</b>	<b>PURIFICATION DES REACTIFS.....</b>	<b>179</b>
<b>II</b>	<b>SYNTHESE DES AMORCEURS .....</b>	<b>180</b>
II.1	$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (Ln = La, Nd, Sm) .....	180
II.2	$(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ .....	182
<b>III</b>	<b>SYNTHESE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS.....</b>	<b>183</b>
III.1	A PARTIR DE $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .....	183
III.1.1	Synthèse de $\text{La}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	183
III.1.2	Synthèse de $\text{La}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	183
III.2	A PARTIR DE $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .....	184
III.2.1	Synthèse de $\text{Nd}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	184
III.2.2	Synthèse de $\text{Nd}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	185
III.3	A PARTIR DE $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .....	186
III.3.1	Synthèse de $\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	186
III.3.2	Synthèse de $\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ .....	186
III.4	A PARTIR DE $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ .....	187
III.4.1	Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\varepsilon\text{-CL})$ .....	187
III.4.2	Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ .....	188
III.4.3	Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\gamma\text{-BL})$ .....	188
III.4.4	Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$ .....	189
<b>IV</b>	<b>TECHNIQUES DE POLYMERISATION.....</b>	<b>189</b>
IV.1	POLYMERISATION EN BALLON .....	189
IV.2	COPOLYMERISATION ALEATOIRE TMC / $\varepsilon\text{-CL}$ .....	191
IV.3	COPOLYMERISATION A BLOC $\varepsilon\text{-CL}$ / TMC .....	191
IV.4	COPOLYMERISATION A BLOC TMC / $\varepsilon\text{-CL}$ .....	192
IV.5	MODE OPERATOIRE D'UN SUIVI CINETIQUE PAR PRELEVEMENTS	192
IV.6	MODE OPERATOIRE D'UN SUIVI CINETIQUE PAR RMN $^1\text{H}$ .....	193

**V INSTRUMENTATION ET MESURES ..... 193**

## I PURIFICATION DES REACTIFS

Toutes les manipulations et expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte (< 3 ppm d'O<sub>2</sub> ; argon, azote ; vide) en boîte-à-gants (Jacomex) ou sur rampe à vide.

Les solvants ( $\chi$  Lab) ont été séchés selon les méthodes usuelles et stockés sous pression réduite sur le desséchant approprié :<sup>1</sup>

- le toluène est distillé sur hydrure de calcium (CaH<sub>2</sub>) puis conservé sur sodium ;
- le dichlorométhane est distillé sur hydrure de calcium, puis stocké de nouveau sur hydrure de calcium ;
- le tétrahydrofurane et le pentane sont distillés sur hydrure de calcium et conservés sur un mélange sodium/benzophénone ;
- les solvants deutériés CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>, et toluène-*d*8 sont séchés sur un mélange de tamis moléculaires de 3 et 4 Å ;
- le THF deutérié est séché sur miroir de sodium.

Ils sont ensuite distillés juste avant leur utilisation.

Les monomères utilisés sont disponibles commercialement :

- l' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) (Lancaster) est successivement séchée sur hydrure de calcium (une semaine) puis sur 4,4'-méthylène(bis-phénylisocyanate) ;  
RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 MHz) :  $\delta$  = 4,18 (t,  $J$ (H,H) = 4,6 Hz, 2H), 2,57 (t,  $J$ (H,H) = 5,1 Hz, 2H), 1,77 ppm (m, 6H) ;  
IR (pure, cm<sup>-1</sup>): 3438 int. moyenne, bande large; 2935 int. très forte, bande large, 2863 int. très forte, bande étroite,  $\nu$ (C-H); 2705 int. faible; 1904 int. très faible, 1832 int. faible; 1724, int. très forte, bande large,  $\nu$ (C=O); 1291 int. très forte; 1172 int. très forte,  $\nu$ (C-O); 1055 int. très forte, 1477 int. forte, 1439 int. forte, 1392 int. forte, 1348 int. forte, 1328 int. forte, 1252 int. forte, 1226 int. forte, 1088 int. forte, 1015 int. forte, 988 int. forte, 963 int. forte, 892 int. moyenne, 863 int. forte, 849 int. forte, 819 int. moyenne, 734 int. moyenne, 696 int. forte.
- la  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL) (Aldrich) est séchée sur CaH<sub>2</sub> ;

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) :  $\delta = 4,29$  (t,  $J(\text{H,H}) = 7,0$  Hz, 2H),  $2,42$  (t,  $J(\text{H,H}) = 8,1$  Hz, 2H),  $1,25$  ppm (q,  $J(\text{H,H}) = 7,6$  Hz, 2H).

- le triméthylène carbonate (TMC) (Labso Chimie Fine) est dissous dans le THF, puis placé sur  $\text{CaH}_2$  (2 jours) avant d'être filtré et séché ;

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) :  $\delta = 4,44$  (t,  $J(\text{H,H}) = 5,8$  Hz, 4H),  $2,14$  ppm (qt,  $J(\text{H,H}) = 5,8$  Hz, 2H).

L' $\epsilon$ -CL et la  $\gamma$ -BL sont ensuite distillées juste avant leur utilisation, le TMC est stocké en boîte-à-gants.

## II SYNTHÈSE DES AMORCEURS

### II.1 $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (Ln = La, Nd, Sm)

Les trisborohydrides de terres rares sont préparés à partir du trichlorure de terre rare  $\text{LnCl}_3$  (Aldrich) correspondant et de  $\text{NaBH}_4$  (Aldrich) en léger excès, dans le THF à reflux pendant quarante-huit heures.<sup>4,5</sup> Le montage utilisé est illustré figure 1. Après évaporation du solvant et séchage pendant dix-huit heures sous vide dynamique, le produit est extrait au THF, puis séché pour conduire à  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (Rendements  $\sim 80\%$ ). Les produits à base de lanthane et de samarium sont des poudres de couleur blanche ; celui à base de néodyme est une poudre paille.

