



Ecole doctorale ABIES

UFR Sciences Exactes et Naturelles

Université de Reims Champagne-Ardenne

Thèse présentée par :

Robin POUYET

soutenue le 02 décembre 2020

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie macromoléculaire

<p>Synthèse, caractérisation et développement de résines ablatives biosourcées à fonctions chromène</p>

Composition du jury

Mme Sophie DUQUESNE	Professeure, Université de Lille	Rapporteur
Mr François TOURNILHAC	Directeur de Recherche CNRS, École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris	Rapporteur
Mr Jean LE BRAS	Directeur de Recherche CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Président du jury
Mr Xavier COQUERET	Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse
Mme Brigitte DEFOORT	Sénior Expert Matériaux et Procédés, HDR, ArianeGroup	Codirectrice de thèse
Mr Bastien RIVIERES	Ingénieur Matériaux et Procédés, Docteur, ArianeGroup	Invité
Mme Michèle HERBEAUX	Ingénieure, Docteure, Direction Générale de l'Armement	Invité

Cette page est laissée volontairement blanche.

Remerciements

Je remercie Mme Sophie Duquesne, professeure dans l'unité Matériaux et Transformations de l'Université de Lille et Mr François Tournilhac, directeur de recherche au CNRS dans le laboratoire Matière Molle et Chimie de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Mr Jean Le Bras, directeur de recherche au CNRS à l'institut de Chimie Moléculaire de Reims, d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail et président du jury lors de la soutenance, ainsi que Mme Michèle Herbeaux, ingénieure à la Direction Générale de l'Armement, pour sa présence en tant qu'invité.

Ces travaux sont issus d'une collaboration entre l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims et le Centre de Compétences Matériaux Composites d'ArianeGroup (site d'Issac). Je tiens à remercier Mr Xavier Coqueret et Mr Yann Mignot pour leur accueil au sein de leur structure respective.

Je remercie plus particulièrement Mr Xavier Coqueret, mon directeur de thèse, pour son implication dans la conduite de ce projet. L'étendue de ses connaissances, transmises par nos nombreuses discussions, m'a permis d'acquérir une culture précieuse de la chimie appliquée au développement de nouveaux polymères, que je conserverai tout au long de ma carrière.

Je tiens également à remercier Mme Brigitte Defoort, sénior expert Matériaux et Procédés et co-directrice de cette thèse, et Mr Bastien Rivieres, ingénieur Matériaux et Procédés et co-encadrant de cette thèse, pour leur implication et leur soutien permanent. Leur binôme constitue un support unique et complémentaire, qui m'a permis d'acquérir de nombreuses compétences, notamment pour la vision industrielle.

Je vous remercie globalement tous les trois pour la qualité de la formation que j'ai pu recevoir, que ce soit scientifique, technique et humaine. J'apprécie la liberté accordée pour ma participation au concours de vulgarisation « Ma Thèse en 180 secondes » et la réalisation d'une conférence TEDx à propos des matériaux biosourcés, et ce malgré l'investissement personnel important que ces expériences demandaient.

Je remercie l'ensemble des personnes au sein du laboratoire qui ont rendu possible ces travaux. Christelle Kowandy et Gabriela Tataru pour leur disponibilité, leur connaissance des appareillages et leur conseil divers. Anthony Robert et Agathe Martinez pour leur aide précieuse pour la spectroscopie de RMN tout au long de ces trois années, technique que je ne connaissais que partiellement avec ma formation d'ingénieur matériaux. Alexis Vallée

pour son aide multiple et plus particulièrement pour les analyses HPLC et élémentaires. Carine Machado pour les analyses MS et GC-MS. Christophe Bliard pour ses conseils qui m'ont permis de résoudre plusieurs problèmes très pratiques. L'équipe photochimie, Norbert Hoffmann et Corentin Lefebvre, qui m'ont initié à ce domaine et permis de réaliser des tests sur leurs équipements. Charlotte Sayagh pour les essais d'HPLC semi-préparative qui n'ont malheureusement pas débouché. Fabien Massicot, d'avoir répondu à mes sollicitations diverses. Robert Chenaux, qui a su répondre à mes nombreuses demandes de soufflage de verre pour réaliser le montage de thermolyse sous vide. Patricia Pichot et Christelle Anstett pour la gestion administrative indispensable au bon déroulement d'une thèse.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin au sein d'ArianeGroup. Je remercie particulièrement Guy Jacob d'avoir pris part à mon projet, pour son expérience et ses nombreux conseils et de m'avoir ouvert la porte vers le monde de la toxicologie prédictive appliquée aux produits chimiques. Je remercie à ce titre Raphaël Terreux de l'Université de Lyon pour la collaboration à ce sujet. Je remercie également Olivier Dabard, Sébastien Compte et Gilles Daquin pour leur accueil au Centre de Recherche du Bouchet (CRB), et de m'avoir permis de réaliser des expériences en vue de la montée en échelle de mes résines. Je remercie également Stéphanie Lagarde pour la réalisation des analyses thermogravimétriques et François Abbé pour les échanges à propos de la propriété intellectuelle.

Je remercie Coumar Oudea, en charge des partenariats académiques au sein d'ArianeGroup, pour l'organisation des PhD Days ainsi que Phillipe Briant de m'avoir incité à participer aux concours SAMPE France puis SAMPE Europe.

Je remercie également les personnes qui ont permis mon intégration dans les équipes d'ArianeGroup à l'issue de mon doctorat. Avoir l'opportunité, entre autres, de participer au développement industriel d'une technologie développée pendant sa propre thèse est une possibilité incroyable.

Je remercie enfin Julien Portal, ingénieur chez L'Oréal, de m'avoir ouvert la porte du monde des polymères lors de mon stage de fin d'études d'ingénieur dans son équipe.

D'un point de vue plus personnel, je tiens à remercier tous les stagiaires, doctorants, post-doctorants et personnels qui ont rendu cette expérience agréable et inoubliable.

Spécialement Moustapha et Pape.

Je n'oublie pas également Gaëla, Chloé, Marie, Marine, Guillaume, Marie, Thomas, Elodie, Yara, Roman, Jeremy, Jean, Nico, Alexis, François, Corentin, Gatien, Morgane et Noémie.

Je remercie les équipes du RU et du foot pour tous les moments et discussions passés.

Je remercie les bénévoles qui m'ont rejoint dans le lancement du festival Pint Of Science à Reims : Marie, Marius, Fabien, Thomas et Corentin et les chercheurs qui ont bien voulu participer.

Je remercie les différents colocataires dont j'ai croisé la route et la vie à Reims, entraînant des années agréables, riches et instructives. Geoffrey, Faustine et Sandra, qui m'ont d'abord permis de m'acclimater à la vie Rémoise. Puis Marc, Manue et Flo, qui m'ont permis de finir ces trois années en beauté. Le 1X de la rue Danton restera, j'imagine, un haut lieu de la convivialité.

Je remercie tous les amis encore présents dans mon entourage, que ce soit d'enfance, d'études ou d'ailleurs pour tous les moments passés.

Merci à Hortense pour son soutien pendant ces trois années où la distance entre nous n'a pas réussi à nous séparer. Ta bienveillance, ta volonté et ton intelligence permettent d'appréhender le monde simplement et sereinement.

Merci à mon frère, mes parents et mes grands-parents, pour le soutien qu'ils m'ont toujours apporté. Le respect et la liberté de pensée inhérents à notre famille constituent pour moi une des plus grandes forces qui puisse exister.

Table des matières

TABLE DES MATIERES.....	1
ACRONYMES ET ABREVIATIONS	5
GLOSSAIRE.....	8
INTRODUCTION GENERALE	9
CONTEXTE.....	9
PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS	10
MÉTHODOLOGIE PROPOSÉE.....	10
CHAPITRE 1. BIBLIOGRAPHIE GENERALE	11
I. LES MATÉRIAUX À HAUTE TEMPÉRATURE DE SERVICE	12
I.1 Généralités	12
I.2 Les matériaux ablatifs.....	13
II. LA DÉGRADATION THERMIQUE OU PYROLYSE	14
II.1 Généralités	14
II.2 Le mécanisme de la pyrolyse	16
II.3 Le coke	18
III. LES RÉSINES PHÉNOLIQUES.....	20
IV. ÉVALUATION TOXICOLOGIQUE ET RÉGLEMENTATION REACH	21
V. LES RÉSINES DE POLYMÉRISATION SANS LIBÉRATION DE COPRODUITS	22
V.1 Mécanisme de polymérisation et propriétés visées.....	22
V.2 Polymérisation par polyaddition.....	24
V.3 Polymérisation en chaîne	32
V.4 Bilan des systèmes disponibles.....	34
VI. LES RÉSINES ÉTHER DE PROPARGYLE - CHROMÈNE.....	36
VI.1 Découvertes et propriétés	36
VI.2 Les résines chromène (avec propargyle résiduel)	39
VI.3 Stabilité thermique et mécanisme de dégradation	41
CONCLUSION CHAPITRE 1	44
CHAPITRE 2. VOIES D'ACCES AUX FONCTIONS CHROMENE	47
I. INTRODUCTION ET STRATÉGIE.....	48
II. VOIE ① - SYNTHÈSE EN UNE ÉTAPE À PARTIR DES SUBSTRATS PHÉNOLIQUES	50
II.1 Synthèse à partir d'alcool propargylique disubstitué	50
II.2 Synthèse à partir de aldéhyde α,β insaturé	53
III. VOIE ②③ - CONVERSION DES ÉTHERS DE PROPARGYLE EN CHROMÈNE UTILISANT LE	
RÉARRANGEMENT DE CLAISEN EN MILIEU LIQUIDE	55
III.1 Étude bibliographique	55

III.2	Synthèse à haute température en présence de Cu(I)Cl.....	59
IV.	VOIE ②⑥ - CONVERSION DES ÉTHERS DE PROPARGYLE EN CHROMÈNE PAR HYDROARYLATION	
	INTRAMOLÉCULAIRE EN MILIEU LIQUIDE.....	77
IV.1	Étude bibliographique appliquée à l'hydroarylation d'éther de propargyle.....	78
IV.2	Criblage des voies identifiées dans l'étude bibliographique.....	80
IV.3	Le catalyseur de Echavarren à l'or(I).....	83
V.	VOIE ②③ - CONVERSION DES ÉTHERS DE PROPARGYLE EN CHROMÈNE UTILISANT LE	
	RÉARRANGEMENT DE CLAISEN EN PHASE GAZEUSE : LA THERMOLYSE SOUS VIDE.....	91
V.1	Étude bibliographique.....	92
V.2	Dispositif expérimental mis en œuvre au laboratoire.....	94
V.3	Comparaison avec la littérature : phényle propargyle éther.....	95
V.4	Application au composé modèle : le résorcinol bispropargylé.....	99
V.5	Discussion des résultats.....	105
VI.	PROPRIÉTÉS D'INTÉRÊT APPLICATIF DES PRODUITS DE CONVERSION DU RÉSORCINOL BISPROPARGYLÉ	
	OBTENUS PAR LES PROCÉDÉS ②④⑥③.....	108
VI.1	Enthalpie de polymérisation.....	109
VI.2	Taux de coke.....	111
VI.3	Propriétés thermomécaniques.....	114
	CONCLUSION CHAPITRE 2.....	116
	FAITS SAILLANTS CHAPITRE 2.....	117
	CHAPITRE 3. ÉTUDE APPROFONDIE D'UNE RESINE BISCHROMENE MODELE.....	119
I.	OPTIMISATION DE LA RÉACTION DE WILLIAMSON, SUBSTITUTION DES PRODUITS PRÉOCCUPANTS ...	120
I.1	Étude bibliographique.....	120
I.2	Approche expérimentale.....	121
II.	CINÉTIQUE DE LA CONVERSION EN CHROMÈNE PAR CATALYSE AVEC Cu(I)Cl (VOIE ②④ DU CHAPITRE	
2)	125	
III.	ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET ÉTUDE DES PARAMÈTRES DE MISE EN ŒUVRE DE DIFFÉRENTS LOTS DE	
	RÉSINES RÉSORCINOL BISCHROMÈNE (LOTS RES1, RES2 ET RES3).....	129
III.1	Purification par distillation (lot RES3).....	130
III.2	Enthalpie de polymérisation (lots RES1, RES2 et RES3).....	132
III.3	Polymérisation (lots RES1, RES2 et RES3 ^d).....	134
III.4	Viscosité et rhéologie (lots RES1 et RES3 ^d).....	135
III.5	Taux de coke (lots RES1, RES2 et RES3 ^d).....	136
III.6	Propriétés thermomécaniques (lot RES2).....	136
IV.	HOMOPOLYMÉRISATION THERMIQUE DE LA RÉSINE RÉSORCINOL BISCHROMÈNE PAR VOIE RADICALE	
	(LOT RES1).....	137
IV.1	Suivi de la polymérisation par DSC (RES1, T1, T2, T3 et T4).....	138
IV.2	Suivi de la polymérisation par RMN ¹ H et ¹³ C (RES1, T1 et T2).....	140
IV.3	Suivi de la polymérisation par IR (RES1, T1, T2, T3 et T4).....	142
IV.4	Distribution des masses molaires (RES1, T1 et T2).....	142
IV.5	Augmentation de la viscosité (RES1, T1 et T2).....	143
IV.6	Taux de coke (T3 et T4).....	144

V.	ÉTUDE STRUCTURALE DE LA POLYMÉRISATION ET DU RÉSEAU (LOTS RES1, RES3 ET RES4)	145
V.1	Spectroscopie IR <i>in situ</i> (lots RES3 ^d et RES4).....	145
V.2	Spectroscopie ¹³ C solide CPMAS (lot RES1).....	150
V.3	Discussion des mécanismes de polymérisation par voie radicalaire	151
VI.	STABILISATION DE LA RÉSINE RÉSORCINOL BISCHROMÈNE.....	154
	CONCLUSION CHAPITRE 3	155
	FAITS SAILLANTS CHAPITRE 3.....	156
CHAPITRE 4. EXTENSION DE LA TECHNOLOGIE DES RESINES CHROMENE A DES SUBSTRATS BIOSOURCES		157
I.	MOLÉCULES PLATEFORMES PROMETTEUSES CONSIDÉRÉES	158
II.	CLASSEMENT DES SUBSTRATS IDENTIFIÉS	158
III.	VALIDATION DES PROCÉDÉS D'OBTENTION DES CHROMÈNES DÉVELOPPÉS AU CHAPITRE 2	159
III.1	Synthèse des bisphénols.....	159
III.2	Introduction des fonctions propargyle (réaction de Williamson).....	162
III.3	Conversion en fonctions chromène	163
IV.	ÉVALUATION PHYSICO-CHIMIQUE DES DÉRIVÉS D'EUGÉNOL PROPARGYLE ET CHROMÈNE	173
IV.1	Enthalpie de polymérisation (composés propargyle et chromène)	173
IV.2	Polymérisation (composés chromène)	178
IV.3	Taux de coke (composés chromène)	179
	CONCLUSION CHAPITRE 4	182
	FAITS SAILLANTS CHAPITRE 4.....	183
CHAPITRE 5. POLYMERISATION CATIONIQUE EN CHAÎNE DES FONCTIONS CHROMENE... 185		
I.	POLYMÉRISATION IONIQUE DE LA DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE	186
II.	CHOIX DES AMORCEURS CATIONIQUES	189
III.	POLYMÉRISATION CATIONIQUE DE L'EUGÉNOL CHROMÈNE (EUG).....	190
III.1	Influence des modes d'amorçage.....	191
III.2	Distribution de masses molaires de l'eugénol chromène polymérisé jusqu'à 220 °C (thermoplastique).....	194
IV.	POLYMÉRISATION CATIONIQUE DE L'ISOEUGÉNOL CHROMÈNE (IEUG).....	195
IV.1	Influence des modes d'amorçage (lot IEUG1)	196
IV.2	Homopolymérisation cationique de l'isoeugénol chromène et évaluation des paramètres physico-chimiques (lot IEUG2)	199
IV.3	Étude structurale de la polymérisation et du réseau (lot IEUG1)	207
V.	POLYMÉRISATION CATIONIQUE DE LA RÉSINE RÉSORCINOL BISCHROMÈNE (RES)	228
V.1	Profil et enthalpie de polymérisation.....	228
V.2	Polymérisation	229
V.3	Taux de coke	230
	CONCLUSION CHAPITRE 5	232
	FAITS SAILLANTS CHAPITRE 5.....	233
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		235
MATERIELS, METHODES, VOIES DE SYNTHÈSE ET DONNEES ANALYTIQUES		239

I.	MATÉRIELS.....	239
II.	MÉTHODES.....	240
II.1	Techniques spectroscopiques.....	240
II.2	Techniques chromatographiques.....	241
II.3	Techniques physico-chimiques.....	242
II.4	Autres techniques.....	243
III.	PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET DONNÉES ANALYTIQUES.....	245
III.1	Synthèse des bisphénols.....	246
III.2	Synthèse des propargyle et bispropargyle, réaction de Williamson.....	250
III.3	Synthèse des chromène et bischromène.....	268
	BIBLIOGRAPHIE.....	291
	VALORISATION DES TRAVAUX.....	301
	VULGARISATION SCIENTIFIQUE.....	301
	RESUME.....	302
	ABSTRACT.....	302

Acronymes et abréviations

Acronymes propres au manuscrit

Acronyme	Signification
ANE	Anéthol
BàG	Boîte à Gants
COU	Couplé
EUG	Eugénol
f _{propargyle}	Fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles
GAIA	Gaïacol
IEUG	Isoeugénol
NC	Non Communiqué
ND	Non Déterminé
RES	Résorcinol

Acronymes généraux

English acronym	English meaning	Signification française	Acronyme français
∅	Diameter	Diamètre	-
ACD	Advanced Chemistry Development	-	-
ADMET	Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion and Toxicity	Absorption, Distribution, Métabolisation, Excrétion et Toxicité	-
AE	Atom economy	Économie d'atome	EA
ASAP	Atmospheric Solids Analysis Probe	-	-
BHT	Butylated hydroxytoluene	Hydroxytoluène butylé	-
BTX	Benzene, Toluene, Xylene	Benzène, Toluène, Xylène	-
BPA	Bisphenol A	Bisphénol A	-
CAT	Chromosome Aberration Test	Test d'aberration chromosomique	-
C _{FT}	Char-Forming Tendency	Coefficient de formation du coke	-
CGX	Carcinogenicity Genotoxicity eXperience	-	-
CLP	Classification, Labelling and Packaging	Classification et étiquetage des produits	-
CMR	Carcinogenic, Mutagenic and Toxic for reproduction	Cancérogène, Mutagène, Toxique pour la reproduction	-
COSY	COrrelation SpectroscopY (NMR)	-	-
CPDB	Carcinogenic Potency DataBase	-	-
CPMAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning (NMR)	Polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (RMN)	-
-	-	Centre de Recherche du Bouchet	CRB
DAD	Diode Array Detection	Détection à barette de diodes	-

English acronym	English meaning	Signification française	Acronyme français
DCE	Dichloroethane	Dichloroéthane	-
DCM	Dichloromethane	Dichlorométhane	-
DEREK	Deductive Estimation of Risk from Existing Knowledge	-	-
DFT	Density Functional Theory	Théorie de la fonctionnelle de la densité	-
DGEBA	diglycidyl ether of bisphenol A	-	-
DLT	Dominant Lethal test	Test léthal dominant	-
DMC	Dimethylcarbonate	-	-
DMF	N,N-dimethylformamide	N,N-diméthylformamide	-
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Calorimétrie différentielle à balayage	-
EATOS (EI)	Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses (Environmental Index)	-	-
ECHA	European CHemicals Agency	Agence Européenne des Produits Chimiques	AEPC
ECVAM	European Centre for the Validation of Alternative to animal testing	-	-
EI	Electron Impact	Impact d'électrons	-
ESI	ElectroSpray Ionisation	Ionisation par électronébuliseur	-
FRB	Free Rotational Bonds	Liaisons à libre rotation	-
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	IRTF
FVP	Flash Vacuum Pyrolysis	Thermolyse sous vide	TSV
GC	Gas Chromatography	Chromatographie en phase gazeuse	-
HALS	Hindered Amine Light Stabiliser	Amines encombrées	-
HBA	Hydrogen Bond Acceptor	Accepteur de liaison H	-
HBD	Hydrogen Bond Donor	Donneur de liaison H	-
HCl	Hydrochloric Acid	Acide chloridrique	-
HEM	High Energy Molecules	Molécules hautement énergétiques	-
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	-	-
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation (NMR)	-	-
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography	Chromatographie liquide haute pression	-
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation (NMR)	-	-
ISSTOX	Instituto Superiore di Sanit TOXicity databases	-	-
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Union internationale de chimie pure et appliquée	-
JRC	Joint Research Center	-	-
L	Length	Longueur	-
LCA	Life cycle analysis	Analyse du cycle de vie	-
LogP	Partition coefficient octanol/water	Coefficient de partage octanol/eau	-
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	-	-
MACCS	Molecular ACCess System	-	-
MEHQ	<i>p</i> -methoxyphenol	<i>p</i> -méthoxyphénol	-
MEK	Methylethylketone	méthyléthylcétone	-
MLA	Mouse Lymphoma Assay	Test sur lignées cellulaires de lymphome de souris	-
MGC	Molar Group Contributions (additive)	Contributions additives de groupe	-

English acronym	English meaning	Signification française	Acronyme français
MNT	Micronucleus test	Test de micronoyaux sur cellules	-
MOE	Molecular Operating Environment	-	-
MS	Mass spectrometry	Spectrométrie de Masse	-
MTT	3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium	-	-
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Résonance Magnétique Nucléaire	RMN
N,N-DEA	N,N-diethylaniline	N,N-diéthylaniline	-
NTP	National Toxicity Program	-	-
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development	Organisation de Coopération et de Développement Économiques	OCDE
<i>o</i> -DCB	<i>ortho</i> -dichlorobenzene	<i>ortho</i> -dichlorobenzène	-
OTF	On-the-fly	-	-
PEG	Poly Ethylene Glycol	Polyéthylène glycol	-
PETMP	Penta Erythritol Tetrakis(3-MercaptoPropionate)	-	-
PMI	Process Mass Intensity	-	-
PPE	Phenyl propargyle ether	Phényle propargyle éther	-
PSA	Polar Surface Area	Surface polaire de la molécule	-
PTFE	Polytetrafluoroethylene	Polytétrafluoroéthylène	-
PTH	Phenothiazine	Phénothiazine	-
QSAR	Quantitative Structure - Activity Relationships	Relations quantitatives structure - activité	-
QSPR	Quantitative Structure - Property Relationships	Relations quantitatives structure - propriété	-
REACH	Regulation, Evaluation, Authorization, and restriction of Chemicals	Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques	-
RME	Reaction Mass efficiency	-	-
R.Mo.S	Recursive Molecular Similarity	-	-
RT	Room Temperature	Température Ambiante	TA
SCCP	Scientific Committee on Consumer Products	-	-
SCENIHR	Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks	-	-
SCHEER	Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging Risks	-	-
SEC	Size-Exclusion Chromatography	Chromatographie d'exclusion stérique	CES
SHS	Safety Data Sheet	Fiche de Données de Sécurité	FDS
S _N 2	Nucleophilic substitution type 2	Substitution nucleophile type 2	-
SRB	Solid Rocket Booster	Étage d'Accélération à Poudre	EAP
TGA	ThermoGravimetric Analysis	Analyse thermogravimétrique	ATG
THF	TetraHydroFuran	Tétrahydrofurane	-
TLC	Thin Layer Chromatography	Chromatographie sur couche mince	CCM
TRL	Technology Readiness Level	Niveau de maturité technologique	-
UDS	Unscheduled DNA synthesis	Test de synthèse non programmée de l'ADN	-
USAN	United States Adopted Name	-	-
VOC	Volatil Organic Compounds	Composés organiques volatils	COV
WDI	World Drug Index	-	-

Glossaire

Cancérigène : qui augmente la fréquence d'apparition de cellules anormales à croissance incontrôlée.

Dismutation radicalaire : Réaction de deux espèces radicalaires entraînant la formation de deux nouvelles espèces non radicalaires, généralement par transfert d'hydrogène.

Divergent d'une tuyère : conduit conique permettant de convertir l'énergie thermique des gaz de propulsion en énergie cinétique lors du décollage des lanceurs.

Énergie de dissociation : enthalpie nécessaire pour entraîner la rupture d'une liaison par clivage homolytique.

Hétéroside : Molécule contenant une unité glycoside.

Hétérolytique : Rupture d'une liaison de façon qu'un fragment conserve les deux électrons précédemment engagés dans la liaison.

Homolytique : Rupture d'une liaison de façon que chaque fragment conserve un des électrons précédemment engagés dans la liaison.

In silico : calculs ou simulations réalisés par ordinateur.

In situ : analyse réalisée directement sur le milieu sans opération extérieure ou prélèvement.

In vitro : analyse réalisée sur micro-organismes, organes ou cellules en dehors de leur contexte naturel.

In vivo : analyse réalisée sur un organisme vivant.

MTT assay : détermination de la cytotoxicité par dosage colorimétrique par réduction d'un sel de tétrazolium MTT en formazan par la succinate déshydrogénase mitochondriale des cellules.

Mutagène ou génotoxique : qui provoque la production ou l'augmentation de la fréquence d'apparition de défauts génétiques héréditaires.

Résine : solide mou ou substance très visqueuse, contenant généralement des prépolymères avec des groupes réactifs.

Substitution nucléophile (S_N2) : réaction de substitution concertée résultant de l'attaque d'un nucléophile sur un carbone pauvre en électron porteur d'un groupe nucléofuge.

Téléchélique : molécule (oligomère ou polymère) portant des groupes réactifs à chacune des extrémités de la chaîne, en particulier des fonctions polymérisables.

Toxique pour la reproduction : qui impacte les capacités ou fonctions reproductives et le développement du fœtus ou de l'enfant.

Technology readiness level (TRL) : niveau de maturité technologique, 1-3 : échelle laboratoire, 4-6 : démonstrateur, 6-9 : industrialisation et opérationnel.

Introduction générale

Contexte

Les matériaux composites structuraux ont été largement développés dans les années 1960 pour répondre à la recherche de gain de masse des engins spatiaux avec l'augmentation des charges utiles à envoyer dans l'espace [1]. En parallèle, la nécessité d'avoir des systèmes de protection thermique résistants à des températures supérieures à 1500 °C a entraîné la mise au point de matériaux composites dits ablatifs. De tels matériaux sont par exemple utilisés dans les tuyères des propulseurs à poudre des fusées Ariane 5 (Figure A) [2]. Ils répondent au double objectif de conduire la chaleur au contact des gaz de poudre afin d'assurer la propulsion et d'être un isolant thermique efficace afin de préserver les parties structurales froides de la tuyère.

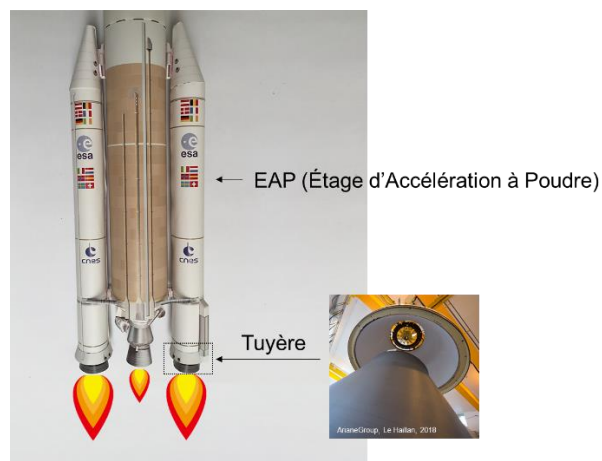


Figure A : Représentation de l'étage inférieur d'une fusée Ariane 5 avec les EAP (Étages d'Accélération à Poudre) et photographie du divergent*¹ d'une tuyère en composite fibres de carbone / « rigidimère » phénolique

La pyrolyse entraîne la formation d'un résidu carboné, appelé coke, qui doit avoir une tenue mécanique et être formé en quantité suffisante afin de lier les fibres du renfort et assurer l'intégrité de la tuyère. Pour cette raison, les résines phénoliques sont généralement utilisées comme matrice thermodurcissable car elles produisent une proportion massique de coke importante lors de leur pyrolyse (taux de coke) ainsi qu'un coke intègre.

Les réglementations sanitaires et environnementales concernant la production et l'utilisation des produits chimiques deviennent de plus en plus restrictives, notamment par l'apparition de la réglementation REACH (*Registration Evaluation Authorization and restriction of Chemicals*) au sein de l'Union Européenne en 2007. Elle a pour objectif d'interdire à terme

¹ Les termes suivis d'un astérisque sont définis dans le glossaire p. 12

tous les produits qui pourraient être préoccupants pour la santé des populations, incluant particulièrement les substances cancérigènes*, mutagènes* ou toxiques pour la reproduction* (CMR selon la classification CLP, *Classification, Labelling and Packaging* [3]).

Problématique et objectifs

Les résines phénoliques sont obtenues par polycondensation incomplète des monomères phénol et formaldéhyde, qui sont respectivement CMR 2 et 1B. Leur importance au sein des activités de l'entreprise soulève certaines préoccupations quant à leur pérennité et justifie la recherche de nouveaux monomères et / ou résines.

L'objectif principal de ces travaux est de développer des matériaux de substitution présentant des performances équivalentes aux matériaux composites ablatifs actuels, tout en ayant un risque faible d'obsolescence à long terme. La performance est notamment évaluée par la capacité du thermodurcissable à générer un taux de résidu carboné suffisant et par ses propriétés de mise en œuvre par les procédés de fabrication des matériaux composites. La pérennité est assurée par le choix judicieux des précurseurs, éventuellement biosourcés, et l'évaluation toxicologique des composés synthétisés.

Méthodologie proposée

Le premier chapitre de ce manuscrit apporte, au travers d'une étude bibliographique générale, les connaissances nécessaires au développement d'une nouvelle résine ablative conforme au cahier des charges. Les informations recueillies permettront d'identifier différentes fonctions réactives qui seront discutées, et d'introduire la technologie qui a été sélectionnée pour ces travaux, les chromènes.

Le deuxième chapitre est dédié à la recherche et à l'évaluation de nouvelles voies d'obtention des fonctions réactives chromène à l'aide d'un substrat modèle : le résorcinol.

Le troisième chapitre rend compte du développement et de l'étude détaillée de la résine résorcinol bischromène obtenue par une des voies développées au Chapitre 2, ainsi qu'à sa polymérisation et à l'étude du réseau obtenu à partir de ces résines.

Le quatrième chapitre regroupe l'étude de différents substrats potentiellement biosourcés compatibles avec la technologie des chromènes, sélectionnés à l'aide d'un classement multicritère défini lors de ces travaux. La compatibilité des procédés développés au Chapitre 2 à partir du composé modèle est évaluée vis-à-vis des nouveaux substrats, suivie de l'étude de la polymérisation et des propriétés ablatives des polymères obtenus.

Le cinquième chapitre introduit un nouveau mode d'amorçage des fonctions chromène par polymérisation cationique. Cette innovation permet également la copolymérisation de deux fonctions réactives distinctes afin d'atteindre un réseau tridimensionnel.

Chapitre 1. Bibliographie générale

Ce chapitre a pour objectif d'apporter les connaissances nécessaires au développement d'une nouvelle résine ablative conforme au cahier des charges. Les spécifications seront introduites au fil des parties et regroupées dans la conclusion (Figure 1.1).

Ces connaissances comprennent l'étude du mécanisme de protection des matériaux ablatifs, suivie de celle de la pyrolyse des matériaux polymères organiques. L'objectif est de définir les critères structuraux à privilégier au niveau moléculaire afin d'atteindre un taux de coke important. Les informations recueillies seront ensuite comparées aux performances des résines phénoliques actuellement utilisées. L'étude de la réglementation REACH et plus largement de l'évaluation toxicologique permettront de définir une démarche pour le développement de nouvelles molécules. Outre l'aspect réglementaire, les résines phénoliques présentent certaines limites technologiques qu'il serait intéressant de résoudre, comme la libération de coproduits lors de leur polymérisation qui génèrent de la porosité au sein des matériaux composites. Les fonctions réactives disponibles polymérisant sans libération de coproduits seront discutées. La technologie sélectionnée sera alors plus largement présentée.

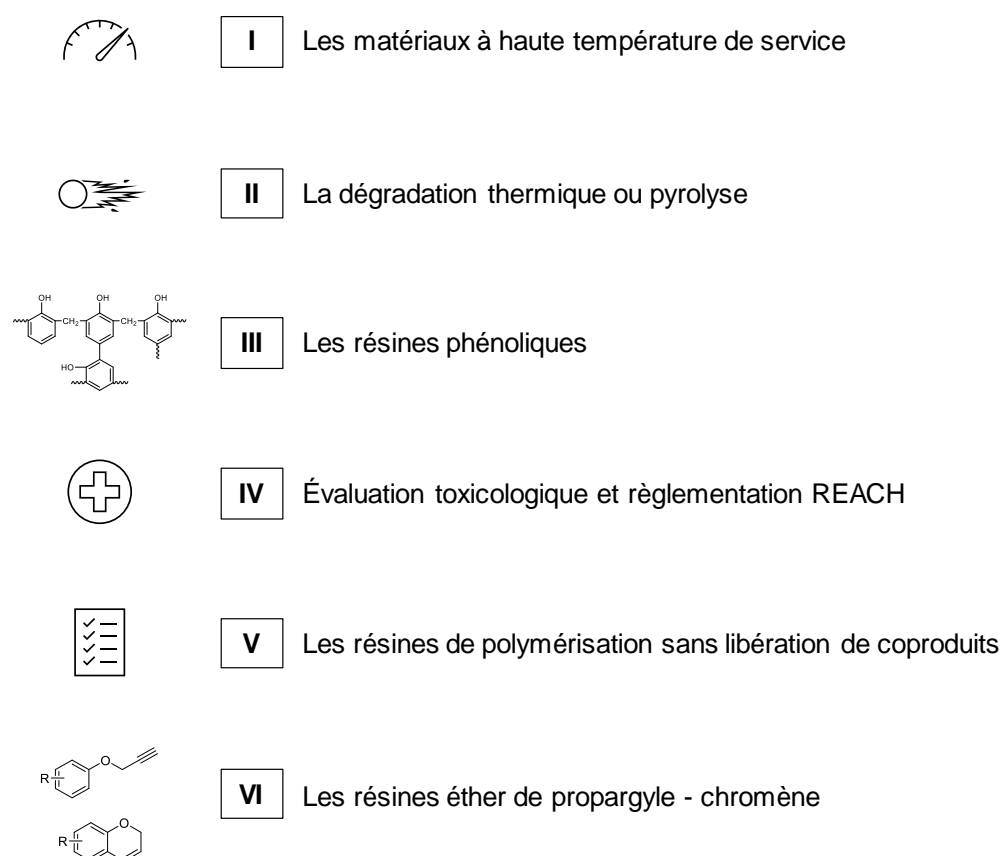


Figure 1.1 : Plan du chapitre abordant les paramètres importants pour le développement d'une résine ablative conforme au cahier des charges et sélection d'une technologie

I. Les matériaux à haute température de service

I.1 Généralités

Les matériaux à haute température de service sont largement utilisés dans le domaine aérospatial en raison des sollicitations thermiques multiples. Les matériaux utilisés dans les tuyères des fusées (Figure 1.2.a.) ou en tant que bouclier thermique (Figure 1.2.b.) sont parmi les plus sollicités. Les contraintes créées nécessitent l'utilisation de matériaux spécifiques protecteurs en plus des matériaux structuraux. Les matériaux dits ablatifs, qui présentent la plus haute température de service, sont donc des matériaux de choix pour les applications aérospatiales les plus demandeuses (Figure 1.3) [4].

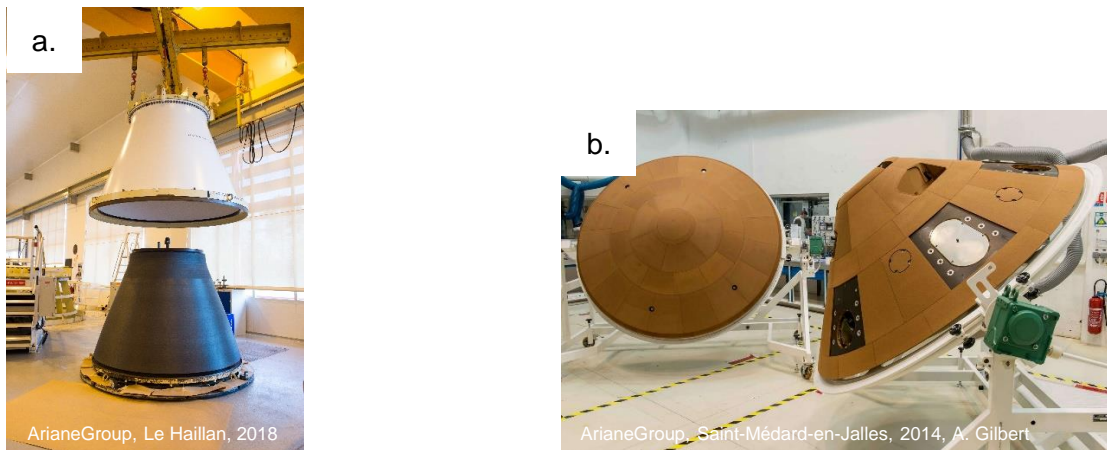


Figure 1.2 : Matériaux avec des températures de service supérieures à 1500 °C utilisés dans l'aérospatial : tuyère d'un EAP de Ariane 5 (a.) et boucliers thermiques de la mission Exomars en 2016 (b.)

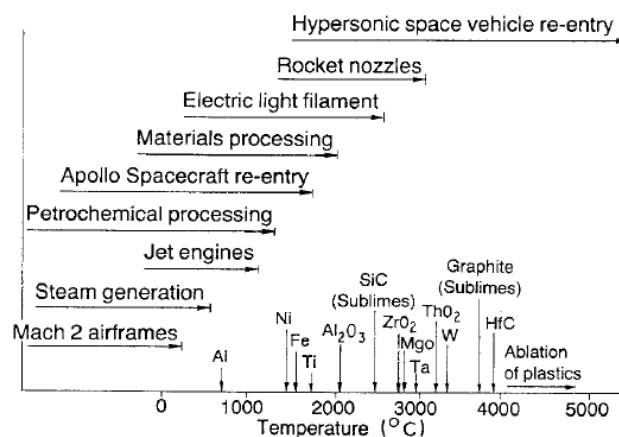


Figure 1.3 : Comparaison des températures de service de certaines applications en fonction des matériaux haute température disponibles [4]

I.2 Les matériaux ablatifs

Les matériaux ablatifs sont des matériaux capables de protéger les matériaux structuraux des flux thermiques très importants afin qu'ils conservent leurs propriétés mécaniques [5]. Cette capacité provient de leur mécanisme de dégradation sous l'action conjuguée d'un flux gazeux très chaud et de l'érosion mécanique, qui permet la régulation de la température de surface, limitant ainsi la propagation du flux thermique à l'intérieur du matériau [2].

I.2.1 Composition

Entre 1950 et 1960, premières années de développement des matériaux ablatifs, de nombreux types de matériaux ont été évalués afin de répondre à la demande militaire et spatiale [6,7]. Les céramiques et les polymères organiques se sont révélés être les matériaux les plus prometteurs, et plus particulièrement leurs composites, car ils permettent d'allier les avantages individuels de chaque composé. Parmi ces composites, les polymères organiques renforcés par des fibres de verre ou de carbone sont particulièrement utilisés : ils présentent l'avantage d'avoir une faible masse volumique, d'être résistants aux chocs thermiques, polyvalents et relativement peu chers en comparaison des céramiques.

I.2.2 Le mécanisme de l'ablation

Le mécanisme général de l'ablation des matrices organiques polymères renforcées repose sur les phénomènes de carbonisation et de vaporisation (le mécanisme est le même que ce soit avec des fibres ou des charges) (Figure 1.4) [7].

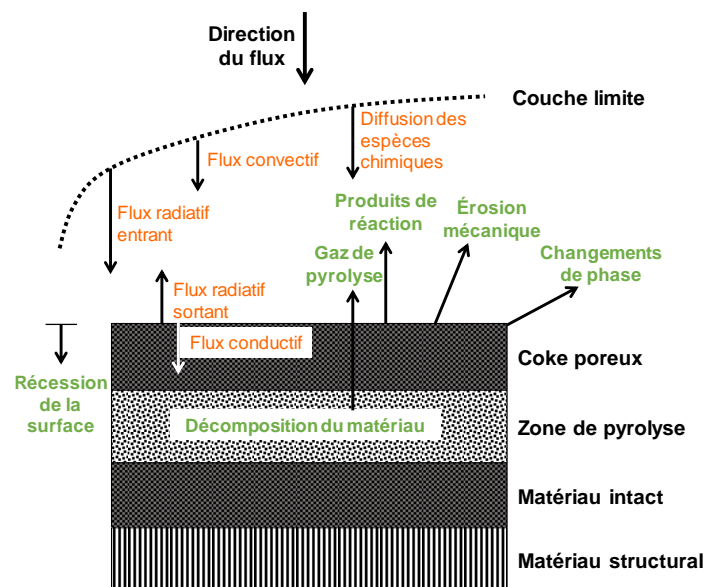


Figure 1.4 : Mécanisme de régulation de la température dans un matériau ablatif [7]

Dans un premier temps, la chaleur incidente est absorbée par la surface et se propage dans le matériau. Sa très faible conductivité thermique entraîne une augmentation rapide de la

température en surface et initie la dégradation. Les composés organiques de la matrice se vaporisent et créent un flux gazeux en sens opposé de la chaleur incidente selon un phénomène appelé pyrolyse. Cette dernière entraîne la formation d'un résidu de carbone vitreux, appelé coke, sur le renfort fibreux. Plusieurs autres phénomènes apparaissent, sans ordre chronologique particulier : les sollicitations thermo-chimiques et mécaniques érodent le coke, entraînant une récession de la surface ; les fibres exposées au flux incident fusionnent, créant un film ou des gouttes ; les gaz de pyrolyse et de la couche limite réagissent, diminuant le flux convectif en direction du matériau. D'autres phénomènes considérés de second ordre ne sont pas exclus mais ne seront pas plus détaillés.

Le développement de matériaux ablatifs implique généralement que le coke obtenu lors de la pyrolyse soit dur et non friable afin d'éviter que la pièce ne se désagrège et ainsi assurer l'intégrité des matériaux de structure. Pour cela, la quantité de coke formée à partir de la matrice polymère, définie comme le taux de coke, doit être suffisante afin d'assurer la cohésion des renforts. Le taux de coke est exprimé comme le pourcentage de la masse résiduelle à l'issue de la pyrolyse par rapport à la masse initiale de la matrice polymère et doit être supérieur à 50 %.

Les performances de ces matériaux peuvent également être améliorées en favorisant les réactions endothermiques afin de dissiper le maximum d'énergie (vaporisation, sublimation, réactions chimiques endothermiques, etc.).

L'ablation des matériaux à haute température est un phénomène d'une grande complexité, dont le fondement principal repose sur la dégradation thermique ou pyrolyse de la matrice polymère. Le taux de coke de la matrice représente la propriété la plus importante de ces matériaux et nécessite d'être supérieur à 50 %. Le coke doit être dur, intègre et non friable.

II. La dégradation thermique ou pyrolyse

II.1 Généralités

La pyrolyse est par définition la dégradation thermique d'un matériau organique, le plus souvent un polymère, sous une atmosphère pauvre en oxygène [8]. Étroitement liée à la structure du polymère et la présence éventuelle d'impuretés ou d'additifs, elle intervient lorsque la température du matériau est suffisamment élevée pour entraîner la rupture des liaisons fortes (principalement covalentes dans le cas des polymères, tridimensionnels). Les mécanismes de dégradation sont classés selon trois catégories, qui peuvent intervenir seuls ou en combinaisons :

- la dépolymérisation, qui correspond à la libération progressive d'unités monomères d'une fin de chaîne ou d'une zone de faiblesse (i.e. résidu d'amorceur, liaison éther, etc.). Elle peut être considérée comme l'inverse de la réaction de propagation dans une polymérisation en chaîne, entraînant une diminution progressive du nombre d'unités monomères au sein des chaînes macromoléculaires.

- La formation de coupures aléatoires le long des chaînes, pouvant être considérée comme l'inverse des réactions de polycondensation. Ce mécanisme entraîne une diminution rapide de la masse molaire. Un fort taux de réticulation permet d'atténuer l'impact de ce mécanisme.
- la réactivité des groupes latéraux, qui sont généralement éliminés en premier lors de la dégradation (élimination d'acide chlorhydrique à partir du polychlorure de vinyle par exemple).

Dans le cas de polymères linéaires faiblement aromatiques, ces mécanismes entraînent généralement une dégradation totale du polymère. En revanche, dans le cas de polymères tridimensionnels fortement aromatiques, comme ceux utilisés dans les matériaux ablatifs, le phénomène de carbonisation intervient conjointement avec les ruptures de chaîne et la nature du réseau change totalement, avec une augmentation significative de la proportion de l'élément carbone dans le résidu par rapport au polymère initial.

Différents indicateurs obtenus par analyse thermogravimétrique permettent de caractériser la stabilité thermique des polymères (Tableau 1.1). Un des indicateurs considéré comme le plus représentatif de la stabilité thermique est la température de demi-décomposition $T_{d, 1/2}$, qui correspond à la température à laquelle la perte de masse durant la pyrolyse a atteint 50 % de sa valeur finale. Comme explicité précédemment, le taux de coke est l'indicateur différenciant primordial dans le cas des matériaux ablatifs et la valeur déterminée par analyse thermogravimétrique à une température donnée est considérée comme représentative de la valeur obtenue en conditions réelles de feu à cette même température [9].

La dégradation thermique est avant tout un phénomène sensible aux facteurs cinétiques, avec des températures caractéristiques dépendantes de la vitesse de chauffe lors de l'analyse ou du traitement. Une augmentation de la vitesse de chauffe entraîne un déplacement de ces températures vers des valeurs supérieures.

Tableau 1.1 : Indicateurs permettant de caractériser la stabilité thermique d'un polymère

Indicateur	Unité	Information accessible
$T_{d, 0}$	°C	Température initiale de décomposition, température où la perte de masse est mesurable
$T_{d, 5}$	°C	Température à laquelle la perte de masse durant la pyrolyse a atteint 5 %
$T_{d, 1/2}$	°C	Température de demi-décomposition : température à laquelle la perte de masse durant la pyrolyse a atteint 50 % de sa valeur finale
$T_{d, max}$	°C	Température lorsque la vitesse de la perte de masse atteint son maximum
$E_{act, d}$	kJ/mol	Energie moyenne d'activation, déterminée par la variation de la vitesse de la perte de masse en fonction de la température
Taux de coke	%	Pourcentage résiduel de la masse initiale après pyrolyse

Pour la plupart des polymères, la dégradation thermique est caractérisée par la rupture des liaisons de plus faible énergie. De ce fait, il est possible de lier la stabilité thermique (par la valeur de $T_{d, 1/2}$) à l'énergie de dissociation* de chaque liaison (Figure 1.5) [8]. Ce constat permet éventuellement d'orienter le choix des liaisons constitutives du réseau, même si les liaisons C–C semblent incontournables par leur présence importante dans les composés organiques. Nous observons par exemple que les liaisons $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ présentent la plus grande stabilité dans ce graphique.

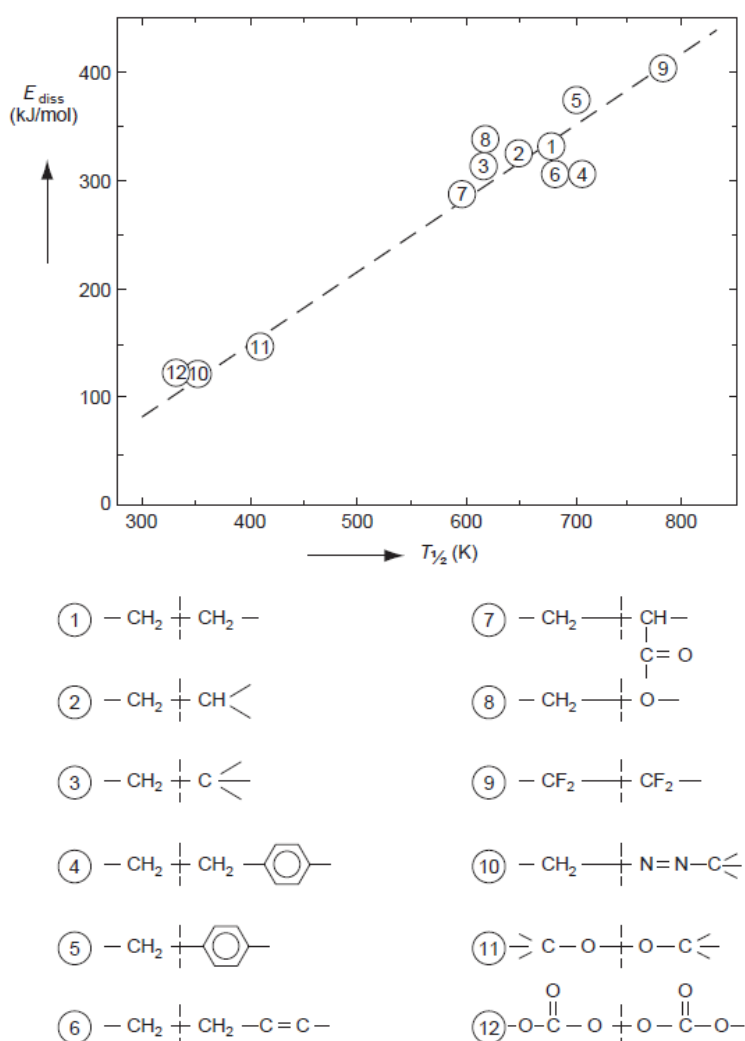


Figure 1.5 : Corrélation entre température de demi-décomposition et énergie de dissociation de la liaison la plus faible de différents polymères [8]

II.2 Le mécanisme de la pyrolyse

Le mécanisme global de la pyrolyse a été étudié en 1960 à l'aide de polymères comportant des ponts méthylène marqués au ^{14}C [10]. La décomposition du polymère a pu être suivie par mesure de la radioactivité à la fois dans la phase gazeuse et dans le résidu, en plus des suivis analytiques classiques chimiques et élémentaires. Il a été observé que quel que soit le polymère étudié, le mécanisme de dégradation est lié à l'apparition de radicaux libres et est divisé en deux décompositions principales (Figure 1.6).

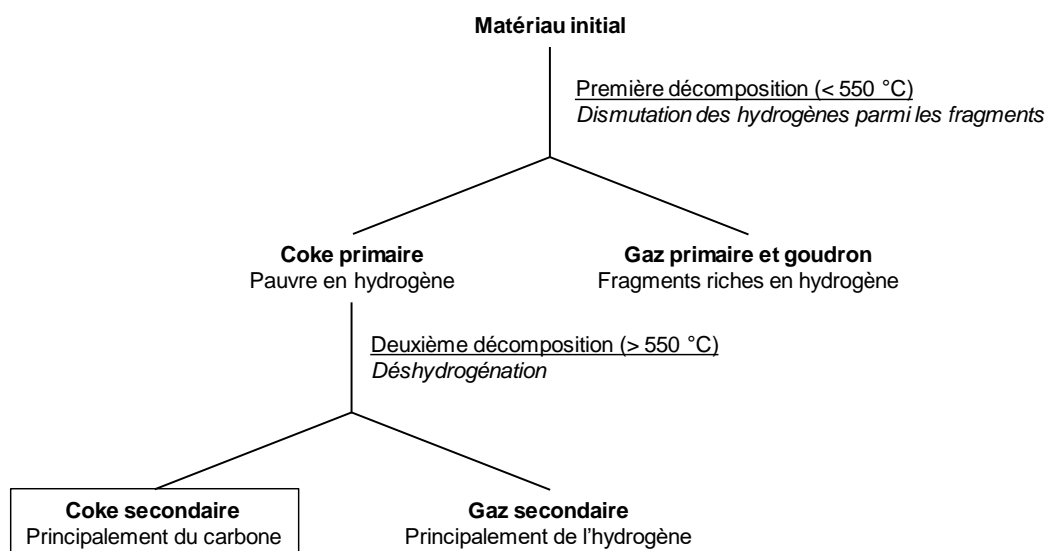


Figure 1.6 : Mécanisme général de la pyrolyse d'un polymère [8]

La première décomposition repose sur des réactions de dismutation* des unités structurales constituant le polymère, entraînant la formation de deux nouvelles phases : un coke primaire appauvri en hydrogène et un mélange de gaz et de goudron, riche en hydrogène. La deuxième décomposition est une déshydrogénation du coke primaire, déjà appauvri en hydrogène, entraînant la formation d'un coke secondaire final qui est principalement composé de carbone et d'un gaz secondaire qui est principalement composé d'hydrogène.

Durant la première décomposition, les réactions de dismutation entraînent la « migration » des hydrogènes aliphatiques sur les radicaux aromatiques libres (Schéma 1.1). Les réactions de dismutation possibles sont donc grandement influencées par la nature des éléments structuraux composant le polymère. Les éléments riches en hydrogène, comme les chaînes aliphatiques ou les groupements méthyle, agissent comme réservoir d'hydrogène et alimentent les réactions de dismutation, entraînant une production accrue de gaz primaire et de goudron. En revanche, des groupements de type phénol ou carbonyle sont capables de réagir avec les hydrogènes aromatiques, entraînant alors des post-réticulations et augmentant la quantité de coke formée. Ce mécanisme donne des premiers indices sur les motifs structuraux à privilégier afin d'obtenir des taux de coke importants.

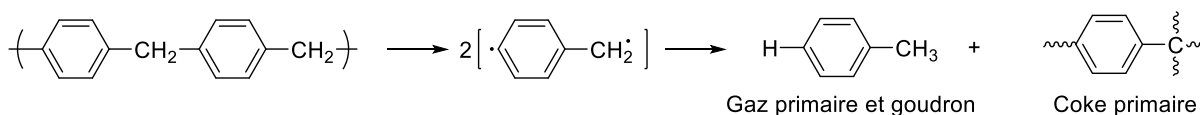


Schéma 1.1 : Dismutation sur un polymère modèle de type poly(xylylène)


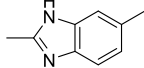

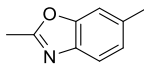

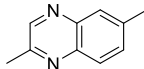

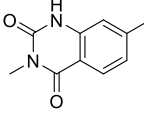

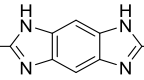

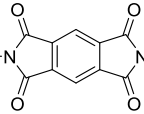

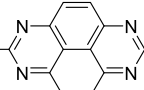



II.3 Le coke

Le coke est par définition le résidu à fort taux de carbone issu de la pyrolyse de la matrice polymère. Lors de la recherche de nouvelles molécules, il serait préférable de connaître la relation entre éléments de structure et quantité de coke formée. Dans cet objectif, Van Krevelen a étudié en 1975 les résultats de la pyrolyse de 100 polymères différents [11]. Il a introduit le principe de contributions additives de groupe pour déterminer la « tendance à former du coke » de différentes unités répétitives (*additive molar group contributions* - MGC et *Char-Forming Tendency* - coefficient C_{FT}) (Tableau 1.2).

C_{FT} = quantité de coke par unité monomère divisée par 12 (la masse moléculaire du carbone), c'est-à-dire la quantité d'équivalent carbone dans le coke par unité monomère.

Le principe des coefficients C_{FT} est assimilable à un concept statistique. Par exemple, la valeur C_{FT} de 1 pour le groupement phényle signifie qu'en moyenne, seulement un cycle sur six participera au coke, le reste étant éliminé dans le goudron et le gaz.

Tableau 1.2 : Contribution de groupe pour la formation du coke [8]

Groupe	C_{FT}	Groupe	C_{FT}
$>CH_2$ et $>CH-CH_2-$	-1	$>C(CH_3)_2$	-3
$-CH_3$	$-1\frac{1}{2}$	$-CH(CH_3)_3-$	-4
Aliphatiques	0	$-CHOH-$	1/3
	1		7
	2		7
	3		9
	4		11
	5		10
	6		12
	8		15
	5		
	6		
	10		

Ces résultats confirment les tendances pressenties par l'étude des mécanismes de dégradation thermique. Les structures aromatiques entraînent des coefficients positifs, contribuant à la formation du coke, alors que les chaînes aliphatiques entraînent un coefficient nul. De plus, les chaînes aliphatiques amènent un coefficient supplémentaire de correction négatif, issu de la contribution des réactions de dismutation à la formation de gaz et de goudron. L'augmentation de la densité de réticulation (i.e. nombre de liaisons entre les unités monomères) entraîne une nette augmentation du coefficient C_{FT} pour une structure donnée. La présence de fonction alcool semble également avoir un effet positif sur la formation du coke ($C_{FT} = 1/3$), tout comme les hétérocycles azotés aromatiques (type polyimide) qui présentent des coefficients très élevés ($7 \leq C_{FT} \leq 15$).

Pour une structure donnée, le taux de coke est estimé par la somme des produits des groupes présents et de leur coefficient respectif (Équation 1.1).

Équation 1.1 Taux de coke (% massique) = $\frac{\sum_i (C_{FT})_i}{M} \times 1200$

Pour les 100 polymères, la déviation standard des taux de coke calculée par la méthode de contributions additives de groupe par rapport aux taux de coke expérimentaux est de 3,5 % (Figure 1.7).

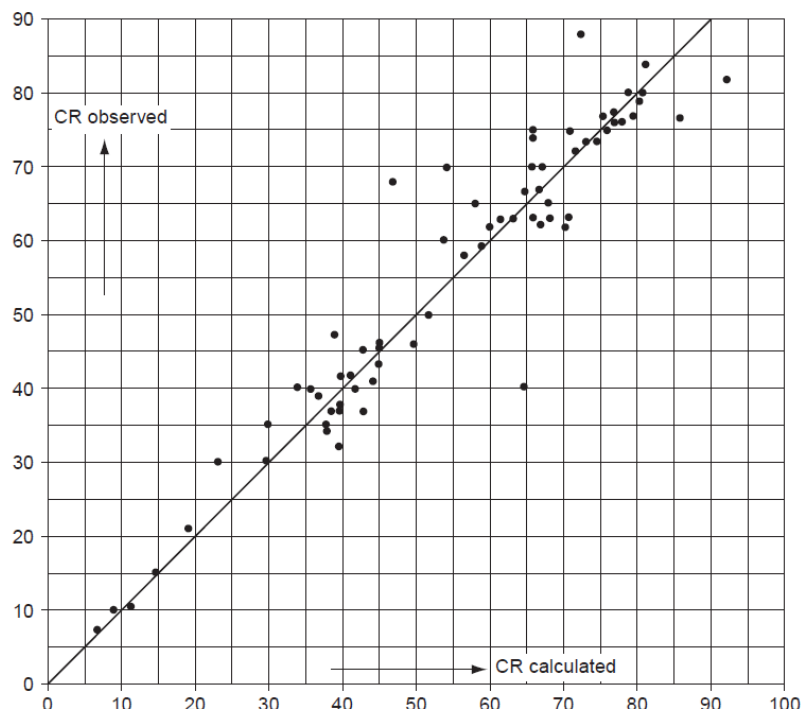


Figure 1.7 : Taux de coke expérimentaux en fonction des taux de coke calculés à l'aide des contributions additives de groupe [8]

La détermination du taux de coke par cette méthode comporte des limites lorsque le coefficient C_{FT} de tous les groupes fonctionnels n'est pas connu et dans le cas où les

éléments structuraux entraînent des réactions secondaires particulières. C'est le cas par exemple des halogènes, qui ont la capacité d'augmenter la production de suies et sont utilisés *a fortiori* en tant que retardateur de flammes.

De nouvelles méthodes plus récentes, basées soit sur les contributions additives de groupe, soit sur les méthodes de relations quantitatives structure - propriété (*Quantitative Structure - Property Relationships* - QSPR), fournissent des méthodes théoriques alternatives pour tenter d'améliorer les prédictions [9,12–15].

Ces méthodes permettent d'estimer le taux de coke de n'importe quelle structure. De manière générale, un fort pourcentage de cycle aromatique et un fort taux de réticulation conduira assurément à un taux de coke important.

III. Les résines phénoliques

Les résines phénoliques sont éprouvées depuis de nombreuses années dans les composites destinés au secteur aérospatial. Elles constituent un des polymères les plus utilisés comme matrice polymère de matériaux ablatifs grâce à leur taux d'aromatique et leur densité de réticulation importants. La résine phénolique est par exemple associée avec des tissus de fibres de verre afin de permettre le mécanisme général de protection décrit dans la partie I.2.2 (Figure 1.8) [2].

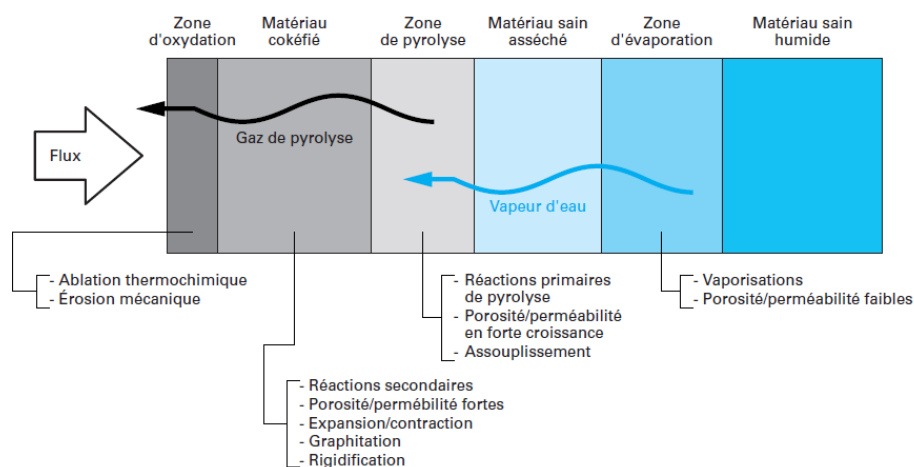


Figure 1.8 : Structuration d'un composite phénolique / tissu de fibres de verre soumis à un flux gazeux à haute température [2]

Ce sont des résines thermodurcissables obtenues par polycondensation de phénol et de formaldéhyde, de structure générale présentée sur la Figure 1.9. Différents grades existent en fonction de leur composition et ceux spécialement développés pour la fabrication de matériaux ablatifs permettent d'atteindre un taux de coke d'environ 60 %.

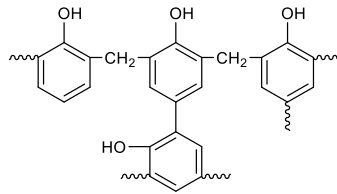


Figure 1.9 : Structure générale des résines phénoliques [2]

L'utilisation de ces résines pour la réalisation de matériaux composites comporte cependant plusieurs inconvénients :

- Les résines contiennent du phénol et du formaldéhyde résiduels libres, qui sont des composés avec des profils sanitaires préoccupants pour la pérennité des résines phénoliques. En effet, ils sont respectivement CMR 2 et 1B selon la classification harmonisée CLP [3].
- Un solvant est généralement ajouté pour ajuster la viscosité (typiquement inférieur à 10 % massique).
- Les réactions de réticulation entraînent la formation de coproduits (eau, formaldéhyde, etc.) qu'il est obligatoire d'évacuer lors de la fabrication de matériaux composites afin d'éviter la formation de porosité et donc la fragilisation du matériau. Les cuissons sont donc généralement effectuées en autoclave lors de traitements thermiques longs et couteux.

Les résines phénoliques sont donc un enchainement de cycles aromatiques liés par des ponts méthylène et porteurs de fonctions hydroxyle qui leur confère leur très bonne stabilité thermique.

Les résines phénoliques sont obtenues par polycondensation incomplète de phénol et de formaldéhyde, c'est-à-dire qu'ils sont présents dans la résine lors de sa mise en œuvre. Ces deux composés sont susceptibles de présenter une obsolescence à court terme avec l'extension et l'application des régulations sanitaires et environnementales, tel que REACH.

De plus, la libération de coproduits pendant leur réticulation, inhérente aux résines de polycondensation, nécessite des procédés de réalisation des matériaux composites couteux.

IV. Évaluation toxicologique et réglementation REACH

L'évaluation toxicologique des substances chimiques devient depuis plusieurs années une question centrale dans le développement de nouvelles molécules.

Cette étude bibliographique n'est pas présentée dans le corps du manuscrit car les résultats expérimentaux sont confidentiels. Cependant, elle peut être retrouvée dans le supplément annexe dans la partie homonyme.

L'évaluation toxicologique de substances chimiques est un domaine complexe, coûteux et chronophage. Les voies d'altération du matériel biologique sont nombreuses et ont mené au développement de différents tests *in vitro* et *in vivo*. Des tentatives de corrélation des résultats ont montré que le test de Ames est pertinent dans le criblage de nouvelles molécules. Les nouvelles méthodes de prédiction *in silico* semblent prometteuses, mais elles présentent encore de nombreuses limites liées à la qualité et à l'exhaustivité des bases de données disponibles, notamment pour l'évaluation de fonctions réactives peu connues.

Cette démarche a un triple objectif : permettre à terme de prédire le profil sanitaire des molécules avant même de les synthétiser, dresser une feuille de route des structures à privilégier lors de la conception de nouvelles molécules et créer *in fine* un outil règlementaire fiable limitant les expérimentations, notamment animales.


V. Les résines de polymérisation sans libération de coproduits

En plus de leur profil sanitaire préoccupant, les résines phénoliques polymérisent par polycondensation, libérant des molécules non souhaitées qu'il faut extraire lors de la réalisation des matériaux composites par des procédés complexes et coûteux. ArianeGroup souhaite s'affranchir de cette technologie par la mise au point d'une résine polymérisant sans libération de coproduits, c'est-à-dire que tous les atomes constituant la résine participent à la création du réseau.

V.1 Mécanisme de polymérisation et propriétés visées

V.1.1 Mécanisme de polymérisation

D'après le IUPAC Gold Book (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), les polymérisations peuvent être classées en trois mécanismes distincts, la polycondensation [16], la polyaddition [17] et les polymérisations en chaîne [18]. La polycondensation et la polyaddition sont généralement regroupées sous le terme de « polymérisation par étapes », mais ce terme n'est pas validé par la IUPAC, et se différencie par la libération de petites molécules dans le cas de la polycondensation.

Une polymérisation par étape induit la croissance de la chaîne polymère par couplage ou condensation de molécules de tous degrés de polymérisation. Des exemples de polymères obtenus par polycondensation sont les polyesters (—OH avec —COOH), les polyéthers (—OH avec —OH), les polyamides (—COOH avec —NH₂) et les réseaux phénol-formaldéhyde. Des exemples de polymères obtenus par polyaddition sont les polyuréthanes (—OH avec —N=C=O), les poly(époxy-amine) ( avec —NH₂) et les polyuréées (—N=C=O avec —NH₂).

Une polymérisation en chaîne induit la croissance de la chaîne polymère par réaction d'une unité monomère avec une espèce réactive du polymère, avec régénération du centre actif après chaque ajout. Ces réactions se font généralement sans libération de coproduits même s'il existe des exemples de polymérisation en chaîne avec condensation comme la polymérisation de l'oxazolidine-2,5-dione, qui libère du CO₂ [19]. Des exemples plus classiques de polymère obtenus par polymérisation en chaîne sont le polyéthylène et le polystyrène. La polymérisation en chaîne est généralement effectuée à partir d'un monomère comprenant un alcène (vinyle, propényle, acrylate, etc.).

Les mécanismes visés pour ce projet sont donc : la polyaddition et la polymérisation en chaîne sans condensation. Diverses fonctions réactives permettent d'obtenir un réseau par ces mécanismes et leurs avantages et inconvénients seront décrits individuellement.

V.1.2 Propriétés déterminantes du cahier des charges

La contrainte relative à l'application des matériaux ablatifs nécessite des structures produisant un fort taux de coke, supérieur à 50 %. De ce fait, uniquement les réseaux considérés comme « prometteurs » par rapport à ce critère seront explicités. Les taux de coke déterminés par TGA (*ThermoGravimetric Analysis*) rapportés dans cette partie ont été réalisés sous atmosphère inerte (N₂), sauf mention contraire.

En complément du taux de coke, la résine sélectionnée nécessite d'avoir des propriétés de mises en œuvre compatibles avec la réalisation des matériaux composites. Ce critère peut être approximé et validé dans un premier temps par une viscosité inférieure à 5 Pa.s à une température de mise en œuvre inférieure à 100 °C, les valeurs précises dépendent des procédés utilisés. Une limite supérieure de l'enthalpie de polymérisation est fixée à 500 J/g, afin d'éviter tout emballement thermique durant la polymérisation de pièces de volume important.

De plus, la tendance actuelle privilégiant l'utilisation de précurseurs d'origine renouvelable a mené à l'évaluation de composés potentiellement issus d'agro-ressources. Des exemples de monomères décrits dans la littérature issue de substrats biosourcés seront proposés pour chaque fonction réactive considérée.

V.2 Polymérisation par polyaddition

V.2.1 Époxy-amine

Les résines époxy-amine sont des systèmes bi-composants nécessitant l'utilisation de durcisseurs amines qui sont très largement utilisés dans l'aéronautique pour la fabrication de pièces structurales. Cependant, le taux de coke associé est généralement très bas (Tableau 1.3). Par exemple, une résine classique de type DGEBA (*diglycidyl ether of bisphenol A*) avec un durcisseur PACM (*4,4'-methylene bis-cyclohexanamine*) conduit à un taux de coke proche de 0 % à 800 °C [20,21]. L'utilisation d'un durcisseur amine aromatique MXDA (*m-xylylenediamine*) permet d'atteindre un taux de coke de 7 % à 600 °C, ce qui reste très loin du taux requis de 50 % à 900 °C [22]. Un taux de coke de 53 % à 700 °C a été obtenu en utilisant un époxy quadri fonctionnel TGCAO (*10-phenylphenoxaphosphine-2,3,7,8-tetraglycidylester-10-oxide*) et le durcisseur DDS (*4,4'-diaminodiphenyl sulfone*) [23].

Plusieurs exemples de matériaux biosourcés ont été décrits dans la littérature, mais aucun ne permet d'atteindre un taux de coke supérieur à 50 % (Tableau 1.3). Par exemple, des dimères de vanilline époxydés (terme utilisé dans la suite du texte pour qualifier des molécules porteuses de fonctions époxyde) réticulés par voie thermique avec de l'IPDA (*isophorone diamine*) atteignent un taux de coke de 32 % à 600 °C [24]. L'utilisation d'une diamine issue du dimère de vanilline permet d'augmenter le taux de coke à 48 % à 900 °C [25]. De plus, un dérivé d'eugénol époxydé phosphoré réticulé thermiquement avec le MXDA a un taux de coke de 33 % à 600 °C [22]. Enfin, des dérivés furaniques époxydés réticulés thermiquement avec des amines furaniques permettent d'atteindre des taux de coke d'environ 40 % à 800 °C [20]. De manière générale, par ces exemples, il est montré que pour espérer atteindre un taux de coke suffisant avec un système époxy-amine, il est nécessaire d'utiliser des substrats et des durcisseurs fortement aromatiques avec une forte densité de réticulation.

De plus, le développement d'une telle résine bi-composants entraîne *in fine* le développement de deux molécules différentes, dont chacune devra être évaluée du point de vue de la toxicité et de la capacité à être produite au niveau industriel.

Les propriétés de mise en œuvre sont généralement intéressantes, mais nécessitent parfois l'utilisation de diluants réactifs, et l'enthalpie de polymérisation de ce type de système est généralement d'environ 400 J/g [25].

Tableau 1.3 : Caractéristiques de différents systèmes époxy-amine

Epoxy	Amine	Fonctionnalité (époxy/amine)	Taux de coke (température)	Réf.
		2/2	0 % (800 °C)	[20,21]
		2/2	7 % (600 °C)	[22]
		4/2	53 % (700 °C)	[23]
		2,3,4/2	32 % (600 °C)	[24]
		4/2	48 % (900 °C)	[25]
		3/2	33 % (600 °C)	[22]
		2/2	40 % (800 °C)	[20]

V.2.2 Bismaléimides (BMI)

Le groupement maléimide permet d'obtenir des monomères bismaléimides téléchéliques* à partir d'une diamine aromatique et d'anhydride maléique (Schéma 1.2).

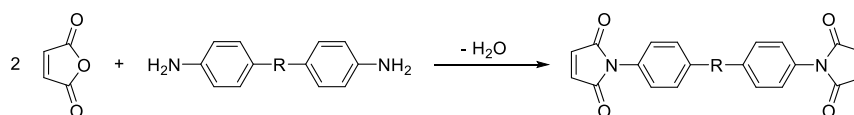





Schéma 1.2 : Synthèse d'un monomère téléchélique bismaléimide

Ces résines sont capables d'homopolymériser par voie radicalaire et sont donc théoriquement des résines mono-composant. Des limitations apparaissent cependant à cause des propriétés de mise en œuvre, telle que la viscosité, et elles sont généralement utilisées en association avec d'autres fonctions réactives. Le profil sanitaire des monomères à maléimide est par ailleurs jugé préoccupant.

V.2.2.1 Mono-composant

Les bismaléimides permettent d'accéder à des taux de coke supérieurs à 50 % (Tableau 1.4) [26,27]. En revanche, les plus couramment utilisés sont cristallins à température ambiante et leur température de fusion est supérieure à 150 °C, ce qui restreint grandement le nombre de procédés de mise en œuvre possibles.

Tableau 1.4 : Caractéristiques de différents systèmes bismaléimide purs

R	État physique (T _f °C)	Enthalpie (J/g)	Taux de coke à 650 °C (%)	Réf.
	Cristallin (250)	149	31	[27]
	Cristallin (175)	135	50	[27]
	Cristallin (155)	198	52	[27]

V.2.2.2 Bi-composants

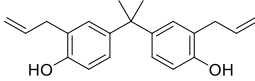
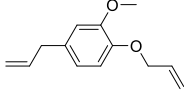
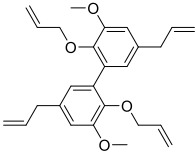
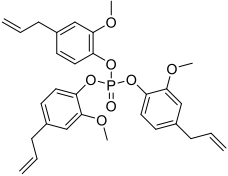
Les monomères bismaléimide sont donc généralement mélangés avec des comonomères liquides dans les gammes de température de réalisation des matériaux, avec lesquels ils sont capables de réagir par différents mécanismes (addition de Michael avec les fonctions diamine et dithiol, addition « ène » avec la fonction allyle, etc.). Les mécanismes combinent à la fois des réactions de polyaddition et de polymérisation en chaîne, ces résines sont tout de même présentées dans la partie polyaddition.

La résine BMI bi-composants la plus utilisée industriellement est un mélange de BMIM (*4,4'*-bismaleimidediphenylmethane, R = CH₂) et DABA (*o,o'*-diallylbisphenol A) et permet d'atteindre un taux de coke de 35 % à 900 °C (Tableau 1.5) [26,28,29].

Au moins un article décrit l'utilisation d'un maléimide potentiellement biosourcé à partir d'acide succinique mais sans citer de taux de coke malgré l'analyse thermogravimétrique réalisée [30]. En revanche, plusieurs articles décrivent l'utilisation de composés allyliques potentiellement biosourcés pour substituer le DABA (Tableau 1.5). Un mélange BMIM avec des dérivés d'eugénol allylés avec un ratio 1:1 permet d'atteindre un taux de coke de 60 % à 600 °C [31]. Un mélange BMIM avec un trieugénol phosphoré avec un ratio 1:0,57 permet d'atteindre un taux de coke de 62 % [32]. Dans chaque cas, la viscosité n'est pas précisée mais la résine est décrite comme très visqueuse et les composants sont mélangés à des températures variant de 145 °C à 200 °C avant cuisson.

Les BMI ont également été copolymérisés avec d'autres fonctions réactives tels que des composés propényle, divinylbenzène, benzocyclobutène, dithiol, diamine, époxy, biscyanate, etc. Cependant, peu d'informations sont disponibles dans la littérature quant à leurs propriétés. Les résines BMI potentiellement applicables industriellement sont donc des résines bi-composants qui associent plusieurs fonctions réactives. Elles permettent d'accéder à des taux de coke intéressants mais semblent avoir une viscosité importante qui peut être problématique pour la mise en œuvre.

Tableau 1.5 : Caractéristiques de différents systèmes BMIM/Allyle

Allyle	Enthalpie (J/g) ⁽¹⁾	Taux de coke (température)	Réf.
	340	35 % (900 °C) ⁽²⁾	[29]
	ND	60 % (600 °C)	[31]
	ND	55 % (600 °C)	[31]
	ND	62 % (800 °C)	[32]

(1) ND = Non déterminé

(2) Sous air

V.2.3 Polyimides thermodurcissables (PI)

Les polyimides sont en général obtenus par réaction de condensation entre des diamines aromatiques et des dianhydrides tétracarboxyliques, formant des polymères linéaires à très haute performance mais difficiles à mettre en œuvre à cause de leur température de transition vitreuse élevée.

Des résines polyimides thermodurcissables, présentant des propriétés de mise en œuvre compatibles avec la réalisation de matériaux composites, sont obtenues par l'utilisation de monomères ou oligomères avec un squelette imide porteur de différents groupes terminaux (maléimide, éthynyle, benzocyclobutène, anhydride nadique, cyanate) ou l'utilisation de comonomères plurifonctionnels avec ces mêmes fonctionnalités [26]. Les mécanismes de polymérisation des résines polyimides thermodurcissables sont, comme les résines bismaléimides, dépendants des fonctions réactives et combinent des réactions de polyaddition et de polymérisation en chaîne. Leur stabilité thermique semble très élevée mais pour la plupart, les taux de coke sous atmosphère inerte ne semblent pas disponibles dans la littérature. De ce fait, deux exemples, un polyimide à terminaison éthynyle et un polyimide à terminaison nadimide, seront explicités.

V.2.3.1 Polyimide à terminaisons éthynyle.

Les fonctions éthynyle permettent une grande stabilité thermique du réseau obtenu à partir de leur polymérisation mais libèrent par ailleurs une énergie très importante lors de celle-ci (Figure 1.10). L'association de ces fonctions avec le squelette polyimide permet tout de même d'obtenir une enthalpie de polymérisation inférieure à 500 J/g (Tableau 1.6) [33]. Cette étude a par ailleurs évalué l'influence du nombre d'unité répétitive au sein du squelette principal sur différentes propriétés, enthalpie de polymérisation comprise. Pour des valeurs

de n supérieures à 1, l'enthalpie et le taux de coke diminuent et la viscosité devient rapidement importante, sortant des spécifications du cahier des charges. Les taux de coke sont tout de même supérieurs à 50 % quelle que soit la valeur de n.

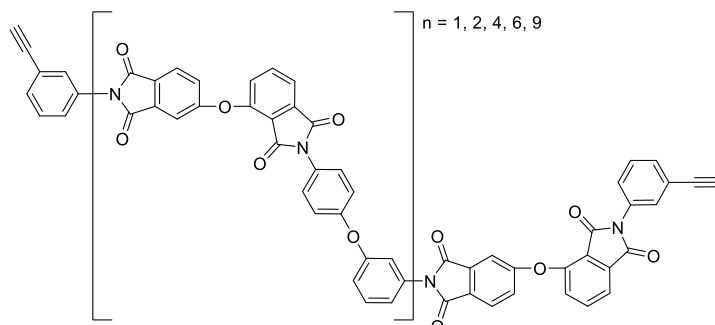


Figure 1.10 : Structure d'un polyimide à terminaisons éthynyle

Tableau 1.6 : Caractéristiques d'un réseau polyimide à terminaisons éthynyle en fonction du nombre d'unité répétitive n

n	Viscosité minimum (Pa.s) / Température (°C)	Enthalpie (J/g)	Taux de coke à 800°C (%)	Réf.
1	0,6 / 159	322	63	[33]
2	4,8 / 186	240	59	[33]
4	18,8 / 195	106	57	[33]
6	22,1 / 185	95	54	[33]
9	41,3 / 153	77	55	[33]

V.2.3.2 Polyimide à terminaisons nadimide.

Les polymères nadimide sont des dérivés des maléimides obtenus par cycloaddition avec le cyclopentadiène conduisant à une structure polycyclique de type norbornène (Figure 1.11) [34,35]. La réticulation est supposée par réaction de rétro Diels-alder puis addition « ène » entre les groupements maléimide et cyclopentadiène nouvellement formés. Ce type de polyimide est notamment utilisé comme adhésif par la NASA sous le nom de LARC-13. Aucun exemple de nadimide biosourcé n'a été trouvé dans la littérature. Leurs taux de coke supérieur à 50 % est compatible avec l'application des matériaux ablatifs (Tableau 1.7) [36]. La viscosité n'est pas précisée mais la résine est décrite comme très visqueuse. Ce constat est appuyé par les températures de mise en œuvre des résines pures supérieures à 130 °C et la cuisson qui commence généralement à une température supérieure à 200 °C.

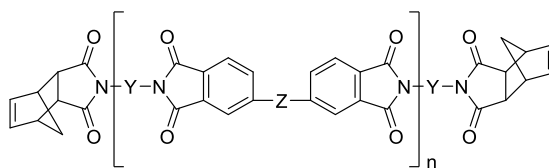
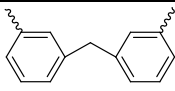
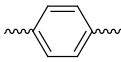


Figure 1.11 : Structure type d'un polyimide à terminaisons nadimide

Tableau 1.7 : Taux de coke de deux réseaux nadimide différents

Y	Z	n	Taux de coke (température)	Réf.
	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$	2	66 % (816 °C)	[36]
	$\text{—}\overset{\text{CF}_3}{\underset{\text{CF}_3}{\text{C}}}\text{—}$	2,5	54 % (816 °C)	[36]

V.2.4 Fonction nitrile

V.2.4.1 Cyanate ester

Les résines cyanate ester sont des monomères ou oligomères téléchéliques à fonctions réactives terminales cyanate ester (Figure 1.12) [37–39]. Elles sont obtenues par réaction de type Williamson entre un phénol et un halogénure de cyanogène. Leur stabilité thermique se situe entre les réseaux époxy à tenue haute température et les résines BMI. Ces propriétés intéressantes viennent du réseau dense hétérocyclique triazine formé par cyclotrimérisation des fonctions cyanate ester.



Figure 1.12 : Structure type des résines cyanate ester (gauche) et réseau triazine formé après polymérisation (droite)

Par exemple, l'utilisation du substrat bisphénol A permet d'atteindre un taux de coke de 39 % à 900 °C (Tableau 1.8). L'enthalpie libérée lors de la polymérisation de la résine cyanate ester avec ce même substrat est d'environ 800 J/g. Les cyanates ester sont capables d'homopolymériser à une température comprise entre 200 °C et 300 °C. Cependant, ils sont généralement catalysés par l'association de métaux de transition (pour faciliter la cyclotrimérisation par coordination avec la liaison cyanate) et de phénols (pour solubiliser le métal et compléter la fermeture de cycle par transfert d'hydrogène). L'évaluation toxicologique de plusieurs résines cyanate ester a permis de montrer que la fonction cyanate est généralement négative au test de Ames (Tableau 1.9) [37].

L'utilisation de résines cyanate ester phosphorés permet d'obtenir un taux de coke de 66 % avec une résine liquide à température ambiante [40]. Récemment, des cyanates ester ont été obtenus à partir de composés potentiellement biosourcés [41–43]. Par exemple, un eugénol couplé par métathèse puis hydrogéné a permis d'atteindre un polymère avec un taux de coke de 31 % à 600 °C [43]. La même équipe a étudié l'influence des groupements méthoxyle généralement rencontrés dans les composés biosourcés sur la stabilité thermique des polymères à unités triazine [44]. Ils ont montré une diminution du taux de coke d'environ 20 % en présence des méthoxyles par rapport à des composés modèles (exempt de cette fonctionnalité).

Tableau 1.8 : Caractéristiques de différentes résines cyanate ester

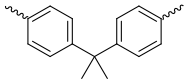
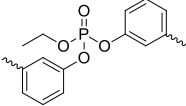
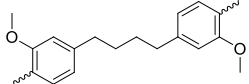
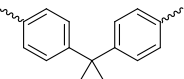
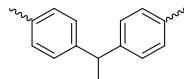
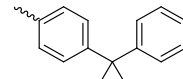
R	État physique (T _f °C)	Enthalpie de polymérisation (J/g)	Taux de coke (température)	Réf.
	Cristallin (78)	760	39 % (900 °C)	[37,38]
	Liquide	580	66 % (600 °C)	[40]
	Cristallin (104)	570	31 % (600 °C)	[43]

Tableau 1.9 : Evaluation toxicologique de plusieurs résines cyanate ester [37]

R			
Test de Ames	Négatif	Négatif	Négatif

V.2.4.2 Phthalonitrile

Les résines phthalonitrile sont considérées parmi les résines les plus stables à haute température grâce à leur homopolymérisation en réseau phthalocyanine (supposé majoritaire) ou cyclotrimérisé. Ces résines comportent deux fonctions nitrile adjacentes portées par un cycle benzénique (Figure 1.13) [45]. Elles sont mises en œuvre et homopolymérisent à très haute température sur des temps très longs, et permettent d'accéder à des taux de coke élevés (Tableau 1.10).

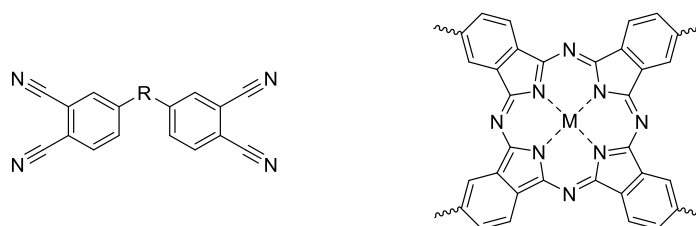
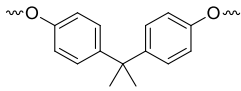
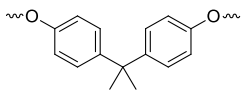
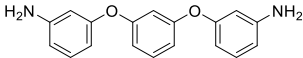
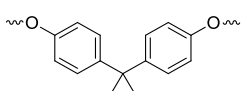
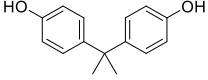
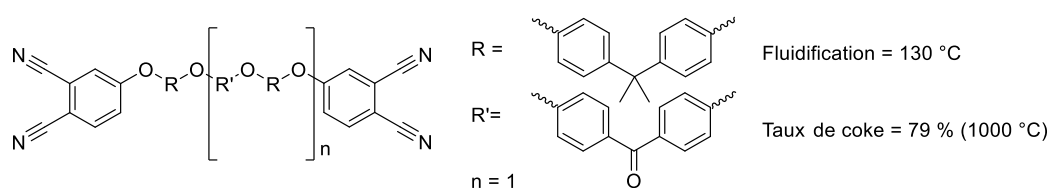


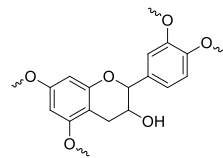
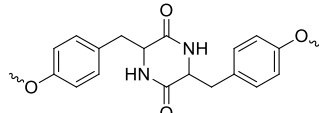
Figure 1.13 : Structure type de la 1^{ère} génération de résine phthalonitrile (gauche) et réseau phthalocyanine formé par l'homopolymérisation (droite)

De ce fait, elles sont généralement catalysées par des métaux de transition, ou en bi-composants avec des phénols ou des amines, mais la température de mise en œuvre reste très élevée. Les enthalpies de polymérisation sont généralement inférieures à 500 J/g [46]. Une deuxième génération de phthalonitrile a permis d'atteindre des températures de fluidification à 130 °C tout en conservant le taux de coke (Figure 1.14). Deux exemples de résines phthalonitrile d'origine renouvelable, obtenues à partir de catéchine et d'une protéine (L-Tyrosine), ont permis d'atteindre des taux de coke de respectivement 75 % et 71 % à 800 °C (Tableau 1.11). Cependant, les problèmes rencontrés avec les températures de mise en œuvre pour les composés pétrosourcés sont retrouvés.

Tableau 1.10 : Caractéristiques de la 1^{ère} génération de résine phtalonitrile

R	Bicomposant	Température de polymérisation	Taux de coke (température)	Réf.
	-	280 °C	66 % (650 °C)	[45]
	 2,56 % mol.	260 °C	59 % (1000 °C)	[45]
	 2:1,5.	200 °C	62 % (800 °C)	[45]

**Figure 1.14** : Caractéristiques de la 2nde génération de résine phtalonitrile [45]**Tableau 1.11** : Caractéristiques de résines phtalonitriles issues partiellement de ressources renouvelables

R	Température de fluidification	Température de polymérisation	Taux de coke (température)	Réf.
 Mélange avec 0, 1, 2, 3 ou 4 OH fonctionnalisés	150 °C	220 °C	75 % (800 °C)	[47]
	250 °C	280 °C	71 % (800 °C)	[48]

V.2.5 Éthynyle

Les résines éthynyle permettent d'atteindre les taux de coke les plus élevés dans la gamme de polymère existant (jusqu'à 90 %). Cette propriété est due à la capacité de cyclisation des fonctions éthynyle, conduisant à la formation d'un réseau purement aromatique (Figure 1.15) [49]. C'est par exemple le cas de la polymérisation du composé 1,4-diéthynylbenzène (DEB), qui permet d'atteindre un taux de coke approchant 90 % (Tableau 1.12). Cependant, la polymérisation de la fonction éthynyle est très exothermique (1730 J/g pour le 1,4-DEB) et ne permet pas la mise en œuvre de matériaux composites dans des conditions satisfaisantes [50]. Plusieurs équipes ont développé une méthode de prépolymérisation catalysée avec un complexe de nickel (II) acétylacétonate en solution [50,51]. Une des méthodes consiste en un reflux d'un mélange de composés éthynyliques (éthynylbenzène,

1,4-DEB et 1,3-DEB) dans le MEK ($T_{\text{éb}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, *methyl ethyl ketone*) pendant plusieurs heures. Cette méthode a permis la réalisation de matériaux composites à fibres de carbone par pré-impregnés puis la réalisation de tests au moyen d'une torche à plasma, permettant d'exposer les matériaux à d'intenses flux de chaleur et montrant une amélioration nette de la résistance thermique par rapport à un composite phénolique standard. Aucun exemple de résine éthyne biosourcée n'a été identifié dans la littérature.

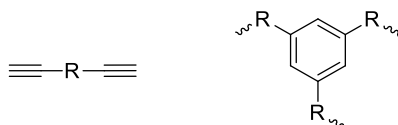


Figure 1.15 : Structure type des résines éthyne (gauche) et aryle formé par cyclotrimérisation (droite)

Tableau 1.12 : Caractéristiques d'une résine éthyne avant et après prépolymérisation

R	État physique (T_f °C)	Enthalpie (J/g)	Température de polymérisation	Taux de coke (température)	Réf.
	Cristallin (82)	1730	120 °C	ND ⁽¹⁾	[50]
 Prépolymérisation 3 h reflux 80 °C Catalyse Ni	Visqueux	392	120 °C	86 % (800 °C)	[50]

(1) ND = Non déterminé

V.3 Polymérisation en chaîne

V.3.1 Benzoxazine

Les benzoxazines permettent d'obtenir des polymères hautes performances avec des propriétés de mise en œuvre intéressantes et relativement personnalisables. Pour cette raison, elles sont commercialisées, notamment par la société Huntsman, et font l'objet d'un grand nombre de travaux décrits dans la littérature [52]. Elles sont obtenues à partir de composés phénoliques, d'amine primaire et de formaldéhyde par condensation de type Mannich suivie par une fermeture de cycle. Les structures obtenues peuvent être de plusieurs types en fonction de la fonctionnalité des précurseurs utilisés (Figure 1.16). Elles polymérisent par ouverture de l'hétérocycle azoté et substitution du noyau benzénique sur les différentes positions, préférentiellement en position *ortho* (Schéma 1.3). L'énergie libérée est inférieure à 500 J/g dans tous les exemples cités dans la littérature, elles sont donc compatibles avec la réalisation de matériaux composites. Des taux de coke supérieurs à 50 % sont atteignables à partir de certains substrats (Tableau 1.13). La structure obtenue à partir de BPA et d'aniline a un taux de coke de 32 % à 800 °C [53]. Le remplacement de l'aniline par une amine potentiellement biosourcée, la furfurylamine, permet d'atteindre un taux de coke de 46 % à 800 °C [54]. Cette même amine est utilisée pour faire des résines avec une forte proportion de carbone renouvelable en utilisant des phénols biosourcés. Par

exemple, des résines à partir de gaïacol, d'eugénol et de vanilline conduisent respectivement à des taux de coke de 56 %, 54 % et 65 % à 800 °C [55–57]. Les températures de fusion sont généralement supérieures à 100 °C, et l'amorçage de la polymérisation se situe aux alentours de 200 °C. Aucune donnée toxicologique n'a été mentionnée dans la littérature.

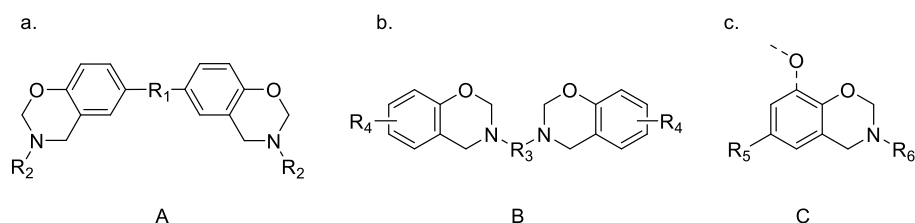


Figure 1.16 : Structures possibles des résines benzoxazine : à partir de bisphénol (a.), à partir de diamine (b.), à partir de monophénol et de monoamine et avec potentiellement une fonction réactive différente (notamment composés biosourcés) (c.)