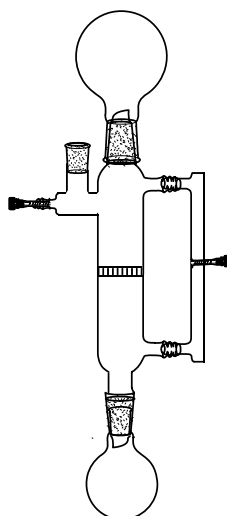


Figure 1 : Montage utilisé pour la synthèse des amorces

• La(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> :

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz) : δ = 4,41 (t, 12H ; THF), 1,98 = (t, 12H ; THF), 1,0 ppm (q large, w<sub>1/2</sub> = 277 Hz, J(B,H) = 84 Hz, 12H ; BH<sub>4</sub>) ; RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz) : δ = 72,6 (s ; THF), 25,8 ppm (s ; THF) ;

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3391, bande très large ; 3182 bande très large ; 2724 bande large ; 2676 bande large; 2434 int. Forte, bande large ; 2364 int. forte ; 2294 int. forte ; 2223 int. très forte, bande large ; 2155 int. très forte, ν(B-H); 1686 int. très faible, bande large; 1152 int. très forte, bande large ; 1090 int. très forte, δ(B-H); 2969-2954-2853 int. très forte (avec du nujol), 1459 int. très forte (with nujol), 1014 int. très forte, 860 int. très forte, bande large, La-THF; 1345 int. moyenne, 1296 int. moyenne, 1250 int. moyenne, 1036 int. moyenne, 961 int. forte, 919 int. forte, 669 int. forte (Figure 2).

• Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> :

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz) : δ = 94,3 (sl, w<sub>1/2</sub> = 544 Hz, 12H ; BH<sub>4</sub>), 2,65 et 2,40 ppm (m, 24H ; THF) ; RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz) : δ = 63,2 (s ; THF), 30,8 ppm (s ; THF)

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3392, int. faible, bande large ; 3314 int. faible, bande large ; 3187 int. faible; 2723 int. faible, 2695 int. faible; 2438 int. très forte, bande large ; 2329 int. très forte, bande large ; 2225 int. très forte, bande large ; 2160 int. très forte, bande large ; 1873 int. faible, ν(B-H); 1692 int. faible, bande large; 1153 int. très forte, bande large ; 1091 int. très forte, bande large ; δ(B-H); 1344 int. très forte; 3000-2828 int. très forte (avec du nujol), 1456 int. forte (avec du nujol) ; 1013 int. très forte, 862 int. très forte, bande large, Nd-THF; 1344 int. forte, 1296 int. forte, 1250 int. forte, 1032 int. forte, 960 int. forte, 919 int. forte, 668 int. forte (Figure 3).

• Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> :

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz) : δ = 4,01 (sl, 12H ; THF), 2,11 (sl, 12H ; THF), -8,8 ppm (q large, w<sub>1/2</sub> = 325 Hz, 12H ; BH<sub>4</sub>) ; RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz) : δ = 74,8 (s, THF), 25,6 ppm (s, THF) ;

RMN  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 128 MHz)  $\delta$  : -34,9 ppm (qt,  $J(\text{B-H}) = 73$  ppm,  $\text{BH}_4$ ) ;

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3331 int. moyenne, bande large ; 3188 int. très faible, bande large ; 2723 int. très faible ; 2694 int. très faible ; 2454 int. très forte, bande large ; 2391 int. très forte, bande large ; 2299 int. très forte, bande large ; 2217 int. très forte, bande large ; 2150 int. très forte, bande large,  $\nu(\text{B-H})$ ; 1687 int. très faible, bande large ; 1167 int. très forte, bande large ; 1091 int. très forte, bande large,  $\delta(\text{B-H})$ ; 3000-2844 int. très forte (avec du nujol), 1459 int. très forte (avec du nujol), 1008 int. très forte ; 854 int. très forte, bande large, Sm-THF; 1344 int. forte ; 1298 int. forte ; 1248 int. forte ; 1039 int. forte ; 955 int. moyenne ; 919 int. forte ; 671 int. forte (Figure 4).

## II.2 $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$

$\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (1,62 g, 3,94 mmol) et  $\text{NaCp}^*$  (1,25g, 7,90 mmol) sont introduits dans un ballon réactionnel, puis 60 mL de toluène sont condensés et le mélange, qui devient rapidement orange foncé, est agité à 21°C pendant quinze heures. Après séchage, le complexe est extrait au pentane et offre une poudre cristalline orange avec un rendement de 60%.

- $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  :

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) :  $\delta = 0,88$  (s, 30H ;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 0,04 (s large,  $w_{1/2} = 30$  Hz, 4H ; THF), -0,90 (sl,  $w_{1/2} = 70$  Hz, 4H ; THF), -19,1 ppm (s très large,  $w_{1/2} = 560$  Hz, 4H ;  $\text{BH}_4$ ) ; RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz) :  $\delta = 115,2$  ( $\text{C}_5\text{CH}_3$ ), 67,9 (THF), 22,7 (THF), 19,0 ppm ( $\text{C}_5\text{CH}_3$ ) ; RMN  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = -51,0$  (sl,  $w_{1/2} = 285$  Hz ;  $\text{BH}_4$ ) ;

RMN  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 128 MHz)  $\delta$  : -51,0 ppm (sl,  $w_{1/2} = 285$  Hz,  $\text{BH}_4$ ) ;

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3188 int. très faible, bande large, 2723 int. moyenne, bande étroite, 2674 int. faible, bande large, 2610 int. très faible, 2427 int. très forte, 2293 int. forte, bande très large, 2187 int. forte, 2162 int. forte, 2110 int. forte bande étroite,  $\nu(\text{B-H})$ ; 1660 int. faible; 1154 int. très forte, bande large, 1107 int. forte,  $\delta(\text{B-H})$ ; 2969-2852 int. très forte (avec du nujol), 1458 int. très forte, bande large (avec du nujol), 1020 int. forte, bande étroite, 865 int. forte, bande étroite, Sm-THF; 1343 int. forte, 1307 int. forte, 1247 int. forte, 958 int. moyenne, 921 int. moyenne, 670 intensité faible.

### III SYNTHÈSE DES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

#### III.1 A partir de $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , La-1

##### III.1.1 Synthèse de $\text{La}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , La-2

Un mélange 1 : 3 de  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (218 mg ; 0,545 mmol) et d' $\epsilon$ -CL (180  $\mu\text{L}$  ; 1,624 mmol) est dissous dans du THF (5 mL) et agité à température ambiante. Un précipité blanc apparaît rapidement (en moins de cinq minutes) dans une solution incolore. Après agitation pendant une heure, la solution est filtrée et la poudre blanche obtenue est rincée au THF avant d'être séchée sous vide. Ce solide étant insoluble dans les solvants organiques usuels, il a seulement été caractérisé par analyse élémentaire et IR.

Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{B}_3\text{LaO}_6$  : C 41,11 ; H 8,05 ; B 6,17 ; trouvée : C 40,87 ; H 8,00 ; B 6,20 ;

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3375 int. faible, bande large, 3172 int. faible, bande large,  $\nu(\text{O-H})$ ; 2725 int. moyenne, 2681 int. moyenne,  $\nu(\text{C-H})$ ; 2423 int. moyenne, 2373 int. moyenne, 2293 int. moyenne, 2225 int. moyenne, 2160 int. moyenne,  $\nu(\text{B-H})$ ; 1734 int. faible,  $\nu(\text{C=O})$ ; 1665 int. faible; 1261 int. forte, 1228 int. forte; 1155 int. forte, 1056 int. très forte, bande large,  $\delta(\text{B-H})$ ; 744 int. moyenne, 681 int. moyenne, 667 int. moyenne (Figure 2).

##### III.1.2 Synthèse de $\text{La}\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , La-3

En boîte-à-gants, on place, dans un pilulier, une solution de  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (5 mg ; 12,5  $\mu\text{mol}$ ) dans du THF (0,9 mL) puis est ajoutée une solution d' $\epsilon$ -CL (0,2 mL ; 1,80 mmol) dans du THF (2 mL). Le mélange est agité pendant cinq minutes et l'on observe la formation d'un gel incolore et translucide. Une partie de ce gel est prélevée et placée directement entre deux plaques de KBr avant d'être analysée par IR sous courant d'argon.

IR (Pur,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3927 int. moyenne, 3786 int. moyenne, bande très large; 3567 int. faible, 3454 int. faible,  $\nu(\text{O-H})$ ; 2721 int. forte, 2683 int. forte, 2654 int. forte,  $\nu(\text{C-H})$ ; 2601 int. moyenne, 2550 int. moyenne; 2361 int. moyenne, 2290 int. moyenne, 2278 int. moyenne, 2202 int. moyenne, 2133 int. moyenne, 2097 int. moyenne,  $\nu(\text{B-H})$ ; 1967 int. forte, bande étroite; 1735 int. très forte, bande étroite,  $\nu(\text{C=O})$ ; 3016-2807 int. très forte (avec du nujol), 1456 int. très forte (avec du

nujol), 1069 int. très forte, bande large, 911 int. très forte, bande large, THF libre; 1395 int. forte, 1363 int. forte; 1335 int. forte, bande large, 1242 int. forte, bande large, 1164 int. très forte, bande très large,  $\delta(\text{B-H})$ ; 736 int. moyenne, 658 int. très forte (Figure 2).

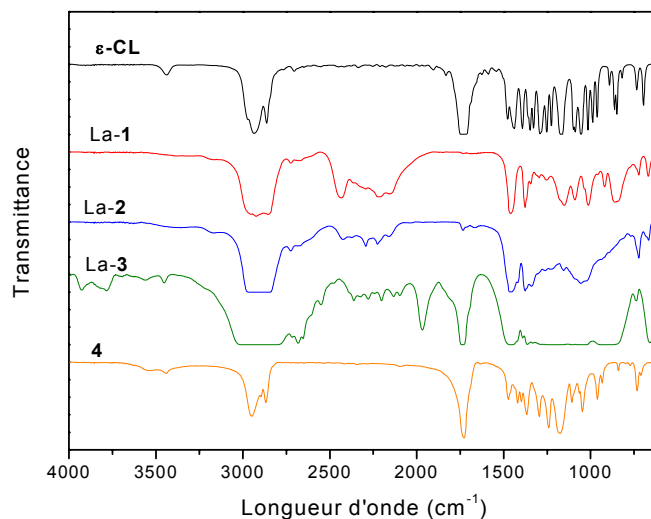


Figure 2 : Spectres Infra-rouge de  $\epsilon\text{-CL}$ , de  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , La-1, de  $\text{La}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , La-2,  $\text{La}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , La-3 et de  $\text{HO-P}(\epsilon\text{-CL})\text{-OH}$ , 4

### III.2 A partir de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , Nd-1

#### III.2.1 Synthèse de $\text{Nd}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , Nd-2

La synthèse de  $\text{Nd}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , Nd-2, a été réalisée de la même façon que celle de  $\text{La}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$  à partir de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (638 mg ; 1,57 mmol) et  $\epsilon\text{-CL}$  (522  $\mu\text{L}$  ; 4,71 mmol).

Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{B}_3\text{NdO}_6$  : C 40,70 ; H 7,97 ; B 6,11 ; trouvée : C 40,68 ; H 7,79 ; B 5,94 ;

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3331 int. faible, bande large, 3166 int. faible, bande large,  $\nu(\text{O-H})$ ; 2725 int. moyenne, 2679 int. moyenne, bande large,  $\nu(\text{C-H})$ ; 2427 int. moyenne, bande large, 2357 int. moyenne, 2331 int. moyenne, 2290 int. moyenne, 2212 int. moyenne, 2160 int. moyenne, 2048 int. faible, bande large,  $\nu(\text{B-H})$ ; 1736 int. très faible,  $\nu(\text{C=O})$ ; 1654 int. moyenne, bande large; 1262 int. très forte, 1220



int. forte; 1120 s, 1069 int. très forte, bande large,  $\delta(\text{B-H})$ ; 808 int. faible, 770 int. faible, 691 int. faible, 666 int. moyenne (Figure 3).