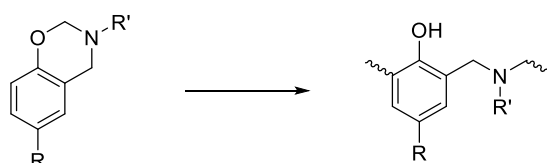


Schéma 1.3 : Polymérisation par ouverture de cycle des résines benzoxazine

Tableau 1.13 : Caractéristiques de différentes résines benzoxazine en fonction de leur type

Type	R_n	R_{n+1}	État physique (T_f °C)	T_{onset} de polymérisation (°C)	Taux de coke à 800 °C (%)	Réf.
$A_{(n=1)}$			Cristallin (90)	180	32 ⁽¹⁾	[53]
$A_{(n=1)}$			Cristallin (105)	223	46	[54]
$B_{(n=3)}$		H	Cristallin (180)	250	53	[58]
$C_{(n=5)}$	H		Cristallin (97)	219	56	[55]
$C_{(n=5)}$			Cristallin (74)	198	54	[56]
$C_{(n=5)}$			Cristallin (125)	179	65	[57]

(1) Taux de coke déterminé à 900 °C

V.3.2 Éther de propargyle-chromène

Les monomères éther de propargyle permettent d'atteindre des réseaux aromatiques denses résistants à très haute température. Ils sont obtenus par fonctionnalisation de composés

phénoliques avec des fonctions éther de propargyle et sont donc potentiellement partiellement biosourcés (Figure 1.17.a. et b.). Les taux de coke obtenus à partir des substrats BPA et de du bisphénol K (BPK) sont respectivement de 43 % et 64 % à 700 °C [59] (Tableau 1.14). Une étude récente menée à l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims portant sur des dérivés d'eugénol et de résorcinol a montré un taux de coke de 57 % et 69 % à 900 °C [60]. Cependant, l'énergie libérée par leur polymérisation est très importante, de l'ordre de 1000 J/g et certains monomères sont cristallins en dessous de 100 °C.

La polymérisation de ces monomères fait intervenir des structures intermédiaires de type chromène (Figure 1.17.c.). L'utilisation de résines « 100 % » chromène, par réarrangement préliminaire de la fonction éther de propargyle en voie solvant, permet de diminuer l'énergie libérée pendant la polymérisation de manière très importante et en font des candidates très intéressantes d'un point de vue mise en œuvre [61]. À ce jour, aucune donnée toxicologique n'a été mentionnée dans la littérature.

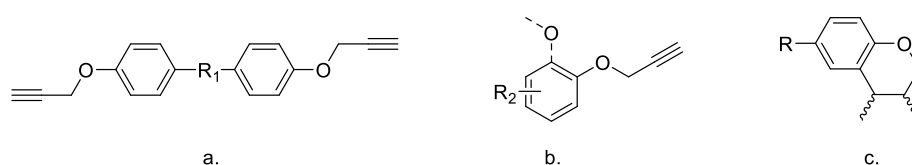


Figure 1.17 : Structure type des résines éther de propargyle bis-aromatique (a.), monoaromatique avec une seconde fonction réactive (éther de propargyle ou autre) (b.) et motif structural obtenu par la polymérisation de la structure chromène (c.).

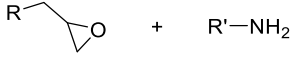
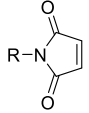
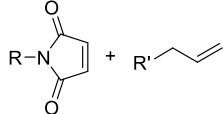
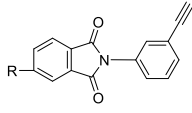
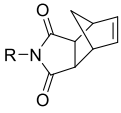
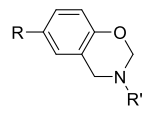
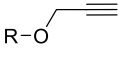
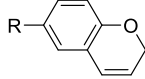
Tableau 1.14 : Caractéristiques de différentes résines éther de propargyle

R _n	État physique (T _f °C)	Enthalpie (J/g)	Température de polymérisation	Taux de coke (température)	Réf.
R ₁	Cristallin (81)	1005	190 °C	43 % (700 °C)	[59]
R ₁	Cristallin (87)	1170	196 °C	64 % (700 °C)	[59]
R ₂	Liquide	990	190 °C	57 % (900 °C)	[60]
R ₂	Cristallin (37)	2100	190 °C	69 % (900 °C)	[60]

V.4 Bilan des systèmes disponibles

Les systèmes cités précédemment ont été regroupés dans le Tableau 1.15. Le nombre de composant nécessaire à la réticulation est un paramètre important dans le développement de nouvelles molécules. Une résine bi-composants nécessite par exemple le développement de deux nouvelles molécules répondant au cahier des charges. Les paramètres de mise en œuvre ont été notés de --- (mauvais) à +++ (bons) par l'évaluation des données de température de fluidification/fusion, température de polymérisation et d'énergie libérée pendant la polymérisation. Le taux de coke est dépendant de la structure des substrats utilisés pour la fonctionnalisation (taux d'aromatique, composés phosphorés, etc.). De ce fait, le polymère menant au plus haut taux de coke pour chaque système est indiqué.

Tableau 1.15 : Bilan des systèmes permettant d'atteindre un taux de coke important avec évaluation des paramètres de mise en œuvre

Dénomination	Fonctions réactives	Nombre de composant	Mise en œuvre	Taux de coke potentiel (température)	Réf.
Époxy-amine		2	+++	53 % (700 °C)	[23]
Bismaléimide		1	--	52 % (650 °C)	[27]
		2	-	62 % (800 °C)	[32]
PI éthyneyle		1	-	63 % (800 °C)	[33]
PI nadimide		1	-	66 % (816 °C)	[36]
Cyanate ester	$R-O-C\equiv N$	1	-	66 % (600 °C)	[40]
Phtalonitrile	$R-C\equiv N$	1	-	79 % (1000 °C)	[45]
	$R-C\equiv N + R-OH$	2	-	62 % (800 °C)	[45]
Éthyneyle	$R-C\equiv C$	1	---	Non spécifié	
	Prépolymérisation	1	-	86 % (800 °C)	[50]
Benzoxazine		1	++	65 % (800 °C)	[57]
Éther de propargyle		1	--	69 % (900 °C)	[60]
Chromène		1	+++	supposé égal à celui de l'éther de propargyle	

Les fonctions présentées permettent toutes d'obtenir un taux de coke supérieur à 50 % après sélection des substrats adaptés. Cependant, les propriétés liées à la mise en œuvre sont des facteurs clés pour le développement d'un produit industriel : par exemple, de nombreux systèmes sont cristallins ou solides à une température inférieure à 100 °C, polymérisent à haute température et avec des enthalpies de polymérisation importantes. D'un point de vue toxicologique, une seule fonction a fait l'objet d'un test de Ames, la fonction cyanate ester (résultat négatif).

Un certain nombre des technologies et fonctions réactives citées ne peuvent être utilisées qu'en associant deux molécules distinctes, ou par copolymérisation. Cependant, le développement de nouvelles molécules jusqu'au niveau industriel étant un processus long et coûteux, les résines éther de propargyle-chromène ont été sélectionnées pour cette étude. Cette technologie mono-composant est facilement accessible à partir de composés phénoliques potentiellement biosourcés, avec des propriétés prometteuses liées à la mise en œuvre et permettant d'accéder à des polymères tridimensionnels avec un potentiel de fort taux de coke.

VI. Les résines éther de propargyle - chromène

Dans la suite de ce manuscrit, les résines éther de propargyle seront nommées « propargyle ».

VI.1 Découvertes et propriétés

Les résines propargyle ont été découvertes et largement étudiées dans les années 1990 dans les laboratoires de Dow Chemicals [62–65]. Leur visée première était la création de résines hydrophobes afin de substituer les résines époxy dans les applications nécessitant des propriétés diélectriques comme les radômes. La majeure partie des travaux a été effectuée avec le Bisphénol A (BPA) comme substrat, donnant le monomère bisphénol A bispropargylé. Deux procédés ont été classiquement utilisés pour la fonctionnalisation de polyphénols avec des fonctions propargyle, en particulier avec le BPA (réaction de Williamson) (Schéma 1.4) : 1) en présence de K_2CO_3 , dans des solvants organiques aprotiques polaires tels que l'acétone ou le DMF, à température ambiante ou modérée ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$), sans précaution relative à la présence d'air ; 2) en solution aqueuse basique (soude), avec un catalyseur de transfert de phase, à température ambiante ou modérée ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$), sans précaution relative à la présence d'air.

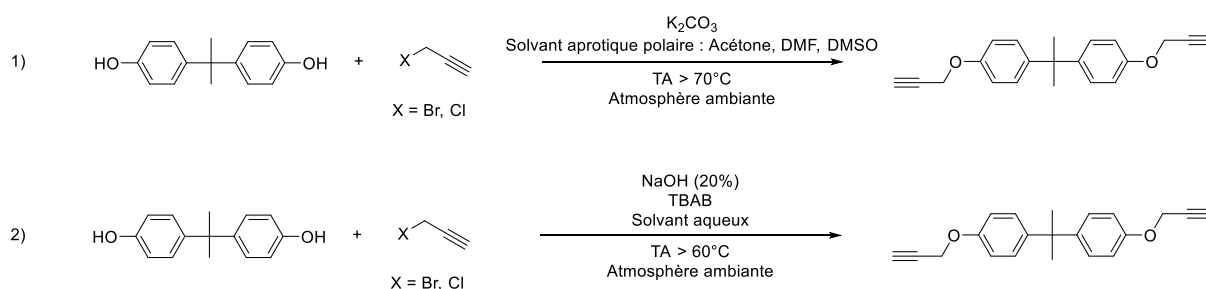


Schéma 1.4 : Conditions classiquement utilisées dans la réaction de Williamson pour la fonctionnalisation de polyphénols avec des propargyles

Il a été montré par plusieurs auteurs distincts, notamment Dirlikov et Sanglar [61,66–68], que la polymérisation des monomères propargyle entraîne la formation puis la polymérisation d'un état intermédiaire, appelé chromène (Schéma 1.5). La polymérisation à l'état fondu

entraîne également la formation de produits secondaires de type phénolique, par perte de la fonction propargyle, et donc la génération de composés organiques volatils (Schéma 1.6).

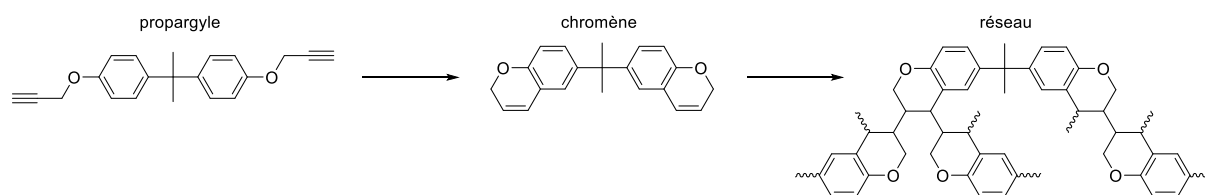


Schéma 1.5 : Polymérisation des monomères propargyle

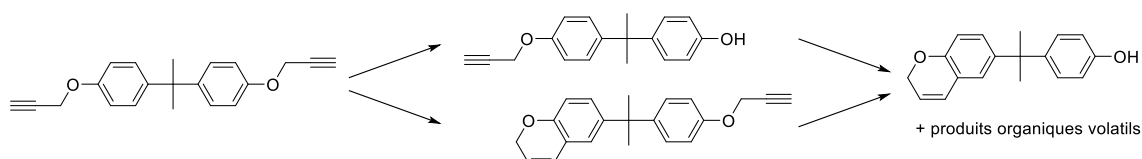


Schéma 1.6 : Réactions secondaires entraînant la formation d'entités phénoliques au sein du réseau

Le réseau obtenu à partir de ces monomères conduit par traitement à haute température à des taux de coke compatibles avec l'application des matériaux ablatifs. Il a notamment été montré par Nair à l'aide du BPA, du bisphénol K (BPK) et du bisphénol S (BPS) que la nature du polyphénol utilisé pour la fonctionnalisation définit principalement la stabilité thermique du réseau obtenu (Tableau 1.16) [59].

Tableau 1.16 : Taux de coke obtenus pour différents bisphénols propargyle

Polyphénol source	Structure propargyle	Taux de coke à 700 °C (%)
BPA		43
BPK		64
BPS		67

La représentation du réseau, constitué d'unité chromène, est celle communément acceptée dans la littérature dans le cas de l'homopolymérisation thermique. Cependant, l'étude de la structure du réseau en présence de différents catalyseurs ajoutés lors de la polymérisation a montré l'émergence de structures diverses (Figure 1.18). Le produit issu du couplage oxydant est obtenu en présence de Cu(I)Cl et d'oxygène (a.) [69]. Cette structure peut être post-réticulée thermiquement ou sous rayonnement UV. Le produit issu de la cyclotrimérisation est obtenu en présence de $(\eta\text{-Cp})\text{Co}(\text{CO})_2$ (b.) [70]. La structure de type cyclooctatétrène est obtenue par catalyse avec $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (c.) [71] et le dimère de Sabourin est obtenu par catalyse avec $\text{RhCl}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_3$ (d.) [70,71]. La structure chromène constitue le centre de ces travaux et ces autres structures, considérées comme inexistantes ou très minoritaires si des catalyseurs spécifiques ne sont pas utilisés, ne seront donc plus abordées dans ce manuscrit.

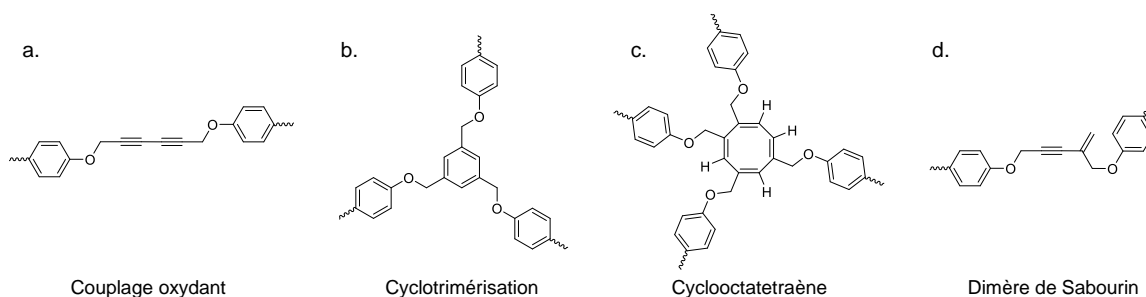


Figure 1.18 : Structures observées dans la littérature lors de l'homopolymérisation en présence de différents catalyseurs : Cu(I)Cl et O₂ (a.), (η-Cp)Co(CO)₂ (b.), ((C₆H₅)₃P)₂NiCl₂ (c.), RhCl((C₆H₅)₃P)₃ (d.).

VI.1.1 Utilisation de substrats potentiellement biosourcés

Les travaux de Rivières [60,72], financés en partie par ArianeGroup et initiateurs de ce projet, ont montré la possibilité d'utiliser des substrats biosourcés par la propargylation de phénols potentiellement issus d'agro-ressources et conduisant à des taux de coke supérieurs à 50 % (Tableau 1.17). Cependant, l'énergie libérée pendant la polymérisation de ces composés est trop importante pour la réalisation de matériaux composites. La pré-polymérisation en masse, qui consiste en la conversion partielle des fonctions propargyle en chromène, permet d'atteindre une conversion maximum de 52 %, entraînant une énergie libérée pendant la polymérisation d'environ 1000 J/g, toujours largement supérieure à 500 J/g.

La polymérisation du prépolymère avec des composés thiolés par chimie « click » permet d'élargir la fenêtre de mise en œuvre et de diminuer l'énergie à 770 J/g tout en conservant un taux de coke supérieur à 50 %. L'introduction de lignine modifiée (propargylée ou thiolée) permet également d'améliorer les propriétés de mise en œuvre par une diminution de la perte de masse lors de la polymérisation.

Tableau 1.17 : Substrats potentiellement biosourcés utilisés dans les travaux de Rivières.

Polyphénol source	Structure propargyle	Taux de coke à 900 °C (%)	Enthalpie (J/g)
Résorcinol		69	2100
Eugénol		57	990
Eugénol couplé		57	1030
Acide gallique		66	1960

VI.1.2 Limites

La principale limite identifiée pour les monomères propargyle est donc la forte énergie libérée lors de la polymérisation pouvant entraîner un emballement thermique rédhibitoire lors de la réalisation de matériaux composites et qui entraîne une perte de masse importante et la formation d'entités phénoliques non désirées.

VI.2 Les résines chromène (avec propargyle résiduel)

VI.2.1 Généralités

Les résines chromène ont été mises au point en 1990 par Dow Chemicals avec le BPA, spécialement pour diminuer la forte énergie libérée pendant la polymérisation des monomères propargyle [73,74]. L'objectif étant d'utiliser le mécanisme de polymérisation des monomères propargyle en réalisant une étape intermédiaire pour convertir la totalité ou une partie des fonctions propargyle en fonctions chromène. La voie mise au point est un procédé batch en milieu solvanté en présence d'un catalyseur de sels métalliques. Le brevet relate l'utilisation de sels de cuivre et de zinc, ainsi que l'utilisation d'un solvant à haut point d'ébullition tel que l'*o*-dichlorobenzène ($T_{\text{éb}} = 186 \text{ }^\circ\text{C}$). La conversion est effectuée à reflux pendant une durée variable en fonction de la fraction molaire désirée de fonctions propargyle résiduelles. La conversion en voie solvant permet également de s'affranchir ou de diminuer grandement la formation d'entités phénoliques non désirées. Ce procédé a été repris par la suite dans différents travaux, notamment par Sanglar dans une étude approfondie de l'étape de polymérisation et de l'influence de la fraction molaire entre fonctions propargyle et chromène sur la réactivité et sur les caractéristiques du réseau obtenu [61,75].

Dans le cas du BPA, il a été montré que l'énergie libérée pendant la polymérisation de la fonction chromène est 6 fois inférieure à l'énergie libérée pendant la polymérisation de la fonction propargyle (Schéma 1.7). Il n'est donc pas nécessaire d'avoir une conversion totale des fonctions propargyle en chromène afin d'avoir une énergie libérée pendant la polymérisation acceptable pour la réalisation de matériaux composites ($\Delta H_{\text{polym}} < 500 \text{ J/g}$). La valeur maximum de la fraction molaire résiduelle de fonctions propargyle est à déterminer en fonction de la masse molaire de chaque polyphénol utilisé comme substrat source.

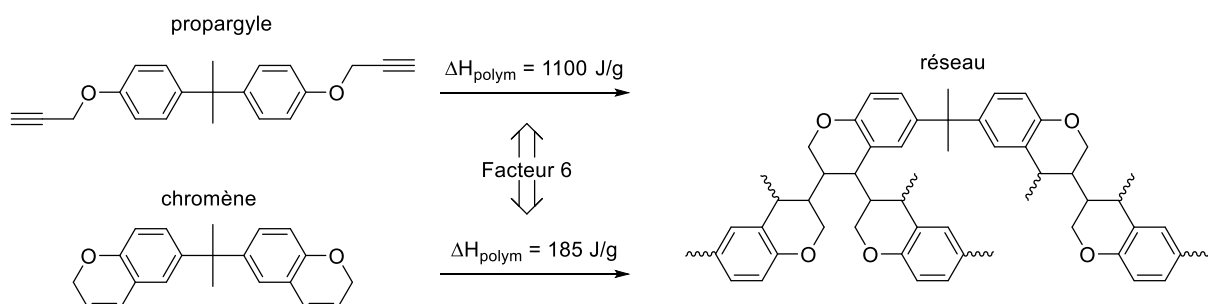


Schéma 1.7 : Différence d'énergie libérée lorsque le substrat est majoritairement porteur de fonctions propargyle ou chromène

VI.2.2 Étude de la polymérisation

D'un point de vue cinétique, les deux réactions suivent des lois d'ordre 1. Les constantes de vitesse de polymérisation calculées pour chaque fonction montrent que l'étape cinétiquement limitante est la conversion de la fonction propargyle en fonction chromène, et non la polymérisation de la fonction chromène (Schéma 1.8 et Tableau 1.18). Ceci implique qu'il est délicat d'obtenir une conversion totale des fonctions propargyle en chromène sans amorcer la polymérisation de la fonction chromène, même en solution. Les températures de début de polymérisation (T_0) sont également plus basses dans le cas du chromène.

Un autre aspect intéressant est l'influence de la nature de la rotule centrale sur les constantes de vitesse de polymérisation. Un groupement électrodonneur en *para* augmente la constante de vitesse de polymérisation des composés qu'ils soient porteurs des fonctions propargyle ou chromène. Il a également été observé que 2 groupements électrodonneurs différents mais à effet inductif +I similaire ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ et $-\text{C}(\text{CH}_3)-$) conduisent à des constantes de vitesse de polymérisation différentes (i.e. multipliée par 2 dans le cas de la rotule $-\text{C}(\text{CH}_3)-$) lorsque la fonction réactive est le chromène.

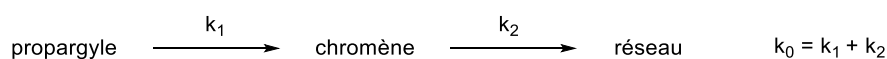
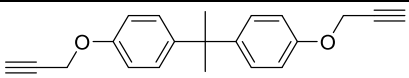
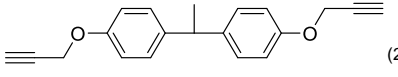
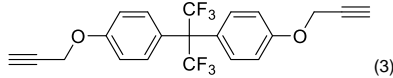


Schéma 1.8 : Constantes de vitesse associées à la polymérisation de chaque fonction

Tableau 1.18 : Valeur des constantes de vitesse de chaque fonction déterminée pour différents substrats

Structure propargyle	k_0 (h^{-1})	k_2 (h^{-1})	T_{onset} propargyle ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset} chromène ($^{\circ}\text{C}$)
 (1)	0,456	1,087	246	235
 (2)	0,430	2,597	246	221
 (3)	0,350	0,590	243	215

(1) 99 % de fonction chromène dans la détermination de k_2

(2) 98 % de fonction chromène dans la détermination de k_2

(3) 93 % de fonction chromène dans la détermination de k_2

Le mécanisme de polymérisation de monomères insaturés comme les chromènes, même si non explicité dans la littérature, est vraisemblablement de type radicalaire (Figure 1.19). Ceci implique la présence des étapes classiques de polymérisation en chaîne, comprenant l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison. L'amorçage s'effectue spontanément par augmentation de la température sans ajout d'amorceur radicalaire, et laisse supposer la création de radicaux *in situ* par arrachement d'hydrogène, notamment du monomère. Un mécanisme purement thermique par auto-amorçage, très rare (un des seuls cas confirmés est le styrène), n'est pas privilégié dans le cas des chromènes. La polymérisation, sans solvant, avec des monomères multifonctionnels formant des réseaux vitreux, amène à se poser des questions sur l'étape de propagation quand le système

devient très visqueux et que la concentration locale en fonctions chromène diminue. Les réactions de transfert sont donc probablement prépondérantes dans la diffusion des espèces réactives. Les réactions de terminaison classiques de recombinaison et de dismutation sont vraisemblablement accompagnées de phénomènes d'occlusion, qui piègent les radicaux au sein de la structure vitreuse. La terminaison par dismutation semble également privilégiée lorsque les radicaux sont encombrés.

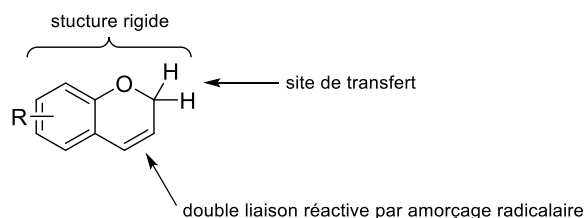


Figure 1.19 : Caractéristiques de la fonction chromène

Ces données montrent l'intérêt de travailler avec les fonctions chromène plutôt qu'avec les fonctions propargyle. Comme indiqué dans la littérature, la conversion maîtrisée et sélective des fonctions propargyle en chromène ne paraît pas évidente et le défi est donc de trouver des voies de synthèse des chromènes tout en minimisant la formation d'oligomères et de coproduits.

VI.3 Stabilité thermique et mécanisme de dégradation

Les mécanismes de dégradation des résines propargyle-chromène ont été discutés par Richer dans les années 2000 dans un projet faisant suite à la thèse de Sanglar [76,77]. Les produits de dégradation et la structure des résidus entre 250 et 550 °C ont été déterminés par analyse thermogravimétrique dynamique, analyse élémentaire, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) et résonance magnétique nucléaire (NMR).

Le réseau obtenu à partir de BPA bispropargylé comprend une perte de masse comprise principalement entre 350 et 550 °C avec un maximum de la dérivée à 415 °C. Un léger épaulement a été observé sur la dérivée vers 500 °C suggérant plusieurs mécanismes de dégradation, faiblement résolu en analyse thermogravimétrique. L'étude des résidus de pyrolyse après traitements thermiques à 400 et 500 °C a permis de tirer plusieurs conclusions :

- à 400 °C, les teneurs en hydrogène et en oxygène ont diminué respectivement de 0,8 % et 1,4 %, tandis que le taux de carbone a augmenté de 1,8 %. Les signaux relatifs à la rotule isopropyle disparaissent et des signaux dans les régions associées aux composés phénoliques et carbonyles se forment, indiquant la dégradation de la rotule et du cycle chromène.
- à 500 °C, les taux d'hydrogène et d'oxygène ont diminué respectivement d'environ 50 % et 33 %, tandis que le taux de carbone a augmenté de 7 %. La rotule isopropyle et le cycle chromène sont entièrement dégradés et les aromatiques ont subi des

modifications de substitution, indiquant que le réseau se cokéfie et tend vers une structure polyaromatique.

De plus, les auteurs ont développé un équipement couplant les techniques de pyrolyse, désorption thermique des composés volatils piégés à basse température, chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (Py/TCT/GC/MS - *Pyrolysis / Thermal desorption Cold Trap / Gas Chromatography / Mass Spectrometry*) afin de capturer puis analyser les composés organiques volatils (COV) libérés lors de la dégradation à une température constante pendant 3 heures.

Trois températures différentes ont été testées afin d'identifier les composés de dégradation en fonction de la température (350, 400 et 450 °C). Les résultats indiquent qu'à 350 °C et 400 °C, les composés libérés sont principalement monoaromatiques de faibles masses (< 200 g/mol) et porteurs de fonctions phénols, alors qu'à 450 °C, sont observés les unités constitutives du réseau en plus des petites molécules (i.e. composés diaromatiques chromène et phénolique). La technique employée ne permet pas d'identifier les molécules avec une faible masse molaire qui sont identifiées parallèlement par analyse thermogravimétrique couplée infrarouge (TGA/FTIR).

D'après les composés libérés, il est possible de faire des hypothèses sur les mécanismes et les fonctions sensibles. Les composés libérés à basse température sont tous les composés non liés chimiquement par une fonction chromène au réseau, donc principalement des monophénols. Ils sont probablement issus de la rupture de la liaison isopropyle du BPA (Schéma 1.9.a.). Ce constat est validé par les résultats de l'étude de la dégradation d'un réseau avec une rotule centrale (CF₃)₂, considéré plus stable thermiquement, qui ne libère que des entités biaromatiques. Comme pressentie lors de la détermination des taux de coke, la première dégradation des polymères chromène, donc la température initiale de dégradation, est liée à la stabilité de la rotule centrale. La perte de masse de la première dégradation étant à hauteur de 19 %, il est probable que des réactions de scission de la fonction chromène interviennent également, entraînant la formation d'entités phénoliques supplémentaires (Schéma 1.9.b.).

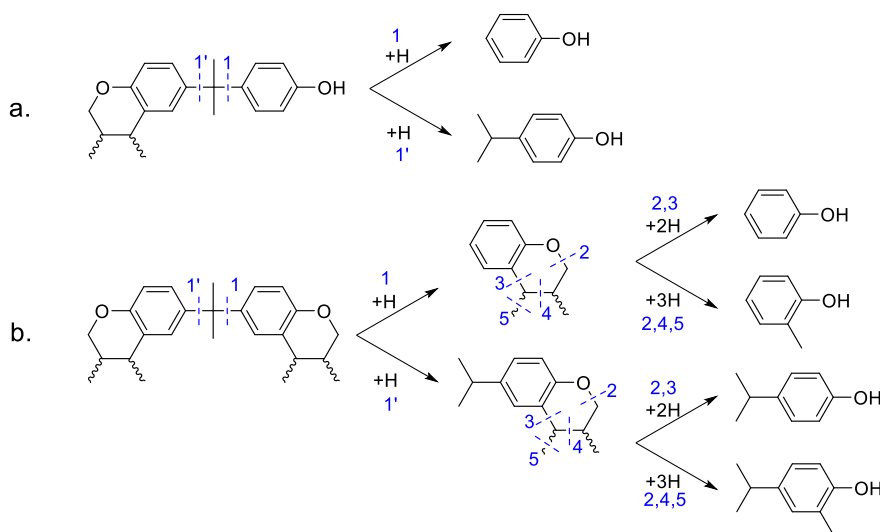


Schéma 1.9 : Réactions de dégradation du BPA chromène à 350 °C et 400 °C [76]

Les composés libérés à plus haute température (450 °C) correspondent à des diaromatiques, principalement des dérivés de chromène et de phénol. La dégradation est dans ce cas principalement observée sur les nœuds de réticulation pour reformer la liaison C=C du chromène, telle une dépolymérisation (Schéma 1.10.c.). La présence d'une quantité plus importante de composés phénoliques indique également une rupture de la liaison C—O du méthylène allylique du chromène (Schéma 1.10.d.). La deuxième dégradation est donc principalement due à la rupture des chaînes au nœud de réticulation et à la dégradation de la fonction chromène en elle-même.

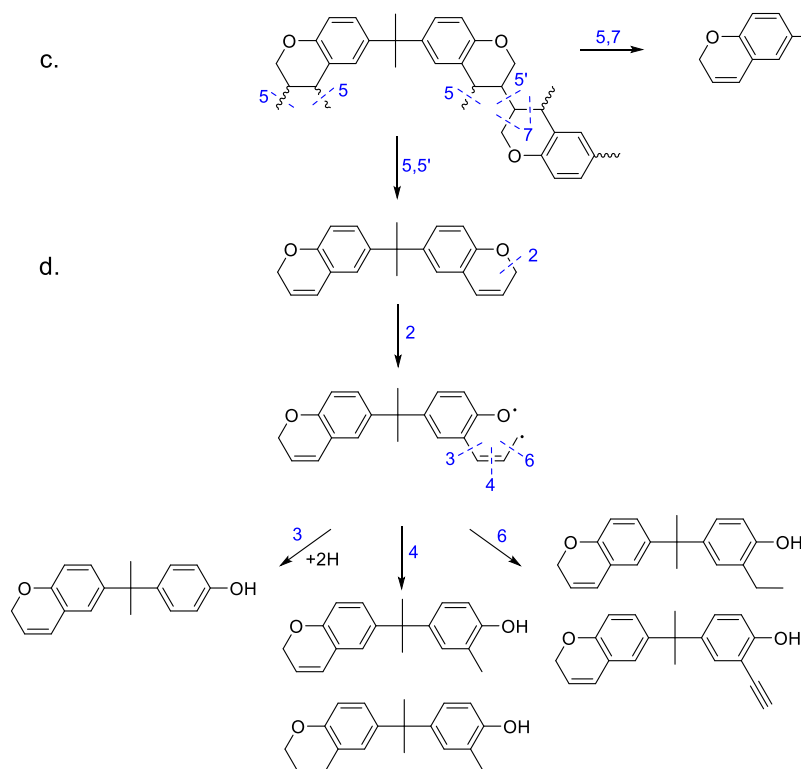


Schéma 1.10 : Réactions de dégradation du BPA chromène à 350 °C et 400 °C [76]

Quel que soit le substrat phénolique utilisé pour la fonctionnalisation, la stabilité finale du réseau est liée à la stabilité des cycles chromène, la température maximale atteignable avant dégradation sera entre 400 et 450 °C avec ce type de résine. Certains composés identifiés ne s'intègrent cependant pas dans les mécanismes cités et suggèrent d'autres réactions possibles.

Les résines chromène sont donc prometteuses pour une application comme résine ablative. Elles permettent d'atteindre un taux de coke supérieur à 50 %, l'utilisation de substrat biosourcé et l'obtention d'enthalpie de polymérisation compatible avec les procédés de réalisation des matériaux composites. La stabilité thermique intrinsèque des fonctions chromène est supérieure à 400 °C, suggérant une large gamme de structure réalisable.

Conclusion Chapitre 1

La protection thermique des matériaux ablatifs repose sur la pyrolyse de la matrice polymère. Le coke issu de cette pyrolyse doit être en quantité suffisamment importante, dur et non friable afin de lier efficacement les fibres de renfort et assurer l'intégrité du matériau (taux de coke > 50 %). La pyrolyse intervient par dismutation radicalaire entre les différents groupements du réseau. Les hydrogènes et groupements alkyles favorisent la formation de gaz et de goudron alors que les groupements aromatiques favorisent la formation du coke qui est composé majoritairement de carbone vitreux.

L'évaluation toxicologique est un domaine complexe revêtu d'une importance réglementaire primordiale. Le test *in vitro* à réaliser en premier lieu dans le criblage de nouvelles molécules, également recommandé par REACH, est le test de Ames, qui donne des informations sur le caractère mutagène et est considéré comme représentatif pour l'évaluation du potentiel cancérigène d'une molécule donnée. Ce test contient cependant des limites et de nouvelles méthodes prédictives *in silico* ont vu le jour. R.Mo.S, un outil développé entre ArianeGroup et l'Université de Lyon, combine un raffinage des bases de données et des méthodes QSAR et de machine learning, afin de proposer une prédiction à tous les tests nécessaires à l'enregistrement REACH d'une molécule. La qualité des bases de données en regard de la molécule étudiée est primordiale afin d'avoir un résultat significatif. Une molécule mutagène indique que la substance est active biologiquement. Cette probabilité peut être diminuée en se plaçant à l'inverse du domaine défini par Lipinski. Pour des raisons de confidentialité, les résultats des tests de Ames et de prédictions *in silico* par R.Mo.S ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

ArianeGroup souhaiterait s'affranchir de la polycondensation des résines phénoliques qui libèrent des coproduits pendant leur réticulation et qu'il faut évacuer à l'aide de procédés complexes et coûteux. Les résines ne libérant pas de coproduits lors de leur polymérisation peuvent être classées selon deux types : la polyaddition et la polymérisation en chaîne. Les fonctions polymérisant par ces mécanismes ont été évaluées selon leur capacité à former un haut taux de coke et en fonction de leurs paramètres de mise en œuvre. Ces paramètres comprennent une énergie libérée pendant la polymérisation inférieure à 500 J/g, une viscosité compatible avec la réalisation de matériaux composites, typiquement inférieure à 5 Pa.s à une température de mise en œuvre inférieure à 100 °C.

Parmi les résines ne libérant pas de coproduits, les résines propargyle - chromène ont été sélectionnées pour leur capacité à former un réseau tridimensionnel stable à haute température à partir de composés phénoliques, leur mise en œuvre à relativement basse température sans ajout de solvant et la potentielle faible énergie libérée par la polymérisation des fonctions chromène. La stabilité thermique intrinsèque d'un réseau formé à partir des fonctions chromène semble supérieure à 400 °C.

L'étude bibliographique a donc permis d'introduire les critères les plus importants du cahier des charges pour le développement d'une nouvelle résine ablative (Tableau 1.19). Cette liste est non exhaustive. Des spécifications, considérées comme non destructives à l'échelle

laboratoire et non citées dans l'étude bibliographique, ont été ajoutées pour faciliter la compréhension du manuscrit. La résine doit être industrialisable, mais ce paramètre est relativement difficile à estimer à l'échelle laboratoire. La volonté de développer des matériaux issus de ressources renouvelables est également considérée et développée dans ces travaux. Enfin, la température de transition vitreuse doit être supérieure à 250 °C afin de conserver des propriétés mécaniques avant le charbonnement.

Tableau 1.19 : Cahier des charges restreint cible pour le développement d'une résine ablative

Spécification	Stade	Valeur cible	Destructif si non respecté ⁽¹⁾
Test de Ames		Négatif	Non
Industrialisable		Oui	Oui
Biosourcé	Résine	Oui	Non
Viscosité ⁽²⁾		<< 5 Pa.s	Oui
Température de mise en œuvre		< 100 °C	Non
Libération de coproduits		Aucun	Oui
Enthalpie	Polymérisation	< 500 J/g	Oui
Perte de masse		Nulle	Non
Température de polymérisation		La plus faible possible ⁽³⁾	Non
Taux de coke		> 50 % ⁽⁴⁾	Oui
Apparence du coke	Polymère	Dur, intègre, non friable	Oui
Température de transition vitreuse		> 250 °C	Non

(1) À l'échelle laboratoire

(2) Viscosité à la température de mise en œuvre (dépendant des procédés)

(3) En conservant une fenêtre de mise en œuvre suffisante, c'est-à-dire avec une différence significative entre température de mise en œuvre et température de polymérisation (dépendant des procédés)

(4) Sous atmosphère inerte, déterminé par analyse thermogravimétrique (TGA)

Le développement de la technologie des résines chromène repose donc sur la capacité d'obtenir la fonction chromène selon un procédé industrialisable (coût, disponibilité des matières premières, chimie verte, etc.).

Cette page est laissée volontairement blanche.

Chapitre 2. Voies d'accès aux fonctions chromène

Les résines ou monomères propargyle-chromène, plus particulièrement les chromènes, semblent être adaptés pour l'obtention de résines ablatives. Cependant, l'énergie libérée lors de la polymérisation des fonctions propargyle est supérieure à 500 J/g, valeur limite acceptable à l'échelle industrielle, et s'accompagne de coproduits de réaction phénoliques non désirés.

L'objectif de ce chapitre est donc de trouver des voies de synthèse pour atteindre la fonction chromène, qui polymérise avec une enthalpie conforme au cahier des charges, et ce avec un rendement quantitatif tout en minimisant les coproduits de réaction (Figure 2.1).

Mots clés liés à ce chapitre : 2H-chromène, benzopyran, aryl propargyl ether, Claisen rearrangement, intramolecular hydroarylation, alkynes

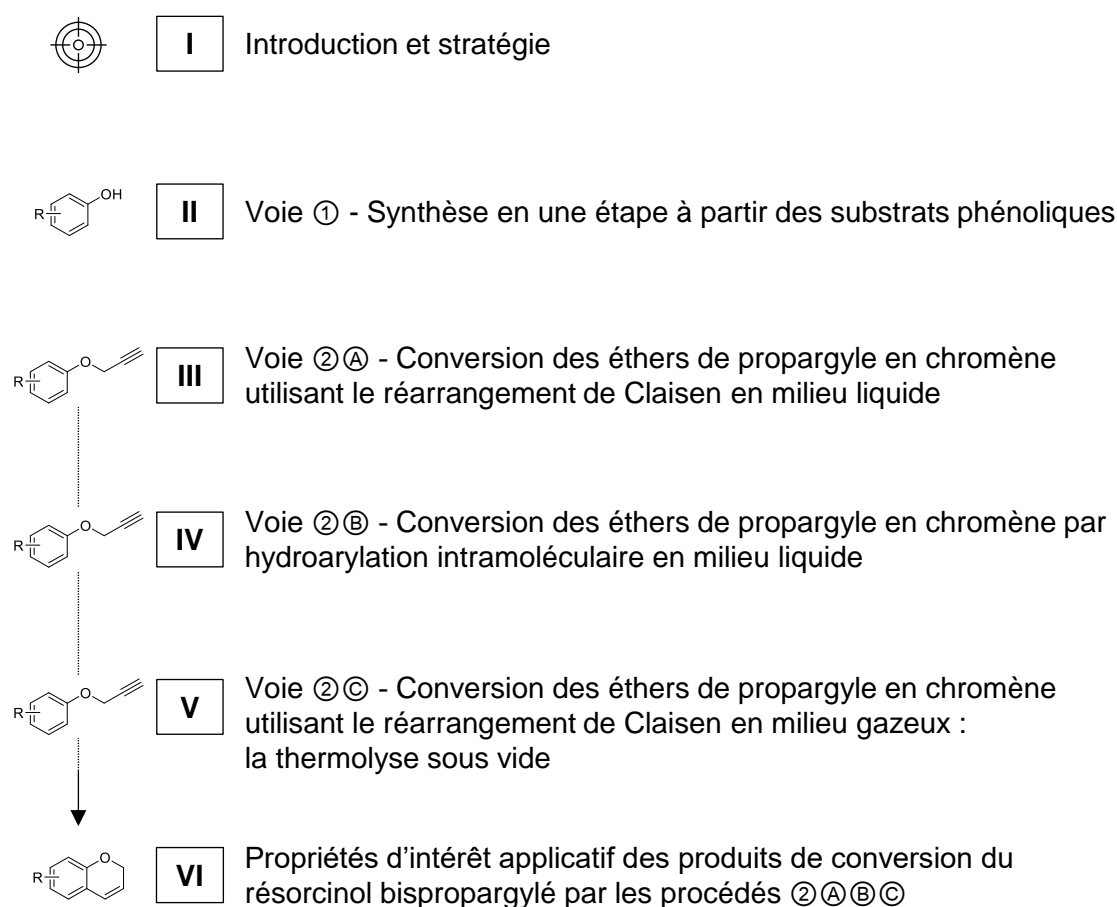


Figure 2.1 : Plan du chapitre abordant les voies de synthèse évaluées pour obtenir la fonction chromène et les propriétés des produits obtenus par ces procédés

I. Introduction et stratégie

Une étude bibliographique générale à partir de diverses références a permis de retenir deux approches afin d'atteindre la fonctionnalité chromène (Schéma 2.1) [78–82] : ① obtenir directement la fonction à partir du composé phénolique en une étape ; ② utiliser un intermédiaire éther de propargyle selon une synthèse en deux étapes. La voie ① semble la plus attractive d'un point de vue industriel car elle ne met en œuvre qu'une seule étape de synthèse.

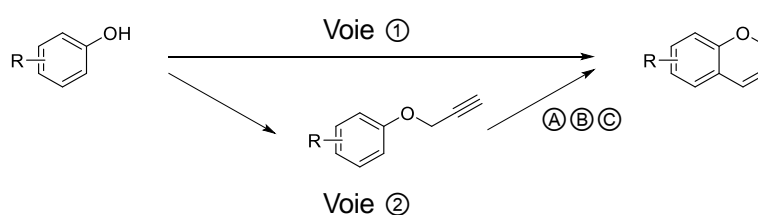


Schéma 2.1 : Voies envisagées pour atteindre la structure chromène

Aucune donnée dans la littérature ne semble décrire la mise en œuvre de la voie ① pour les structures recherchées. En revanche, plusieurs articles mentionnent la synthèse de chromène substitué en α de l'oxygène à partir de composés phénoliques (Schéma 2.2) [83–87], qui peuvent être classés selon deux catégories : par la condensation puis la cyclisation successive d'un alcool propargylique disubstitué ; par la condensation d'un carbonyle α,β -insaturé. Ces réactions deviennent possibles grâce à l'effet *gem* apporté par la présence des substituants [88]. Cependant, l'encombrement stérique généré par ces derniers questionne sur la possibilité pour un tel chromène de se polymériser efficacement et de former *in fine* un réseau.

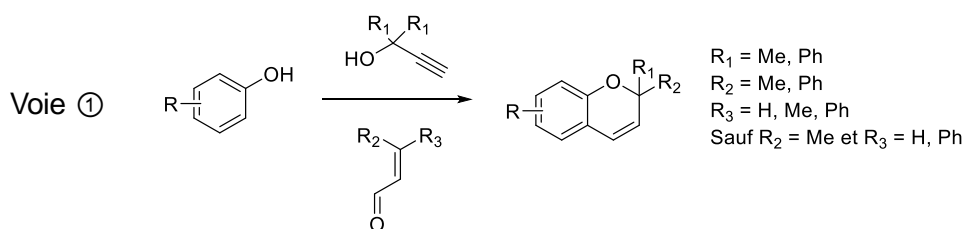


Schéma 2.2 : Voies ① évaluées afin d'accéder au chromène α -substitué

Les voies ②, faisant intervenir le réarrangement d'un éther de propargyle, sont plus nombreuses dans la littérature et peuvent être divisées en trois catégories en fonction de leur mécanisme et de leur approche (Schéma 2.3) : A par l'intermédiaire du réarrangement de Claisen en milieu liquide, comme étape préalable à la chroménisation, B par

hydroarylation intramoléculaire en milieu liquide et © par l'utilisation du réarrangement de Claisen en milieu gazeux, selon un procédé appelé thermolyse sous vide.

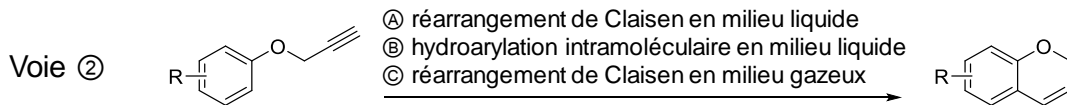


Schéma 2.3 : Voies ② évaluées pour la conversion des éthers de propargyle en chromène

Le mécanisme réactionnel thermique classique suit les règles générales des réactions péricycliques et concertées, suivant la théorie de Woodward–Hoffmann (Schéma 2.4) [89]. Une étude théorique DFT (*Density Functional Theory*) du réarrangement du phényle propargyle éther (PPE) a également été décrite dans la littérature [90]. La première étape est un réarrangement de Claisen, réarrangement sigmatropique [3,3], qui entraîne la formation d'un allène (int1). S'ensuit alors un transfert d'hydrure sur l'oxygène par tautomérie (prototropie), entraînant la formation d'un énol (int2) par un échange intermoléculaire supposé favorable (Figure 2.2.a). L'énol subit un réarrangement sigmatropique [1,5] pour donner un carbonyle instable (int3) qui se réarrange en chromène par électrocyclisation. Les étapes réactionnelles de int2 au chromène se font selon un mécanisme concerté.

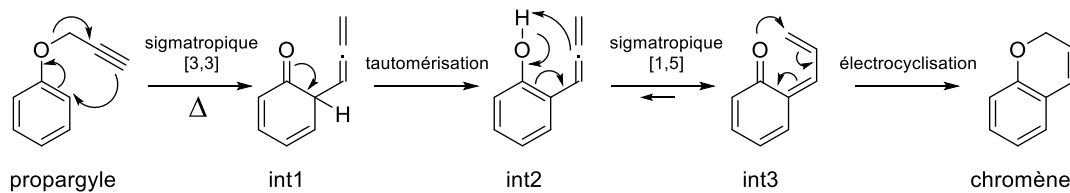


Schéma 2.4 : Mécanisme privilégié lors du réarrangement d'un éther de propargyle en chromène par l'utilisation du réarrangement de Claisen

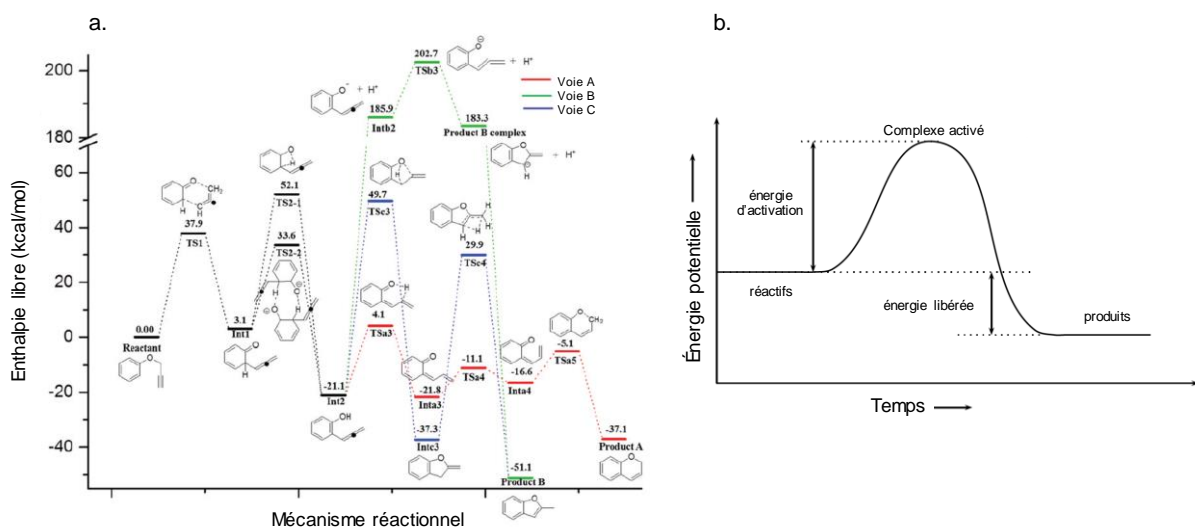


Figure 2.2 : Enthalpie libre calculée pour le réarrangement de Claisen en voie solvant (*N,N*-diethylaniline) avec le modèle M06/6-31+G**/B3LYP/6-31+G* [90] (a.) et diagramme d'énergie général dans le cas d'une réaction exothermique [91] (b.)

Cette voie réactionnelle n'est pas la seule identifiée, une deuxième, moins favorable énergétiquement, peut entraîner la formation de la structure benzofurane (Figure 2.2.a.). L'étape identifiée comme limitante cinétiquement est le réarrangement sigmatropique [3,3], dit de Claisen (formation de int1). Il a été montré également par la modélisation que la présence de substituant électrodonneur ou électroattracteur en position *ortho*, *meta* ou *para* de l'aromatique diminue légèrement la barrière énergétique de la première étape et favorise la formation de la structure chromène. De même, la présence de substituants en α de l'oxygène dans la fonction éther de propargyle diminue grandement la barrière énergétique par effet *gem* [88]. Cette diminution de l'énergie d'activation de la première étape peut déplacer l'étape limitante vers la prototropie (int1 à int2).

Nous remarquons également que l'enthalpie standard de formation du chromène se situe à un niveau énergétique plus bas que le composé éther de propargyle initial (-37,1 kcal/mol). Ce constat explique l'exothermie prononcée observée lors de la polymérisation des fonctions éther de propargyle dans le Chapitre 1 (Figure 2.2.b.).

Les voies ①, correspondant à la synthèse en une seule étape, seront présentées dans une partie unique. Les voies ②④③⑤, utilisant un intermédiaire éther de propargyle, ont toutes les trois fait l'objet d'études approfondies lors de ce travail et auront de ce fait chacune une partie dédiée.

Le *p*-crésol ou le phénol seront utilisés comme substrats modèles monofonctionnels et le résorcinol (RES) sera utilisé comme substrat modèle bifonctionnel. La réaction de Williamson, utilisée pour l'ajout des fonctions propargyle pour la voie ②, sera détaillée dans le Chapitre 3.I.

II. Voie ① - Synthèse en une étape à partir des substrats phénoliques

Cette voie a pour objectif premier de déterminer la capacité des fonctions chromène substituées en α de l'oxygène à former un polymère tridimensionnel.

II.1 Synthèse à partir d'alcool propargylique disubstitué

II.1.1 Étude bibliographique

Trois protocoles sont décrits dans la littérature afin d'obtenir des chromènes à partir d'un composé phénolique et d'un alcool propargylique 1,1 disubstitué (Tableau 2.1). Le premier protocole utilise un catalyseur de type zéolite dans le chlorobenzène à 130 °C [83]. Le rendement varie largement en fonction du substituant du composé phénolique et le catalyseur est théoriquement recyclable. Les substituants de l'alcool propargylique sont

exclusivement un méthyle et un phényle. Le deuxième protocole utilise un catalyseur acide de Lewis dans le dichlorométhane (DCM) à température ambiante avec un rendement d'environ 80 % [84]. Les substituants utilisés sont divers, notamment deux méthyls, un méthyl et un phényle ou deux phényles. Il est spécifié dans l'article que l'utilisation d'alcool propargylique non substitué ne conduit pas au produit chromène. Le troisième protocole utilise des conditions opératoires attractives, avec l'utilisation d'un catalyseur β -cyclodextrine hydraté en milieu aqueux avec un rendement d'environ 80 % [87]. Le catalyseur est obtenu à partir d'amidon, non toxique et recyclable par une simple filtration avec une perte mineure de l'activité après six synthèses. Les substituants utilisés sont uniquement un phényle et un méthyl ou deux phényles. Les auteurs de ces travaux ont mis en évidence la formation d'un intermédiaire éther de propargyle et montré qu'il est possible de convertir ce dernier en chromène dans les mêmes conditions opératoires. Cette dernière voie, utilisant le catalyseur β -cyclodextrine hydratée a été explorée en raison de sa simplicité et de son côté « vert » très attractif.

Tableau 2.1 : Conditions de condensation de composés phénoliques avec un alcool propargylique 1,1 disubstitué

Nom	Catalyseur (%mol)	Solvant	Température	Durée (heures)	Réf.
Zéolite	HDZ-360 zéolite	chlorobenzène	130 °C	6	[83]
Lewis	BF ₃ •Et ₂ O (15)	DCM	TA ⁽¹⁾	6 - 8	[84]
β -cyclo	β -cyclodextrine hydraté (4)	H ₂ O	60 °C	6 - 10	[87]

(1) TA = Température ambiante

II.1.2 Approche expérimentale

Les conditions opératoires décrites dans la littérature ont été utilisées avec l'alcool propargylique disubstitué avec un phényle et un méthyl et le substrat phénolique monofonctionnel *p*-crésol (Schéma 2.5.a.). Après agitation pendant 6 h à 60 °C, aucune réaction n'a été observée par chromatographie sur couche mince (CCM). Afin d'activer la réaction, la température extérieure a été élevée à 100 °C et après 15 h, un produit minoritaire est apparu en CCM. Afin d'améliorer l'avancement, une faible quantité de β -cyclodextrine hydratée (4 % molaire) a été ajoutée, et la réaction a été poursuivie pendant 15 h à 100 °C. Bien que l'intensité de la tâche correspondant au produit de réaction ait légèrement augmenté, la tâche relative au produit de départ est restée encore bien présente. La réaction a été stoppée et le *p*-crésol méthyl phényle chromène a été obtenu après purification par chromatographie sur colonne avec un rendement de 14 % (Figure 2.3.a.). Des conditions opératoires similaires ont été utilisées avec le résorcinol comme substrat phénolique (Schéma 2.5.b). De la même façon, la conversion par CCM est faible même après 47 h de réaction à 100 °C. Suite à cette réaction, il n'a pas été possible d'isoler le composé bifonctionnel. L'analyse par RMN ¹H indique la présence d'un mélange de résorcinol monochromène et d'alcool propargylique non réagi en proportion molaire 1:3 environ (Figure 2.3.b).

Des essais ont également été réalisés à partir du composé éther de propargyle non substitué afin de vérifier si ces conditions seraient utilisables directement sur les éthers de propargyle.

Que ce soit avec le résorcinol ou le *p*-crésol comme substrat phénolique, la conversion de l'éther de propargyle en chromène n'a pas été observée, et ce même avec un traitement thermique à 100 °C pendant 24 h. Des problèmes de solubilité en milieux aqueux du composé éther de propargyle ont également été mis en évidence. Cette voie a été abandonnée par suite des résultats non prometteurs obtenus.

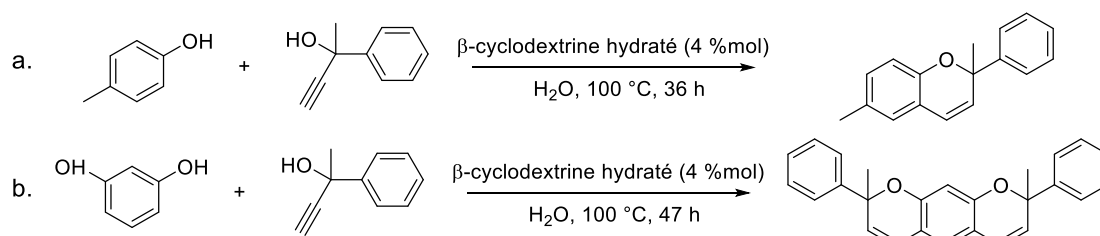


Schéma 2.5 : Synthèse de *p*-crésol méthyl phényle chromène et de RES diméthyle diphenyle bischromène à partir d'alcool propargylique 1,1 disubstitué

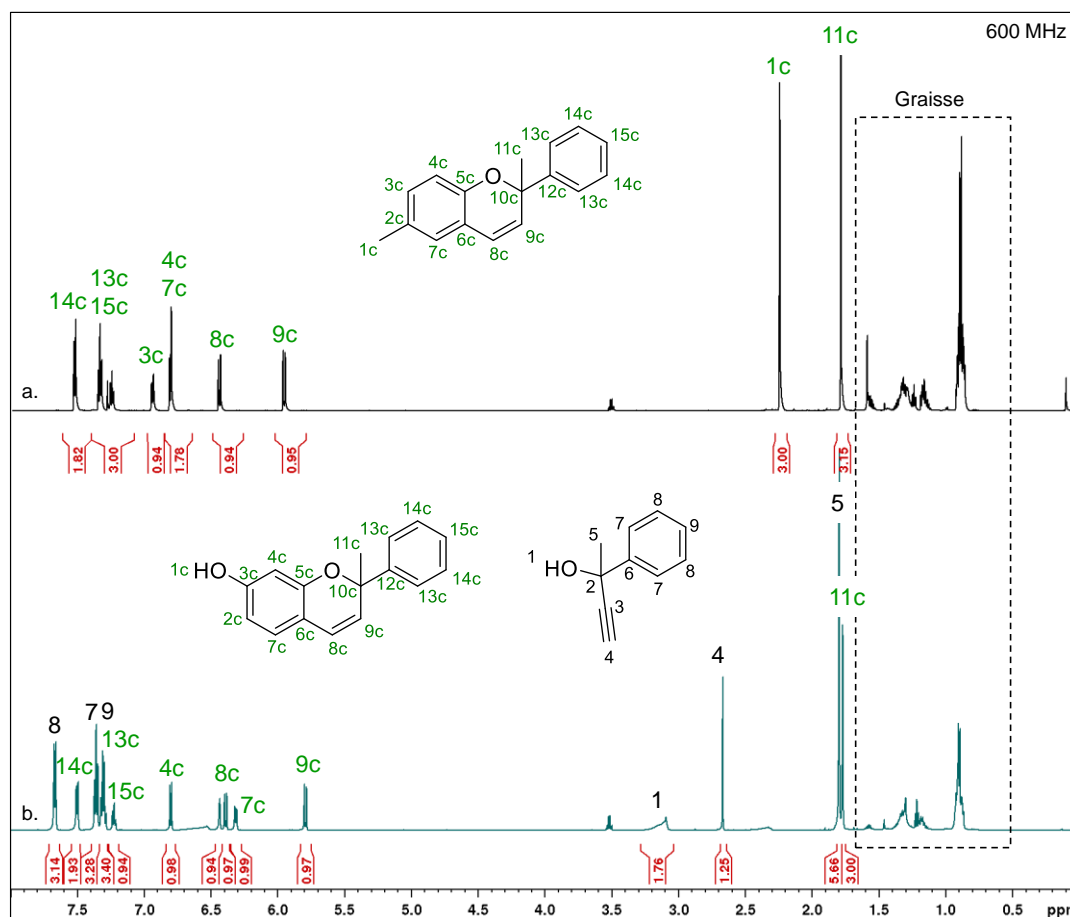


Figure 2.3 : Spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 600MHz) du *p*-crésol méthyl phényle chromène (a.) et du RES méthyl phényle chromène monofonctionalisé (b.)

II.2 Synthèse à partir de aldéhyde α,β insaturé

II.2.1 Étude bibliographique

Deux protocoles sont décrits dans la littérature afin d'obtenir des chromènes à partir d'un composé phénolique et d'un carbonyle α,β -insaturé (Tableau 2.2). Le premier protocole utilise exclusivement le réactif carbonylé 3-méthyl-2-butanal et un catalyseur innovant à base de métaux qui ont été bioaccumulés et récupérés par phytoextraction (Eco-Zn) [85]. Le deuxième protocole utilise des dérivés carbonylés plus divers permettant l'accès à des composés diméthyl, monophényle et diphényle en position α de l'oxygène du chromène [86]. La condensation est effectuée en présence d'une combinaison de deux acides (un de Brønsted et un de Lewis) dans le *n*-heptane. Le protocole utilisant la combinaison d'acides a été utilisé lors de ces travaux car l'Eco-Zn n'est pas commercialisé sur le marché.

Tableau 2.2 : Conditions de condensation de composé phénolique avec un carbonyle α,β -insaturé

Nom	Catalyseur (% mol)	Solvant	Température	Durée (heures)	Réf.
Eco-Zn	Eco-Zn	Toluène	110 °C	2 - 20	[85]
Biacide	PhB(OH) ₂ (20) Acide benzoïque (20)	Heptane	100 °C	17	[86]

II.2.2 Approche expérimentale

La synthèse a été réalisée à partir du résorcinol avec le 3-méthyl-2-butanal afin d'obtenir le tétraméthyl bischromène correspondant (Schéma 2.6). La réaction est effectuée à 100 °C pendant 10 h dans le *n*-heptane sans précaution relative à la présence d'air. Le résorcinol étant insoluble dans l'heptane, l'aldéhyde joue également le rôle de solvant. Seul le produit symétrique, cristallin à température ambiante, a été obtenu et isolé par chromatographie sur colonne avec un rendement de 88 %.

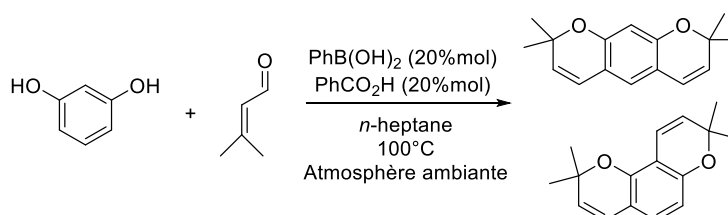


Schéma 2.6 : Synthèse du RES tétraméthyl bischromène à partir d'un aldéhyde α,β -insaturé

La polymérisation d'un chromène substitué en α de l'oxygène n'a jamais été décrite dans la littérature. Sa conversion thermique en matériau polymère a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de 40 °C à 400 °C. (Tableau 2.3 et Figure 2.4). La température de fusion est de 94 °C. Le thermogramme montre un exotherme compris entre 255 °C et 395 °C avec un maximum de pic à 322 °C et une enthalpie d'environ 330 J/g. Les capsules n'étant pas haute pression, des pertes de masse importantes sont observées lors

de l'analyse et pourraient fausser la valeur réelle de l'enthalpie. En parallèle, la chauffe en pilulier ouvert à 190 °C pendant 5 h entraîne la formation d'un résidu noir friable soluble dans l'acétone avec une perte de masse importante pouvant aller jusqu'à 70 % de la masse initiale, probablement due à l'évaporation du monomère lors du traitement thermique. Aucune réticulation n'est donc constatée à cette température. Une chauffe vers 300 °C dans un contenant hermétique haute pression serait nécessaire afin de déterminer l'origine de l'exotherme observé en DSC, et ainsi savoir s'il provient d'une réaction de réticulation ou de dégradation exothermique.

Tableau 2.3 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC du RES tétraméthyl bischromène

Substrat	T _f (°C) ⁽¹⁾	T _{e,0} (°C) ⁽²⁾	T _{e,max} (°C) ⁽³⁾	Enthalpie (J/g)
RES tétraméthyl bischromène	94	288	322	330

- (1) Température de fusion
- (2) Température initiale de l'exotherme (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)
- (3) Température du maximum du pic de l'exotherme

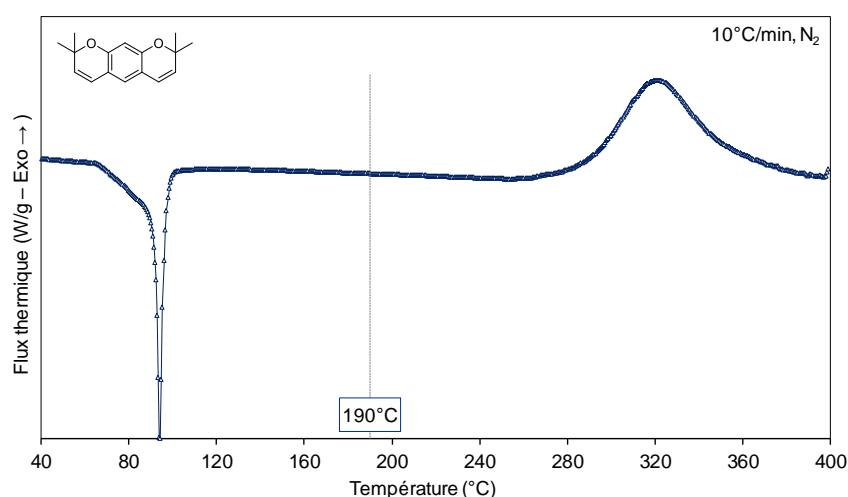


Figure 2.4 : Thermogrammes DSC du RES tétraméthyl bischromène

L'obtention de la fonction chromène non substituée en une seule étape à partir des composés phénoliques constituerait un avantage notable pour le développement d'un procédé industriel de production de résine ablative. Cependant, il n'existe à ce jour aucune référence le permettant dans la littérature. En revanche, diverses voies ont été décrites pour l'obtention de chromènes substitués en α de l'oxygène.

L'utilisation d'alcool propargylique n'a pas permis d'obtenir le composé chromène par le procédé utilisé et cette voie a été abandonnée. En revanche, un procédé utilisant un aldéhyde α,β insaturé a permis d'obtenir le tétraméthyl bischromène dérivé du résorcinol avec un rendement de 88 %. L'analyse calorimétrique a montré un exotherme à haute température et une perte de masse importante a été observée lors de la polymérisation en pilulier ouvert, probablement due à l'évaporation du monomère. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour statuer sur l'origine de l'exotherme observé en DSC.

III. Voie ②Ⓐ - Conversion des éthers de propargyle en chromène utilisant le réarrangement de Claisen en milieu liquide

Cette partie est la première décrivant le réarrangement de l'intermédiaire éther de propargyle en chromène. Comme décrit dans l'introduction de ce chapitre, l'étape limitante de la conversion d'un éther de propargyle en chromène est le réarrangement de Claisen, qui nécessite une énergie d'activation importante qui est généralement atteinte par une augmentation de la température du milieu réactionnel. Le réarrangement thermique des éthers de propargyle a d'ailleurs été la première méthode d'obtention des composés de type chromène.

III.1 Étude bibliographique

III.1.1 Réarrangement thermique pur

En 1963, une équipe de la société Sankyo décrit le réarrangement de phényle propargyle éther (PPE) dans la N,N-diéthylaniline (N,N-DEA) à 210 °C-220 °C pendant 10-15 h, le chromène est obtenu avec des rendements proches de 30 % [92]. Ils ont notamment étudié l'influence de différents substituants sur le noyau aromatique : les groupements électrodonneurs (exemple du groupement méthoxy) en position *méta* favorise le réarrangement de Claisen alors que les groupements électroattracteurs (exemple du groupement nitro) sont défavorables. Ils ont également mis en évidence que la présence de groupements électrodonneurs en position *ortho* et *para* sont globalement défavorables au réarrangement de Claisen. D'après cette étude, le résorcinol bispropargylé semble être un substrat de choix pour étudier le réarrangement de Claisen puisqu'il est composé d'un groupement électrodonneur en *méta* (issu de ses deux fonctionnalités éther de propargyle).

Une autre étude a décrit spécifiquement le réarrangement de composés bispropargyles en bischromènes, très proches des structures visées dans ces travaux, qui sont obtenus à partir de substrats phénoliques de type naphthalène et d'hydroquinone (Schéma 2.7) [93,94]. Les auteurs ont montré que des rendements de 60 % à 84 % sont obtenus en 10 min à reflux dans le N,N-DEA dans le cas des dérivés de naphthalène. Le réarrangement du dérivé d'hydroquinone a nécessité une réaction de 3 h à reflux pour obtenir un rendement de 76 %. Cependant, la réaction du catéchol bispropargylé et du résorcinol bispropargylé dans le N,N-DEA à reflux ne conduit pas aux chromènes attendus mais à la formation de polymères, et ce après plusieurs heures à reflux. D'autres solvants, tels que la décane, l'*o*-dichlorobenzène, et le nitrobenzène ont été testés sans succès. Cette étude a mis en évidence la faible stabilité des composés bischromènes, notamment la photosensibilité de l'hydroquinone bischromène. Ils ont également montré que le réarrangement de chaque fonction éther de propargyle est effectué successivement.

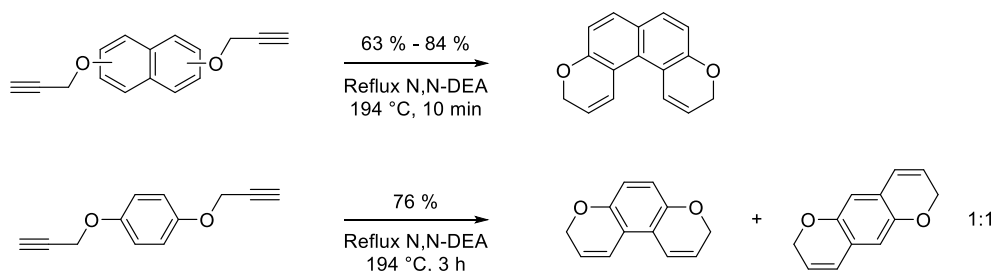


Schéma 2.7 : Réarrangement de différents dérivés bispropargylés obtenus à partir de composés naphthalènediol et dihydroxybenzène

Dans une tentative de réarrangement de composés propargyles porteur d'un groupement méthyle terminal, les mêmes auteurs ont décrit la formation de produits solides (Schéma 2.8), suggérant que ce type de structure serait capable de former un réseau polymère, peut être par l'intermédiaire de chromènes.

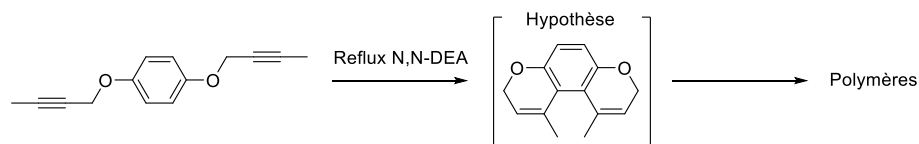


Schéma 2.8 : Structure qui a entraîné l'obtention de produits solides

D'autres solvants tels que le polyéthylène glycol 200 (PEG, $T_{éb} = 250\text{ °C}$) ont permis d'obtenir des chromènes avec des rendements de 90 % en chauffant à 220 °C [95]. La réaction est 2 fois plus rapide que lors de l'utilisation de N,N-DEA. Une étude de la même équipe sur l'influence des substituants en position *mé*ta a montré qu'un groupement électrodonneur favorise la formation de chromène, alors qu'un groupement électroattracteur entraîne la formation (totale ou partielle) de composés de type méthylbenzofurane [96].

De manière générale, plusieurs autres solvants à haut point d'ébullition ont été utilisés pour le réarrangement (huile silicone, Dowterm A, etc.). Ces voies ont notamment permis d'obtenir des composés d'intérêt thérapeutique [97,98].

III.1.2 Réarrangement catalytique thermique conservant le mécanisme

III.1.2.1 Sels d'argent

Le réarrangement purement thermique semble donc difficile à mettre en œuvre sans induire de polymérisation parasite. Ce constat a poussé la recherche de catalyseurs pouvant faciliter le réarrangement en chromène. En 1973, une équipe a décrit l'utilisation d'un acide de Lewis en quantité stœchiométrique, le sel d'argent AgBF_4 , efficace pour le réarrangement du phényle propargyl éther (PPE) dans le chloroforme à 61 °C [99]. Le mécanisme suggéré est une coordination π avec l'alcyne tout en conservant l'intervention du réarrangement de Claisen. Cet article montre la diminution rapide du composé propargylé au profit de l'augmentation du chromène jusqu'à une valeur seuil, suivi d'une diminution progressive du

composé chromène (Figure 2.5). Plusieurs constatations sont tirées grâce à ce graphique : 1) l'activité catalytique est perdue avant la conversion totale du réactif ; 2) le composé chromène, une fois formé, est dégradé au cours du temps ; 3) ces deux phénomènes se produisent simultanément. Les auteurs indiquent un empoisonnement du catalyseur, par polymérisation du composé chromène à sa surface, caractérisé par la formation d'un précipité noir important. Pour confirmer cette hypothèse, ils ont placé le composé chromène pur dans les mêmes conditions. Une diminution de plus de 60 % a été observée. Il paraît alors probable que l'insaturation du chromène présente une activité en présence d'acides de Lewis avec possible intervention d'un mécanisme cationique.

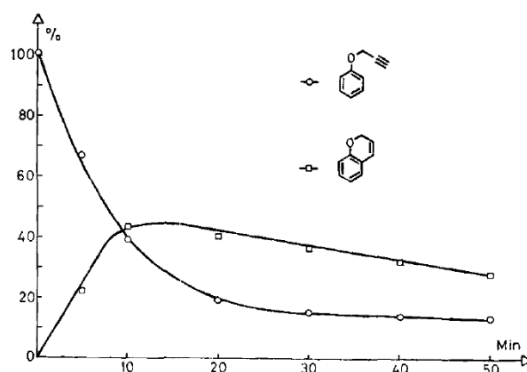


Figure 2.5 : Cinétique du réarrangement du PPE en présence de 131 % molaire d'AgBF₄ à 61 °C dans le chloroforme (déterminée par GC) [99]

III.1.2.2 Sels de cuivre.

Dans une approche analogue, Dow Chemicals a mis au point un procédé utilisant des sels métalliques permettant de diminuer les températures et les temps de réaction [73,74,100]. Cette voie est précurseur des résines propargyle-chromène car elle représente le seul procédé qui a été actuellement utilisé pour la synthèse de cette résine en voie solvant. Les substrats utilisés sont généralement des bisphénols avec des rotules centrales de structures variées, la majorité des travaux étant réalisée avec le BPA. Les sels métalliques décrits explicitement sont le Cu(I)Cl, le Cu(II)Cl₂, Cu(II)Br₂ et Zn(II)Cl₂. La réaction est effectuée typiquement en solution dans l'*o*-dichlorobenzène, en présence de 100 ppm de Cu(I)Cl (dissout dans du HCl aqueux), à 185 °C pendant 4 h (Schéma 2.9). Ces conditions conduisent à l'obtention d'un mélange composé à 44 % de composés bischromène, 43 % de composés monopropargyle-monochromène et 13 % de composés bispropargyles résiduels. Il est précisé que 36 h de réaction sont nécessaires pour atteindre une proportion similaire de chaque composé dans les mêmes conditions opératoires, sans introduction de catalyseur.

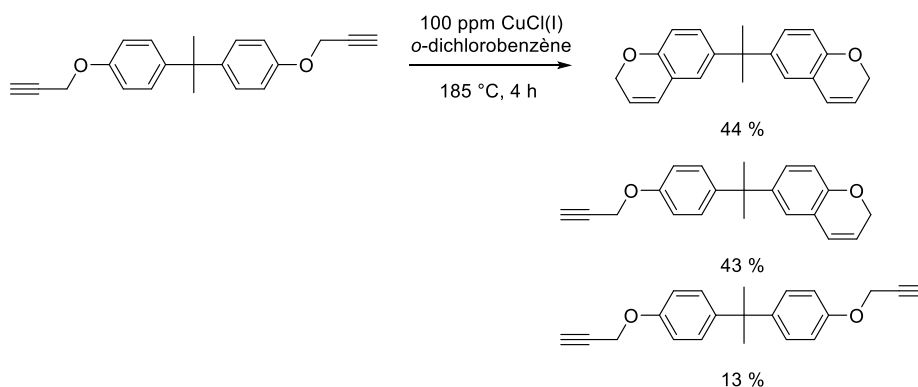


Schéma 2.9 : Conditions typiques du procédé aux sels de cuivre décrit par Dow [74]

III.1.2.3 Autres catalyseurs

Aucun autre exemple en voie solvant ne modifiant pas le mécanisme n'a été décrit dans la littérature. Cependant, la polymérisation en masse catalysée du monomère BPA bispropargylé a fait l'objet de plusieurs études.

Par exemple, les travaux de Sanglar en 1996 ont décrit l'influence de six catalyseurs sur la polymérisation en masse de composés bispropargyle et bischromène ($(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, CuCl , CuCl_2 , $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, $\text{RhCl}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_3$) [71]. Ils ont montré que tous les catalyseurs utilisés permettent la diminution de la température initiale de polymérisation de la fonction propargyle, sauf le catalyseur au cobalt (par ailleurs connu pour entraîner la cyclotrimérisation des fonctions éthyne). Les sels de cuivre CuCl et CuCl_2 permettent de conserver le mécanisme réactionnel alors que les catalyseurs au nickel et celui au ruthénium conduisent à d'autres produits. L'utilisation de ces mêmes catalyseurs sur le composé bischromène pur a montré que seul le sel de cuivre CuCl_2 a une influence notable sur la température initiale de polymérisation du chromène. Ces résultats indiquent que : 1) les catalyseurs au cobalt, au nickel et au ruthénium sont à exclure car ils sont faiblement actifs ou modifient les produits obtenus ; 2) le sel de cuivre CuCl est à privilégier car il n'a a priori pas d'action sur l'insaturation de la fonction chromène.

Les sels de cuivre semblant prometteurs, une étude plus récente de 2012 a décrit la polymérisation en masse d'une résine BPA bispropargylé catalysée par différents sels de cuivre [101]. Les valeurs extraites des thermogrammes DSC sont regroupées dans le Tableau 2.4 et les auteurs ont également déterminé les taux de coke obtenus une fois les résines polymérisées. Selon ces résultats, la plupart des catalyseurs permettent de réduire la température initiale de polymérisation, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ étant les plus efficaces. De plus, l'ajout de catalyseur aux sels de cuivre augmente globalement l'enthalpie de polymérisation, pouvant indiquer un meilleur degré de polymérisation. Cependant, les valeurs de taux de coke de ces différents polymères indiquent clairement l'influence négative des sels de cuivre sur la stabilité du réseau, un constat particulièrement marquant pour $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$. L'utilisation d'un sel de cuivre dans des proportions catalytiques est alors fortement recommandée.

Tableau 2.4 : Sels de cuivre utilisés pour la polymérisation en masse du BPA bispropargylé

Catalyseur (%mol)	T _{p, max} (°C) ⁽¹⁾	Enthalpie (J/g)	Taux de coke à 750°C (%)
Non catalysé	280	730	43
Cu(I)Cl (1)	253	950	35
Cu(II)Cl ₂ .2H ₂ O (1)	239	713	41
Cu(II)SO ₄ .5H ₂ O (1)	228	1000	41
Cu(II)CO ₃ .Cu(II)(OH) ₂ (1)	215	1053	43
(CH ₃ COO) ₂ Cu(II).H ₂ O (1)	256	1238	32
Cu(II)O (1)	278	739	43

(1) Température du maximum du premier pic de polymérisation. La valeur indiquée dans le tableau et le profil de l'exotherme pour le catalyseur CuCO₃.Cu(OH)₂ n'est pas concordante dans l'article. La valeur indiquée ici est celle prise par rapport au profil de l'exotherme.

L'analyse de la littérature incite à utiliser un sel de cuivre pour faciliter la conversion en chromène en voie solvant. Le catalyseur Cu(I)Cl s'avère particulièrement intéressant pour la synthèse des résines chromène, grâce à son activité catalytique accrue envers les fonctions propargyle par rapport aux fonctions chromène. D'autres sels de cuivre, tels que CuSO₄.5H₂O et CuCO₃.Cu(OH)₂, pourraient être évalués du fait de leur température initiale de polymérisation plus faible observée en DSC, en gardant toutefois à l'esprit que l'activation de la fonction chromène pourrait également être affectée.

III.2 Synthèse à haute température en présence de Cu(I)Cl

Compte tenu de la complexité des réactions mises en jeu, avec la présence de deux fonctions réactives par molécule et plusieurs isomères possibles lors du réarrangement, le suivi réactionnel nécessite de disposer d'une méthode de quantification efficace de la fraction molaire des différentes fonctions et entités moléculaires. Plusieurs techniques sont accessibles telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN), la chromatographie liquide haute pression (HPLC) ou la chromatographie en phase gazeuse (GC). Dans cette étude, la RMN ¹H a principalement été utilisée, et une preuve de concept de suivi par HPLC est également proposée.

III.2.1 Criblage des conditions opératoires grâce à un suivi par RMN ¹H

Dans un premier temps, l'étude de l'influence des conditions opératoires a été effectuée en déterminant uniquement la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles après arrêt de la synthèse ($f_{\text{propargyle}}$), caractérisant l'avancement de la réaction après un temps donné (la méthode de quantification détaillée est présentée dans la partie expérimentale III.3.2 p.272).

Une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ la plus faible possible est recherchée afin de diminuer au maximum la contribution des fonctions propargyle dans l'énergie libérée durant la polymérisation des résines. À ce stade de l'étude, la fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ maximum tolérable afin d'avoir une enthalpie inférieure à 500 J/g n'est pas connue. Une conversion totale des fonctions propargyle est fixée comme objectif idéal. Le résorcinol bispropargylé

peut conduire à deux isomères bischromène qui seront nommés symétrique et asymétrique en fonction de leur arrangement spatial.

Les conditions opératoires testées et les résultats sont présentés dans le Tableau 2.5. Les surbrillances bleues dans le tableau représentent des aides pour l'identification des modifications apportées par rapport aux conditions précédentes.

- Synthèse en tricol

Polymérisation en masse. Un essai a été réalisé afin de s'assurer que la conversion en masse sans solvant et sans catalyseur n'est pas réalisable techniquement (entrée 1). Le réarrangement à 180 °C pendant 8 h entraîne une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ de 82 %, très loin d'une conversion totale. Une condensation du réactif a été observée dans le réfrigérant surmontant le ballon réactionnel, montrant une compétition entre le réarrangement et l'évaporation du réactif.

Conditions de Dow. La reproduction des conditions mises en œuvre dans la littérature par Dow pour le BPA bispropargylé a entraîné la formation d'une quantité importante de polymère (entrée 2). La réaction a été conduite à une température en paroi de 190 °C sous argon pendant plusieurs heures, utilisant un catalyseur Cu(I)Cl préalablement dissout dans l'acide chlorhydrique.

L'utilisation du catalyseur directement sous forme de poudre, sans le solubiliser préalablement dans l'acide chlorhydrique et en diminuant la température (155 °C), a permis à la réaction de se dérouler de manière plus douce, sans observer la formation marquée de polymère (entrée 3). La fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ est de 2 % après seulement deux heures de réaction. Ces conditions opératoires sont donc intéressantes par rapport à l'objectif visé.

Généralités. Les températures du bain chauffant au contact de la paroi du réacteur (ballon) et au cœur du milieu réactionnel semblent également éloignées, indiquant des pertes thermiques importantes dans le dispositif utilisé, il a été décidé de conduire les réactions futures à petite échelle dans un dispositif de type tube de Schlenk plongé dans un bain d'huile. La température interne ne peut cependant plus être évaluée.

De plus, le catalyseur Cu(I)Cl est supposé être une fine poudre de couleur blanche. Or, dans les expériences conduites, celui-ci est une fine poudre de couleur verte. Cette observation indique qu'une partie du catalyseur s'est oxydée en complexes Cu²⁺ hydratés. L'obtention de catalyseur « frais » a alors été entreprise afin d'obtenir une poudre blanche conforme à l'état d'oxydation souhaité selon les conditions décrites dans le livre de Richardson et du mode opératoire de la synthèse repris d'un protocole de TP de l'Université de Floride [102,103]. La mise en œuvre de ces conditions a permis l'obtention d'une fine poudre blanche qui verdît rapidement en quelques jours d'exposition à l'air libre, suggérant à nouveau la formation de complexes Cu²⁺ hydratés (Tableau 2.6). Ce lot de catalyseur a été utilisé dans toutes les synthèses suivantes, sauf mention contraire.

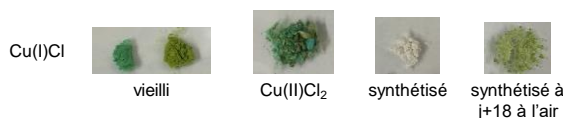


Figure 2.6 : Aspect macroscopique des sels de cuivre utilisés lors de cette étude

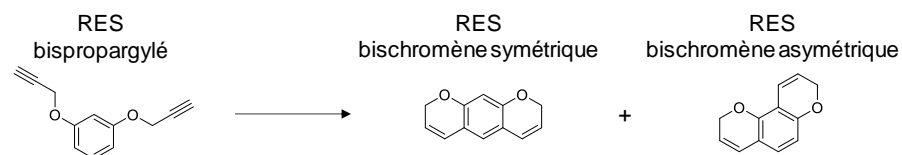


Tableau 2.5 : Conditions opératoires testées pour le réarrangement du résorcinol bispropargylé par le procédé avec Cu(I)Cl

Entrée / Réactif ⁽¹⁾	Echelle (g)	Dispositif expérimental	Solvant ⁽²⁾	Température ext. (°C)	Température int. (°C) ⁽³⁾	Quantité Cu(I)Cl (ppm) ⁽⁴⁾	Filtration	Temps (h) ⁽⁵⁾	f _{propargyle} (%) ⁽⁵⁾
1 / RP	5	Tricol	Aucun	180	ND	∅	∅	8	82
2 / RP	5	Tricol	<i>o</i> -DCB	190	ND	200 v, dilut. HCl	∅	4,5	Polymères
3 / RP	1	Tricol	<i>o</i> -DCB	155	125	1000 v	PTFE 0,20 μm	2	2
4 / RP	1	Schlenk	<i>o</i> -DCB	185	ND	∅	PTFE 0,20 μm	4,5 (2,5)	40 (61)
5 / RP	1	Schlenk	<i>o</i> -DCB	185	ND	1000 s	PTFE 0,20 μm	4,5 (2,5)	0 (0)
6 / BPA	1	Schlenk	<i>o</i> -DCB	185	ND	1000 s	PTFE 0,20 μm	4,5 (2,5)	3 (12)
7 / RP	1	Schlenk	<i>o</i> -DCB	135	ND	1000 s	PTFE 0,20 μm	4	14
8 / RP	1	Schlenk	<i>o</i> -DCB	135	ND	1000 c	PTFE 0,20 μm	4	12
9 / RP	1	Schlenk	Anisole	135	ND	1000 s	PTFE 0,20 μm	4	34

(1) **En surbrillance bleue**, aide à la visualisation de la modification d'une condition opératoire d'une ligne par rapport à la précédente

RP = Résorcinol bispropargylé ; BPA = Bisphénol A bispropargylé

(2) *o*-DCB = *ortho*-dichlorobenzène

(3) La température interne n'a pas pu être déterminée lorsque le dispositif utilisé est un tube de Schlenk. Pour l'exemple avec des données sur la température interne, celle-ci est très largement inférieure à la température de consigne. La surface de contact avec l'atmosphère, donc les pertes thermiques, sont plus importantes lorsque le dispositif est un ballon.

(4) ∅ = aucun, v = catalyseur vieilli (aspect vert, témoin de l'oxydation), s = catalyseur synthétisé au laboratoire (blanc), c = catalyseur commercial Sigma Aldrich (légèrement vert).

(5) f_{propargyle} = fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles. La valeur entre parenthèse correspond à un prélèvement intermédiaire, et à la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles correspondante.

- Synthèse en tube de Schlenk

Intérêt du catalyseur. L'efficacité du catalyseur a été confirmée par deux synthèses réalisées en parallèle, avec et sans catalyseur avec le résorcinol bispropargylé (entrées 4 et 5). La fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ est de 61 % sans catalyseur alors qu'elle est de 0 % avec 1000 ppm de catalyseur après 2,5 h de réaction à 185 °C dans l'*o*-DCB. La cinétique est donc très largement augmentée en présence de catalyseur.

Comparaison avec le BPA bispropargylé. En parallèle, le BPA bispropargylé a été soumis aux mêmes conditions (en présence de catalyseur, entrée 6). La fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ est de 12 % après 2,5 h, et 3 % après 4,5 h. La cinétique est donc plus lente dans le cas du BPA bispropargylé qu'avec le résorcinol bispropargylé. Ce constat confirme les données de la littérature indiquant que le réarrangement est favorisé par les groupements électrodonneurs en *méta* de la fonction propargyle par rapport aux positions *ortho* et *para*. La présence des deux fonctions réactives sur le même cycle aromatique peut également avoir une incidence.

Diminution de la température. La diminution de la température à 135 °C aboutit à une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ de 14 % après 4 h, indiquant une influence de la température de réaction (entrée 7).

Catalyseur commercial. Afin de confirmer l'activité d'un catalyseur commercial neuf (légèrement vert), l'utilisation d'un lot provenant de Sigma Aldrich a permis d'atteindre une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ d'environ 12 % après 4 h à 135 °C, comparable à celle obtenue dans le cas du catalyseur synthétisé au laboratoire (14%) (entrée 8).

Anisole. L'*o*-DCB a une température d'ébullition de 186 °C, ce qui rend compliqué son évaporation et donc l'isolement des produits de la réaction. De plus, l'utilisation de solvant chloré n'est pas souhaitable. De ce fait, la recherche d'un nouveau solvant à haut point d'ébullition s'est portée sur l'anisole, qui est notamment recommandé comme solvant de réaction par un consortium public-privé en synthèse pharmaceutique [104]. Dans les mêmes conditions que précédemment, la fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ est de 34 % après 4 h de réaction (entrée 9). Il est clair que la cinétique de la réaction dans l'anisole est plus lente que dans l'*o*-DCB.

Cette étude préliminaire a montré la nécessité de réaliser la conversion en milieu solvanté et l'efficacité du catalyseur Cu(I)Cl. Ce catalyseur semble actif qu'il soit considéré comme vieilli, synthétisé au laboratoire, ou acheté commercialement. Le catalyseur synthétisé au laboratoire est utilisé pour la suite de l'étude.

En vue du développement industriel, l'anisole est préféré à l'*o*-DCB pour sa température d'ébullition plus faible et son profil sanitaire préférable, et ce malgré la cinétique plus lente observée, car il permet tout de même d'obtenir une conversion avancée. De ce fait, pour la suite de l'étude des conditions opératoires et de la répétabilité, seul l'anisole est utilisé comme solvant de réaction.

III.2.2 Optimisation des conditions opératoires grâce à un suivi par RMN ^1H

L'optimisation des conditions opératoires est l'occasion de quantifier plus précisément les différentes espèces présentes dans le milieu. Cinq composés, dérivés de propargyle et de chromène sont présents en fonction de l'état d'avancement de la réaction (Schéma 2.10). De plus, nous avons mis en évidence la formation d'oligomères au cours de la réaction.

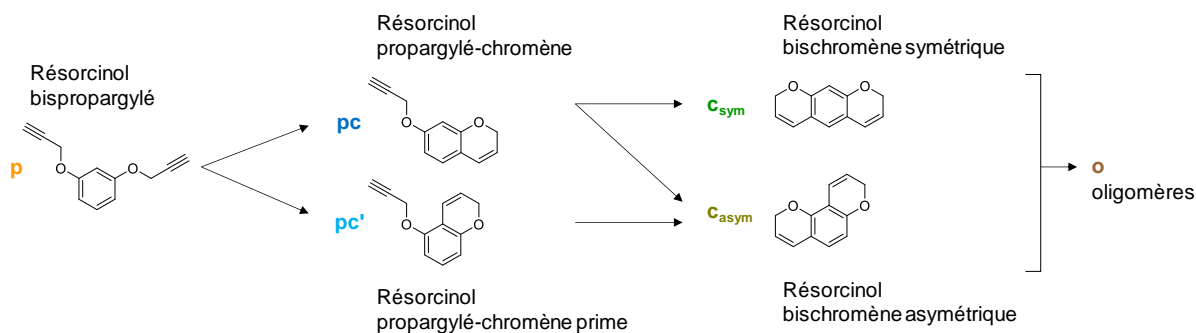


Schéma 2.10 : Produits susceptibles d'être obtenus lors du réarrangement du résorcinol bispropargylé en bischromène par le procédé catalysé aux sels de cuivre

Les intervalles des déplacements chimiques des protons des fonctions propargyle et chromène ont été définis à partir de données de la littérature [60,61]. L'attribution précise de chaque signal a été réalisée à l'aide des spectres de RMN ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC et HMBC d'un mélange type à conversion partielle, ainsi que de simulations (Figure 2.7).

La fraction molaire de chaque espèce est déterminée par la moyenne des intégrations des signaux isolés, donc par quantification directe (Tableau 2.6). Des bornes d'intégration systématiques ont été définies afin d'avoir un maximum de répétabilité (décrites dans la partie expérimentale III.3.2 p.272). Des ajustements manuels ont pu être réalisés sur certaines intégrations si les bornes ne correspondaient pas exactement au signal désiré.

Les intégrations des spectres sont calibrées en considérant que l'ensemble des espèces présentes, c'est-à-dire les propargyle et les chromène, possèdent un méthylène en α de l'oxygène, donnant lieu à un signal compris dans le massif observé entre 4,51 ppm et 4,85 ppm, soit 4 protons pour chaque molécule. Les oligomères ne sont *a priori* pas compris dans cet intervalle car des simulations de déplacement chimique prédisent un déplacement chimique du massif correspondant à des valeurs inférieures, probablement à cause de la perte de l'insaturation adjacente avec la polymérisation. La valeur de l'intégration du massif supposé correspondre aux oligomères est donnée à titre indicatif pour aider à la discussion.

Cette méthode de calcul entraîne une somme des fractions des cinq isomères qui n'est pas égale à 100 %, indiquant que d'autres composés interviennent probablement dans les massifs impliqués dans la détermination.

L'influence des conditions opératoires sur la fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ ainsi que sur les fractions molaires de chaque espèce en fin de réaction est regroupée dans les Tableau 2.7 et Tableau 2.8.

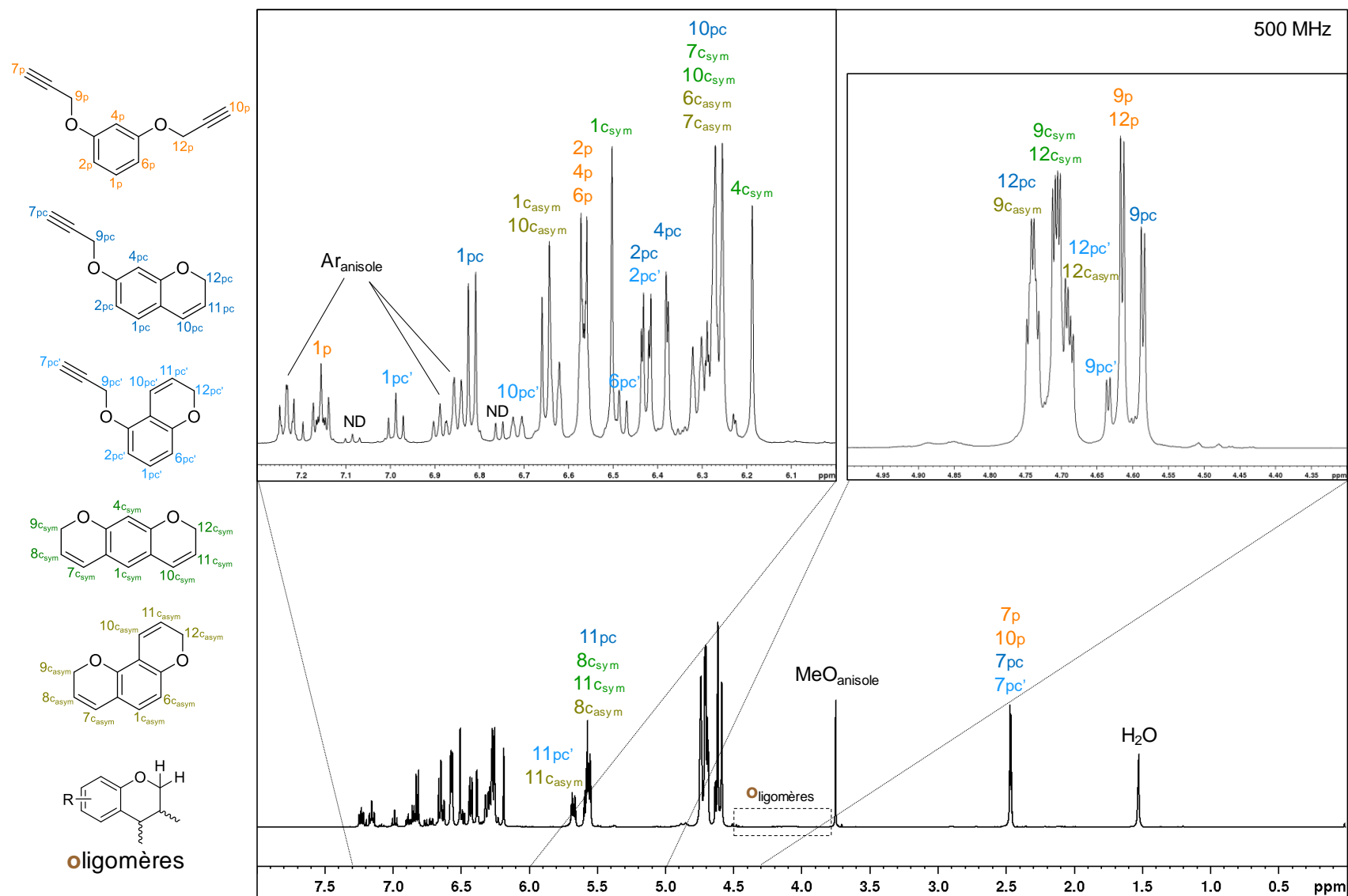


Figure 2.7 : Spectre de RMN ^1H (CDCl_3 – 500MHz) représentant la conversion du réSORCINOL bispropargylé catalysée avec $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ stoppée à conversion partielle (1000 ppm CuCl , 145 °C, 3,5 h, 10 g de réactif)

Tableau 2.6 : Signaux utilisés pour la quantification de la fraction molaire de chaque espèce (attribution sur la Figure 2.7)

Espèce	Signaux de RMN utilisés pour la quantification directe de la fraction molaire de chaque espèce		
Résorcinol bispropargylé	9p et 12p	2p, 6p et 4p	-
Résorcinol propargylé-chromène	9pc	4pc	1pc
Résorcinol propargylé-chromène'	9pc'	10pc'	1pc'
Résorcinol bischromène symétrique	1C _{sym}	4 C _{sym}	-
Résorcinol bischromène asymétrique	1C _{asym} et 10 C _{asym}	-	-
Oligomères	Cadre pointillé	-	-

Tableau 2.7 : Conditions opératoires testées pour le réarrangement du résorcinol bispropargylé par le procédé catalysé aux sels de cuivre

Entrée ⁽¹⁾	Echelle (g)	Température ext. (°C)	Cat. Cu (ppm)	Filtration	Temps (h)	Inhibiteur de radicaux (ppm) ⁽²⁾	Rendement (%)	f _{propargyle} (%)
9	1	135	(I) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	96	34
10	1	135	(I) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	89	32
11	1	135	(I) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	96	33
12	1	135	(I) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	MEHQ (10000)	95	20
13	1	135	(I) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	MEHQ (10000)	97	31
14	1	135	(I) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	PTH (10000)	98	56
15	1	135	(I) (2000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	95	22
16	1	135	(I) (2000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	95	25
17	1	135	(I) (3000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	95	25
18	1	135	(I) (5 %mol)	PTFE 0,20 µm	4	∅	95	16
19	1	135	(II) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	100	41
20	1	135	(II) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	94	30
21	1	145	(I) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	99	10
22	1	145	(I) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	100	7
23	10	145	(I) (1000)	PTFE 0,20 µm	4	∅	90	21
24	10	155	(I) (1000)	Papier	4	∅	100	5
25	10	155	(I) (1000)	Papier	4	∅	98	10

(1) En surbrillance bleue, aide à la visualisation de la modification d'une condition opératoire d'une ligne par rapport à la précédente.


Échelle de couleur d'aide à la visualisation : vert = valeur la plus basse, rouge = valeur la plus haute.

(2) MEHQ = *para*-méthoxyphénol (*HydroQuinone Monomethyl Ether*).

PTH = Phénothiazine.

Tableau 2.8 : Fractions molaires de chaque espèce calculée à l'aide des signaux de RMN ¹H dans les différentes conditions opératoires (attribution du Tableau 2.6)

Entrée ⁽¹⁾	Conditions ⁽²⁾	f _{propargyle} (%)	f _p (%)	f _{pc} (%)	f _{pc'} (%)	f _{C_{sym}} (%)	f _{C_{asym}} (%)	int o ⁽³⁾
9	-	34	22	28	12	15	23	0,15
10	-	32	27	26	12	12	19	0,15
11	-	33	28	27	11	12	16	0,04
12	MEHQ (10000)	20	14	25	11	18	27	0,27
13	MEHQ (10000)	31	17	25	11	19	23	0,05
14	PTH (10000)	56	39	29	16	6	19	0,24
15	(I) (2000)	22	13	22	8	22	27	0,05
16	(I) (2000)	25	13	23	9	23	28	0,07
17	(I) (3000)	25	13	24	8	24	26	0,03
18	(I) (5 %mol)	16	12	21	9	20	27	0,05
19	(II) (1000)	41	29	28	11	12	17	0,05
20	(II) (1000)	30	29	28	11	11	15	0,03
21	145 °C	10	6	16	6	29	32	0,09
22	145 °C	7	5	17	5	30	32	0,06
23	145°C ; 10 g	21	14	25	10	21	28	0,18
24	155 °C, 10 g, papier	5	5	11	6	31	36	0,20
25	155 °C, 10 g, papier	10	6	15	7	34	37	0,16

(1)  Échelle de couleur d'aide à la visualisation : vert = valeur la plus basse, rouge = valeur la plus haute.

(2) Conditions classiques = 135 °C, 1000 ppm Cu(I)Cl, filtration PTFE 0,20 µm, 4 heures de réaction, pas d'inhibiteur de radicaux, valeurs indiquées = variables.

MEHQ = *para*-méthoxyphénol (HydroQuinone Monomethyl Ether).

PTH = Phénothiazine.

(3) int = intégration. La valeur de l'intégration attribuée aux oligomères est donnée à titre indicatif. Le nombre d'hydrogène correspondant n'étant pas connu, la valeur n'est pas exprimée en pourcentage.

Considérations générales. Sur la totalité des synthèses, l'isomère bischromène asymétrique c_{asym} est présent en plus grande fraction molaire que l'isomère bischromène symétrique c_{sym} après 4 h de réaction.

Répétabilité. Trois essais identiques ont été effectués afin de mesurer la répétabilité des synthèses (entrées 9, 10 et 11). Les fractions molaires $f_{\text{propargyle}}$ sont très proches. Un léger écart a été observé pour les fractions molaires relatives à chaque espèce et pour la fraction molaire d'oligomères avec un essai qui se démarque à chaque fois. La synthèse est globalement reproductible, $f_{\text{propargyle}}$ étant le critère le plus important.

Inhibiteur de radicaux. Un inhibiteur de radicaux phénolique, le *p*-méthoxyphénol (MEHQ), a été ajouté à la synthèse afin d'étudier son influence sur le réarrangement et sur la valeur de l'intégration correspondant aux oligomères (entrée 12 et 13 identiques). Les résultats obtenus sont différents, le premier essai a entraîné une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ plus faible mais également une intégration correspondant aux oligomères plus importante. Les fractions molaires de chaque isomère sont cependant assez proches et suggèrent une valeur faussée de l'intégration de la fonction propargyle, qui pourrait par exemple intervenir si un échange de deutérium a lieu entre la fonction alcyne et le solvant deutéré.

Un autre inhibiteur, la phénothiazine (PTH) a quant à lui entraîné une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ bien plus élevée dans les mêmes conditions, tout en ayant une intégration correspondant aux oligomères plus importante (entrée 14). L'ajout de phénothiazine semble avoir un effet délétère sur le catalyseur, probablement en raison de ses hétéroatomes N et S qui constituent de potentiels sites de coordination.

Quantité de catalyseur. L'augmentation de la quantité de catalyseur à 2000 ppm sur deux essais concordants montre une accélération de la réaction par la diminution de la fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ par rapport à la synthèse « référence » et une fraction molaire reproductible de chaque espèce (entrée 15 et 16). Cependant, une nouvelle augmentation à 3000 ppm n'a pas montré de différence notable par rapport aux 2000 ppm (entrée 17). Une augmentation nette de la quantité à hauteur de 5 % molaire (≈ 36000 ppm) semble en revanche accélérer la cinétique de la réaction avec une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ de 16 % à l'issue des 4 h de réaction, même si les fractions molaires espèce par espèce sont restées proches des autres essais (entrée 18). Ces résultats interrogent sur la réalité chimique des mesures réalisées.

Cu(II). L'utilisation de sels de cuivre de degré d'oxydation II, Cu(II)Cl_2 , sur deux essais identiques a également entraîné deux fractions molaires $f_{\text{propargyle}}$ différentes mais des fractions molaires espèce par espèce quasi-identique (entrée 19 et 20). La fraction molaire d'oligomères est également faible, ne confirmant donc pas les observations réalisées par Sanglar lors de l'étude de la polymérisation des fonctions chromène en présence des deux sels de cuivre, et suggérant que Cu(II)Cl_2 est actif envers l'insaturation du chromène [71]. L'utilisation de Cu(II)Cl_2 ne semble pas avoir d'influence notable sur la réaction par rapport à Cu(I)Cl .

Montée en température. L'augmentation de la température à 145 °C augmente la conversion des fonctions propargyle, tout en conservant une fraction molaire d'oligomères

faible lorsque le dispositif de réaction est un tube de Schlenk (entrée 21 et 22). Les résultats sont cette fois globalement reproductibles.

Montée en échelle. Comme observé précédemment, la montée en échelle à 10 g, et donc l'utilisation d'un tricol et non d'un tube de Schlenk, a entraîné une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ plus élevée après 4 h (entrée 23). Ce résultat est dû à la modification de la capacité de chauffe du milieu et des pertes thermiques liées au volume du nouveau dispositif. De ce fait, un ajustement de la chauffe à 155 °C permet d'avoir une conversion presque totale des fonctions propargyle après 4 h de réaction (entrées 24 et 25). Un contrôle de la température interne du milieu paraît indispensable en vue d'une industrialisation. Ces essais ont également expérimenté un retrait du catalyseur par filtration par gravité avec un filtre en cellulose (papier), afin de simplifier cette étape de purification. Les essais réalisés en tricol semblent avoir une intégration correspondant aux oligomères plus importante, pouvant être liée à la qualité de l'inertage du milieu plus difficilement réalisable dans un tricol de 250 mL que dans un tube de Schlenk.

L'étude de différentes conditions opératoires a montré des résultats complexes, parfois peu concordants, questionnant ainsi la méthode de contrôle par RMN ^1H . Toutefois, cette étude a permis la sélection de paramètres permettant d'obtenir une fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles $f_{\text{propargyle}}$ inférieure à 10 %.

Ces conditions, réaction à une température externe de 155 °C, avec 1000 ppm de Cu(I)Cl, dans l'anisole et avec une filtration papier à l'issue de la réaction, ont été utilisées pour réaliser des essais à plus grosses échelles et des caractérisations physicochimiques (Chapitre 3, p.119). Le produit issu de chaque synthèse sera désormais désigné par lot. Par exemple, le premier lot de résorcinol bischromène est désigné par RES1. Les conditions de synthèse de chaque lot seront rappelées au début d'une étude donnée.

III.2.3 Étude approfondie de la synthèse dans les conditions optimisées

Deux lots synthétisés avec des conditions expérimentales proches ont été utilisés pour permettre une caractérisation complète, les analyses d'intérêt n'ont pas pu être obtenues sur le même lot à cause de contraintes opérationnelles.

III.2.3.1 Conditions opératoires

Les conditions opératoires des deux lots sont proches avec une légère différence au niveau de l'échelle, de la quantité de catalyseur et du temps de réaction total (Tableau 2.9). Les rendements obtenus sont égaux et la fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ est très faible, que ce soit après 4,5 h ou 7 h de réaction.

Tableau 2.9 : Conditions de synthèse des deux lots

Lot	Echelle (g)	Température ext. (°C)	Cu(I)Cl (ppm)	Filtration	Temps (h)	Rendement (%)	$f_{\text{propargyle}}$ résiduelle (%)
RES1	25	155	500	Papier	4,5	97	4
RES2	50	155	1000	Papier	7	97	2

III.2.3.2 Cinétiques

L'étude cinétique a été réalisée par RMN ^1H et par HPLC. Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une seringue directement dans le milieu à chaud (environ 0,1 mL) puis la quantité de solvant est réduite par évaporation sous vide à l'aide d'une pompe à palette, les réactifs et produits attendus étant peu volatils.

III.2.3.2.1 Étude par spectroscopie de RMN ^1H (lot RES1)

Les fractions molaires de chaque espèce, utilisées pour le suivi cinétique par RMN ^1H , ont été déterminées par la méthode décrite précédemment pour l'optimisation des conditions opératoires (Figure 2.8). Les ordres de réaction apparents par rapport à la diminution de la fraction molaire de fonctions propargyle et par rapport à la diminution de la fraction molaire de réactif résorcinol bispropargylé ont été déduits de ces courbes (Figure 2.9).

La valeur de la fraction molaire de fonctions propargyle au temps initial de la réaction est déterminée entre 90 et 100 % par intégration du produit brut par la même méthode.

La somme des fractions molaires (tiret noir) correspond à la somme des fractions molaires f_p , f_{pc} , $f_{pc'}$, $f_{c_{sym}}$ et $f_{c_{asym}}$, l'intégration correspondant aux oligomères n'étant pas incluse. La somme des fractions molaires des cinq isomères diminue au cours de la réaction. Cette observation est due à la méthode de calcul par intégration du massif relatif aux CH_2 en α de l'oxygène. En effet, avec l'avancement de la réaction, le massif devient moins bien défini, suggérant la formation d'oligomères ou de coproduits non identifiés. Les déplacements chimiques des oligomères déterminés par simulation ne semblent pas correspondre. L'apparition de composés phénoliques au cours de la réaction, identifiés dans la littérature, pourrait éventuellement mener à ce type de variation (Chapitre 1, partie VI.1, p.36).

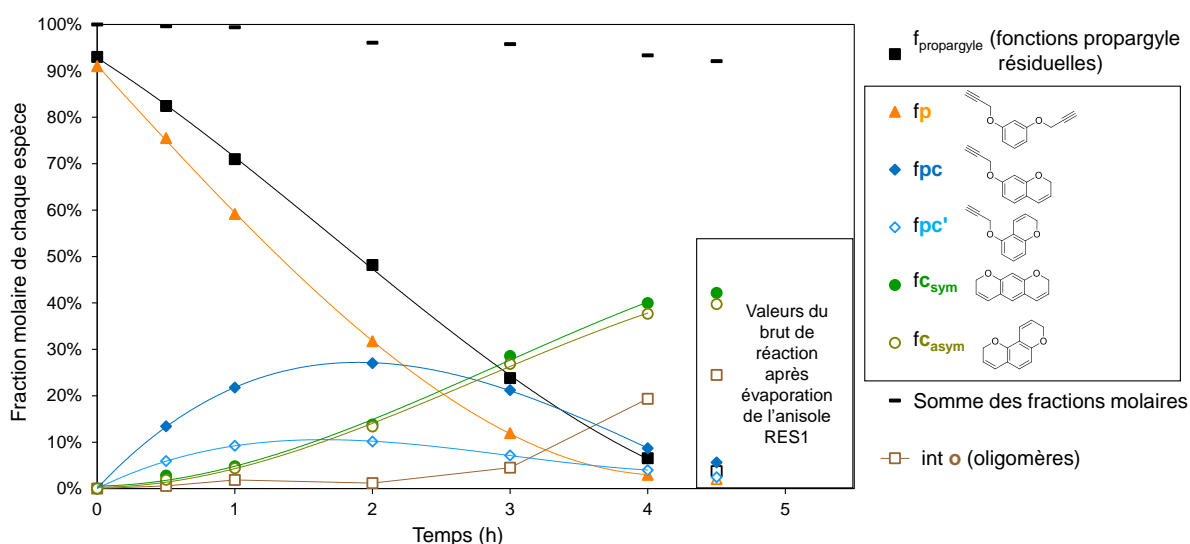


Figure 2.8 : Profil cinétique des espèces lors de la synthèse du lot RES1 (155 °C, 500 ppm Cu(I)Cl, 4,5 h au total) déterminé par RMN ^1H

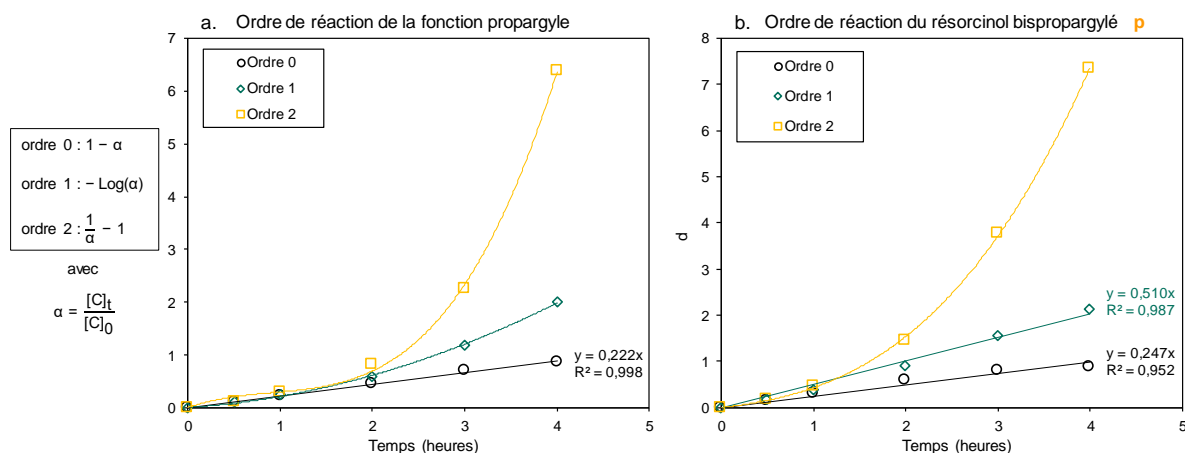


Figure 2.9 : Détermination de l'ordre de réaction apparent de la conversion de la fonction propargyle (a.) et du réactif résorcinol bispropargylé (b.) pour le lot RES1

Fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles $f_{propargyle}$. La fraction molaire $f_{propargyle}$, qui englobe tous les composés porteurs de fonctions propargyle (p, pc et pc'), diminue de façon quasi-linéaire au cours du temps, conduisant donc à un ordre apparent 0 (Figure 2.9.a). Ce résultat suggère un déroulement de la réaction particulier car l'ordre généralement rencontré pour une réaction monomoléculaire est de 1. L'hypothèse la plus probable est qu'une cinétique complexe apparaît lors de la formation et de la consommation des espèces intermédiaires pc et pc', modifiant globalement la consommation de la fonction propargyle. Cet aspect sera plus largement discuté au Chapitre 3 (partie II p.125).

De plus, plus la réaction est avancée, plus la fraction molaire $f_{propargyle}$ (intégrée sur le spectre, 6,5% à 4 h par exemple) et la valeur théorique calculée par la somme des fractions molaires de chaque espèce (p, pc et pc', 15,7 % à 4 h par exemple) deviennent très éloignées. Trois hypothèses ont été formulées : 1) à cause d'un échange de l'hydrogène terminal avec le deutérium du solvant deutéré qui pourrait fausser l'intégration ; 2) à cause de la perte de la fonction propargyle au cours de la réaction (déalkylation) ; 3) à cause d'une réaction secondaire de type couplage oxydant des fonctions alcynes (et donc perte de l'hydrogène terminal), en considérant que de l'oxygène dissout est toujours présent dans le milieu. Les catalyseurs au cuivre (I) sont en effet classiquement utilisés pour le couplage oxydant des alcynes en présence d'air. Dans nos travaux, le milieu est inerté uniquement par un bullage d'argon de 15 minutes et ne permet probablement pas d'éliminer tout l'oxygène dissout lorsque le volume est important. L'intégration relative plus faible de l'hydrogène terminal de l'alkyne dans le réactif brut suggère que l'échange avec le deutérium est probable (hypothèse 1) ou que la méthode de calcul mise en place présente un biais.

Fraction molaire de chaque espèce. La fraction molaire de réactif résorcinol bispropargylé f_p diminue au cours du temps selon une cinétique d'ordre apparent 1, ordre généralement rencontré dans les réactions monomoléculaires (le coefficient de corrélation n'est cependant pas très bon).

La fraction molaire des composés pc et pc', correspondant aux intermédiaires résorcinol monopropargylé-monochromène, augmente puis diminue au cours du temps. L'intermédiaire pc est présent en plus large quantité par rapport à pc' à chaque instant, indiquant que soit la formation de pc est favorisée à partir du résorcinol bispropargylé, soit la conversion de pc' en bischromène C_{asym} est favorisée. L'association de ces deux phénomènes est également possible.

Étrangement, en regard des résultats trouvés dans la partie précédente, les isomères chromène C_{sym} et C_{asym} sont formés dans des fractions molaires similaires au cours du temps.

D'après les possibilités réactionnelles (Schéma 2.11), l'intermédiaire pc peut donner les deux isomères bischromène alors que pc' ne peut donner que le bischromène asymétrique. Pour atteindre une proportion similaire des deux isomères bischromène à conversion totale, la formation de pc doit alors obligatoirement être privilégiée, probablement par des effets cinétiques. Le même raisonnement peut être appliqué pour la conversion de pc à C_{sym} , qui est vraisemblablement plus rapide que la voie donnant C_{asym} . Le réarrangement permettant l'obtention d'un chromène avec des positions aromatiques adjacentes libres semble donc globalement cinétiquement privilégié (p à pc et pc à C_{sym}). La réaction de pc' à C_{asym} peut être soit lente, soit rapide.

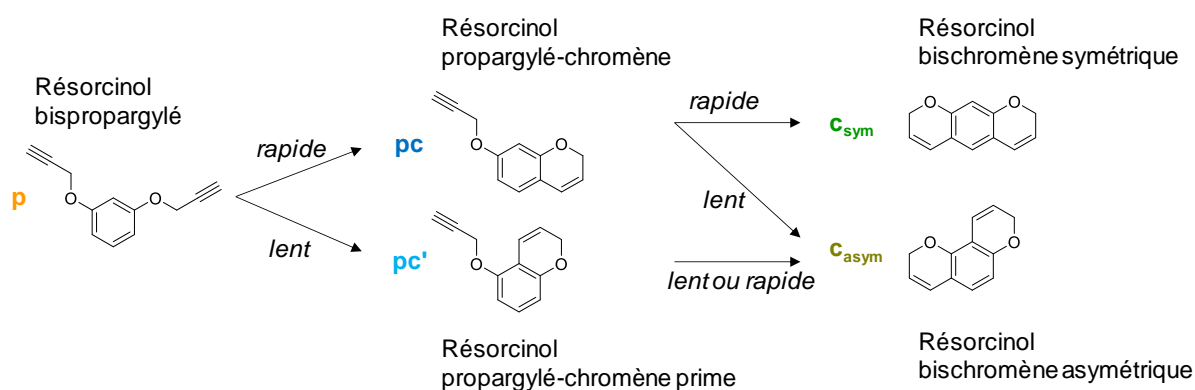


Schéma 2.11 : Hypothèses sur les cinétiques de conversion des fonctions propargyle en fonction des chromènes obtenus

Fraction molaire d'oligomères. L'intégration attribuée aux oligomères augmente réellement à partir de 3 h de réaction, en léger décalage avec la diminution de la somme des espèces. La fraction est d'environ 0,25 après arrêt de la synthèse et évaporation de l'anisole. Il est cependant difficile de connaître la nature exacte des groupements et le nombre de protons mis en jeu dans l'intégration et cette donnée n'est donc utilisée qu'à titre de comparaison.

L'apparition d'oligomères pourrait être liée à l'hypothèse de couplage oxydant cité précédemment ou à l'amorçage de la polymérisation des fonctions chromène lorsque la fraction molaire $f_{propargyle}$ devient faible.

En reprenant les essais effectués dans l'*o*-DCB sans catalyseur lors du criblage (entrées 4 et 5 du Tableau 2.5, p.61), il apparaît que la fraction molaire d'oligomères est quasiment

inexistante avec une intégration de 0,01 après 4,5 h de réaction dans le cas où elle est conduite sans catalyseur (avec une fraction $f_{\text{propargyle}}$ de 0,4), alors que l'intégration est de 0,34 après 2,5 h en présence de Cu(I)Cl (avec une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ de 0). Même si ces résultats orientent l'hypothèse vers le couplage oxydant, la fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ de 0,4 n'est peut-être pas assez faible pour laisser place à la polymérisation des fonctions chromène. Une étude comparative similaire avec une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ finale identique avec et sans catalyseur dans le même solvant serait nécessaire pour conclure.

Brut après évaporation de l'anisole. Les points du brut de réaction sont obtenus après arrêt à 4,5 h et évaporation de l'anisole. Les fractions molaires ont évolué légèrement dans le sens de la conversion et la somme des espèces et l'intégration des oligomères ont respectivement diminué et augmenté.

III.2.3.2.2 Étude par chromatographie HPLC (lot RES2)

Le suivi HPLC a été réalisé avec une colonne de silice en phase inverse et un détecteur à barrette de diodes (DAD, *diode array detection*) idéal pour des structures de type chromène absorbants dans le domaine UV (Figure 2.10). La longueur d'onde sélectionnée pour ce suivi est 230 nm car elle permet d'obtenir des signaux significatifs pour toutes les espèces d'intérêt.

Le chromatogramme du milieu réactionnel avant réaction montre la présence du solvant de réaction, l'anisole, du réactif initial, le résorcinol bispropargylé p, et une faible proportion d'entité plus polaire qui peut être attribuée à des dérivés phénoliques mono-propargyle, prouvant ainsi leur présence au sein du composé.

Au cours de la réaction, le signal relatif au réactif p diminue, au profit de deux signaux éluant quasiment au même temps de rétention. Ces signaux sont attribués aux intermédiaires pc et pc', sans pour autant les distinguer. D'après les intensités des signaux, il semblerait qu'un des intermédiaires soit présent en plus grande quantité, constat qui est cohérent avec les observations réalisées par RMN. Il convient de rester prudent avec l'interprétation des valeurs d'intégration des signaux car les coefficients d'absorption molaire sont inconnus.

Enfin, les signaux des intermédiaires diminuent et la formation de deux nouveaux signaux distincts est observée. Ces signaux sont attribués aux deux isomères chromène C_{sym} et C_{asym} . Le signal au temps de rétention le plus élevé est attribué à l'isomère C_{asym} car il est le premier à éluer en phase normale lors des tentatives d'isolement par chromatographie sur colonne. Cette attribution a été confirmée par comparaison des spectres UV des signaux relatifs aux bischromènes, obtenus à l'aide du DAD, et du composé résorcinol tétraméthyl bischromène synthétisé dans la partie II.2 (Figure 2.11.a). En effet, la présence de groupements méthyle ne modifie normalement pas le spectre d'absorption UV. Les spectres UV de chacune des espèces, représentés dans la Figure 2.11.b. ont également été obtenus grâce au DAD.

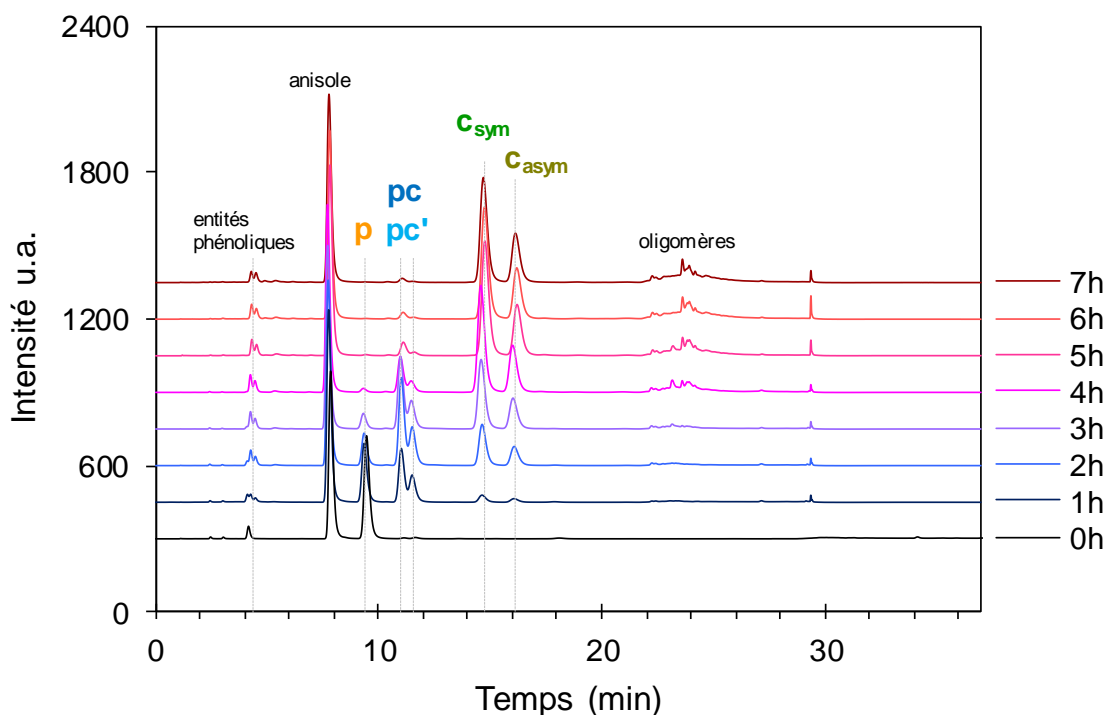


Figure 2.10 : Chromatogrammes HPLC-DAD à 230 nm à différents temps de réaction (Cu(I)Cl 1000 ppm, 155 °C, 50 grammes, filtration papier, lot RES2)

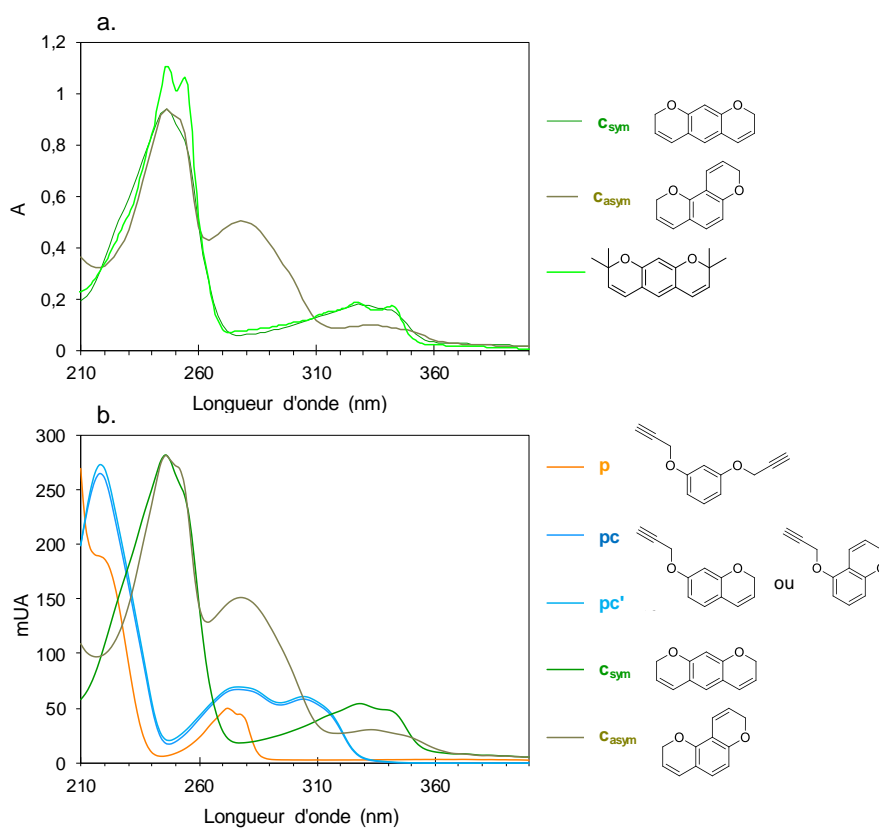


Figure 2.11 : Superposition des spectres UV correspondant aux isomères du résorcinol bischromène (DAD) et du résorcinol tétraméthyle bischromène synthétisé dans la partie II.2 (a.) et superposition des spectres UV correspondant aux espèces formées au cours de la réaction (DAD) (l'intensité a été normée pour comparer les profils, la quantité introduite n'est pas connue)

Le massif observé avec un temps de rétention plus fort qui apparaît à partir de 3 h de réaction est attribuable à la formation d'oligomères, ce qui est cohérent avec les observations effectuées en RMN.

Un petit signal supplémentaire apparaît avec un temps de rétention faible, dans la zone des composés plus polaires, ce qui pourrait indiquer la formation de composés phénoliques par perte de la fonction propargyle.

La quantification n'est pas possible à cause de la méconnaissance des coefficients d'absorption molaire de chaque isomère. En effet, les isomères n'ont jamais pu être séparés dans des quantités suffisantes pour permettre cette détermination. Des essais d'HPLC semi-préparative dans le but d'obtenir les composés purs n'ont pas abouti à cause d'une sensibilité de la fonction 2H-chromène à l'oxydation au contact de l'air (ce point sera abordé plus largement dans le Chapitre 3, partie VI, p.154).

III.2.3.3 Distribution de masses (lot RES1)

La formation probable d'oligomères suggérée par l'étude bibliographique, les spectres de RMN et les chromatogrammes HPLC ont conduit à réaliser des analyses par chromatographie d'exclusion stérique au cours de la réaction (SEC, *size exclusion chromatography*) (Figure 2.12). Le résorcinol bispropargylé forme un signal fin très intense à 26,8 min qui diminue de façon très nette au cours de la réaction. Étonnamment, aucun signal net relatif à l'apparition des entités chromène n'est observé. Un petit signal à 28,7 min, juste avant le signal attribué au solvant, augmente puis diminue au cours de l'avancement avec un maximum à 2 h de réaction. En observant l'évolution des fractions molaires des différentes espèces par RMN, un maximum est également observé à 2 h de réaction pour les intermédiaires monopropargyle-monochromène pc et pc'. Ce constat indiquerait que le temps de rétention d'une structure comportant des fonctions chromène est plus important qu'une structure comportant des fonctions propargyle pour un isomère donné (pour une même masse molaire et un même substrat initial, ici le résorcinol). L'interaction du motif chromène avec la phase stationnaire, notamment par π -stacking entre la structure planaire fortement conjuguée du résorcinol bischromène et le réseau de polystyrène et de divinylbenzène de la phase stationnaire, est fortement supposée. Des observations similaires ont déjà été décrites dans la littérature [61]. En considérant les interactions, les composés bischromène pourraient être élués après le front de solvant, et conduire aux signaux observés autour de 29,5 min. Cette hypothèse est particulièrement adaptée à l'analyse de la résine RES1 après évaporation de l'anisole avec le massif de deux signaux superposés à 29,4 et 29,9 min, qui pourraient correspondre aux deux isomères bischromènes.

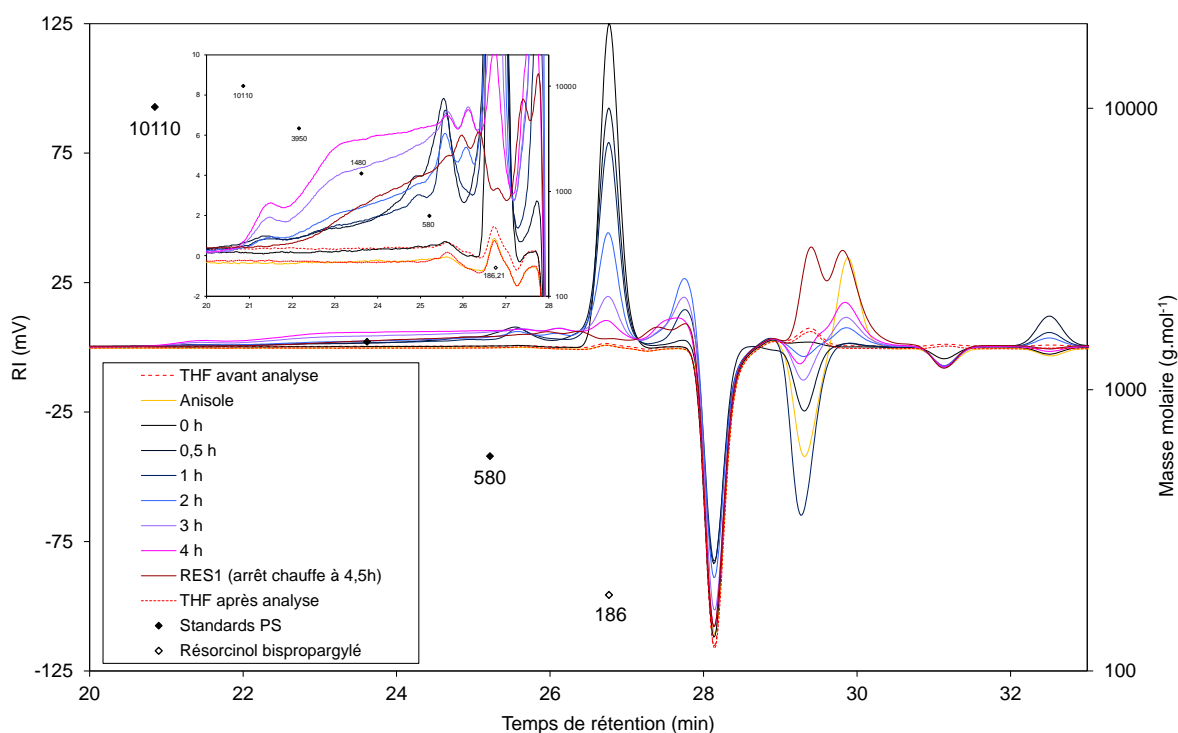


Figure 2.12 : Chromatogrammes SEC à différents temps de réaction avec le catalyseur Cu(I)Cl (500 ppm, 155 °C, 25 grammes, filtration papier, lot RES1)

Dans le domaine des fortes masses, pour des temps de rétention inférieurs à 26 min, un signal bien défini non attribué apparaît dès 0,5 h de réaction. Un massif croissant apparaît ensuite au fil de la réaction, attestant de la formation de composés de plus haute masse molaire. L'apparition d'un signal plus intense entre 21 et 22 min, formant un pic mieux défini, pourrait indiquer une limite dans l'extension de la taille des chaînes des polymères bischromène ou tout simplement une augmentation relative du volume hydrodynamique plus faible avec l'avancement de la polymérisation pour une architecture tridimensionnelle.

Les valeurs de la résine RES1 après évaporation de l'anisole se retrouvent proches des valeurs obtenues après 2 h de réaction, sans réelle explication.

Le procédé catalysé avec Cu(I)Cl, décrit dans la littérature, est très efficace pour la conversion totale des fonctions propargyle en fonctions chromène, et ce avec des rendements quantitatifs une fois les conditions opératoires optimisées.

Plusieurs méthodes de suivi cinétique ont été mises en place. Le suivi RMN ¹H a permis d'étudier la fraction molaire de chaque espèce au cours du temps, et de proposer des hypothèses quant à la formation privilégiée des isomères les uns par rapport aux autres. Le suivi par HPLC nécessite la détermination des coefficients d'absorption molaire de chaque espèce, donc l'isolement des produits purs. Cependant, cette étape d'isolement n'a pu être réalisée lors de cette étude, notamment à cause de la sensibilité à l'oxydation de la fonction 2H-chromène lorsqu'elle est exposée à l'air conduisant très probablement à une évolution de la composition des produits de réaction isolés.

Le suivi par RMN ^1H mis au point a été également utilisé pour étudier l'influence de la variation de la température et de la quantité de catalyseur sur les constantes de vitesses en vue d'une montée en échelle (décrit dans le Chapitre 3).

Des oligomères sont formés au cours de la synthèse, mis en évidence par RMN, HPLC et SEC, formés soit par le début de la polymérisation des fonctions chromène avant la conversion totale des fonctions propargyle, soit dès qu'un catalyseur au cuivre est employé par couplage oxydant de la fonction alcyne.

IV. Voie ②Ⓑ - Conversion des éthers de propargyle en chromène par hydroarylation intramoléculaire en milieu liquide

Lors de la partie précédente, il a été observé que certains catalyseurs permettent la diminution de l'énergie d'activation sans changer le mécanisme réactionnel, notamment le catalyseur Cu(I)Cl utilisé dans l'étude. Cette diminution semble être limitée par les états de transition inhérents de la conversion en chromène par l'intermédiaire du réarrangement de Claisen. Une nouvelle voie a également été étudiée lors de ce travail, utilisant un mécanisme totalement différent, qui permet d'obtenir un nouveau schéma réactionnel avec des états de transition de plus faibles énergies. Elle présente l'avantage de fortement diminuer l'énergie d'activation et d'utiliser des conditions de synthèse plus douces. Toutefois, la catalyse ne modifie pas l'exothermicité rencontrée lors du passage d'une structure à l'autre.

Cette voie alternative au réarrangement de Claisen est appelée hydroarylation intramoléculaire.

Le terme hydroarylation correspond à l'addition d'une liaison C—H aromatique sur un alcène ou un alcyne, les alcynes étant les fonctions visées dans ces travaux [105–109]. Ce type d'addition nécessite généralement l'utilisation de catalyseurs électrophiles à base de complexes de métaux de transition afin d'activer les liaisons d'intérêt. En version intramoléculaire, cette réaction peut convertir un éther de propargyle aromatique en chromène. Au sein même de l'hydroarylation intramoléculaire, deux mécanismes généraux sont décrits en fonction du lieu d'attaque du catalyseur (Figure 2.13, adaptée pour un éther de propargyle aromatique) [107] :

- par la liaison C—H aryle (a.), avec la formation d'un complexe aryle-métal par addition oxydative, métallation électrophile ou par abstraction d'hydrogène à l'aide d'une base ;
- à partir de la fonction alcyne (b.) par la formation d'un complexe métal-vinylidène (dérivé allénique) ou la formation d'un carbocation alcényle suivi d'une substitution électrophile de type Friedel-Crafts. Dans le cas de l'hydroarylation intramoléculaire, la formation d'un carbocation alcényle suggérerait que l'addition s'effectue selon une

orientation anti-Markovnikov, un phénomène qui est peu probable, et le mécanisme suggéré est plutôt la formation d'un complexe π -alcyne qui augmente l'électrophilie de la fonction.

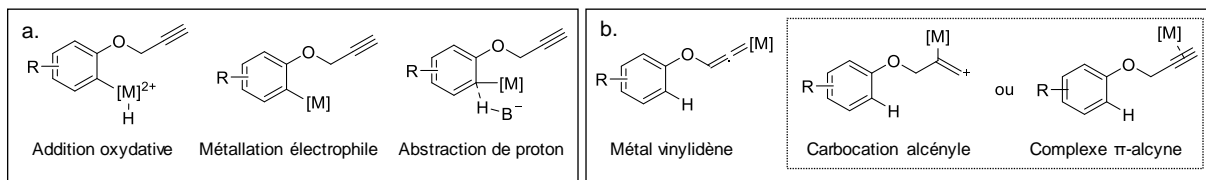


Figure 2.13 : Mécanismes proposés pour l'hydroarylation d'un alcyne par activation C—H de l'aryle (a.) ou activation de l'alcyne (b.) [107]

Un nombre conséquent d'articles est disponible, utilisant des complexes métalliques divers, notamment à base de ruthénium, cobalt, platine, palladium, or, cuivre, indium, etc. [105,106,110–123]. Le mécanisme de l'hydroarylation est dépendant du catalyseur utilisé, bien que celui privilégié dans la plupart des cas est par activation de la fonction alcyne puis substitution électrophile aromatique. Les exemples et les catalyseurs étant nombreux, l'étude s'est concentrée sur ceux déjà décrits dans la synthèse de chromène non substitué à partir d'éther de propargyle aromatique, qui a fait l'objet de moins d'études.

IV.1 Étude bibliographique appliquée à l'hydroarylation d'éther de propargyle

Pastine a effectué en 2003 un important travail de criblage de catalyseurs généralement utilisés pour l'activation d'alcyne pour le réarrangement du phényle propargyle éther (PPE) (30 sels ou complexes métalliques) (Figure 2.14) [118]. Cependant, la plupart des catalyseurs testés se sont révélés inefficaces envers ce substrat (Tableau 2.10).

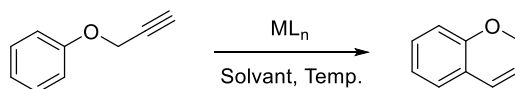


Figure 2.14 : Substrat utilisé pour le criblage des catalyseurs dans les travaux de Pastine (PPE) [118]

Outre le rendement en chromène, les auteurs ont également décrit la quantité de réactif restante dans le milieu, permettant ainsi d'identifier les catalyseurs qui entraînent la dégradation du réactif ou du produit (i.e. polymérisation du chromène par exemple). Lorsque l'obtention de chromène est décrite, elle s'accompagne d'une perte globale de produit ; une perte totale est même observée lors de l'utilisation de l'acide trifluoroacétique (TFA) comme solvant. Ces constats, non relevés ni expliqués dans l'article, pourraient indiquer la polymérisation parasite de la fonction chromène une fois formée, notamment par activation acide (i.e. polymérisation cationique). Seul un complexe de platine permet d'obtenir un rendement supérieur à 30 %.

Tableau 2.10 : Sélection de catalyseurs criblés dans les travaux de Pastine [118]

Cat.	Plus haut rendement observé ⁽¹⁾ (%)	Proportion de réactif restante ⁽¹⁾ (%)	Cat.	Plus haut rendement observé ⁽¹⁾ (%)	Proportion de réactif restante ⁽¹⁾ (%)
GaCl ₃	3	103	Pd ₂ (dba) ₃ /NaOAc	8	44
AuCl ₃	6	82	Pd(OAc) ₂ /NaOAc	18	25
AgBF ₄	0	96	Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂	0	0
PtCl ₂	traces	90	Pd(OAc) ₂	0	53
PtCl ₄	32	7	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O	0	51
Na ₂ PtCl ₄	1	97	Tous Ru	0 ou traces	50 ou 100
Tous Rh	0 ou traces	100	Si solvant TFA	0	0
Tous Cu	0	100	/	/	/

(1) Déterminé par HPLC

Les catalyseurs sont présentés par le métal qu'ils utilisent.

Platine. Certains catalyseurs au platine comme PtCl₄ permettent d'obtenir un rendement de 32 % à température ambiante dans le DCM [118,124]. Cependant, la quantité globale de produit et de réactif obtenus est seulement de 39 %, signifiant qu'une partie des composés s'est dégradée ou a polymérisé. Ce catalyseur est également toxique et corrosif.

Mercure. Le triflate de mercure Hg(OTf)₂-(TMU)₃ a permis d'atteindre la structure chromène avec un rendement de 50 % à température ambiante pendant 24 h, solubilisé dans l'acétonitrile [120]. Cependant, les dérivés de mercure étant hautement toxiques, leur utilisation est exclue.

Cuivre. Aucun catalyseur au cuivre n'a été décrit pour l'hydroarylation de substrat non substitué. Cependant, l'activité des sels de cuivre révélée dans la partie précédente laisse envisager des possibilités avec un ligand adéquat. Un article de 2014 a justement décrit le réarrangement d'éthers de propargyle non terminaux avec un triflate de cuivre Cu(OTf)₂ [125]. La réaction est effectuée dans le dichloroéthane (DCE) à 60 °C pendant 12 h et le rendement obtenu est de 84 %.

Indium. L'utilisation de InI₃ dans le toluène à température ambiante pendant 4 h a permis l'obtention de chromène à partir de de *p*-crésol propargylé avec un rendement de 85 % [126]. Différents substituants ont été utilisés avec des rendements allant de 63 % à 98 %.

En comparaison à la description du mécanisme par l'intermédiaire du réarrangement de Claisen non catalysé décrit au début du chapitre, les états de transition intermédiaires mis en jeu ont une énergie maximum de 18,5 kcal/mol contre 52,1 kcal/mol (énergie calculée dans des solvants différents mais avec des algorithmes identiques) [127]. Cet écart important du plus haut niveau d'énergie rencontré lors des deux mécanismes explique la réactivité accrue de la fonction propargyle catalysée par InI₃.

Or. L'électrophile de l'or envers les fonctions alcyne s'est révélée très efficace pour l'activation de la fonction éther de propargyle [128]. Plusieurs catalyseurs menant au

chromène ont ainsi été décrits pour le réarrangement du PPE (Tableau 2.11). Le catalyseur de Echavarren, a notamment été utilisé à plusieurs reprises, permettant d'obtenir le chromène avec un rendement compris entre 60 et 70 %, quel que soit le substrat [129]. De plus, la catalyse hétérogène à l'aide d'un catalyseur supporté Au/TiO₂ a permis d'atteindre le chromène avec un rendement de 82 % mais entraîne la formation de dimères de chromène [130,131].

Tableau 2.11 : Catalyseurs à l'or utilisés dans la littérature

Catalyseur (%mol)	Solvant	Température (°C) ⁽¹⁾	Durée (h)	Rendement (%)	Réf.
Echavarren (1)	DCM	TA	1	62	[129]
Au/TiO ₂ (1,2)	DCE	70	15	82	[130]
Ph ₃ PAuNTf ₂ (1)	DCM	TA	1	92	[132]
(p-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ PAuSbF ₆ (2,5) ⁽²⁾	DCE	TA	3	86	[133]
IPrAuSBF ₆ (2,5) ⁽²⁾	DCE	90	4	94	[133]

(1) TA = Température ambiante

(2) Synthèse sur un substrat autre que le phényle propargyle éther (PPE)

L'hydroarylation intramoléculaire semble une piste intéressante afin d'obtenir la structure chromène à partir d'éther de propargyle aromatique. Différents mécanismes ont été décrits et suggèrent l'activation de la fonction alcyne avec des complexes métalliques électrophiles. Plusieurs catalyseurs ont déjà été directement employés afin d'obtenir les substrats d'intérêt de cette étude et seront testés lors du criblage de différents catalyseurs.

IV.2 Criblage des voies identifiées dans l'étude bibliographique

IV.2.1 Choix des catalyseurs

Lors de ce travail, 4 métaux de transition ont été étudiés par l'intermédiaire de 11 catalyseurs différents (Tableau 2.12).

L'indium, avec le catalyseur InI₃ qui a directement été utilisé pour obtenir les substrats recherchés (entrée 1).

Différents catalyseurs à base de cuivre (I et II), avec des ligands apportant une réactivité accrue, et le catalyseur CuEh₂, qui a été décrit comme diminuant la température initiale de polymérisation des résines propargyle ont été testés (entrées 2, 3 et 4) [134]. Les catalyseurs au cuivre ont pour objectif de trouver des catalyseurs plus accessibles que les métaux précieux.

L'acide de Lewis AlCl₃ classiquement utilisé dans les réactions de Friedel-Crafts a également été testé (entrée 5).

Et enfin, les complexes d'or, qui ont été particulièrement décrits pour l'hydroarylation d'alcyne. Plusieurs catalyseurs ont été testés avec des niveaux d'oxydation différents : des

sels d'or(I) et d'or(III) simples (entrées 7 et 8) puis des complexes avec des structures plus élaborées (entrées 9, 10 et 11). Le catalyseur hétérogène supporté a également été évalué en solution dans le dichloroéthane (entrée 6).

Considérant l'instabilité à l'air de certains catalyseurs, les catalyseurs utilisés dans les entrées 1, 10 et 11 sont introduits directement dans les tubes de Schlenk en boîte à gant.

IV.2.2 Résultats

Six catalyseurs n'ont pas montré d'activité envers la fonction propargyle dans les conditions mises en œuvre (entrées 2, 3, 5, 6, 8, 9, Tableau 2.12). Les conditions des entrées 2 et 3 utilisant des catalyseurs au cuivre se sont révélées inefficaces, même avec une chauffe à 100 °C dans le cas de CuEh_2 . L'entrée 5, avec l'acide de Lewis AlCl_3 suggère que la fonction alcyne nécessite d'être activée pour permettre la réaction de Friedel-Crafts. Les conditions de l'entrée 6, utilisant un catalyseur composé d'or supporté sur des nanoparticules de TiO_2 , ne se sont pas révélées intéressantes, ce qui semble surprenant puisqu'elles ont été décrites dans la littérature pour le réarrangement de composés très proches. Les catalyseurs à l'or(I) et (III) des entrées 8 et 9 se sont également révélés inactifs.

Parmi les cinq catalyseurs entraînant une réactivité de la fonction propargyle, InI_3 , $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, AuCl , $\text{Ph}_3\text{PAuNTf}_2$ et celui de Echavarren, quatre entraînent la formation d'un dépôt noir insoluble, et une perte de rendement parfois significative (entrées 1, 4, 7 et 10). Ce constat indique que ces catalyseurs sont également actifs envers l'insaturation du chromène, entraînant ou favorisant sa polymérisation. Certains de ces résultats sont contradictoires avec les résultats trouvés dans la littérature (entrées 1 et 10) où les rendements décrits sont quantitatifs pour une conversion des fonctions propargyle totale pour des structures quasi-identiques. Aucune explication n'a pu être avancée.

Le seul catalyseur entraînant la conversion totale des fonctions propargyle en chromène sans la formation d'un dépôt insoluble est le catalyseur à l'or(I) de Echavarren (entrée 11). La réaction est totale après 10 minutes à température ambiante avec une très forte exothermie montrant l'extrême réactivité de ce complexe d'or(I). Le rendement n'est que d'environ 66 % à cause de la filtration sur silice réalisée à l'issue de la réaction et sera plus largement explicité lors de l'optimisation des conditions opératoires.

D'après ces résultats préliminaires, seul le catalyseur de Echavarren semble prometteur pour la synthèse de chromène. De ce fait, la section suivante est dédiée à l'étude et à l'optimisation des conditions expérimentales de cette voie.

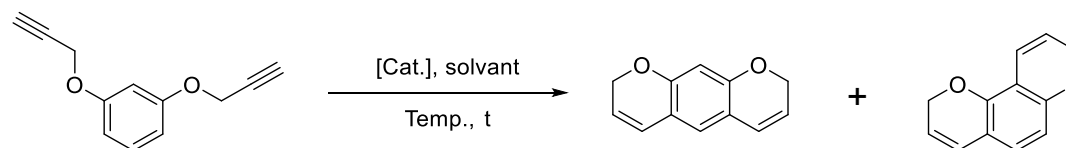


Tableau 2.12 : Criblage des catalyseurs pour le réarrangement des fonctions propargyle en chromène

Entrée ⁽¹⁾	Métal	Catalyseur (%mol)	Etat d'oxydation métal	Solvant	Temp. (°C)	Durée	Rendement brut (%) ⁽¹⁾	Remarques ⁽²⁾	f _{propargyle} (%)
1	Indium	InI ₃ (10)	III	Toluène	TA	23 h	19	BàG, dépôt	60
2	Cuivre	[(CH ₃ CN) ₄ Cu]PF ₆ (5)	I	THF	40	6 h	Pas de réactivité		
3	Cuivre	CuEH ₂ (10)	II	Toluène	100	6 h	Pas de réactivité		
4	Cuivre	Cu(OTf) ₂ (10)	II	Toluène	100	9 h	15	Dépôt	25
5	Aluminium	AlCl ₃ (10)	III	DCM	TA	6 h	Pas de réactivité		
6	Or	Nanoparticules Au/TiO ₂ (1,2)	Mix I et III	DCE	90	6 h	Pas de réactivité		
7	Or	AuCl (5)	I	DCM	TA	3 h 30	91	Dépôt	75
8	Or	AuCl ₄ K (III) (5)	III	DCM	40	6 h	Pas de réactivité		
9	Or	(CH ₃) ₂ SAuCl (4)	I	DCM	40	6 h	Pas de réactivité		
10	Or	Ph ₃ PAuNTf ₂ (1)	I	DCM	TA	30 min	75	BàG, dépôt	67
11	Or	Echavarren (2)	I	DCM	TA	10 min	66	BàG	0

(1) Propargyle et chromène, pas de réactivité = pas de réaction constatée par CCM

(2) BàG = Catalyseur manipulé en boîte à gant

Dépôt = Dépôt insoluble important constaté sur les parois du tube de Schlenk et sur la silice lors de la filtration

IV.3 Le catalyseur de Echavarren à l'or(I)

IV.3.1 Mode opératoire

Toutes les synthèses ont été effectuées dans des tubes de Schlenk, sauf lors de la montée en échelle à 10 g. Le catalyseur est introduit par gravité sous forme de poudre à contre-courant d'argon à l'aide d'un pilulier (sauf l'entrée 11, où il a été introduit en boîte à gant directement dans le tube de Schlenk). En fin de synthèse, le milieu réactionnel est filtré sur une fine couche de silice afin de retirer le catalyseur, le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite.

IV.3.2 Optimisation des conditions opératoires

L'utilisation du catalyseur de Echavarren pour l'obtention de chromène à partir d'éther de propargyle a été expressément décrite dans l'article de Menon [129]. Les auteurs ont décrit la formation pour certains substrats d'un composé de type 2-méthylbenzofurane en parallèle du chromène, qui est plus stable énergétiquement que le chromène, mais avec une énergie d'activation supérieure [90]. Le schéma réactionnel peut ainsi être décrit selon le Schéma 2.12. Pour chaque synthèse, la fraction molaire formée de 2-méthylbenzofurane a été calculée par intégration du massif à 2,47 ppm en RMN ^1H , correspondant au groupement méthyle du 2-méthylbenzofurane.

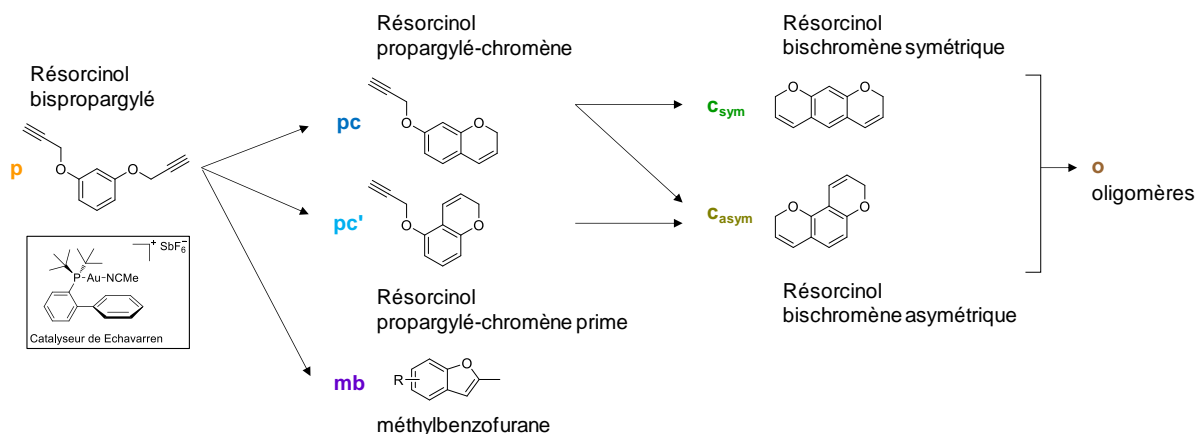


Schéma 2.12 : Produits susceptibles d'être obtenus lors de la synthèse utilisant le catalyseur de Echavarren

Le solvant classiquement utilisé dans cette réaction est le dichlorométhane. Le THF, puis le Me-THF, solvant considéré comme une alternative biosourcée au dichlorométhane et au THF, ont été testés pour cette réaction (Tableau 2.13).

Quatre synthèses avec une conversion partielle et totale des fonctions propargyle, jugées comme représentatives des différents cas obtenus, ont fait l'objet d'une détermination des fractions molaires de chaque espèce selon la méthode décrite dans la partie III.2.2, p.63 (procédé ②Ⓐ) (Tableau 2.14).

Tableau 2.13 : Optimisation de la synthèse utilisant le catalyseur de Echavarren

Entrée ⁽¹⁾	Echavarren (%mol)	Solvant	[C] en réactif (mol/L)	Temp. (°C) ⁽²⁾	Atm.	Durée	Echelle (g)	Rendement brut (%)	f _{propargyle} (%)	f _{mb} (%) ⁽³⁾
11	2 ⁽⁴⁾	DCM	0,1	TA	Argon	10 min	0,2	66	0	5,5
12	1	DCM	0,1	TA	Argon	10 min	1	66	0	5,7
13	0,1 + 0,5	DCM	0,1	TA	Argon	10 min	1	76	1	4,8
14	0,5	DCM _b ⁽⁵⁾	0,1	TA	Air	10 min	1	74	8	4,5
15	0,2	DCM	0,5	TA	Argon	6 h	1	63	26	< 1
16	0,1	DCM	0,5	40 ⁽⁶⁾	Argon	24 h	10	73	32	< 1
17	0,2	THF	0,5	50 ⁽⁷⁾	Argon	23 h	1	100	7	0
18	0,3	THF	0,5	50 ⁽⁸⁾	Argon	7 h	1	100	0	< 1
19	0,3	Me-THF	0,5	50 ⁽⁸⁾	Argon	7 h	1	86	2	< 1
20	0,3	THF _b ⁽⁵⁾	0,5	50	Argon	4 h	10	100	24	< 1
21	0,3	THF	0,5	50	Argon	5 h	10	97	< 1	< 1

(1) En surbrillance bleue, aide à la visualisation de la modification d'une condition opératoire d'une ligne par rapport à la précédente

(2) TA = Température Ambiante (en moyenne 20 °C)

(3) mb = 2-méthylbenzofurane

(4) Catalyseur pesé en boîte à gant

(5) L'indice b signifie que le solvant utilisé n'a pas été préalablement purifié par le dispositif PureSolv.

(6) 1 h à TA puis 23 h à 40 °C

(7) 17 h à TA puis 6 h à 50 °C

(8) 3 h à TA puis 4 h à 50 °C

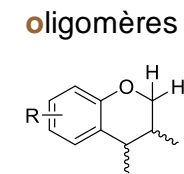
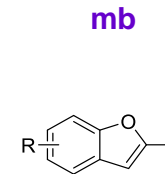
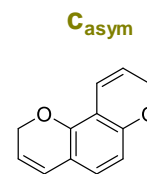
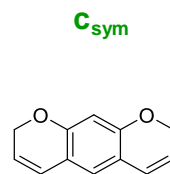
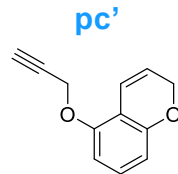
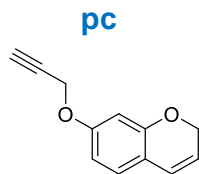
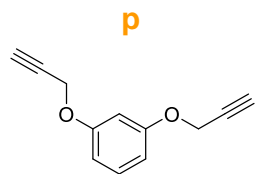


Tableau 2.14 : Fractions molaires de chaque espèce extraite des spectres de RMN ¹H à l'aide de l'attribution du **Tableau 2.6**, p.65 pour les quatre conditions sélectionnées

Entrée ⁽¹⁾	Conditions	f _{propargyle} (%)	f _p (%)	f _{pc} (%)	f _{pc'} (%)	f _{C_{sym}} (%)	f _{C_{asym}} (%)	f _{mb} (%)	int o
11	DCM, 2 %, TA, 0,17 h	0	0	0	0	44	41	5,5	0,05
16	DCM, 0,1 %, 40 °C, 24 h	32	20	21	8	24	21	< 1	0,05
18	THF, 0,3 %, 50 °C, 7 h	0	0	0	0	38	37	< 1	0,79
20	THF, 0,3 %, 50 °C, 4 h	24	13	23	9	29	23	< 1	0,42

(1) Échelle de couleur d'aide à la visualisation : vert = valeur la plus basse, rouge = valeur la plus haute

La conversion des fonctions propargyle est totale pour les entrées 11 et 18, entraînant des fractions molaires f_{propargyle}, f_p, f_{pc} et f_{pc'} nulles

(2) int o = intégration correspondant aux oligomères

Sensibilité à l'air du catalyseur. Le développement d'une synthèse avec un catalyseur utilisable uniquement en boîte à gants est peu recommandée à l'échelle industrielle car elle nécessite des installations particulières. La première synthèse d'optimisation a donc été réalisée par pesée classique du catalyseur en présence d'air (entrée 12). L'activité est préservée et aucune différence n'a été observée sur le rendement ou la conversion des fonctions propargyle. Après utilisation, le catalyseur est stocké sous argon et le même pot a été utilisé pendant 2 mois sans perte d'activité notable.

Quantité de catalyseur. Dans un premier temps, l'influence de la quantité de catalyseur a été étudiée. Pour cela, elle a été diminuée par 2 à hauteur de 1 % molaire (entrée 12). La réaction est une nouvelle fois totale en 10 min avec un rendement et une fraction molaire de 2-méthylbenzofurane quasi-identiques à ceux observés pour l'entrée 11.

Ensuite, la quantité de catalyseur a été divisée par 10 jusqu'à 0,1 % molaire (entrée 13) mais après 20 min, aucune réaction n'a été observée. Afin de confirmer sa réactivité, 0,5 % molaire de ce dernier ont été ajouté au mélange et la réaction est devenue totale au bout de 10 min. Deux hypothèses ont alors été proposées pour expliquer ce résultat : 1) soit la quantité de 0,1 % molaire est trop faible, par exemple par la présence de traces d'impureté qui inhiberait le catalyseur, avec l'apparition d'un effet de seuil ; 2) soit la réaction est plus lente et le temps de 20 minutes avant le premier contrôle est trop court.

Ces réactions se font généralement en milieu très dilué, notamment pour contrôler l'exothermie prononcée du réarrangement dans des temps très courts. La concentration a été augmentée de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L pour la suite des essais.

Un essai avec 0,2 % molaire de catalyseur a montré qu'après 6 h de réaction, une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ de 26 % est obtenue avec un rendement similaire, avec une diminution de la quantité de composé 2-méthylbenzofurane à 0,7 % molaire (entrée 15). 0,2 % semble toujours légèrement trop faible à température ambiante, malgré la concentration du milieu en réactif à 0,5 mol/L.

Atmosphère. Un essai a été réalisé sous air et avec un solvant non purifié afin de tester si le procédé est sensible à l'air ou aux impuretés dues au solvant (entrée 14). La réaction a bien lieu avec une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ légèrement plus élevée que dans l'entrée 13, tout en conservant un rendement et une fraction molaire de 2-méthylbenzofurane similaires. Les essais suivants seront tout de même effectués sous atmosphère inerte afin de s'assurer que les différences observées ne viennent pas de ce paramètre.

Température. Une montée en échelle de la synthèse à 10 g a été réalisée avec une quantité de catalyseur de 0,1 % molaire, quantité trop faible pour induire le réarrangement à température ambiante (entrée 16). La température a été augmentée à 40 °C et une conversion partielle a été observée par CCM après 1 h. Après un temps de réaction d'environ 24 h à 40 °C, le rendement est de l'ordre des résultats précédemment obtenus et la fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ est de 32 %. La fraction molaire de 2-méthylbenzofurane est de 0,9 %, en accord avec les résultats obtenus à l'entrée 15 avec l'utilisation d'une faible quantité de catalyseur.

Les fractions molaires de chaque espèce indiquent une fraction molaire supérieure de l'intermédiaire pc par rapport à pc', et une fraction molaire légèrement supérieure de l'isomère symétrique c_{sym} à l'issue de la synthèse, résultat qui est comparable aux fractions molaires obtenues lors de l'étude de la réaction catalysée avec Cu(I)Cl (procédé ②Ⓐ) (Tableau 2.14).

Solvant. Le changement de solvant de synthèse, du DCM au THF, induit une augmentation du rendement de 70 à 100 % (entrées 17, 18, 19, 20 et 21). Ce phénomène vient de l'étape de purification par filtration sur une fine couche de silice où la filtration dans le DCM entraîne la rétention d'environ 30 % du produit, alors que l'utilisation de THF en permet l'élution totale.

Ce résultat est surprenant car les spectres de RMN ^1H des bruts de réaction, dans le cas du DCM ou du THF, sont très proches. Afin d'expliquer ces observations, une post-élution à l'acétate d'éthyle, de polarité similaire au THF, a été réalisée sur une synthèse effectuée dans le DCM (entrée 16) et les différentes fractions récupérées sont comparées à une synthèse dans le THF (entrée 20) (Tableau 2.15).

Tableau 2.15 : Synthèses utilisées pour étudier l'influence du solvant de réaction (DCM ou THF)

Entrée	Echavarren (%mol)	Solvant	Temp. (°C)	Durée	Rendement brut (%)	$f_{\text{propargyle}}$ résiduelle (%)	fmb (%)
16	0,1	DCM	40 ⁽¹⁾	24 h	73	32	0,9
16 E	Élution de la silice de filtration à l'acétate d'éthyle				27	29	0,7
20	0,3	THF _b	50	4 h	100	24	0,5

(1) 1 heure à TA puis 23 h à 40 °C

La première constatation est que la post-élution avec l'acétate d'éthyle de la synthèse de l'entrée 16 a permis d'obtenir un rendement total de 100 %, indiquant que les composés retenus dans la silice ont été élués avec l'acétate d'éthyle, avec une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ comparable au mélange obtenu lors de la filtration dans le DCM (29 vs 32 %).

Les spectres de RMN ^1H sont similaires avec la présence de signaux de faible intensité supplémentaires à 4,15 ppm, 3,8 ppm et entre 1,5 ppm et 0 ppm dans le spectre du produit élué avec l'acétate d'éthyle (Figure 2.15.a et b.). Les signaux entre 1,5 ppm et 0 ppm pourraient être issus de la présence du catalyseur, composé de deux groupes tert-butyle (singulet correspondant à une intégration pour 18 H par molécules, donc potentiellement visible malgré une concentration très faible).

Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse par DSC de chaque fraction a été réalisée (Figure 2.16.a. et b.). Un seul exotherme est observé pour le composé filtré dans le DCM (a.), alors que deux exothermes sont observés dans le cas du produit récupéré par lavage avec l'acétate d'éthyle (b.), et ce pour une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ très proche. Les hypothèses suivantes ont été réalisées : le premier exotherme pourrait être principalement dû au réarrangement des fonctions propargyle en chromène catalysé par le catalyseur de Echavarren, et le deuxième exotherme serait alors principalement dû à la polymérisation des

fonctions chromène, alors que lorsqu'il n'y a pas de catalyseur présent, un seul exotherme regroupant les deux phénomènes est observé. L'enthalpie libérée pendant la polymérisation du produit élué avec l'acétate d'éthyle est également 350 J/g plus faible que celle du produit élué avec le DCM, pourtant avec des fractions molaires $f_{\text{propargyle}}$ similaires (Tableau 2.16.a. et b.). Ce résultat est étonnant car l'énergie libérée durant le réarrangement devrait être la même qu'il soit catalysé ou non.

Un produit élué dans le THF avec une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ de 24 % présente les mêmes signes analytiques de la présence du catalyseur, avec un singulet à 1,43 ppm supposé être les tert-butyle du catalyseur en RMN ^1H (Figure 2.15.c.) et deux exothermes sur le thermogramme DSC (Figure 2.16.c.).

Le retrait efficace du catalyseur par élution avec le DCM semble donc crédible. L'étude DSC confirme également la sélectivité du catalyseur de Echavarren, qui permet le réarrangement de la fonction propargyle, sans amorcer la polymérisation de la fonction chromène.

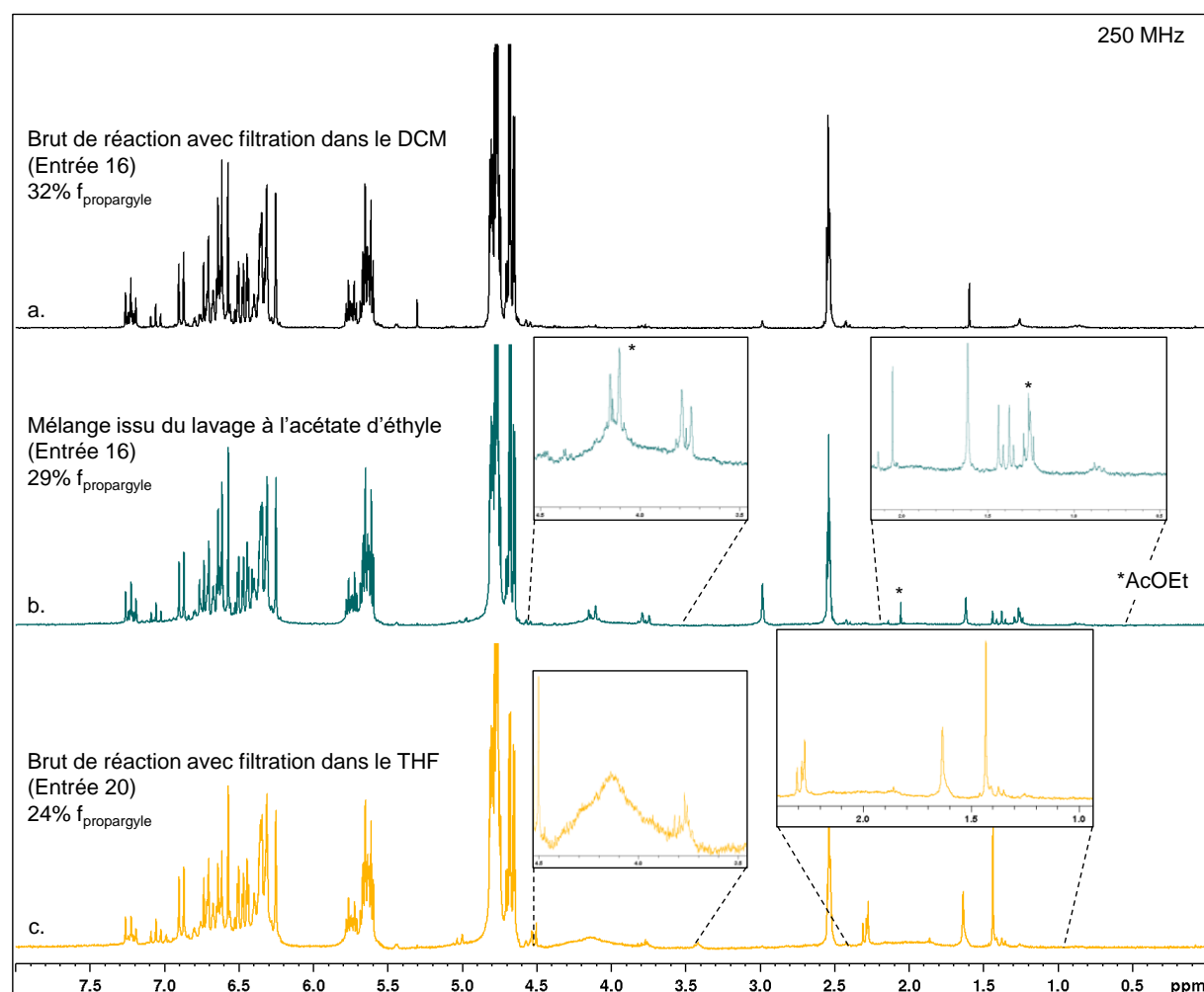


Figure 2.15 : Spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 250 MHz) du brut de réaction de l'entrée 16 après filtration dans le DCM (a.), après lavage de la silice à l'acétate d'éthyle (b.) et du brut de réaction de l'entrée 20 après filtration dans le THF (c.)

Tableau 2.16 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC du brut de réaction de l'entrée 16 après filtration dans le DCM (a.), après lavage de la silice à l'acétate d'éthyle (b.) et du brut de réaction de l'entrée 20 après filtration dans le THF (c.)

Entrée	Pic	$T_{p,0}$ (°C) ⁽¹⁾	$T_{p,max}$ (°C) ⁽²⁾	$T_{p,f}$ (°C) ⁽³⁾	Enthalpie (J/g)	
16 (a.)		240	260	300	850	
16 E (b.)	1 ^{er}	137	176	217	368	total
	2 ^{ème}	225	250	286	92	500
20 (c.)	1 ^{er}	122	158	198	385	total
	2 ^{ème}	205	241	285	160	547

- (1) Température initiale de polymérisation (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)
 (2) Température maximum du pic de polymérisation
 (3) Température de fin de polymérisation

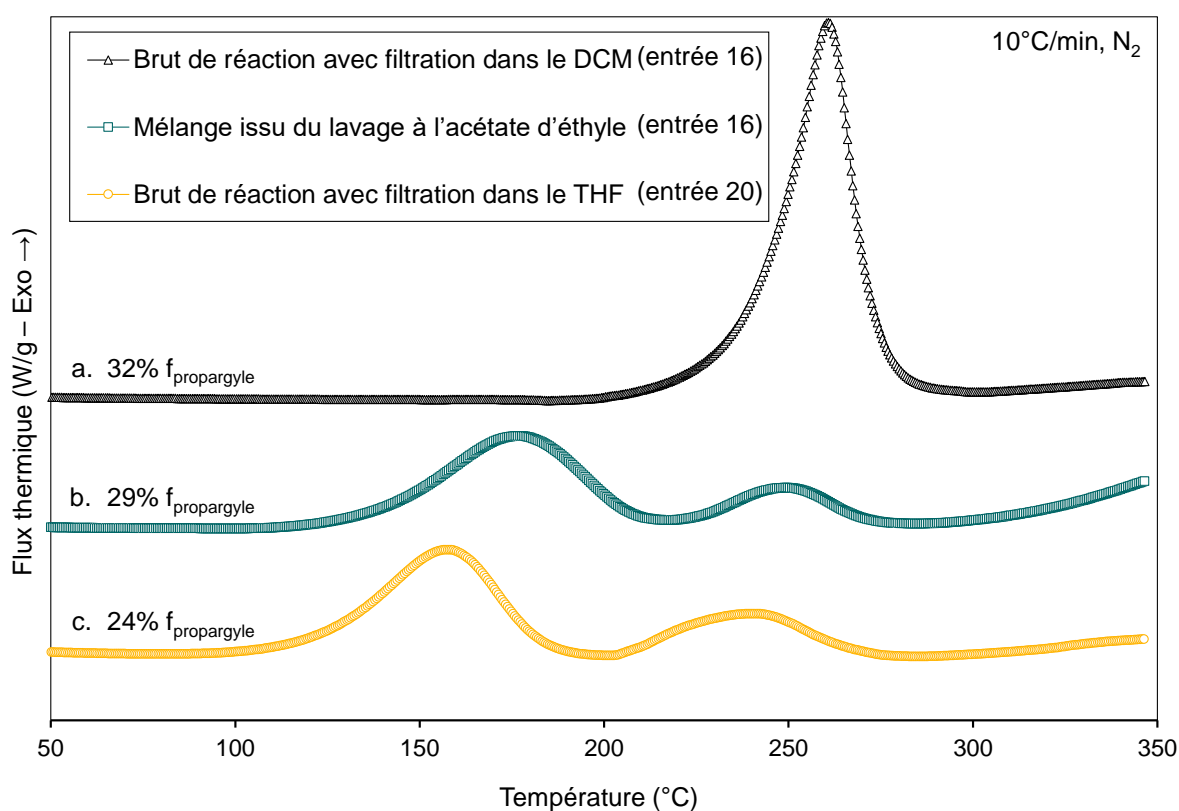


Figure 2.16 : Thermogrammes DSC du brut de réaction de l'entrée 16 après filtration dans le DCM (a.), après lavage de la silice à l'acétate d'éthyle (b.) et du brut de réaction de l'entrée 20 après filtration dans le THF (c.)

Les spectres de RMN ^1H indiquent également la présence de composés de masse molaire plus importante lorsque le milieu est élué avec l'acétate d'éthyle ou le THF, par un élargissement des pics à leurs bases (Figure 2.15.b. et c.). L'intégration du massif entre 4,5 ppm et 3,5 ppm, attribué à la présence d'oligomères, confirme ce constat avec une augmentation de l'intégration correspondant aux oligomères de 0,05 et 0,05 à 0,79 et 0,42 respectivement pour les élués dans le DCM et dans le THF (Tableau 2.14).

Deux essais avec une teneur en catalyseur de 0,2 % et 0,3 % ont montré qu'une concentration de 0,3 % molaire, avec une chauffe à 50°C, est nécessaire pour obtenir une conversion totale des fonctions propargyle (entrées 17 et 18, Tableau 2.13)

L'utilisation de Me-THF avec une teneur en catalyseur de 0,3 % molaire, avec une chauffe à 50 °C, permet d'obtenir une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ de 2 %, et une fraction molaire de 2-méthylbenzofurane très faible (entrée 19). Le rendement est de 86 %, valeur plus faible que lors de l'élution avec le THF, mais le spectre RMN ^1H comporte les signaux analytiques de la présence du catalyseur.

Solide amorphe. L'entrée 21, réaction qui a été réalisée dans les mêmes conditions que l'entrée 20, a permis d'obtenir une conversion quasi-totale des fonctions propargyle en chromène au bout de 5 h à 50 °C ($f_{\text{propargyle}}$ inférieure à 1 %). Cependant, après filtration et évaporation du THF le milieu s'est figé en trois dimensions. Le solide obtenu n'a pas de point de fusion (mesuré par DSC) et est totalement soluble dans les solvants organiques tels que le DCM et le chloroforme. Le spectre de RMN ^1H (d.) ne montre aucun signal supplémentaire par rapport au produit de l'entrée 20 (c.), qui lui est liquide (Figure 2.17).

La DSC montre la présence du deuxième exotherme uniquement, confirmant que le premier exotherme de l'entrée 20 (c.) est dû à la catalyse du réarrangement de Claisen des fonctions propargyle. Ce résultat indique qu'avec ce catalyseur, l'énergie d'activation de la conversion en chromène devient inférieure à l'énergie d'activation de la polymérisation des chromènes.

Cette apparition de solide amorphe lors de l'évaporation du solvant a déjà été observée pour d'autres synthèses, avec comme point commun la présence d'une fraction molaire de composés macromoléculaires et une conversion avancée en fonctions chromène (proche de 100 %).

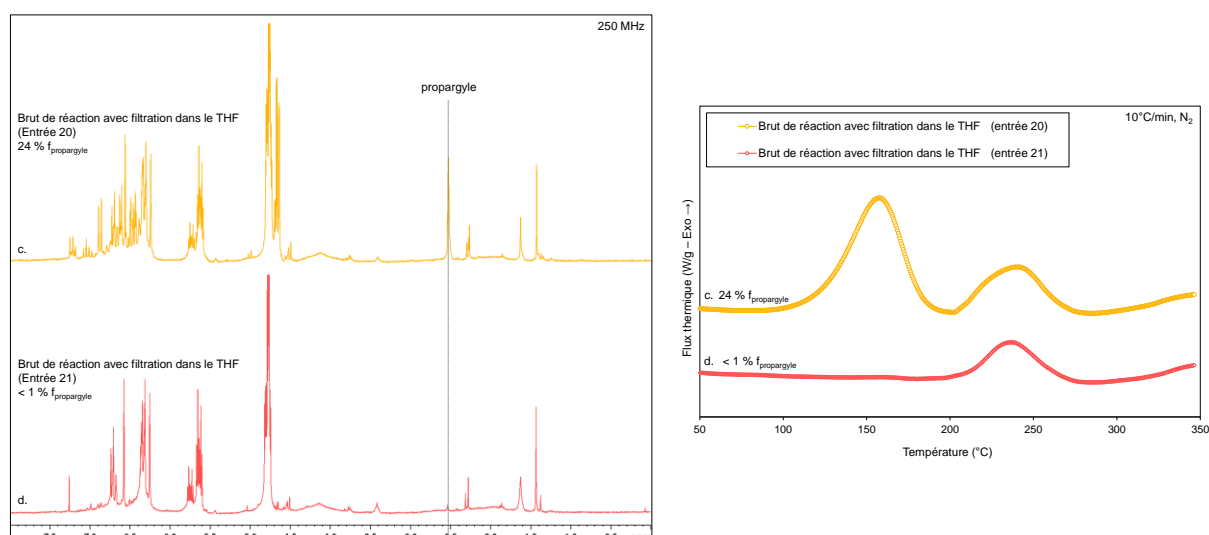


Figure 2.17 : Spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 250 MHz) et thermogrammes DSC des bruts de réaction de l'entrée 20 (c.) et 21 (d.) filtrés dans le THF

La plupart des catalyseurs permettant la conversion de la fonction propargyle sont également actifs envers la fonction chromène nouvellement formée, entraînant une polymérisation indésirée dans le milieu réactionnel, et ce particulièrement pour les acides de Lewis. Un seul catalyseur à base d'or, le catalyseur à l'or(I) de Echavarren, a permis d'obtenir les fonctions chromène avec un rendement quantitatif sans observation de dépôt insoluble. Les conditions opératoires ont été optimisées : elles ont permis de diminuer la quantité de catalyseur nécessaire à 0,3 % molaire en portant le milieu à 50 °C. La modification du solvant DCM par le THF n'a pas montré de différence de réactivité notable. Cependant, le solvant utilisé influence l'étape de purification et de retrait du catalyseur. La filtration sur une fine couche de silice lorsque le solvant est le THF ne permet pas de retirer le catalyseur du milieu et a montré dans certains cas la formation d'un solide amorphe. La filtration sur une fine couche de silice lorsque le solvant est le DCM permet de retirer efficacement le catalyseur mais une perte de 30 % de rendement est observée.

Ces essais préliminaires de criblage montrent donc qu'il n'existe pas encore de catalyseur idéal pour la conversion des fonctions propargyle en chromène dans des conditions douces.

V. Voie ②© - Conversion des éthers de propargyle en chromène utilisant le réarrangement de Claisen en phase gazeuse : la thermolyse sous vide

Jusqu'à présent, les procédés de conversion d'éther de propargyle aromatique en chromène entraînent la formation d'oligomères ou de coproduits non désirés. Ces derniers étant fortement influencés par l'utilisation de catalyseurs, il serait intéressant de développer une technique évitant leur utilisation.

La formation d'oligomères est par essence un phénomène intermoléculaire, engendrée par la polymérisation radicalaire des doubles liaisons de la structure chromène auto-amorcée par la température. Le défi principal est donc de réussir à convertir les fonctions propargyle en chromène sans amorcer la polymérisation des fonctions chromène. D'un point de vue cinétique, les constantes de vitesse et les énergies d'activation des deux réactions sont très largement en faveur de la polymérisation par rapport à la cyclisation, et il sera donc difficile d'obtenir une conversion importante en chromène sans amorcer la polymérisation (Chapitre 1, partie VI.2, p.39).

Par ailleurs, la conversion en chromène est un phénomène principalement intramoléculaire.

Le réarrangement en phase gaz constitue une solution, puisqu'il permet théoriquement d'éloigner spatialement les molécules les unes des autres. Dans cette partie, l'objectif est donc d'utiliser cet isolement physique afin de s'affranchir des réactions intermoléculaires, donc de la polymérisation (Schéma 2.13).

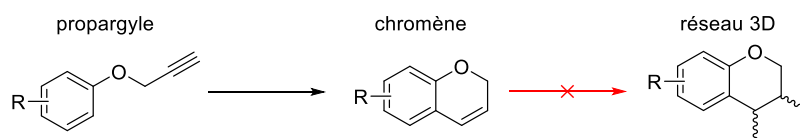


Schéma 2.13 : Suppression espérée des réactions intermoléculaires lors du réarrangement en phase gaz d'éther de propargyle aromatique en chromène

Ce procédé expérimental est particulièrement approprié pour les réactions péricycliques intramoléculaires s'effectuant à très haute température et est appelé thermolyse sous vide en français (TSV) et *flash vacuum pyrolysis* (FVP) en anglais.

V.1 Étude bibliographique

V.1.1 Résultats

La réaction en phase gaz de structure éther de propargyle aromatique a été étudiée dans les années 1970 dans la thèse de Mullen [135], qui a conduit à la publication d'un article [136]. Ils ont notamment étudié le réarrangement du composé obtenu à partir du phénol, le phényle propargyle éther (PPE). Les auteurs ont décrit que le produit de réaction majoritaire des fonctions propargyle en phase gazeuse est une structure de type 2-indanone (Schéma 2.14). À l'aide d'un marquage isotopique au deutérium (i.e. deutération partielle), les auteurs ont proposé que le mécanisme est modifié à cause de l'incapacité pour l'intermédiaire allénique de tautomériser en phase gaz (int1 à int2). Ce constat est en accord avec les calculs théoriques DFT qui suggèrent un mécanisme intermoléculaire pour l'étape de tautomérisation [90]. Les molécules étant éloignées spatialement lors de la réaction en phase gaz, l'échange d'hydrogène ne peut se faire et le réarrangement se fait alors selon un mécanisme de cycloaddition [4+2] (int1 à int2'), entraînant *in fine* la formation de 2-indanone par un mécanisme non élucidé et probablement non concerté.

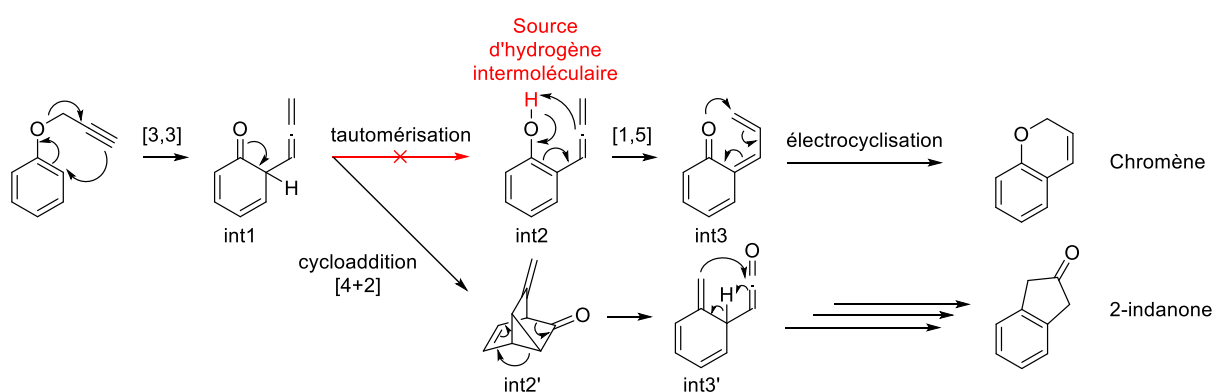


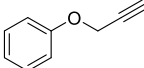
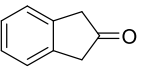

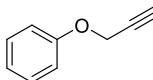
Schéma 2.14 : Réarrangement d'un éther de propargyle aromatique en phase gaz [136]

De plus, les auteurs ont décrit la formation de benzocyclobutène (uniquement dans le cas du composé non-substitué en *ortho* de la fonction éther de propargyle). L'hypothèse de la décarbonylation de la structure 2-indanone a été écartée par la thermolyse sous vide du composé 2-indanone pur dans les mêmes conditions (i.e. le composé 2-indanone a été

recupéré intact). La décarbonylation directe de la structure intermédiaire cétène (int2') a été citée comme possible sans preuve supplémentaire.

Les résultats obtenus pour le PPE sont présentés dans le Tableau 2.17. La température de réaction a une grande influence sur les produits obtenus : à 400 °C, le produit de départ est largement récupéré sans perte de rendement global alors qu'à 440 °C et 460 °C, un mélange de produit de départ, de 2-indanone et de benzocyclobutène est obtenu avec un rendement global d'environ 70 %. Ces résultats signifient une perte de produit de 30 % non expliquée dans l'article.

Tableau 2.17 : Produits et rendements obtenus lors de la TSV du PPE

Éther de propargyle	Température de TSV (°C)	Fractions molaires (%) ⁽¹⁾			Rendement global (%)
					
	400	90	4	6	100
	440	18	25	31	74
	460	14	26	31	71

(1) déterminées par RMN ¹H avec un étalon interne (diphénylméthane ou bromure de t-butyle)

En 1978, une nouvelle étude mécanistique de Al-Sader par marquage isotopique du PPE avant TSV a confirmé le mécanisme et les produits proposés par Mullen [137]. En 2006, ce procédé a été utilisé par Lazar pour obtenir le 2-indanone en vue d'une étude des propriétés de fluorescence [138]. Des résultats concordants ont donc été obtenus par différentes équipes dans différents pays.

Les résultats obtenus par thermolyse sous vide sont liés au dispositif expérimental utilisé. En effet, il n'existe à ce jour qu'une référence commerciale produite par la société ThalesNano™². De ce fait, les dispositifs sont principalement « faits maison », avec notamment des disparités de disposition, de dimensions (longueur L, diamètre Ø, etc.) et de température de réaction. L'obtention de chromène par TSV n'a donc jamais été décrite dans la littérature.

V.1.2 Dispositifs et conditions expérimentales de la littérature

Les dispositifs décrits par Mullen et ThalesNano™ sont très semblables (Figure 2.18) et dans une disposition horizontale. On retrouve les éléments indispensables au déroulement d'une réaction en phase gaz : un four tubulaire [1], une colonne de réaction [2], un piège cryogénique afin de capturer le produit [5] et une pompe à vide [8]. Les conditions expérimentales utilisées pour le réarrangement du PPE par TSV dans la littérature sont regroupées dans le Tableau 2.18.