### III.2.2 Synthèse de $\text{Nd}\{\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)\}_3$ , Nd-3

Le mode opératoire est le même que celui décrit avec le lanthane, avec  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (0,0039g ; 9,63  $\mu\text{mol}$ ) et  $\epsilon\text{-CL}$  (0,2 mL ; 1,80 mmol).

IR (Pur,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3926 int. faible, 3785 int. faible; 3449 int. faible bande, très large, 3241, int. faible bande, très large,  $\nu(\text{O-H})$ ; 2721 int. moyenne, 2682 int. forte, 2654 int. moyenne,  $\nu(\text{C-H})$ ; 2601 int. moyenne, 2550 int. faible; 2364 int. faible, 2292 int. faible, 2202 int. faible, 2127 int. faible, 2096 int. faible,  $\nu(\text{B-H})$ ; 1967 int. moyenne; 1737 int. très forte, bande étroite,  $\nu(\text{C=O})$ ; 3000-2828 int. très forte (avec du nujol), 1460 int. très forte, bande large (avec du nujol), 1078 int. très forte, bande large, 910 int. très forte, bande large, THF libre ; 1406 int. forte, 1364 int. forte, 1333 int. forte; 1289 int. forte, 1238 int. forte, 1173 int. très forte, bande large,  $\delta(\text{B-H})$ ; 736 int. moyenne, 658 int. forte (Figure 3).

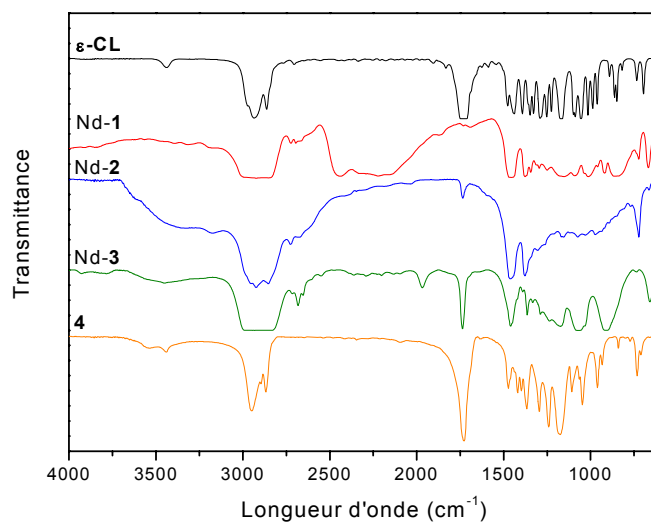


Figure 3 : Spectres Infra-rouge de  $\epsilon\text{-CL}$ , de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , Nd-1, de  $\text{Nd}\{\{\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)\}_3$ , Nd-2,  $\text{Nd}\{\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)\}_3$ , Nd-3 et de  $\text{HO-P}(\epsilon\text{-CL})\text{-OH}$ , 4

### III.3 A partir de $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , Sm-1

#### III.3.1 Synthèse de $\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , Sm-2

Elle est réalisée de la même façon que celle de  $\text{La}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , avec  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (271,2 mg ; 0,660 mmol) et  $\epsilon\text{-CL}$  (219  $\mu\text{L}$  ; 1,975 mmol).

Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{B}_3\text{SmO}_6$  : C 40,24 ; H 7,88 ; B 6,04 ; trouvée : C 40,51 ; H 7,70 ; B 5,84 ;

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3352 int. moyenne, int. très forte, 3180 int. moyenne, bande large,  $\nu(\text{O-H})$ ; 2726 int. moyenne, 2672 int. moyenne, bande large,  $\nu(\text{C-H})$ ; 2439 int. moyenne, bande large, 2344 int. moyenne, 2294 int. moyenne, 2222 int. moyenne, 2163 int. moyenne,  $\nu(\text{B-H})$ ; 1734 int. très faible,  $\nu(\text{C=O})$ ; 1655 int. très faible; 1262 int. très forte, 1223 int. forte; 1167 s, 1058 int. très forte, int. très forte,  $\delta(\text{B-H})$ ; 769 int. moyenne, 666 int. forte (Figure 4).

#### III.3.2 Synthèse de $\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , Sm-3

Le polymère actif  $\text{Sm}[\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , Sm-3, est synthétisé à partir de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (3 mg ; 7,30  $\mu\text{mol}$ ) et  $\epsilon\text{-CL}$  (0,2 mL ; 1,80 mmol).

RMN  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  : +19,2 ppm (s,  $w_{1/2} = 330$  Hz).

IR (Pur,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3926 intensité faible, 3785 intensité faible; 3562 intensité faible, 3453 intensité faible,  $\nu(\text{O-H})$ ; 2721 int. forte, 2682 int. forte, 2654 int. forte,  $\nu(\text{C-H})$ ; 2601 int. moyenne, 2550 intensité faible; 2363 intensité faible, 2293 intensité faible, 2202 intensité faible, 2132 intensité faible, 2096 intensité faible,  $\nu(\text{B-H})$ ; 1967 int. forte; 1737 int. très forte,  $\nu(\text{C=O})$ ; 2995-2813 int. très forte (avec du nujol), 1461 int. très forte (avec du nujol), 1056 int. très forte, bande large, 902 int. très forte, bande large, THF libre; 1397 int. forte, 1391 int. très forte, 1364 int. forte; 1293 int. forte, 1238 int. forte, 1170 int. très forte, bande très large,  $\delta(\text{B-H})$ ; 736 int. moyenne, 658 int. forte (Figure 4).

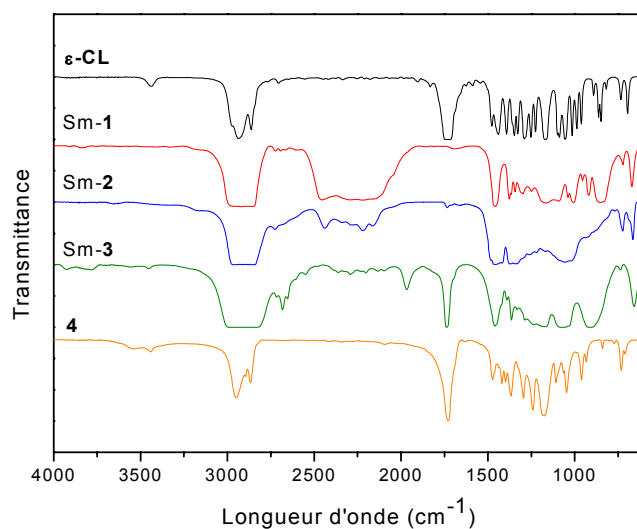


Figure 4 : Spectres Infra-rouge de  $\epsilon$ -CL, de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , Sm-1, de  $\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]_3$ , Sm-2,  $\text{Sm}\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)_3$ , Sm-3 et de HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH, 4

### III.4 A partir de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$

#### III.4.1 Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$

Dans un tube RMN, l' $\epsilon$ -CL (4,4  $\mu\text{L}$  ; 39,7  $\mu\text{mol}$ ) est ajoutée à une solution de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  (20,4 mg ; 40,2  $\mu\text{mol}$ ) dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0,3 mL). Le tube est ensuite placé dans un bain à ultra-sons, à température ambiante, pendant cinq minutes ce qui conduit à une solution orange clair (plus claire que la solution initiale de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) qui est alors analysée.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz)  $\delta$  : 3,64 (s, 4H, THF) ; +3,26 (ls, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ) ; 1,78 (s, 4H, THF) ; 1,17 (ls, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ) ; 0,98 (s, 30H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) ; 0,88 (s superposé avec  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ; -14,75 ppm (1 s, 4H,  $\text{BH}_4$ );

RMN  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 128 MHz)  $\delta$  : -46,6 ppm (s,  $w_{1/2} = 265$  Hz,  $\text{BH}_4$ ).

Le composé  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\epsilon\text{-CL})$  a été hydrolysé *in situ* par addition d'un mélange d'eau et de toluène suivi d'un lavage au pentane. L'analyse par RMN du produit d'hydrolyse révèle la présence d' $\epsilon$ -CL (> 80%) et de 1,6-hexanediol.

### III.4.2 Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{OBH}_2)]$

L' $\varepsilon$ -CL (43,0  $\mu\text{L}$  ; 287,9  $\mu\text{mol}$ ) et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  (198,9 mg ; 391,7  $\mu\text{mol}$ ) sont placés dans un ballon réactionnel avec du toluène (40 mL) puis le mélange est agité pendant trente minutes à 21°C. Après évaporation du solvant, le mélange est lavé au pentane (élimination de l'excès de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ ) et un solide jaune est obtenu avec un rendement de 97% (208 mg ; 379,9  $\mu\text{mol}$ ).

Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{BO}_2\text{Sm}$  : C 56,80 ; H 8,07 ; B 1,97 ; trouvée : C 56,53 ; H 7,93 ; B 1,84.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce composé n'a pu être obtenu car il n'est soluble dans aucun solvant organique usuel. L'hydrolyse de ce composé a conduit à l'obtention de 1,6-hexanediol (> 75%) et d' $\varepsilon$ -CL.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3453 int. faible, bande très large, 3141 int. faible, bande large,  $\nu(\text{O-H})$ ; 2724 int. moyenne, 2672 int. moyenne, bande large, 2609 int. moyenne, bande large,  $\nu(\text{C-H})$ ; 2369 int. moyenne, 2317 int. moyenne, 2258 int. faible, 2180 int. faible, 2112 int. faible, 2027 int. faible, bande large, 1966 int. très faible,  $\nu(\text{B-H})$ ; 1734 int. moyenne, bande étroite,  $\nu(\text{C=O})$ ; 1655 int. moyenne, bande large; 1309 int. moyenne; 1262 int. moyenne; 1168 int. moyenne, 1077 int. moyenne, 1031 int. moyenne,  $\delta(\text{B-H})$ ; 974 int. moyenne, 803 int. moyenne 674 int. moyenne.

### III.4.3 Synthèse de $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\gamma\text{-BL})$ , (**1b**/ $\gamma\text{-BL}$ )

Le composé  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\gamma\text{-BL})$  a été préparé de la même manière que  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\varepsilon\text{-CL})$ . Les aliquotes (jusqu'à quatre équivalents) de  $\gamma\text{-BL}$  (1 éq. = 1,6  $\mu\text{L}$ , 20,6  $\mu\text{mol}$ ) sont ajoutés à une solution de  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  (10,5 mg ; 20,6  $\mu\text{mol}$ ) dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0,3 mL), qui s'éclaircit ; l'addition de  $\gamma\text{-BL}$  est suivie par RMN  $^1\text{H}$ .

$(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\gamma\text{-BL})$  RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz)  $\delta$  : 3,56 (s, 4H + 2H, THF +  $\gamma\text{-BL-OCH}_2$ ) ; 1,74 (s, 4H, THF) ; 1,52 (2H,  $\gamma\text{-BL-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ; 1,25 (sl, 2H,  $\gamma\text{-BL-CH}_2\text{C(O)}$ ) 0,93 (s, 30H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) ; -14,7 ppm (sl, 4H,  $\text{BH}_4$ ).

$\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\gamma\text{-BL}) + 3 \gamma\text{-BL}$  RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz)  $\delta$  : 4,10 (t, 8H,  $\gamma\text{-BL-OCH}_2$ ) ; 3,66 (s, 4H, THF) ; 2,09 (m, 16 H,  $\gamma\text{-BL-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)}$ ) ; 1,79 (s, 4H, THF) ; 0,94 (s, 30H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) ; -14,7 ppm (sl, 4H,  $\text{BH}_4$ ).