² <https://thalesnano.com/products-and-services/flash-pyrolysis-platform/>

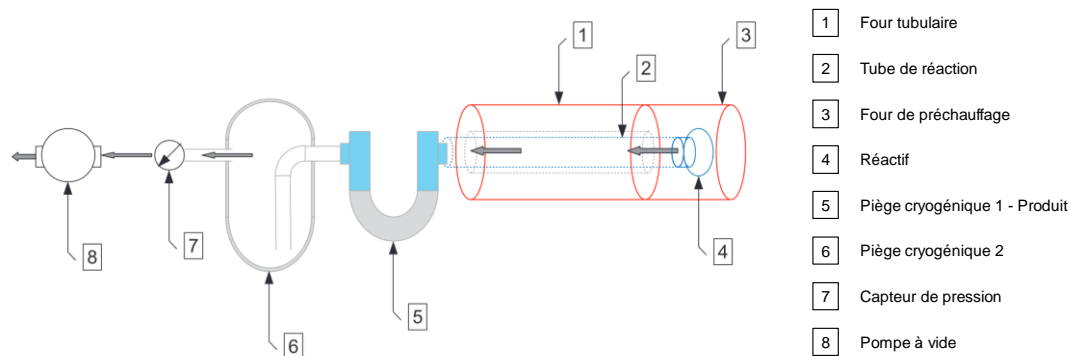


Figure 2.18 : Dispositif type décrit par la société ThalesNano™ (brochure commerciale disponible sur le site)

Tableau 2.18 : Conditions expérimentales utilisées pour le réarrangement du PPE par TSV

Auteur ⁽¹⁾	Temp. (°C)	Pression (mbar)	Méthode d'introduction du réactif	Colonne de réaction				Mesure Temp.
				Orientation	L (cm) / Ø (cm)	Verre ⁽²⁾	Garnissage / L (mm) / Ø (mm)	
Trahanovsky.[139]	400 -460	10 ⁻³ à 10 ⁻⁵	Sublimation	Horizontale	30 / 2	Vycor®	Tubes Vycor® / NC	NC
Mullen [135]	400 -460	10 ⁻³ à 10 ⁻⁵	Sublimation	Horizontale	31 / 2,8	Vycor®	Tubes Vycor® / ~6 / 7	Centre du four
Al-Sader [137]	460	2,6.10 ⁻²	Sublimation	Horizontale	33 / 2,2	Vycor®	NC	NC
Lazar [138]	460	2,6.10 ⁻²	NC	NC	NC	NC	NC	NC

(1) Trahanovsky et Mullen font partis de la même équipe d'où les dispositifs proches

NC = Non Communiqué

(2) Vycor® est un verre borosilicaté

V.2 Dispositif expérimental mis en œuvre au laboratoire

Le dispositif mis en œuvre au laboratoire est inspiré de travaux trouvés dans la littérature, notamment des travaux de Chuche pour la synthèse d'hétérocycles variés [140]. Il repose sur la géométrie d'un four tubulaire à disposition d'une longueur de 64 cm. Ce four est orienté verticalement, dans le but de pouvoir introduire le réactif en solution par gravité. Les caractéristiques et le plan du dispositif sont affichés dans le Tableau 2.19 et la Figure 2.19.

Tableau 2.19 : Caractéristiques du dispositif de thermolyse sous vide mis en place au laboratoire

Auteur	Temp. (°C)	Pression (mbar)	Méthode d'introduction du réactif	Colonne de réaction			Mesure Temp. / type
				Orientation	L (cm) / Ø (cm)	Verre ⁽¹⁾	
Pouyet	ND	ND	Gravité en solution ou sublimation	Verticale	64 / 3	Pyrex®	Billes verre sodocalcique / 4 Centre du four / thermo-couple

(1) Pyrex® est un verre borosilicaté

ND = non déterminé à ce stade de l'étude

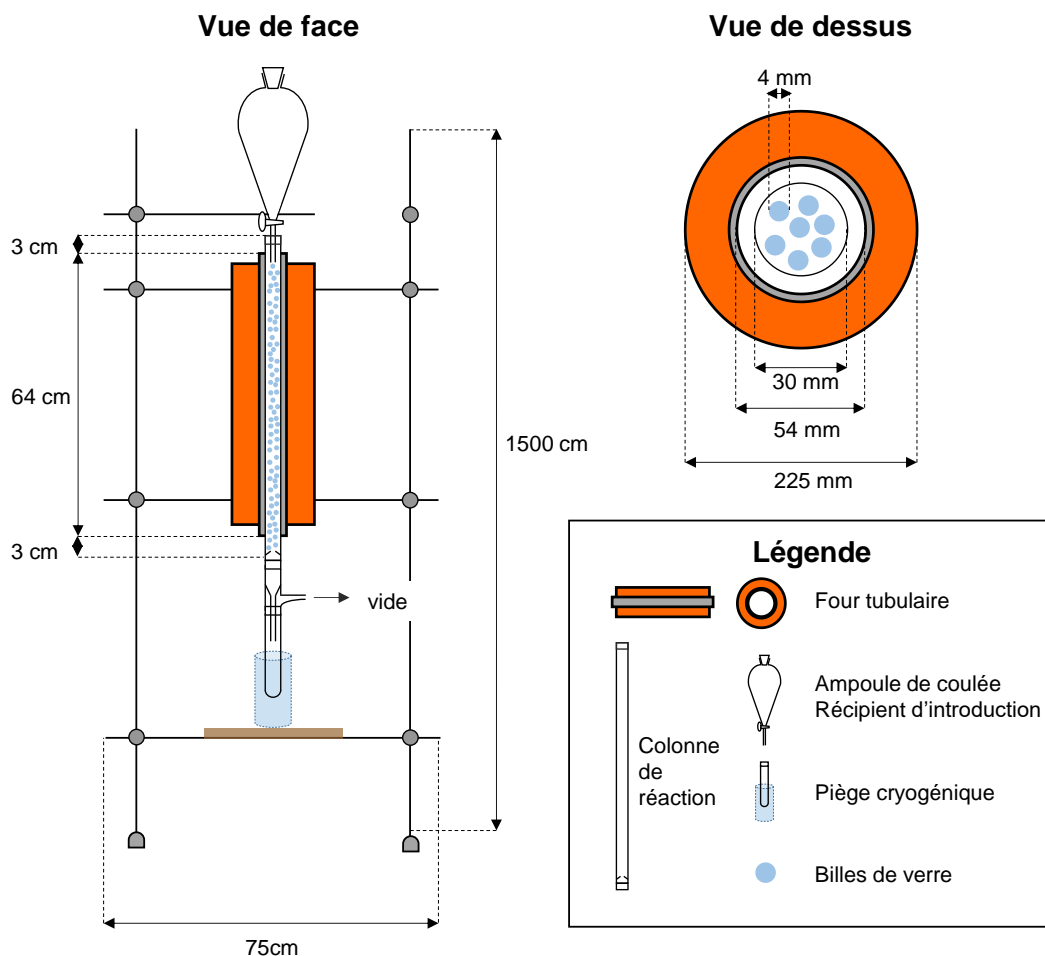


Figure 2.19 : Plan du dispositif expérimental mis en œuvre au laboratoire

Le chauffage intermittent du four piloté par un contrôleur conduit à des variations de $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ par rapport à la consigne de température. L'introduction par gravité en solution a pour but de disperser très rapidement le réactif par vaporisation instantanée du solvant (introduction liquide). Un débit d'introduction constant est difficilement atteignable mais un goutte à goutte rapide a été visé pour chaque expérience. L'introduction gazeuse est réalisée par évaporation ou sublimation du réactif, la nature exacte du changement d'état n'étant pas connue. Par la suite, le terme sublimation seul sera employé afin d'être cohérent avec la littérature. Le récepteur contenant le réactif est chauffé à l'aide d'une bande chauffante à la température nécessaire pour atteindre la température de sublimation. La pression du système est définie en fonction du mode d'introduction du réactif et maintenue à l'aide d'une pompe à membrane ou d'une pompe à palette.

V.3 Comparaison avec la littérature : phényle propargyle éther

Les conditions utilisées pour la thermolyse sous vide du PPE sont inspirées des conditions appliquées dans la littérature, et des possibilités propres du dispositif expérimental mis en place (Tableau 2.20). Les deux méthodes d'introduction décrites dans la littérature par gravité en solution dans le toluène et par sublimation ont pu être utilisées lors de cette étude.

Tableau 2.20 : Conditions utilisées pour la thermolyse sous vide du PPE

Condition	Temp. (°C)	Pression (mbar)	Méthode d'introduction du réactif (Température)	Solvant	Concentration (g/L)	Echelle (g)
1	430-445	60	Gravité	Toluène	25	0,5
2	415-425	5,5.10 ⁻²	Sublimation (70 °C)	-	-	4,0

Contrairement aux résultats obtenus dans la littérature, les signaux de RMN ¹H liés à la fonction chromène sont apparus dans les spectres des produits obtenus par les deux modes d'introduction, à savoir par gravité et par sublimation (Figure 2.20, exemple de la sublimation, condition 2). Les signaux correspondant à la structure 2-indanone et un signal faible similaire à celui du 2-méthylbenzofurane sont également observés. Aucun signal pouvant correspondre à une structure de type benzocyclobutène n'est apparu.

Le composé de type 2-indanone est majoritaire avec une fraction molaire d'environ 60 % lorsque la quasi-totalité des fonctions propargyle sont consommées (condition 1) (Tableau 2.21). Le chromène est tout de même formé à hauteur de 33 % du brut de réaction. Des ratios similaires sont obtenus lors de l'introduction par sublimation (condition 2).

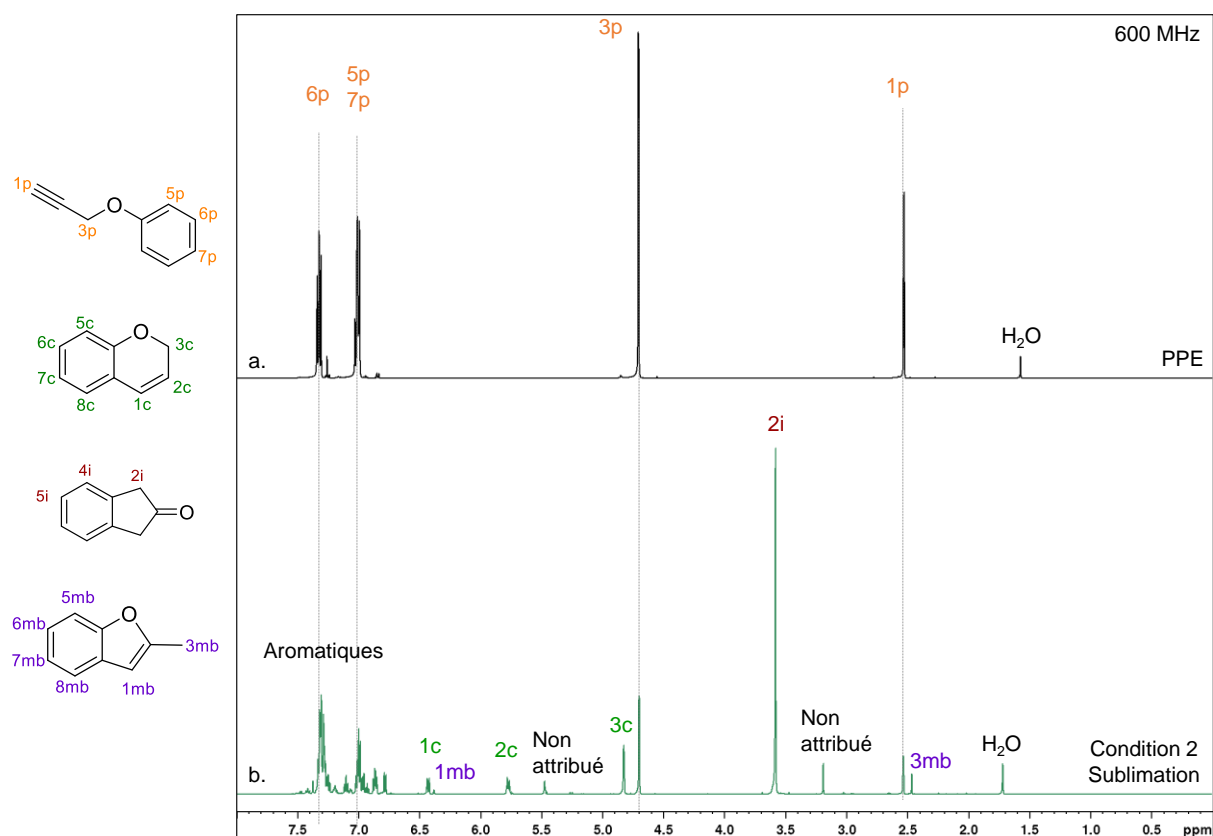
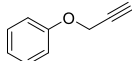

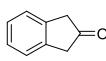
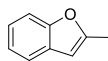


Figure 2.20 : Spectres de RMN ¹H (CDCl₃ – 600 MHz) du PPE (a.) et du brut introduit par sublimation pour la TSV (b., condition 2)

Tableau 2.21 : Résultats obtenus lors de la thermolyse sous vide du PPE

Condition	Rendement (%) ⁽¹⁾	Fractions molaires (%) ⁽²⁾			
					
1	80	2	33	63	2
2	84	31	22	44	3

(1) Calculé à partir de la masse du brut après évaporation du toluène en utilisant une masse molaire de 132,16 g/mol

(2) Les fractions molaires de chaque espèce sont déterminées par intégration des massifs correspondant par RMN ¹H, avec calibration pour 4 H avec le 2 x CH₂ de la structure 2-indanone, avec comme approximation que la somme des 4 produits est égale à 100 %.

Afin de confirmer les structures identifiées par RMN, la chromatographie en phase gazeuse avec une colonne adaptée aux composés apolaires, couplée à une spectrométrie de masse (GC-MS) a été utilisée pour caractériser le brut de réaction de la condition 2 (Figure 2.21).

Les masses molaires des différents produits possibles, que ce soit le PPE, le chromène, la 2-indanone, le 2-méthylbenzofurane sont toutes égales à 132,16 g/mol. Les identifications ont été réalisées à partir des différents fragments identifiés par spectrométrie de masse et des données disponibles dans la littérature.

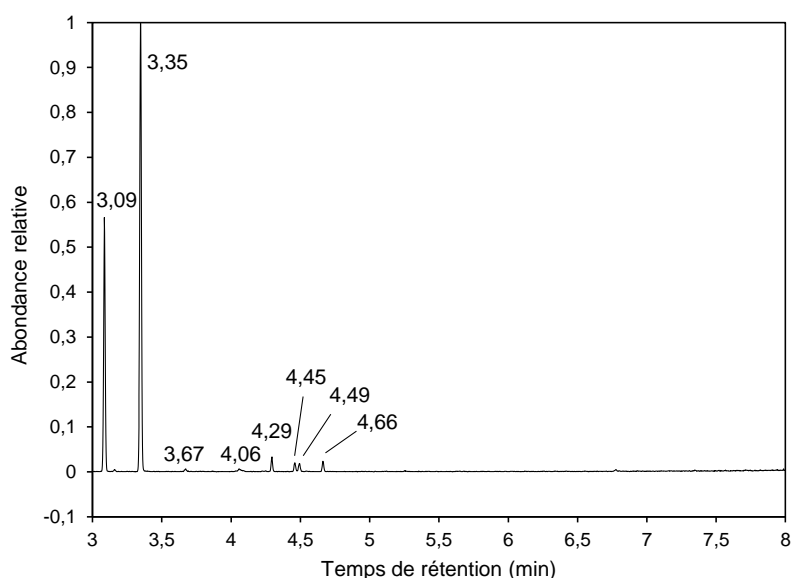


Figure 2.21 : Chromatogramme GC du brut de thermolyse sous vide du phényle propargyle éther (PPE) introduit par sublimation

Le premier pic ($t_r = 3,09$ min) a été identifié comme étant le PPE (Figure 2.22.a.) par comparaison de la fragmentation aux données décrites dans la littérature [141]. Une étude approfondie a permis de montrer que le pic majoritaire de m/z 131 peut en fait provenir de deux cations : un premier cation propargylique issu de la perte d'un proton du carbone propargylique ; et un second cation benzopyrylium issu de la perte de l'hydrogène en α de l'oxygène du chromène. De plus, le pic de m/z 103 est obtenu à partir de l'ion pseudo-

moléculaire de m/z 132 par réarrangement de Claisen puis élimination d'une entité CO suivi de H^+ ou la perte d'un radical CHO^{\bullet} en une étape (Figure 2.23).

Le deuxième pic majoritaire ($tr = 3,35$ min), a été identifié comme étant le composé 2-indanone (Figure 2.22.b.) par comparaison des données de fragmentation à celles décrites dans la littérature [142]. Le composé 2-indanone perd un fragment CO de m/z 28 pour former le benzocyclobutène.

Les pics minoritaires à plus haut temps de rétention n'ont pu être attribués avec certitude. Ils contiennent tous des pics majoritaires correspondant de m/z 131 ou de m/z 132. Le très faible pic à $tr = 3,67$ min a un profil similaire aux données décrites dans la littérature pour le 2H-chromène [143]. La proportion semble cependant très faible par rapport aux rapports trouvés par RMN 1H . Les pics à $tr = 4,29$, 4,45 et 4,49 min ont tous un ion pseudo-moléculaire de m/z 170, pouvant par exemple provenir d'un composé PPE avec un propargyle greffé sur le cycle aromatique. Le composé à $tr = 4,66$ min génère des ions pseudo-moléculaires de m/z 205 et de m/z 220 mais aucune proposition de structure n'a pu être formulée.

Les temps de rétention relativement faibles observés n'excluent pas que des pics se retrouvent hors de la zone de détection choisie.

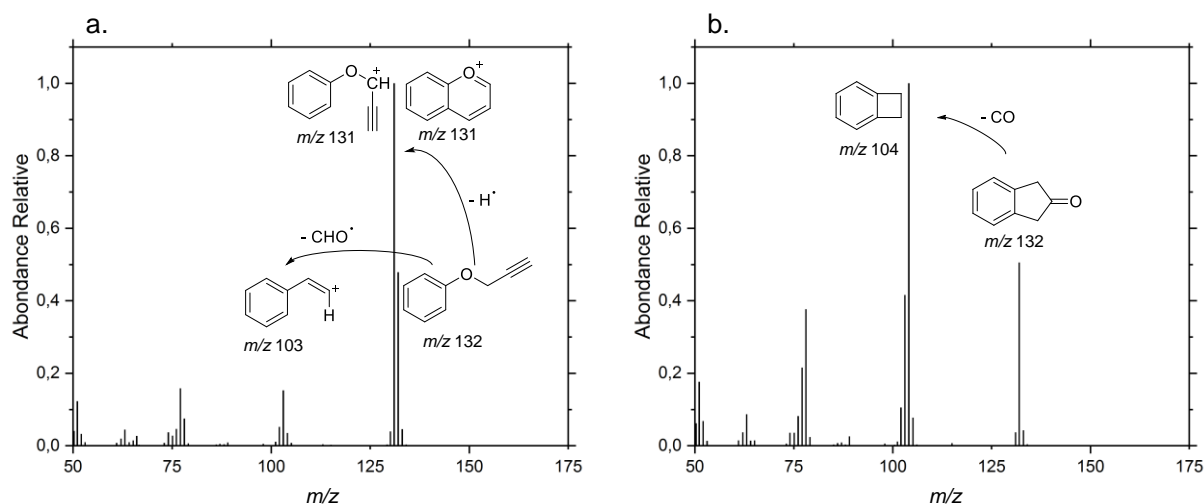


Figure 2.22 : Spectres de masse (EI) des pics à $tr = 3,09$ min (a.) et $tr = 3,35$ min (b.) et propositions de fragmentation à partir des structures supposées

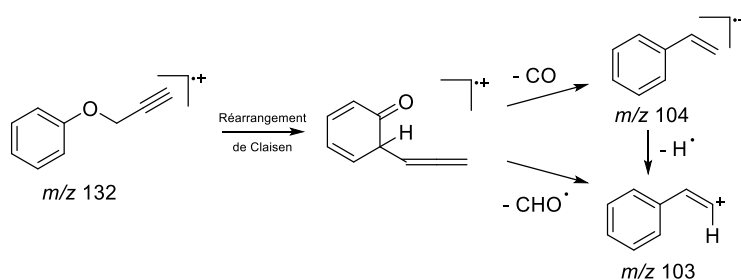


Figure 2.23 : Voie de formation de l'espèce de m/z 103 retenue dans la littérature [141]

La thermolyse sous vide du PPE dans les conditions mises en place au laboratoire permet la formation de composé de type chromène, en contradiction avec la littérature. La formation majoritaire du composé 2-indanone est tout de même observée et d'autres composés en faible proportion, parfois non identifiés, sont également présents. D'après ces résultats prometteurs, il a été envisagé d'appliquer ce procédé sur le composé modèle résorcinol bispropargylé. Une discussion par rapport à la littérature sera proposée dans la partie V.5, p.105.

V.4 Application au composé modèle : le résorcinol bispropargylé

V.4.1 Optimisation des conditions opératoires

Dans le cas du composé modèle, le procédé a été optimisé dans le cas où le réactif est introduit par gravité en solution dans le toluène (entrées 1 à 9, Tableau 2.22). Les paramètres évalués sont principalement la température et la pression au sein de la colonne de réaction. L'introduction par sublimation a donné un résultat immédiatement intéressant et n'a pas nécessité d'optimisation (entrée 10).

D'après les résultats obtenus pour le PPE, les espèces potentiellement présentes dans le milieu à l'issue de la TSV sont : le résorcinol bispropargylé *p*, les intermédiaires mono-propargylé et mono-chromène *pc* et *pc'*, les deux isomères bischromènes *C_{sym}* et *C_{asym}* et le composé 2-indanone *i* (Figure 2.24).

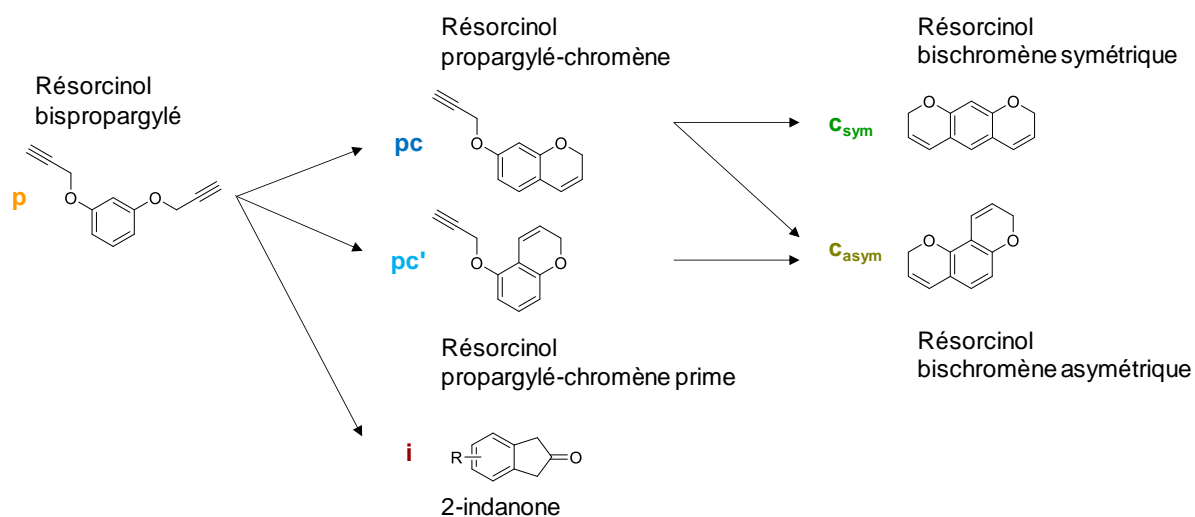


Figure 2.24 : Produits susceptibles d'être obtenus lors de la synthèse par TSV du résorcinol bispropargylé

Malgré les températures de réaction très importantes, relativement peu de produits de dégradation sont observés sur les spectres de RMN ¹H comme montré sur les spectres des bruts de réaction obtenus par chaque mode d'introduction du réactif, c'est à dire par gravité (a.) et par sublimation (b.) (Figure 2.25). Les structures bischromène *C_{sym}* et *C_{asym}* sont identifiées de façon certaine, alors que la formation du composé 2-indanone est supposée

par le massif aux alentours de 3,5 ppm. Les spectres RMN ^{13}C , pouvant confirmer la présence de la cétone, ne sont pas disponibles.

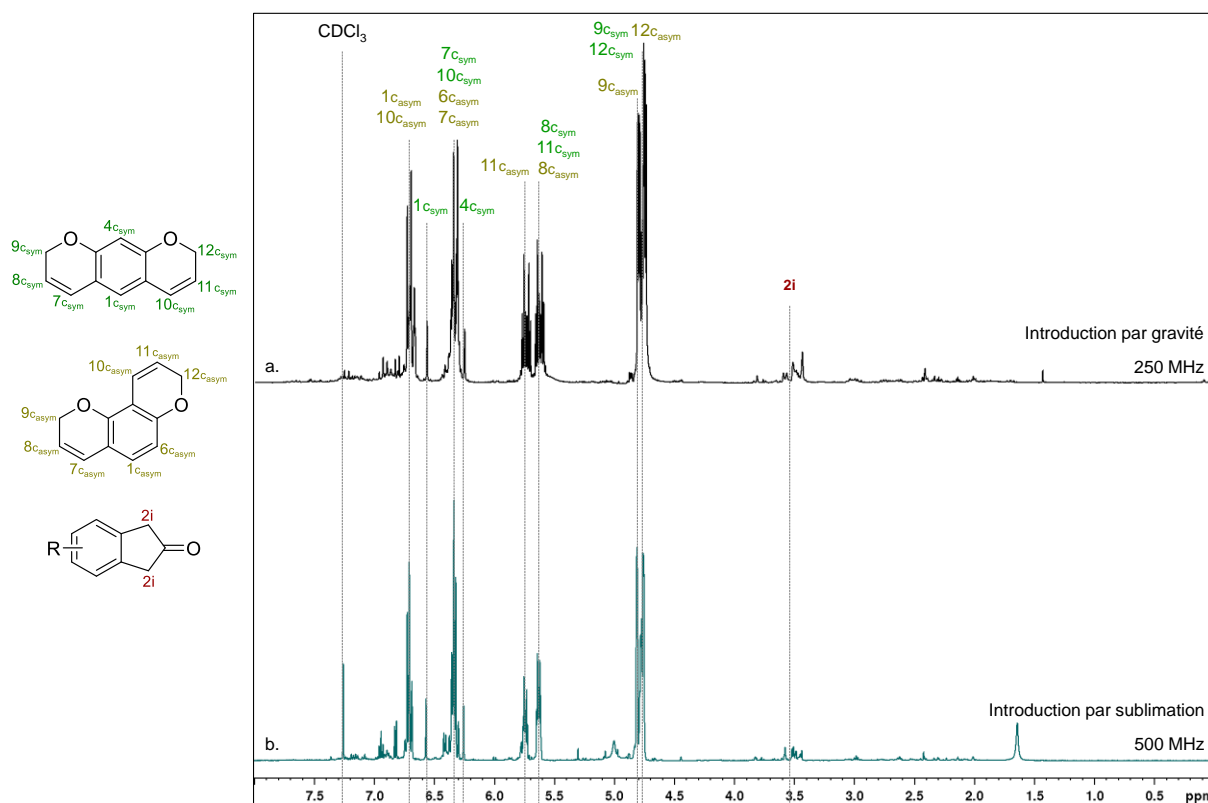


Figure 2.25 : Spectres de RMN ^1H (250 MHz ou 500 MHz – CDCl_3) du brut de la thermolyse sous vide du résorcinol bispropargylé introduit par gravité (a., entrée 6) et sublimation (b., entrée 10)

La fraction molaire de chaque espèce est déterminée par intégration du signal correspondant à partir du spectre RMN ^1H selon la méthode décrite dans la partie III.2.2, p.63 (procédé ©) (Tableau 2.22). La fraction molaire de 2-indanone est déterminée par intégration du signal entre 3,40 et 3,60 ppm par RMN ^1H . Cette méthode de calcul n'inclut potentiellement pas certains composés minoritaires mais permet une comparaison efficace des résultats dans les différentes conditions opératoires.

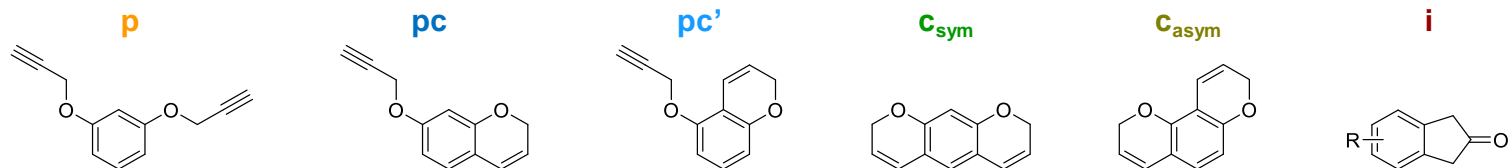


Tableau 2.22 : Résultats obtenus lors de la thermolyse sous vide du résorcinol bispropargylé en fonction des conditions expérimentales

Ent rée	Temp. (°C)	Pression (mbar)	Méthode d'introduction du réactif	Solvant	Concentration (g/L)	Echelle (g)	Rendement (%) ⁽²⁾	Fractions molaires (%) ⁽³⁾⁽⁴⁾					
								f _p	f _{pc}	f _{pc'}	f _{C_{sym}}	f _{C_{asym}}	f _i
1	250	10	Gravité	Toluène	25	0,5	92	100	-	-	-	-	-
2	395-405	10	Gravité	Toluène	25	0,5	94	54	11	10	3	18	4
3	420-430	10	Gravité	Toluène	25	0,5	92	9	8	5	10	59	9
4	445-455	10	Gravité	Toluène	25	0,5	94		1		3	58	38
5	410-430	60	Gravité	Toluène	25	0,5	85	-	-	-	14	76	10
6	410-430	60	Gravité	-	-	8	7	-	-	-	6	77	17
7	420-430	60	Gravité	Toluène	25	10	67		4		4	61	31
8	420-430	60	Gravité	Toluène	30	10	83	-	-	-	5	72	23
9	415-425	5,5.10 ⁻²	Sublimation (130 °C)	-	-	4	90	-	-	-	16	77	7

(1) En surbrillance bleue, aide à la visualisation de la modification d'une condition opératoire d'une ligne par rapport à la précédente

(2) Calculé à partir de la masse obtenue du brut en utilisant une masse molaire de 186,21 g/mol.

(3) Les fractions molaires de chaque espèce sont déterminées par intégration des massifs correspondant par RMN ¹H, avec calibration pour 4 H avec le 2 x CH₂ des structures chromènes, et en considérant la somme des 6 produits égale à 100 % (explication précise dans la partie expérimentale).

(4) Une fraction molaire commune à 3 colonnes signifie que le pourcentage est commun à plusieurs espèces, car leur quantité très faible ne permet pas de les distinguer par RMN ¹H. Exemple : 4 signifie qu'il y a 1,6 % molaire de composés p et/ou pc et/ou pc'.

Influence de la température. La température du système a une forte influence sur les produits obtenus à l'issue la réaction.

Une température de 250 °C ne produit pas de réarrangement et le composé résorcinol bispropargylé est récupéré intact en sortie de colonne (entrée 1). La perte de produit observée correspond aux résidus de réactif qui n'ont pas réagi en tête de colonne (rendement de la réaction de 92 %).

En revanche, une température de 400 °C entraîne une conversion partielle du réactif avec une fraction molaire résiduelle d'environ 50 % de résorcinol bispropargylé p (entrée 2). Le brut de réaction comprend notamment une fraction molaire d'isomère bischromène asymétrique c_{asym} de 18 % contre seulement 3 % de d'isomère bischromène symétrique c_{sym} , résultat qui diffère des teneurs habituellement rencontrées dans les procédés ②Ⓐ et ②Ⓑ. Un massif correspondant au déplacement chimique du composé 2-indanone i est également identifié à hauteur de 4 %.

Une température de 420 °C - 430 °C entraîne une conversion plus conséquente, avec une fraction molaire de réactif résiduel de seulement 9 % dans le brut de réaction (entrée 3). Le composé majoritaire est le bischromène c_{asym} avec une fraction molaire de 59 %, contre seulement 10 % de bischromène c_{sym} , confirmant la formation préférentielle de ce bischromène par rapport à l'autre. Le composé 2-indanone i est présent avec une fraction molaire de 9 %.

Une température de 450 °C entraîne une conversion quasi-totale du réactif, toujours en faveur de l'isomère bischromène c_{asym} avec une fraction molaire de 58 % (entrée 4). De plus, cette température favorise grandement la formation du composé 2-indanone i avec une fraction molaire qui atteint 38 %.

Cette étude a permis de sélectionner une température comprise entre 420 °C - 430 °C puisqu'elle permet d'atteindre une conversion importante du réactif tout en limitant la formation de composé 2-indanone. Cependant, la fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ est encore trop importante pour permettre d'avoir une enthalpie de polymérisation inférieure à 500 J/g.

Influence de la pression. Le deuxième paramètre pouvant influencer la conversion du réactif est le temps de séjour, qui peut être augmenté par l'application d'un vide moins important. La pression du système a donc été augmentée de 10 à 60 mbar (entrée 5).

Une diminution du rendement a été observée, suggérant une polymérisation plus importante du composé sur la colonne, car le vide moins important signifie que l'effet dispersant est moindre lors de la vaporisation flash du solvant (d'une valeur supérieure à 90 % à environ 85 %). La fonction propargyle a été totalement convertie, avec la formation préférentielle du chromène c_{asym} avec une fraction molaire de 76 %, ainsi que le composé 2-indanone avec une fraction molaire de 10 %.

Les résultats intéressants de cet essai ont conduit à sélectionner ces conditions pour tester une échelle plus importante.

Influence de la présence de solvant. L'introduction sans solvant par gravité a permis d'obtenir un rendement de seulement 7 %, s'expliquant par une polymérisation très

importante en tête de colonne (entrée 6). Cette expérience valide l'intérêt de l'effet de dispersion de l'évaporation flash du toluène au contact des billes de verre.

Influence de l'échelle. La montée en échelle à 10 g de réactif a entraîné une perte significative de rendement (67 % contre 85 % précédemment) qui s'explique par une importante polymérisation sur la colonne de réaction (entrée 7). Cette polymérisation peut être expliquée par un débit d'entrée plus important, ne permettant pas une bonne dispersion du réactif, ainsi qu'un colmatage par cristallisation du produit à la sortie au niveau du piège cryogénique. Le brut de réaction a une fraction molaire de chromène c_{asym} de 61 % et une fraction molaire de 2-indanone de 31 %.

Un deuxième essai a été entrepris afin d'éviter le colmatage de la sortie, par un refroidissement plus progressif du produit en sortie de colonne (entrée 8, glace plutôt qu'azote liquide). Ce nouveau refroidissement s'est révélé insuffisant pour recondenser toutes les vapeurs et une partie du produit a été piégée dans le second piège cryogénique qui protège la pompe. Le rendement est de 83% et une quantité toujours importante de composé 2-indanone est formée (23 %), montrant que le dispositif n'est pas adapté pour des quantités aussi importantes.

Introduction par sublimation. L'introduction par sublimation nécessite une pression plus basse de $5,5 \cdot 10^{-2}$ mbar et un préchauffage du récipient d'introduction à 130 °C (entrée 9). Le rendement obtenu est de 90 %, avec une conversion totale des fonctions propargyle. Le brut est composé d'une fraction molaire de 16 % de bischromène c_{sym} , 77 % de bischromène c_{asym} et 7 % de composé 2-indanone.

La thermolyse sous vide permet une conversion totale du résorcinol bispropargylé en bischromène avec un rendement quantitatif et une proportion relativement faible de coproduits. Ces résultats sont donc totalement contradictoires avec la littérature.

L'introduction par sublimation apparaît comme une méthode de choix permettant d'atteindre une conversion totale des fonctions propargyle, une faible fraction molaire de composé non désiré de type 2-indanone et l'exclusion de l'utilisation de solvant, qui permet d'introduire une quantité plus importante de réactif pour un même volume.

V.4.2 Identification des espèces par GC-MS

Une analyse par GC-MS a été effectuée sur le brut de réaction issu de l'entrée 9, où le réactif est introduit par sublimation (Figure 2.26).

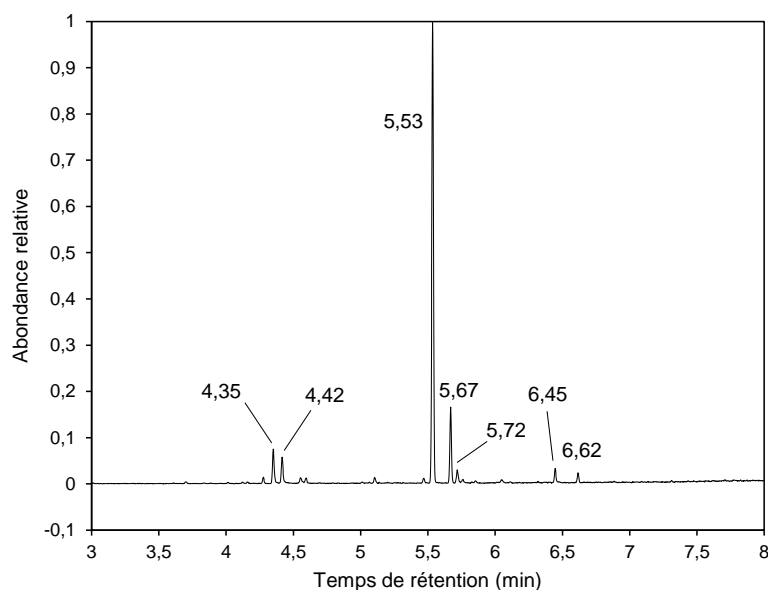


Figure 2.26 : Chromatogramme GC du brut de TSV du résorcinol bispropargylé introduit par sublimation (entrée 10)

Un pic majoritaire est identifié à $t_r = 5,53$ min. D'après les proportions, avec l'hypothèse que les isomères chromène s'ionise de la même manière, il est très probable que ce composé soit le bischromène asymétrique. La comparaison des fragments du spectre de masse avec les données de la littérature confirme la structure chromène (Figure 2.27.a.). Le pic plus faible à $t_r = 5,67$ min a un spectre de masse proche de celui du pic majoritaire, et est donc attribué à la deuxième forme bischromène symétrique. L'abondance relative des deux pics, 13 % et 80 % (de façon que $C_{\text{sym}} + C_{\text{asym}} = 93$ %) est comparable aux fractions molaires déterminées par RMN ^1H (16 % et 77 %, respectivement).

Les pics minoritaires sont difficiles à attribuer. Les composés observés avec les temps de rétention les plus faibles ($t_r = 4,35$ min et $t_r = 4,42$ min) sont très proches et théoriquement associés à des composés plus polaires (Figure 2.28.a.). L'ion pseudo-moléculaire de m/z 148 semble perdre facilement un hydrogène avec une abondance relative des deux ions rappelant fortement la distribution rencontrée dans le cas d'un chromène (Figure 2.27). L'hypothèse d'un mono-chromène engendré par la perte d'une fonction propargyle, donnant une fonction phénolique, serait cohérente avec le caractère plus polaire identifié.

Le composé à $t_r = 5,72$ min est caractérisé par un ion pseudo-moléculaire de m/z 186 qui perd difficilement un hydrogène, ce qui est caractéristique du composé 2-indanone (Figure 2.28.b.). La fragmentation reste toutefois complexe et suggère une structure mono-chromène, mono-indanone.

Enfin, à $t_r = 6,45$ min et $t_r = 6,62$ min, les masses rencontrées sont plus importantes et pourraient correspondre à un bischromène ou un bis-2-indanone porteur d'une fonction propargyle supplémentaire (Figure 2.28.c.). Les fragments sont toutefois complexes et ne permettent pas de conclure avec certitude.

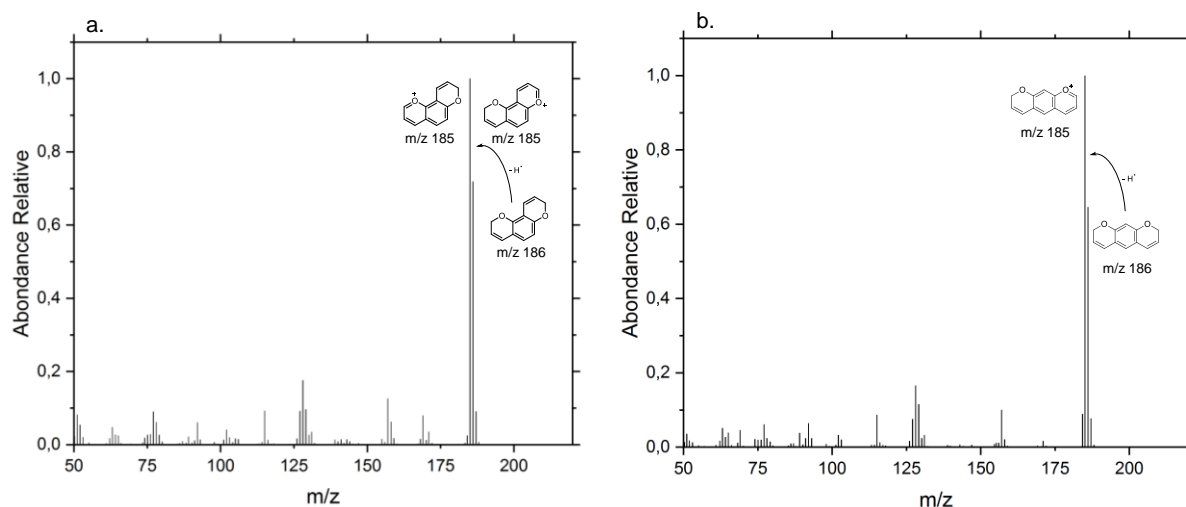


Figure 2.27 : Spectres de masse (EI) des composés majoritaires à $t_r = 5,53$ min (a.) et $t_r = 5,67$ min (b.)

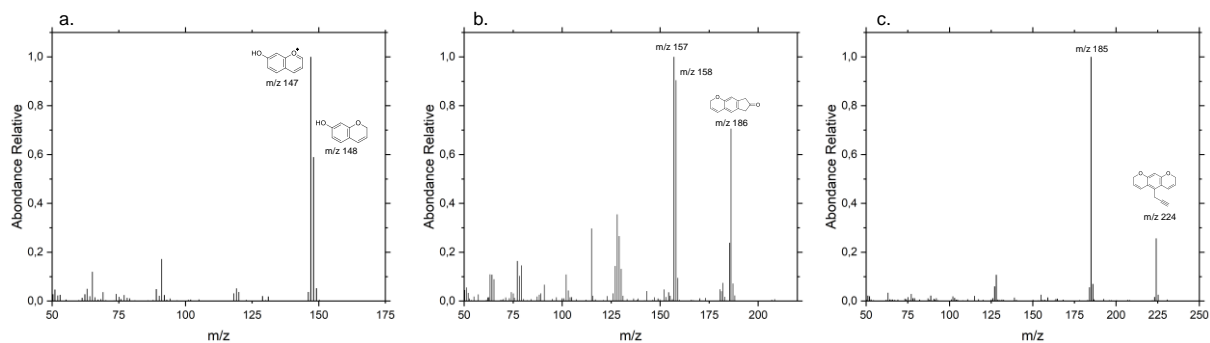


Figure 2.28 : Spectres de masse (EI) des composés minoritaires à $t_r = 4,42$ min (a.), $t_r = 5,72$ min (b.) et $t_r = 6,45$ min (c.)

Cette étude permet de confirmer que les principales espèces formées lors de cette réaction sont bien les deux isomères de résorcinol bischromène. Des composés minoritaires phénoliques et 2-indanone semblent bien être présents dans le brut de réaction, ainsi que quelques structures de plus haut poids moléculaire issues du greffage d'une fonction propargyle sur le cycle aromatique, bien que l'attribution complète et parfaitement argumentée ne soit pas possible.

V.5 Discussion des résultats

De manière générale, le dispositif mis en place au laboratoire permet d'accéder à la fonction chromène. Le réarrangement du PPE entraîne tout de même la formation majoritaire du composé 2-indanone, que ce soit avec une introduction par gravité ou par sublimation. En revanche, les résultats obtenus avec le résorcinol bispropargylé sont vraiment encourageants. Différentes conditions permettent d'atteindre une conversion totale des

fonctions propargyle avec des rendements quantitatifs, tout en minimisant la formation de coproduits de réaction.

En observant le mécanisme décrit dans la littérature, l'étape clé qui mène soit au chromène, soit à la 2-indanone est le réarrangement de int1, formé par suite du réarrangement de Claisen (Schéma 2.15). Il a été montré par différentes équipes, sur la base de calculs théoriques, que la source d'hydrogène pour la tautomérisation provient préférentiellement d'un phénomène intermoléculaire, et non intramoléculaire (Figure 2.2, p.49). Le transfert intramoléculaire n'est pas exclu mais seulement défavorable énergétiquement par rapport au transfert intermoléculaire.

En se basant sur ces données, et compte tenu des résultats obtenus pour la TSV du PPE dans la littérature, il semblerait que la formation de int2', par réaction de cycloaddition intramoléculaire, a une énergie d'activation plus faible que le transfert de proton intramoléculaire. Ce postulat pourrait être confirmé par des calculs théoriques de la réaction de cycloaddition afin d'obtenir int2' et des deux voies d'obtention supposées de int2 (intramoléculaire et intermoléculaire).

Cette réflexion suggère que les résultats obtenus lors de cette étude s'expliquent par la possibilité d'un transfert d'hydrogène intermoléculaire, qui n'a pas été possible dans les conditions mises en œuvre dans la littérature.

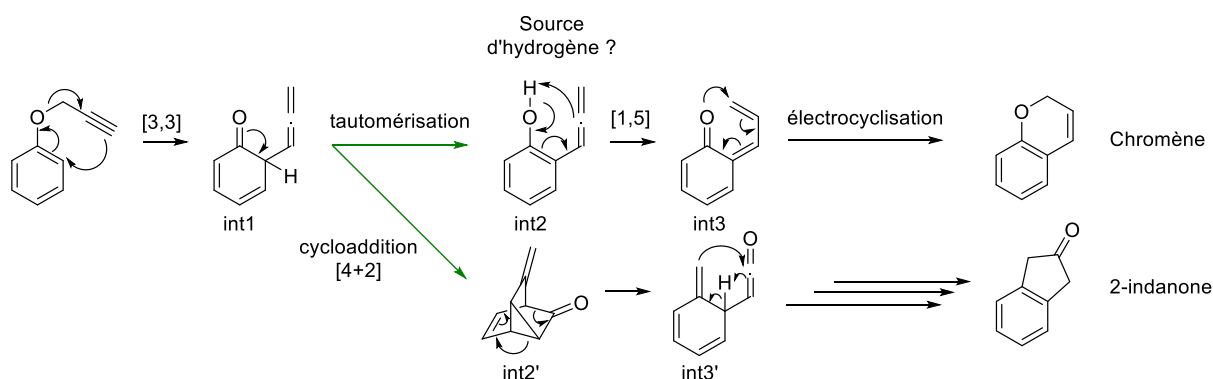


Schéma 2.15 : Produits et mécanismes associés lors de la thermolyse sous vide du PPE

Plusieurs scénarios peuvent être formulés pour appuyer cette réflexion :

- L'espacement moléculaire physique est moins prononcé dans ces travaux que dans ceux de la littérature et permet toujours un échange d'hydrogène intermoléculaire, le chromène constituant un bon donneur d'hydrogène. Ce paramètre est régi par le vide appliqué au sein de la colonne, qui est similaire dans nos travaux et la littérature lors de l'introduction par sublimation ;
- Les énergies nécessaires pour le mécanisme de transfert d'hydrogène intramoléculaire et de cycloaddition sont proches et entraînent une compétition entre les deux réactions. Cependant, le chromène n'est pas observé dans la littérature à des températures comparables ;

- L'hydrogène est fourni par le toluène, solvant utilisé pour l'introduction par gravité. Cependant, l'introduction par sublimation, sans solvant, permet également d'obtenir la structure chromène ;
- L'hydrogène est fourni intramoléculairement, mais par un autre mécanisme que celui étudié dans les études théoriques, notamment dans le cas des composés difonctionnels.

Ou, le mécanisme de cycloaddition à partir de int1 pour former int2' est défavorisé par la présence de substituants sur le cycle aromatique, et l'énergie d'activation de la cycloaddition devient supérieure à l'échange intramoléculaire.

Ces deux hypothèses semblent partiellement réfutées par l'observation de la formation de chromène même lors de la reproduction des conditions de la littérature avec le PPE. La fraction molaire de bischromène beaucoup plus importante dans le cas du résorcinol bispropargylé prouve cependant une influence notable des substituants envers la formation de chromène ;

- L'hydrogène provient de l'environnement réactionnel, par exemple par interaction avec la colonne ou les billes en verre. Les colonnes et le garnissage utilisés dans la littérature sont en verre borosilicaté, de même que la colonne utilisée dans ces travaux. En revanche, les billes en verre constituant le garnissage sont en verre sodo-calcique, et pourraient éventuellement agir comme source d'hydrogène extérieure.

L'hypothèse du type de garnissage constitue actuellement la piste privilégiée. Des essais complémentaires, notamment par marquage isotopique, sont nécessaires pour éclaircir totalement cette différence.

Un autre phénomène intéressant est la formation préférentielle de l'isomère bischromène asymétrique C_{asym} dans le cas du résorcinol bispropargylé (Schéma 2.16). L'isomère C_{asym} peut être obtenu soit par l'intermédiaire pc, soit par l'intermédiaire pc'. Les expériences entraînant une conversion partielle des fonctions propargyle montrent la présence des intermédiaires pc et pc' avec une fraction molaire de l'intermédiaire pc supérieure à l'intermédiaire pc' (entrées 2 ou 3). Ce constat élimine l'hypothèse d'un réarrangement simultané des deux fonctions qui pourraient s'échanger leur hydrogène, et valide le schéma de réactions consécutives classique observé dans les autres procédés de synthèse.

L'hypothèse proposée, sans preuve analytique ou théorique, est que le produit du réarrangement de Claisen (int1) de p à pc' ou de pc à C_{asym} est favorisé par la formation d'une liaison hydrogène avec l'éther en *ortho* (symbolisé entre crochet sur le Schéma 2.16). Cette formation préférentielle ne serait pas retrouvée lors du réarrangement en voie liquide car la liaison faible entre l'hydrogène et l'éther ne pourrait pas s'établir à cause des interactions avec le solvant.

Des études théoriques et de marquages isotopiques sont nécessaires pour comprendre pleinement les mécanismes mis en jeux.

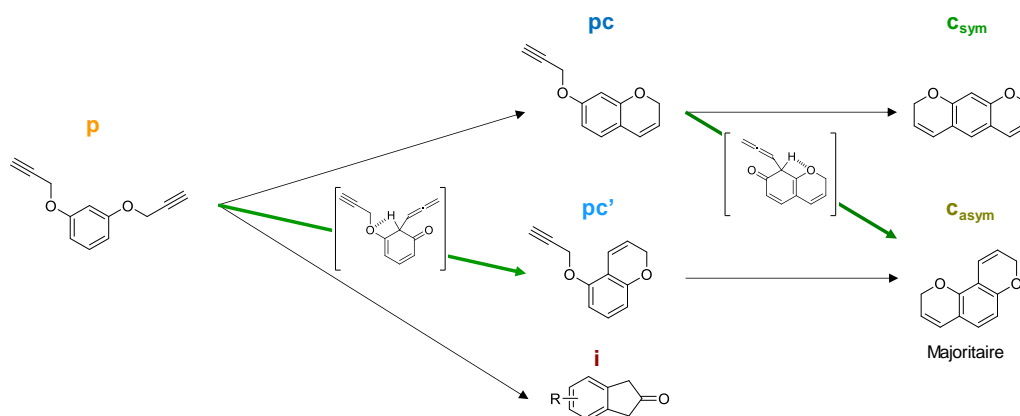


Schéma 2.16 : Mécanisme proposé pour la formation préférentielle de l'isomère bischromène asymétrique lors de la thermolyse sous vide du résorcinol bispropargylé

La thermolyse sous vide est une technique prometteuse pour la conversion d'éther de propargyle aromatique en chromène. Elle présente plusieurs avantages par rapport aux autres procédés, notamment de ne pas utiliser de catalyseur et -potentiellement- de s'affranchir de solvant. Le produit est introduit pur pour récupérer directement le chromène en sortie. Les résultats divergents obtenus par rapport à la littérature ne sont pas totalement élucidés et méritent d'être approfondis, de même que la formation préférentielle de l'isomère bischromène asymétrique. Des études théoriques et de marquage isotopique sont nécessaires pour continuer la discussion.

Une optimisation des conditions de purification (distillation sous vide pour éliminer les faibles masses, courte colonne de silice pour éliminer les composés très polaires, etc.) est à envisager pour transposer le procédé au niveau industriel, mais n'a pas été évalué dans ce travail. La montée au niveau industriel nécessite également une installation, un dimensionnement et une optimisation spécifique du procédé à chaque substrat.

VI. Propriétés d'intérêt applicatif des produits de conversion du résorcinol bispropargylé obtenus par les procédés ② ④ ⑥ ⑦

Les trois procédés optimisés de la voie ②, ④, ⑥ et ⑦, ont permis l'obtention de produits bischromène capables de polymériser et former des réseaux polymères prometteurs vis-à-vis du cahier des charges présenté dans la conclusion du Chapitre 1. Les propriétés essentielles d'enthalpie de polymérisation et de taux de coke, ainsi que les propriétés thermomécaniques ont été évaluées sur un lot type des produits issus de chaque procédé (Tableau 2.23).

La perte de masse lors de la polymérisation et la viscosité n'ont pas été évaluées lors du développement des différents procédés. Cependant, toutes les résines ont un aspect macroscopique liquide qui a permis la réalisation de barreaux en vue des caractérisations thermomécaniques. Ces propriétés ont été étudiées par la suite lors de l'étude approfondie d'un produit issu d'un des procédés (Chapitre 3, partie Chapitre 3.III, p.129).

Tableau 2.23 : Conditions de synthèse de chaque lot issu des procédés ②①③④

Procédé	Description	Conditions	$f_{\text{propargyle}}$ (%)
① Cu(I)	Catalyse avec Cu(I)Cl	Anisole, 155 °C, 4 h, 1000 ppm CuCl	5
② Or(I)	Catalyse avec complexe or(I)	THF, 50 °C, 3 h, 0,3 %mol Echavarren	24
③ TSV	Thermolyse sous vide	Toluène, 420 °C – 430 °C, 60 mbar	0

VI.1 Enthalpie de polymérisation

L'énergie libérée pendant la polymérisation est évaluée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Tableau 2.24 et Figure 2.29). Les trois lots choisis ont des fractions molaires différentes en fonctions propargyle résiduelles $f_{\text{propargyle}}$. De ce fait, les profils des thermogrammes des produits issus des procédés ① et ③ sont impactés par une différence d'amplitude du signal du flux thermique, donc une différence d'enthalpie. Cependant, les températures $T_{p,0}$, $T_{p,max}$, et $T_{p,f}$ sont très proches. Le tracé correspondant au procédé ② comporte deux exothermes du fait de la présence du catalyseur résiduel comme explicité dans la partie IV.3 de ce chapitre, p.83. Le premier exotherme est attribué à la conversion en chromène des fonctions propargyle résiduelles et le deuxième à la polymérisation des fonctions chromène (qui ne sont pas catalysées par le catalyseur de Echavarren). L'enthalpie s'en trouve légèrement diminuée par rapport à l'enthalpie théorique s'il n'y avait qu'un exotherme.

Tableau 2.24 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC des produits issus des procédés ②①③④

Procédé	Pic	$T_{p,0}$ (°C) ⁽¹⁾	$T_{p,max}$ (°C) ⁽²⁾	$T_{p,f}$ (°C) ⁽³⁾	Enthalpie (J/g)
① Cu(I)		203	224	247	400
② Or(I)	1 ^{er}	122	158	183	545
	2 ^{ème}	206	241	267	
③ TSV		184	217	250	290

(1) Température initiale de polymérisation (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)

(2) Température du maximum du pic de polymérisation

(3) Température de fin de polymérisation

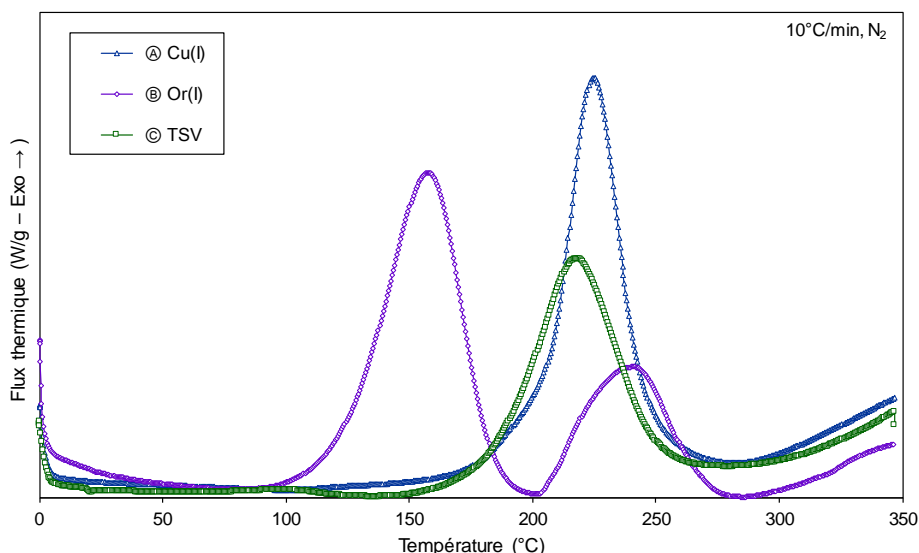


Figure 2.29 : Thermogrammes DSC des lots obtenus par les procédés ②①③③

L'obtention de plusieurs lots de résine avec une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ variable a permis la détermination de la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles maximale tolérée afin d'obtenir une enthalpie de polymérisation inférieure à 500 J/g (Figure 2.30). La corrélation établie est valable pour tous les procédés d'obtention des composés bischromène, sauf pour le procédé ③ à l'or(I) lorsque du catalyseur résiduel est présent.

Le point correspondant à une fraction molaire de 1 est le résorcinol bispropargylé pur et le point correspondant à une fraction molaire de 0 est le résorcinol bischromène pur obtenu par distillation du produit de réaction de la voie ① à conversion totale (comprenant les 2 isomères).

En utilisant l'équation de la régression linéaire, une fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ d'environ 11 % maximum est tolérée dans le cas du substrat résorcinol. Cette valeur est dépendante de la masse molaire du substrat utilisé.

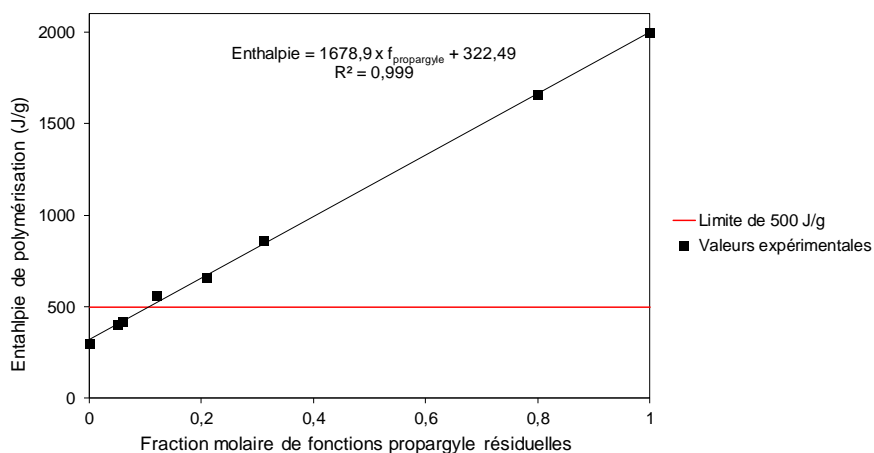


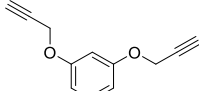
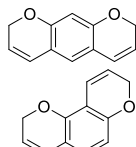
Figure 2.30 : Relation entre enthalpie de polymérisation et fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles pour le substrat résorcinol

L'enthalpie de polymérisation en kJ/mol de fonctions réactives (propargyle et chromène) est obtenue à partir des enthalpies obtenues pour les formes pures du substrat résorcinol (Équation 2.1 et Tableau 2.25). Dans l'enthalpie de polymérisation de la fonction propargyle, est théoriquement incluse l'enthalpie de polymérisation de la fonction chromène. Ces valeurs peuvent être ensuite utilisées pour calculer l'enthalpie de polymérisation pour un substrat propargyle ou chromène donné, ainsi que calculer la fraction molaire maximum théorique de fonctions propargyle résiduelles pour une masse molaire et une fonctionnalité donnée.

$$(2.1) \quad \Delta H_{\text{polym}}^{\text{mol}} = \frac{\Delta H_{\text{polym}}^{\text{g}} \times M}{1000 \times F} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta H_{\text{polym}}^{\text{mol}} : \text{Enthalpie de polymérisation de la résine en } \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta H_{\text{polym}}^{\text{g}} : \text{Enthalpie de polymérisation de la résine en } \frac{\text{J}}{\text{g}} \\ F : \text{fonctionnalité de la molécule} \\ M : \text{Masse molaire de la molécule } \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{cases}$$

Équation 2.1 : Conversion de l'enthalpie en J/g en kJ/mol

Tableau 2.25 : Détermination de l'enthalpie de polymérisation en kJ/mol de fonction réactive à partir du résorcinol

Fonction	Structure	M (g/mol)	F	Enthalpie (J/g)	Enthalpie (kJ/mol C≡C ou chromène)
Propargyle		186,21	2	2000	186
Chromène		186,21	2	300	28

Il a été montré qu'il est possible d'atteindre des fractions molaires $f_{\text{propargyle}}$ inférieures à 11 % quel que soit le procédé utilisé. De ce fait, ce critère est respecté pour tous les procédés et ne sera pas un critère discriminant entre les 3 voies de synthèse.

VI.2 Taux de coke

Le taux de coke, défini dans le Chapitre 1, partie II.3, p.18, est évalué par analyse thermogravimétrique (TGA) sur des échantillons non broyés (Tableau 2.26 et Figure 2.31). Quel que soit le procédé utilisé, le taux de coke est supérieur à 60 %. Les profils thermogravimétriques sont proches, avec toutefois une stabilité supérieure du produit issu du procédé ①. Les bruts de réaction ayant été utilisés sans purification particulière, les coproduits et impuretés de type 2-méthylbenzofurane et 2-indanone des procédés ② et ③ sont toujours présents dans la résine et peuvent fragiliser le réseau. Les oligomères formés dans le procédé ① s'intègrent au réseau sans le fragiliser ce qui peut expliquer les températures $T_{d,0}$, $T_{d,1/2}$ plus élevées ainsi qu'un taux de coke légèrement supérieur à 65 %.

Le réseau obtenu par le procédé ③ à la température $T_{d,5}$ la plus élevée, mais présente *in fine* le taux de coke le plus faible (63 %) ainsi que deux pics dans la dérivée de la perte de masse à 379 °C et 402 °C (Figure 2.31.b.). Le réseau obtenu par le procédé ② à les températures $T_{d,0}$, $T_{d,5}$, et $T_{d,1/2}$ les plus faibles, mais une dérivée de la perte de masse plus progressive. Sa température $T_{d, \max}$ est la plus élevée (414 °C) et son taux de coke est intermédiaire (64 %).

Tableau 2.26 : Indicateurs de la stabilité thermique extraits des TGA en fonction des procédés utilisés pour la synthèse des chromène

Procédé	$T_{d,0}$ (°C) ⁽¹⁾	$T_{d,5}$ (°C) ⁽²⁾	$T_{d,1/2}$ (°C) ⁽³⁾	$T_{d,\max}$ (°C) ⁽⁴⁾	Taux de coke (%)
① Cu(I)	202	380	487	373	65
② Or(I)	182	385	466	1 ^{er} pic 379 2 ^{ème} pic 402	63
③ TSV	123	362	452	414	64

- (1) Température initiale de dégradation (déterminée à une perte de masse de 0,5 %)
(2) Température à une perte de masse de 5 %
(3) Température à laquelle 50 % de la perte de masse finale est atteinte
(4) Température lorsque la vitesse de la perte de masse atteint son maximum (max de la dérivée)

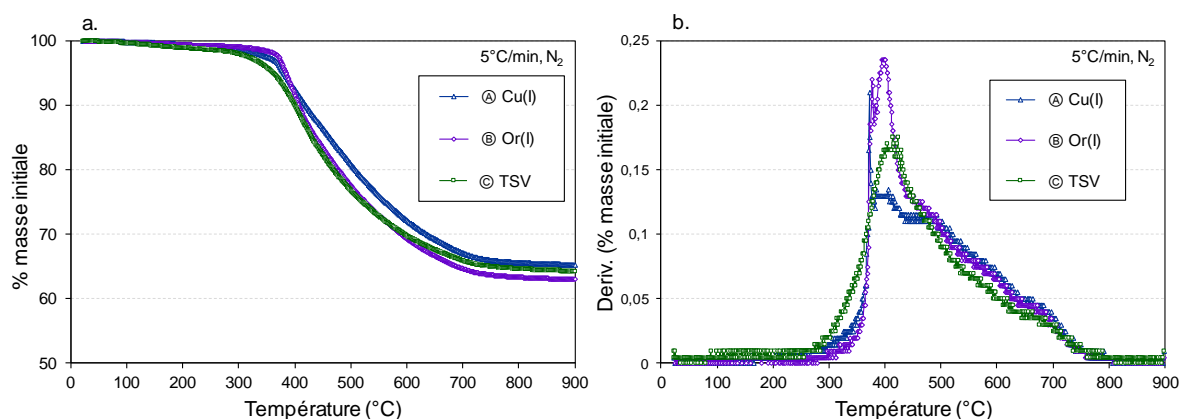


Figure 2.31 : Pertes de masse déterminées par TGA (a.) et leurs dérivées (b.) des produits obtenus par les trois procédés

Le coke est rigide, intègre et non friable quel que soit le procédé utilisé. Le taux de coke est donc compatible avec le cahier des charges dans tous les cas. Le produit issu du procédé ① semble présenter la meilleure stabilité thermique avec ses indicateurs légèrement plus élevés.

Des analyses élémentaires ont été réalisées sur le résorcinol bispropargylé, la résine résorcinol bischromène issue de la voie ①, les polymères obtenus à partir de chaque procédé ①, ② et ③ après polymérisation jusqu'à 180 °C et les cokes obtenus à partir de ces polymères (Tableau 2.27).

La valeur obtenue pour le résorcinol bispropargylé met en évidence des pourcentages en carbone et en hydrogène plus faibles que la valeur théorique calculée à partir de la structure idéale. Ces pourcentages diminuent encore davantage dans le cas du résorcinol bischromène obtenu par le procédé ① pour atteindre environ 75,5 %. Ces valeurs suggèrent par exemple une sensibilité des molécules à l'oxydation.

Une fois réticulés, les polymères ont des pourcentages en carbone compris entre 74 et 75 %. Cet écart pourrait conforter la capture d'oxygène lors de l'étape de polymérisation (le ratio C/H est du même ordre de grandeur).

Lors de la cokéfaction, les hétéroatomes et la proportion d'hydrogène dans le réseau sont largement diminués, de telle sorte que la teneur massique en carbone est de l'ordre de 90 % et la proportion d'hydrogène est de 1 %. Entre les trois procédés, le polymère issu du procédé ① a eu la plus haute valeur avec 92 % de carbone. Couplé avec son meilleur taux de coke, ce procédé permet d'obtenir le réseau de meilleure qualité. La valeur pour le polymère issu du procédé ② est particulièrement basse (85 %), qui, associée à son taux de coke le plus bas, suggère que le réseau est moins cohésif et moins stable. La proportion de composé 2-méthylbenzofurane étant très faible, ces fragilités proviennent d'une autre source, potentiellement le catalyseur à l'or(I) toujours présent dans la résine (0,3 % molaire).

Tableau 2.27 : Analyses élémentaires des monomères (résorcinol bispropargylé et résorcinol bischromène obtenus par le procédé ①) et polymères et cokes obtenus par les procédés ①, ② et ③

Procédé	Traitement thermique (°C) ⁽¹⁾	N (%m)	C (%m)	H (%m)	S (%m)	Autres (%m)
Théorique	-	0	77,40	5,41	0	17,19
Résorcinol bispropargylé	aucun	0	75,88	5,24	0	18,88
Résorcinol bischromène ①	aucun	0	75,51	5,14	0	19,35
① Cu(I)	180	0	74,26	5,02	0	20,72
② Or(I)	180	0	74,74	5,24	0	20,02
③ TSV	180	0	74,79	5,13	0	20,08
① Cu(I)	900	0,32	92,19	0,99	0	6,5
② Or(I)	900	0	85,83	0,97	0	13,2
③ TSV	900	0,3	90,08	0,82	0	8,8

(1) Température maximum appliquée sur l'échantillon,
180 °C = après un traitement thermique de 2 h à 180 °C
900 °C = après TGA

VI.3 Propriétés thermomécaniques

Les propriétés thermomécaniques ont été évaluées par analyse mécanique dynamique (DMA) (Tableau 2.28 et Figure 2.32). La température T_{α} , correspondant à la manifestation mécanique de la transition vitreuse, a été déterminée à l'intersection des tangentes du plateau vitreux et du point d'inflexion du module de conservation E' . Ce choix est considéré comme l'évaluation la plus judicieuse de ce paramètre pour un polymère thermodurcissable rigide [144].

Les barreaux réticulés en milieu ouvert présentent des vaguelettes à leur surface, suggérant qu'ils sont sensibles à l'oxydation. Ce constat est en concordance avec les remarques réalisées lors des analyses élémentaires dans la partie précédente.

Les réseaux obtenus à partir des trois procédés ont des températures de transition vitreuse supérieures à 350 °C. Le module de conservation évolue d'environ 3000 MPa à 2000 MPa entre 50 °C et 280 °C puis il augmente d'une centaine de MPa à partir de 280 °C jusqu'à la température initiale de perte des propriétés mécaniques, ce phénomène témoigne de la post-réticulation du réseau. Le point initial correspondant à la perte des propriétés mécaniques correspond également à l'amorçage de la perte de masse observée par TGA. La conservation des propriétés avec l'augmentation de la température est la meilleure pour le polymère issu du procédé ① avec une conservation des propriétés mécaniques à 500 MPa même à 420 °C. Les polymères issus des autres procédés semblent moins stables thermomécaniquement. Cette fragilité est appuyée par le bruit observé sur les tracés du module de perte et de $\tan \delta$ pour les voies ② et ③.

Après analyses, les barreaux sont tordus avec parfois des petites fissurations.

Tableau 2.28 : Indicateurs des propriétés thermomécaniques extraits des DMA des polymères issus des procédés ①, ② et ③

Procédé	E'_v (MPa) ⁽¹⁾	E'_c (MPa) ⁽²⁾	T_{α} (°C) ⁽³⁾	$T_{\max \tan \delta}$ (°C) ⁽⁴⁾
① Cu(I)	2578	491	359	415
② Or(I)	2325	134	341	396
③ TSV	2915	189	358	382

(1) Module de conservation au plateau vitreux à 100 °C

(2) Module de conservation au plateau caoutchoutique

(3) Température de la manifestation mécanique de la transition vitreuse T_{α} déterminée à l'intersection des tangentes du plateau vitreux et du point d'inflexion du module de conservation E'

(4) Température au maximum de $\tan \delta$ avec $\tan \delta = E''/E'$

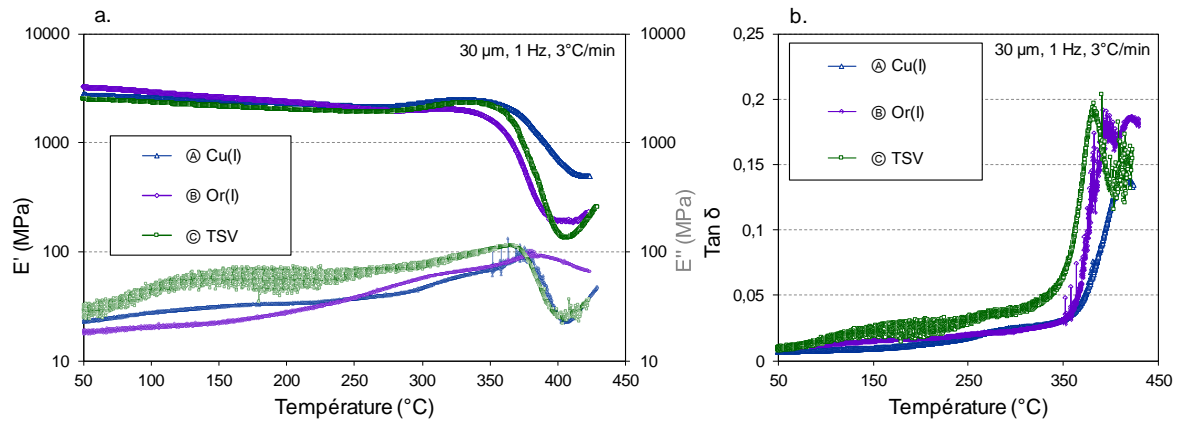


Figure 2.32 : Thermogrammes DMA des polymères issus des procédés A, B et C comprenant le module de perte et de conservation (a.) et $\tan \delta$ (b.)

De manière générale, les propriétés des réseaux obtenus sont faiblement impactées par le procédé d'obtention des fonctions chromène. Le procédé A, catalysé avec Cu(I)Cl, permet cependant d'obtenir le polymère avec la meilleure stabilité thermique et les meilleures propriétés thermomécaniques.

Conclusion Chapitre 2

Le développement de résines chromène pour l'élaboration de matériaux ablatifs d'intérêt industriel nécessite la mise au point de voies de synthèse efficaces, propres et transposables aux conditions de production. De nombreuses voies ont été explorées afin d'atteindre cette structure à partir d'un substrat modèle, le résorcinol.

La voie ①, visant à obtenir le chromène directement à partir de dérivés phénoliques, n'a pas permis d'aboutir à l'obtention de structure chromène non substituée. En revanche, la molécule résorcinol tétraméthyl bischromène a été obtenue par bicatalyse acide directement à partir du résorcinol. Le traitement thermique appliqué n'a pas permis d'obtenir un polymère réticulé à cause de l'évaporation du monomère. Une polymérisation dans un contenant hermétique à 300 °C permettrait de conclure sur la capacité d'un tel chromène à réticuler. D'autres groupements de substitution pourraient être évalués car cette voie reste très attractive par sa synthèse en une seule étape.

La voie ②, utilisant un intermédiaire propargyle, a permis le développement et l'optimisation de trois voies de synthèse. L'obtention de plusieurs lots de résines a permis de montrer que la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles doit être inférieure à 11 % pour atteindre une enthalpie de polymérisation inférieure à 500 J/g.

La synthèse par catalyse avec Cu(I)Cl en voie solvant ④ est la seule qui a déjà été utilisée pour la synthèse de résine avec le BPA bispropargylé. Le solvant classiquement utilisé dans la littérature, l'*o*-dichlorobenzène, a été substitué par l'anisole, un solvant notamment recommandé par un consortium de l'industrie pharmaceutique. Les conditions ont été optimisées de façon à obtenir une fraction molaire de fonctions propargyle inférieure à 11 % par réaction à 155 °C pendant 4 heures à une échelle allant jusqu'à 50 grammes. Un suivi cinétique efficace a été développé avec pour objectif d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux en vue de la montée en échelle et la formation d'une partie oligomérique au cours de la réaction a été mise en évidence.

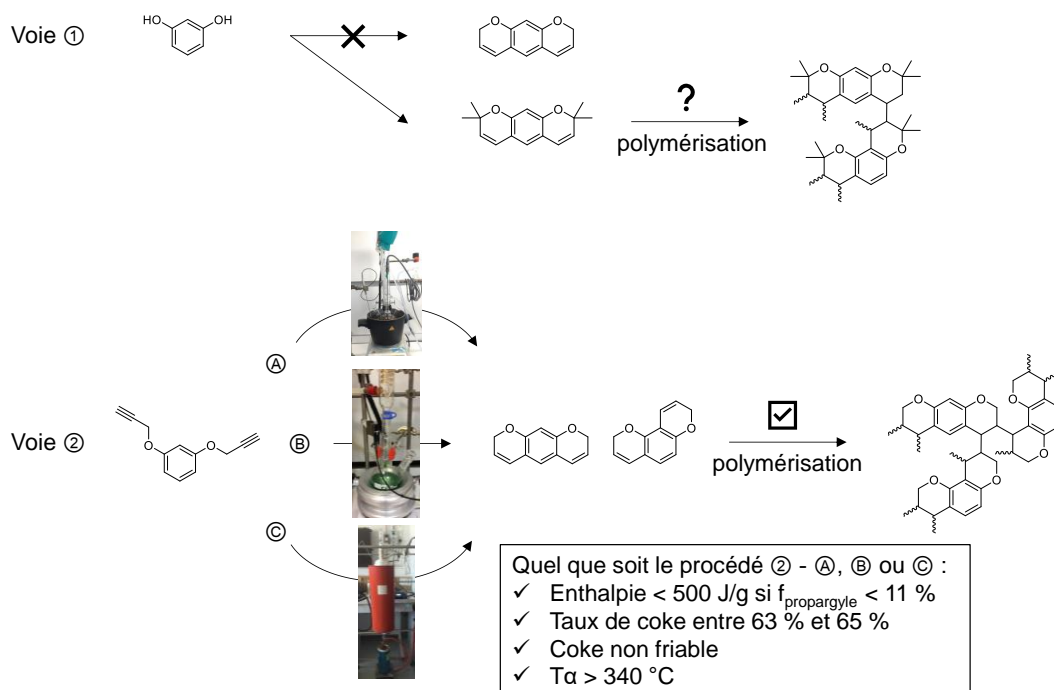
La synthèse par catalyse à l'or(I) avec le catalyseur de Echavarren ⑤, modifiant le mécanisme de conversion en chromène, a montré qu'il est difficile d'obtenir un catalyseur à la fois actif envers la fonction propargyle et inerte envers la fonction chromène. L'optimisation des conditions a permis d'obtenir une conversion totale des fonctions propargyle en utilisant seulement 0,3 % molaire de catalyseur, avec une formation minimale de coproduit de type 2-méthylbenzofurane. Il a été montré que le solvant utilisé a peu d'influence sur la réactivité mais a une influence sur l'étape de retrait du catalyseur. L'utilisation de DCM permet de retirer efficacement le catalyseur par simple filtration sur une couche de silice mais entraîne une perte de rendement. En revanche, bien que le rendement soit quantitatif avec l'utilisation de THF ou de Me-THF, ces solvants ne permettent pas de retirer le catalyseur et laisse apparaître la présence d'une partie oligomérique. Des

alternatives à ces différents solvants doivent être trouvées pour une application à l'échelle industrielle.

Enfin, la synthèse par thermolyse sous vide © a permis d'obtenir la structure chromène avec une conversion totale et des rendements supérieurs à 85 %, contrairement à ce qui a été décrit dans la littérature. Ce procédé inhabituel de réaction en phase gaz à très haute température (400 °C – 430 °C) permet de s'affranchir de l'utilisation de catalyseur et de solvant. La formation d'oligomères par polymérisation des chromènes est également évitée par l'éloignement stérique inhérent aux conditions de basse pression et de haute température. La formation préférentielle de l'isomère bischromène asymétrique est très intéressante et a conduit à différentes hypothèses qui mériteraient d'être validées ou non par des calculs théoriques et des expériences complémentaires (marquages isotopiques par exemple). L'utilisation de ce procédé à l'échelle industrielle nécessiterait la réalisation d'un dispositif sur mesure, et une optimisation poussée des nombreux paramètres expérimentaux.

Les propriétés matériaux essentielles à l'application ablative des trois procédés optimisés ont été évaluées et sont compatibles avec le cahier des charges fixé. Le produit obtenu à partir du procédé ①, catalysé avec Cu(I)Cl, présente la meilleure stabilité thermique et permet l'utilisation de la résine sans purification supplémentaire. De ce fait, ce procédé et la résine obtenue par ce procédé seront étudiés plus précisément dans le Chapitre 3, avec notamment une étude précise de la polymérisation et du réseau obtenu.

Faits saillants Chapitre 2



Cette page est laissée volontairement blanche.

Chapitre 3. Étude approfondie d'une résine bischromène modèle

La polymérisation des résines bischromène a été relativement peu étudiée dans la littérature, notamment par l'absence de mécanisme de polymérisation clairement établi et l'absence d'étude structurale précise du réseau obtenu. Certaines observations mises en évidence lors de l'étude présentée dans le Chapitre 2 ainsi que les problématiques identifiées dans la littérature ont incité à approfondir l'étude de la résine modèle bischromène issue du substrat résorcinol (nommée RES bischromène dans la suite du manuscrit).

Les différentes étapes de l'étude sont représentées par le plan de ce chapitre, à partir du substrat phénolique jusqu'au polymère tridimensionnel (Figure 3.1).

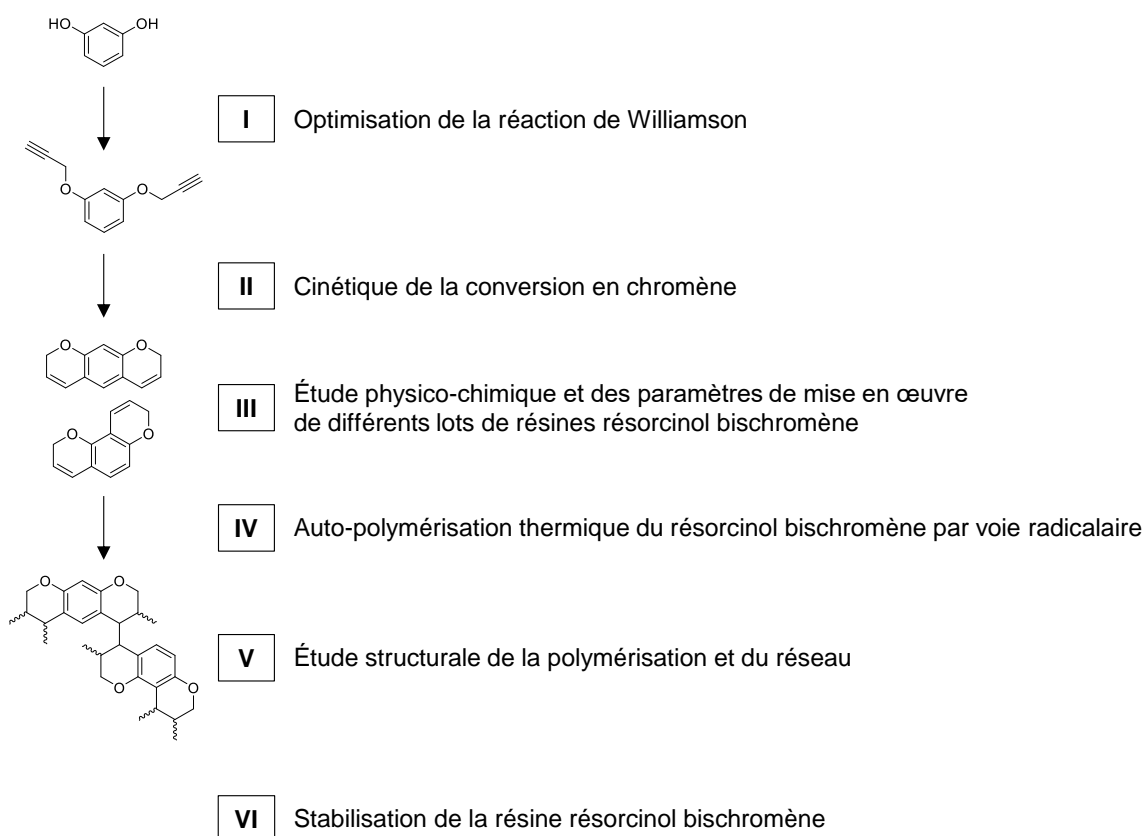


Figure 3.1 : Plan du chapitre pour l'étude de la résine modèle résorcinol bischromène

I. Optimisation de la réaction de Williamson, substitution des produits préoccupants

D'un point de vue industriel, le premier point limitant des résines bischromène est l'étape de synthèse des intermédiaires propargyle par réaction de Williamson, qui est réalisée dans le DMF (N,N-diméthylformamide), solvant largement déconseillé pour son caractère CMR.

La réaction de Williamson correspond à l'étape de fonctionnalisation de composés hydroxyle, notamment phénoliques, par un halogénure de propargyle. Cette étape est généralement réalisée dans un solvant aprotique polaire tel que le DMF. Ce procédé de synthèse a été utilisé pour la fonctionnalisation de la majorité des substrats car il est très facilement applicable aux phénoliques alkyles (Schéma 3.1).

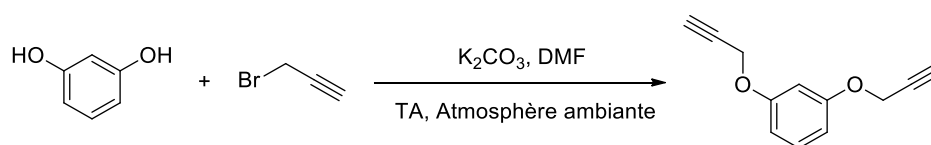


Schéma 3.1 : Réaction de Williamson à partir du substrat résorcinol

Cependant, le DMF et le bromure de propargyle ont un profil sanitaire préoccupant (cancérigène), et sont donc préférentiellement à éviter pour des synthèses à grande échelle. De plus, le bromure de propargyle est un composé sensible au choc, stabilisé, qui est disponible seulement en solution dans le toluène à 80 % maximum à l'échelle industrielle [145]. Le produit est également extrait du DMF par ajout d'acétate d'éthyle et lavage à l'eau, étape qui constitue la source la plus importante de déchets lors de la synthèse (avec le K_2CO_3).

Différentes conditions ont donc été étudiées afin d'améliorer les limites identifiées sur cette étape.

I.1 Étude bibliographique

I.1.1 Généralités

La substitution nucléophile* (S_N2) mise en jeu dans la réaction de Williamson est fortement influencée par les effets de la solvation, des liaisons hydrogène et de la constante diélectrique du solvant. En effet, ces paramètres ont été étudiés dans les années 1960 lors de la réaction de Williamson entre un ion phénolate et un halogénure d'allyle, après la constatation de l'alkylation des carbones aromatiques en position *ortho* ou *para* dans certains solvants (C-alkylation) [146–148]. La C-alkylation est notamment régie par la délocalisation de la charge négative de l'ion phénolate sur le cycle aromatique (Figure 3.2).

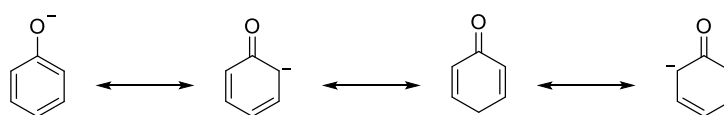


Figure 3.2 : Résonance de l'ion phénolate avec les positions *ortho* et *para* aromatique

Les conclusions que l'on peut réaliser de ces différentes études sont :

- L'alkylation de l'oxygène est favorisée par les solvants capables de solvater les cations avec des constantes diélectriques fortes comme le DMF et le DMSO.
- Les solvants protiques polaires, tels que l'eau et les alcools fluorés, entraînent une part de C-alkylation variable en fonction du solvant et de l'halogénure.
- La C-alkylation provient notamment de « l'obstruction » de l'oxygène par (Figure 3.3) : des liaisons hydrogène entre le solvant et l'ion phénolate (a.), la formation de pair d'ions entre le contre-ion et l'ion phénolate (b.) et la stabilisation de l'halogénure lors de l'attaque nucléophile de la position *ortho* par le contre-ion coordonné avec l'oxygène (c.).
- Un seul effet n'est pas suffisant pour induire la C-alkylation, c'est la combinaison des différents effets qui entraîne ce résultat [149].
- La permittivité du solvant a également un effet sur la polarisation de la liaison du nucléofuge (groupe partant) (d.).

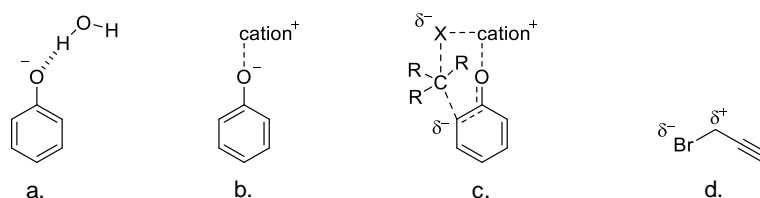


Figure 3.3 : Effet de la solvation (liaisons hydrogène) (a.), association en paire d'ions (b.), stabilisation de l'halogénure lors de l'attaque sur le carbone (c.) et polarisation du nucléofuge du groupe partant (d.)

D'autres méthodes de fonctionnalisation ont été décrites dans la littérature, mais ne seront pas abordées dans ce manuscrit, une liste non exhaustive est disponible dans l'ouvrage de Wang [150].

I.1.2 Synthèse des précurseurs propargylés

Deux procédés ont généralement été utilisés dans la littérature pour la synthèse des résines propargyle (notamment BPA). Le premier procédé utilise le DMF comme décrit précédemment, alors que le deuxième est réalisé par transfert de phase aqueux, avec du chlorure de propargyle, à l'aide d'un catalyseur adéquat [60,64].

I.2 Approche expérimentale

Les conditions expérimentales et les résultats sont présentés dans le Tableau 3.1.

Le temps de réaction n'est pas égal dans tous les essais mais la réaction est conduite pendant 12 h *a minima*. Lorsque la réaction se produit, les conversions sont totales sauf indications contraires. Les rendements isolés exprimés sont variables, ils sont liés principalement à l'efficacité de l'étape d'extraction. Une partie de ces expériences a été réalisée au centre de recherche du Bouchet (CRB) d'ArianeGroup.

Deux types d'halogénures de propargyle sont disponibles commercialement : le bromure de propargyle et le chlorure de propargyle. Le chlorure de propargyle est disponible pur, il est moins sensible au choc et a une masse molaire plus faible, diminuant ainsi comparativement le volume nécessaire pour un nombre de mole donné [145]. En revanche, l'anion bromure est un meilleur groupe partant pour une substitution nucléophile. Cette étude a porté sur l'utilisation de ces deux halogénures de propargyle afin de sélectionner le plus intéressant pour l'application souhaitée.

La première partie du tableau est dédiée à l'utilisation de bromure de propargyle (Tableau 3.1)

Nombre d'équivalent d'halogénure et de base par rapport au résorcinol. Les premiers essais ont été réalisés avec un large excès des réactifs non limitants (2,5 éq. et 10 éq., entrée 1). La réaction a été réalisée jusqu'à conversion totale avec un rendement isolé de 85 %. La diminution du nombre d'équivalent de bromure de propargyle et de K_2CO_3 (2,2 éq. et 3,7 éq. respectivement) permet toujours d'atteindre une conversion totale (entrée 2).

Solvant. La substitution directe du DMF, par son analogue le DMSO, a permis d'obtenir une réaction quantitative que ce soit à TA ou à 60 °C (entrées 3 et 4).

L'utilisation d'eau (entrée 5) comme solvant de synthèse a entraîné la C-alkylation du bromure de propargyle, et l'utilisation du toluène ou de l'anisole comme milieu réactionnel (entrées 6 et 7 respectivement) n'ont pas permis de solubiliser le résorcinol, et ce même à 60 °C.

Dans le but de s'affranchir de l'étape d'extraction, l'utilisation d'acétone comme solvant réactionnel avec chauffe à 60 °C a permis le bon déroulement de la réaction avec un rendement isolé de 94 % après filtration du milieu sur une fine couche de silice (entrée 8). Le spectre de RMN présente quelques impuretés et de faibles signaux correspondant à des composés monopropargyle qui n'étaient pas observés lorsque le solvant est le DMF ou le DMSO, et indiquant une réactivité relativement plus faible de la substitution nucléophile dans l'acétone. Ce résultat peut notamment être expliqué par la plus faible capacité de l'acétone à solvater les cations.

Étape d'extraction. Si l'étape d'extraction est inévitable, le transfert direct de l'étape 1 (de propargylation) vers l'étape 2 (de conversion en chromène qui est réalisée dans l'anisole selon le procédé ②Ⓐ du Chapitre 2), sans évaporation d'un solvant intermédiaire, permettrait de réduire le nombre d'opération unitaire.

À ce titre, le produit issu de la synthèse en entrée 4 a été extrait avec de l'anisole à la place de l'acétate d'éthyle. En comparaison, une émulsion stable s'est formée lorsque l'anisole est utilisé, et elle n'a pu être brisée qu'en ajoutant de la saumure et en laissant décanter pendant une nuit. Un précipité adsorbé sur les parois en faible quantité est également présent, non observé dans le cas de l'extraction avec l'acétate d'éthyle. Le rendement est tout de même de 85 % avec peu d'impuretés présentes sur le spectre de RMN 1H . Des essais supplémentaires sont nécessaires pour valider la pertinence de cette option.

Base. L'utilisation d'une autre base que K_2CO_3 , par exemple la triéthylamine (TEA), a entraîné la formation d'un précipité blanc dès l'introduction du bromure de propargyle et l'apparition de plusieurs composés ne correspondant pas au produit attendu visibles sur CCM (entrée 9). Cette voie n'a pas été poursuivie.

La deuxième partie du tableau est dédiée à l'utilisation de chlorure de propargyle.

Solvant. Le protocole de propargylation du BPA, par réaction en phase inverse aqueuse, permettant la précipitation du produit au fur et à mesure de la réaction, a été appliqué sans succès au résorcinol puisque toutes les conditions testées ont conduit à l'obtention de produits issus de la C-alkylation (entrées 10 et 11).

La transposition des conditions utilisées avec le DMF, en substituant le bromure de propargyle par le chlorure de propargyle, n'a pas permis de réaliser la réaction à température ambiante (entrée 12). En revanche, l'augmentation de la température de chauffe à 70 °C a permis le bon déroulement de la réaction jusqu'à conversion totale (le rendement est plus faible en raison d'erreurs de manipulation).

La conversion est également totale lors de l'utilisation de DMSO à la place de DMF dans les mêmes conditions (entrée 13). Cette solution permet alors d'avoir un procédé utilisant le DMSO et le chlorure de propargyle, avec l'obtention d'un produit pur directement utilisable pour la seconde étape après l'extraction. Ces conditions seront utilisées pour la montée en échelle.