### III.4.4 Synthèse de $(Cp^*)_2Sm[\{O(CH_2)_5C(O)\}_nO(CH_2)_6(OBH_2)]$

En boîte-à-gants, on ajoute à une solution de  $(Cp^*)_2Sm(BH_4)(THF)$  (9,4 mg ; 18,5  $\mu$ mol) dans le THF (0,9 mL), une solution d' $\epsilon$ -CL (0,2 mL ; 1,80 mmol) dans le THF (2 mL). On obtient un gel jaune que l'on place directement entre deux lames de KBr avant d'effectuer les analyses IR sous courant d'argon.

RMN  $^{11}B\{^1H\}$  ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  : -46,3 ppm (sl,  $w_{1/2} = 288$  Hz).

IR (Pur,  $cm^{-1}$ ): 3450 int. très faible,  $\nu(O-H)$ ; 2721 int. faible, 2682 int. faible, 2654 int. faible,  $\nu(C-H)$ ; 2601 int. très faible, 2550 int. très faible; 2369 int. faible, 2294 int. faible, 2227 int. très faible,  $\nu(B-H)$ ; 1967 int. faible, bande large; 1736 int. très forte, bande étroite,  $\nu(C=O)$ ; 1391 int. moyenne, 1364 int. moyenne, bande étroite; 1283 int. moyenne, 1236 int. forte, 1167 int. forte, bande large,  $\delta(B-H)$ ; 2974-2861 int. très forte (avec du nujol), 1460 s (avec du nujol), 1422 int. moyenne, 1070 int. très forte, 911 int. très forte, THF libre; 735 int. moyenne, 657 int. moyenne.

## IV TECHNIQUES DE POLYMERISATION

### IV.1 Polymérisation en ballon

Une partie du solvant, puis le monomère ( $\epsilon$ -CL ou TMC) dissous dans le solvant de polymérisation, sont successivement ajoutés à l'aide de burettes sur l'amorceur préalablement placé dans le ballon réactionnel en boîte-à-gants (Figure 5). Le mélange est ensuite désactivé, au bout du temps approprié, par l'addition d'une solution d'acide acétique (1 ml ; 1,75 mmol ; 1,75 mol.L $^{-1}$ ) dans le toluène, puis séché. La RMN  $^1H$  du polymère brut obtenu permet de déterminer la conversion en monomère. Ce polymère brut est ensuite dissous dans le  $CH_2Cl_2$  et précipité à froid dans le pentane, filtré puis séché avant d'être analysé par CES et RMN  $^1H$  et  $^{13}C$ .

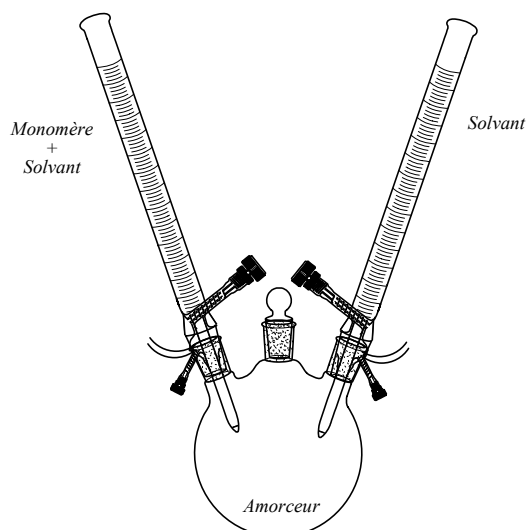


Figure 5 : Montage utilisé pour les polymérisations et les copolymérisations

HO-P( $\epsilon$ -CL)-OH :

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  : 4,04 (t,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz,  $(2n + 2)$  H,  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,62 (t,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz, 4H,  $\text{HOCH}_2$ ) ; 2,28 (t,  $J(\text{H,H}) = 7,5$  Hz,  $(2n + 1)$  H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ), 1,63 (m,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz,  $(4n + 2\text{H})$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,35 ppm (m,  $J(\text{H,H}) = 7,5$  Hz,  $(2n + 2\text{H})$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) : 173,5 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 64,0 ( $\text{OCH}_2$ ); 62,1 ( $\text{HOCH}_2$ ); 34,0 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 32,0 ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2$ ); 28,3, 25,4, 24,5 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

IR (Pastille de KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3538 int. moyenne, bande large; 3440 int. moyenne,  $\nu(\text{O-H})$ ; 2948 int. très forte, bande étroite,  $\nu(\text{C-H})$  ; 2346 int. faible, 2093 int. faible ; 1728 int. très forte, bande large  $n(\text{C=O})$  ; 1175 int. très forte, bande large,  $n(\text{C-O})$  ; 1295 int. très forte, 1241 int. très forte,  $n(\text{O-C(O)})$  ; 1473 int. forte, 1420 int. forte, 1398 int. forte, 1366 int. forte, 1108 int. forte, 1047 int. forte, 961 int. forte, 934 int. moyenne, 840 int. moyenne, 773 int. faible, 732 int. forte, 710 int. moyenne.

HO-P(TMC)-OC(O)H :

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (400 MHz)  $\delta$  : 8,06 (s, 1H,  $\text{OC}(\text{O})\text{H}$ ) ; 4,23 ppm (t,  $J(\text{H,H}) = 6,1$  Hz,  $(4n + 2\text{H})$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 3,74 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ; 2,04 ppm (t,  $J(\text{H,H}) = 6,2$  Hz,  $(2n + 1)$  H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