La transposition des conditions utilisées avec l'acétone, en substituant le bromure de propargyle par le chlorure de propargyle, n'a pas permis d'obtenir une conversion totale, même après ajout supplémentaire de chlorure de propargyle et de K_2CO_3 et malgré la chauffe à 60 °C (entrée 14).

Ces résultats confirment la meilleure efficacité du bromure en tant que groupe partant par rapport au chlorure.

Montée en échelle. Le bon déroulement de la montée en échelle à 1 kg de la voie utilisant le DMSO, le chlorure de propargyle, le carbonate de potassium et une température de 60 °C, avec un rendement proche de 90 % et l'obtention d'un produit de qualité, est prometteur en vue de l'application visée (entrée 15).

Le produit, quel que soit le procédé d'obtention, peut être purifié par distillation. Cependant, les températures et les pressions mises en jeu (environ 140 °C, 4.10^{-2} mbar) ne sont pas souhaitables pour un procédé industriel ; un produit utilisable directement sans purification supplémentaire est donc à privilégier.

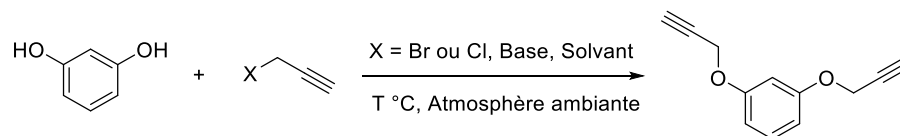


Tableau 3.1 : Optimisation de la réaction de Williamson du résorcinol avec un halogénure de propargyle

Entrée ⁽¹⁾	Solvant	Halogénure de propargyle	Nombre d'éq. halogénure	Base	Nombre d'éq. base	Température ext. (°C) ⁽²⁾	Echelle (g)	Résultat	Rendement (%) ⁽³⁾
1	DMF	Bromure	2,5	K ₂ CO ₃	10	TA	10	O-alkylation	85
2	DMF	Bromure	2,2	K ₂ CO ₃	3,7	TA	30	O-alkylation	80
3	DMSO	Bromure	2,5	K ₂ CO ₃	10	TA	10	O-alkylation	80
4	DMSO	Bromure	2,2	K ₂ CO ₃	3,5	60	50	O-alkylation	85 ⁽⁴⁾
5	H ₂ O	Bromure	2,2	K ₂ CO ₃	2	60	1	C-alkylation	
6	Toluène	Bromure	2,2	K ₂ CO ₃	3	60	1	Insoluble	
7	Anisole	Bromure	2,2	K ₂ CO ₃	3,5	60	1	Insoluble	
8	Acétone	Bromure	2,2	K ₂ CO ₃	3,5	60	50	O-alkylation	94
9	Acétone	Bromure	2,2	TEA	2	60	1	Pas de réaction ⁽⁵⁾	
10	H ₂ O	Chlorure	2,3	NaOH (TBAB)	2,7	TA	10	C-alkylation	
11	H ₂ O	Chlorure	2,3	KOH (TBAB)	4	TA	2	C-alkylation	
12	DMF	Chlorure	2,2	K ₂ CO ₃	6	70	2	O-alkylation	59
13	DMSO	Chlorure	2,2	K ₂ CO ₃	4	70	10	O-alkylation	77
14	Acétone	Chlorure	2,2	K ₂ CO ₃	3,5	60	50	Conversion partielle	
15 ⁽⁶⁾	DMSO	Chlorure	2,2	K ₂ CO ₃	3	60	1000	O-alkylation	88

(1) En surbrillance bleue, aide à la visualisation de la modification d'une condition opératoire d'une ligne par rapport à la précédente

(2) TA = Température ambiante

(3) Le rendement est indiqué uniquement dans le cas d'une O-alkylation

(4) L'extraction a été réalisée avec de l'anisole à la place de l'acétate d'éthyle

(5) Précipité blanc, plusieurs produits ne correspondant pas au produit attendu par CCM

(6) Synthèse réalisée par la société Innov'Orga

Deux procédés transposables industriellement ont été mis en place lors de cette étude pour synthétiser le résorcinol bispropargylé. Le premier est celui utilisant le DMSO, le chlorure de propargyle et le carbonate de potassium à 60 °C qui permet d'atteindre des rendements d'environ 90 %. Le deuxième est celui utilisant l'acétone, le bromure de propargyle, le carbonate de potassium à 60 °C qui permet d'atteindre des rendements d'environ 95 %. Le procédé utilisant le DMSO a été privilégié par la qualité du produit obtenu car il ne nécessite pas de purification supplémentaire, outre l'extraction, en vue de la deuxième étape.

La fonctionnalisation en phase aqueuse à l'aide d'un catalyseur à transfert de phase ne convient pas pour la réaction de Williamson du résorcinol, à cause de réactions de substitution nucléophile sur le cycle aromatique (C-alkylation). Il n'est cependant pas exclu que cette voie fonctionne pour d'autres substrats phénoliques, comme déjà prouvé avec le bisphénol A et l'eugénol par exemple.

L'utilisation d'éthers couronne pourrait modifier la réactivité du phénolate par complexation du contre-ion et orienter favorablement l'O-alkylation du phénol. Cette voie mériterait d'être considérée pour tenter de supprimer la C-alkylation et éventuellement améliorer l'efficacité de la synthèse, par exemple par la diminution de la quantité de K_2CO_3 ou du temps de réaction.

II. Cinétique de la conversion en chromène par catalyse avec Cu(I)Cl (voie ②Ⓐ du chapitre 2)

La résine résorcinol bischromène (RES bischromène) obtenue par réarrangement de l'intermédiaire résorcinol bispropargylé par catalyse avec Cu(I)Cl constitue à l'heure actuelle le procédé le plus prometteur. De ce fait, une étude cinétique de l'influence des deux paramètres clés, à savoir la température et la quantité de catalyseur, a été réalisée. L'avancement de la réaction est mesuré comme décrit précédemment par la quantification de la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles $f_{\text{propargyle}}$ au cours du temps (méthode explicitée dans la partie expérimentale dans la section dédiée pour le procédé de conversion par la voie ②Ⓐ, Chapitre 2, partie III.2.2, p.63).

Les espèces identifiées au sein du milieu réactionnel et les constantes de vitesse associées à chaque réarrangement sont rappelées et données dans la Schéma 3.2. Le schéma de réaction global est donc un mélange de cinq réactions compétitives ou successives.

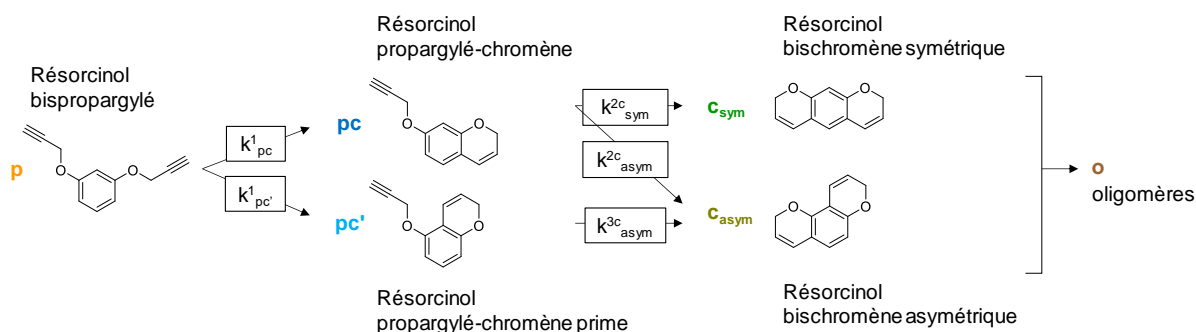


Schéma 3.2 : Rappel des espèces identifiées au cours du réarrangement du résorcinol bispropargylé en bischromène par le procédé catalysé avec Cu(I)Cl avec les constantes de vitesse associées

À ce titre, cinq synthèses ont été réalisées dans les conditions expérimentales énoncées dans le Tableau 3.2. La fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ en fonction du temps est présentée sur la Figure 3.4. La détermination des ordres de réaction apparents issus de la diminution de la fraction molaire $f_{\text{propargyle}}$ est présentée sur la Figure 3.5 et les constantes de vitesse sont regroupées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.2 : Conditions utilisées pour l'étude cinétique de la conversion du résorcinol bispropargylé en résorcinol bischromène par le procédé utilisant le catalyseur Cu(I)Cl

Entrée	Echelle (g)	Cu(I)Cl (ppm)	Température ext. (°C)
1	5	500	155
2	5	500	140
3	5	500	120
4	5	1500	120
5	5	3000	120

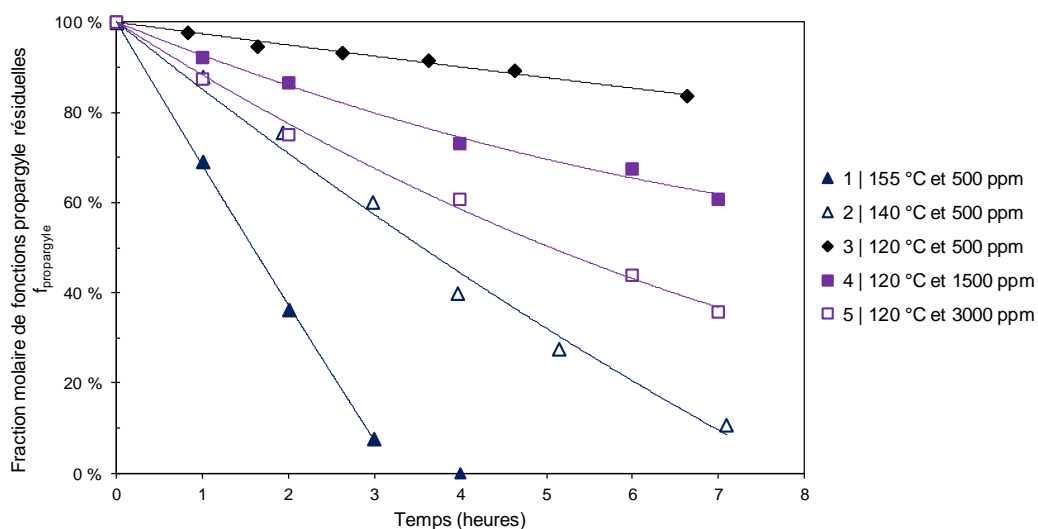


Figure 3.4 : Fractions molaires de fonctions propargyle résiduelles en fonction du temps à différentes conditions de température et de quantité de catalyseur (déterminées par RMN ^1H)

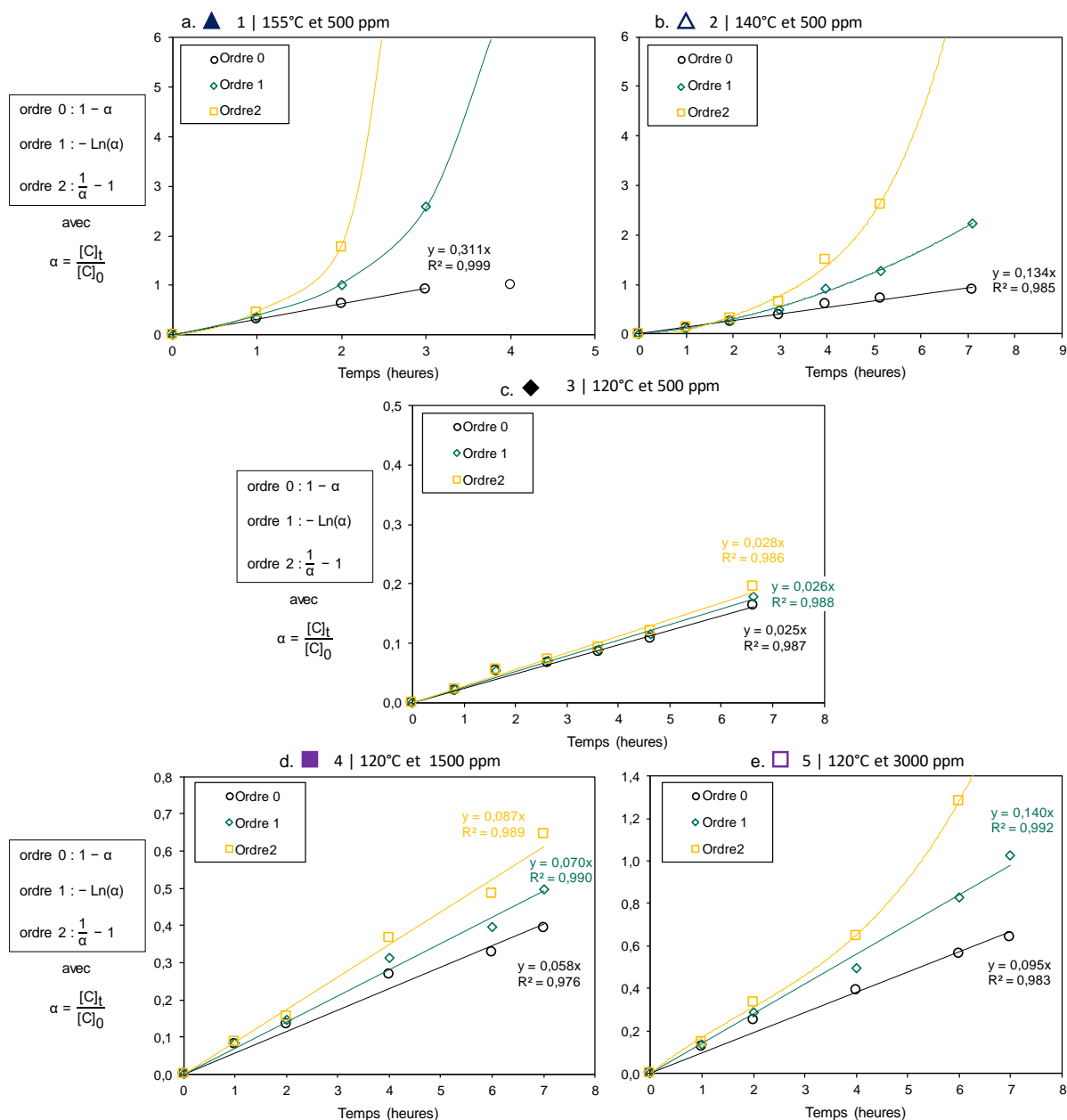


Figure 3.5 : Ordre apparent de réaction en fonction des conditions opératoires

Tableau 3.3 : Constantes de vitesse et énergie d'activation de la conversion en fonction chromène par le procédé utilisant le catalyseur Cu(I)Cl

Entrée	Cu(I)Cl (ppm)	Température ext. (°C)	Ordre apparent	Constante de vitesse associée	Unité	Énergie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	R ²
1	500	155	0	0,311	mol.L ⁻¹ .h ⁻¹	102	0,997
2	500	140	0	0,134	mol.L ⁻¹ .h ⁻¹		
3	500	120	0	0,025	mol.L ⁻¹ .h ⁻¹		
			1	0,026	h ⁻¹		
4	1500	120	1	0,070	h ⁻¹		
5	3000	120	1	0,140	h ⁻¹		

L'influence de la température et de la quantité de catalyseur sur la cinétique de réaction est clairement observée.

L'ordre apparent 0 identifié au Chapitre 2 semble conservé pour les températures de 140 °C (entrée 1) et 155 °C (entrée 2). Cet ordre apparent est probablement dû à la réaction complexe mise en jeu pour obtenir les deux isomères bischromène puisque cinq réactions monomoléculaires distinctes sont possibles (Schéma 3.2). En considérant l'hypothèse raisonnable d'une activité constante du catalyseur à une température donnée, la vitesse de conversion de la fonction propargyle peut être modélisée par l'équation 3.1.

$$(3.1) \quad -\frac{d[\text{propargyle}]}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot [\text{Cu(I)Cl}] \times (2 \cdot k^1_{\text{pc}} \cdot [\text{p}] + 2 \cdot k^1_{\text{pc}'} \cdot [\text{p}'] + k^2_{\text{sym}} \cdot [\text{pc}] + k^2_{\text{asym}} \cdot [\text{pc}] + k^3_{\text{asym}} \cdot [\text{pc}'])$$

Équation 3.1 : Vitesse de conversion globale de la fonction propargyle

L'ordre apparent 0 n'a alors pas de réelle signification chimique, il serait le résultat de l'association complexe des différentes vitesses de réaction aux conditions opératoires choisies. Ce constat est d'ailleurs appuyé lorsque la température de réaction est abaissée à 120 °C : les ordres de réaction semblent modifiés et deviennent proches de 1. À cette température, la comparaison des constantes de vitesse pour les différents niveaux de catalyseur montre une dépendance linéaire de la quantité de catalyseur sur la constante de vitesse (Figure 3.6). L'énergie d'activation de la réaction peut être calculée à titre indicatif et est d'environ 102 kJ.mol⁻¹ dans les conditions mises en œuvre.

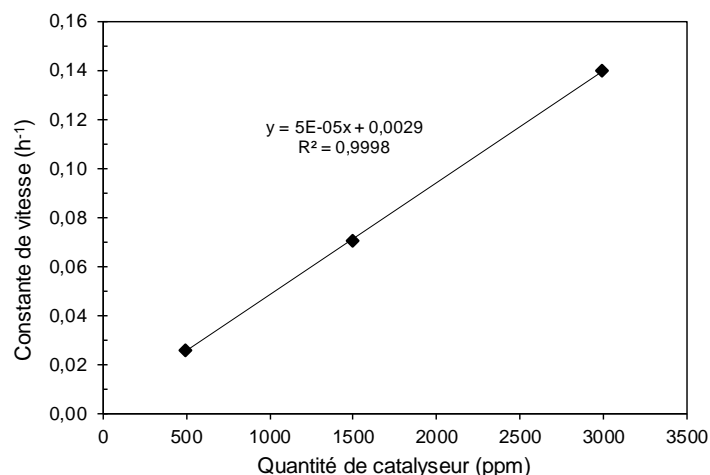


Figure 3.6 : Relation linéaire entre les constantes de vitesse et la quantité de catalyseur

Pour expliquer l'observation expérimentale d'un ordre cinétique apparent proche de 0, il faut prendre en compte que dans cette réaction complexe les groupements propargyle sont portés par trois molécules aromatiques de structures différentes et qu'il n'y a *a priori* aucune raison pour que les constantes de vitesse des réactions de chroménisation soient toutes

égales (et à toute température, dans la mesure où les énergies d'activation sont vraisemblablement différentes).

Dans le cas présent, un ordre nettement inférieur à 1 suppose que les intermédiaires monochromène réagissent plus vite que leur précurseur bispropargylé. Les fractions molaires en monochromènes étant plus faibles que celle du précurseur sur une large plage du domaine de conversion exploré, il suffirait que l'une au moins des constantes k_{sym}^{2c} , k_{asym}^{2c} et k_{asym}^{3c} , soit supérieure à la somme ($k^{1pc} + k^{1pc'}$)

On sait par ailleurs que les réactions des dérivés benzéniques sont très influencées par les effets électroniques sur le noyau (notamment les règles de Hammett portant sur les acides benzoïques et leur application à de nombreuses autres réactions [151]). Toutefois l'influence de la modification de l'environnement électronique du cycle benzénique par la formation d'une première fonction chromène sur le réarrangement de la seconde fonction propargyle dans les intermédiaires pc et pc' n'a pas fait l'objet d'études particulières.

L'étude cinétique de la synthèse de la résine résorcinol bischromène en fonction de la température et de la quantité de catalyseur a permis de mettre en évidence l'influence marquée de ces deux paramètres. Cette étude a également entraîné des interrogations par rapport à la signification chimique des ordres de réaction observés. L'ordre apparent 0 est *a priori* issu d'une combinaison complexe de la vitesse des différentes réactions mises en jeu.

La modification de la quantité de catalyseur a montré une dépendance linéaire entre la quantité de catalyseur et les constantes de vitesse.

De nouvelles expériences, telles que l'étude cinétique du réarrangement du résorcinol bispropargylé sans catalyseur, ou l'étude cinétique d'un substrat bispropargylé avec les fonctions propargyle non portées par le même cycle benzénique (BPA bispropargylé par exemple) pourraient donner respectivement des indications sur l'influence du catalyseur sur l'ordre de réaction et sur l'influence de la présence d'un chromène porté par le cycle benzénique subissant le réarrangement sur la cinétique, et ainsi aider à valider ou non ces deux hypothèses.

III. Étude physico-chimique et étude des paramètres de mise en œuvre de différents lots de résines résorcinol bischromène (lots RES1, RES2 et RES3)

Trois lots de résine résorcinol bischromène avec des conditions de synthèse proches ont été utilisés afin d'évaluer les différentes propriétés énoncées dans le cahier des charges dans la conclusion du Chapitre 1, p.44 (Schéma 3.3 et Tableau 3.4). Le lot utilisé sera précisé dans chaque titre.

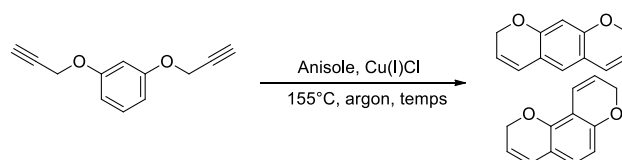


Schéma 3.3 : Rappel de la voie de synthèse de la résine résorcinol bischromène par le procédé catalysé avec Cu(I)Cl (voie ②ⓐ)

Tableau 3.4 : Conditions de synthèse des lots RES1, RES2 et RES3

Lot	Echelle (g)	Température ext. (°C)	Cu(I)Cl (ppm)	Filtration	Temps (heures)	Rendement (%)	f _{propargyle} (%)
RES1	25	155	500	Papier	4,5	97	4
RES2	50	155	1000	Papier	7	97	2
RES3	30	185	500	Papier	4	ND ⁽¹⁾	1

(1) ND = Non déterminé car le brut a directement été utilisé pour la distillation (méthode présentée dans la partie suivante)

III.1 Purification par distillation (lot RES3)

Il a été vu dans le Chapitre 2 que des oligomères se forment au cours de la réaction du résorcinol bispropargylé catalysé avec Cu(I)Cl. Des tentatives de distillation des deux isomères chromène formés à l'aide d'un four Kugelrohr s'étaient révélées infructueuses à cause d'un vide peu efficace et de la polymérisation de la résine autour de 150 °C (peur d'initier la polymérisation qui peut s'avérer destructrice avec une verrerie onéreuse). Une meilleure maîtrise de ces étapes au cours du temps a permis de réaliser la distillation des deux isomères avec un rendement de 50 % grâce à une pression de $4 \cdot 10^{-2}$ mbar et une chauffe maximale de 140 °C (Tableau 3.5). Les aspects macroscopiques des différentes fractions sont présentés dans la Figure 3.7. La partie résiduelle est très peu soluble dans les solvants organiques usuels tels que l'acétone.

Tableau 3.5 : Purification par distillation des isomères de résorcinol bischromène du lot RES3

Lot	Structure chromène	Température distillation (°C)	Pression (mbar)	Rendement (%)	f _{propargyle} (%)
RES3 distillé		140	$4 \cdot 10^{-2}$	50	< 0,5

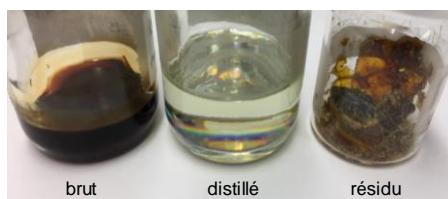


Figure 3.7 : Aspect du brut de réaction, du composé distillé et du résidu de résorcinol bischromène (lot RES3)

Les analyses de RMN ^1H et de SEC montrent que la distillation permet d'éliminer la partie macromoléculaire de la résine (Figure 3.8 et Figure 3.9). Un artefact est présent sur les chromatogrammes SEC, identifié à l'aide des essais de contrôle avant et après analyse.

L'analyse de SEC du résidu montre la diminution des signaux observés après le front de solvant, à 30 min, ce qui pourrait confirmer l'hypothèse que ces deux signaux sont bien ceux correspondant aux deux isomères chromènes, qui sont retenus sur la colonne, comme introduit dans le Chapitre 2, partie III.2.3.3, p. 75.

La représentation sous forme de distribution cumulée, prenant en compte les intégrations au-dessus de la ligne de base entre 21,0 et 31,5 min, c'est-à-dire prenant en compte la contribution de la partie macromoléculaire et du monomère, montre une distillation relativement efficace avec une proportion de résorcinol chromène dans le résidu inférieure à 10 % (Figure 3.10). De manière générale, les masses semblent largement sous-estimées et tendent à confirmer l'interaction de cette structure plane très sujette aux interactions π avec la phase stationnaire de type polystyrène-divinylbenzène.

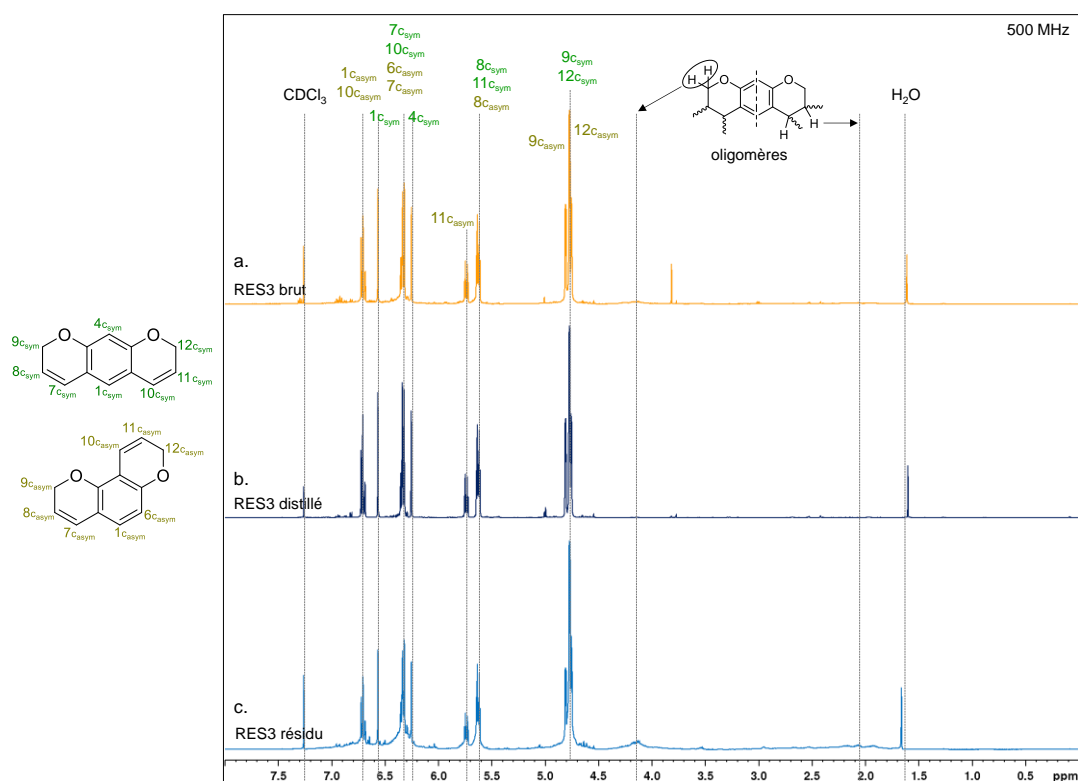


Figure 3.8 : Spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 500 MHz) de RES3 brut (a.), RES3 distillé (b.), et RES3 résidu (c.)

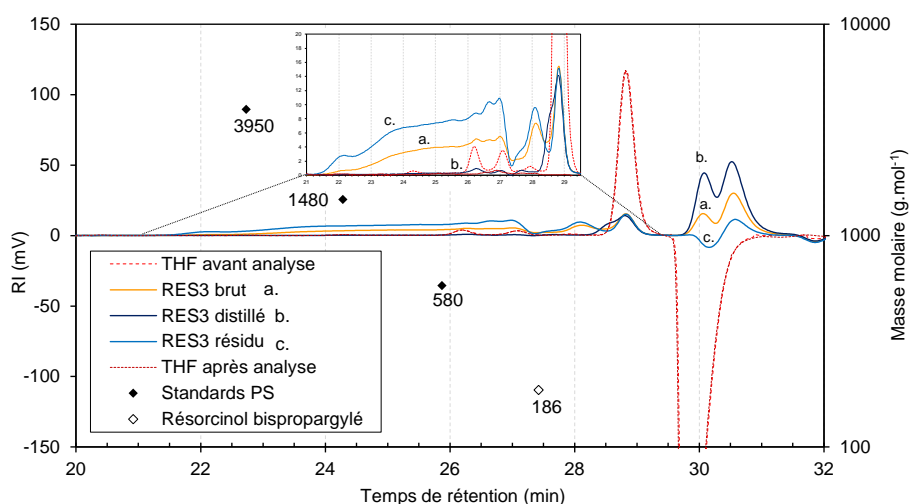


Figure 3.9 : Chromatogrammes SEC de RES3 brut, RES3 distillé et RES3 résidu (THF)

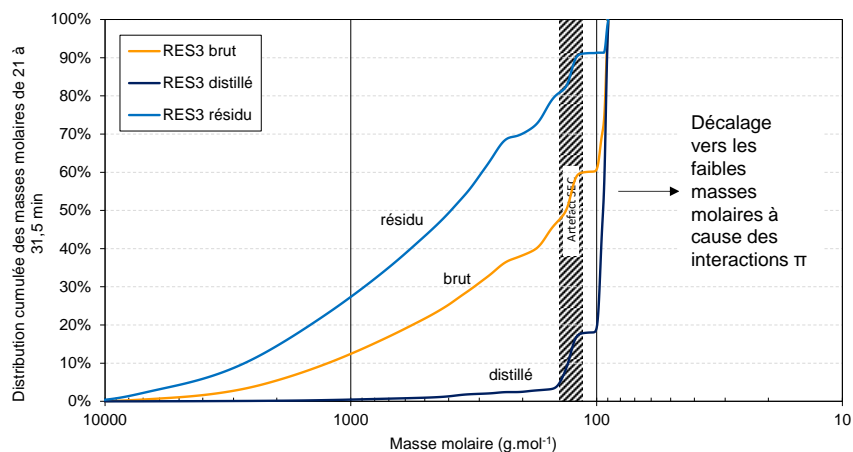


Figure 3.10 : Distribution cumulée des masses molaires sur l'intervalle 21 à 31,5 min de RES3

III.2 Enthalpie de polymérisation (lots RES1, RES2 et RES3)

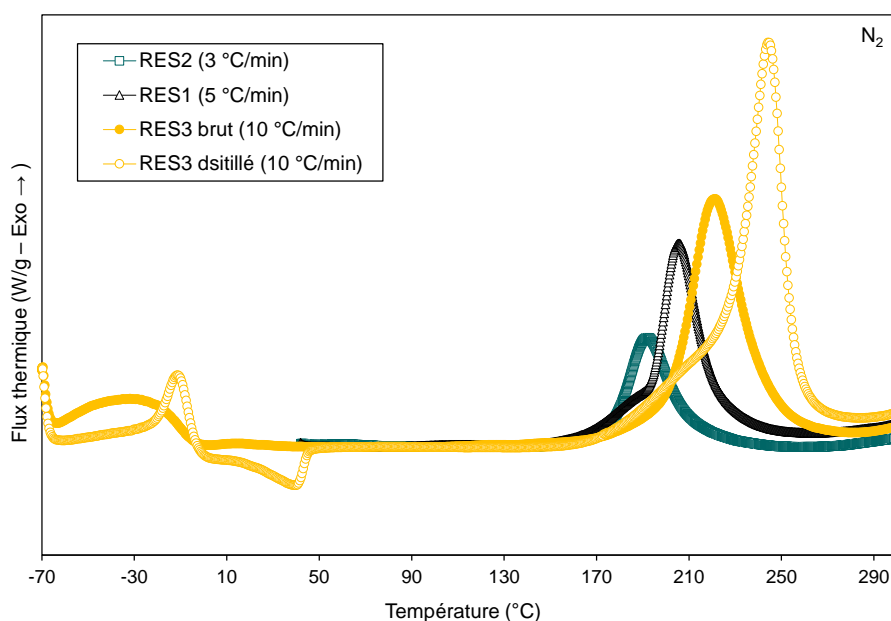
Les profils des thermogrammes DSC des résines RES bischromène ont été enregistrés à différentes vitesses de chauffe (Tableau 3.6 et Figure 3.11). La température de déclenchement de la polymérisation et l'aire sous la courbe augmentent progressivement avec l'augmentation de la vitesse de chauffe lors de l'analyse car cette technique est basée sur la mesure d'un flux de chaleur en fonction du temps ($\frac{dH}{dt} = C_p \times \frac{dT}{dt} + f(T, t)$ en W ou J/s avec $\frac{dT}{dt}$ correspondant à la vitesse de chauffage en °C/min) et que la représentation est ici fournie en fonction de la température.

Quelle que soit la vitesse de chauffe, l'exotherme est composé d'un seul pic de polymérisation avec un épaulement lors de la montée du pic, qui est non expliqué à ce jour.

Tableau 3.6 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC des lots RES1, RES2 et RES3 (brut et distillé)

Lot	Vitesse de chauffe	$T_{p,0}$ (°C) ⁽¹⁾	$T_{p,max}$ (°C) ⁽²⁾	$T_{p,f}$ (°C) ⁽³⁾	Enthalpie (J/g)
RES2	3 °C/min	176	192	259	267
RES1	5 °C/min	192	206	258	278
RES3 brut	10 °C/min	200	221	285	212
RES3 distillé	10 °C/min	226	244	280	296

- (1) Température initiale de polymérisation (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)
 (2) Température du maximum du pic de polymérisation
 (3) Température de fin de polymérisation


Figure 3.11 : Thermogrammes DSC des lots RES1, RES2 et RES3 (brut et distillé) à trois vitesses de chauffe différentes

L'enthalpie de polymérisation du lot RES3 distillé est considérée comme une référence de l'énergie libérée par les fonctions chromène. Les lots RES1, RES2 et RES3 bruts présentent des variations d'enthalpie significatives, pour des fractions molaires de fonctions propargyle résiduelles relativement peu éloignées et en dessous de la valeur référence déterminée dans le cas du composé distillé. Ces résultats confirment qu'une partie des fonctions chromène polymérisent lors du réarrangement par la voie ②Ⓐ, et ce particulièrement lorsque la fraction molaire de propargyle restante dans le milieu est faible.

Ce constat est très clair dans le cas de la synthèse du lot RES3, qui a permis de comparer l'enthalpie de polymérisation avant et après distillation du produit de réaction. L'enthalpie résiduelle du brut de réaction n'est que de 212 J/g, alors que le produit distillé, exempt de la partie macromoléculaire, a une enthalpie de pratiquement 300 J/g.

En regard de la structure plane insaturée des deux isomères de RES bischromène, il paraît surprenant que ces composés soient liquides à température ambiante. Ce constat est vraisemblablement expliqué par la présence de la partie macromoléculaire au sein de la résine et d'un potentiel eutectique formé par les deux isomères. L'obtention du mélange d'isomères chromène par distillation sans les oligomères a été l'occasion d'évaluer la température de fusion par refroidissement jusqu'à -70 °C lors de l'analyse. Un pic exothermique est apparu à -10 °C, qui pourrait s'expliquer par un phénomène de « cristallisation froide ». Ce pic est suivi par un pic endothermique à 39 °C, caractéristique de la fusion totale du mélange d'isomère. Une observation macroscopique du milieu à 4 °C montre des zones cristallines « baignées » dans un milieu pâteux, laissant suggérer des températures de fusion distinctes des deux isomères. L'analyse de la résine brute dans la même gamme de température montre une large bande exothermique mais aucun signal endothermique.

Par commodité, le lot RES3 distillé sera nommé RES3^d dans la suite de ce manuscrit.

III.3 Polymérisation (lots RES1, RES2 et RES3^d)

Différents traitements thermiques ont été utilisés pour la polymérisation des résines RES (Tableau 3.7). Le traitement utilisé pour la polymérisation de RES1 et RES3^d est celui utilisé en routine. Pour les trois essais, les pertes de masse en pilulier sont très faibles, proches de 0 %, et les polymères obtenus sont insolubles dans le THF. Afin de proposer une appréciation quantitative, le gain de masse des différents polymères après immersion pendant 8 heures dans le THF (taux de sorption) et la perte de masse après séchage sous vide (taux de gel) sont proposés pour tous les réticulas (le mode opératoire de détermination de ces deux paramètres est explicité dans la partie expérimentale, partie II.4.1, p.243).

Les taux de gel des lots RES1, RES2, et RES3^d sont respectivement de 99,0 %, 99,1 % et 100,0 % (Tableau 3.8) et le taux de sorption est très faible avec respectivement 0,7 %, 0,3 % et 0,0 %. Le lot RES3^d, purifié par distillation, semble avoir un réseau très dense de grande qualité car l'immersion dans le THF pendant plusieurs heures n'a révélé aucune variation.

Tableau 3.7 : Traitement thermique et pertes de masse lors de la polymérisation des lots RES1, RES2 et RES3^d

Lot	Traitement thermique	Échelle (g)	Perte de masse (%)	Solubilité dans le THF
	Température/Durée (°C/heures)			
RES1	80/2 – 120/2 – 160/2 – 200/2	0,6104	0,03	Insoluble
RES2	80/2 – 100/1 – 110/2 – 120/2 – 130/2 – 150/15 – 200/24	0,2575	0,00	Insoluble
RES3 ^d	80/2 – 120/2 – 160/2 – 200/2	0,5950	0,00	Insoluble

Tableau 3.8 : Taux de sorption et taux de gel des lots RES1, RES2 et RES3^d

Lot	Masse (mg)	Taux de sorption (%)	Taux de gel (%)
RES1	31	0,7	99,0
RES2	33	0,3	99,1
RES3 ^d	29	0,0	100,0

III.4 Viscosité et rhéologie (lots RES1 et RES3^d)

La viscosité est un paramètre important pour la fabrication de matériaux composites et a été évaluée à l'aide d'un rhéomètre plan-plan. Des viscosités faibles à basse température sont recherchées afin d'envisager n'importe quel procédé de mise en œuvre. De plus, un comportement Newtonien est généralement recherché.

La distillation du monomère n'est actuellement pas envisageable à l'échelle industrielle du fait de contraintes technologiques mais sa viscosité a été évaluée à titre comparatif. La viscosité du lot RES1 à 25 °C un jour après la synthèse est comprise entre 0,2 et 0,4 Pa.s sur la gamme de vitesse de cisaillement évaluée (Figure 3.12). Cette viscosité à température ambiante permet d'envisager l'utilisation de n'importe quel procédé de mise en œuvre. Le lot RES3^d a une viscosité inférieure à 0,05 Pa.s à 25 °C, montrant la contribution de la partie macromoléculaire à la viscosité de la résine.

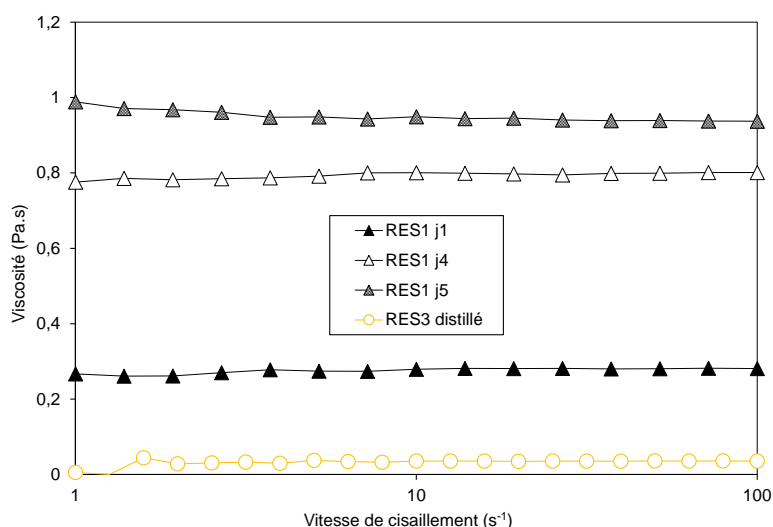


Figure 3.12 : Viscosités du lot RES1 à plusieurs jours d'intervalle et du lot RES3^d en fonction de la vitesse de cisaillement (cycle de charge)

La résine a un comportement Newtonien sur l'intervalle de vitesses de cisaillement testé, c'est-à-dire que la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement.

Lors des différentes synthèses, une évolution de l'aspect macroscopique de la résine au cours du temps a été observée. De ce fait, la viscosité a été réévaluée après 4 et 5 jours de stockage à l'air libre : une augmentation de la viscosité à environ 0,8 Pa.s après seulement 4 jours de stockage, et à 1,0 Pa.s au 5^{ème} jour ont été observées.

L'instabilité de la résine, probablement due à l'oxydation des fonctions chromène, sera abordée plus largement dans la partie VI de ce chapitre, p.154.

III.5 Taux de coke (lots RES1, RES2 et RES3^d)

Le taux de coke des différents lots a été évalué par TGA (Tableau 3.9 et Figure 3.13). Les profils thermogravimétriques et les taux de coke sont proches de 65 %. Les polymères issus des lots RES2 et RES3^d semblent les plus stables avec un taux de coke de 66 %. Les dérivées de la perte de masse sont toutefois plus complexes avec parfois deux maxima. Le coke obtenu est rigide et non friable dans tous les cas.

Tableau 3.9 : Indicateurs de la stabilité thermique extraits des TGA des lots RES1, RES2 et RES3

Lot (Température / Durée) ⁽¹⁾	T _{d,0} (°C) ⁽²⁾	T _{d,5} (°C) ⁽³⁾	T _{d,½} (°C) ⁽⁴⁾	T _{d,max} (°C) ⁽⁵⁾	Taux de coke à 900 °C (%)
RES1 (200 °C / 2 h)	287	406	489	389 et 408	65
RES2 (200 °C / 24 h)	150	388	481	381	66
RES3 ^d (200 °C / 2 h)	148	396	492	409	66

- (1) Traitement thermique maximum appliqué pour la polymérisation
- (2) Température initiale de dégradation (déterminée à une perte de masse de 0,5 %)
- (3) Température à une perte de masse de 5 %
- (4) Température à laquelle 50 % de la perte de masse finale est atteinte
- (5) Température lorsque la vitesse de la perte de masse atteint son maximum (max de la dérivée)

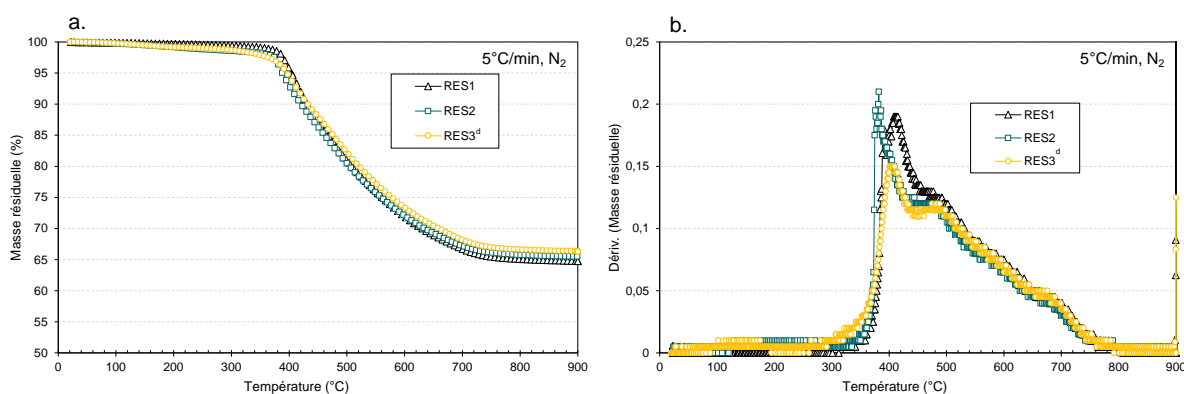


Figure 3.13 : Pertes de masse déterminées par TGA (a.) et leurs dérivées (b.) des lots RES1, RES2 et RES3^d

III.6 Propriétés thermomécaniques (lot RES2)

Les propriétés thermomécaniques ont été évaluées par DMA uniquement dans le cas du lot 2 (Tableau 3.10 et Figure 3.14). Les résultats sont similaires à ceux exposés dans le Chapitre 2, partie VI.3, p.114, avec une température de transition vitreuse d'environ 360 °C. Pour rappel, ce type de matériaux continue d'évoluer sous l'effet de la température atteinte lors de l'analyse, notamment à cause du début de la dégradation, et rend compliquée l'interprétation à la suite de la transition vitreuse.

Tableau 3.10 : Indicateurs des propriétés thermomécaniques extraits de la DMA du lot RES2

Lot	E'_v (MPa) ⁽¹⁾	E'_c (MPa) ⁽²⁾	T_α (°C) ⁽³⁾	$T_{\max \tan \delta}$ (°C) ⁽⁴⁾
RES2	3431	185	364	412

- (1) Module de conservation au plateau vitreux à 100 °C
- (2) Module de conservation au plateau caoutchoutique (minimum atteint lors de l'analyse)
- (3) Température de la manifestation mécanique de la transition vitreuse T_α déterminée à l'intersection des tangentes du plateau vitreux et du point d'inflexion du module de conservation E'
- (4) Température au maximum de $\tan \delta$ avec $\tan \delta = E''/E'$

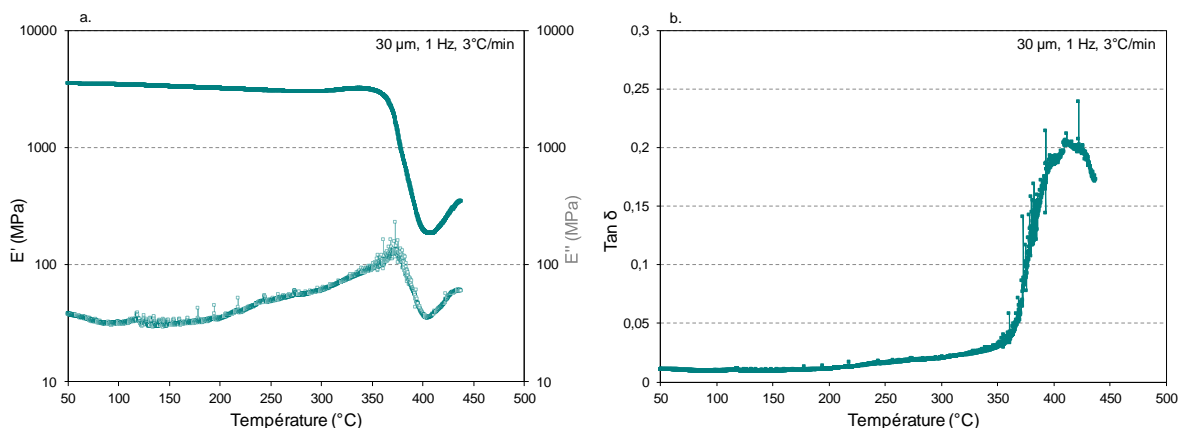


Figure 3.14 : Thermogrammes DMA du lot RES2

L'étude des propriétés de trois lots de résine résorcinol bischromène a permis de mettre en évidence la répétabilité des produits obtenus par la voie ②Ⓐ, point primordial d'un point de vue industriel.

La distillation de la résine a permis de confirmer la présence d'une partie macromoléculaire importante, qui confère à la résine sa viscosité et empêche la cristallisation des deux isomères de résorcinol bischromène à température ambiante (en plus du potentiel eutectique entre les deux isomères). Les propriétés du réseau obtenu à partir des lots non distillés et distillé semblent globalement proches. L'analyse calorimétrique différentielle à partir du lot distillé a permis la détermination de l'enthalpie de référence des fonctions chromène, avec une enthalpie de 300 J/g pour le résorcinol bischromène.

IV. Homopolymérisation thermique de la résine résorcinol bischromène par voie radicalaire (lot RES1)

La polymérisation du lot RES1 a fait l'objet d'une étude approfondie à différents paliers de traitement thermique afin de mieux comprendre l'évolution du réseau. Les conditions appliquées à chaque palier, ainsi que les pertes de masse, la solubilité dans le chloroforme deutéré et les analyses réalisées sont regroupées dans le Tableau 3.11. Seules les méthodes d'analyse à l'état solide ont été réalisées à partir de T3, c'est-à-dire la DSC, l'infrarouge (IR) et la détermination du taux de coke (TGA).

Tableau 3.11 : Traitement thermique, pertes de masse, solubilité et analyses réalisées à chaque palier de la polymérisation du lot RES1

Palier ⁽¹⁾	Température palier (°C)	Durée palier (h)	Perte de masse (%)	Solubilité CDCl ₃	DSC	RMN ¹ H et ¹³ C	IR	SEC	Visco	Taux de coke
RES1	-	0	0	Soluble	☑	☑	☑	☑	☑	-
T1	80	2	0,16	Soluble	☑	☑	☑	☑	☑	-
T2	120	2	0,25	Soluble	☑	☑	☑	☑	☑	-
T3	160	2	0,25	Insoluble	☑	-	☑	-	-	☑
T4	200	2	0,03 ⁽²⁾	Insoluble	☑	-	☑	-	-	☑

(1) Les analyses et la polymérisation ont été réalisées 3 jours après la synthèse de la résine

(2) Mesure effectuée une fois le pilulier totalement revenu à température ambiante

La perte de masse est très faible tout au long du traitement thermique. Les mesures sont réalisées sans attendre le retour total à température ambiante et il semblerait que les valeurs soient de ce fait légèrement faussées. La valeur à T4, cette fois après retour total à température ambiante, est inférieure à 0,1 %. Le mécanisme de polymérisation en chaîne et la relative faible enthalpie de polymérisation permettent d'avoir une perte de masse quasiment nulle. Le polymère devient insoluble dans les solvants organiques à partir de T3, après 2 h à 160 °C.

Le taux de gel est de 98,7 % et 99,0 % respectivement à T3 et T4 et le taux de sorption est respectivement de 1,0 % et 0,7 % (Tableau 3.12). L'élévation de la température maximum du traitement thermique semble augmenter légèrement le taux de réticulation et la densité du réseau.

Tableau 3.12 : Taux de sorption et taux de gel du lot RES1 à T3 et T4

Palier	Masse (mg)	Taux de sorption (%)	Taux de gel (%)
RES1 T3	30,9	1,0	98,7
RES1 T4	30,7	0,7	99,0

IV.1 Suivi de la polymérisation par DSC (RES1, T1, T2, T3 et T4)

L'enthalpie globale de polymérisation a été évaluée par DSC à tous les paliers du traitement thermique (Tableau 3.13 et Figure 3.15). Un pic exothermique prononcé est observé jusqu'à T3 et les profils des exothermes conservent leur épaulement même au cours du traitement thermique.

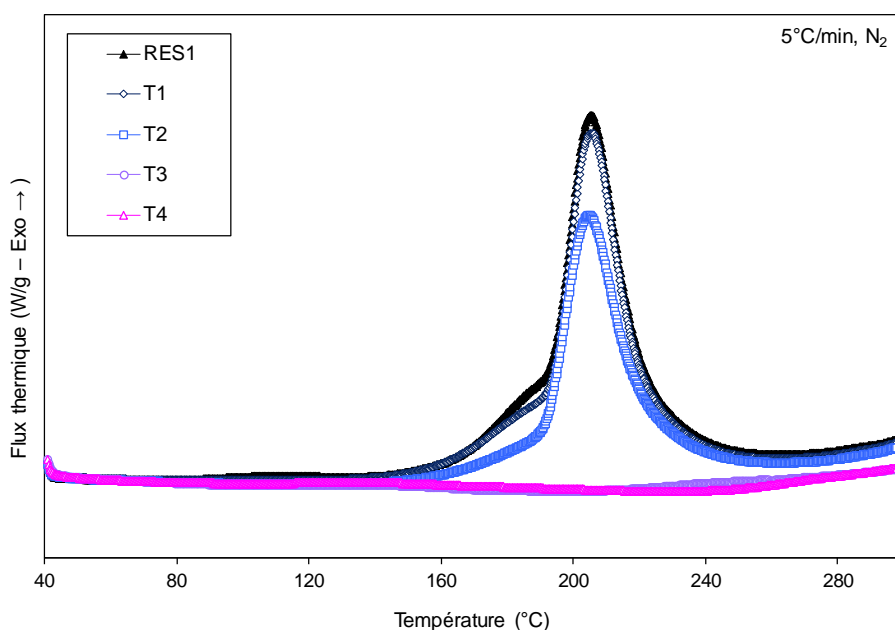
Tableau 3.13 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC à chaque palier de la polymérisation de RES1

Palier	$T_{p,0}$ (°C) ⁽¹⁾	$T_{p,max}$ (°C) ⁽²⁾	$T_{p,f}$ (°C) ⁽³⁾	Enthalpie (J/g)
RES1	192	206	258	278
T1	192	206	258	264
T2	190	205	258	198
T3	200	244	290	10
T4	-	-	-	-

(1) Température initiale de polymérisation (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)

(2) Température du maximum du pic de polymérisation

(3) Température de fin de polymérisation

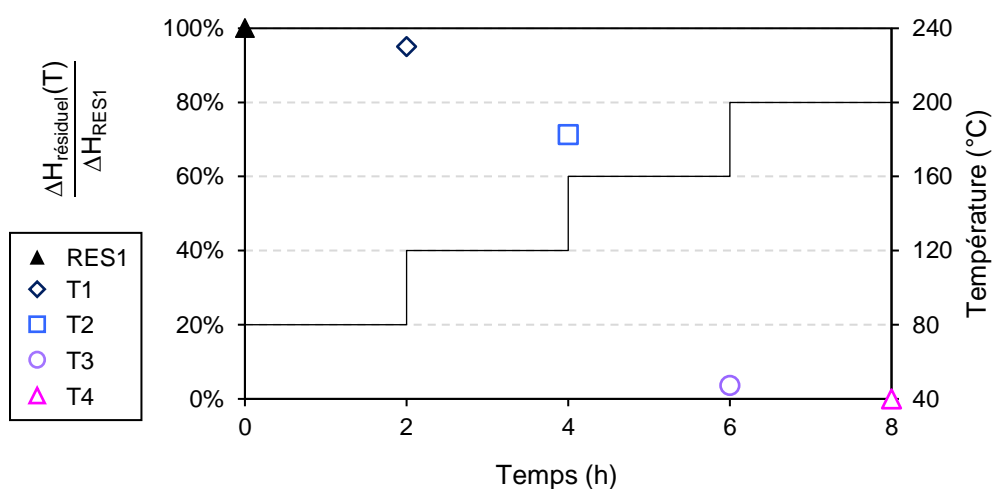

Figure 3.15 : Thermogrammes DSC à chaque palier de la polymérisation de RES1

La conversion globale de la polymérisation à chaque palier est déterminée par le rapport de l'enthalpie à un palier T par rapport à l'enthalpie globale du lot RES1 à T0 (Tableau 3.14). La conversion globale en fonction du temps est présentée sur la Figure 3.16. L'avancement est de 5 % dès le traitement thermique à 80 °C, pour augmenter à environ 30 % après celui à 120 °C. Le polymère devient totalement réticulé à partir de 160 °C avec une conversion estimée à 96 %. La conversion est totale après le traitement à 200 °C.

Tableau 3.14 : Enthalpie de polymérisation et conversion à chaque palier de la polymérisation de RES1

Palier	Enthalpie (J/g)	$\frac{\Delta H_{\text{résiduel}}(T)}{\Delta H_{\text{RES1}}}$ (%)	Méthode d'intégration ⁽¹⁾
RES1	278	100	Sig horizontal
T1	264	95	Sig horizontal
T2	198	71	Sig horizontal
T3	10	4	Sig tangent
T4	0	0	-

(1) Algorithme utilisé dans le logiciel Universal Analysis de TA [152]

**Figure 3.16** : Enthalpie résiduelle à chaque palier de la polymérisation du lot RES1 déterminée par DSC

IV.2 Suivi de la polymérisation par RMN ¹H et ¹³C (RES1, T1 et T2)

La conversion observée par DSC pour T2 laisse penser que des changements spectroscopiques seront observables par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C, notamment la diminution des signaux correspondant aux fonctions chromène et l'apparition des signaux correspondant aux fonctions méthine issues de la polymérisation de la fonction chromène.

Dans le cas de la RMN ¹H, le spectre après traitement thermique T1 ou T2 est globalement très similaire à celui de la résine du lot RES1 (Figure 3.17). Un élargissement des signaux et une augmentation légère des massifs correspondant aux oligomères sont toutefois observés.

De plus, dans les conditions réalisées, les analyses de RMN ¹³C ne donnent globalement que peu d'informations (Figure 3.18). Aucun signal n'apparaît en dessous de 60 ppm, correspondant potentiellement aux carbones méthine. Le temps d'accumulation (200 scans) et le temps de relaxation choisis pour les spectres de routine sont sans doute trop faibles pour observer l'apparition de ces signaux. Une séquence quantitative et des scans supplémentaires seraient nécessaires.

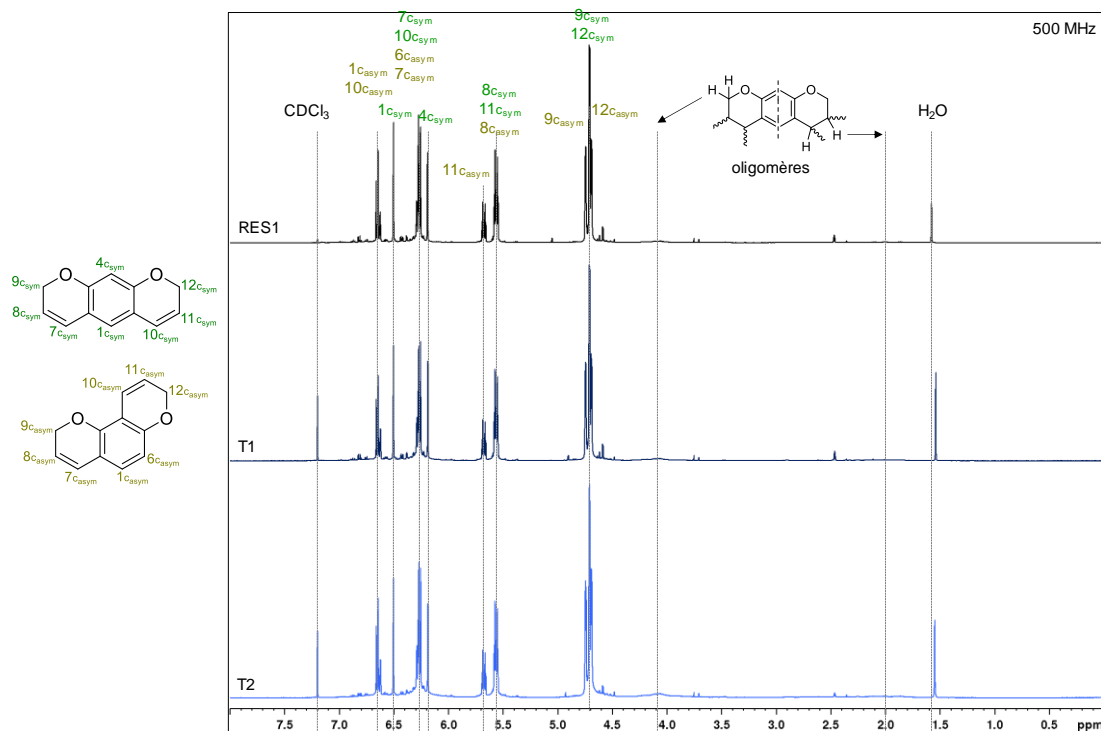


Figure 3.17 : Spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 500 MHz) après chaque palier de température de la polymérisation de RES1 jusqu'à insolubilité

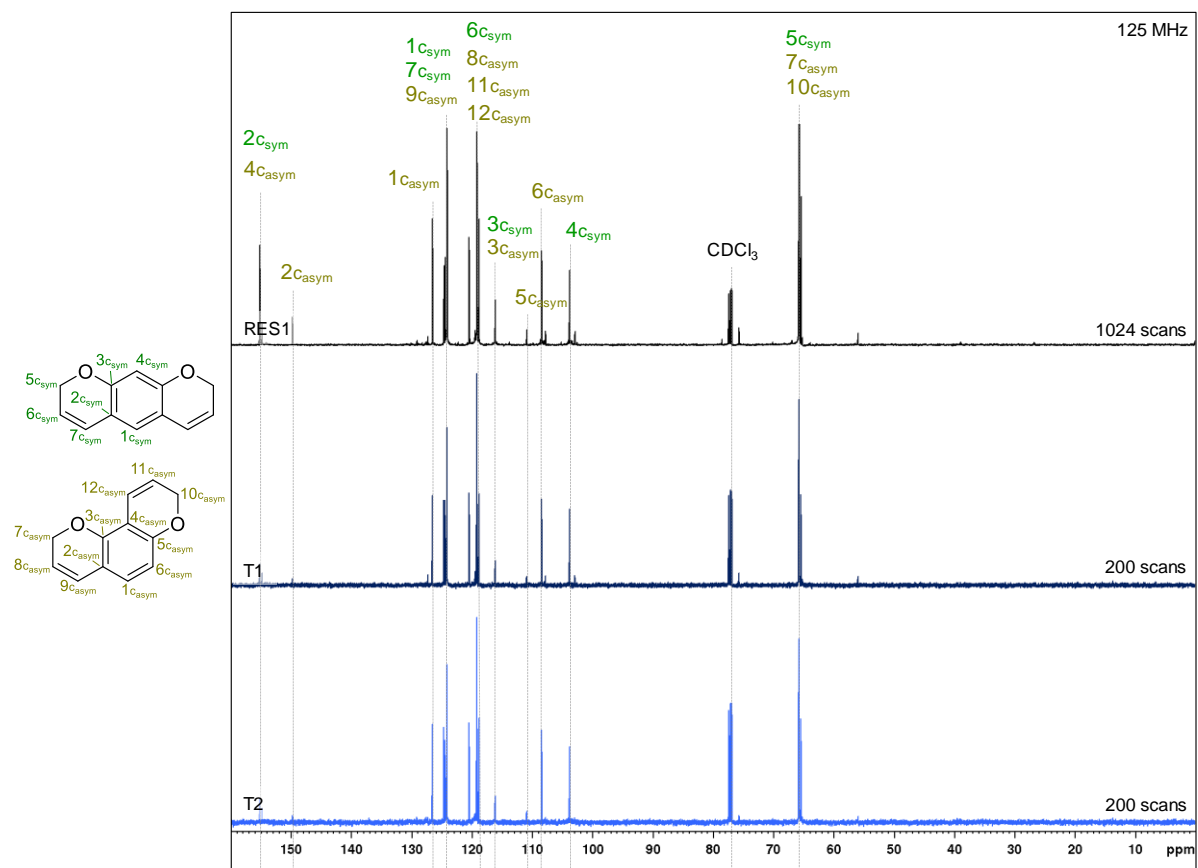


Figure 3.18 : Spectres de RMN ^{13}C (CDCl_3 – 500 MHz) après chaque palier de température de la polymérisation de RES1 jusqu'à insolubilité

IV.3 Suivi de la polymérisation par IR (RES1, T1, T2, T3 et T4)

L'analyse par spectroscopie IR paraît plus adaptée car elle permet l'étude du polymère à l'état solide après réticulation (Figure 3.19). L'attribution des signaux correspondant à la fonction chromène a été réalisée à l'aide de la littérature [61] et d'une étude poussée de la polymérisation de cette résine par spectroscopie IR développée dans la partie V.1 de ce chapitre, p. 145.

Ces analyses préliminaires permettent de mettre en évidence la disparition des signaux correspondant aux insaturations de la fonction chromène lors du traitement thermique. La diminution nette de ces signaux est observée principalement à partir de T3, conformément à la conversion déterminée par DSC. Ces observations pourraient expliquer la relative faible variation des signaux de RMN lors des paliers avant T3. La présence d'un large massif au-dessus de 3100 cm^{-1} dès RES1 montre la présence de fonctions hydroxyle. Ces signaux pourraient provenir soit de la perte de la fonction propargyle au cours du réarrangement en voie solvant (phénomène identifié dans la littérature lors de la polymérisation en voie fondue des molécules propargylées [61]), soit de l'incorporation de molécules d'eau au sein de la résine. Ce massif semble également croître au cours du traitement thermique. Ces aspects seront évoqués plus en détails lors de l'étude IR approfondie de la polymérisation du résorcinol bischromène.

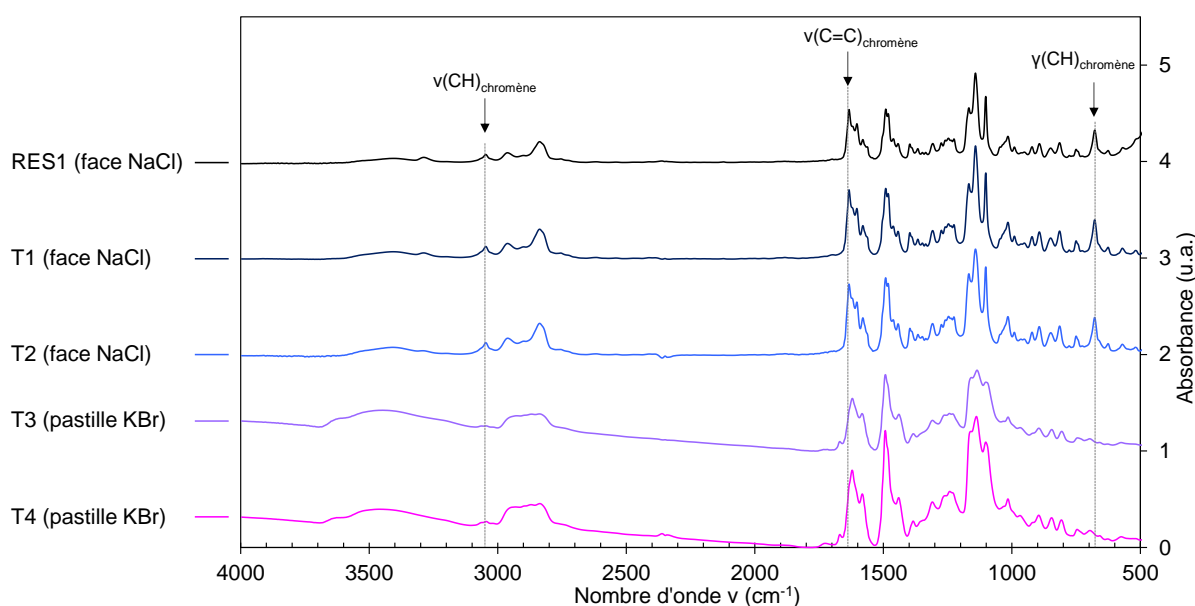


Figure 3.19 : Spectres IR après chaque palier de température de la polymérisation de RES1

IV.4 Distribution des masses molaires (RES1, T1 et T2)

La conversion déterminée par DSC et les analyses de RMN ^1H suggèrent que la fraction macromoléculaire augmente dès les premiers paliers du traitement thermique et elle a donc été évaluée par SEC (Figure 3.20). Les profils des chromatogrammes montrent une augmentation nette des masses molaires dès T1. Un pic mieux défini apparaît entre 21 et

22 min également, très visible lors de l'analyse de T2 et pourrait s'expliquer soit par une limite de la croissance des chaînes, soit par une augmentation relative du volume hydrodynamique qui serait plus faible pour les fortes masses.

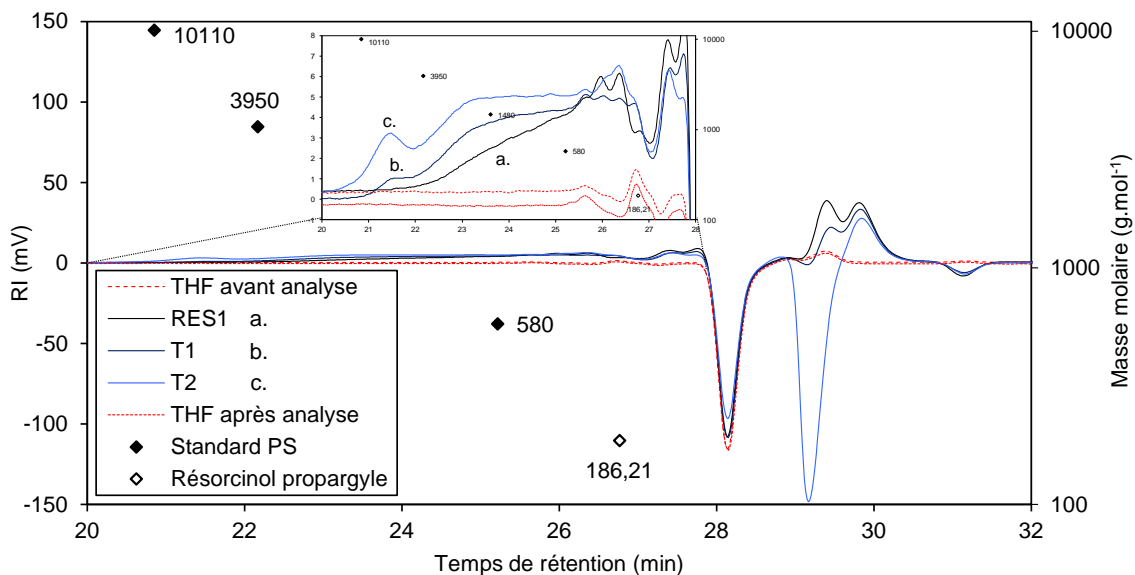


Figure 3.20 : Chromatogrammes SEC après chaque palier de température de la polymérisation de RES1 jusqu'à insolubilité (THF)

IV.5 Augmentation de la viscosité (RES1, T1 et T2)

L'augmentation notable des masses molaires induit intrinsèquement une augmentation de la viscosité de la résine. Cette augmentation a été quantifiée à l'aide d'un rhéomètre plan-plan par étude de la viscosité entre 25 et 75 °C à une vitesse de cisaillement de 10 s⁻¹ (Figure 3.21).

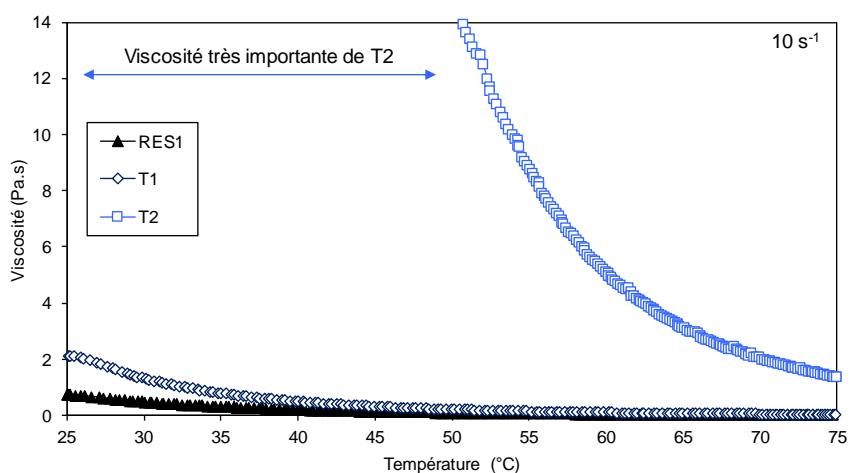


Figure 3.21 : Viscosité en fonction de la température à chaque palier de la polymérisation de RES1 jusqu'à insolubilité

La viscosité de RES1 à T1 a augmenté d'environ 0,5 à 2,0 Pa.s à 25 °C (après seulement 2 h à 80 °C). La viscosité de T2 n'a pas pu être évaluée à 25 °C car elle est trop importante, mais elle a été évaluée à 50 °C à 14 Pa.s. En comparaison, les viscosités de RES1 et T1 sont inférieures à 0,5 Pa.s. La viscosité augmente rapidement avec l'augmentation de la masse molaire, pour des modifications structurales faiblement identifiées par les techniques spectroscopiques utilisées.

IV.6 Taux de coke (T3 et T4)

Le taux de coke a été évalué par TGA pour les polymères issus du traitement thermique jusqu'à T3 (160 °C) et T4 (200 °C) afin d'identifier une éventuelle influence de la température maximale rencontrée lors de la polymérisation (Tableau 3.15 et Figure 3.22). Les profils et les indicateurs sont très similaires dans les deux cas évalués avec un taux de coke final d'environ 65 %. La seule différence réside dans la température $T_{d,0}$ avec une valeur environ 70 °C plus faible pour le polymère issu du traitement T4.

Tableau 3.15 : Indicateurs de la stabilité thermique extraits des TGA de RES1 T3 et RES1 T4

Palier	$T_{d,0}$ (°C) ⁽¹⁾	$T_{d,5}$ (°C) ⁽²⁾	$T_{d,50}$ (°C) ⁽³⁾	$T_{d,max}$ (°C) ⁽⁴⁾	Taux de coke à 900°C (%)
RES1 T3	357	401	490	381 et 406	65
RES1 T4	287	406	489	389 et 408	65

- (1) Température initiale de dégradation (déterminée à une perte de masse de 0,5 %)
- (2) Température à une perte de masse de 5 %
- (3) Température à laquelle 50 % de la perte de masse finale est atteinte
- (4) Température lorsque la vitesse de la perte de masse atteint son maximum (max de la dérivée)

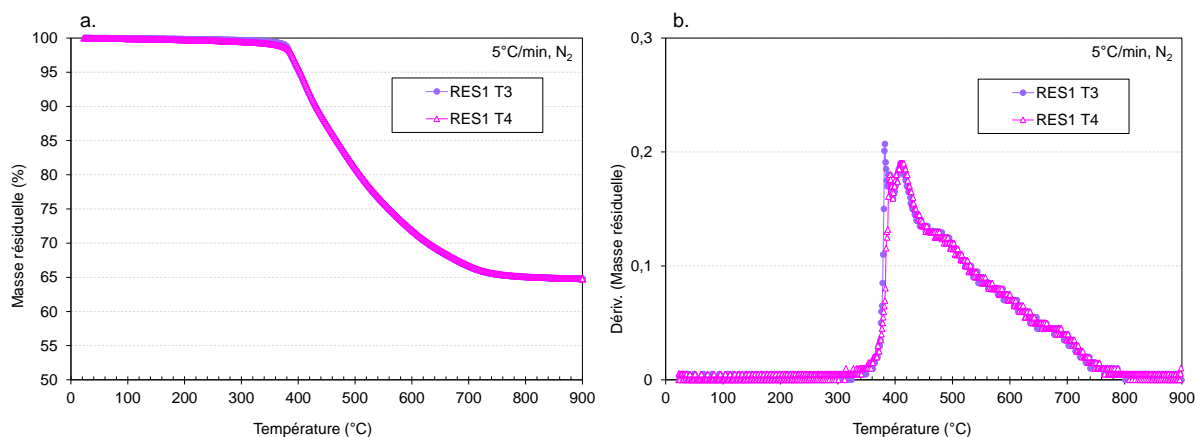


Figure 3.22 : Pertes de masse déterminées par TGA (a.) et leurs dérivées (b.) de RES1 T3 et RES1 T4

L'étude de la polymérisation à différents paliers a permis de montrer une grande influence du traitement thermique sur l'augmentation des masses molaires et de la viscosité, et ce, dès le premier palier après 2 h à 80 °C. Cependant, ces modifications n'apparaissent que très faiblement lors des études spectroscopiques, notamment à cause des limites des techniques en voie solvant et la rapide insolubilité du réseau obtenu.

V. Étude structurale de la polymérisation et du réseau (lots RES1, RES3 et RES4)

Ces expériences ont été mises en place chronologiquement plus tard que les études précédentes. L'étude à l'état solide a pu être réalisée sur le polymère issu du lot RES1 mais l'instabilité de la résine a nécessité l'utilisation de deux nouveaux lots pour l'étude en voie fondue : RES3^d, fraîchement distillé qui a déjà été cité dans les parties précédentes, et RES4 (Tableau 3.16).

Tableau 3.16 : Conditions de synthèse des lots RES1, RES3^d et RES4

Lot ⁽¹⁾	Echelle (g)	Température ext. (°C)	Cu(I)Cl (ppm)	Filtration	Temps (h)	Rendement (%)	f _{propargyle} (%)
RES1	25	155	500	Papier	4,5	97	3,8
RES3 ^d	30	155	500	Papier	4,0	50	< 0,5
RES4	60	170	500	Papier	3,0	95	3,8

(1) Le lot RES3^d est le résorcinol chromène distillé (d'où le rendement de 50 %) Le lot RES4 a été réalisé 4 mois avant l'étude et stabilisé (point abordé dans la partie VI, p. 154)

V.1 Spectroscopie IR *in situ* (lots RES3^d et RES4)

V.1.1 Dispositif

Le suivi *in situ** est réalisé grâce à une chambre de chauffe directement incorporable dans le spectromètre. L'échantillon est placé entre deux faces NaCl puis bloqué à l'aide de gabarits en liège découpés dans les dimensions requises. Les deux faces sont ensuite compressées afin d'éviter au maximum le changement d'environnement au cours de l'analyse. Les aspects du dispositif avant et après chauffe *in situ* dans le cas du lot RES4 sont montrés sur la Figure 3.23.

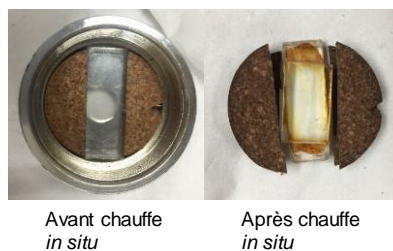


Figure 3.23 : Dispositif réalisé pour l'étude spectroscopique de la polymérisation par infrarouge *in situ* et aspect avant/après analyse du lot RES4

V.1.2 Comparaison des lots RES3^d et RES4

Les lots RES3^d et RES4 se distinguent par la suppression de la partie macromoléculaire dans le lot RES3^d. Les deux lots ont été analysés par ce dispositif et procurent des résultats

globalement proches (Figure 3.24). Le lot RES3^d permet d'avoir des bandes plus fines et mieux définies. Le traitement de données et les représentations possibles de ce type d'analyse sont complexes et donc seul le lot RES3^d, considéré comme le plus représentatif de la structure résorcinol bischromène, sera présenté de façon approfondie.

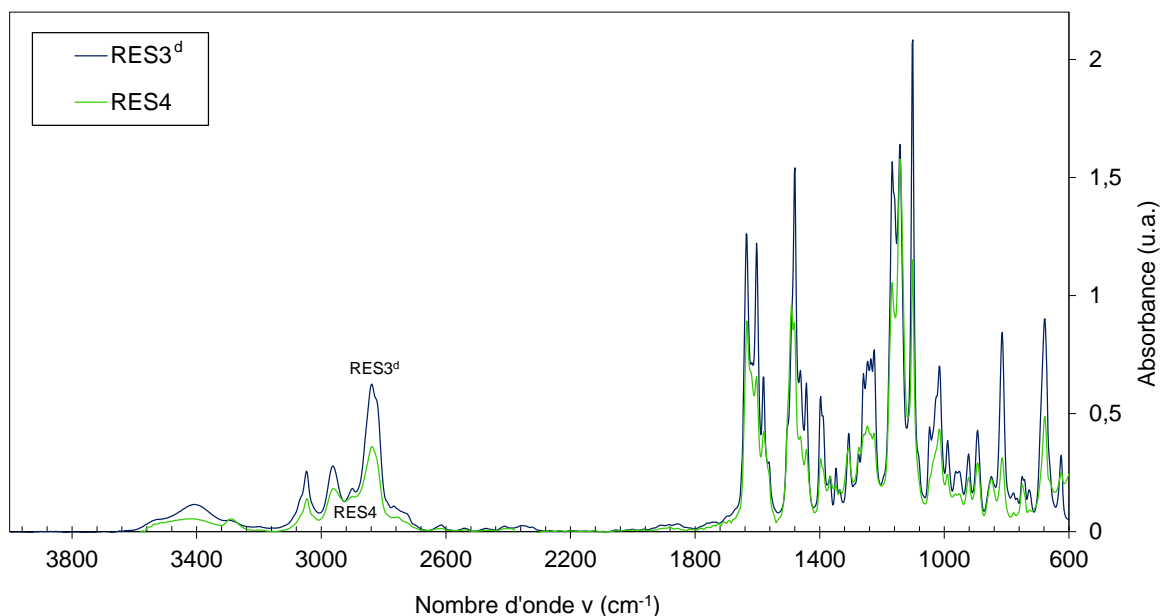


Figure 3.24 : Spectres IR (non normalisés) des lots RES3^d et RES4 avant traitement thermique

V.1.3 Étude du lot RES3^d

La température est augmentée progressivement jusqu'à une température de consigne de 180 °C définie par rapport à la réactivité (déterminée par DSC) et quelques essais préliminaires. Les spectres sont enregistrés de manière automatique avec un intervalle de 5 minutes.

L'absorbance varie significativement dès les premiers spectres enregistrés, malgré des températures faibles du système (par exemple 24 °C, 41 °C, 59 °C, etc.), ce qui paraît peu probable pour de telles températures. Ce phénomène provient vraisemblablement du fluage de la résine par suite de la diminution progressive de la viscosité qui est étroitement liée à l'augmentation de la température (le dispositif est en position verticale). Divers essais n'ont pas permis de supprimer le fluage à 100 %.

La variation d'épaisseur due à l'écoulement de l'échantillon peut être virtuellement effacée par une normalisation judicieuse du spectre sur des points invariants. Ces points peuvent être soit un signal relatif à un élément structural non touché par la réaction, soit un point dit isobestique. Ce dernier correspond à un point du spectre à un nombre d'onde spécifique auquel l'absorbance reste constante durant une réaction chimique ou un changement d'état [153].

La structure réSORCINOL bischromène est fortement conjuguée et l'étude des spectres non normalisés montre que la totalité des signaux sont impactés par la disparition de l'insaturation du chromène et la formation du réseau. De ce fait, l'objectif est de chercher un point isobestique lorsque le fluage est jugé comme nul afin de pouvoir normaliser les spectres sur la totalité du traitement thermique. Dans cette expérience, le fluage s'est arrêté lorsque le traitement thermique eut atteint la température de consigne de 180 °C.

Un point isobestique très clair apparaît au nombre d'ondes 2856 cm^{-1} . La normalisation permet comme attendue de minimiser l'effet du fluage dans les premiers temps du traitement thermique. Le résultat est présenté sur la Figure 3.25 (les spectres non normalisés ne sont pas présentés dans ce manuscrit).

Les variations des signaux correspondant aux fonctions chromène identifiées lors de l'étude de la polymérisation sont retrouvées de façon évidente à 3045, 1633 et 675 cm^{-1} pour respectivement $\nu(\text{C-H})_{\text{chromène}}$, $\nu(\text{C=C})_{\text{chromène}}$ et $\delta(\text{C-H})_{\text{chromène}}$. D'autres bandes plus difficilement identifiables montrent également des modifications significatives.

L'attribution a notamment été réalisée à l'aide de l'ouvrage traduit de Mateescu [154].

Région 3600-3200 cm^{-1} . Deux phénomènes distincts sont présents dans la région relative aux fonctions hydroxyle. Une première bande à environ 3400 cm^{-1} diminue rapidement jusqu'à environ 150 °C puis disparaît largement avant le début de la variation des signaux correspondant aux chromènes. De ce fait, il est très probable que ce signal soit lié à la présence de molécules d'eau dans la résine qui s'évacuent lors de la chauffe initiale.

Un nouveau massif, centré vers 3500 cm^{-1} , apparaît clairement après 50 min d'analyse, lorsque la température est à 180 °C. Cette bande pourrait être associée à l'apparition de peroxydes ou d'hydroperoxydes par oxydation de la fonction chromène. Cependant, l'absorption νOH des hydroperoxydes (centrée normalement vers 3450 cm^{-1}) ne présente pas de différences d'aspect ou d'intensité par rapport à celles des alcools. On considère généralement qu'une bande de faible intensité relative à la vibration $-\text{O}-\text{O}-$ apparaît dans la région 820-890 cm^{-1} (hydroperoxydes) et 1000 cm^{-1} (peroxydes), zone qui est trop occupée dans les spectres du réSORCINOL bischromène. Les acides carboxyliques semblent exclus par leur nombre d'onde usuellement compris entre 3300 et 3000 cm^{-1} et l'absence de signal vers 1800 cm^{-1} .

Cette bande à 3500 cm^{-1} correspond généralement à des alcools associés, qui forment des liaisons hydrogènes avec d'autres alcools, des systèmes π ou des donneurs d'électrons tels que la fonction éther. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour déterminer plus précisément les fonctions responsables de la formation de cette bande (notamment par d'autres techniques analytiques).

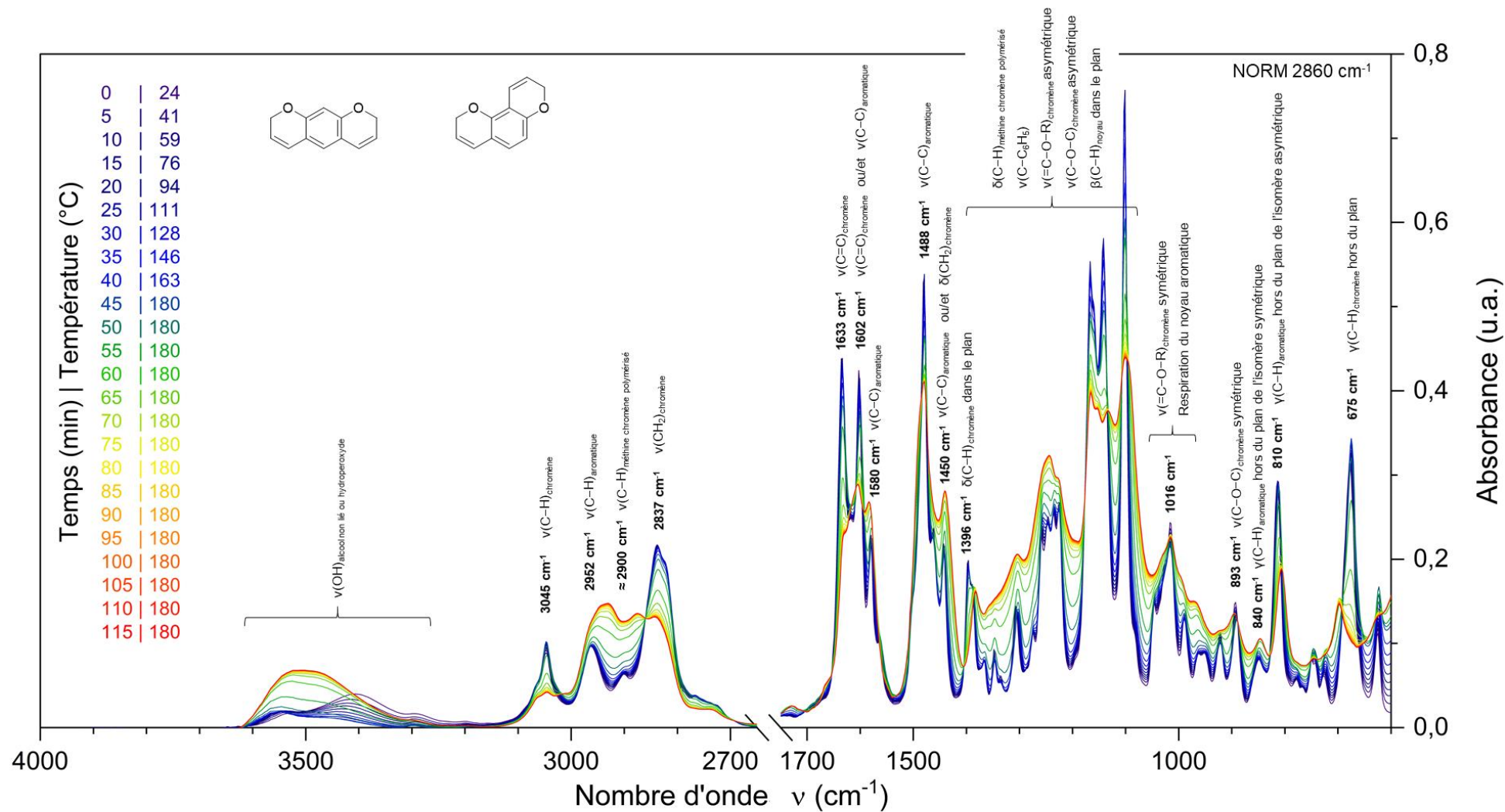


Figure 3.25 : Suivi IR *in situ* de la polymérisation du lot RES3^d jusqu'à 180 °C (spectres normalisés au point isobestique à 2856 cm^{-1})

Région 3100-2700 cm^{-1} . Plusieurs phénomènes se déroulent dans cette région, où apparaissent les vibrations de valence des liaisons C–H, très présentes dans les molécules étudiées dans ces travaux. Le plus facilement attribuable est la bande à 3045 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence des liaisons =C–H du chromène qui diminue clairement au cours du traitement thermique.

La bande à 2952 cm^{-1} pourrait correspondre aux vibrations des liaisons C–H présentes dans le cycle aromatique, puisqu'elle est présente au début du traitement thermique jusqu'à son terme. Les modifications structurales apportées par la polymérisation entraînent tout de même une variation importante de la forme et de l'intensité de la bande.

L'augmentation de l'absorbance vers 2900 cm^{-1} pourrait correspondre à la vibration de valence C–H issue de l'apparition des fonctions méthines dans le polymère. La diversité des arrangements possibles expliquerait que le signal n'apparaisse pas sous la forme d'une bande bien définie.

Après le point isobestique, le signal à 2837 cm^{-1} diminue largement au cours du traitement thermique et pourrait correspondre à l'évolution (élargissement et déplacement) de la fréquence de la vibration de valence de la liaison C–H des CH_2 du chromène avec la perte de l'insaturation vicinale.

Région 2700-1700 cm^{-1} (coupée sur la représentation proposée). L'absence de signal aux alentours de 1700 cm^{-1} prouve que les composés carbonylés ne font pas partis des produits de la polymérisation des fonctions chromène.

Région 1700-1400 cm^{-1} . La bande à 1633 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de valence de la liaison C=C de la fonction chromène et diminue très fortement durant le traitement thermique.

Quatre bandes sont généralement observées dans cette région pour les vibrations de valence des liaisons C–C aromatiques multisubstituées (4 substitutions dans le cas du résorcinol bischromène). Ces bandes sont probablement attribuables aux signaux à 1602 , 1580 , 1488 et 1450 cm^{-1} . Des doutes subsistent sur l'attribution de la bande à 1602 cm^{-1} , sa diminution conséquente pourrait indiquer qu'elle est associée à la vibration de valence d'une des liaisons C=C de la fonction chromène (un des isomères par exemple).

Les différentes bandes et épaulements vers 1450 cm^{-1} pourraient inclure la vibration de déformation des $-\text{CH}_2-$ qui est caractéristique dans les composés cyclo-alkéniques.

Région 1400-1100 cm^{-1} . La richesse des bandes qui apparaissent dans cette région ne permet pas de les exploiter du fait du recouvrement trop important. Cette liste, probablement non exhaustive, regroupe les vibrations potentiellement présentes : déformation dans le plan des liaisons C–H du noyau (évolue en fonction des substituants), vibration de valence des liaisons C– C_6H_5 , vibration de valence asymétrique des liaisons C–O–C, vibration de valence asymétrique des liaisons =C–O–R, vibration de déformation des liaisons C–H méthines.

Région 1100-600 cm^{-1} . Cette région regroupe principalement les vibrations de déformation des liaisons C–H. La fréquence de vibration des liaisons C–H benzénique dépend, en

premier lieu, du nombre et de la position des substituants du noyau benzénique, elle est quasiment indépendante de la nature des substituants.

Pour deux hydrogènes adjacents restants (résorcinol chromène asymétrique), la fréquence est généralement comprise entre 800 et 860 cm^{-1} , et encore plus fréquemment entre 800 et 820 cm^{-1} . La bande à 810 cm^{-1} paraît clairement correspondre à ce postulat, qui est alors attribué à la vibration de déformation des C—H benzéniques de l'isomère asymétrique.

Par sa substitution, l'isomère symétrique devrait normalement avoir une bande entre 840 et 850 cm^{-1} . Cette bande est présente mais avec une intensité relativement beaucoup plus faible par rapport à la bande à 810 cm^{-1} et entraîne des doutes sur cette attribution. La symétrie pourrait potentiellement engendrer une atténuation de certaines bandes mais aucune certitude ne peut être affirmée.

Aucune attribution claire n'a pu être identifiée pour la bande à 1020 cm^{-1} . Cependant, des fréquences proches ont été décrites pour la vibration de valence symétrique de la liaison C—O—C et les vibrations de respiration du noyau benzénique. Il en est de même pour toutes les autres petites bandes dans cette région qui sont très difficilement attribuables. Elles proviennent probablement de vibration de déformation C—H ou de vibration de déformation C—C des cycles.

La bande à 675 cm^{-1} est clairement attribuée à la vibration de déformation hors du plan des liaisons C—H des fonctions chromène.

Les signaux correspondant aux insaturations des fonctions chromènes sont très visibles par infrarouge. Cependant, la quantification de la décroissance de ces signaux lors du traitement thermique est difficile dans ce type de système très conjugué, où les signaux d'intérêt sont rarement isolés. De plus, les signaux correspondant aux liaisons méthines, théoriquement constitutives du polymère n'ont pas été clairement identifiés.

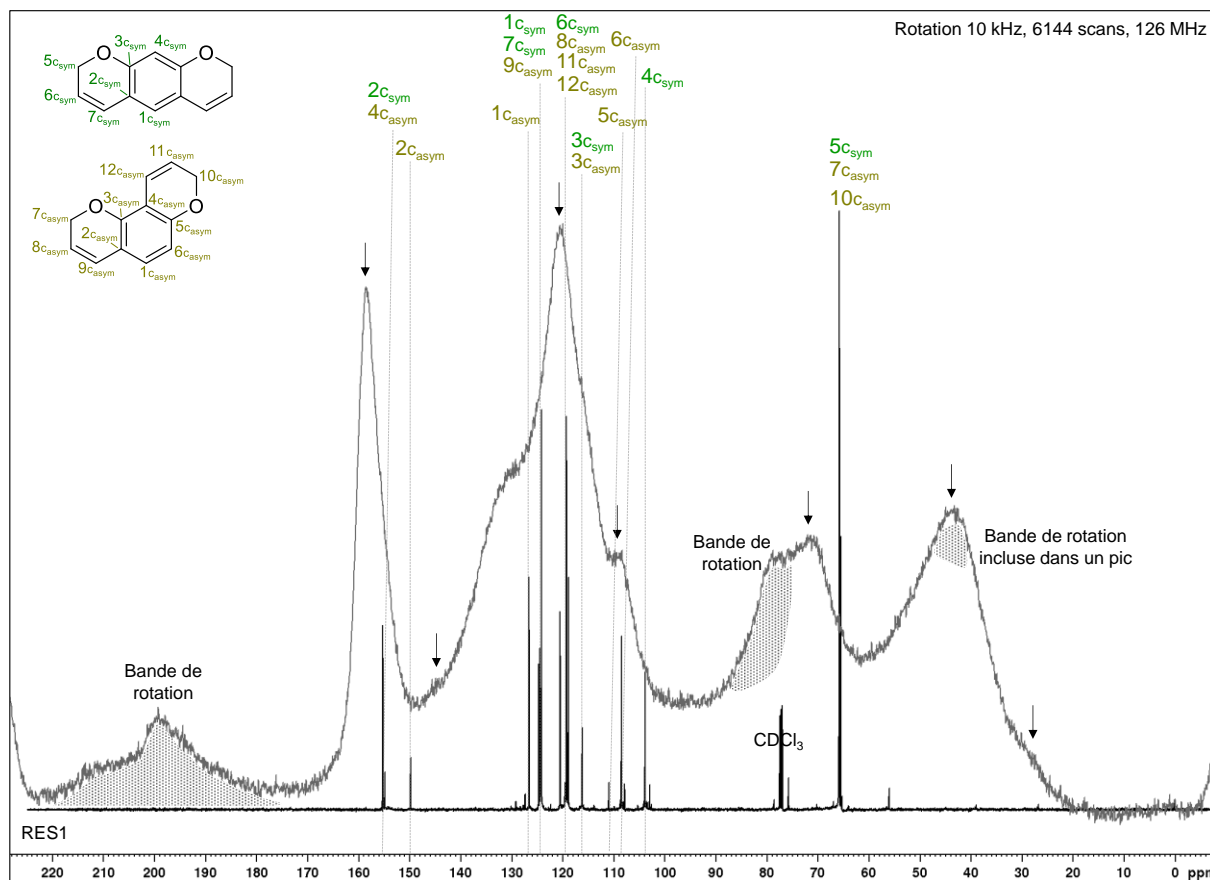
V.2 Spectroscopie ^{13}C solide CPMAS (lot RES1)

L'analyse de RMN solide a été réalisée à l'aide de la méthode de polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CPMAS) avec le lot RES1. Les bandes de rotation sont signalées en gris sur le spectre CPMAS, avec ajout du spectre ^{13}C liquide de la résine pour simplifier l'identification (Figure 3.26).

Les informations obtenues à haut déplacement chimique sont relativement faibles : la région entre 150 et 160 ppm confirme la présence des carbones quaternaires et la large bande entre 100 et 140 ppm correspond aux carbones hybridés sp^2 , avec notamment les insaturations des chromènes. Il n'est cependant pas possible de distinguer leur disparition à cause de la présence des carbones aromatiques.

Les éléments importants sont d'une part la conservation d'un signal à un déplacement chimique correspondant à la fonction — CH_2 — en α d'un oxygène, confirmant que l'unité répétitive est bien le 2H-chromène. D'autre part, l'apparition d'une bande entre 40 et 50 ppm

confirme l'apparition de carbones méthine, issus de la polymérisation du chromène [61]. Un léger épaulement est apparu vers 27 ppm, aucune hypothèse n'est formulée à ce stade.



V.3 Discussion des mécanismes de polymérisation par voie radicalaire

Les analyses structurales IR *in situ* et de RMN CPMAS du résorcinol bischromène permettent de proposer un mécanisme de polymérisation (Figure 3.27).

Amorçage. Les monomères chromène sont capables de polymériser sans l'ajout d'amorceur avec l'augmentation de la température. Cependant, l'auto-amorçage thermique au sens propre du terme, c'est-à-dire la propriété de générer des radicaux sans interaction extérieure autre que la température, est très rare. Un des seuls monomères connu capable de s'auto-amorcer est le styrène par dimérisation par réaction de type Diels-Alder [155]. Il paraît donc très peu probable que l'auto-amorçage thermique du chromène soit le mode d'amorçage principal (si réalisable). Une source externe de radicaux intervient donc dans le processus d'amorçage, qui peut notamment provenir de l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'une molécule dite donneur d'hydrogène (D–H). Le chromène est lui-même un donneur

d'hydrogène, notamment par l'intermédiaire de sa fonction $-\text{CH}_2-$ en α de l'oxygène. L'arrachement d'un hydrogène forme un radical, qui est susceptible d'entraîner la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes en présence d'oxygène. Les peroxydes ou hydroperoxydes se décomposent par rupture homolytique*, donc en générant des radicaux, et créés à terme de nouveaux sites d'amorçage.

Les radicaux sont susceptibles de réagir avec la fonction chromène selon les deux carbone hybridés sp^2 , c'est-à-dire soit le carbone 1, soit le carbone 2 (Figure 3.27). La position préférentiellement réactive de l'insaturation est régie par l'encombrement stérique lors de l'approche du radical et la stabilité du radical propageant formé. Dans le cas du chromène, un radical propageant sur le carbone 1 est davantage stabilisé par résonance avec le cycle aromatique par rapport à la position 2. De plus, l'encombrement stérique semble plus faible en position 2 pour l'approche des espèces radicalaires. Il apparaît donc que le mécanisme le plus probable de formation du radical propageant dans le chromène soit en position 1.

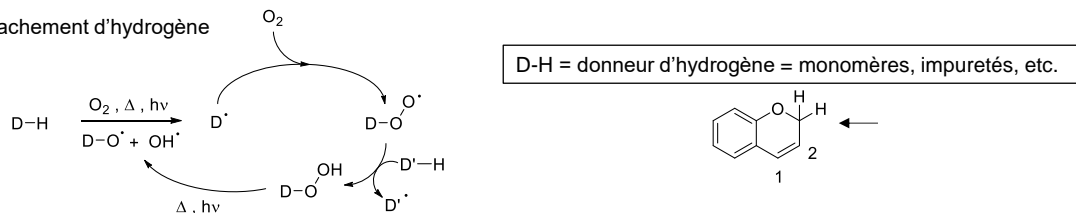
Propagation. La propagation se fait très probablement par approche successive d'unité monomère et réaction de la position 2 avec les radicaux propageants en position 1. La présence des deux isomères, combinée à leur difonctionnalité entraîne une grande diversité dans les enchainements possibles au sein de la structure. Les analyses spectroscopiques réalisées ne permettent pas de discuter d'une affinité et d'une réactivité préférentielle entre les isomères.

Transfert de chaîne. Les systèmes chromène sont très denses et rigides, et la vitrification du milieu intervient rapidement avec l'avancement de la réaction, limitant la mobilité des espèces réactives. Il existe donc très probablement des phénomènes de transfert de chaîne prononcés, c'est-à-dire des transferts de radical, à l'aide de transfert d'hydrogène ou de tout autre atome (Y) provenant d'un composé dans le système (monomère, polymère, impureté, etc.).

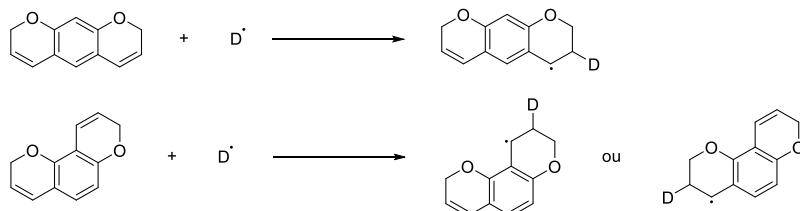
Terminaison. Les réactions de terminaison rencontrées en polymérisation radicalaire sont généralement par recombinaison ou dismutation des radicaux propageant. Pour les monomères encombrés ou les systèmes rigides, les réactions de terminaison par dismutation sont généralement privilégiées. De plus, dans le cas des systèmes vitrifiés, des mécanismes d'occlusion apparaissent, c'est-à-dire que les radicaux sont piégés au sein du réseau, sans possibilité de terminaison ou de transfert. Les informations obtenues lors des analyses ne permettent pas de discuter plus largement de cette étape.

Amorçage des radicaux

Arrachement d'hydrogène

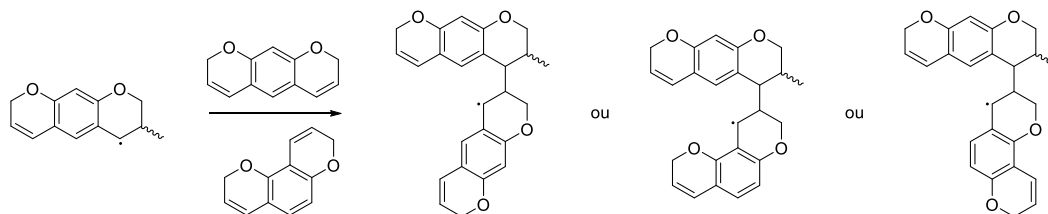


Amorçage du monomère



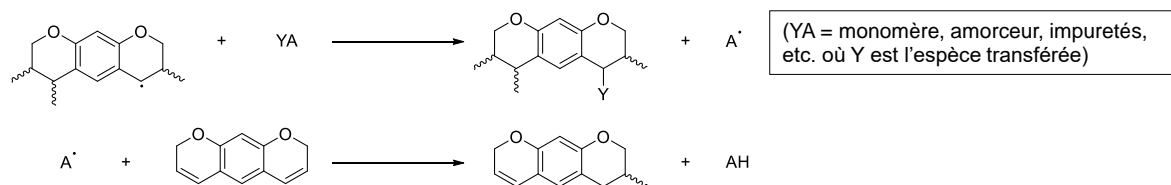
Propagation

À partir de l'isomère chromène symétrique



Transfert

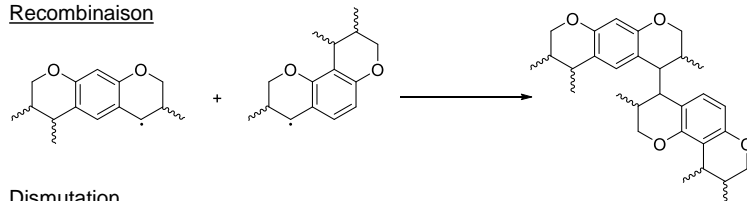
À partir de l'isomère chromène symétrique



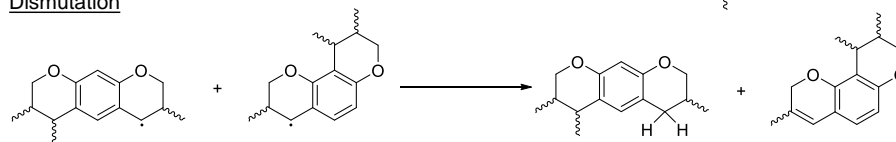
Terminaison

À partir d'un isomère chromène symétrique et d'un isomère chromène asymétrique

Recombinaison



Dismutation



Occlusion

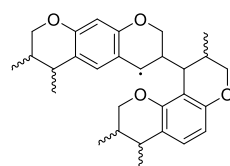


Figure 3.27 : Mécanisme de polymérisation des fonctions 2H-chromène par amorçage radicalaire

L'étude de la polymérisation du composé résorcinol bischromène a montré que les données spectroscopiques correspondent à la structure attendue du polymère, c'est-à-dire à une unité répétitive issue de la polymérisation en chaîne de l'insaturation d'une fonction 2H-chromène.

Le mécanisme de polymérisation suggère que des radicaux se forment par arrachement d'hydrogène, notamment à partir de la fonction chromène elle-même. Un mécanisme, incluant l'oxygène, génère probablement des espèces de type peroxyde et hydroperoxyde, qui vont engendrer de nouvelles espèces radicalaires.

Le réseau dense très vitrifié issu des résines résorcinol bischromène engendre des réactions de transfert très importantes et des phénomènes d'occlusion des radicaux.

VI. Stabilisation de la résine résorcinol bischromène

La littérature sur le BPA bischromène présentée au Chapitre 1, partie VI.2, p.39 et les expériences réalisées lors de ces travaux ont identifiées une augmentation de la viscosité de la résine au cours du temps et une sensibilité au contact de l'air. Cet aspect est bien entendu très problématique pour la montée en échelle de la résine et son utilisation industrielle pour la réalisation de matériaux composites.

Les travaux détaillés de la stabilisation de la résine ne sont pas présentés dans le corps du manuscrit car ils présentent un caractère technologique plutôt que scientifique. Cependant, ils peuvent être retrouvés dans le supplément annexe dans la partie homonyme.

L'utilisation d'un antioxydant primaire phénolique permet le stockage de la résine résorcinol bischromène pendant au moins 3 mois dans des conditions de vieillissement accélérées (40 °C), sans perte des propriétés essentielles à l'application des matériaux ablatifs et avec une viscosité toujours compatible avec la réalisation de matériaux composites. La stabilisation n'est pas parfaite, indiquant que des espèces génératrices de radicaux tels que les hydroperoxydes sont toujours présentes dans le milieu. De ce fait, l'ajout d'antioxydant secondaire semble pertinent pour améliorer la stabilisation de la résine.

Parmi les antioxydants secondaires, les composés soufrés semblent prometteurs au vu des travaux présentés par Rivières [60]. Les phosphites sont également classiquement utilisés lors de la synthèse de polymère pour éviter la formation d'hydroperoxyde et ont conduit à la réalisation d'une nouvelle campagne de stabilisation dont les résultats ne sont pas encore expliqués.

Conclusion Chapitre 3

La synthèse du résorcinol bispropargylé par la réaction de Williamson à partir du résorcinol a été optimisée afin de remplacer les produits les plus préoccupants. Deux voies de synthèse exploitables industriellement ont été obtenues. La première par réaction dans le DMSO à 60 °C avec du chlorure de propargyle et la seconde dans l'acétone à reflux avec du bromure de propargyle.

L'étude cinétique de la voie ②[Ⓐ] de conversion des fonctions propargyle en chromène par catalyse avec Cu(I)Cl a montré l'influence importante de la température et de la quantité de catalyseur. La signification chimique de l'ordre de réaction 0 préalablement déterminé a pu être discutée.

Les propriétés physicochimiques de plusieurs lots de résine résorcinol bischromène, synthétisées par la voie ②[Ⓐ] montrent leur compatibilité avec l'application ablative recherchée. Les deux isomères de résorcinol bischromène ont été purifiés par distillation, avec la mise en évidence d'une partie macromoléculaire marquée.

L'étude de la polymérisation est complexe à cause de la vitrification et de la réticulation rapide du réseau. Différents paramètres physicochimiques ont pu être évalués, notamment la variation rapide des masses molaires et de la viscosité même à température modérée (dès 80 °C). Les réponses spectroscopiques sont cependant peu visibles en contraste avec les variations macroscopiques.

L'analyse infrarouge *in situ* a permis de montrer clairement la diminution des fonctions réactives chromène au cours du traitement thermique et donc de la polymérisation. L'analyse de RMN CPMAS a permis de montrer que l'unité répétitive du polymère est bien issue de la structure 2H-chromène et a montré l'apparition des carbones méthines supposés dans le mécanisme réactionnel.

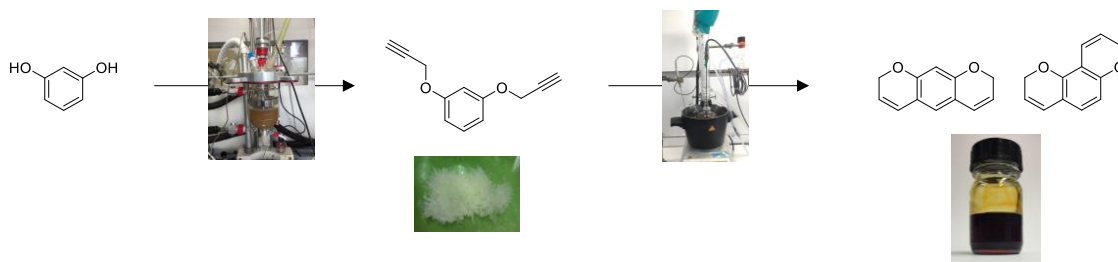
Un mécanisme complet de polymérisation par voie radicalaire a été proposé, avec amorçage par arrachement d'hydrogène du méthylène en α de l'oxygène de la fonction chromène, et montrant la part importante des réactions de transfert et l'influence de la vitrification rapide du milieu, notamment par des phénomènes d'occlusion des radicaux.

Ce même mécanisme entraîne une instabilité de la résine dans le temps, avec formation probable d'hydroperoxydes en présence d'oxygène, qui se décomposent pour former dans certains cas des composés hydroxyle et carbonyle. Les différents mécanismes de stabilisation ont été présentés, et une preuve de concept de stabilisation par ajout d'antioxydant primaire s'est révélée efficace dans le contrôle de l'augmentation non désirée

de la viscosité sur plusieurs mois d'étude. La stabilisation n'étant pas parfaite, l'ajout d'antioxydant secondaire est en cours d'évaluation.

Du point de vue de l'application industrielle, les conditions proposées pour stocker la résine sont très satisfaisantes (-20°C, ajout de stabilisants primaires). Les travaux de vieillissement à 40°C réalisés révèlent une très bonne aptitude à la mise en œuvre de la résine avec des durées de vie en pot largement supérieures à la durée de 4 heures habituellement recherchée.

Faits saillants Chapitre 3

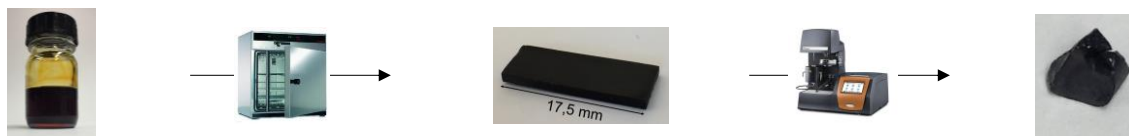


Propargylation :

- ✓ Conditions optimisées :
 - DMSO, chlorure de propargyle, 60 °C
 - Acétone, bromure de propargyle, 60 °C
- ✓ Rendement jusqu'à 90 %

Chroménisation par la voie ②① :

- ✓ Grande influence de la température et de la quantité de catalyseur
- ✓ Cinétique complexe d'ordre apparent 0 mise en évidence
- ✓ Energie d'activation de 102 kJ.mol⁻¹ avec 500 ppm de catalyseur



Propriétés physicochimiques :

- ✓ Enthalpie ≤ 300 J/g
- ✓ Perte de masse proche de 0 % lors de la polymérisation
- ✓ Taux de gel > 99 %
- ✓ Viscosité < 0,5 Pa.s à 25 °C
- ✓ Taux de coke ≥ 65 %
- ✓ T_α = 360 °C

Stabilisation de la résine :

- ✓ Mise en évidence de l'instabilité de la résine
- ✓ Identification de la formation de composés aldéhyde et carbonyle
- ✓ Stabilisation effective pendant 3 mois avec un antioxydant primaire
- ✓ Conservation de la réactivité et du taux de coke

Mécanisme de polymérisation :

- ✓ Suivi IR *in situ* de la polymérisation avec mise en évidence des bandes associées aux fonctions chromène
- ✓ Formation de fonction hydroxyle lors de la polymérisation
- ✓ Confirmation de l'unité répétitive 2H-chromène
- ✓ Proposition d'un mécanisme de polymérisation par voie radicalaire

Chapitre 4. Extension de la technologie des résines chromène à des substrats biosourcés

Bien que le résorcinol puisse être obtenu potentiellement à partir de la biomasse par voie enzymatique, il n'est pas considéré comme une molécule plateforme biosourcée d'avenir à court et moyen terme [156–158]. De ce fait, de nouveaux substrats potentiellement biosourcés ont été sélectionnés et évalués par rapport à la technologie des résines chromène selon le plan présenté sur la Figure 4.1.

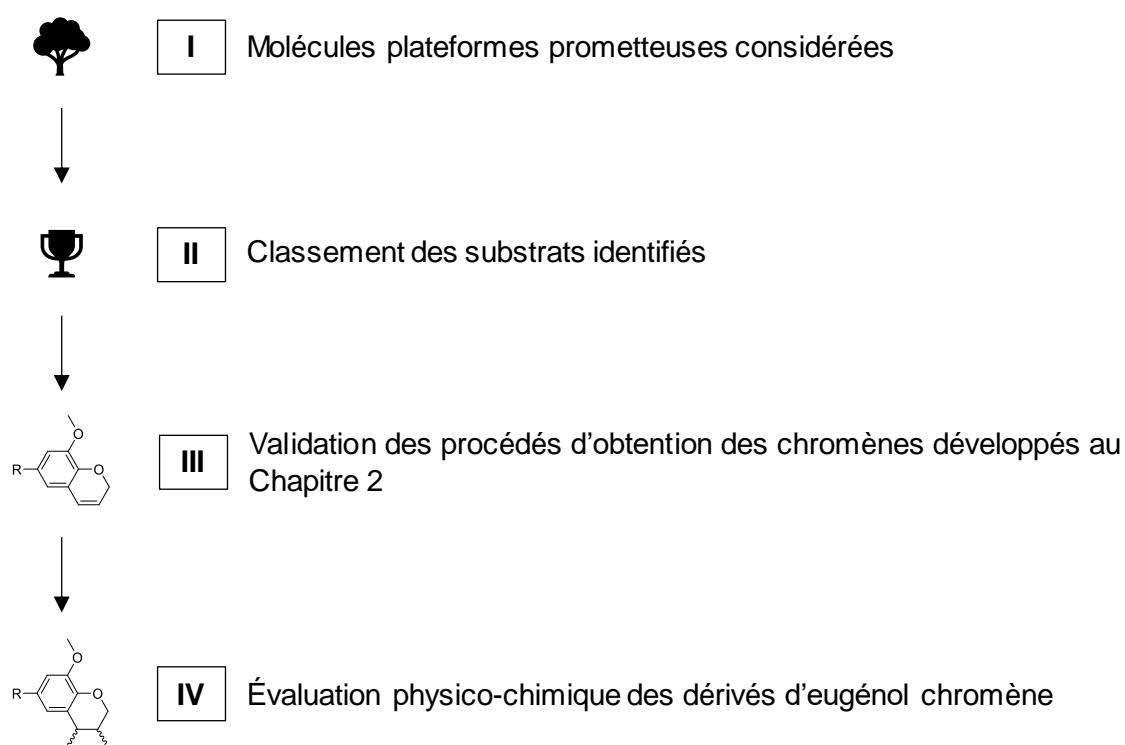


Figure 4.1 : Plan du chapitre pour la sélection et l'évaluation de nouveaux substrats potentiellement biosourcés selon la technologie des résines chromène

L'étude bibliographique détaillée des molécules potentiellement biosourcées et le classement multicritère associé ne sont pas présentés dans le corps du manuscrit car ils constituent une aide à la décision industrielle. Cependant, ils peuvent être retrouvés dans le supplément annexe dans les parties homonymes.

I. Molécules plateformes prometteuses considérées

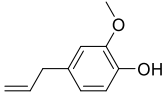
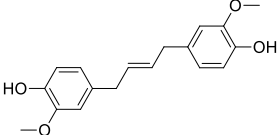
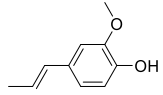
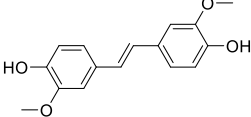
Les molécules prometteuses potentiellement biosourcées identifiées sont issues de dérivés de lignine ou de tannins.

II. Classement des substrats identifiés

Divers critères de sélection tentant de regrouper des paramètres structuraux, procédés et industriels ont été évalués afin de choisir les substrats les plus prometteurs. Des structures proches aisément comparables sont sélectionnées afin d'étudier l'influence de la structure sur les procédés développés au Chapitre 2, ainsi que différentes propriétés telles que le taux de coke.

Quatre composés ont été retenus (Tableau 4.1) : l'eugénol (EUG) et l'isoeugénol (IEUG), deux composés de faible masse molaire largement disponibles commercialement, mais avec des incertitudes sur leur fonctionnalité réelle pour accéder à un polymère tridimensionnel, ainsi que deux bisphénols synthétisables à partir des deux molécules précédentes que l'on nommera eugénol couplé (EUG COU) et isoeugénol couplé (IEUG COU). Leur dérivé propargylé seront désignés par le suffixe « propargylé » et leur dérivé chromène par le suffixe « chromène ».

Tableau 4.1 : Liste des quatre substrats sélectionnés selon le classement multicritère

Nom	Abréviation	Structure	Note finale / 100
Eugénol	EUG		95,0
Eugénol couplé	EUG COU		90,3
Isoeugénol	IEUG		93,0
Isoeugénol couplé	IEUG COU		86,5

Cette démarche est un outil d'aide à la décision qui permet de mener une réflexion sur les divers critères à prendre en compte pour orienter un projet à faible niveau de TRL, bien qu'il repose parfois sur des données qui ne semblent pas toujours pertinentes et que la pondération et la notation sont en partie subjectives. Selon ce classement, les dérivés d'eugénol constituent une gamme de substrats potentiellement biosourcés intéressante pour l'application ablative et pour un développement industriel futur.

III. Validation des procédés d'obtention des chromènes développés au Chapitre 2

EUG et IEUG sont disponibles commercialement et peuvent donc être fonctionnalisés directement. La synthèse de EUG COU et de IEUG COU est effectuée par métathèse à partir d'eugénol et d'isoeugénol selon des procédés décrits dans la littérature. EUG propargylé et EUG COU bispropargylé ont déjà été obtenus précédemment dans la thèse de Rivieres [60].

En revanche, IEUG propargylé, IEUG COU bispropargylé et tous les dérivés chromène n'ont jamais été décrits dans la littérature.

III.1 Synthèse des bisphénols

III.1.1 Étude bibliographique

Eugénol couplé (EUG COU). EUG COU a été obtenu par métathèse à partir de l'eugénol selon des conditions opératoires variées, utilisant différents catalyseurs de Grubbs (Schéma 4.1, Figure 4.2 et Tableau 4.2).

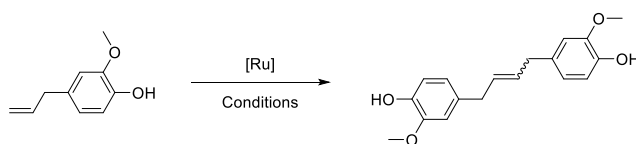


Schéma 4.1 : Synthèse de EUG COU par métathèse à partir de l'eugénol

Les conditions 1.1 et 1.2 utilisent un catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération à une concentration inférieure à 0,5 % molaire, sans solvant, à température ambiante, pendant 24 à 48 h et ont permis d'obtenir des rendements de 71 et 93 % respectivement. Les purifications mises en œuvre sont la chromatographie sur colonne pour la condition 1.1 et une filtration sur célite suivie d'un lavage dans la condition 1.2.

Les conditions 1.3, 1.4 et 1.5 utilisent des catalyseurs de Grubbs de 2^{ème} génération à une concentration comprise entre 1 et 2 % molaire, en solvant organique, à environ 80 °C, pendant 2 à 48 h, elles ont permis d'obtenir des rendements isolés compris entre 34 et 93 %.

Les purifications employées sont la chromatographie sur colonne pour les conditions 1.3 et 1.4 et une simple filtration sur couche de silice pour la condition 1.5.

D'après ces résultats, les procédés paraissant les plus prometteurs sont ceux basés sur les conditions 1.1 et 1.2 à partir du catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération car ils ont des rendements élevés et n'utilisent pas de solvant.

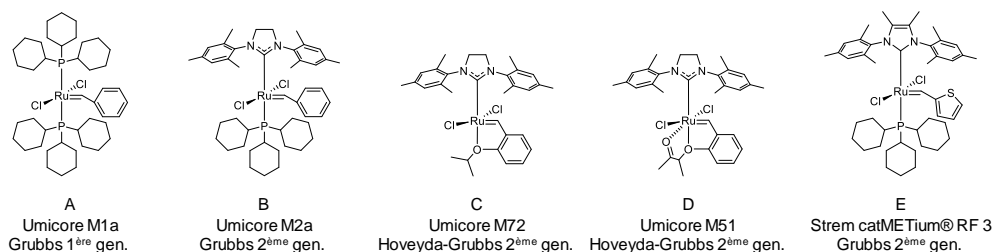


Figure 4.2 : Catalyseurs utilisés dans la littérature pour la synthèse de EUG COU

Tableau 4.2 : Conditions opératoires utilisées dans la littérature pour la synthèse de EUG COU par métathèse à partir de l'eugénol

Condition ⁽¹⁾	Cat. (%mol)	Solvant	Temp.	Durée	Atm.	Rend. (%)	Réf.
1.1	A (0,3)	-	TA	24 h	Vide	71	[159]
1.2	A (0,4)	-	TA	48 h	N ₂ /vide	93	[43,60]
1.3	B (1)	Hexane	Reflux	48 h	N ₂	35	[160]
1.4 ⁽²⁾	C ou D (2)	DMC	80 °C	3 h	Argon	44	[161,162]
1.5 ⁽³⁾	E (1)	Toluène	80 °C	2 h	Air	93	[163]

(1) TA = température ambiante

(2) Ajout de 5 % molaire de 1,4-benzoquinone (BQ) ; C ou D car les données diffèrent entre les références

(3) La réaction a été faite en batch (résultat présenté) et dans un microréacteur continu (0,5 %mol cata., temps de résidence de 30 minutes, 1 mL.min⁻¹, 40 % de rendement).

Isoeugénol couplé (IEUG COU). IEUG COU a été obtenu à partir de l'isoeugénol ou directement à partir de l'eugénol selon diverses conditions opératoires, utilisant différents catalyseurs de Grubbs de 2^{ème} génération (Schéma 4.2, Figure 4.3 et Tableau 4.3).

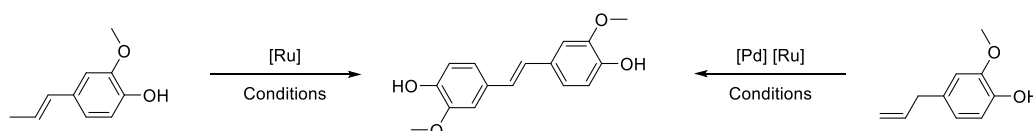


Schéma 4.2 : Synthèse de IEUG COU à partir de l'isoeugénol et de l'eugénol

La condition 2.1 utilise une concentration en catalyseur de 2 % molaire, en solvant dans le diméthylcarbonate (DMC), à 80 °C pendant 3 h, et engendre un rendement de 60 % après purification par chromatographie sur colonne.

La condition 2.2 utilise une concentration en catalyseur de 0,01 % molaire, sans solvant, à 90 °C pendant 10 min, sans précaution relative à la présence d'air, et engendre un

rendement de 81 % après purification par lavage avec un mélange DCM/méthanol puis filtration.

La condition 2.3 propose une voie de synthèse en une étape directement à partir de l'eugénol par l'action de deux catalyseurs, le premier au palladium permettant l'isomérisation en propényle et le deuxième de Grubbs pour la métathèse avec une teneur molaire de 0,05 % et 0,1 % respectivement. La réaction est effectuée sans solvant, à 70 °C pendant 4 h, et engendre un mélange d'isomère et de différents dimères avec un rendement de 81 % après purification par lavage avec du toluène et du pentane.

La condition 2.2 semble la plus attractive car elle n'utilise pas de solvant et d'atmosphère inerte, est très rapide et permet d'obtenir des rendements élevés.

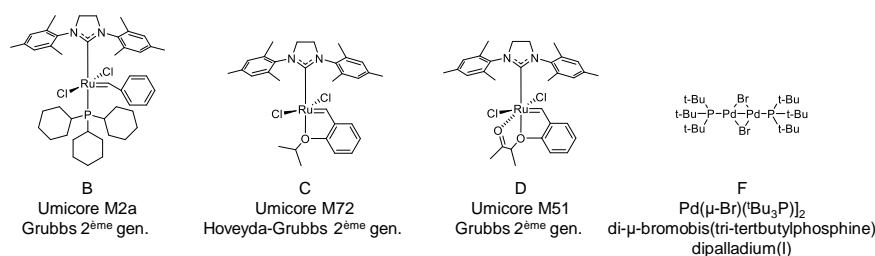


Figure 4.3 : Catalyseurs utilisés dans la littérature pour la synthèse de IEUG COU

Tableau 4.3 : Conditions opératoires utilisées dans la littérature pour la synthèse de IEUG COU par métathèse à partir de l'isoeugénol et de l'eugénol

Condition	Cat. (%mol)	Solvant	Temp. (°C)	Durée	Atm.	Rend. (%)	Réf.
2.1 ⁽¹⁾	C ou D (2)	DMC	80	3 h	Argon	60	[161,162]
2.2	B (0,01)	-	90	10 min	Air	81	[164,165]
2.3 ⁽²⁾	D (0,05) et F (0,1)	-	70	4 h	N ₂	81	[166]

(1) C ou D car les résultats diffèrent entre les références

(2) Le réactif de départ est l'eugénol

III.1.2 Résultats

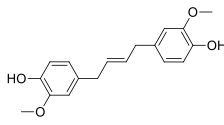
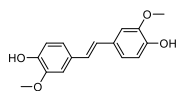
Les deux protocoles identifiés dans la littérature ont été utilisés dans ces travaux en modifiant légèrement la quantité de catalyseur employée et l'utilisation d'une atmosphère d'argon dans tous les cas (Tableau 4.4 et Tableau 4.5.)

Tableau 4.4 : Conditions utilisées dans ces travaux pour la synthèse de EUG COU et de IEUG COU

Substrat	Condition	Réf.	Cat. (%mol)	Solvant	Temp. (°C) ⁽¹⁾	Durée	Atm.	Echelle (g)
EUG COU	1.1 ou 1.2	[43,167]	A (0,1)	-	TA	12 h	Argon	27
IEUG COU	2.2	[164,165]	B (0,017)	-	90	3 min	Argon	20

(1) TA = température ambiante

Tableau 4.5 : Résultats obtenus lors de la synthèse de EUG COU et de IEUG COU

Substrat	Structure phénolique	Conversion (%) ⁽¹⁾	Rendement (%)
EUG COU		67	25
IEUG COU		90	67

(1) La conversion est déterminée par RMN ¹H et inclut les composés *cis* et *trans*

EUG COU. La conversion obtenue pour EUG COU est inférieure à ce qui a été obtenue dans la littérature. Le spectre de RMN ¹H du brut indique la présence d'eugénol qui n'a pas réagi, du produit d'isomérisation isoeugénol, et des composés EUG COU (*Z*) et (*E*). Un isomère, identifié comme le (*E*) par comparaison des déplacements chimiques décrits dans la littérature par l'équipe de Grubbs (doublet à 3,30 ppm) [167], a été isolé par recristallisation avec un rendement de 25 %.

IEUG COU. La conversion obtenue pour IEUG COU est de 90 % avec 10 % d'isoeugénol résiduel. IEUG COU a été isolé par recristallisation avec un rendement de 67 %.

III.2 Introduction des fonctions propargyle (réaction de Williamson)

L'introduction des fonctions propargyle par la réaction de Williamson concerne cette fois les quatre substrats sélectionnés, selon le procédé classique utilisant le DMF (Schéma 4.3).

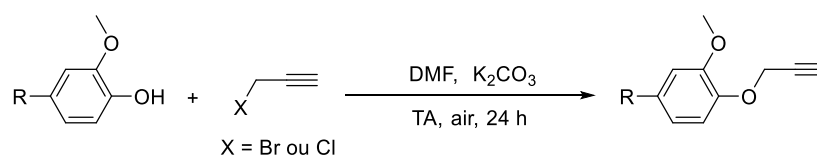
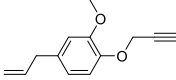
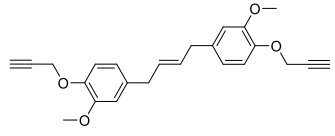
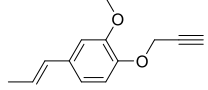
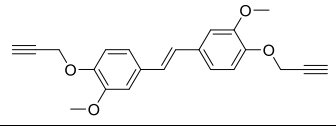


Schéma 4.3 : Conditions utilisées pour la réaction de Williamson dans ce chapitre

Le bromure ou le chlorure de propargyle ont été employés indifféremment l'un de l'autre, ceci afin d'obtenir les molécules et d'évaluer leur potentiel.

La conversion est totale pour tous les substrats avec des rendements d'au moins 80 % sauf pour le composé IEUG COU bispropargylé a été isolé avec un rendement de 30 % car le produit a précipité partiellement lors de l'ajout de l'eau distillée lors de l'extraction, ce qui a entraîné des pertes importantes lors du traitement. (Tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Conversions et rendements obtenus lors de la réaction de Williamson avec les substrats EUG, EUG COU, IEUG et IEUG COU

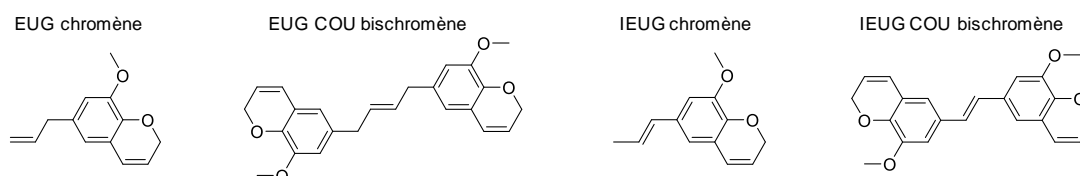
Substrat ⁽¹⁾	Structure propargyle obtenue	Echelle max. (g)	Rendement (%)
EUG ^{(2)*}		200	93
EUG COU*		3	90
IEUG*		40	80
IEUG COU*		10	30

(1) * = lots utilisés dans l'évaluation des paramètres physico-chimiques de la polymérisation (Chapitre 4, partie IV, p.173)

(2) Synthèse réalisée par la société Innov'Orga

III.3 Conversion en fonctions chromène

Les structures visées, quel que soit le procédé utilisé, sont les quatre dérivés chromène issus des substrats sélectionnés (Figure 4.4).


Figure 4.4 : Structures chromène visées à partir des quatre substrats dérivés d'eugénol

III.3.1 Synthèse par la voie ②Ⓐ : catalyse avec Cu(I)Cl

Les conditions mises au point dans le Chapitre 2 ont été légèrement modifiées et appliquées au réarrangement des dérivés de l'eugénol (Schéma 4.4 et Tableau 4.7).

Les réactions ont été conduites dans l'anisole en présence de 1000 ppm de Cu(I)Cl, sous argon, à une température de consigne de 160 °C et stoppées lorsque la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles $f_{\text{propargyle}}$ est inférieure ou égale à 10 % (déterminée par analyse de RMN ¹H à différents temps de la réaction de la même façon que pour le dérivé de résorcinol (RES) décrit dans les Chapitres 2 et 3).

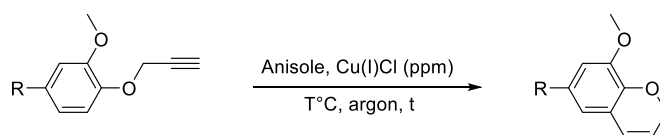


Schéma 4.4 : Rappel des conditions mises au point pour la voie ②Ⓐ catalysée avec Cu(I)Cl

Tableau 4.7 : Étude du réarrangement des dérivés d'eugénol par la voie ②Ⓐ

Substrat	Échelle (g)	Température externe (°C)	Durée (h)	Rendement (%)	f _{propargyle} (%)
EUG	1,0	160	23	90	1
EUG COU	0,5	160	25	97	9
IEUG	1,0	160	30	98	10
IEUG COU	1,0	160	56	ND ⁽¹⁾	9

(1) ND = non déterminé, car l'anisole n'a pas pu être évaporée totalement

La première constatation est que les temps de réaction sont beaucoup plus longs pour atteindre une conversion équivalente par rapport à RES bispropargylé. Le réarrangement de Claisen, comme vu dans le Chapitre 2, est favorisé par une densité électronique plus importante en position *ortho* de la fonction éther de propargyle. Les études théoriques DFT confirment qu'une énergie d'activation plus faible est obtenue lorsque le groupement électrodonneur est en position *meta* (cas du résorcinol) [90]. Dans les cas des dérivés d'eugénol, les groupements électrodonneurs sont en *ortho* et *para* et peuvent expliquer les temps de réaction plus longs obtenus lors de la première étape de formation du chromène. La différence semble tout de même très importante pour ne trouver son origine que dans ces effets électroniques et suggère que d'autres phénomènes, encore non déterminés, entrent probablement en jeu.

Ces expériences ont permis d'obtenir les cinétiques de la diminution de la fraction molaire f_{propargyle} pour chaque substrat (Figure 4.5).

Parmi les différents substrats, EUG propargylé et EUG COU bispropargylé ont des cinétiques plus rapides que IEUG propargylé et IEUG COU bispropargylé. Leurs structures très proches montrent qu'une fonctionnalité allyle est plus favorable au réarrangement qu'une fonctionnalité propényle. Ceci indique que l'effet inductif donneur de l'allyle augmente la densité électronique sur le cycle benzénique, alors que la présence du propényle entraîne une délocalisation des électrons par résonance, comme décrit précédemment lors de la comparaison des constantes d'ionisation de l'eugénol et de l'isoeugénol [168]. De plus, le réarrangement du bispropargyle est généralement plus lent que celui de son monopropargyle parent.

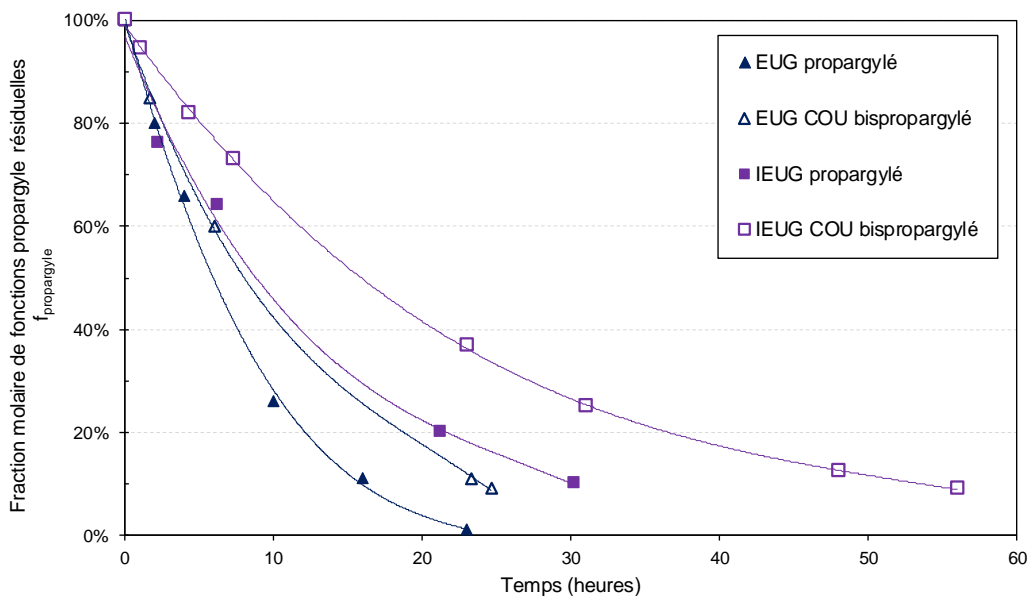


Figure 4.5 : Profils cinétiques de la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles pour chaque dérivé d'eugénol

Un ordre de réaction apparent de 1 a été déterminé pour les quatre dérivés d'eugénol évalués dans ces travaux, ce qui est divergent avec l'ordre apparent 0 déterminé dans le cas du réarrangement de RES bispropargylé (Figure 4.6).

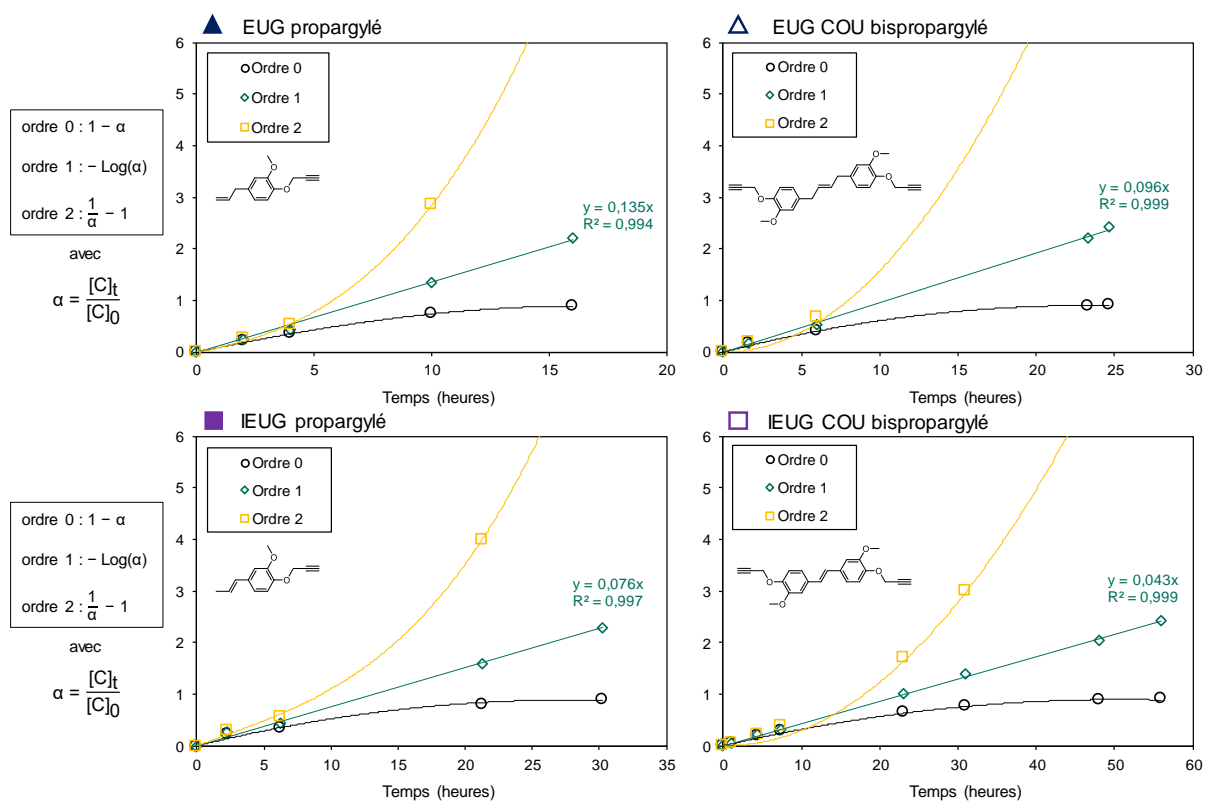


Figure 4.6 : Détermination de l'ordre de réaction apparent par rapport à la diminution de la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles pour chaque dérivé d'eugénol

Tableau 4.8 : Constantes de vitesse déterminées dans le cas d'ordre apparent de 1

Substrat	k (h ⁻¹)	R ²
RES bispropargylé (rappel Chapitre 2, ordre apparent de 0)	0,222 (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)	0,998
EUG propargylé	0,135	0,994
EUG COU bispropargylé	0,096	0,999
IEUG propargylé	0,076	0,997
IEUG COU bispropargylé	0,043	0,999

Une cinétique d'ordre 1 est cette fois observée pour les 4 réactifs étudiés comme attendu dans le cas d'une réaction monomoléculaire. Ce résultat conforte l'hypothèse que l'ordre 0 observé pour le réarrangement de RES bispropargylé résulterait d'un schéma réactionnel plus complexe mettant en jeu des réactions parallèles et des réactions consécutives. La vitesse de réaction accrue de RES bispropargylé pourrait alors provenir de la présence de substituants en méta et/ou d'une réactivité accrue lorsque les deux fonctions réactives sont portées par le même cycle benzénique, par exemple par un réarrangement facilité de la fonction propargyle lorsque l'intermédiaire est sous la forme monochromène (Figure 4.7.a.). Il serait intéressant de pouvoir s'appuyer sur des résultats de modélisation moléculaire pour conforter cette interprétation.

Cependant, les données de la littérature et les essais réalisés avec le BPA bispropargylé ne semblent pas indiquer une diminution de la cinétique de réaction aussi importante (deux fonctions propargyle non portées par le même cycle et substituant en *para*, le solvant n'étant pas le même, la comparaison doit être regardée avec précaution).

La cinétique plus lente pourrait être expliquée si, par exemple, le catalyseur ne pouvait plus se coordonner efficacement avec la fonction alcyne car des sites plus propices sont disponibles. La présence de deux éthers en *ortho*, apportés par le méthoxy des composés biosourcés et les fonctions propargyle ou chromène, en font un site de coordination privilégié (Figure 4.7.b.).



Figure 4.7 : structure RES monopropargyle / monochromène (a.) et sites de coordination possible de l'ion Cu⁺ dans les dérivés d'eugénol (b.)

Le réarrangement de IEUG COU bispropargylé n'a pas permis d'évaporer totalement l'anisole en fin de synthèse à cause de la viscosité trop importante du milieu, indiquant la formation d'une quantité importante d'oligomères qui semble particulièrement exacerbée pour des temps longs de réaction.

La faible masse molaire de EUG chromène et de IEUG chromène a permis d'envisager leur purification par distillation. Deux nouvelles synthèses ont été effectuées à plus grande échelle, avec des températures de consigne plus importantes, les températures internes sont limitées par la température d'ébullition de l'anisole (Tableau 4.9). Le temps de réaction de EUG propargylé est plus faible pour une conversion plus importante, confirmant la meilleure réactivité de ce substrat pour l'obtention de chromène comparé à IEUG propargylé.

Les produits ont ensuite été distillés avec un four à boules Kugelrohr à une pression de 4.10^{-2} mbar et une température maximum de 150 °C. À l'issue du traitement, une partie liquide de faible masse et une partie solide macromoléculaire sont obtenues (Figure 4.8).

La fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles de la partie liquide est respectivement de 2 % et 3 % pour EUG et IEUG à l'issue de la réaction. Le rendement est de 80 % pour EUG chromène alors que seulement 51 % ont pu être obtenu dans le cas de IEUG chromène même après plusieurs heures de traitement.

Tableau 4.9 : Conditions opératoires du réarrangement par la voie ②④ pour atteindre EUG chromène et IEUG chromène en vue de la purification par distillation

Substrat ⁽¹⁾	Echelle (g)	Température externe (°C)	Température interne (°C)	Durée (h)	Rendement (%) ⁽²⁾	f _{propargyle} (%) ⁽²⁾
EUG*	30	185	159	16	80	2
IEUG*	30	185	155	34	51	3

(1) * = lots utilisés dans l'évaluation des paramètres physico-chimiques de la polymérisation (Chapitre 4, partie IV, p.173)

(2) Rendement et f_{propargyle} de la partie liquide issue de la distillation

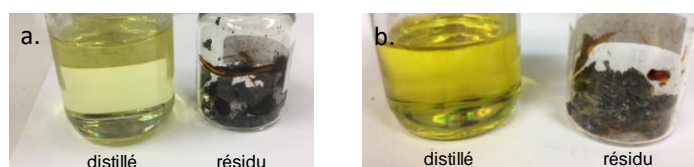


Figure 4.8 : Aspects des deux fractions après distillation pour : EUG chromène (a.) et IEUG chromène (b.)

Le brut de réaction et les deux parties issues de la distillation ont été analysés par RMN ¹H et SEC afin d'expliquer la différence de rendement observée entre les deux substrats (EUG : Figure 4.9 et Figure 4.10 ; IEUG : Figure 4.11 et Figure 4.12).

Pour EUG chromène, l'analyse des spectres de RMN ¹H de chaque fraction montre la présence d'espèces macromoléculaires dans le résidu de distillation, par un élargissement très prononcé de tous les signaux (EUG résidu, Figure 4.9). Un aspect important est la forte

diminution des signaux correspondant aux protons 11c, 12c et 13c présents dans la fonction chromène. En revanche, les protons 1c, 2c, et 3c correspondant à la fonction allyle sont toujours bien présents. Il est possible de conclure que la fonction chromène est bien plus réactive que la fonction allyle vis-à-vis de la polymérisation.

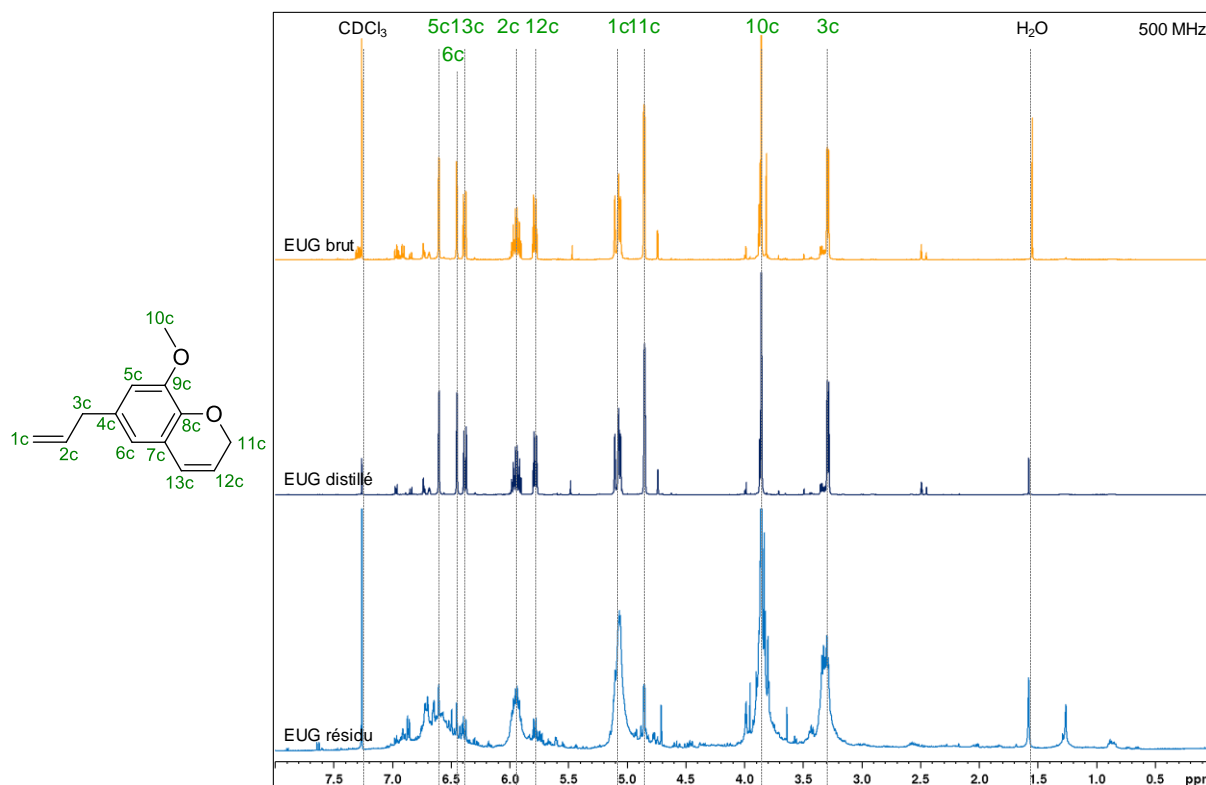


Figure 4.9 : Spectres de RMN ¹H (CDCl₃ – 500 MHz) de EUG brut, EUG distillé et EUG résidu

La présence de fortes masses est confirmée par comparaison des chromatogrammes des différentes fractions obtenus par CES (Figure 4.10). Elle met en évidence la disparition de la partie macromoléculaire dans la fraction distillée, ainsi que la disparition du pic correspondant à EUG chromène pur dans le résidu (temps de rétention de 29,7 min).

La séparation souhaitée est alors largement effective dans le cas de EUG chromène, couplé au rendement élevé de 80 %.

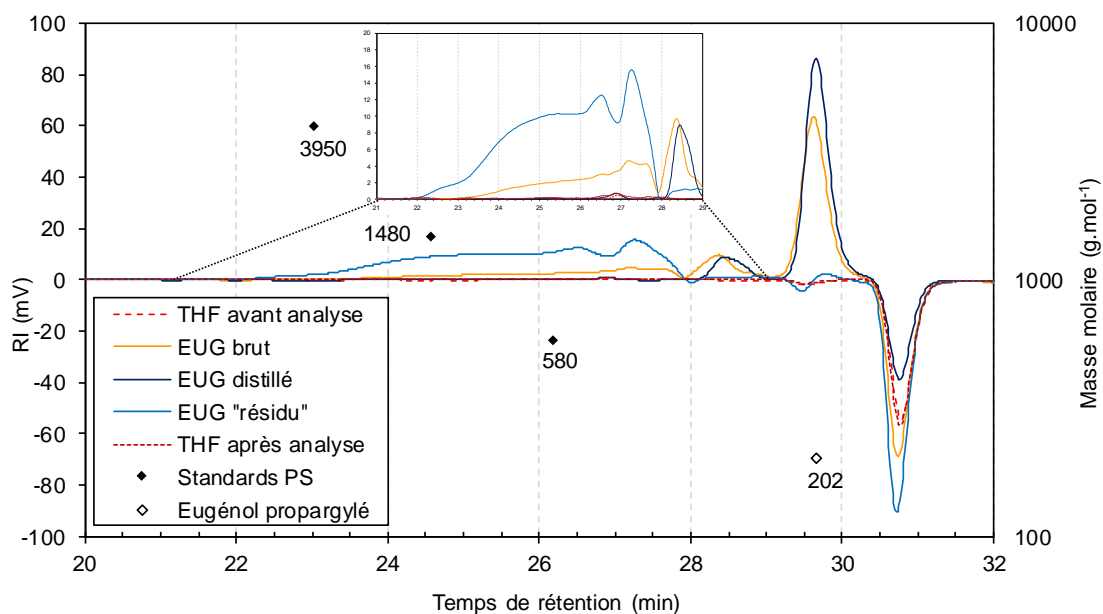


Figure 4.10 : Chromatogrammes (THF) de CES de EUG brut, EUG distillé et EUG résidu

L'interprétation est moins évidente dans le cas de IEUG chromène. Sur le spectre de RMN ^1H du résidu, la différence d'intégration entre les protons 11c, 12c et 13c correspondant à la fonction chromène et les protons 1c, 2c, et 3c correspondant à la fonction propényle est plus faible, suggérant une propension supérieure de la fonction propényle à polymériser par rapport à la fonction allyle (Figure 4.11).

De plus, les pics sont mieux définis, signifiant que la fraction molaire de monomère encore présent dans le résidu est importante, et donc que la distillation a été moins efficace pour ce composé, pouvant expliquer le plus faible rendement de 50 %.

Les chromatogrammes SEC des différentes fractions montrent que les molécules de fortes masses sont essentiellement absentes de la fraction distillée, et confirment que de l'IEUG chromène pur est toujours présent dans le résidu (Figure 4.12). La contribution des fortes masses semble également plus importante dans le cas de IEUG que de EUG et la distillation plus complexe de ce composé suggère en effet un milieu avec une proportion plus grande d'oligomères ou de polymères, entraînant une vitrification du milieu même à haute température qui gêne la distillation du monomère pur.

En comparaison du substrat RES bischromène, les molécules EUG chromène et IEUG chromène ne semblent pas être retenues par la phase stationnaire de la colonne utilisée en SEC et des signaux correspondant aux monomères purs sont cette fois clairement identifiés. Les phénomènes de π -stacking sont probablement diminués par la présence des groupements méthoxyle.

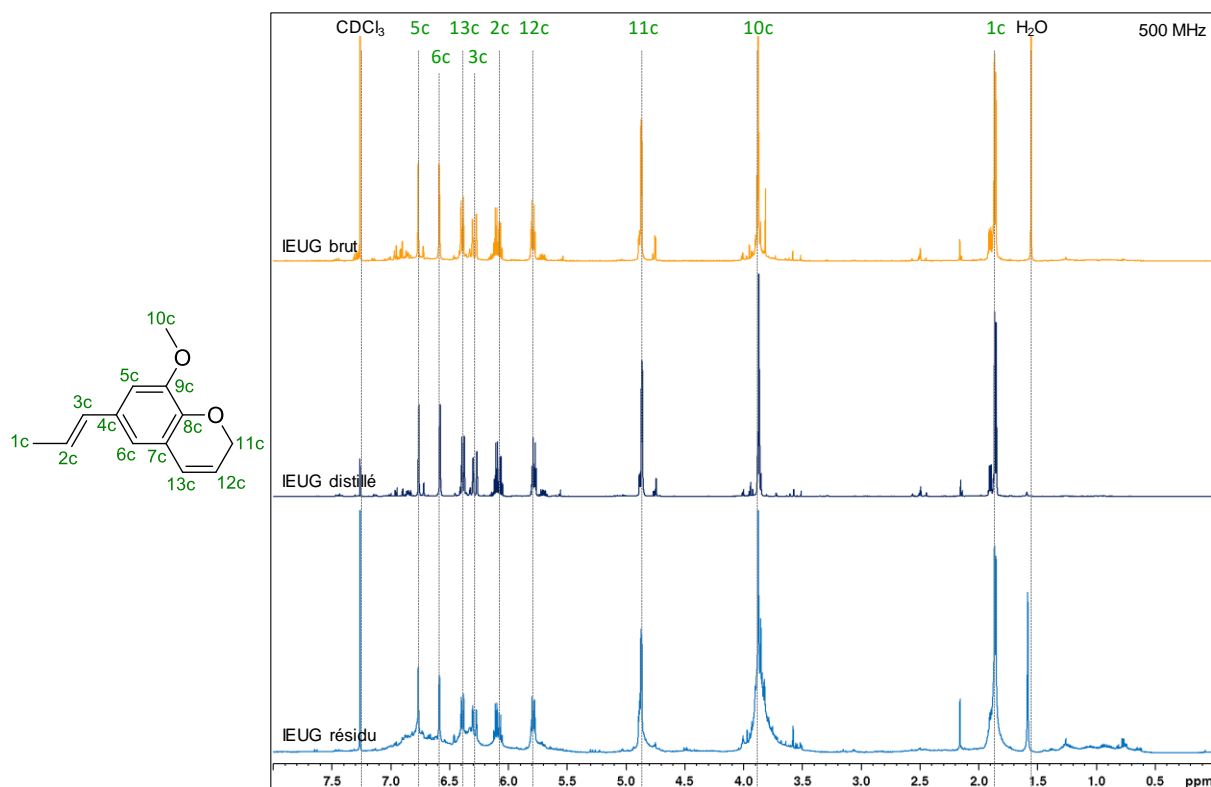


Figure 4.11 : Spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 500 MHz) de IEUG brut, IEUG distillé et IEUG résidu

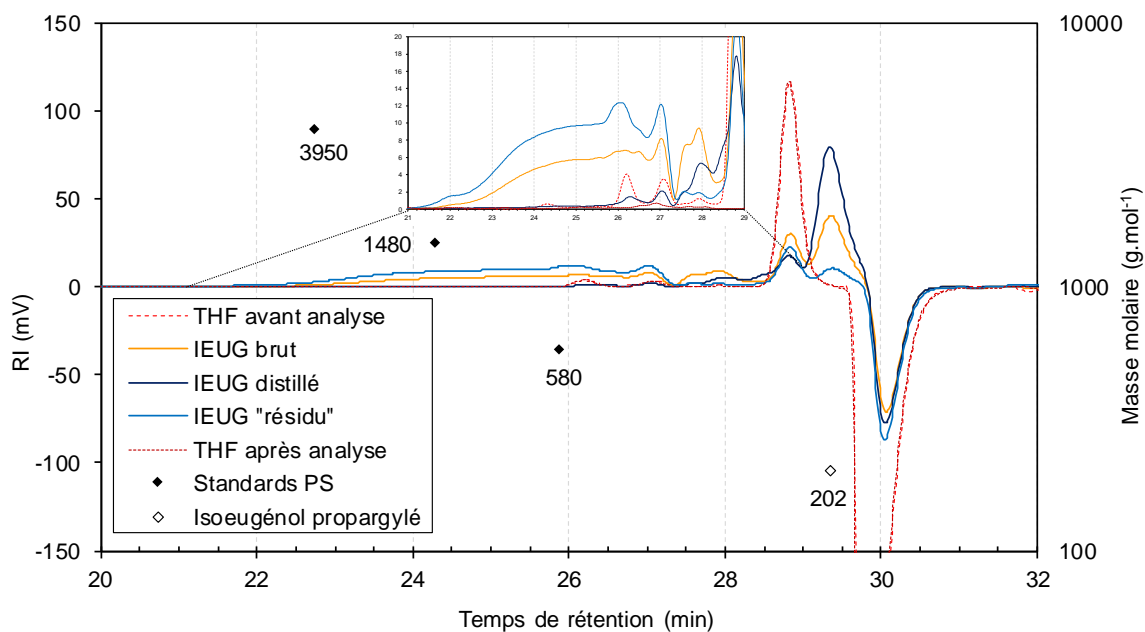


Figure 4.12 : Chromatogrammes (THF) SEC de IEUG brut, IEUG distillé et IEUG résidu

D'après les rendements, les intégrations des spectres de RMN ^1H et les aspects macroscopiques des résidus, il est possible de conclure que la polymérisation par voie radicalaire des fonctions présentes dans les substrats est par ordre de susceptibilité : chromène > propényle > allyle.

III.3.2 Synthèse par la voie ②ⓑ : catalyse à l'or(I)

Les cinétiques de réarrangement très longues mises en évidence dans la partie précédente ont amené à privilégier dans un premier temps la voie de synthèse avec le catalyseur à l'or(I) (la distillation des substrats de faible masse moléculaire a été mise au point chronologiquement plus tard). Les conditions de cette synthèse sont rappelées dans le Schéma 4.5. La fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles et de composé 2-méthylbenzofurane a été déterminée comme précédemment.

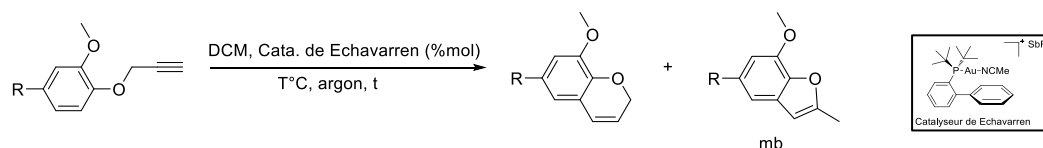


Schéma 4.5 : Rappel des conditions mises au point pour la voie ②ⓑ catalysée à l'or(I)

Pour tous les substrats, la conversion est totale mais les rendements sont relativement faibles à cause de la difficulté de séparation des composés chromène et 2-méthylbenzofurane par chromatographie sur colonne (Tableau 4.10). Dans le cas des composés bispropargylés (EUG COU et IEUG COU), la majorité des 14 % molaires sont en fait des composés monochromène et mono-2-méthylbenzofurane.

Les fractions molaires de 2-méthylbenzofurane (environ 14 %) sont plus importantes que dans le cas du réarrangement de RES bispropargylé (< 1 %). L'abaissement de la température de réaction dans le cas de IEUG propargylé à 0 °C et à - 94 °C a permis de diminuer la proportion de 2-méthylbenzofurane à environ 5 % (Tableau 4.10, diminution de la température).

Tableau 4.10 : Étude du réarrangement des dérivés d'eugénoles par la voie ②ⓑ

Substrat ⁽¹⁾	Echelle max (g)	Or(I) (%mol)	Température externe (°C)	Rendement max (%)(²)	f _{propargyle} (%)	f _{mb} (%)
EUG	20	0,1	40	65	0	12
EUG COU*	1	1,5	20	40	0	14
IEUG	10	0,5	25	29	0	14
IEUG COU*	0,5	0,5	40	32	0	14
Diminution de la température						
IEUG	1	0,5	0	ND	0	4
IEUG	1	0,5	- 94 ⁽³⁾	ND	0	5

(1) * = lots utilisés dans l'évaluation des paramètres physico-chimiques de la polymérisation (Chapitre 4, partie IV, p.173)

(2) ND = Non déterminé

(3) Réalisé avec un mélange acétone/azote liquide

III.3.3 Synthèse par la voie ②© : thermolyse sous vide (TSV)

La TSV a été appliquée uniquement avec les substrats ayant les plus faibles masses molaires, c'est-à-dire EUG propargylé et IEUG propargylé (Schéma 4.6). Le passage en phase gaz et donc le réarrangement sont cependant théoriquement possibles pour les deux substrats les plus lourds aux conditions de pression et de température mises en œuvre. Les fractions molaires de fonctions propargyle résiduelles et des coproduits ont été déterminées comme précédemment.

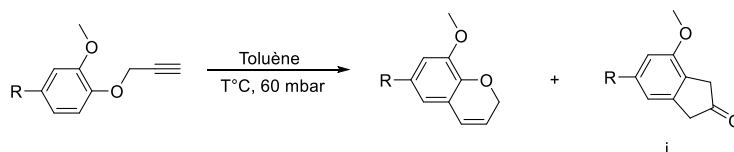


Schéma 4.6 : Rappel des conditions mises au point pour la voie ②© par thermolyse sous vide

La conversion des fonctions propargyle est totale pour les deux substrats entre 410 °C et 430 °C (Tableau 4.11). Cependant, un autre composé avec une fraction molaire importante a été identifié par RMN ¹H dans chaque cas.

Dans le cas de EUG propargylé, deux produits majoritaires sont obtenus : l'eugénol chromène recherché et son phénol parent, l'eugénol, avec une fraction molaire de 54 % et 46 %, respectivement. Les résultats sont du même ordre de grandeur entre l'isoeugénol chromène et l'isoeugénol lors du réarrangement de IEUG propargylé (43 % et 57 % respectivement) et une tentative de diminution de la température vers 400 °C est restée vaine et a conduit aux mêmes résultats. Une diminution plus importante vers 350 °C n'a pas permis d'obtenir une conversion totale des fonctions propargyle et conserve la formation de phénols.

L'apparition de composé 2-indanone n'a pas été observée, indiquant que son mécanisme de formation n'est pas possible avec les dérivés d'eugénol. En revanche, la thermolyse sous vide entraîne la déalkylation partielle des composés EUG propargylé et IEUG propargylé testés.

Tableau 4.11 : Étude du réarrangement des dérivés d'eugénol par la voie ②©

Substrat	Température (°C)	Rendement brut (%)	Fraction molaire (%) ⁽¹⁾		
EUG	410 – 430	65	-	54	46
IEUG	410 – 430	65	-	43	57
	390 – 400	70	-	46	54
	345 – 355	73	33	33	33

(1) Déterminé par RMN ¹H en considérant la somme des produits identifiés = 100 %

Les procédés développés au Chapitre 2 se sont révélés beaucoup moins efficaces sur les dérivés d'eugénol propargylé que sur le résorcinol bispropargylé.

Le réarrangement par la voie ②Ⓐ catalysée avec Cu(I)Cl est beaucoup plus lent qu'avec le résorcinol bispropargylé. De plus, la cinétique présente un ordre apparent de réaction de 1 usuellement rencontré dans les réactions monomoléculaires, résultat divergent avec l'ordre apparent de 0 déterminé pour le résorcinol bispropargylé. Cette différence provient probablement, comme expliqué précédemment, de l'association complexe des différentes cinétiques de réaction associées au réarrangement du résorcinol bispropargylé.

La voie ②Ⓑ catalysée à l'or(I) permet un réarrangement quantitatif des fonctions propargyle mais entraîne une fraction molaire du coproduit 2-méthylbenzofurane plus importante. Enfin, la thermolyse sous vide, voie ②Ⓒ, entraîne une déalkylation partielle pour les deux substrats testés.

Le composé modèle résorcinol chromène est donc celui qui est le plus facilement synthétisé.

IV. Évaluation physico-chimique des dérivés d'eugénol propargyle et chromène

Dans le cas des composés chromène, les analyses physico-chimiques ont été réalisées à partir des lots :

- EUG et IEUG issus de la voie ②Ⓐ, catalysée avec Cu(I)Cl, puis purifiés par distillation,
- EUG COU et IEUG COU issus de la voie ②Ⓑ, catalysée à l'or(I) puis purifiés par chromatographie sur colonne.

Les lots utilisés sont marqués par une étoile dans les parties précédentes (*).

IV.1 Enthalpie de polymérisation (composés propargyle et chromène)

IV.1.1 Composés propargyle

L'enthalpie de polymérisation des composés propargylés a été évaluée afin de confirmer l'énergie libérée trop élevée (Tableau 4.12 et Figure 4.13).

Les profils des thermogrammes sont très proches, hormis les températures de fusion, montrant que seul EUG propargylé est liquide à température ambiante. Les températures de fusion de EUG COU bispropargylé, IEUG propargylé et IEUG COU bispropargylé sont respectivement de 94 °C, 43 °C et 171 °C. La position de l'insaturation a un impact très important sur la capacité du substrat à cristalliser. La rigidité de la liaison propényle conjuguée au système aromatique plan semble faciliter grandement l'empilement. En

revanche, la libre rotation des liaisons dans EUG COU bispropargylé diminue d'environ 80 °C la température de fusion par rapport à IEUG COU bispropargylé.

Tableau 4.12 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC des dérivés d'eugénole propargylé

Substrat	T _f (°C) ⁽¹⁾	T _{p, 0} (°C) ⁽²⁾	T _{p, max} (°C) ⁽³⁾	Enthalpie (J/g)
EUG propargylé	< 0	207	241	1035
EUG COU bispropargylé	94	205	239	930
IEUG propargylé	43	196	231	730
IEUG COU bispropargylé	171	191	226	1065

(1) Température de fusion

(2) Température de début de polymérisation (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)

(3) Température du maximum du pic de polymérisation

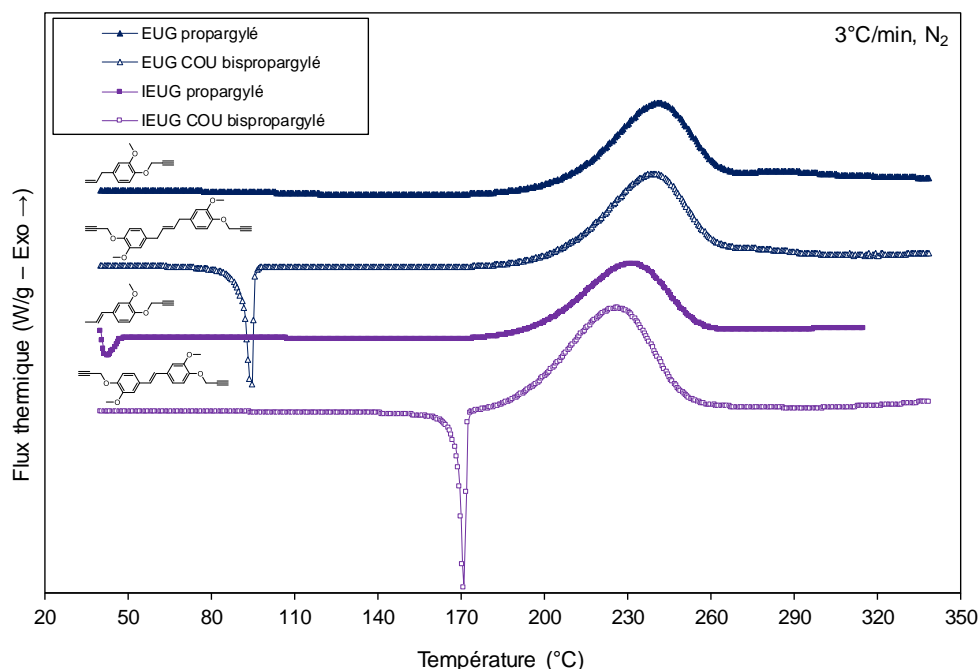


Figure 4.13 : Thermogrammes DSC de EUG propargylé, EUG COU bispropargylé, IEUG propargylé et IEUG COU bispropargylé

Les températures initiales de polymérisation sont très proches, les composés dérivés d'IEUG étant légèrement plus faibles et le maximum de pic suit la même tendance.

Les enthalpies sont très importantes avec environ 1000 J/g pour les bisphénols et 1035 J/g et 730 J/g respectivement pour EUG propargylé et IEUG propargylé.

L'énergie libérée par fonction propargyle est de $\Delta H_{\text{polym}}^{\text{C}\equiv\text{C}} = 186 \text{ kJ/mol}$ (déterminée au Chapitre 2, partie VI.1, p.109. à l'aide de RES bispropargylé). À l'aide de l'Équation 4.1, il est possible de calculer et de comparer les valeurs théoriques et expérimentales de l'enthalpie de polymérisation des dérivés d'eugénole propargylé (Tableau 4.13). Les valeurs sont concordantes pour les deux bisphénols possédant la double fonctionnalité chromène (F).

La valeur pour EUG propargylé est seulement de 100 J/g supérieure à la valeur théorique prenant en compte uniquement la fonction propargyle et suggère une faible réactivité de la fonction allyle. La valeur expérimentale de IEUG propargylé est cependant bien plus faible que la valeur théorique pouvant s'expliquer par la perte de masse non négligeable observée pendant l'analyse.

$$(4.1) \quad \Delta H_{\text{polym}}^{\text{g}} = \frac{\Delta H_{\text{polym}}^{\text{mol}} \times 1000 \times F}{M} \quad \text{avec}$$

$\Delta H_{\text{polym}}^{\text{mol}}$: Enthalpie de polymérisation de la résine en $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
 $\Delta H_{\text{polym}}^{\text{g}}$: Enthalpie de polymérisation de la résine en $\frac{\text{J}}{\text{g}}$
 F : fonctionnalité de la molécule
 M : Masse molaire de la molécule $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Équation 4.1 : Conversion de l'enthalpie en kJ/mol de fonction C≡C en J/g pour un substrat donné

Tableau 4.13 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de l'enthalpie de polymérisation des dérivés d'eugénol propargylé

Substrat	M (g.mol ⁻¹)	F	Enthalpie théorique (J/g) ⁽¹⁾	Enthalpie expérimentale (J/g)
EUG propargylé	202,25	1	920	1035
EUG COU bispropargylé	376,44	2	988	930
IEUG propargylé	202,25	1	920	730
IEUG COU bispropargylé	348,39	2	1068	1065

(1) Calculée à l'aide de l'équation 4.1 et de la valeur de 186kJ/mol déterminée à partir de RES bispropargylé

Il n'est pas nécessaire d'atteindre une conversion totale des fonctions propargyle pour obtenir une enthalpie de polymérisation inférieure à 500 J/g (11 % maximum pour le RES propargylé). Ce pourcentage est calculable par les équations 4.2 et 4.3 pour n'importe quel substrat (Tableau 4.14). Une fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles supérieure à 30 % pour les substrats EUG COU et IEUG COU reste compatible avec la limite fixée dans le cahier des charges. Les valeurs pour l'eugénol et l'isoeugénol sont données à titre indicatif puisque la réactivité des fonctions allyle et propényle n'est pas prise en compte.

$$(4.2) \quad \Delta H_{\text{polym}}^{\text{mol}} = f(\text{C}\equiv\text{C}) \times \Delta H_{\text{polym}}^{\text{C}\equiv\text{C}} + f(\text{chr}) \times \Delta H_{\text{polym}}^{\text{chr}} \quad \text{avec}$$

$$(4.3) \quad f(\text{C}\equiv\text{C}) = \frac{\frac{\Delta H_{\text{polym}}^{\text{g}} \times M}{1000 \times F} - \Delta H_{\text{polym}}^{\text{chr}}}{\Delta H_{\text{polym}}^{\text{C}\equiv\text{C}} - \Delta H_{\text{polym}}^{\text{chr}}}$$

$f(\text{C}\equiv\text{C})$: Fraction molaire de fonction propargyle dans la résine
 $f(\text{chr})$: Fraction molaire de fonction chromène dans la résine
 $f(\text{chr}) = 1 - f(\text{C}\equiv\text{C})$
 $\Delta H_{\text{polym}}^{\text{C}\equiv\text{C}}$ = Enthalpie de polymérisation d'une fonction propargyle en $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
 $\Delta H_{\text{polym}}^{\text{chr}}$ = Enthalpie de polymérisation d'une fonction chromène en $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
 F : fonctionnalité de la molécule
 M : Masse molaire de la molécule $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Équation 4.2 : Calcul de la fraction molaire maximale tolérable de fonctions propargyle résiduelles dans la résine pour obtenir une enthalpie de polymérisation limite choisie et un substrat donné

Tableau 4.14 : Proportions maximales tolérables de fonctions propargyle résiduelles dans la résine pour obtenir une enthalpie de polymérisation de 500 J/g

Substrat	M (g.mol ⁻¹)	F	f _{propargyle} (C≡C) pour ΔH _{polym} ⁹ = 500 (%)
EUG propargylé	202,25	1	46 ⁽¹⁾
EUG COU bispropargylé	376,44	2	42
IEUG propargylé	202,25	1	46 ⁽¹⁾
IEUG COU bispropargylé	348,39	2	37

(1) Fraction molaire qui ne tient pas compte des fonctions allyle et propényle

Les dérivés d'eugénol chromène ont tout de même été évalués purs (f_{propargyle} = 0 %) malgré ces valeurs, dans le but de déterminer leurs propriétés intrinsèques et d'avoir une évaluation toxicologique cohérente.

IV.1.2 Composés chromène

Les résultats obtenus pour les composés chromène sont plus compliqués à interpréter car les exothermes sont complexes, seul l'exotherme du composé IEUG COU bischromène revient à la ligne de base (Tableau 4.15 et Figure 4.14).

Tableau 4.15 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC des dérivés d'eugénol chromène

Substrat	T _f (°C) ⁽¹⁾	T _{p,0} (°C) ⁽²⁾	T _{p,max} (°C) ⁽³⁾	Enthalpie (J/g)
EUG chromène	< 30	202	248, 296 et 339	> 200
EUG COU chromène	- 14	235	282	> 120
IEUG chromène	< 30	219	242 et 273	> 200
IEUG COU chromène	218	218	232	> 100

(1) Température de fusion

(2) Température de début de polymérisation (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)

(3) Température du maximum du pic de polymérisation

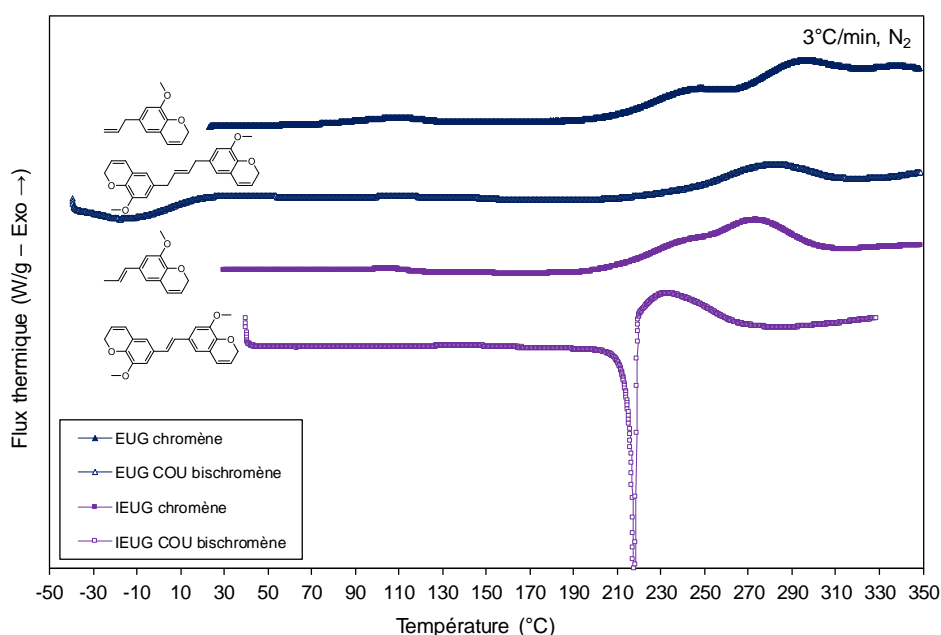


Figure 4.14 : Thermogrammes DSC de EUG des dérivés d'eugénol chromène

EUG chromène, EUG COU bischromène et IEUG chromène sont liquides à température ambiante, montrant une plus faible capacité à cristalliser par rapport à leurs homologues propargylés. Une exception est observée pour IEUG COU bischromène qui a une température de fusion de 218 °C (contre 171 °C pour le propargyle), pouvant s'expliquer par une planéité totale de cette structure.

En attendant confirmation avec d'autres substrats, il apparaît que les composés chromène ont une température de fusion plus faible que les composés propargyle lorsqu'au moins une liaison à libre rotation est présente. En revanche, si la structure est plane, le composé chromène a une température de fusion plus élevée.

Ce constat n'a pas pu être vérifié avec certitude dans le cas de RES bischromène (i.e. structure plane) car les deux isomères n'ont jamais été séparés, leur mélange formant vraisemblablement un eutectique limitant la cristallisation.

Les températures initiales de polymérisation sont supérieures à 200 °C avec plusieurs pics observés dans le cas des composés EUG chromène et IEUG chromène. La présence de plusieurs pics est une indication de la polymérisation des fonctions allyle et propényle. Les enthalpies sont difficilement calculables car les exothermes ne reviennent pas à la ligne de base. Une valeur minimum est proposée par intégration partielle de chaque signal.

L'énergie libérée par une fonction chromène est de $\Delta H_{\text{polym}}^{\text{chr}} = 28 \text{ kJ/mol}$ (déterminée au Chapitre 2, partie VI.1, p.109 dans le cas de RES bischromène). Les valeurs théoriques et expérimentales de l'enthalpie de polymérisation des dérivés d'eugénol chromène, calculées à l'aide de l'Équation 4.1 restent globalement cohérentes (Tableau 4.16). Les valeurs expérimentales de EUG chromène et IEUG chromène sont supérieures aux valeurs théoriques, indiquant que les fonctions allyle et propényle participent à la formation du réseau.

Tableau 4.16 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de l'enthalpie de polymérisation des dérivés d'eugénol chromène

Substrat	M (g.mol ⁻¹)	F	Enthalpie théorique (J/g) ⁽¹⁾	Enthalpie expérimentale (J/g)
EUG chromène	202,25	1	138	> 200
EUG COU bischromène	376,44	2	149	> 120
IEUG chromène	202,25	1	138	> 200
IEUG COU bischromène	348,39	2	161	> 100

(1) Calculée à l'aide de l'équation 4.1 et de la valeur de 28 kJ/mol déterminée à partir de RES bischromène

IV.2 Polymérisation (composés chromène)

La perte de masse lors de la polymérisation de chaque substrat est inférieure à 10 %, avec des valeurs proches de 2 % pour IEUG chromène et IEUG COU bischromène (Tableau 4.17). Les valeurs sont légèrement supérieures pour EUG chromène et EUG COU bischromène, avec respectivement 7,4 % et 3,1 %. Les pertes de masse faibles sont à prendre avec précaution car une condensation importante a été observée sur les parois du pilulier pour les composés EUG chromène et IEUG chromène après traitement thermique jusqu'à 220 °C (Figure 4.15.a.).

De plus, les polymères issus de EUG chromène et IEUG chromène ne sont pas réticulés car solubles dans les solvants organiques usuels tels que le THF et le chloroforme (Figure 4.15.b.).

Tableau 4.17 : Traitements thermiques et pertes de masse lors de la polymérisation des dérivés d'eugénol

Substrat	Traitement thermique Température/Durée (°C/heures)	Echelle (mg)	Perte de masse (%)	Solubilité THF
EUG chromène	100/2 – 140/2 – 180/2 – 220/2	585	7,4	Soluble
EUG COU bischromène	80/1 – 150/2 – 220/2	60	3,1	Insoluble
IEUG chromène	100/2 – 140/2 – 180/2 – 220/2	549	2,1	Soluble
IEUG COU bischromène	180/1 – 220/2	37	1,6	Insoluble

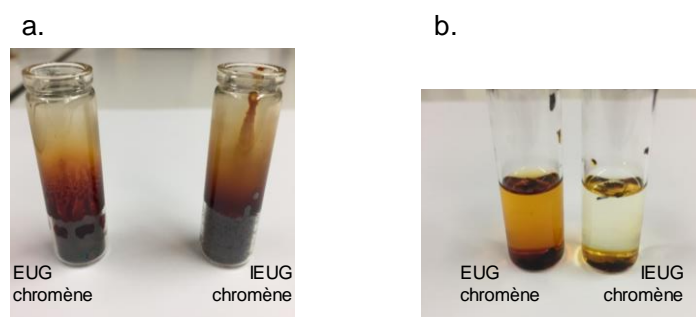


Figure 4.15 : Condensation observée sur les parois des piluliers après polymérisation de EUG chromène et de IEUG chromène (a.) et solubilité dans le THF (b.)

La solubilité dans les solvants organiques a permis d'effectuer une analyse de RMN ^1H de chaque polymère et de la comparer au spectre du monomère (Figure 4.16).

Pour EUG chromène, les pics correspondant à la fonction chromène diminuent préférentiellement par rapport à la fonction allyle, tandis que dans le cas de IEUG chromène, les pics correspondant à la fonction chromène et propényle diminuent de façon simultanée. Ces résultats confirment les observations réalisées lors de la distillation des monomères et donnent une nouvelle fois des indices sur la propension à polymériser des trois fonctions.

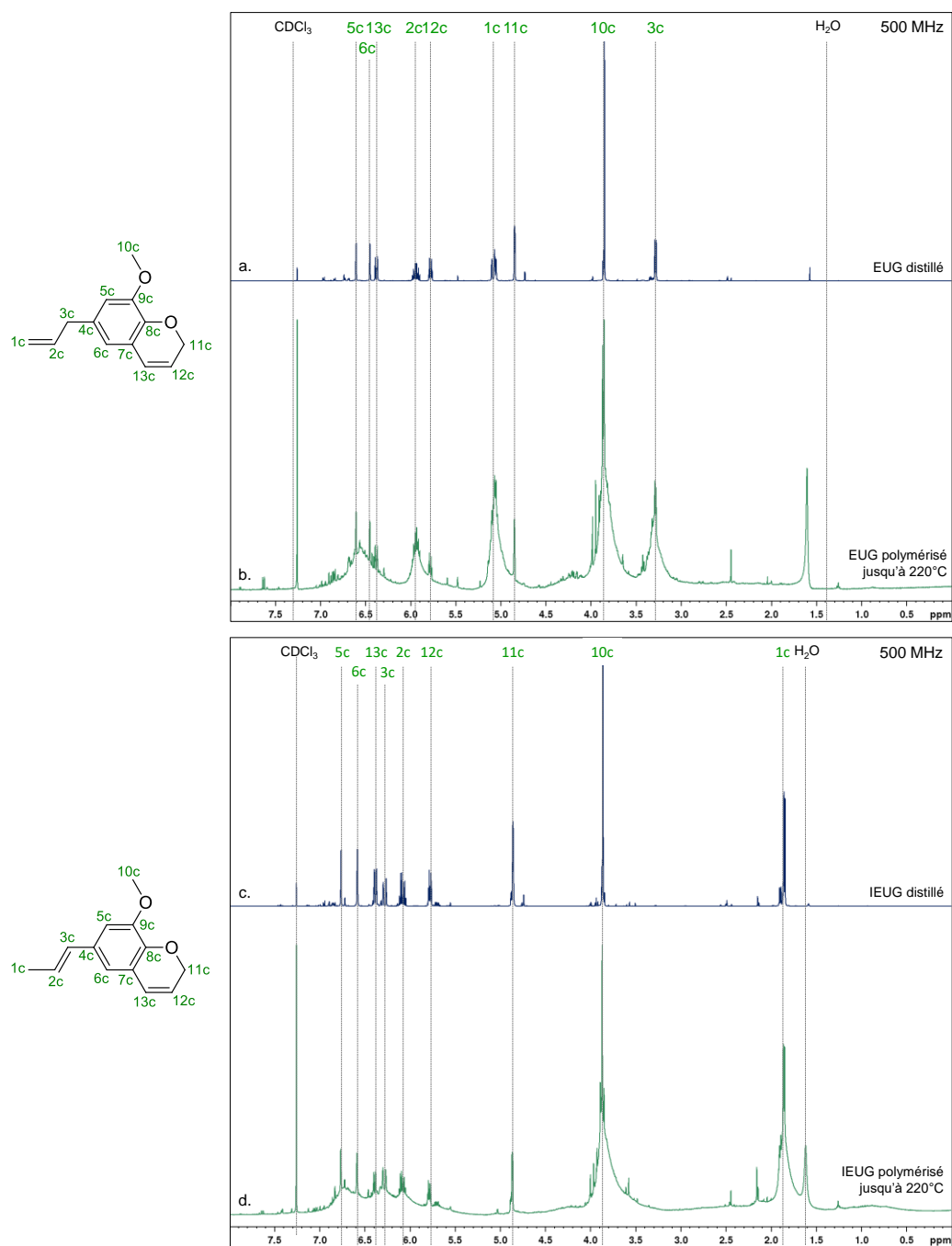


Figure 4.16 : Spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 500 MHz) de EUG chromène (a.), EUG chromène polymérisé jusqu'à 220 °C (b.), IEUG chromène (c.), IEUG chromène polymérisé jusqu'à 220 °C (d.)

IV.3 Taux de coke (composés chromène)

Les taux de coke des polymères obtenus à partir de chaque dérivé d'eugénol n'ont pas donné des résultats constants entre les essais sur un même échantillon (Tableau 4.18). Seul EUG COU bischromène a un taux de coke supérieur à 50 %, tous les autres polymères ont un taux de coke entre 40 et 50 %.

L'intégrité du coke diffère entre les échantillons, EUG COU bischromène étant le seul substrat présentant un coke sous forme de bloc rigide. Les autres sont soit cassant, soit

directement sous forme de poudre à l'issue de la pyrolyse et indique globalement que le taux de réticulation n'est pas très important.

IEUG COU bischromène, malgré sa difonctionnalité, a polymérisé directement à l'état de poudre, ce qui est probablement délétère pour le taux de coke par une augmentation de la surface d'exposition (environ 48 %).

Tableau 4.18 : Taux de coke à 900 °C déterminés par TGA des dérivés d'eugénol chromène polymérisés jusqu'à 220 °C (5 °C/min, N₂)

Substrat	Essai 1 (%)	Essai 2 (%)	Moyenne taux de coke à 900°C (%)	Remarques
EUG chromène	45	40	42	Poudre
EUG COU bischromène	59	54	57	Bloc rigide
IEUG chromène	42	43	43	Cassant en appuyant
IEUG COU bischromène	48	-	48	Poudre

Malgré les taux de coke variables, les profils de chaque essai par substrat sont assez proches ; une seule courbe et un seul tableau des indicateurs sont présentés pour plus de clarté (Tableau 4.19 et Figure 4.17).