## IV.2 Copolymérisation aléatoire TMC / $\epsilon$ -CL

Le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) puis le TMC (481,4 mg; 4,72 mmol) et l' $\epsilon$ -CL 50,5 mL; 4,51 mmol), tous deux solubilisés dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL), sont ajoutés sur  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (8,8 mg; 21,4  $\mu\text{mol}$ ) préalablement placé dans un ballon réactionnel. A la fin de la réaction, le mélange est désactivé par l'addition d'une solution d'acide acétique (1 mL ; 1,75 mmol ; 1,75  $\text{mol.L}^{-1}$ ) dans le toluène et séché. Le copolymère obtenu est dissous dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans le méthanol à froid, filtré et séché.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (400 MHz)  $\delta$  : 8,06 (s, 1H, P(TMC)-OC(O)H) ; 4,23 ppm (t,  $J(\text{H,H}) = 6,1$  Hz, (4m + 2H), P(TMC)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz, (2n + 2) H, P( $\epsilon$ -CL)- $\text{OCH}_2$ ) ; 3,62 (t,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz, 2H, HO $\text{CH}_2$ ) ; 2,28 (t,  $J(\text{H,H}) = 7,5$  Hz, (2n + 1) H, P( $\epsilon$ -CL)- $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ), 2,04 ppm (t,  $J(\text{H,H}) = 6,2$  Hz, (2m + 1) H, P(TMC)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,63 (m,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz, (4n + 2H), P( $\epsilon$ -CL)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,35 ppm (m,  $J(\text{H,H}) = 7,5$  Hz, (2n + 2H), P( $\epsilon$ -CL)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

## IV.3 Copolymérisation à bloc $\epsilon$ -CL / TMC

Le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) puis l' $\epsilon$ -CL (0,5 mL ; 451 mmol) solubilisée dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) sont ajoutés sur  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (8,8 mg ; 21  $\mu\text{mol}$ ) placé dans un ballon. Au bout du temps requis, le TMC (481,4 mg ; 4,72 mmol) solubilisé dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) est ajouté. En fin de réaction, le mélange est désactivé, précipité et séché de la même façon que décrit ci-dessus.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  : 4,23 ppm (t,  $J(\text{H,H}) = 6,1$  Hz, (4m + 2H), P(TMC)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz, (2n + 2) H, P( $\epsilon$ -CL)- $\text{OCH}_2$ ) ; 3,62 (t,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz, 4H, HO $\text{CH}_2$ ) ; 2,28 (t,  $J(\text{H,H}) = 7,5$  Hz, (2n + 1) H, P( $\epsilon$ -CL)- $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ), 2,04 ppm (t,  $J(\text{H,H}) = 6,2$  Hz, (2m + 1) H, P(TMC)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,63 (m,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz, (4n + 2H), P( $\epsilon$ -CL)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,35 ppm (m,  $J(\text{H,H}) = 7,5$  Hz, (2n + 2H), P( $\epsilon$ -CL)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

#### IV.4 Copolymérisation à bloc TMC / $\epsilon$ -CL

Le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) puis le TMC (481,4 mg ; 4,72 mmol) solubilisé dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2,5 mL) sont ajoutés sur  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (8,8 mg, 21  $\mu\text{mol}$ ) placé dans un ballon. Après une heure d'agitation à température ambiante, l' $\epsilon$ -CL (0,5 mL ; 451 mmol), solubilisée dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (1,5 mL), est ajoutée. Au bout d'un temps imparti, le mélange réactionnel est désactivé, précipité et séché comme dans les cas précédents de polymérisation.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (400 MHz)  $\delta$  : 8,06 (s, 1H, P(TMC)-OC(O)H) ; 4,23 ppm (t,  $J(\text{H,H}) = 6,1$  Hz, (4m + 2H), P(TMC)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz, (2n + 2) H, P( $\epsilon$ -CL)- $\text{OCH}_2$ ) ; 3,62 (t,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz, 2H, HO $\text{CH}_2$ ) ; 2,28 (t,  $J(\text{H,H}) = 7,5$  Hz, (2n + 1) H, P( $\epsilon$ -CL)- $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ), 2,04 ppm (t,  $J(\text{H,H}) = 6,2$  Hz, (2m + 1) H, P(TMC)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,63 (m,  $J(\text{H,H}) = 7$  Hz, (4n + 2H), P( $\epsilon$ -CL)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,35 ppm (m,  $J(\text{H,H}) = 7,5$  Hz, (2n + 2H), P( $\epsilon$ -CL)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

#### IV.5 Mode opératoire d'un suivi cinétique par prélèvements

Le montage utilisé permet de prélever une partie du mélange, à des temps définis, sans désactiver la solution (Figure 6).

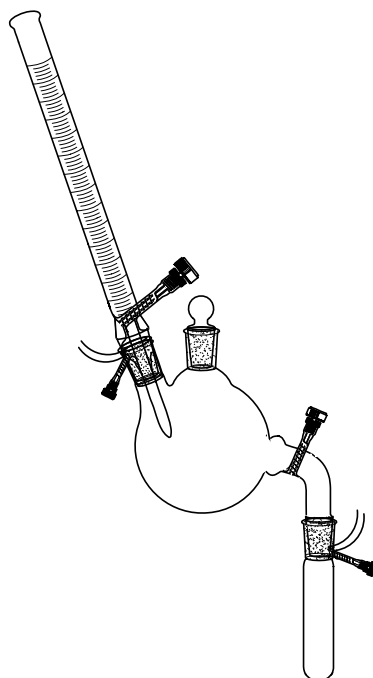


Figure 6 : Montage utilisé pour l'étude cinétique par la méthode des prélèvements



## IV.6 Mode opératoire d'un suivi cinétique par RMN $^1\text{H}$

Une solution de  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (4,30  $\mu\text{mol}$ ) dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) est introduite dans un tube RMN. Une solution d' $\epsilon$ -CL (100  $\mu\text{L}$ , 452  $\mu\text{mol}$ ) dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (1 mL), préalablement refroidi, est alors ajoutée. Le tube est ensuite immédiatement placé à  $-30^\circ\text{C}$  (bain éthanol / azote) le temps de pré-régler le spectromètre. Les réglages sur le tube (shims et gain) sont alors effectués à  $0^\circ\text{C}$ . La sonde est enfin thermostatée à  $23^\circ\text{C}$  (passage de  $0^\circ\text{C}$  à  $23^\circ\text{C}$  en une minute) et l'enregistrement débute.