Tableau 4.19 : Indicateurs de la stabilité thermique extraits des TGA des dérivés d'eugénol chromène polymérisés jusqu'à 220 °C

Indicateur	T _{d,0} (°C) ⁽¹⁾	T _{d,5} (°C) ⁽²⁾	T _{d,½} (°C) ⁽³⁾	T _{d,max} (°C) ⁽⁴⁾	Taux de coke (%)
EUG chromène	147	254	410	406	45
EUG COU bischromène	103	390	421	410	59
IEUG chromène	161	295	407	400	43
IEUG COU bischromène	25	280	434	427	48

- (1) Température initiale de dégradation (déterminée à une perte de masse de 0,5 %)
- (2) Température à une perte de masse de 5 %
- (3) Température à laquelle 50 % de la perte de masse finale est atteinte
- (4) Température lorsque la vitesse de la perte de masse atteint son maximum (max de la dérivée)

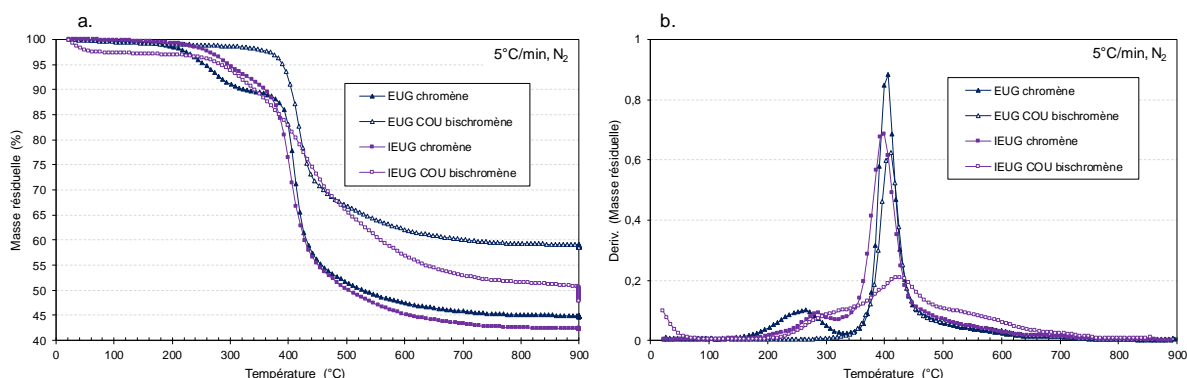


Figure 4.17 : Thermogrammes déterminés par TGA (a.) et leurs dérivées (b.) des dérivés d'eugénol chromènes polymérisés jusqu'à 220 °C (5 °C/min, N₂)

Les composés EUG chromène et IEUG chromène sont les moins stables thermiquement et présentent deux pertes de masse (caractérisées par deux pics dans le tracé des dérivés de la perte de masse Figure 4.17.b.). EUG COU bischromène est le plus stable et présente un profil « classique » de matériau thermostable avec une perte nette à partir de 400 °C alors que IEUG COU bischromène a une perte de masse progressive dès les très basses températures (artefact possible entre 25 °C et 80 °C). D'après ces résultats, seul le composé EUG COU bischromène est compatible avec l'application des matériaux ablatifs.

Comme prédit, les enthalpies de polymérisation des dérivés d'eugénol propargylé sont largement supérieures à 500 J/g. Les valeurs théoriques, calculées à partir des données du substrat résorcinol, sont cohérentes avec les valeurs expérimentales. La polymérisation des dérivés chromène est moins nette que pour les dérivés propargylés et l'enthalpie de polymérisation ne peut qu'être estimée. Ces estimations permettent de mettre en évidence la participation des fonctions allyle et propényle au réseau polymère.

Le traitement thermique jusqu'à 220 °C ne permet pas d'atteindre un réseau réticulé pour les composés monochromène, mis en évidence par la solubilité des polymères dans les solvants organiques usuels. La différence de réactivité chromène > propényle > allyle a été une nouvelle fois mise en évidence.

Le seul substrat présentant un taux de coke supérieur à 50 % et un coke intègre est le substrat eugénol couplé bischromène.

Conclusion Chapitre 4

La recherche de nouveaux substrats potentiellement biosourcés a nécessité une réflexion sur les molécules les plus prometteuses. Pour l'application visée, des structures fortement aromatiques sont nécessaires. Elles peuvent être obtenues notamment à partir de la lignine, même si les procédés de raffinage ne sont pas encore matures (excepté pour la production de la vanilline). Deux autres familles prometteuses sont les tanins et l'eugénol qui peuvent être extraits largement à partir de substances naturelles. Différents paramètres tels que la compatibilité avec la chimie des chromènes, la fonctionnalité, la disponibilité, le prix ou encore le procédé de synthèse ont été pris en compte afin de dresser un classement multicritère pondéré. Ce classement a permis de sélectionner quatre substrats, tous dérivés de la molécule eugénol. Ce choix de structures relativement proches a permis de déduire l'influence structurale sur les propriétés physico-chimiques.

La fonction chromène a été obtenue par les trois procédés développés et optimisés au Chapitre 2 ②ⒶⒷⒸ, et ces expériences ont montré qu'ils ne sont pas facilement transposables aux composés de type eugénol, par l'obtention de cinétiques faibles ou la formation de coproduits non observés dans le cas du résorcinol bischromène.

Pour la voie ②Ⓐ, catalysée avec Cu(I)Cl, la cinétique du réarrangement est beaucoup plus lente que dans le cas du résorcinol bischromène, notamment à cause de la position des substituants électrodonneurs qui modifient la densité électronique sur le cycle aromatique. De plus, un ordre de réaction proche de 1 a été déterminé, ce qui diverge avec l'ordre apparent 0 déterminé pour le réarrangement du résorcinol bispropargylé. Cette différence provient probablement de l'association complexe des différentes cinétiques de réaction associées au réarrangement du résorcinol bispropargylé, l'ordre 1 étant usuellement rencontré pour ce type de réarrangement.

La cinétique des composés porteurs d'une fonction allyle (eugénol) est plus rapide grâce à son effet électrodonneur, alors que celle des porteurs d'une fonction propényle (isoeugénol) est ralentie par la délocalisation des électrons par résonance avec le cycle benzénique.

La voie ②Ⓑ, catalysée avec le catalyseur à l'or(I), entraîne une formation plus importante de coproduits de type 2-méthylbenzofurane, qui peut être diminuée par la baisse de la température de réaction.

La voie ②Ⓒ, la thermolyse sous vide, n'a été utilisée que dans le cas des composés de plus faible masse molaire eugénol et isoeugénol. Ce procédé a engendré un mélange chromène-phénol dans une proportion molaire d'environ 50/50, indiquant une déalkylation des substrats propargyle.

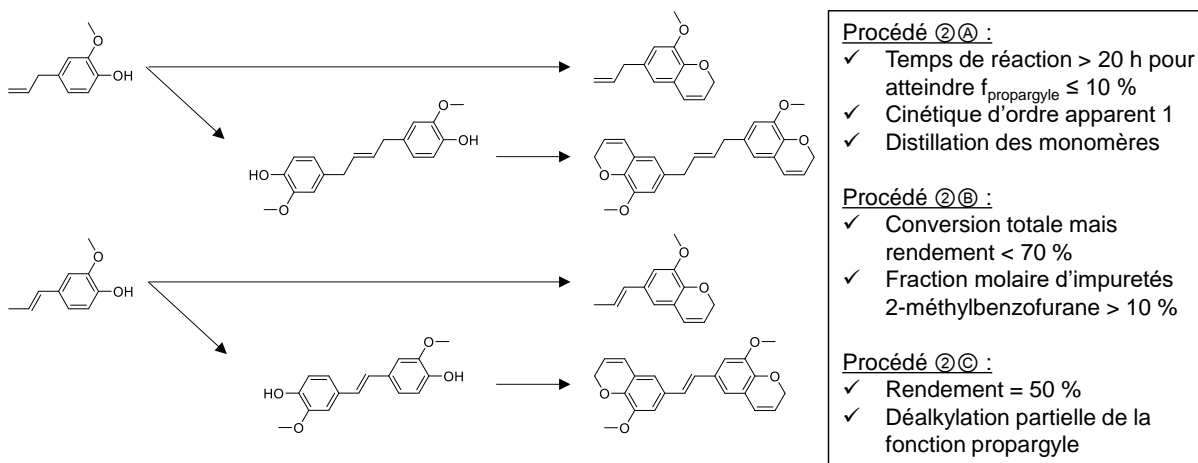
Les composés chromène ont été obtenus purs afin d'évaluer leurs propriétés physicochimiques. Une méthode de purification par distillation a été mise au point dans le cas de l'eugénol et de l'isoeugénol, afin de retirer les fortes masses formées durant le procédé de la voie ②Ⓐ.

L'enthalpie est inférieure à 500 J/g pour tous les substrats mais les exothermes ne sont globalement pas très bien définis. Le composé IEUG COU bischromène est cristallin jusqu'à 218 °C et est donc incompatible avec les procédés de réalisation des matériaux composites. Le taux de coke est inférieur à 50 % pour tous les substrats sauf pour EUG COU bischromène (57 %).

Les composés EUG et IEUG chromène, qui ne contiennent qu'une fonctionnalité chromène, ne permettent pas d'obtenir un réseau polymère tridimensionnel par chauffe jusqu'à 220 °C. Un réseau insoluble est cependant obtenu par chauffe jusqu'à 350 °C (lors des analyses DSC). La propension de la fonction chromène à générer un réseau polymère semble supérieure à la fonction propényle, qui est elle-même supérieure à la fonction allyle.

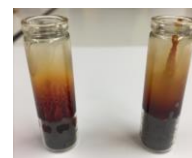
Néanmoins la réactivité des fonctions propényle et allyle est insuffisante pour utiliser l'eugénol chromène et l'isoeugénol chromène comme résines therm durcissables par voie radicalaire en vue de la fabrication de matériaux composites. La polymérisation de ces fonctions par voie cationique a alors été envisagée et est décrite au chapitre suivant.

Faits saillants Chapitre 4



Propriétés physicochimiques :

- ✓ Enthalpies complexes à déterminer car exothermes non complets mais semblent < 500 J/g
- ✓ Tf de l'isoeugénol couplé bischromène à 218 °C, les autres < 30 °C
- ✓ Pertes de masse faibles lors de la polymérisation mais condensation sur les parois
- ✓ Eugénol chromène et isoeugénol chromène → pas de réseau
- ✓ Réactivité fonction propényle > réactivité fonction allyle par voie radicalaire
- ✓ Eugénol couplé bischromène et isoeugénol couplé bischromène → formation d'un réseau
- ✓ Taux de coke < 50 % pour eugénol chromène, isoeugénol chromène et isoeugénol couplé bischromène
- ✓ Taux de coke > 50 % pour eugénol couplé bischromène



Cette page est laissée volontairement blanche.

Chapitre 5. Polymérisation cationique en chaîne des fonctions chromène

Le mécanisme de polymérisation en chaîne des fonctions chromène permet d'envisager différents types d'amorçage, notamment l'amorçage ionique, dans lequel le centre actif n'est plus un radical mais un ion ou une paire d'ions [169]. La polymérisation ionique nécessite une forte stabilisation des espèces réactives responsables de la propagation, limitant le nombre de monomère à laquelle elle peut s'appliquer. Les fonctions chromène, grâce à leur double liaison carbone-carbone riche en électrons, suggèrent que leur polymérisation peut être amorcée par voie cationique. De plus, la proximité de groupements capables de stabiliser les carbocations en font des candidates idéales (cycle benzénique et éther). La polymérisation ionique de la fonction chromène n'a jamais été décrite dans la littérature.

Certaines doubles liaisons carbone-carbone présentes dans les composés biosourcés sont également polymérisables par voie cationique. La polymérisation de l'eugénol et de l'isoeugénol, évalués comme substrat chromène dans le Chapitre 4, a été étudiée par amorçage cationique dans le but d'atteindre un polymère tridimensionnel insoluble.

La polymérisation cationique en chaîne des fonctions chromène a été étudiée selon le plan du chapitre présenté sur la Figure 5.1.

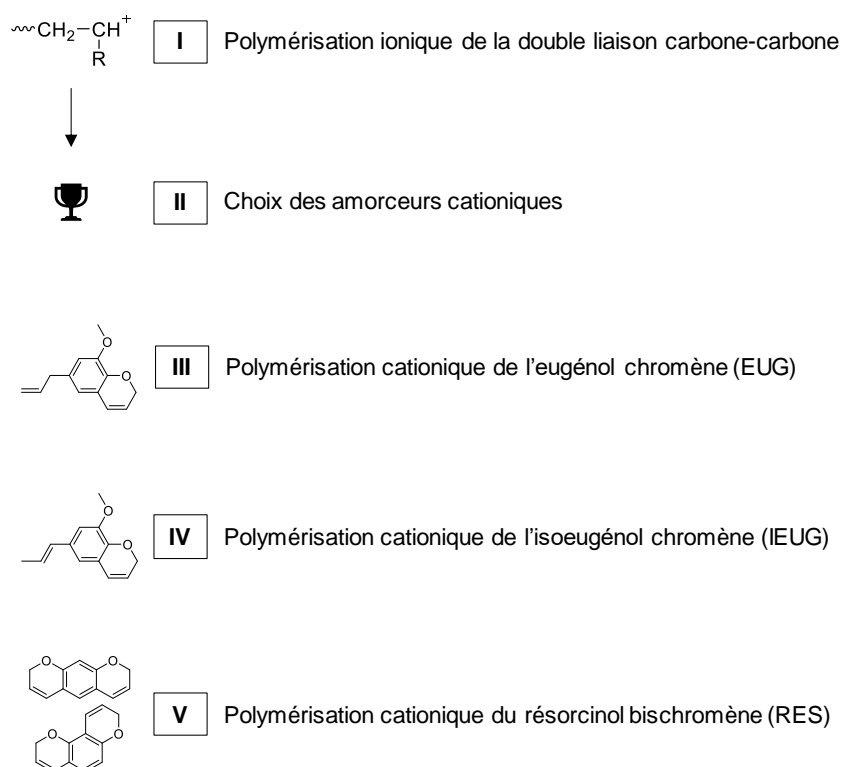


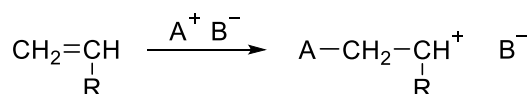
Figure 5.1 : Plan du chapitre pour l'étude de la polymérisation cationique en chaîne des fonctions chromène

I. Polymérisation ionique de la double liaison carbone-carbone

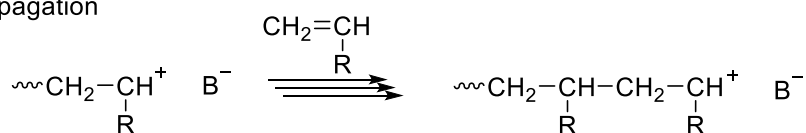
La structure électronique du centre actif définit le type de polymérisation radicalaire, anionique ou cationique. Les monomères compatibles avec chaque type de polymérisation dépendent de la capacité à obtenir un centre stable et éviter ainsi au maximum les réactions de terminaison. Les cations stables sont favorisés par les groupements électrodonneurs proches, contrairement aux anions stables qui sont favorisés par ceux électroattracteurs. Comme citée dans l'introduction, la fonction chromène possède des groupements possédant un caractère électrodonneur et stabilisateur (cycle benzénique et éther), idéaux pour la mise en œuvre de la polymérisation par amorçage cationique.

Une revue détaillée des structures polymérisées par voie cationique depuis les années 1960 permet d'avoir une vision globale du domaine et d'appréhender le mécanisme général décrit pour un monomère vinylique (Schéma 5.1) [170]. Cette revue décrit également la polymérisation cationique de molécules potentiellement issues de la biomasse telles que l'anéthol et l'isoeugénol.

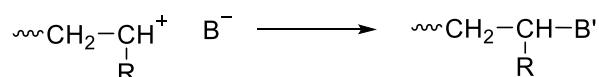
Amorçage



Propagation



Terminaison



Transfert de chaîne

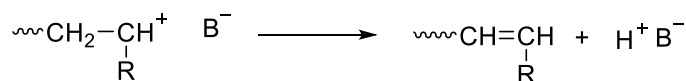


Schéma 5.1 : Mécanisme général de la polymérisation cationique d'un monomère vinylique

Dans une première approche, des analogies entre les fonctions d'intérêt et des fonctions proches décrites dans la littérature ont été recherchées. La polymérisation de la fonction chromène peut être assimilable à la polymérisation de la fonction indène et la polymérisation d'un dérivé d'isoeugénol est assimilable à la polymérisation de l'isoeugénol, de son analogue l'anéthol ou du β -méthylstyrène. En revanche, aucune structure comparable à l'eugénol n'a pu être identifiée par polymérisation cationique. Un analogue de l'eugénol, l'allylbenzène, a

cependant été polymérisé avec des catalyseurs Ziegler-Natta (polymérisation à catalyse organométallique de type anionique). La réactivité de la fonction propényle par amorçage cationique est attribuée à la stabilisation du carbocation généré lors de la polymérisation par le cycle benzénique et la présence du groupe alkyle terminal électrodonneur qui augmente la densité électronique de la double liaison.

Cas de l'indène. La polymérisation cationique de l'indène a été décrite dès 1971 en solution dans le DCM en présence de deux amorceurs de sels de carbénium (Figure 5.2) [171]. La réaction est pratiquement instantanée à 22 °C en présence de 0,5 % molaire de catalyseur. La conversion est de 96 % avec une masse molaire moyenne d'environ 10 000 g.mol⁻¹. L'étude de composés stables de bas poids moléculaires a permis de proposer le mode d'amorçage et de propagation présenté sur le Schéma 5.2.

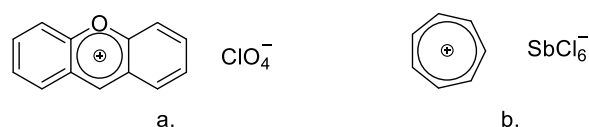


Figure 5.2 : Structures des sels de carbénium : perchlorate de xanthylum (a.) et hexachloroantimonate de tropylium (b.)

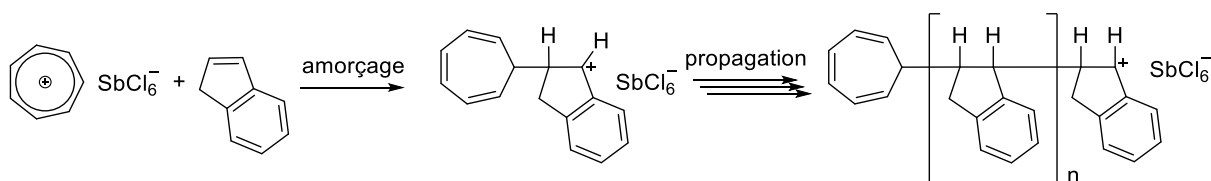


Schéma 5.2 : Mécanisme de polymérisation de l'indène proposé lors de l'amorçage avec l'hexachloroantimonate de tropylium [171]

Des travaux plus récents décrivent la polymérisation cationique de l'indène dans le DCM en présence de chlorure de cumyle et de tétrachlorure de titane à différentes concentrations en amorceur et températures [172]. Par exemple, à 5 °C en présence de 0,3 % molaire de chlorure de cumyle et de tétrachlorure de titane, la conversion est de 100 % avec une masse molaire moyenne d'environ de 15 000 g.mol⁻¹. À plus basses températures, l'ajout de DMSO comme donneur d'électrons est nécessaire pour conserver la conversion totale. La contribution des réactions de transfert en fonction du ratio amorceur/monomère est également discutée.

L'indène a également été copolymérisé avec du *p*-méthylstyrène en présence d'acide de Lewis tel que Cu(OTf)₂ à 60 °C sous air [173]. Cet article appuie l'activité du catalyseur Cu(OTf)₂ envers les fonctions chromène identifiées au Chapitre 2, partie IV.2, p.80.

Cas de l'isoeugénol, du trans-anéthol et du β-méthylstyrène (propenylbenzène). La polymérisation et la copolymérisation cationique de ces trois composés ont été largement étudiées dans les années 1970 (Figure 5.3) [174–181].

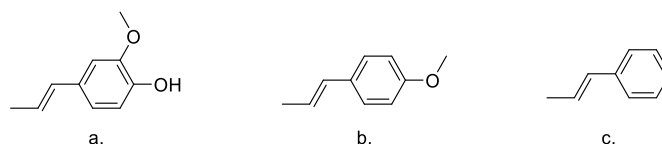


Figure 5.3 : Structures de l'isoeugénol (a.), du *trans*-anéthol (b.) et du β -méthylstyrène (c.)

La quasi-totalité des articles concerne une polymérisation dans le DCM ou le toluène à des températures inférieures ou égales à 0 °C, en présence d'acides forts de Lewis. Diverses informations sont à retenir pour cette étude :

- La copolymérisation du *trans*-anéthol et de l'*o*-chlorostyrène selon un amorçage radicalaire ou cationique montre une proportion en *trans*-anéthol dans le polymère beaucoup plus importante lorsque le système est amorcé par voie cationique, confirmant l'activité accrue de l'amorçage cationique sur la fonction propényle par rapport à un amorçage radicalaire [174].
- L'étude de la cinétique de polymérisation du styrène et du β -méthylstyrène porteurs de différents substituants indique que la vitesse d'homopolymérisation du β -méthylstyrène est diminuée d'un facteur 10 à 20 par rapport au styrène. Les auteurs indiquent que l'effet stérique du groupe β -méthyl est principalement la cause de cette décroissance, en considérant que l'effet inductif apporté par le groupe β -méthyl est négligeable et donc que les carbocations ont des réactivités similaires [175].
- La réactivité intrinsèque envers un ion carbénium est plus importante dans le cas d'un isomère *trans* par rapport à un isomère *cis*, à structure égale et sans effet stérique important [177].
- Plus le groupement terminal de la chaîne en croissance est volumineux, plus la réactivité de l'isomère *trans* décroît par rapport au *cis* [175–177]. Cela signifie que les isomères *cis* de l'anéthol et du β -méthylstyrène sont généralement plus réactifs que les isomères *trans* en homopolymérisation, et ce à cause de l'encombrement stérique important du centre actif propageant.
- Les masses atteintes par l'homopolymérisation du *trans*-anéthol par voie cationique sont typiquement entre 1000 et 7000 g/mol⁻¹, indiquant l'importance des réactions de transfert dans sa polymérisation [178,180].

Cas de l'allylbenzène. Les acides de Lewis entraînent l'isomérisation de la fonction allyle d'une part du monomère en β -méthylstyrène de façon antérieure à la polymérisation, formant des copolymères avec les deux motifs présents [182]. Une étude a également démontré l'incapacité de deux amorceurs cationiques à amorcer la fonction allyle, AlBr₃ et BF₃O(C₂H₅)₂ [183].

En revanche, des catalyseurs Ziegler-Natta ((C₂H₅)₃Al-TiCl₃), donc des amorceurs de type anionique, ont permis d'atteindre un polymère de haut poids moléculaire avec exclusivement des liaisons 1,2 à partir d'allylbenzène, sans observer le produit d'isomérisation (masse molaire moyenne exacte non citée) [183]. Les auteurs indiquent que ce composé est inactif envers la polymérisation de la fonction propényle suggérant des possibilités de polymérisation sélective. Des travaux plus anciens avaient également décrit la réactivité de ce genre de catalyseur [184] et des études plus récentes ont confirmé la réactivité de catalyseur de type Ziegler-Natta à base de métallocène au zirconium en présence de

méthylaluminoxane (MOA) [185]. Ainsi, la proportion de produit d'isomérisation augmente avec l'augmentation du caractère cationique du catalyseur.

Les résultats de la littérature suggèrent que les fonctions chromène et propényle sont potentiellement compatibles avec une polymérisation par amorçage cationique. En revanche, des doutes émergent sur la capacité de ce type d'amorçage à induire la polymérisation des fonctions allyle.

II. Choix des amorceurs cationiques

Les protocoles utilisés dans la littérature pour la polymérisation de fonctionnalités analogues à celles d'intérêt sont exclusivement en milieu solvanté avec des amorceurs cationiques non latents, c'est-à-dire que le centre actif est généré immédiatement, laissant peu de possibilité pour un contrôle précis de l'amorçage. La solvatation, qui permet notamment la stabilisation des centres actifs, est une des conditions pour atteindre des masses molaires élevées. De plus, les réactions sont généralement effectuées à basse température afin de diminuer les réactions de transfert, de terminaison, ainsi que toute autre réaction pouvant interrompre la croissance des chaînes et détruire les centres actifs [155].

En comparaison, les résines thermodurcissables doivent être polymérisées en masse dans des conditions expérimentales globalement peu contrôlées (températures supérieures à la température ambiante, présence potentielle d'air, d'humidité, temps d'exposition long, etc.). Des masses molaires ou des degrés de polymérisation élevés ne sont pas spécifiquement recherchés, car ils ne représentent pas un point critique pour la stabilité thermique du réseau. En revanche, une densité de réticulation importante constitue le point important pour ce type de polymère.

Plus spécifiquement, l'utilisation d'amorceurs latents constitue un avantage déterminant, car il permet de générer le centre actif à une température ou un stimulus donné, et ainsi d'éviter des polymérisations non contrôlées pendant la mise en œuvre ou le stockage.

L'équipe Polymères Fonctionnels et Réseaux (PFR) de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR), au travers de plusieurs projets académiques et industriels, possède une expérience conséquente dans la polymérisation cationique de résines thermodurcissables à l'aide d'amorceurs latents, notamment les systèmes époxy [186–190]. En particulier, les sels aromatiques de type onium sont capables de générer des centres actifs (acide de Brønsted ou ions carbéniums) par réduction avec un radical ou arrachement direct d'hydrogène par activation thermique et/ou photoinduite. Les plus couramment utilisés sont les sels d'iodonium ou de sulfonium qui se fragmentent pour former des radicaux aromatiques et/ou des cations oniums aromatiques (Figure 5.4). La nature plus ou moins nucléophile du contre-ion utilisé influe fortement sur la réactivité de l'amorceur, c'est-à-dire que l'activité du sel est croissante avec l'augmentation du caractère nucléophile du contre-ion. Dans les exemples cités, la réactivité de chaque sel est classée par rapport à son contre-ion comme suit : $\text{BF}_4 < \text{PF}_6 < \text{AsF}_6 < \text{SbF}_6 < \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$.

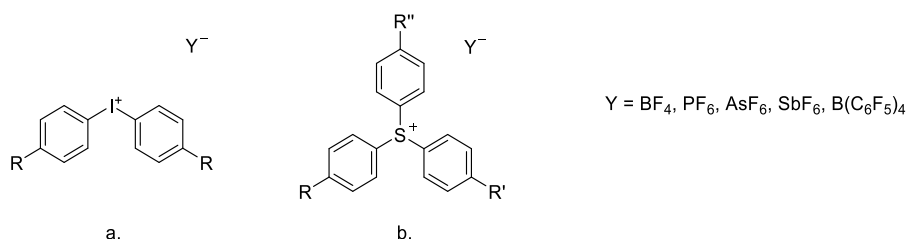


Figure 5.4 : Sels aromatiques ioniums généralement utilisés : sels d'iodonium (a.) et sels de sulfonium (b.)

Le sel d'iodonium le plus réactif (avec le contre ion $Y = B(C_6F_5)_4$) a été sélectionné à partir de l'expérience du laboratoire et afin de maximiser les chances d'observer une réactivité (Figure 5.5.a.). C'est un composé commercialisé sous le nom de Bluesil 2074 par la société Elkem Silicones (tétrakis (pentafluorophényle) borate de tolyle cumyle iodonium). De plus, un amorceur cationique latent est généralement aidé d'un amorceur radicalaire, il a alors été choisi un peroxyde aromatique simple : le peroxyde de dicumyle (DCP, température de décomposition vers 120 °C) (b.).

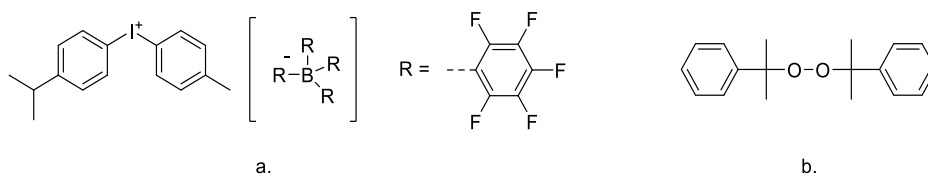


Figure 5.5 : Amorceurs cationique (a.) et radicalaire (b.) sélectionnés pour notre étude

Ce chapitre n'utilise que des composés à fonctions chromène. De ce fait, par commodité, les suffixes « chromène » seront omis. Par exemple, l'eugénol chromène sera noté simplement EUG. Chaque substrat chromène sera évalué en polymérisation thermique sans amorceur, avec un amorceur radicalaire seul (suffixe RAD ajouté) et avec un mélange amorceur radicalaire/amorceur cationique (suffixe CAT ajouté).

III. Polymérisation cationique de l'eugénol chromène (EUG)

La polymérisation radicalaire et cationique de EUG a été évaluée malgré les doutes soulevés par l'étude de la littérature sur la réactivité de la fonction allyle. Le substrat EUG utilisé a été obtenu par la voie ②Ⓐ, catalysé avec $Cu(I)Cl$, puis purifié par distillation (Tableau 5.1). Deux formulations ont donc été réalisées, la première avec uniquement l'amorceur radicalaire, notée EUG RAD et la deuxième comportant les deux types d'amorceurs notée EUG CAT. Les amorceurs sont mélangés par agitation vortex à température ambiante pendant 5 min jusqu'à complète dissolution.

Tableau 5.1 : Substrats et conditions utilisés pour l'étude de la polymérisation de EUG

Substrat	Procédé de synthèse du monomère	DCP (%massique)	Bluesil 2074 (%massique)
EUG	Voie ②Ⓐ - Cu(I)Cl et distillé	-	-
EUG RAD	Voie ②Ⓐ - Cu(I)Cl et distillé	0,50	-
EUG CAT	Voie ②Ⓐ - Cu(I)Cl et distillé	0,15	0,50

III.1 Influence des modes d'amorçage

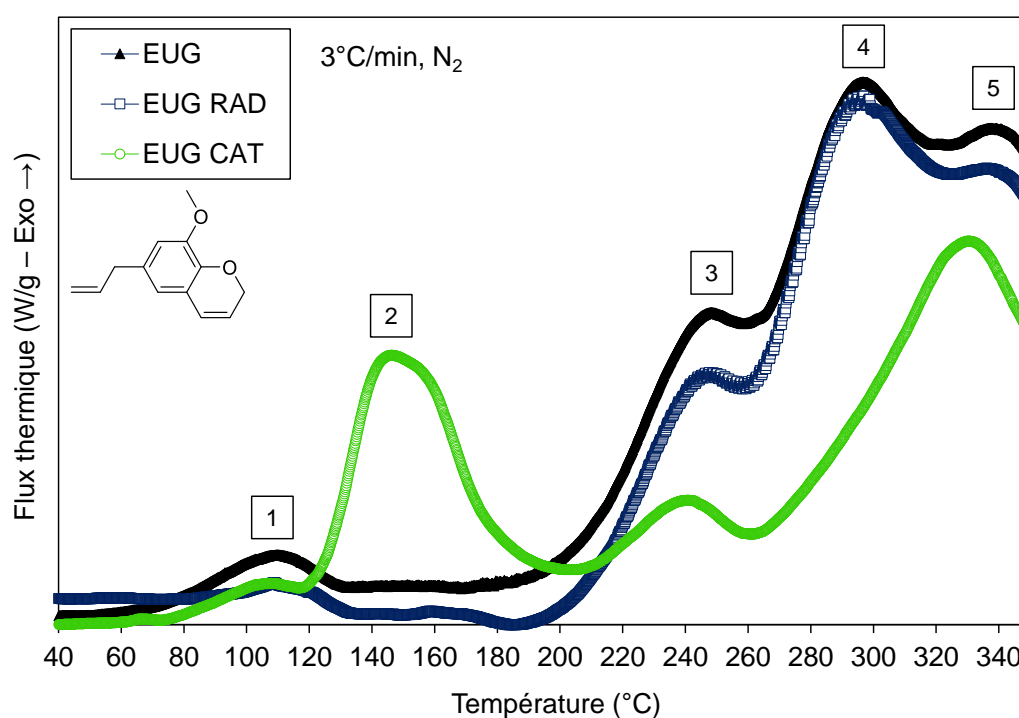
III.1.1 Profil et enthalpie de polymérisation

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a permis d'étudier la polymérisation des trois formulations (Tableau 5.2 et Figure 5.6).

Tableau 5.2 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC de EUG, EUG RAD et EUG CAT

Substrat	$T_{p,0}$ (°C) ⁽¹⁾	$T_{p,max}$ (°C) ⁽²⁾					Enthalpie (J/g) ⁽³⁾	Solubilité THF ⁽⁴⁾
		1	2	3	4	5		
EUG	202	110	-	248	296	339	ND	Insoluble
EUG RAD	202	112	-	248	296	336	ND	Insoluble
EUG CAT	123	108	147	241	-	330	128	Insoluble

- (1) Température globale de début de polymérisation (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)
 (2) Températures des maxima des pics exothermiques
 (3) ND = Non déterminé
 (4) Solubilité après ouverture de la capsule DSC, donc après un traitement thermique à 350 °C


Figure 5.6 : Thermogrammes DSC de EUG, EUG RAD et EUG CAT

Le premier constat est que les exothermes de la polymérisation de EUG et EUG RAD sont similaires, indiquant que les fonctions chromène et allyle ne sont pas activées à l'aide d'un amorceur radicalaire de type peroxyde. En revanche, un exotherme apparaît à plus basse température dans le cas EUG CAT, tout en conservant un signal à haute température indiquant la réactivité d'une des fonctions vis-à-vis de l'amorçage cationique. La température initiale de polymérisation est d'environ 200 °C pour EUG et EUG RAD alors qu'elle est d'environ 120 °C pour EUG CAT.

Les exothermes sont complexes et peuvent être divisés en cinq signaux. L'exotherme [1] est présent dans tous les thermogrammes, aucune hypothèse ne permet de l'expliquer à l'heure actuelle. L'exotherme [2] est présent uniquement dans le cas de EUG CAT et est donc attribuable à l'une des fonctions réactives. Les exothermes [3] et [5] sont présents pour les trois formulations et suggèrent la réaction d'une fonction non touchée par l'amorçage cationique. L'exotherme [4] dans EUG et EUG RAD correspond probablement à la fonction qui a réagi par voie cationique (exotherme [2] de EUG CAT). Après le traitement thermique jusqu'à 350 °C prodigué par l'analyse DSC, les trois formulations sont insolubles dans le THF, montrant la réticulation des polymères. Ces données ne sont toutefois pas suffisantes pour attribuer un exotherme à une fonction donnée.

III.1.2 Polymérisation

Les trois formulations sont polymérisées par traitement thermique graduel de 100 à 220 °C par palier de 40 °C dans un pilulier ouvert afin d'évaluer la perte de masse et leur capacité à former un polymère tridimensionnel (Tableau 5.3).

La perte de masse est inférieure à 10 % pour les trois formulations, avec une valeur de 3 % pour EUG RAD et EUG CAT. Ces valeurs sont à prendre avec précaution car les observations macroscopiques montrent une condensation très importante sur les parois des piluliers des formulations EUG et EUG RAD (Figure 5.7.c.). EUG CAT ne présente pas une condensation aussi importante que les deux autres. L'aspect macroscopique de EUG RAD et EUG CAT après traitement thermique jusqu'à 100 °C confirme la réactivité différente (b.). Après traitement jusqu'à 220 °C, les trois polymères sont solubles dans le THF sans formation apparente d'insoluble (Tableau 5.4).

Tableau 5.3 : Traitement thermique et pertes de masse lors de la polymérisation de EUG

Substrat	Traitement thermique Température/Durée (°C/heures)	Echelle (g)	Perte de masse (%)	Solubilité THF
EUG	100/2 – 140/2 – 180/2 – 220/2	0,59	7,4	Soluble
EUG RAD	100/2 – 140/2 – 180/2 – 220/2	0,59	3,6	Soluble
EUG CAT	100/2 – 140/2 – 180/2 – 220/2	0,56	3,1	Soluble

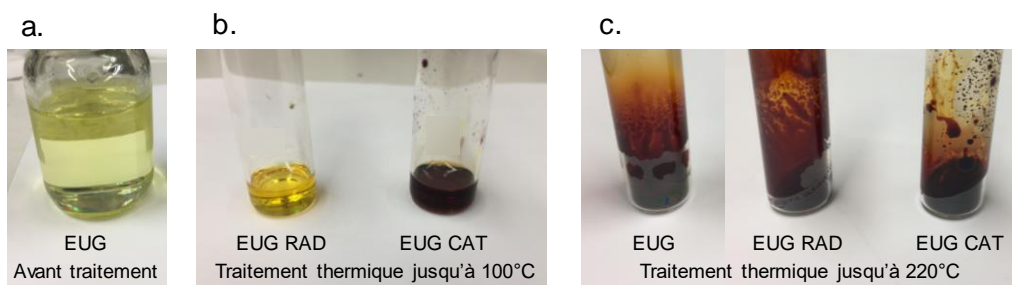


Figure 5.7 : Aspect de EUG avant traitement thermique (a.), aspects de EUG RAD et EUG CAT après traitement thermique jusqu'à 100 °C (b.) et aspects de EUG, EUG RAD et EUG CAT après traitement thermique jusqu'à 220 °C (c.)

Tableau 5.4 : Taux de sorption et taux de gel de EUG, EUG RAD et EUG CAT après traitement thermique jusqu'à 220 °C

Substrat	Masse (mg)	Taux de sorption (%) ⁽¹⁾	Taux de gel (%)
EUG	32	ND	0
EUG RAD	27	ND	0
EUG CAT	26	ND	0

(1) ND = Non déterminé car le taux de gel est égale à 0

III.1.3 Changement spectroscopique par RMN ¹H après traitement thermique jusqu'à 220 °C

La solubilité dans les solvants organiques permet d'effectuer une analyse spectroscopique de RMN ¹H en voie liquide des polymères obtenus et de les comparer au monomère (Figure 5.8).

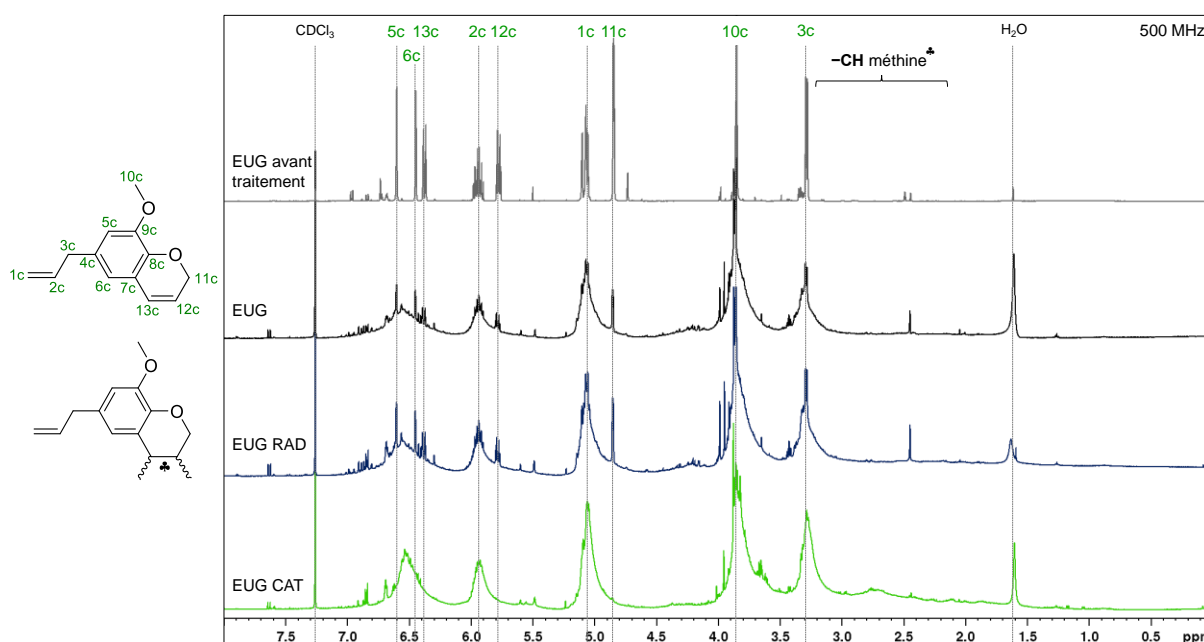


Figure 5.8 : Spectres de RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz) de EUG avant traitement thermique et de EUG, EUG RAD et EUG CAT après traitement thermique jusqu'à 220 °C

Le traitement thermique montre clairement la disparition préférentielle des signaux correspondant à la fonction chromène pour tous les types d'amorçage. Ce constat est exacerbé lors de l'amorçage cationique par une disparition totale des signaux correspondant à la fonction chromène. À noter également qu'il n'y a pas l'apparition de signaux correspondant à une éventuelle isomérisation de la fonction allyle en propényle, comme discuté dans la littérature en présence de certains acides. Les signaux correspondant au polymère formé sont plus compliqués à identifier, le massif entre 2 et 3 ppm correspond probablement aux protons méthines de la chaîne polymère. La polymérisation cationique de l'eugénol chromène permet donc l'activation des fonctions chromène mais n'induit pas la polymérisation des fonctions allyle. L'exotherme de [2] de la Figure 5.6 est donc attribuable à la polymérisation de la fonction chromène.

Une analyse DSC jusqu'à 350 °C de EUG CAT après traitement thermique préalable jusqu'à 220 °C a été effectuée afin de confirmer que l'exotherme [5] de la Figure 5.6 est bien attribué à la polymérisation de la fonction allyle et non à un début de dégradation par exemple (Figure 5.9). Les premiers exothermes ont disparu grâce au traitement thermique préalable, et seul l'exotherme [5] est observé. Le polymère obtenu est bien insoluble dans le THF après 350 °C, montrant la formation d'un polymère tridimensionnel, par la réaction de la fonction allyle. D'après les caractérisations réalisées, pour l'amorçage cationique, les exothermes [2] et/ou [3] sont attribués à la polymérisation de la fonction chromène et l'exotherme [5] est attribué à la fonction allyle.

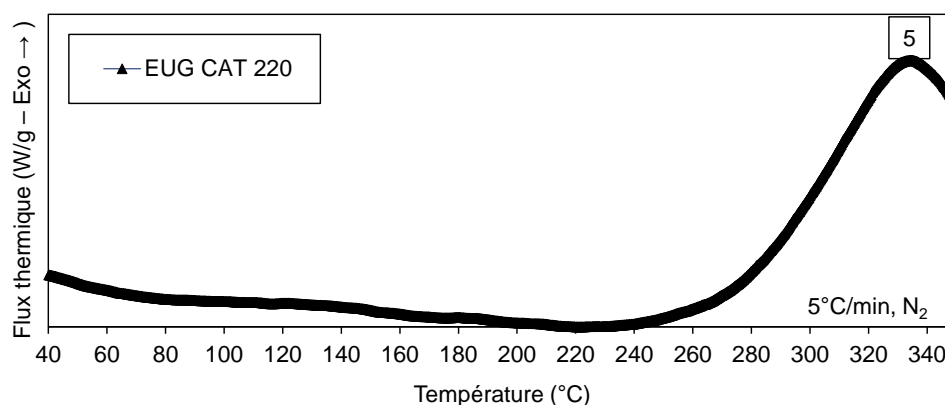


Figure 5.9 : Thermogramme DSC de EUG CAT après traitement thermique jusqu'à 220 °C

III.2 Distribution de masses molaires de l'eugénol chromène polymérisé jusqu'à 220 °C (thermoplastique)

La distribution de masse de EUG CAT polymérisé jusqu'à 220°C, c'est-à-dire du polymère ne présentant plus de signaux correspondant à la fonction chromène en RMN ¹H, a été évaluée par SEC avec un étalonnage en équivalent de polystyrène (Figure 5.10). Dans ces

conditions, le polymère EUG CAT couvre une large gamme de masses molaires comprises entre $20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($t_r = 21\text{ min}$) et quelques centaines de $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($t_r = 28,5\text{ min}$). Il se forme donc bien des chaînes de degré de polymérisation élevé à partir des monomères à fonctions chromène, mais la largeur de la distribution traduit la contribution importante des réactions de transfert.

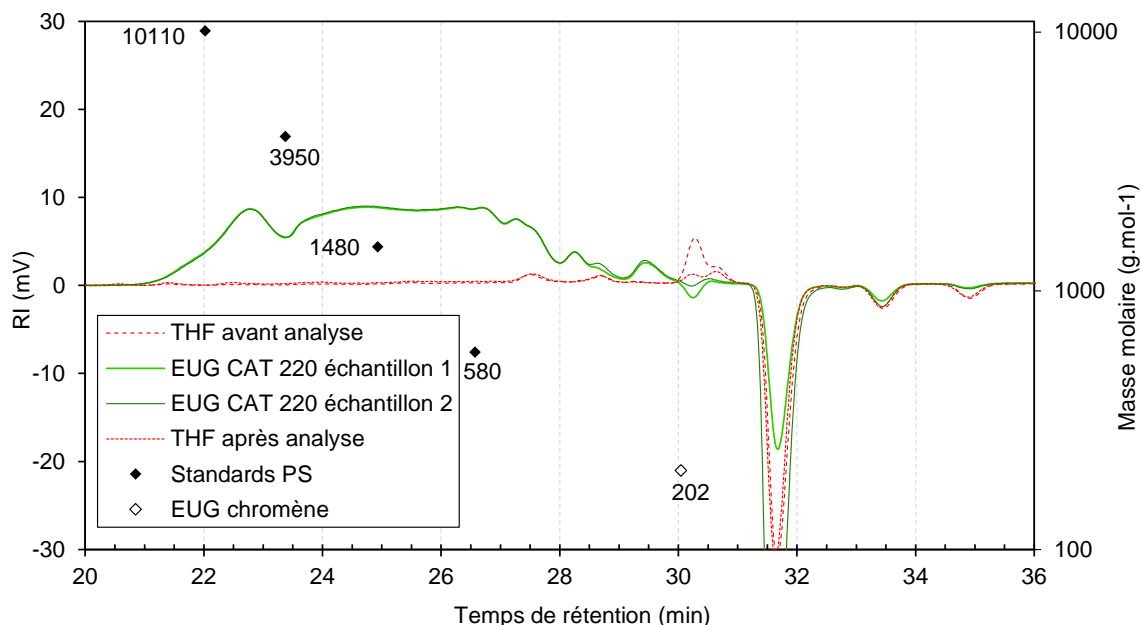


Figure 5.10 : Chromatogrammes (THF) SEC de EUG CAT après traitement thermique jusqu'à 220 °C

La fonction chromène est activée par amorçage cationique et permet une diminution nette de la température initiale de polymérisation. Cependant, la fonction allyle n'est pas activée par l'amorçage cationique comme suggéré dans la littérature. La polymérisation de cette structure ne permet donc pas d'obtenir un polymère tridimensionnel.

IV. Polymérisation cationique de l'isoeugénol chromène (IEUG)

L'étude de la polymérisation de IEUG a été effectuée à partir de deux lots obtenus par deux procédés différents (Tableau 5.5).

Le premier lot a été synthétisé par la voie ②[Ⓐ], catalysée avec Cu(I)Cl puis purifié par distillation. Il a été utilisé pour comparer les différents modes d'amorçage ainsi que pour une étude mécanistique spectroscopique de la polymérisation (IEUG1).

Le deuxième lot a été synthétisé par la voie ②[Ⓑ], utilisant le catalyseur à l'or(I) puis purifié par chromatographie sur colonne. Ce lot a été utilisé pour réaliser une étude précise de la polymérisation et des paramètres physico-chimiques à différents paliers de température

(IEUG2). De la même façon que pour EUG, les amorceurs utilisés sont le DCP pour l'amorçage radicalaire et le Bluesil 2074 pour l'amorçage cationique.

Tableau 5.5 : Substrats et conditions utilisés pour l'étude de la polymérisation de IEUG

Substrat	Procédé de synthèse du monomère	DCP (%massique)	Bluesil 2074 (%massique)
IEUG1	Voie ②④ - Cu(I)Cl et distillé	-	-
IEUG1 RAD	Voie ②④ - Cu(I)Cl et distillé	0,50	-
IEUG1 CAT	Voie ②④ - Cu(I)Cl et distillé	0,15	0,50
IEUG2 CAT	Voie ②⑥ - Or(I) et purification par chromatographie sur colonne	0,15	0,50

IV.1 Influence des modes d'amorçage (lot IEUG1)

IV.1.1 Profil et enthalpie de polymérisation

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a permis d'étudier la polymérisation des trois formulations (Tableau 5.6 et Figure 5.11).

Une nouvelle fois, les exothermes de IEUG1 et IEUG1 RAD sont très similaires. La température initiale de polymérisation de IEUG1 CAT est d'environ 90 °C, c'est-à-dire inférieure de 130 °C à celles de IEUG1 et IEUG1 RAD, et les exothermes à très hautes températures ont disparu. Ce résultat suggère que l'amorceur cationique est cette fois actif sur les deux fonctions réactives présentes dans la molécule (chromène et propényle).

La présence des deux exothermes [1] et [2] vont également dans ce sens. Les températures des maxima de chaque pic suggèrent que l'exotherme [1] est attribuable à la polymérisation de la fonction propényle et l'exotherme [2] à celle de la fonction chromène. Cependant, la copolymérisation ou la polymérisation en parallèle des deux fonctions ne sont pas exclues et les deux pics pourraient simplement correspondre à un ralentissement de la polymérisation à cause de la vitrification du milieu, puis reprise de la polymérisation par gain de mobilité avec l'augmentation progressive de la température.

L'exotherme [3] n'est d'ailleurs pas attribué avec précision, et pourrait également correspondre à une reprise de la polymérisation après vitrification du milieu.

Les polymères sont insolubles dans le THF après l'analyse jusqu'à 350 °C, montrant une réticulation totale.

De ce fait, l'exotherme [4] englobe la polymérisation des fonctions propényle et chromène pour IEUG1 et IEUG1 RAD, avec une enthalpie estimée à 238 J/g et 246 J/g respectivement (avec peu de précision car l'exotherme ne revient pas à la ligne de base) et déterminée pour IEUG1 CAT avec 365 J/g. Ce résultat est conforme au cahier des charges recherché (< 500 J/g).

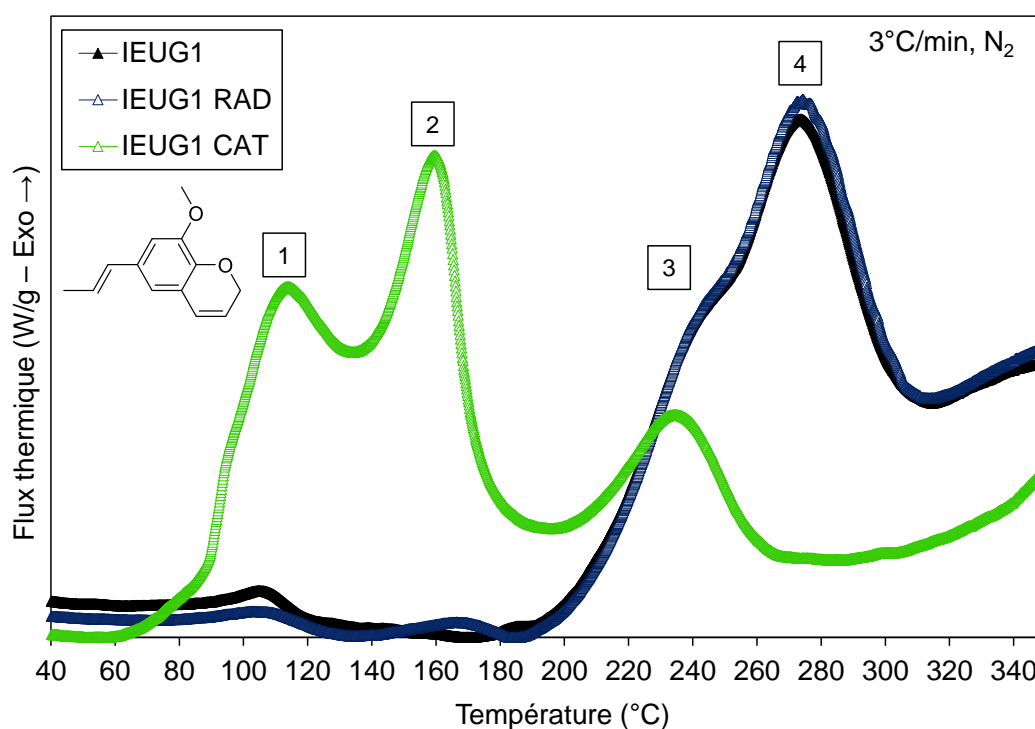
Tableau 5.6 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC de IEUG1, IEUG1 RAD et IEUG1 CAT

Substrat	$T_{p,0}$ (°C) ⁽¹⁾	$T_{p,max}$ (°C) ⁽²⁾				Enthalpie (J/g)	Solubilité THF ⁽³⁾
		1	2	3	4		
IEUG1	219	105	-	242	273	238	Insoluble
IEUG1 RAD	219	105	-	242	273	246	Insoluble
IEUG1 CAT	86	114	159	235	-	365	Insoluble

(1) Température globale de début de polymérisation (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)

(2) Températures des maxima des pics d'exothermes

(3) Solubilité après ouverture de la capsule DSC, donc après un traitement thermique à 350 °C


Figure 5.11 : Thermogrammes DSC de IEUG1, IEUG1 RAD et IEUG1 CAT

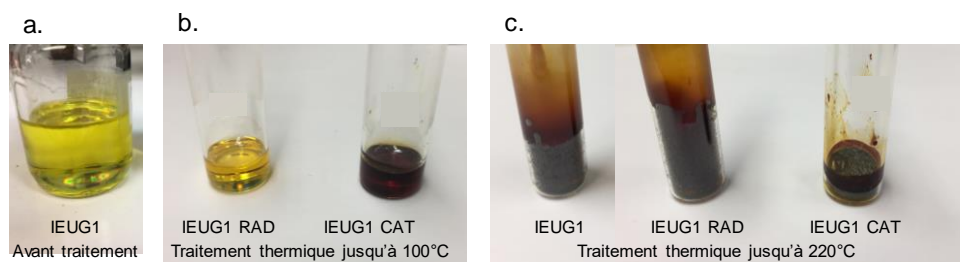
IV.1.2 Polymérisation

Les trois formulations sont polymérisées par traitement thermique graduel de 100 à 220 °C par palier de 40 °C dans un pilulier ouvert afin d'évaluer la perte de masse et leur capacité à former un polymère tridimensionnel (Tableau 5.7).

La perte de masse est de 2 % pour IEUG1 et inférieure à 1 % pour IEUG1 RAD et IEUG1 CAT. Ces valeurs sont à nouveau à prendre avec précaution car les observations macroscopiques montrent une nouvelle fois un phénomène de condensation important sur les parois des piluliers des formulations IEUG1 et IEUG1 RAD (Figure 5.12.c). En revanche, IEUG1 CAT ne présente pas de condensation sur les parois, montrant sa capacité à former le réseau polymère avant le début de l'évaporation du monomère.

Tableau 5.7 : Traitement thermique et pertes de masse lors de la polymérisation de IEUG1

Substrat	Traitement thermique Température/Durée (°C/heures)	Echelle (g)	Perte de masse (%)	Solubilité THF
IEUG1	100/2 – 140/2 – 180/2 – 220/2	0,55	2,1	Soluble
IEUG1 RAD	100/2 – 140/2 – 180/2 – 220/2	0,71	0,6	Soluble
IEUG1 CAT	100/2 – 140/2 – 180/2 – 220/2	0,69	0,2	Insoluble

**Figure 5.12** : Aspects de IEUG1 avant traitement thermique (a.), IEUG1 RAD et IEUG1 CAT après traitement thermique jusqu'à 100 °C (b.) et IEUG1, IEUG1 RAD et IEUG1 CAT après traitement thermique jusqu'à 220 °C (c.)

Les aspects macroscopiques de IEUG1 RAD et IEUG1 CAT après traitement thermique jusqu'à 100 °C montrent clairement une réactivité différente (Figure 5.12.b.).

Après traitement jusqu'à 220 °C, les polymères issus de IEUG1 et IEUG1 RAD sont solubles dans le THF sans montrer de signe de gélification (Tableau 5.8). En revanche, IEUG1 CAT est insoluble dans le THF, il présente un taux de gel légèrement supérieur à 100 % et un taux de sorption de THF de 0,6 %. Le taux de gel supérieur à 100 % pourrait indiquer une fixation d'eau, d'oxygène ou la présence de solvant piégé.

Tableau 5.8 : Taux de sorption et taux de gel de IEUG1, IEUG1 RAD et IEUG1 CAT après traitement thermique jusqu'à 220 °C

Substrat	Masse (mg)	Taux de sorption (%) ⁽¹⁾	Taux de gel (%)
IEUG1	30	ND	0
IEUG1 RAD	25	ND	0
IEUG1 CAT	33	0,6	> 100

(1) ND = Non déterminé car la fraction de gel est égale à 0

IV.1.3 Changement spectroscopique par RMN ¹H après traitement thermique jusqu'à 220 °C

La solubilité dans les solvants organiques de IEUG1 et IEUG1 RAD permet d'effectuer une analyse spectroscopique de RMN des polymères obtenus et de les comparer au monomère (Figure 5.13). Le traitement thermique montre clairement l'apparition d'espèces macromoléculaires par l'élargissement des signaux. En revanche, les intégrations des

signaux correspondant aux fonctions chromène et propényle n'indiquent pas de réactivité préférentielle d'une fonction par rapport à l'autre.

Le polymère issu de IEUG1 CAT est insoluble dans le chloroforme deutéré. La polymérisation cationique de l'isoeugénol chromène permet donc l'activation des fonctions chromène et propényle.

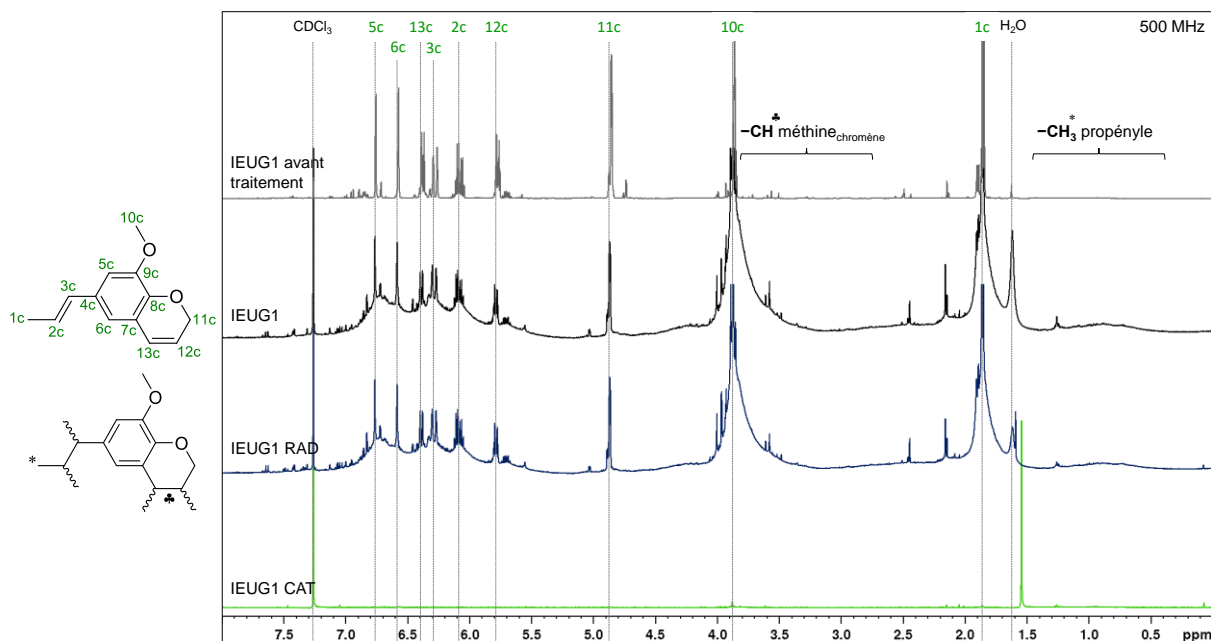


Figure 5.13 : Spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 500 MHz) de IEUG1 avant traitement thermique et de IEUG1, IEUG1 RAD et IEUG1 CAT après traitement thermique jusqu'à 220 °C

L'amorçage cationique permet d'obtenir un polymère tridimensionnel insoluble à partir du composé isoeugénol chromène.

IV.2 Homopolymérisation cationique de l'isoeugénol chromène et évaluation des paramètres physico-chimiques (lot IEUG2)

La copolymérisation monomoléculaire ou intermoléculaire de structures chromène et propényle par voie cationique n'a jamais été décrite dans la littérature et il n'existe donc aucune donnée sur la polymérisation et les propriétés physico-chimiques d'un tel réseau.

De ce fait, une étude approfondie de la polymérisation à différents paliers de traitement thermique a été réalisée afin de mieux comprendre la formation du réseau.

IV.2.1 Étude séquencée de la polymérisation

IV.2.1.1 Traitement thermique, aspects et prélèvements

Les aspects de la formulation brute et en solution dans le chloroforme deutéré sont présentés après chaque palier du traitement thermique (Figure 5.14). La formulation change rapidement de couleur à partir du palier à 100 °C. À partir de T4, le barreau est démoulé et la cuisson est poursuivie hors du moule. Un recuit à 250 °C pendant 4 heures a été réalisé afin d'étudier l'influence sur les propriétés thermomécaniques.

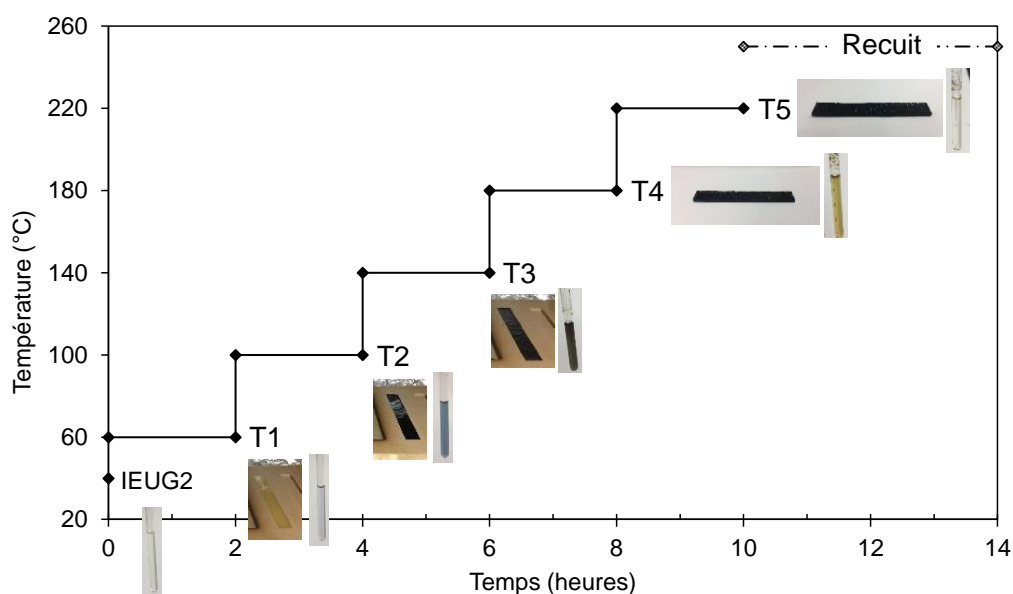


Figure 5.14 : Traitement thermique et aspects après chaque palier de la polymérisation de IEUG2 CAT

À chaque palier du traitement thermique, la perte de masse, la solubilité et différentes analyses ont été réalisées (Tableau 5.9).

Les pertes de masse sont plus élevées que celles mesurées en pilulier, phénomène expliqué probablement par la surface de contact supérieure avec l'air du dispositif (6 % après T5).

La formulation devient partiellement soluble dans le chloroforme deutéré à partir de T3 et le réseau devient totalement insoluble dans le THF à partir de T5.

Le taux de gel et le taux de sorption ont été déterminés pour les polymères obtenus à l'issue de T5 et du recuit (Tableau 5.10). Le taux de gel est de 99,3 % pour les deux polymères. En revanche, le taux de sorption est d'environ 5 % dans le cas du polymère obtenu à l'issue de T5 alors qu'il n'est plus que d'environ 0,7 % à l'issue du recuit, pouvant s'expliquer par une éventuelle densification du réseau.

Tableau 5.9 : Températures, pertes de masse, solubilité et analyses réalisées à chaque palier de la polymérisation de IEUG2 CAT

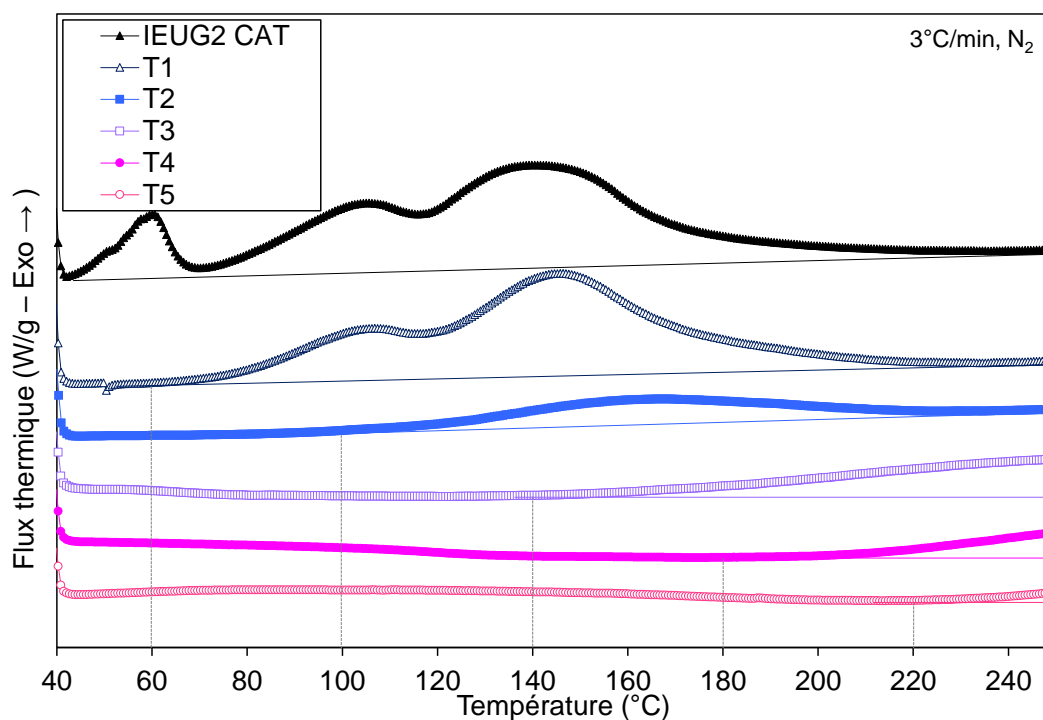
Palier	Temp. (°C)	Durée (heures)	Perte de masse (%)	Solubilité THF	DSC	RMN ¹ H	Taux de coke	DMA
IEUG2	-	0	0	soluble	☑	☑	-	-
T1	60	2	1,0	soluble	☑	☑	-	-
T2	100	2	2,4	soluble	☑	☑	-	-
T3	140	2	3,8	≈ soluble	☑	☑	-	-
T4	180	2	5,8	≈ soluble	☑	☑	-	-
T5	220	2	6,0	insoluble	☑	☑	☑	☑
Recuit	250	6	+0,4	insoluble	-	-	☑	☑

Tableau 5.10 : Taux de sorption et taux de gel de IEUG2 CAT

Substrat	Masse (mg)	Taux de sorption (%)	Taux de gel (%)
IEUG2 CAT T5	29	4,8	99,3
IEUG2 CAT Recuit	27	0,7	99,3

IV.2.1.2 Suivi de la polymérisation par DSC

L'enthalpie de polymérisation résiduelle a été évaluée à chaque palier du traitement thermique par DSC (Figure 5.15).


Figure 5.15 : Thermogrammes DSC à chaque palier de la polymérisation de IEUG2 CAT

Le profil de l'exotherme et l'enthalpie totale de polymérisation de la résine sont différents de ceux obtenus dans le cas du lot IEUG1, avec un amorçage à plus basse température de la polymérisation et une enthalpie inférieure de près de 100 J/g. La conversion globale à chaque palier est déterminée par le rapport de l'enthalpie à un palier T sur l'enthalpie globale de IEUG2 CAT à T0 (Tableau 5.11 et Figure 5.16).

La conversion est graduelle au cours du temps et pourrait indiquer une vitrification progressive du milieu à chaque palier du traitement thermique, car les polymérisations cationiques sont réputées très rapides et l'avancement devrait logiquement être plus avancé même à basse température. L'augmentation de la température permettrait de redonner de la mobilité aux espèces réactives et d'augmenter la conversion par palier. Ces valeurs ne donnent en revanche aucune indication sur une éventuelle réactivité préférentielle d'une des deux fonctions.

Tableau 5.11 : Enthalpies de polymérisation à chaque palier de la polymérisation de IEUG2 CAT

Palier	Enthalpie (J/g)	$\frac{\Delta H_{\text{résiduel}}(T)}{\Delta H_{\text{IEUG2 CAT}}}$ (%)	Type d'intégration (droites sur la Figure 5.15)
IEUG2 CAT	283	100	Linéaire
T1	229	81	Linéaire
T2	130	46	Linéaire
T3	58	21	Extrapolation angle droit avec la ligne de base
T4	32	11	Extrapolation angle droit avec la ligne de base
T5	8	3	Extrapolation angle droit avec la ligne de base

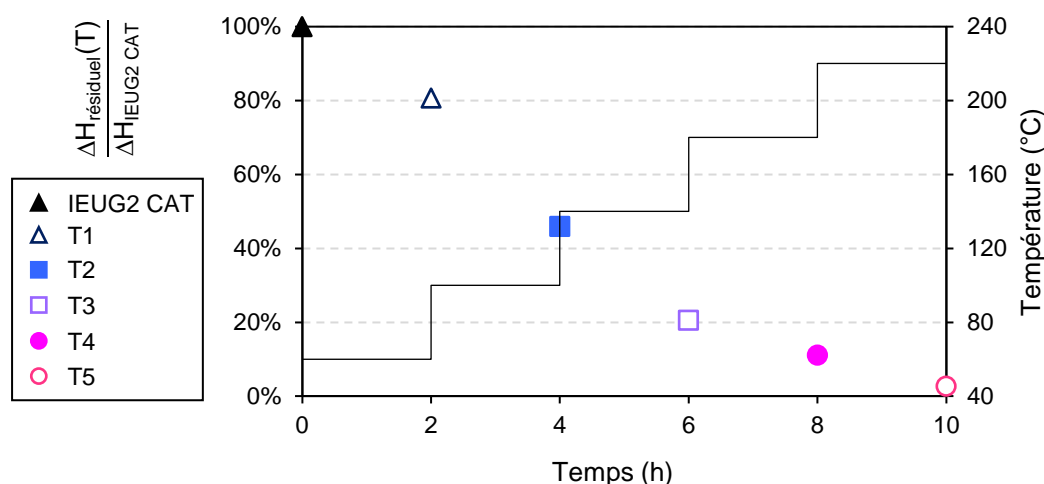


Figure 5.16 : Enthalpie résiduelle à chaque palier de la polymérisation de IEUG2 CAT déterminée par DSC

IV.2.1.3 Suivi de la polymérisation par RMN ¹H

Le suivi par spectroscopie de RMN a permis d'avoir des informations structurales plus précises (Figure 5.17). Les spectres et les valeurs des intégrations sont à prendre avec

précaution car la résine n'est plus totalement soluble dans le chloroforme deutéré à partir de T3 (la proportion d'insoluble est toutefois relativement faible et le suivi est jugé représentatif).

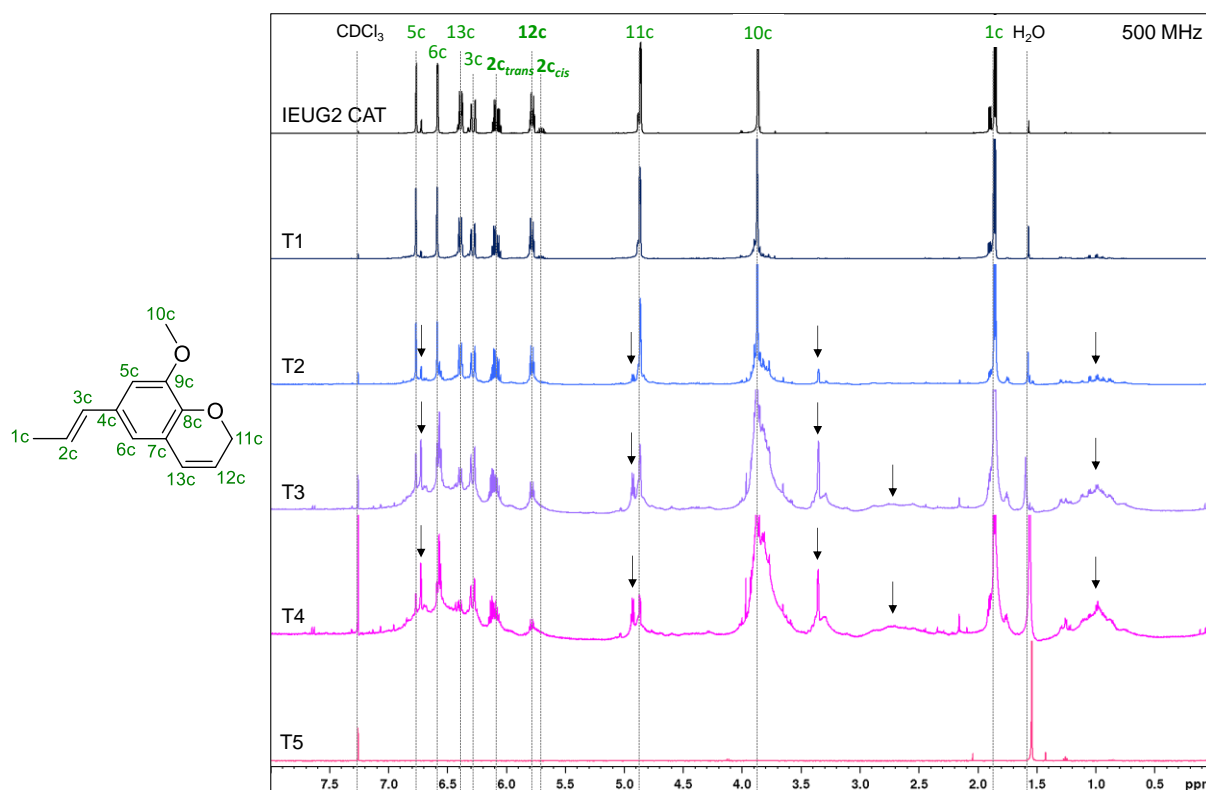


Figure 5.17 : Spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 500 MHz) à chaque palier de la polymérisation de IEUG2 CAT

D'un point de vue qualitatif, l'apparition d'espèces macromoléculaires est suggérée par l'élargissement des signaux. Le signal correspondant au méthoxyle du substrat isoeugénol est très peu variable au cours du traitement thermique, indiquant qu'il n'est pas impacté par la polymérisation, il est donc utilisé comme étalon interne pour l'intégration des autres protons.

Comme attendu, les signaux correspondant aux fonctions chromène et propényle diminuent au cours du temps. En revanche, cinq nouveaux signaux apparaissent au cours du traitement thermique à respectivement 6,72, 4,93, 3,35, 2,69 et 1,00 ppm (représentés par des flèches sur la figure). Le large massif à 2,69 ppm pourrait correspondre à l'apparition des divers protons méthines issus de la polymérisation des insaturations. Le massif à 1,00 ppm est généralement attribué à des protons aliphatiques et pourrait correspondre au changement de déplacement chimique du groupement méthyle du propényle désormais porté par un carbone saturé. Par exemple, à T4, l'intégration du groupement méthyle du propényle 1c a diminué par trois environ, du même ordre de grandeur que l'intégration du proton 2c. Les trois signaux à 6,72 ppm, 4,93 ppm et 3,35 ppm ont fait l'objet d'une étude plus approfondie et seront discutés dans la partie IV.3 de ce chapitre, p.207.

Les intégrations sont donc étalonnées entre 3,70 ppm et 4,00 ppm pour 3H, signal correspondant au méthoxyle de la structure isoeugénol chromène, supposé d'intégration

invariante au cours de la polymérisation. Les intégrations des signaux des protons présents dans les fonctions réactives d'intérêt sont regroupées dans le Tableau 5.12 et des représentations graphiques des variations sont proposées dans la Figure 5.18.

Tableau 5.12 : Valeurs d'intégration des protons des fonctions réactives à chaque palier de la polymérisation de IEUG2 CAT

Palier	1c	2c _{trans} + 2c _{cis}	3c	10c	11c	12c	13c
IEUG2 CAT	2,91	0,95	0,94	3,00	1,89	0,94	0,96
T1	2,38	0,79	0,79	3,00	1,49	0,81	0,84
T2	1,57	0,59	0,54	3,00	1,10	0,50	0,40
T3	1,29	0,39 (cis)	0,54	3,00	0,26	0,17	0,24
T4	1,10	0,34	0,47	3,00	0,14	0,07	0,15
T5			Insoluble CDCl ₃				

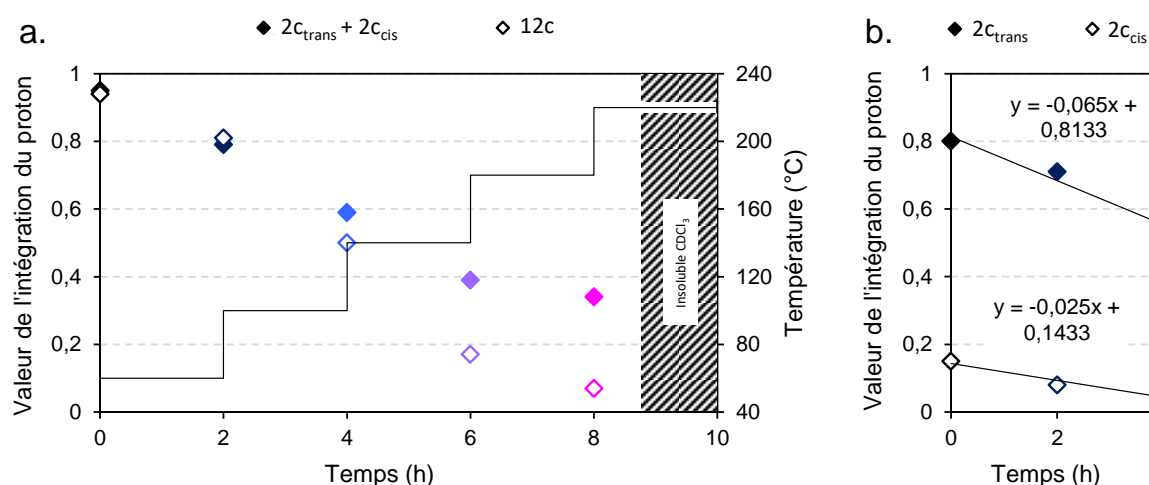


Figure 5.18 : Diminution de la valeur de l'intégration des protons 2c et 12c (a.) et diminution de la valeur de l'intégration des protons des isomères 2c_{trans} et 2c_{cis} (b.) à chaque palier de la polymérisation de IEUG2 CAT, déterminées par RMN ¹H

Les signaux correspondant aux protons 2c pour la fonction propényle et 12c, pour la fonction chromène sont les plus représentatifs. En effet, l'élargissement des signaux issus de l'apparition du réseau macromoléculaire ne se situe pas dans cette gamme de déplacement chimique. Le proton 2c apparaît sous forme de deux signaux correspondant aux formes (*Z*) et (*E*), présentes dans le substrat isoéugénol commercial initial (ratio molaire d'environ 13/87 *Z/E*, ce ratio est d'environ 16/84 *Z/E* pour l'isoéugénol chromène).

Le suivi des valeurs d'intégration des protons 2c et 12c au cours du traitement thermique montre que la diminution est similaire lors du premier palier à 60 °C, et que la diminution de 12c devient plus importante à partir du palier à 100 °C pour finir avec un écart d'environ 0,30 après le palier à 180 °C (Figure 5.18.a.). Ces résultats indiquent clairement une réactivité plus élevée de la fonction chromène par rapport à la fonction propényle.

Le suivi de l'intégration des protons $2c_{cis}$ et $2c_{trans}$ jusqu'à T3 montre que l'intégration du proton $2c_{trans}$ diminue plus rapidement (le signal relatif à $2c_{cis}$ disparaît après T3 - Figure 5.18.b.). Ce résultat est contradictoire avec les données trouvées dans la littérature, indiquant que dans le cas de la fonction propényle, l'isomère *cis* est plus réactif à cause de l'encombrement stérique lié au groupe méthyle terminal. Cependant, la différence de concentration initiale des deux fonctions dans le milieu pourrait expliquer ces observations.

IV.2.2 Taux de coke

La stabilité thermique des polymères issus du lot IEUG2 CAT a été évaluée par TGA avec les polymères cuits jusqu'à 220 °C (T5) et recuit à 250 °C pendant 4 h (Tableau 5.13 et Figure 5.19). Deux essais par échantillon sont présentés afin d'avoir des résultats moyennés.

Tableau 5.13 : Indicateurs de la stabilité thermique extraits des TGA de IEUG2 CAT polymérisé jusqu'à 220 °C et après recuit à 250 °C pendant 4 heures

Substrat	$T_{d,0}$ (°C) ⁽¹⁾	$T_{d,5}$ (°C) ⁽²⁾	$T_{d,50}$ (°C) ⁽³⁾	$T_{d,max}$ (°C) ⁽⁴⁾	Taux de coke à 900°C (%)
IEUG2 CAT 220 e1	136	373	411	396	47
IEUG2 CAT 220 e1	107	366	410	391	44
IEUG2 CAT 250 e2	246	377	412	395	44
IEUG2 CAT 250 e2	119	375	409	395	44

- (1) Température initiale de dégradation (déterminée à une perte de masse de 0,5 %)
 (2) Température à une perte de masse de 5 %
 (3) Température à laquelle 50 % de la perte de masse finale est atteinte
 (4) Température lorsque la vitesse de la perte de masse atteint son maximum (max de la dérivée)

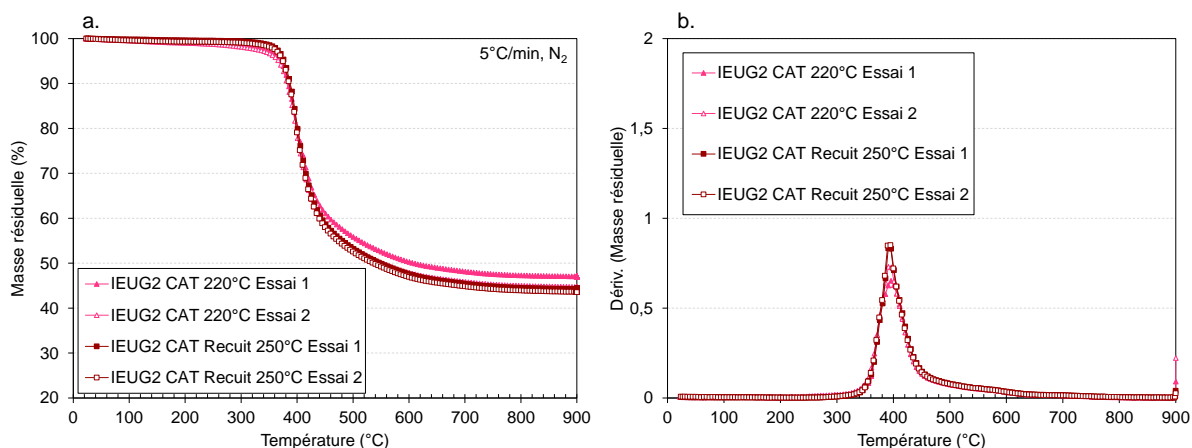


Figure 5.19 : Pertes de masse déterminées par TGA (a.) et leurs dérivées (b.) de IEUG2 CAT polymérisés jusqu'à 220 °C et après recuit à 250 °C pendant 4 heures

Quels que soient les essais effectués, le taux de coke est inférieur à 50 %. La température à 5 % de perte de masse est tout de même autour de 370 °C et le maximum de pic de tangente est à environ 400 °C. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans le cas de RES bischromène aux Chapitres 2 et 3, p.111 et p.136 respectivement. Ce résultat indique

que la température initiale de dégradation n'est que peu impactée par la substitution d'une fonctionnalité chromène par une fonction propényle.

En revanche, le taux de coke inférieur de près de 20 % indique une capacité de cokéfaction beaucoup plus faible, expliquée probablement par une proportion molaire d'hydrogène plus importante et une densité de réticulation plus faible. Ce dernier point est primordial pour assurer la cohésion du réseau lors de la rupture des liaisons. À titre d'exemple, le taux de coke de 56 % de EUG COU bischromène, ayant une structure relativement hydrogénée, montre que le taux d'aromatique n'est pas le seul facteur influent. De plus, le coke est cassant sous une légère pression, confortant la densité de réticulation plus faible du polymère obtenu à partir de l'isoeugénol chromène.

La densité de réticulation est grandement influencée par le nombre de centre actif propageant lors de la polymérisation, et ce nombre est directement lié à la quantité de catalyseur introduit, et encore plus particulièrement dans des systèmes qui vitrifient rapidement. Les quantités faibles utilisées dans cette étude (0,1 % molaire de Bluesil 2074, ou 0,5 % massique) suggèrent des améliorations possibles par ajustement adéquat de la quantité de catalyseur.

IV.2.3 Propriétés thermomécaniques

Les propriétés thermomécaniques des polymères issus du lot IEUG2 CAT ont été évaluées par DMA avec les polymères cuits jusqu'à 220 °C (T5) et recuits à 250 °C pendant 4 h (Tableau 5.14 et Figure 5.20).

La température de transition vitreuse est de 185 °C pour le polymère traité jusqu'à 220 °C, puis atteint une valeur d'environ 250°C lorsqu'il est recuit à 250 °C pendant 4 h. Ces valeurs sont largement inférieures à celles trouvées pour RES bischromène (environ 360 °C), mais elles sont supérieures ou égales à celles des résines phénoliques (entre 190 °C et 250 °C) [191].

Le module de conservation est de 1350 MPa à T5, puis augmente à une valeur de 2000 MPa à l'issue de recuit à 250 °C pendant 4 h, valeurs également inférieures à celle de RES bischromène (environ 3400 MPa).

Tableau 5.14 : Indicateurs des propriétés thermomécaniques extraits des DMA de IEUG2 CAT polymérisé jusqu'à 220 °C et après recuit à 250 °C pendant 4 heures

Substrat	E'_v (MPa) ⁽¹⁾	E'_c (MPa) ⁽²⁾	T_α (°C) ⁽³⁾	$T_{\max \tan \delta}$ (°C) ⁽⁴⁾
IEUG2 CAT 220	1350	120	185	200
IEUG2 CAT 250	2000	315	252	278

(1) Module de conservation au plateau vitreux à 100 °C

(2) Module de conservation au plateau caoutchoutique

(3) Température de la manifestation mécanique de la transition vitreuse T_α déterminée à l'intersection des tangentes du plateau vitreux et du point d'inflexion du module de conservation E'

(4) Température au maximum de $\tan \delta$ avec $\tan \delta = E''/E'$

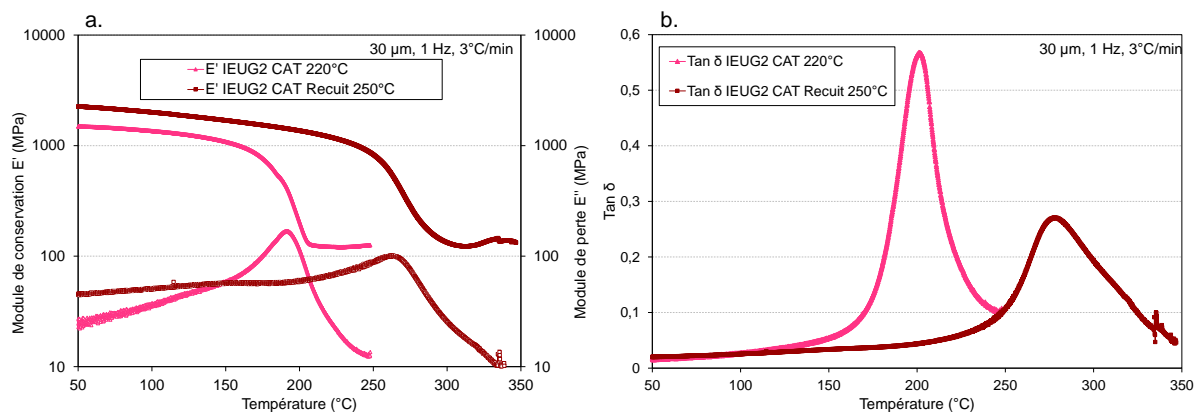


Figure 5.20 : Thermogrammes DMA de IEUG2 CAT polymérisé jusqu'à 220 °C et après recuit à 250 °C pendant 4 heures

Ces résultats illustrent une nouvelle fois la différence de la nature du réseau issu de la polymérisation des fonctions chromène et propényle et probablement la plus faible densité de réticulation.

L'étude approfondie de la polymérisation de IEUG CAT a permis d'identifier une polymérisation progressive au fil des paliers du traitement thermique, en opposition avec la polymérisation de RES bischromène où la conversion devient quasiment totale à partir d'une température donnée. Les analyses de RMN ont montré l'apparition de nouveaux pics à des déplacements chimiques inattendus, indiquant l'apparition d'une nouvelle structure au sein de la formulation. La consommation de la fonction chromène lors de la polymérisation est plus rapide que la fonction propényle, suggérant une réactivité plus importante par amorçage cationique.

Le taux de coke est inférieur à 50 % et le recuit n'a pas d'influence sur cette propriété. Les propriétés thermomécaniques sont largement plus faibles que dans le cas de RES bischromène et le recuit à 250 °C pendant 4 h permet d'augmenter la température de transition vitreuse d'environ 70 °C jusqu'à 250 °C.

Cette étude indique une densité de réticulation globalement faible et soulève des questions sur la nature du réseau obtenu aux vues des possibilités offertes par l'homopolymérisation ou la copolymérisation des fonctions chromène et propényle.

IV.3 Étude structurale de la polymérisation et du réseau (lot IEUG1)

Les réseaux thermodurcissables sont complexes à étudier à cause de leur insolubilité à l'état réticulé. En plus de former un réseau insoluble, l'isoeugénol chromène contient deux fonctions réactives carbone-carbone insaturées de nature proche qu'il est difficile de distinguer, notamment par spectroscopie infrarouge.

Une des méthodes efficaces pour étudier la nature du polymère formé par une fonction donnée est d'utiliser des composés modèles monofonctionnels, qui permettent l'utilisation

des techniques en voie liquide. Les observations sur les composés monofonctionnels seront ensuite comparées à l'analyse infrarouge *in situ* et aux spectres RMN ¹³C solide du réseau issu de l'isoeugénol chromène.

Pour la fonction chromène, le substrat gaïacol, composé modèle présent dans la biomasse, a été chroménisé au laboratoire par la voie ②Ⓐ, par catalyse avec Cu(I)Cl puis distillé (GAIA, Figure 5.21.a.). Pour la fonction propényle, le composé commercial *trans*-anéthol a été sélectionné (ANE, Figure 5.21.b.).

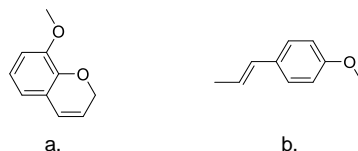


Figure 5.21 : Structure des composés modèles gaïacol chromène (a.) et *trans*-anéthol (b.)

La réactivité des composés a été vérifiée par DSC (Tableau 5.15 et Figure 5.22). Les exothermes de la polymérisation de IEUG1 CAT et GAIA CAT sont semblables, avec la présence de deux pics pour chaque substrat, indiquant que les deux pics observés sur le thermogramme DSC de IEUG1 CAT ne sont pas liés à la réactivité des deux fonctions, mais plutôt à la vitrification très rapide du milieu qui limite la diffusion des centres actifs.

Seule l'enthalpie diffère du fait de la double réactivité de IEUG1 CAT. Ce résultat indique que les fonctions chromène et propényle polymérisent simultanément, ou vraisemblablement copolymérisent.

ANE CAT ne présente qu'un seul pic de polymérisation à 128 °C avec une enthalpie de 250 J/g.