## V INSTRUMENTATION ET MESURES

La caractérisation des amorceurs, l'analyse des polymères, la détermination des conversions en monomère et l'identification des extrémités de chaîne ont été effectuées par Résonance Magnétique Nucléaire.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ , 2D (COSY, HMQC, HMBC) ont été enregistrés sur des spectromètres Brüker AC 200 ou Avance DPX 400 à  $23^\circ\text{C}$ . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane. Les tubes RMN (J. Young, Angleterre), utilisés pour l'analyse des amorceurs ou des systèmes vivants, sont équipés d'un bouchon étanche.

Les spectres Infra-Rouge ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker de 600 à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Pour l'analyse, les composés **1** et **2** ont été placés entre deux plaques de KBr avec du nujol, l' $\epsilon$ -CL a été placée sans nujol entre les plaques de KBr, et des pastilles de KBr ont été réalisées avec **4**. Des polymérisations effectuées en boîte-à-gants ont permis de prélever du gel actif formé, composés **3**, placé ensuite directement entre des plaques de KBr.

Les mesures des masses molaires et des indices de polymolécularité des polymères ont été effectuées par CES à  $20^\circ\text{C}$  sur un appareillage VARIAN 5500 à détection par réfractrométrie différentielle. Un jeu de quatre colonnes TSK de porosité différente (250, 1500,  $10^4$  et  $10^5$  Å) permet une séparation des chaînes macromoléculaires sur une large gamme de masses molaires. Le solvant utilisé est le THF (débit  $0,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et l'étalonnage

a été réalisé avec des standards de poly(styrène). Les masses molaires des polymères obtenus ont été calculées à l'aide d'un coefficient correcteur de 0,56 dans le cas de P( $\epsilon$ -CL) et de 0,50 dans le cas de P(TMC).<sup>2,3</sup>

Les mesures des masses molaires d'échantillons de P( $\epsilon$ -CL) par osmométrie ont été effectuées dans le toluène en utilisant un appareil GONOTEC-OSMOMAT 090, équipé d'une membrane de triacétate de cellulose (diamètre : 40 mm, 20 000 daltons).

Les analyses par MALDI-TOF MS des polymères ainsi que des résidus solubles de précipitation ont été réalisées au CESAMO (Talence) sur un appareil TOF-SPEC (Micromass) équipé d'un laser pulsé N<sub>2</sub> (337 nm, largeur de pulsation : 4 ns). Les spectres sont enregistrés en mode positif suivant le mode réflectron avec une tension d'accélération de 20 kV. Les échantillons ont été dissous dans le THF (40 mg.mL<sup>-1</sup>) et deux solutions de ditranol/THF (10 mg.mL<sup>-1</sup>) et NaI/MeOH (10 mg.ml<sup>-1</sup>) ont été utilisées respectivement comme matrice et source de cation. Ces trois solutions ont alors été mélangées dans un rapport volumique 1:10:1 puis déposées sur le porte échantillon et séchées à l'air.

Les analyses élémentaires ont été réalisées par Analytische Laborien : Industriepark Kaiserau, D-51789 Lindlar (Allemagne).

Les analyses d'enthalpie différentielle (DSC) ont été effectuées avec un appareil PERKIN ELMER DSC7. Les mesures sont faites sous courant d'azote et le cycle choisi est le suivant :

- 100°C à +100°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min (mesure de Tf)
- +100°C à -100°C avec une vitesse de refroidissement de 30°C/min
- 100°C à +100°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min (mesure de Tg)

REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES

1. *The Chemist's Companion*, Gordon, A. J.Ford, A. Ed.; Wiley Interscience: New York, **1972**
2. Save, M. et Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2591-2603.
3. Save, M.; Schappacher, M. et Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889-899.
4. Cendrowski-Guillaume, S. M.; Nierlich, M.; Lance, M. et Ephritikhine, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 786-788.
5. Cendrowski-Guillaume, S. M.; Gland, G. L.; Nierlich, M. et Ephritikhine, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 5654-5660.

## Résumé

Les polyesters, biodégradables et biocompatibles, parmi lesquels la poly( $\epsilon$ -caprolactone) ( $\epsilon$ -CL) et le triméthylène carbonate (TMC), trouvent de nombreuses applications dans le domaine médical (sutures chirurgicales, encapsulation de principes actifs, ...). Aussi, le contrôle de leur synthèse est un objectif essentiel.

Les travaux présentés dans ce mémoire se situent dans ce domaine et concernent l'utilisation d'une nouvelle famille d'amorceurs à base de terres rares – les complexes borohydrures  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et  $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  ( $\text{Cp}^* = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) – en polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -CL essentiellement et du TMC. Les caractéristiques générales de polymérisation ont tout d'abord été étudiées ; les réactions conduisent de façon quantitative à des poly( $\epsilon$ -CL)  $\alpha,\omega$ -dihydroxtéléchéliques de faibles indices de polymolécularité ( $\sim 1,2$ ) dans des temps relativement courts ( $\leq 30$  min) ainsi qu'à des poly(TMC) porteurs d'une fonction hydroxyl et d'un groupe formiate terminaux. Puis, une attention particulière a été portée à la compréhension du mécanisme général de polymérisation ainsi qu'à l'étude des réactions secondaires susceptibles de se produire. Les mécanismes proposés, fondés sur des analyses par spectroscopie RMN et Infra-Rouge et par spectrométrie MALDI-TOF, ont confirmé la nature des extrémités de chaîne des différents polymères obtenus. Enfin, la synthèse de copolymères entre l' $\epsilon$ -CL et le TMC a été abordée.

## Summary

We have been investigating the synthesis of biodegradable and biocompatible polyesters prepared through ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) or trimethylene carbonate (TMC), initiated by rare earth borohydride complexes:  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ; THF = tetrahydrofuran) and  $(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ . Such systems lead to the formation of original telechelic polyesters fully characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, SEC and MALDI-TOF analyses. The general aspects of the polymerization (conversion, polydispersity, molar mass...) have been studied and the in-depth mechanism has been elucidated. Finally, synthesis of copolymers with  $\epsilon$ -CL and TMC has been explored.

## Mots clés

Polymérisation par ouverture de cycle, ester cyclique, lactone, carbonate, terre rare, borohydrure, copolymère