Tableau 5.15 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC de IEUG1 CAT, GAIA CAT et ANE CAT

Substrat	T _{p, 0} (°C) ⁽¹⁾	T _{p, max} (°C) ⁽²⁾	T _{p, f} (°C) ⁽³⁾	Enthalpie (J/g)	Enthalpie (kJ/mol) ⁽⁴⁾	Solubilité THF (T _{analyse} °C) ⁽⁵⁾
IEUG1 CAT	86	114 et 159	280	365	37	Insoluble (350)
GAIA CAT	92	115 et 155	193	282	46	Soluble (240)
ANE CAT	128	145	200	250	37	Soluble (200)

(1) Température initiale de polymérisation (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)

(2) Température du maximum du pic de polymérisation

(3) Température de fin de polymérisation

(4) Enthalpie en kJ/mol de fonction réactive (propényle ou chromène)

(5) Solubilité après ouverture de la capsule DSC, donc après la température maximum atteinte lors de l'analyse

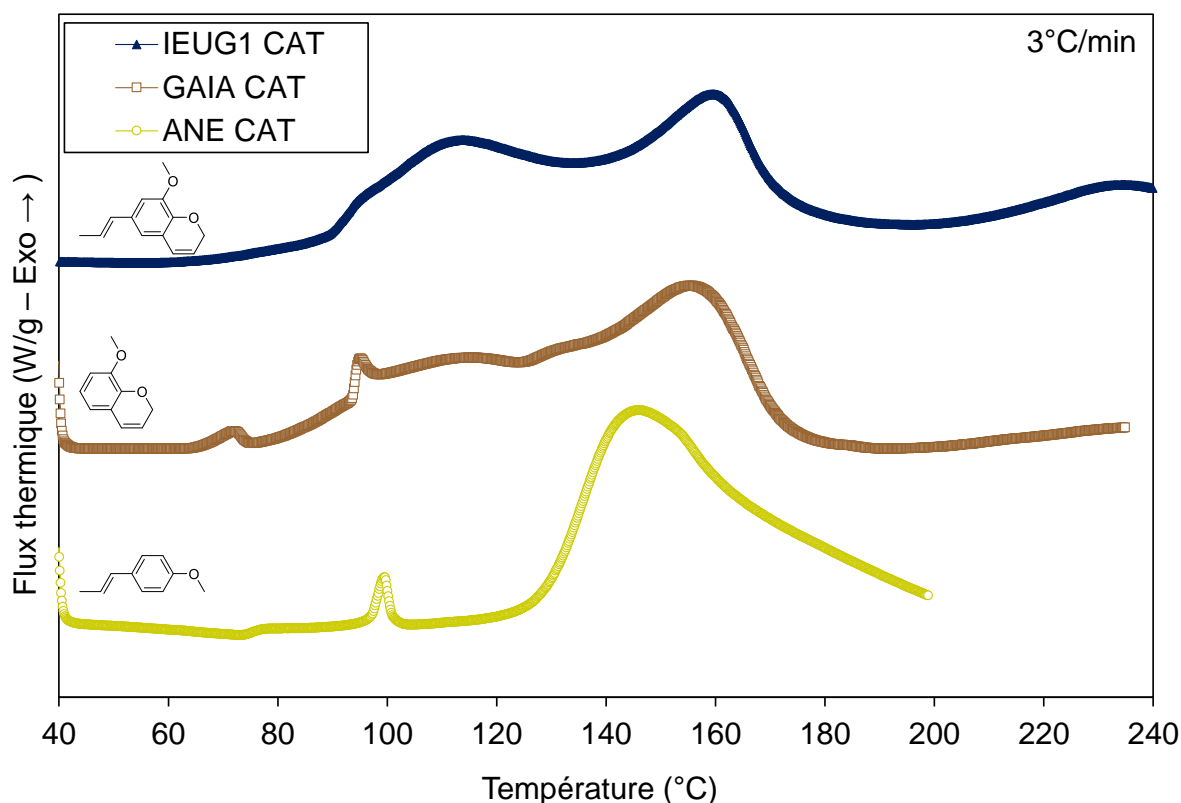


Figure 5.22 : Thermogrammes DSC de IEUG1 CAT, GAIA CAT et ANE CAT

La conversion des enthalpies en kJ/mol de fonctions réactives donne une enthalpie de 46 kJ/mol pour GAIA CAT, de 37 kJ/mol pour ANE CAT et de 37 kJ/mol pour la moyenne des deux fonctions de IEUG1 CAT (Tableau 5.15). La valeur déterminée pour la fonction chromène issue de GAIA CAT de 46 kJ/mol est largement supérieure à la valeur de 28 kJ/mol déterminée pour RES bischromène dans le Chapitre 2, indiquant la limitation de la polymérisation d'une part importante de fonctions chromène dans le cas de RES bischromène.

L'enthalpie de polymérisation de 37 kJ/mol pour le composé ANE CAT, porteur de la fonction propényle, indique qu'il est possible d'atteindre une conversion élevée malgré l'encombrement stérique important apporté par le motif β -méthyle.

D'ordre plus général, l'enthalpie de polymérisation d'une double liaison carbone-carbone, sans aucune influence des substituants, est proche de la différence entre les énergies de liaison π d'un alcène et σ d'un alcane (82-90 kJ/mol), valeur retrouvée lors de la polymérisation de l'éthylène ou du propène par exemple (93 et 84 kJ/mol respectivement) [155]. En revanche, cette valeur diminue considérablement lors de la présence de substituants capables de stabiliser le monomère par résonance ou lors de l'apparition de différences de tension stérique ou de liaisons hydrogènes entre le monomère et le polymère. Par exemple, la stabilisation du monomère par résonance dans le styrène entraîne la diminution de son enthalpie de polymérisation à 73 kJ/mol. Cette diminution ne

suffit cependant pas à expliquer les valeurs beaucoup plus faibles trouvées dans le cas des monomères chromène et propényle, qui sont largement stabilisés par résonance.

En effet, les tensions stériques dans le polymère formé, issues des interactions entre les substituants, se manifestent par des valeurs d'enthalpie beaucoup plus faibles. L'isobutylène et l' α -méthylstyrène sont de bons exemples avec respectivement des enthalpies de polymérisation de 48 et 35 kJ/mol, et constituent pratiquement la plus faible chaleur de polymérisation de tous les monomères. Les valeurs avoisinantes déterminées pour les monomères chromène et propényle indiquent des tensions stériques très importantes dans le polymère issu de ces monomères.

IV.3.1 Analyse spectroscopique IR *in situ*

IV.3.1.1 Étude des composés modèles : *trans*-anéthol (ANE) et gaïacol chromène (GAIA)

La formulation GAIA CAT a pu être étudiée à l'aide du dispositif de chauffe *in situ* entre deux faces NaCl (position verticale). Cependant, la formulation ANE CAT a une viscosité trop faible aux températures étudiées et le composé flue totalement pendant l'analyse. De ce fait, il a été analysé « manuellement » à plusieurs temps de traitement thermique par chauffe en étuve entre deux faces NaCl positionnées à l'horizontal.

La polymérisation a pu être observée malgré des doutes par rapport à une interaction éventuelle des faces NaCl avec les carbocations, qui libèrent des anions chlorures qui sont nucléophiles. Ce type d'interaction a déjà été observé pour d'autres monomères au sein du laboratoire, indiquant probablement une différence de solubilité des anions au sein du monomère.

L'interprétation poussée des spectres IR est complexe même avec des structures simples. L'attribution a été réalisée à l'aide de l'ouvrage de Mateescu [154]. Les discussions et l'attribution des signaux des spectres de ANE et de GAIA seront regroupées ensemble pour permettre une comparaison efficace (Figure 5.23 et Figure 5.24).

Pour ANE, la méthode « manuelle » a été réalisée sur 7 points à une température constante de 135 °C. Les spectres ont été normalisés au point isobestique déterminé à 796 cm^{-1} selon la méthode explicitée dans le Chapitre 3, partie V.1, p.145 (Figure 5.23).

Pour GAIA, 41 points ont été enregistrés avec une augmentation progressive de la température par palier jusqu'à 180 °C. Les spectres ont été normalisés au point isobestique déterminé à 1043 cm^{-1} (Figure 5.24).

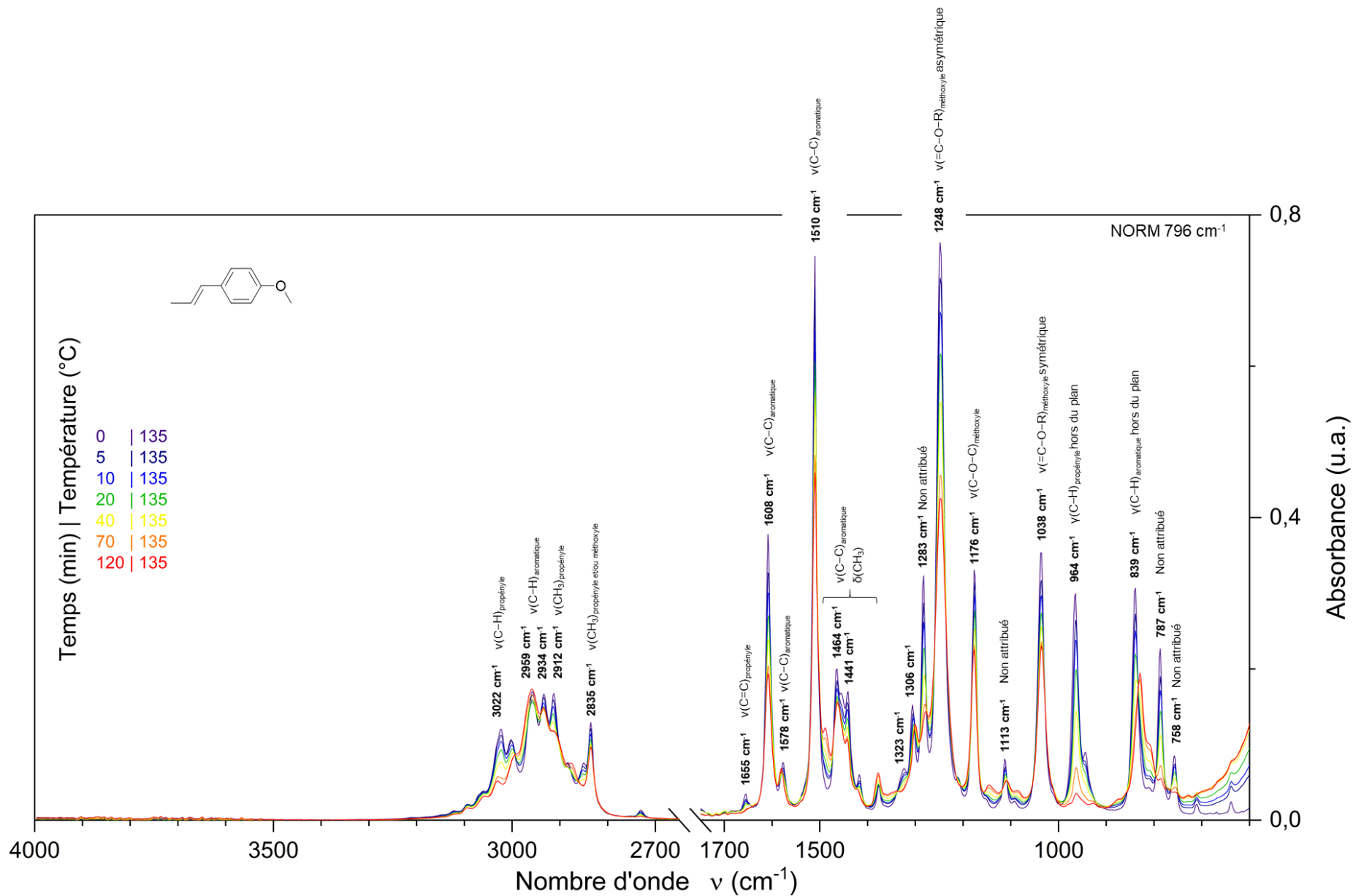


Figure 5.23 : Suivi IR de la polymérisation cationique du *trans*-anéthol (ANE, 0,15 % m de DCP et 0,5 % m de Bluesil 2074), spectres normalisés à 796 cm^{-1}

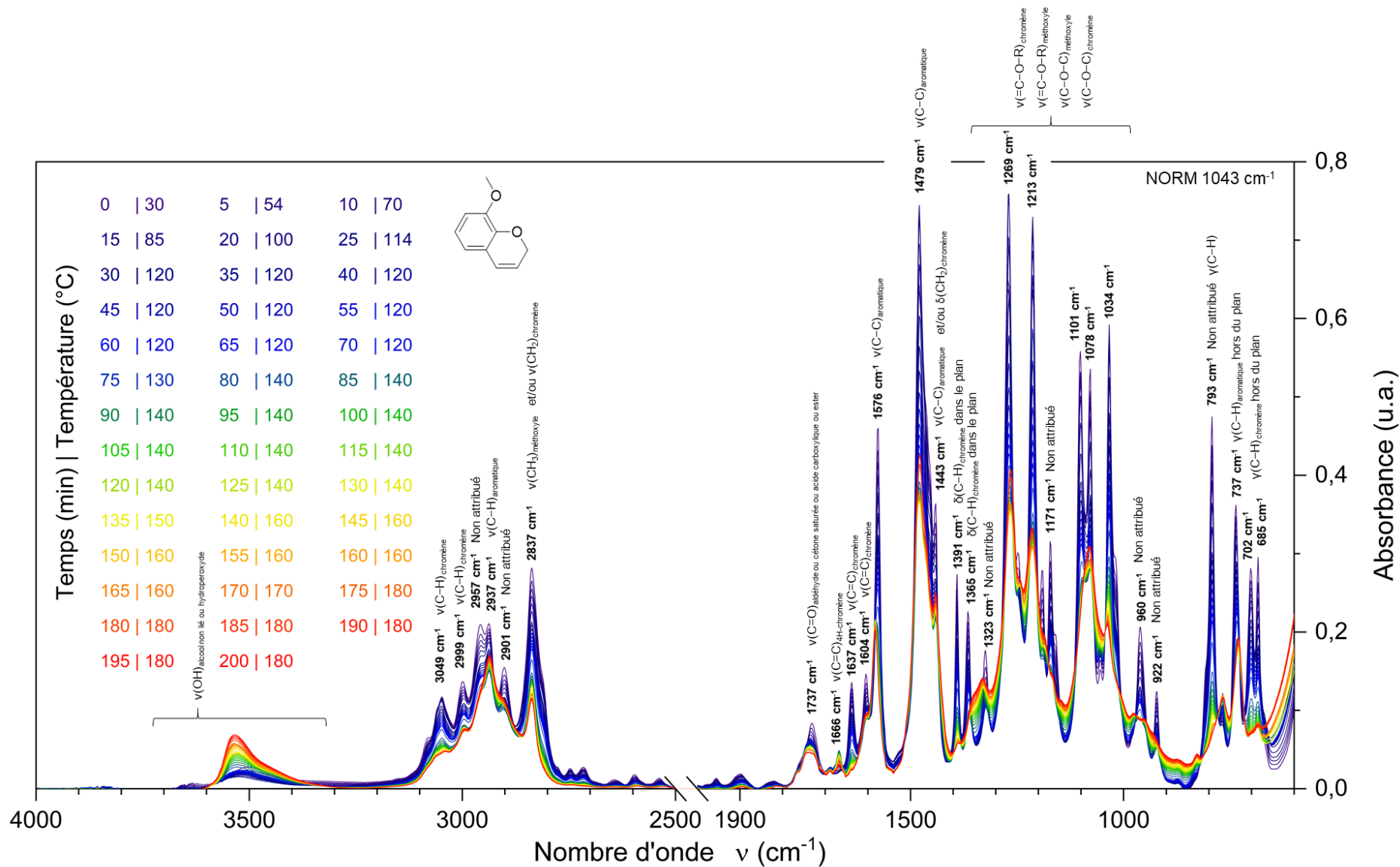


Figure 5.24 : Suivi IR *in situ* de la polymérisation cationique du gaiacol chromène (GAIA, 0,15 % m de DCP et 0,5 % m de Bluesil 2074), spectres normalisés à 1043 cm^{-1}

Région 3600-3200 cm^{-1} . ANE n'a aucun signal dans cette région, alors qu'un signal présent dans GAIA diminue puis augmente au cours du traitement thermique. Conformément aux hypothèses réalisées dans le cas de RES, des molécules d'eau s'évaporent très probablement lors de la montée en température, puis des fonctions hydroxyle sont progressivement formées au sein du réseau. Ce processus est inhérent à la fonction chromène puisqu'aucun signal n'est observé pour ANE.

Région 3100-2700 cm^{-1} . Cette région correspond principalement à la vibration de valence de la liaison C—H. Dans le cas des C—H sp^2 , les bandes correspondantes apparaissent entre 3100 et 3000 cm^{-1} qu'ils soient (*Z*) ou (*E*). Deux bandes sont présentes pour ANE, avec celle à 3022 cm^{-1} qui diminue principalement. Deux bandes sont également présentes dans GAIA, qui dans son cas diminuent de façon globalement équivalente durant le traitement thermique. La présence de deux bandes dès le début du traitement thermique pour GAIA est différente des observations réalisées dans le cas de RES qui ne présente qu'une seule bande.

Région 2700-1700 cm^{-1} . La présence d'une bande invariante lors du traitement thermique à 1737 cm^{-1} dans le cas de GAIA indique que des composés carbonylés sont présents dans le monomère.

Région 1700-1400 cm^{-1} . La région des vibrations de valence des liaisons C=C montre une bande de faible intensité à 1655 cm^{-1} qui diminue au cours du temps dans le cas de ANE, caractéristique de la liaison propényle. En effet, pour les isomères *trans*, plus symétriques, la fréquence croît et l'intensité diminue, ce qui rend la bande difficilement observable.

Dans le cas de GAIA, deux bandes sont observées à 1637 et 1604 cm^{-1} . La bande à 1637 cm^{-1} est caractéristique des alcènes conjugués par un noyau aromatique et l'attribution de la bande à 1604 cm^{-1} n'est pas certaine. Ces résultats semblent concorder au spectre du mélange d'isomère RES bischromène et aux fréquences décrites dans l'ouvrage de Ellis pour les 2H-chromène [78].

L'apparition et l'augmentation d'une bande de faible intensité à 1666 cm^{-1} interroge, elle se trouve à la frontière entre les fréquences de vibration de valence des alcènes et des carbonyles. Elle pourrait notamment correspondre à la déconjugaison de la fonction chromène par rapport au noyau aromatique. Cette déconjugaison pourrait intervenir dans le cas de l'isomérisation du 2H-chromène en 4H-chromène. La fréquence décrite par Ellis dans le cas du 4H-chromène est de 1665 cm^{-1} et constitue donc une piste intéressante [78]. Des analyses supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Région 1400-1000 cm^{-1} . La vibration de déformation dans le plan des liaisons C—H a une large gamme spectrale comprise entre 1450 et 800 cm^{-1} . Cependant, les éthylènes disubstitués symétriquement ont une région plus resserrée comprise entre 1300 et 1400 cm^{-1} en fonction de leur configuration.

Théoriquement, la vibration de déformation dans le plan pour le composé *trans* est interdite en infrarouge, même si parfois une bande de faible intensité vers 1300 cm^{-1} est observée. De ce fait, aucune bande ne peut être attribuée de manière certaine pour ANE, mais l'épaule de faible intensité observé à 1323 cm^{-1} pourrait correspondre.

En revanche, les composés *cis* ont une bande d'intensité moyenne généralement vers 1400 cm⁻¹. La bande à 1391 cm⁻¹ observée dans le spectre de GAIA, qui diminue très nettement lors du traitement thermique, est donc attribuée à la vibration de déformation dans le plan des liaisons C–H du chromène. Cette bande paraît une nouvelle fois dédoublée vers 1365 cm⁻¹.

Région 1000-600 cm⁻¹. La vibration de déformation C–H hors du plan de la fonction propényle est très visible à 964 cm⁻¹ pour ANE, avec un retour à la ligne de base potentiellement très intéressant pour la quantification. Deux bandes de moyenne et de faible intensité à 787 et 758 cm⁻¹, qui diminuent au cours du traitement thermique, n'ont pas été attribuées.

Le spectre est une nouvelle fois plus complexe pour GAIA. Trois bandes non attribuées à 960, 922 et 793 cm⁻¹ disparaissent totalement lors du traitement thermique, particulièrement celle à 793 cm⁻¹ qui est très intense. Cette bande est dans l'intervalle des vibrations de déformation C–H hors du plan des alcènes en configuration *cis*, et pourrait donc correspondre au chromène. Cependant, il a été vu dans les cas des isomères RES bischromène que cette bande est plutôt vers 675 cm⁻¹. Deux bandes, diminuant fortement au cours du traitement thermique, sont d'ailleurs observées dans le cas de GAIA à 702 et 685 cm⁻¹. La bande à 737 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de déformation hors du plan des C–H aromatiques.

Il semblerait que toutes les bandes relatives à l'insaturation de la fonction chromène soient dédoublées dans le composé GAIA. Les bandes relatives à la vibration des liaisons C–H pourraient être dédoublées car chaque insaturation est porteuse de deux hydrogènes avec des environnements chimiques différents (qu'elle soit de valence, dans le plan ou hors du plan). En revanche, la bande relative à la vibration de valence de la liaison C=C n'a pas de raison apparente d'être dédoublée (en général une bande pour chaque double liaison).

IV.3.1.2 Étude de l'isoeugénol chromène IEUG1

L'étude de la polymérisation de IEUG1 par IR avec chauffe *in situ* a été réalisée par une chauffe progressive jusqu'à 140 °C suivi d'un palier à cette température jusqu'à ce que la polymérisation soit considérée comme complète. La normalisation a été réalisée au point isobestique à 748 cm⁻¹ (Figure 5.25).

Région 3600-3200 cm⁻¹. Le profil est relativement similaire à ceux de GAIA ou RES, avec la diminution puis l'augmentation des bandes relatives à la vibration de valence des fonctions –OH. Une bande supplémentaire est présente à 3286 cm⁻¹ mais non attribuée.

Région 3100-2700 cm⁻¹. Les bandes associées à la vibration de valence des liaisons C–H portées par un carbone hybridé sp² dans les composés modèles GAIA et ANE sont retrouvés à 3047, 3018 et 2999 cm⁻¹.

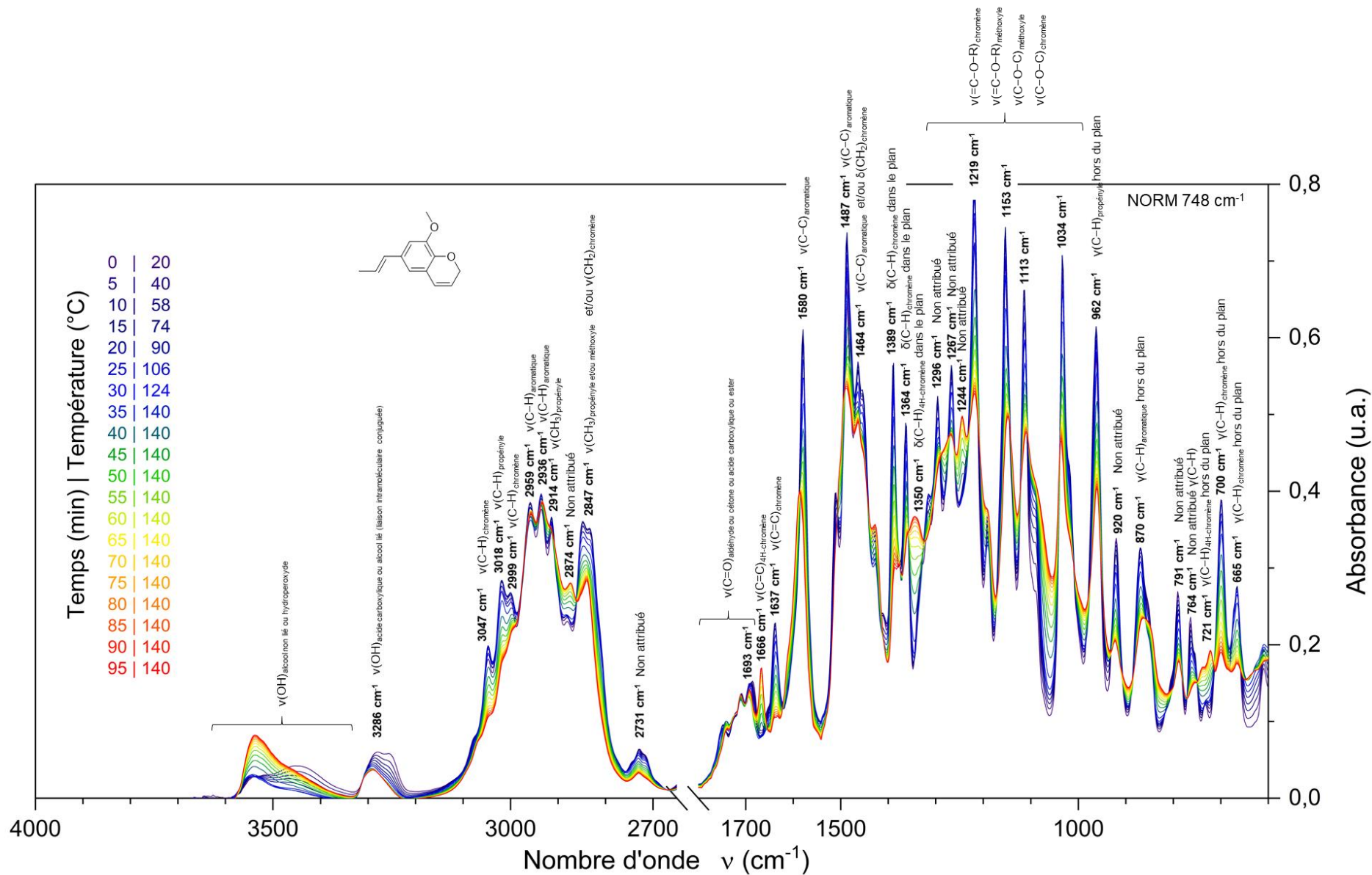


Figure 5.25 : Suivi IR *in situ* de la polymérisation cationique de l'isoeugénol chromène (IEUG, 0,15 % m de DCP et 0,5 % m de Bluesil 2074), spectres normalisés à 748 cm⁻¹

Région 2700-1700 cm^{-1} . IEUG présente plusieurs bandes invariantes dans la région des carbonyles, entre 1780 à 1680 cm^{-1} . Il n'est pas possible d'attribuer avec précision les espèces carbonylées présentes mais elles peuvent être, sans classement de probabilité, un aldéhyde, une cétone, un acide carboxylique ou un ester. En RMN ^1H et ^{13}C , des pics avec des déplacements chimiques compatibles avec les acides carboxyliques et les aldéhydes ont été identifiés, les pics associés aux aldéhydes étant les plus intenses. Cette observation paraît plausible avec la mise en évidence de la formation de composés aldéhyde par oxydation pour le substrat RES bischromène dans le Chapitre 3, partie VI, dans les suppléments.

Région 1700-1400 cm^{-1} . De la même façon que pour GAIA, une bande à 1666 cm^{-1} apparaît cette fois très nettement au cours du traitement thermique et pourrait conforter l'hypothèse de l'isomérisation d'une partie des 2H-chromène en 4H-chromène.

Une seule bande à 1637 cm^{-1} diminue au cours du traitement thermique en accord avec son attribution en tant que vibration de valence de la liaison $\text{C}=\text{C}$ du chromène. La bande associée à l'alcène en configuration *trans* de la fonction propényle n'est pas visible, conformément aux observations faites dans le cas de ANE (bande d'intensité très faible qui est probablement incluse dans une autre bande).

Région 1400-1000 cm^{-1} . Deux bandes, largement décroissantes au cours du traitement thermique sont identifiées à 1389 et 1364 cm^{-1} , conformément aux observations effectuées dans le cas du composé GAIA. Elles sont attribuées à la vibration de déformation dans le plan de la liaison $\text{C}-\text{H}$ du chromène. Une bande de faible intensité apparaît à 1350 cm^{-1} au cours du traitement thermique et pourrait correspondre au changement d'environnement chimique des liaisons $\text{C}-\text{H}$ lors de l'isomérisation en 4H-chromène.

Région 1000-600 cm^{-1} . La vibration de déformation hors du plan de la liaison $\text{C}-\text{H}$ de la fonction propényle a été identifiée à 964 cm^{-1} lors de l'étude de ANE. Une bande est bien présente à 962 cm^{-1} dans le cas IEUG et semble diminuer faiblement au cours du traitement thermique.

Les bandes à 920 et 791 cm^{-1} n'ont pas pu être attribuées, tout comme la bande à 764 cm^{-1} qui est vraisemblablement associée à une vibration de déformation $\text{C}-\text{H}$ d'une double liaison réactive, par sa diminution au cours du traitement thermique.

Les bandes à 700 et 665 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration de déformation hors du plan des liaisons $\text{C}-\text{H}$ du chromène, en concordance avec les résultats trouvés pour GAIA. Une nouvelle bande de faible intensité apparaît à 721 cm^{-1} et pourrait être liée à la modification de l'environnement chimique des liaisons $\text{C}-\text{H}$ avec l'isomérisation en 4H-chromène.

Le dédoublement des bandes correspondant aux liaisons $\text{C}-\text{H}$ du chromène est toujours observé. Cependant, la vibration de la liaison $\text{C}=\text{C}$ n'a produit qu'une bande caractéristique.

Les fonctions réactives présentes dans l'isoeugénol chromène ont pu être identifiées par spectroscopie infrarouge *in situ* par l'intermédiaire de l'étude de deux composés modèles monofonctionnels porteurs d'une fonction chromène et d'une fonction propényle. La diminution des signaux lors de la polymérisation cationique des deux types de fonctions a été clairement établie. Les spectres infrarouges restent tout de même complexes et certains signaux, notamment dans la région correspondant aux vibrations de déformation des liaisons C—H hors du plan, n'ont pas été attribués, ils demanderaient des essais supplémentaires.

Les signaux hydroxyle vers 3500 cm^{-1} n'apparaissent que dans le cas de la polymérisation de la fonction chromène confirmant les observations réalisées dans le cas de RES bischromène au Chapitre 3, partie V.1, p.145.

L'apparition d'un nouveau signal vers 1666 cm^{-1} suggère la formation d'un nouveau composé porteur d'une insaturation, constat en accord avec les observations préliminaires par spectroscopie de RMN réalisées lors de la polymérisation cationique de IEUG2 (Chapitre 5, partie IV.2, p.199). D'après le nombre d'onde, une structure de type 4H-chromène pourrait correspondre.

Pour une éventuelle quantification de la diminution des signaux correspondant aux fonctions réactives, les bandes correspondant aux vibrations de valence des liaisons C—H vers 3025 cm^{-1} et C=C vers 1640 cm^{-1} ne sont pas utilisables à cause du chevauchement des signaux et de la ligne de base complexe. En revanche, pour les chromènes, les bandes correspondant aux vibrations de déformation des liaisons C—H dans le plan vers 1390 cm^{-1} et hors du plan vers 680 cm^{-1} semblent plus représentatives. En revanche, la quantification de la diminution de la fonction propényle est compliquée car aucun signal isolé n'a été réellement identifié.

IV.3.2 Analyse spectroscopique de RMN

IV.3.2.1 Étude des composés modèles par RMN liquide (ANE et GAIA)

La RMN a pour objectif de confirmer les structures pressenties par les analyses infrarouge, par la comparaison des spectres du monomère et du polymère correspondant.

Les deux pics supplémentaires vers 4,90 ppm et 3,30 ppm identifiés dans la polymérisation cationique de IEUG2 sont proches des signaux caractéristiques d'une fonction allyle (identifiés notamment par analogie avec le spectre de l'eugénol chromène, Figure 5.8 dans la partie III.1.3 de ce chapitre, p.193) et le pic à 6,72 ppm pourrait par exemple être issu du changement d'environnement d'un des protons aromatiques (Figure 5.17 dans la partie IV.2.1.3, p.202).

L'isomérisation de la fonction propényle en allyle paraît peu probable par un processus cationique ou acide. Une autre hypothèse qui a été évoquée lors de l'étude infrarouge est l'isomérisation de l'insaturation de la fonction 2H-chromène, avec formation d'une entité 4H-chromène.

Pour confirmer ces hypothèses, la réactivité en milieu acide des composés modèles ANE et GAIA a été étudiée par RMN avec le même système d'amorçage.

Trans-anéthol. Le traitement cationique après 1 h à 135 °C n'a pas montré l'apparition de signal vers 4,90 et 3,30 ppm (Figure 5.26). D'autres signaux sont apparus, probablement issus du changement d'isomérisation de (*E*) à (*Z*) et de diverses réactions de dimérisation et d'oligomérisation en milieu acide, déjà décrit dans la littérature [192].

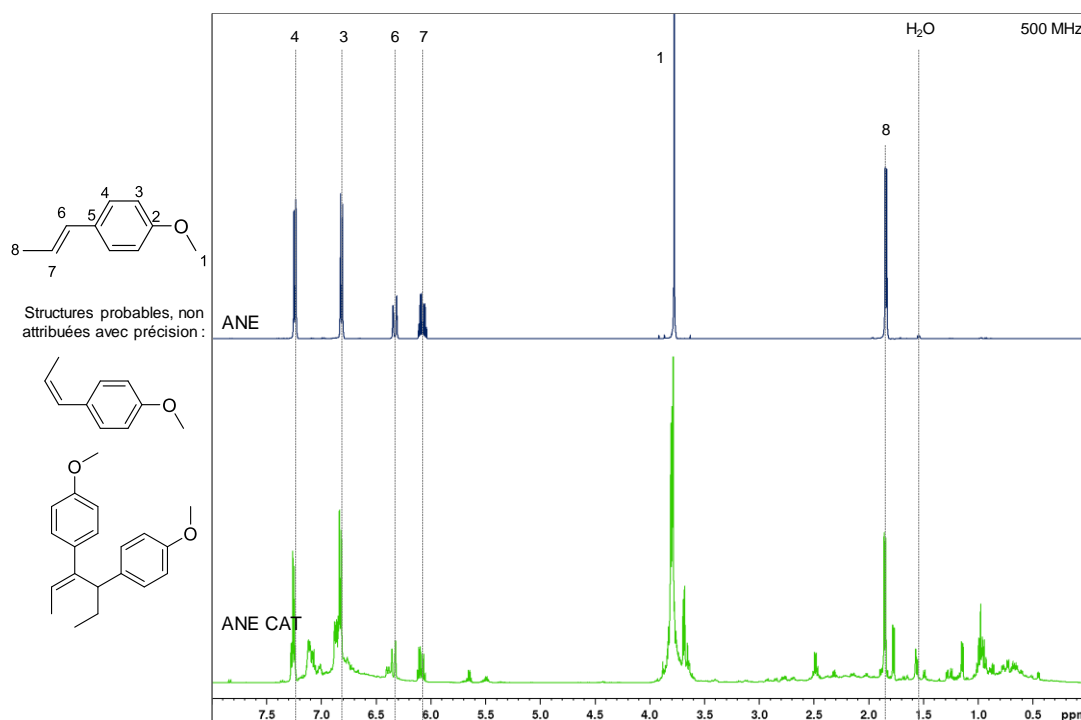


Figure 5.26 : Comparaison des spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 500 MHz) de ANE et ANE CAT après 1 h à 135 °C (0,15 % m de DCP et 0,5 % m de Bluesil 2074)

Gaïacol chromène. Le traitement par voie cationique de GAIA après 2 h à 140 °C montre l'apparition des mêmes signaux qui ont été observés dans le cas de la polymérisation de IEUG2 (Figure 5.27). L'étude des spectres issus des séquences de RMN ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC et HMBC ont permis de confirmer l'attribution de ces nouveaux signaux à une structure de type 4H-chromène issue de l'isomérisation de la fonction 2H-chromène (Figure 5.28).

La quantification est peu précise car la ligne de base est perturbée par l'apparition des macromolécules. En première approximation, l'intégration des signaux 9c et 9, correspondant respectivement aux isomères 2H-chromène et 4H-chromène, montre approximativement un ratio de 1 pour 1 dans le mélange, sans prendre en compte la proportion de monomère qui a déjà polymérisée.

Deux questions se posent alors, la première est de déterminer si la polymérisation se déroule principalement à partir de l'isomère 4H-chromène nouvellement formé ou de l'isomère 2H-chromène, ou les deux. La deuxième est de savoir si l'isomérisation prend place uniquement dans le cas de l'amorçage cationique, ou si elle est également présente par amorçage radicalaire.

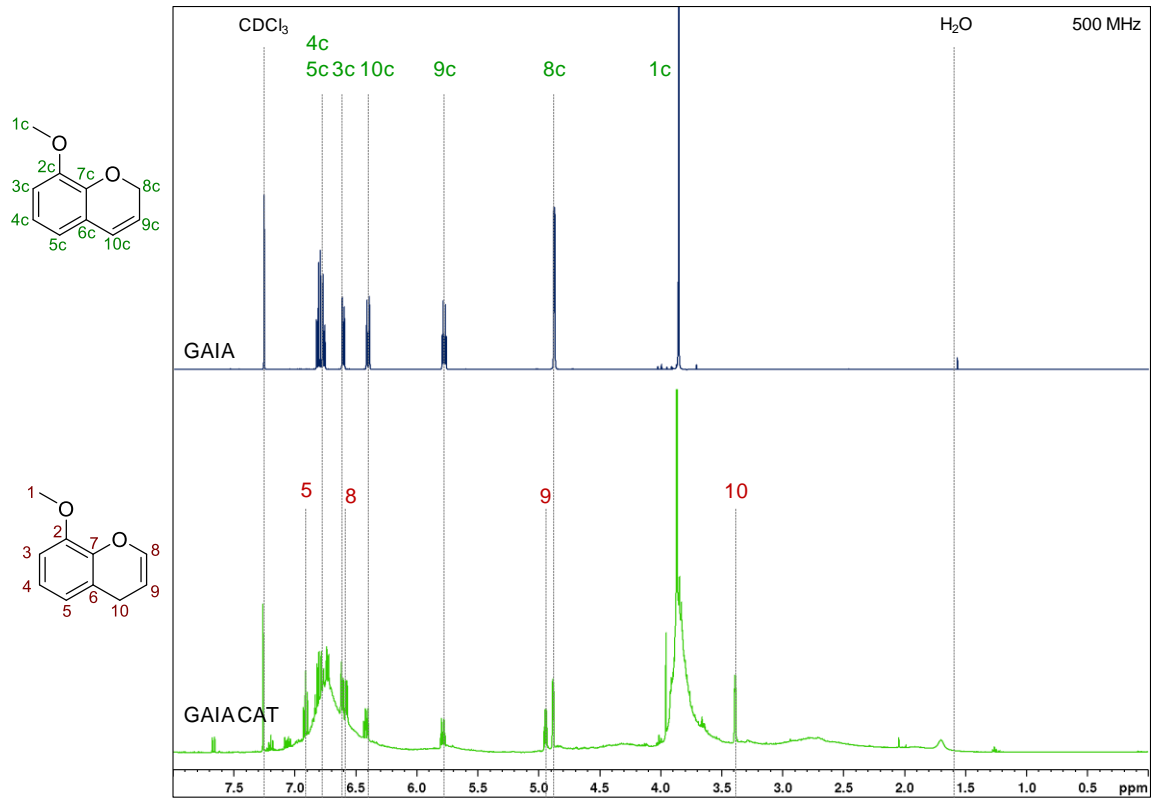


Figure 5.27 : Comparaison des spectres de RMN ¹H (CDCl₃ – 500 MHz) de GAIA et de la formulation GAIA CAT après 2 h à 140 °C (0,15 % m de DCP et 0,5 % m de Bluesil 2074)

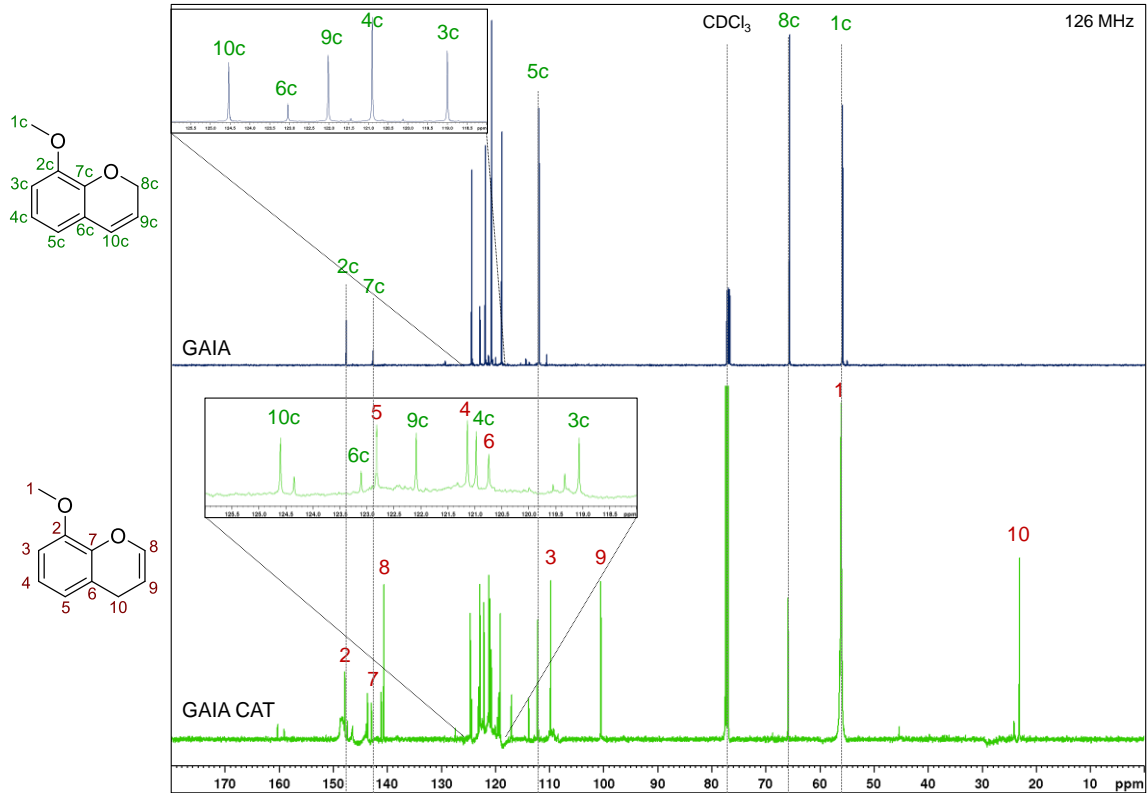


Figure 5.28 : Comparaison des spectres de RMN ¹³C (CDCl₃ – 126 MHz) de GAIA et de la formulation GAIA CAT après 2 h à 140 °C (0,15 % m de DCP et 0,5 % m de Bluesil 2074)

Afin de répondre aux questions précédentes, des analyses de RMN 1D (Figure 5.29) et 2D (Figure 5.30) de la polymérisation de GAIA avec et sans amorceur cationique ont été réalisées.

Aucun signal correspondant à l'isomérisation n'a pu être identifié sans amorçage cationique, que ce soit par spectroscopie de RMN ^1H ou ^{13}C , suggérant que la formation de 4H-chromène est spécifique de la conversion cationique des 2H-chromène (Figure 5.29).

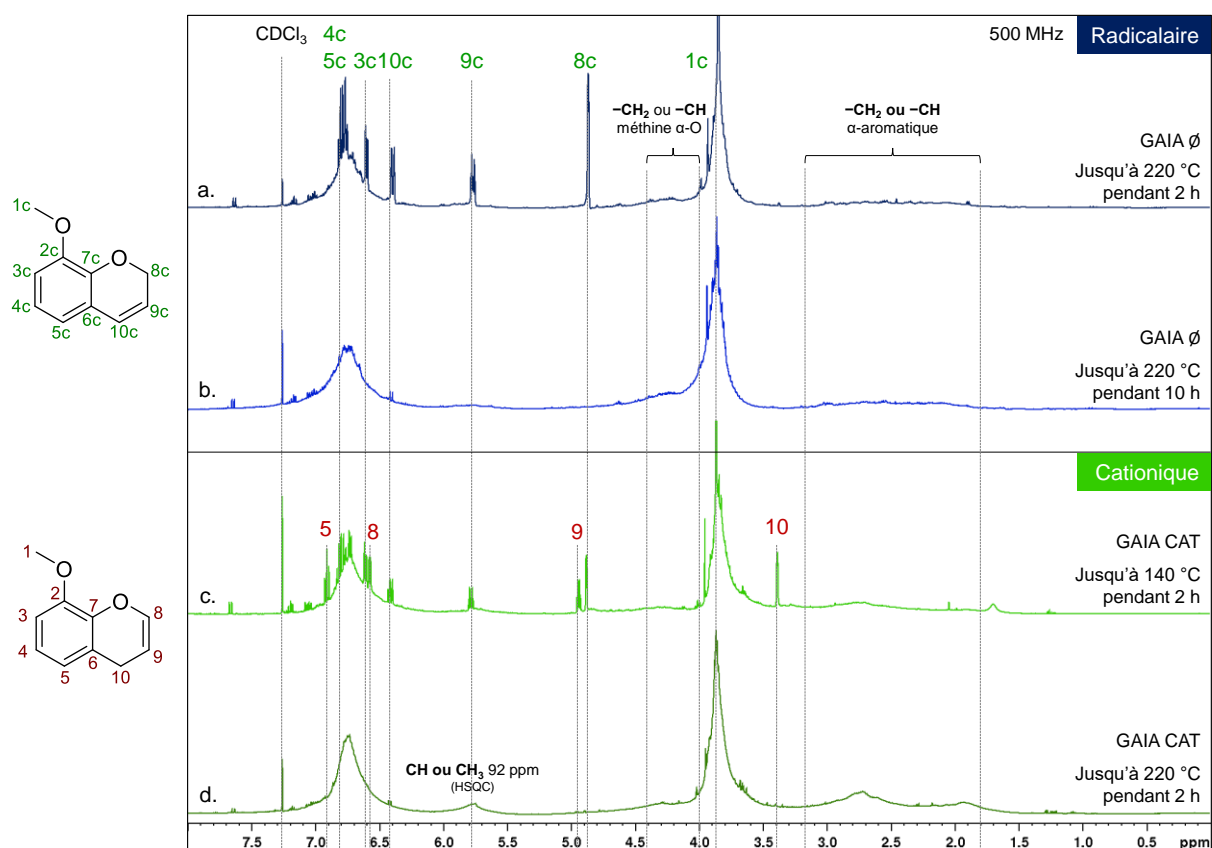


Figure 5.29 : Comparaison des polymérisations radicalaire et cationique de GAIA à l'aide des spectres de RMN ^1H (CDCl_3 – 500 MHz) après traitement thermique jusqu'à 220 °C pendant 2 (a.) et 10 h (b.) et de la formulation avec 0,15 % m de DCP et 0,5 % m de Bluesil 2074 après traitement thermique jusqu'à 140 (c.) et 220 °C pendant 2 h (d.)

De plus, les groupements majoritaires constitutifs du réseau sont différents comme identifiés par RMN HSQC (Figure 5.30).

Dans le cas de GAIA Ø sans amorceur, polymérisé jusqu'à 220 °C pendant 10 h, les groupements $-\text{CH}_2-$ sont majoritairement présents en α d'un oxygène (a.). Deux clusters sont présents, suggérant deux groupements de nature différente mais aucune explication n'est proposée à ce jour. Un autre cluster de groupement $-\text{CH}_2-$ est identifié entre 2,5 et 3,0 ppm (^1H), qui pourrait correspondre à des groupements issus de réactions de terminaison ou de transfert en α d'un cycle aromatique (2H-chromène). Les groupements $-\text{CH}-$ méthines sont clairement identifiés vers 2,1 ppm (^1H) et entre 30 et 40 ppm (^{13}C).

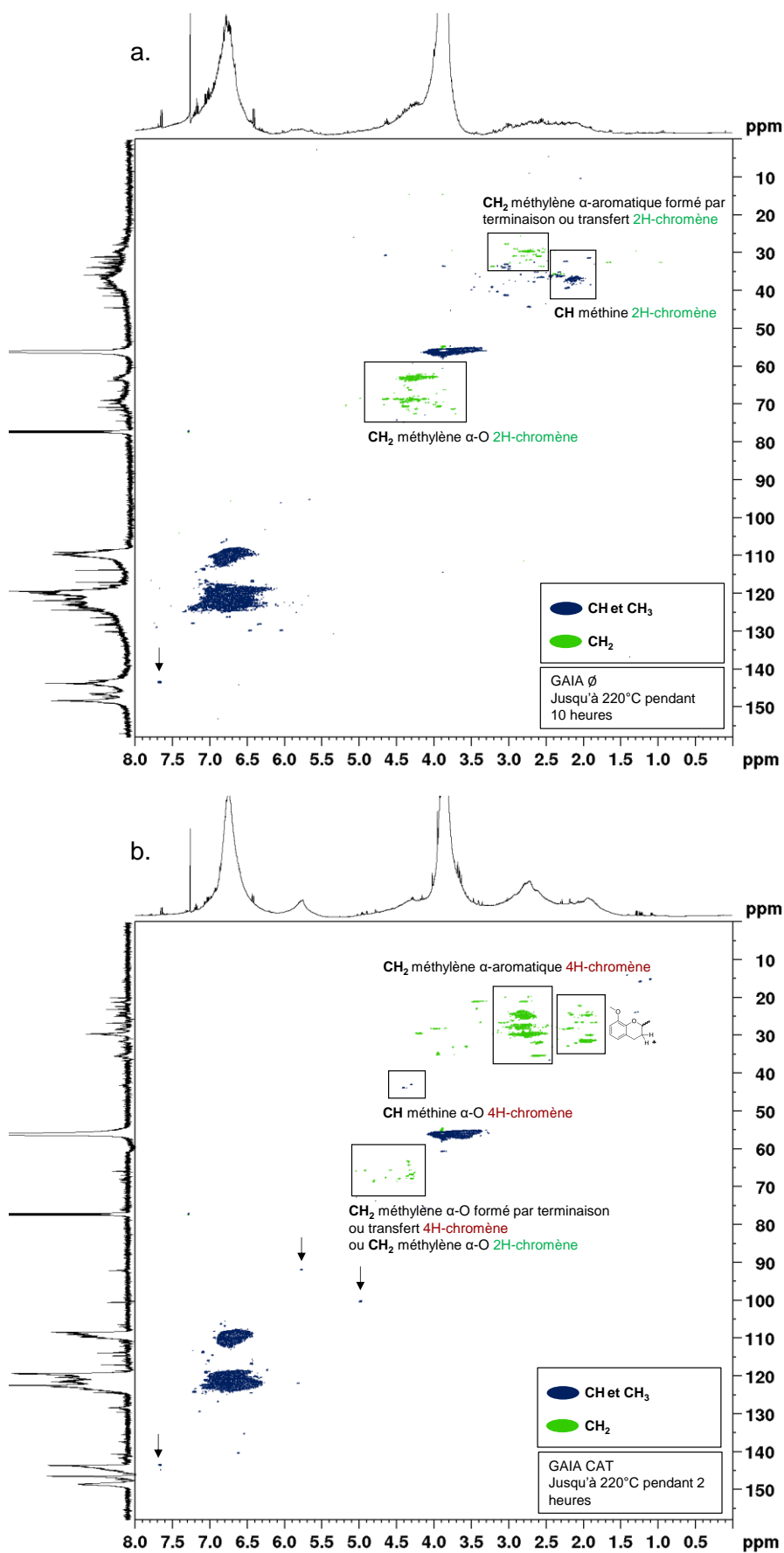


Figure 5.30 : Spectres de RMN HSQC (CDCl₃ – 500 MHz) de GAIA Ø après traitement thermique jusqu'à 220 °C pendant 10 h (a.) et de la formulation GAIA CAT après traitement thermique jusqu'à 220 °C pendant 2 h (0,15 % m de DCP et 0,5 % m de Bluesil 2074) (b.)

Dans le cas de GAIA CAT polymérisé jusqu'à 220 °C pendant 2 h, le réseau semble présenter majoritairement des fonctions $-\text{CH}_2-$ adjacentes à un cycle aromatique ainsi que quelques fonctions $-\text{CH}_2-$ adjacentes à un oxygène, qui correspondraient aux motifs issus des deux isomères chromène (Figure 5.30.b.). Il est également possible que le signal en α d'un oxygène provienne de réactions de terminaison ou de transfert du motif 4H-chromène. Le signal vers 2 ppm pourrait correspondre à des fonctions $-\text{CH}_2-$ issues de l'amorçage de la polymérisation du motif 4H-chromène en position 2, suggérant une part importante de réactions de transfert dans le mécanisme de polymérisation.

Les groupements $-\text{CH}-$ méthines semblent absents du spectre. Un cluster de faible intensité à 4,3 ppm (^1H) et entre 40 et 50 ppm (^{13}C) apparaît, il peut être attribué à un groupement $-\text{CH}-$ en α d'un oxygène mais le déplacement chimique du carbone semble un peu faible.

Différents signaux de faible intensité apparaissent au cours de la polymérisation que ce soit en présence ou en absence d'amorceur. Par exemple, un signal à 7,67 ppm (^1H , doublet) et 143,0 ppm (^{13}C) apparaît quel que soit l'amorçage. De plus, le signal à 5,75 ppm contient en fait deux signaux distincts, le premier est issu de la présence d'une très faible proportion de monomère GAIA et le deuxième est porté par un carbone avec un déplacement chimique à 92,0 ppm. Ces signaux n'ont pas pu être attribués avec précision mais pourraient également être issus de diverses réactions de transfert ou de terminaison.

IV.3.2.2 Étude de l'isoeugénol chromène par RMN ^{13}C CPMAS (lot IEUG1)

Les informations récoltées par l'étude des composés monofonctionnels ont été confrontées à l'étude à l'état solide du composé IEUG1 (Figure 5.31).

Les signaux correspondant aux insaturations des chromènes se retrouvent aux mêmes déplacements chimiques que les carbones aromatiques et n'ont pu être exploités pour attester de la polymérisation.

En revanche, une large bande entre 40 et 50 ppm atteste de la présence des carbones méthines issus de la polymérisation des fonctions chromène et propényle. Aucune information plus précise ne peut être recueillie sur l'agencement des unités monomériques entre elles, notamment pour démontrer que les fonctions chromène et propényle copolymérisent.

La présence de deux pics vers 20 ppm pourrait indiquer la présence de deux types de groupement méthyle avec des environnements chimiques différents (issus des isomères (*Z*) et (*E*) par exemple). Cependant, l'intensité des deux signaux semble trop proche pour être issue des deux isomères qui sont présents selon un ratio d'environ 10/90 ((*Z*) et (*E*)).

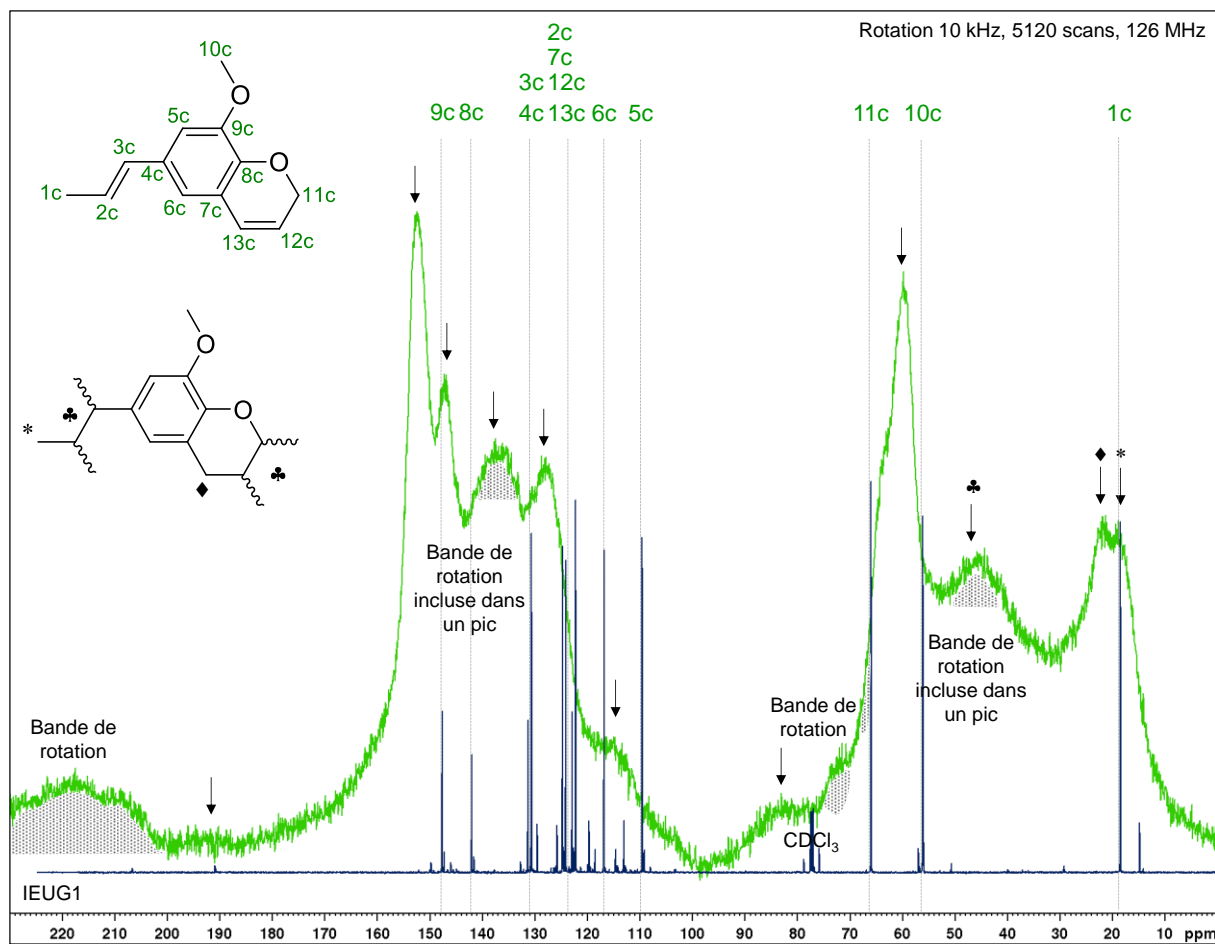


Figure 5.31 : Comparaison des spectres de RMN ^{13}C liquide de IEUG1 (CDCl_3 – 500 MHz) et de RMN ^{13}C CPMAS de IEUG1 après polymérisation cationique jusqu'à 220 °C à une vitesse de rotation de 10 kHz

Un déplacement chimique d'environ 25 ppm a été mis en évidence dans l'isomère 4H-chromène pour le carbone du groupement $-\text{CH}_2-$ en α d'un noyau aromatique dans le cas de la polymérisation cationique de GAIA. De ce fait, le deuxième pic vers 20 ppm est attribuable à la présence de groupement et est une preuve de l'occurrence de l'isomérisation en 4H-chromène. L'absence de signal prononcé à 70 ppm, caractéristique de la présence de groupements $-\text{CH}_2-$ en α d'un oxygène indique que le mécanisme majoritaire suggéré pour la polymérisation cationique de la fonction chromène passe par un intermédiaire 4H-chromène. Un épaulement est toutefois observé et pourrait attester d'une faible proportion d'unité 2H-chromène dans le réseau.

L'apparition de la structure 4H-chromène lors de l'amorçage cationique a été confirmée par RMN à l'aide des composés modèles. Cet isomère n'apparaît pas si aucun amorceur n'est utilisé et la polymérisation s'effectue alors principalement à partir de l'unité 4H-chromène nouvellement formée. Ces résultats ont été confortés par l'étude RMN ^{13}C solide du réseau obtenu à partir de l'isoeugénol chromène avec la présence majoritaire des unités répétitives de type 4H-chromène.

IV.3.3 Discussion des mécanismes de polymérisation par amorçage cationique

Les éléments spectroscopiques obtenus par spectroscopie de RMN et IR permettent de proposer un mécanisme pour la polymérisation cationique de la structure isoéugénol chromène (Figure 5.32). Vraisemblablement, même sans preuve formelle au niveau spectroscopique, les fonctions chromène et propényle copolymérisent, car elles sont sensibles au même type d'amorçage dans les mêmes gammes de température. Le contre-ion $B^-(C_6F_5)_4$ n'est pas représenté dans un souci de clarté.

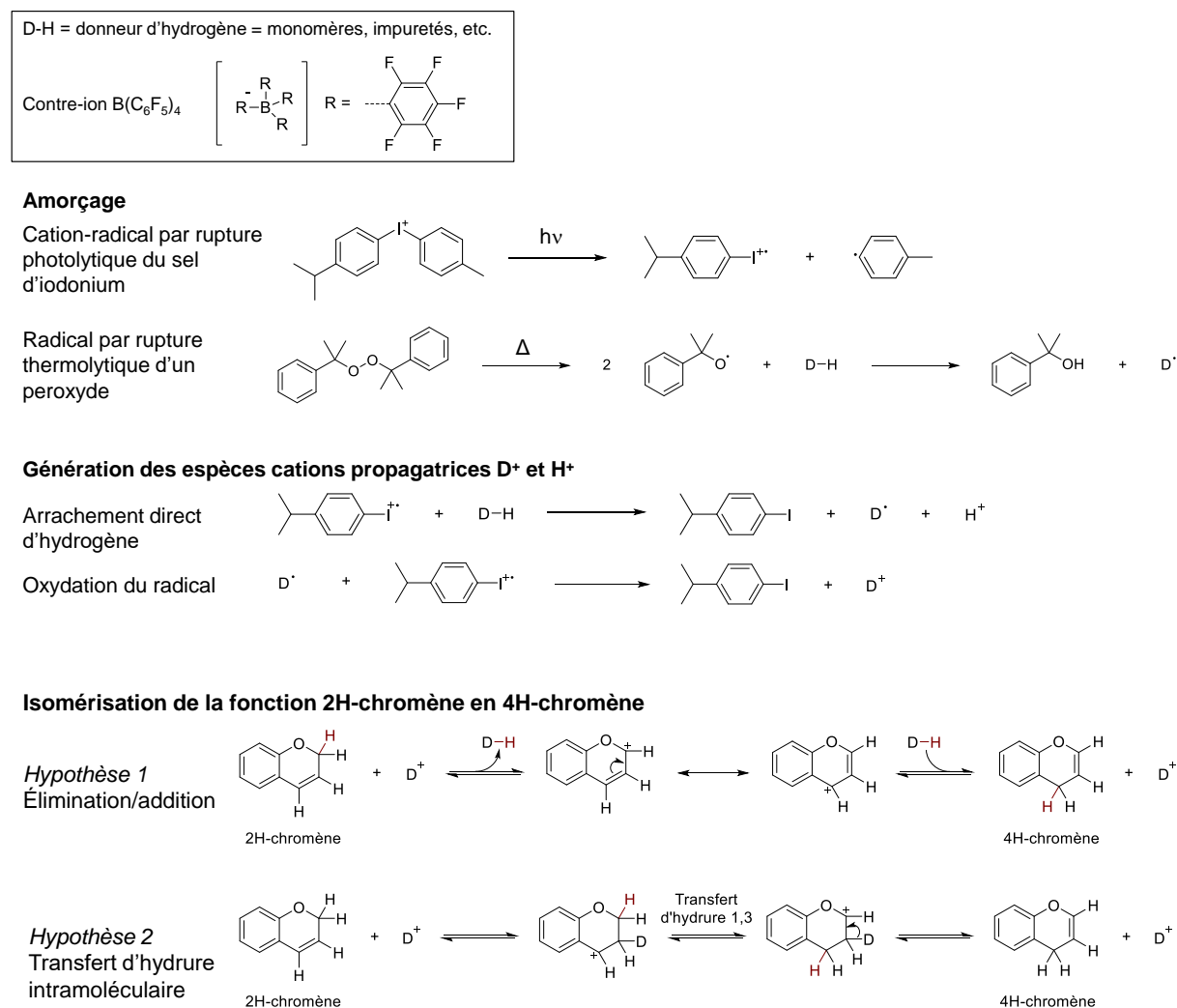
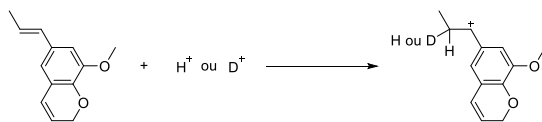


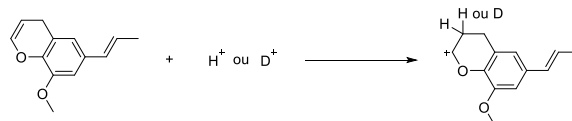
Figure 5.32 : Mécanisme de polymérisation des fonctions 2H-chromène et propényle par amorçage cationique

Amorçage des monomères

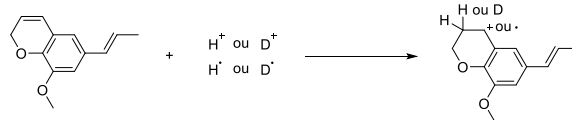
Addition sur la fonction propényle



Addition sur la fonction 4H-chromène
Majoritaire

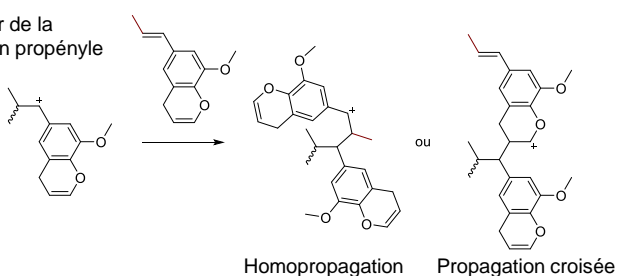


Addition sur la fonction 2H-chromène
Minoritaire (hypothétique)

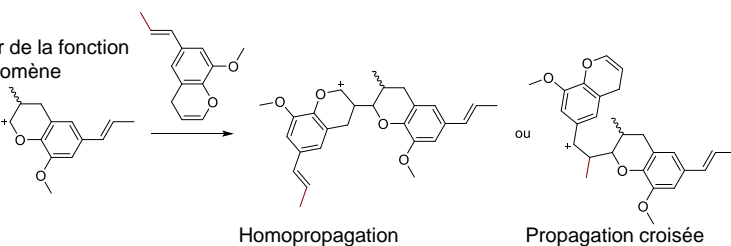


Propagation

À partir de la fonction propényle



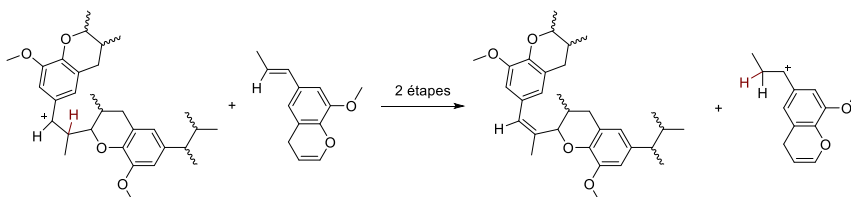
À partir de la fonction 4H-chromène



Transfert

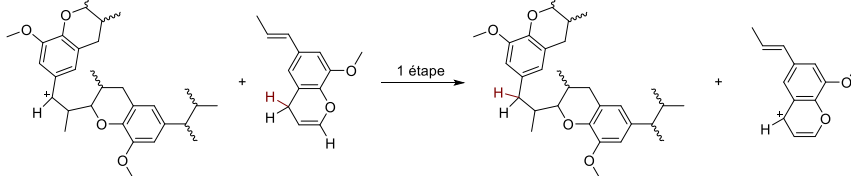
Transfert de proton en β d'un carbocation au monomère (génération d'une insaturation)

Par exemple, pour une unité issue de la propagation croisée d'un 4H-chromène



Transfert d'hydrure au carbocation propageant (génération d'une chaîne saturée)

Par exemple, pour une unité issue de la propagation croisée d'un 4H-chromène



Substitution électrophile aromatique intermoléculaire

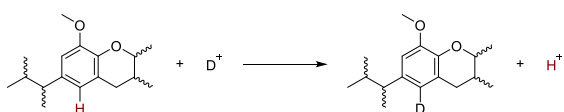


Figure 5.32 : Mécanisme de polymérisation des fonctions 2H-chromène et propényle par amorçage cationique (suite)

Terminaison

Terminaison spontanée (régénération du complexe amorceur-coamorceur)

Recombinaison avec le contre-ion

Par occlusion

Hydratation du carbocation

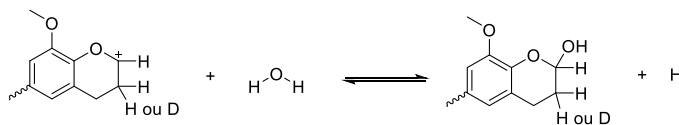


Figure 5.32 : Mécanisme de polymérisation des fonctions 2H-chromène et propényle par amorçage cationique (suite)

Isomérisation en 4H-chromène. L'isomérisation avant polymérisation en 4H-chromène est considérée largement majoritaire grâce à l'identification d'une proportion importante de signaux correspondant à des fonctions $-\text{CH}_2-$ en α d'un cycle aromatique, présents dans les spectres de RMN HSQC après polymérisation cationique de GAIA. De plus, ces signaux sont retrouvés sur les spectres de RMN ^{13}C CPMAS du réseau issu de la polymérisation cationique de IEUG. Deux hypothèses ont été formulées pour sa formation :

L'hypothèse 1 correspondant à l'isomérisation par élimination/addition d'hydrogène, implique l'arrachement d'un hydrogène en α de l'oxygène, puis l'isomérisation de l'insaturation du chromène, déplaçant le carbocation en position benzylique. Le 4H-chromène est complété par une addition d'hydrogène sur le carbocation.

L'hypothèse 2 correspondant à l'isomérisation avec transfert d'hydrure, peut apparaître lorsqu'il y a une différence de stabilité dans les carbocations potentiellement formés au sein d'une structure donnée. Dans le cas de la structure 2H-chromène, l'amorçage le plus probable fait intervenir un carbocation benzylique, stabilisé par résonance par recouvrement des orbitales p avec le cycle aromatique, qui est plus stable que le carbocation en position 2 qui lui n'a pas de structure de résonance. Cependant, le chromène possède un carbone en α d'un oxygène pouvant générer un carbocation fortement stabilisé, potentiellement plus stable que le carbocation benzylique, et pourrait entraîner un transfert d'hydrure 1,3.

L'hypothèse 1 paraît la plus plausible d'un point de vue mécanistique. Ce type d'arrachement d'hydrogène a été postulé comme mécanisme d'auto-amorçage des fonctions chromène par voie radicalaire et source de l'instabilité des résines chromène. Un transfert d'hydrure intramoléculaire 1,3 au sein du cycle chromène paraît plus difficilement réalisable. Des marquages au deutérium seraient nécessaires pour confirmer l'une ou l'autre des hypothèses.

Amorçage des monomères. L'amorçage peut se dérouler théoriquement sur la fonction propényle ou sur la fonction 4H-chromène nouvellement formée. Une part minoritaire d'amorçage cationique ou radicalaire sur des unités de type 2H-chromène n'est pas exclue, notamment par les signaux observés en spectroscopie de RMN HSQC lors de la polymérisation cationique de GAIA.

Propagation. La propagation peut être initiée par une unité propényle ou 4H-chromène et procéder par homopropagation ou propagation croisée.

Transfert. Les phénomènes de transfert sont généralement plus prononcés en polymérisation cationique que radicalaire. Dans le Chapitre 3, les fonctions chromène ont été décrites comme très sensibles aux réactions de transfert par voie radicalaire. De ce fait, le transfert dans les fonctions chromène par voie cationique est vraisemblablement très important également.

Plusieurs mécanismes peuvent se dérouler, tels que le transfert d'un proton en β d'un carbocation envers un monomère, selon un processus en deux étapes d'élimination puis addition, régénérant une insaturation. Le transfert d'hydrure d'un monomère vers un carbocation propageant, processus en une étape et générant une chaîne saturée, paraît moins probable car implique de transférer un hydrure (H^-) en milieu acide.

Des réactions de substitution électrophile intramoléculaire ont déjà été décrites dans le cas de la polymérisation du styrène [155]. Ce type de réaction paraît peu probable avec la fonction chromène qui n'a pas de liaisons à libre rotation et les fonctions propényle qui sont très encombrées. En revanche, des réactions de substitution électrophile intermoléculaire ne sont pas exclues, car elles ont déjà notamment été décrites dans les cas de la polymérisation du *trans*-anéthol [155].

Terminaison. La terminaison ne peut se faire par recombinaison comme dans les polymérisations radicalaires, car les espèces propageantes ont la même charge. En revanche, toute espèce nucléophile est capable de provoquer une réaction de terminaison, tel que le contre-ion de l'amorceur cationique, soit par régénération du système d'amorçage ou par recombinaison avec un carbocation propageant. La présence de molécules d'eau ou d'alcool peuvent également générer des réactions de terminaison, deux molécules présentes dans le milieu au cours de la polymérisation.

La chaîne peut également rester vivante sous forme ionique, notamment à cause des phénomènes d'occlusion qui ont déjà été évoqués dans le mécanisme de polymérisation radicalaire décrit dans le Chapitre 3, partie V.3, p.151.

Ces discussions mettent en évidence la grande diversité de liaisons et de fonctionnalités pouvant être générées lors de la formation du réseau par amorçage cationique à partir du substrat isoeugénol chromène.

L'étude de la polymérisation de composés monofonctionnels a permis d'identifier la formation de structure de type 4H-chromène, issue de l'isomérisation cationique de l'entité 2H-chromène. Ce résultat a pu être confirmé par RMN ^{13}C CPMAS sur le réseau obtenu à partir de l'isoeugénol chromène.

Un mécanisme de polymérisation par amorçage cationique a pu être discuté et met en évidence la complexité des réactions qui peuvent intervenir, créant des liaisons diverses au sein du réseau. Les réactions de transfert semblent une nouvelle fois avoir une part importante dans le mécanisme de polymérisation.

V. Polymérisation cationique de la résine résorcinol bischromène (RES)

L'amorçage cationique a été appliqué à la polymérisation du substrat RES bischromène largement discuté aux Chapitres 2 et 3.

Les conditions de synthèse du lot RES1 sont indiquées dans le Chapitre 3 (partie III, p.129) et les mêmes conditions opératoires utilisées dans la polymérisation du lot IEUG1 ont été appliquées à la polymérisation du lot RES1 (Tableau 5.16).

Tableau 5.16 : Substrats et conditions utilisés pour l'étude de la polymérisation du lot RES1

Substrat	Procédé	DCP (% massique)	Bluesil 2074 (% massique)
RES1	Voie ②Ⓐ - Cu(I)Cl	-	-
RES1 RAD	Voie ②Ⓐ - Cu(I)Cl	0,50	-
RES1 CAT	Voie ②Ⓐ - Cu(I)Cl	0,15	0,50

V.1 Profil et enthalpie de polymérisation

Le profil et l'enthalpie de polymérisation, et les indicateurs des différents types d'amorçage sont présentés dans le Tableau 5.17 et la Figure 5.33.

Les thermogrammes RES1 et RES1 RAD sont très similaires, confirmant l'inactivité (ou l'absence d'amélioration) de l'amorçage radicalaire envers la polymérisation des fonctions 2H-chromène. Ce résultat confirme l'hypothèse d'un autoamorçage radicalaire généré par arrachement d'hydrogène des fonctions 2H-chromène.

En revanche, l'amorçage cationique se révèle très intéressant par la diminution de la température initiale de polymérisation d'environ 100 °C. L'épaulement habituellement rencontré dans l'exotherme de la résine résorcinol bischromène n'apparaît plus lorsque l'amorçage est cationique.

Tableau 5.17 : Indicateurs de la polymérisation extraits des thermogrammes DSC de RES1, de RES1 RAD et de RES1 CAT

Indicateur	Pic	T _{p,0} (°C) ⁽¹⁾	T _{p,max} (°C) ⁽²⁾	T _{p,f} (°C) ⁽³⁾	Enthalpie (J/g)	Enthalpie (kJ/mol)
RES1		192	206	258	277	26
RES1 RAD		189	204	258	270	25
RES1 CAT	1	96	110	139	162	Tot. 216
	2	153	184	215	21	

(1) Température initiale de polymérisation (intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de la tangente de la montée du pic, selon la norme DIN EN ISO 11357-1:2010-03)

(2) Température du maximum du pic de polymérisation

(3) Température de fin de polymérisation

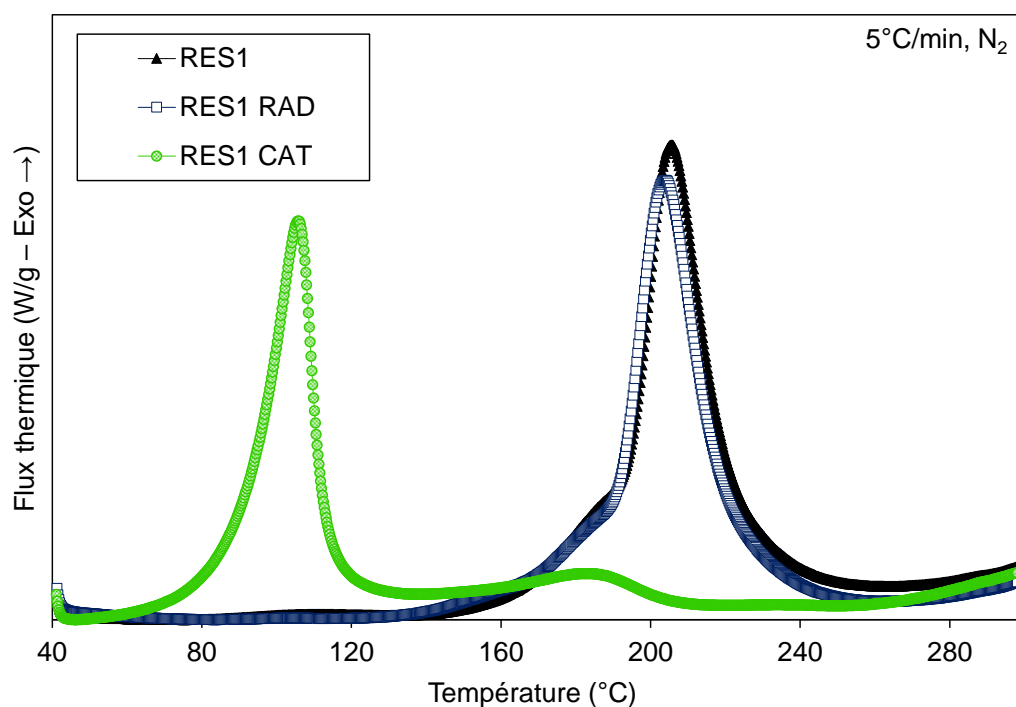


Figure 5.33 : Thermogrammes DSC de RES1, RES1 RAD et RES1 CAT

Un deuxième pic de faible intensité apparaît avec un maximum à 184 °C et pourrait indiquer une faible reprise de la polymérisation par gain de mobilité des espèces réactives avec l'augmentation de la température.

L'enthalpie de polymérisation globale de RES1 CAT est de 216 J/g, avec une contribution du premier pic à hauteur de 162 J/g. Celle-ci est donc inférieure d'environ 60 J/g par rapport à la résine seule. Cette différence peut être expliquée par une réticulation très rapide du réseau (pic également plus fin) qui empêche la migration des espèces réactives, entraînant globalement un nombre plus faible de points de réticulation. Ce résultat peut également provenir de la faible quantité d'amorceur introduite, ne créant que peu de site d'amorçage et donc d'espèces propagatrices.

V.2 Polymérisation

Le traitement thermique utilisé pour la polymérisation de RES1 RAD et RES1 CAT est légèrement différent de celui utilisé dans le cas de RES1 par la suppression de l'étape de 2 h à 160 °C (Tableau 5.18).

Tableau 5.18 : Traitement thermique et pertes de masse lors de la polymérisation de RES1, RES1 RAD et CAT

Substrat	Traitement thermique		Echelle (g)	Perte de masse (%)	Solubilité THF
	Température/Durée (°C/heures)				
RES1	80/2 – 120/2 – 160/2 – 200/2		0,61	0,25	Insoluble
RES1 RAD	80/2 – 120/2 – 200/2		0,26	0,19	Insoluble
RES1 CAT	80/2 – 120/2 – 200/2		0,28	0,25	Insoluble

Les pertes de masse lors de la polymérisation sont globalement du même ordre de grandeur. Cependant, une faible condensation est observée sur les parois dans le cas de RES1 et RES1 RAD, contrairement à RES1 CAT. L'aspect macroscopique de la surface semble également meilleur dans le cas de RES1 CAT, suggérant une diminution de la sensibilité à l'oxygène par la modification du mécanisme de polymérisation.

Les polymères sont insolubles dans le THF. Le taux de gel est légèrement inférieur dans le cas de l'amorçage cationique par rapport à la polymérisation de la résine seule (Tableau 5.19). Cette tendance se confirme par le taux de sorption qui est le double dans le cas de RES1 CAT par rapport à RES1 (1,4 % contre 0,7 %). Ces deux résultats appuient une densité de réticulation plus faible dans le cas de l'amorçage cationique, pressentie lors de la détermination de l'enthalpie qui est plus faible. Ces valeurs n'ont pas été déterminées dans le cas de RES1 RAD.

Tableau 5.19 : Taux de sorption et taux de gel de RES1 et RES1 CAT

Substrat	Masse (mg)	Taux de sorption (%)	Taux de gel (%)
RES1	30,7	0,7	99,0
RES1 RAD	ND	ND	ND
RES1 CAT	29,3	1,4	98,6

ND = Non déterminé, expérience non réalisée

V.3 Taux de coke

La stabilité thermique a été évaluée par TGA pour les trois formulations (Tableau 5.20 et Figure 5.34). Les profils sont très similaires avec des valeurs $T_{d,5}$ d'environ 400 °C. Le taux de coke est cependant légèrement inférieur pour RES1 CAT (63 %), confirmant la densité de réticulation plus faible par ce type d'amorçage. La structure dense très aromatique du résorcinol bischromène permet tout de même de conserver un taux de coke très élevé.

Tableau 5.20 : Indicateurs de la stabilité thermique extraits des TGA de RES1, RES1 RAD et RES1 CAT

Indicateur	$T_{d,0}$ (°C) ⁽¹⁾	$T_{d,5}$ (°C) ⁽²⁾	$T_{d,50}$ (°C) ⁽³⁾	$T_{d,max}$ (°C) ⁽⁴⁾	Taux de coke à 900°C (%)
RES1	287	406	489	389 et 408	65
RES1 RAD	138	396	473	383	65
RES1 CAT	175	404	481	404	63

(1) Température initiale de dégradation (déterminée à une perte de masse de 0,5 %)

(2) Température à une perte de masse de 5 %

(3) Température à laquelle 50 % de la perte de masse finale est atteinte

(4) Température lorsque la vitesse de la perte de masse atteint son maximum (max de la dérivée)

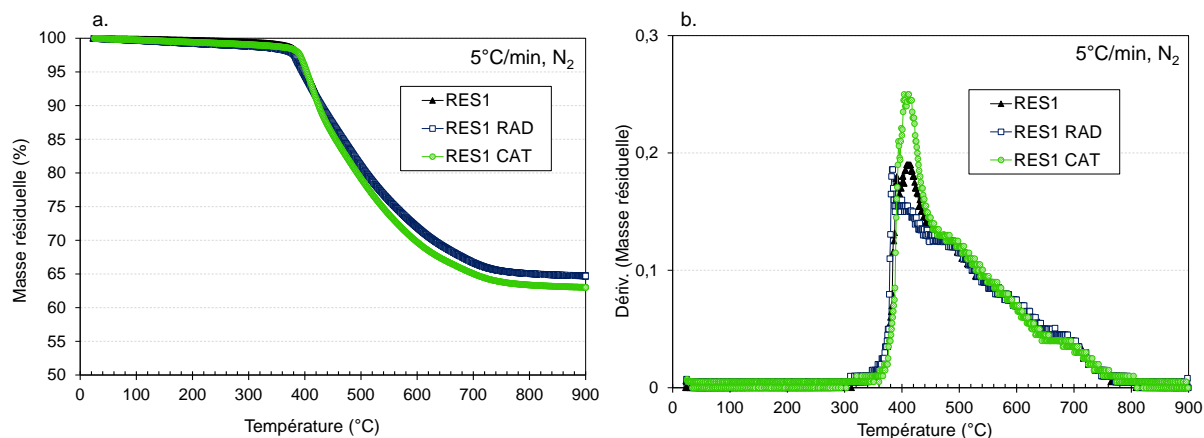


Figure 5.34 : Pertes de masse déterminées par TGA (a.) et leurs dérivées (b.) de RES1, RES1 RAD et RES1 CAT

L'amorçage cationique se révèle également intéressant dans la polymérisation de résines bischromène, par une amélioration de leur paramètre de mise en œuvre, par la diminution de la température initiale de polymérisation d'environ 100 °C. Le taux de coke reste largement supérieur à 60 % malgré la densité de réticulation qui semble légèrement plus faible avec l'amorçage cationique.

La nature du réseau, avec l'apparition des unités répétitives de type 4H-chromène par amorçage cationique, n'a pas été vérifiée par RMN ^{13}C CPMAS et constitue une expérience à réaliser dans le futur.

De manière générale, une étude systématique de la nature et de la quantité d'amorceur cationique introduit est nécessaire pour poursuivre cette voie, et mieux comprendre l'influence sur les propriétés du réseau obtenu.

Conclusion Chapitre 5

La double liaison carbone-carbone du chromène, riche en électrons et possédant des groupements stabilisants vicinaux, a pu être activée par un mécanisme cationique. De plus, les substrats biosourcés développés au Chapitre 4, tels que l'eugénol chromène et l'isoeugénol chromène, ont permis d'évaluer le potentiel de l'amorçage cationique des liaisons allyle et propényle afin de former un réseau insoluble.

Pour une application dans les matériaux composites, l'amorçage de la polymérisation en masse doit être contrôlé et déclenché à une température choisie. De ce fait, l'utilisation d'amorceurs latents est obligatoire. Parmi ceux disponibles, les sels d'iodonium, déjà largement étudiés au sein de l'équipe pour l'amorçage cationique de systèmes époxy, ont été sélectionnés et plus précisément le sel d'iodonium commercial Bluesil 2074, très réactif, avec le contre-ion le plus nucléophile $B^-(C_6F_5)_4$.

L'amorçage cationique de l'eugénol chromène a montré l'activation de la fonction chromène, par la diminution de la température initiale de polymérisation d'environ 80 °C par rapport au monomère non amorcé. En revanche, la fonction allyle n'est pas activée ou pas suffisamment activée, ce qui ne permet pas la formation d'un réseau insoluble à des températures inférieures à 250 °C.

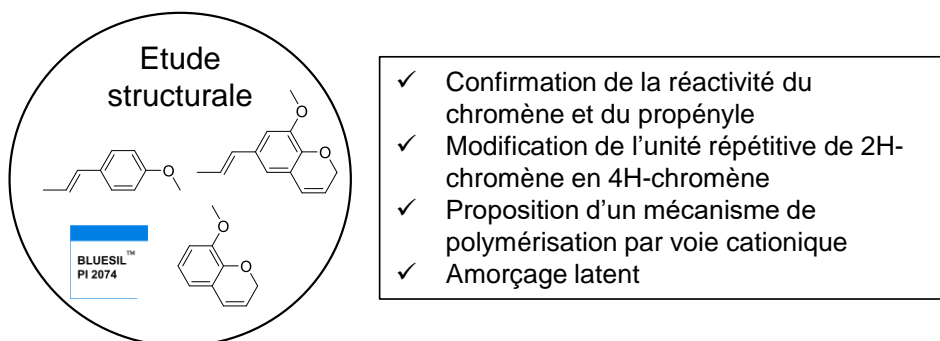
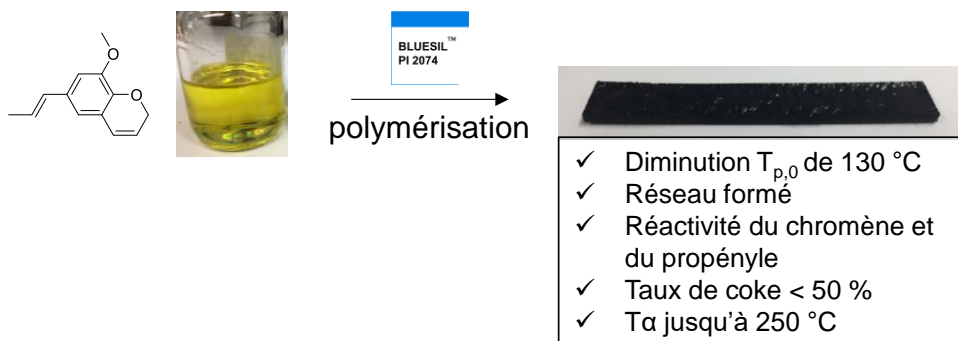
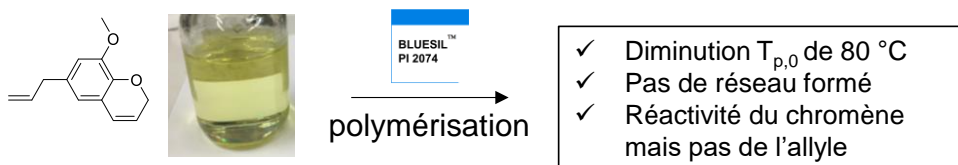
L'amorçage cationique de l'isoeugénol chromène a montré l'activation de la fonction chromène et propényle, par la diminution de la température initiale de polymérisation d'environ 120 °C par rapport au monomère non amorcé et donc la formation d'un réseau insoluble. L'étude de la polymérisation a montré une évolution progressive de la conversion avec l'augmentation de la température du traitement thermique. Le taux de coke est inférieur à 50 % quelle que soit la température du traitement thermique utilisé. Les propriétés thermomécaniques sont toutefois intéressantes et montrent l'influence prononcée de la température de cuisson sur la température de transition vitreuse, avec une augmentation de sa valeur d'environ 70 °C pour un recuit à 250 °C (par rapport au traitement thermique initial à 220 °C).

Une étude structurale poussée par spectroscopie infrarouge *in situ* et de RMN 1D et 2D sur des composés modèles monofonctionnels a permis de mettre en évidence la formation d'une structure de type 4H-chromène dans le cas de l'amorçage cationique. Cette structure devient l'unité constitutive majoritaire du réseau polymère formé. Un mécanisme de polymérisation de l'isoeugénol chromène par amorçage cationique a pu être proposé.

L'application de l'amorçage cationique à la résine résorcinol bischromène développée dans les Chapitres 2 et 3 a permis la diminution de la température initiale de polymérisation d'environ 100 °C par rapport à la résine non amorcée, tout en conservant un taux de coke d'environ 63 %. Une analyse de RMN CPMAS pourrait être intéressante pour confirmer la modification de l'unité constitutive du réseau en 4H-chromène.

Dans toutes les expériences réalisées, la densité de réticulation des polymères formés semble plus faible que dans le cas d'un mécanisme radicalaire. La teneur en amorceur utilisée dans cette étude correspond à une concentration molaire d'environ 0,1 %. Cette valeur est relativement faible et mériterait une étude systématique de la teneur en amorceur et de son influence sur les propriétés physicochimiques.

Faits saillants Chapitre 5



Cette page est laissée volontairement blanche.

Conclusion et perspectives

L'efficacité des résines ablatives repose sur l'obtention d'un charbonnement conduisant à un taux de coke important et intègre lors de la pyrolyse, qui permet de lier les renforts et ainsi assurer la protection des matériaux de structure. Le coke est favorisé par des motifs aromatiques et une densité de réticulation importante. À ce titre, les résines phénoliques sont utilisées comme résines ablatives dans certaines applications de l'entreprise ArianeGroup. Cependant, ces résines contiennent des coproduits cancérigènes qui pourraient être problématiques pour la pérennité de leur utilisation, notamment du fait de la réglementation REACH.

Le test de Ames a été identifié comme le premier test à réaliser pour déterminer le caractère mutagène d'une molécule et est jugé comme représentatif pour l'évaluation de la cancérogénicité. De nouvelles méthodes *in silico* proposent en complément des technologies prometteuses. Cependant, elles ne sont pas matures et nécessitent d'être optimisées pour chaque classe de fonctions réactives.

La synthèse de structures avec des paramètres en dehors du domaine de Lipinski, c'est-à-dire notamment avec une masse molaire supérieure à 500 J/g, constitue une piste intéressante pour les développements futurs afin de diminuer la probabilité que la molécule soit active biologiquement.

Les monomères porteurs de fonctions chromène ont montré leur potentiel en tant que substitués des résines phénoliques par leur mécanisme de polymérisation en chaîne, leurs propriétés de mise en œuvre intéressantes et leur taux de coke intrinsèque élevé. Une des limites de cette technologie est liée à l'obtention des monomères chromène dont plusieurs solutions ont été proposées dans ces travaux à partir d'un substrat modèle bifonctionnel : le résorcinol.

Deux stratégies de développement ont alors été évaluées :

- La voie ①, visant à développer une synthèse en une seule étape à partir des substrats phénoliques, qui n'a pas permis d'obtenir des fonctions chromène aisément polymérisables (chromènes substitués).
- La voie ②, à partir des intermédiaires éthers de propargyle, qui a permis le développement de trois procédés de synthèse. Ces derniers ont permis d'atteindre les monomères chromène avec un rendement quantitatif tout en remplissant les propriétés essentielles du cahier des charges, notamment un taux de coke supérieur à 50 %.

Les limites identifiées dans les voies développées suggèrent d'identifier d'autres voies de synthèse innovantes pour atteindre la fonction chromène. L'obtention de chromène en une

étape constitue la solution idéale mais de nouvelles voies de réarrangement des fonctions éthers de propargyle, par exemple photochimique ou par micro-onde, pourraient également être évaluées pour améliorer les performances des procédés.

Le développement d'un monomère chromène substitué aisément polymérisable serait également très intéressant, car ce type de structure diminuerait vraisemblablement la sensibilité à l'oxydation et la toxicité éventuelle des composés.

La polymérisation en chaîne des fonctions chromène est amorcée à partir de la position méthylénique en α de l'oxygène, dans son état natif ou peroxydé. Ce mécanisme permet leur polymérisation sans ajout d'amorceur supplémentaire, uniquement par augmentation de la température, mais génère également une instabilité de ces fonctions vis-à-vis de l'oxydation qui se traduit par une augmentation nette de la viscosité de la résine au cours du temps.

La vitrification du milieu est très rapide avec l'avancement de la polymérisation compte tenu du caractère difonctionnel et rigide du précurseur de masse molaire relativement faible. La réaction doit s'accompagner de réactions de transfert et conduire assez rapidement à l'occlusion des radicaux. Les données RMN sont compatibles avec la formation prédominante d'unités de répétition de type 2H-chromène au sein des réseaux obtenus par voie radicalaire.

L'oxydation peut entraîner la dégradation des fonctions chromène par la formation de composés carbonylés ; notamment aldéhyde. Le mécanisme radicalaire peut être ralenti par l'ajout d'antioxydants adéquats, tout en conservant les propriétés essentielles du cahier des charges. La stabilisation mise en œuvre dans ces travaux n'est pas suffisante et suggère l'ajout d'antioxydants secondaires de type phosphite ou thiol pour améliorer le stockage à long terme.

Quatre nouveaux monomères chromène ont été synthétisés à partir de substrats potentiellement biosourcés dérivés de l'eugénol, sélectionnés à l'aide d'un classement multicritère. Les procédés de conversion en chromène de la voie ② ne s'appliquent pas directement à ces nouveaux substrats et nécessitent des travaux d'optimisation. Seulement un monomère a un taux de coke compatible avec le cahier des charges et les deux monomères monochromène ne permettent pas d'obtenir des polymères tridimensionnels pour des traitements thermiques en dessous de 250 °C.

D'autres substrats phénoliques, comme les tanins qui ont été identifiés comme prometteurs à partir du classement, pourraient être évalués avec la technologie chromène. Des dimères ou dendrimères pourraient également être obtenus à partir des petites molécules monochromène porteuses de fonctions réactives supplémentaires.

La polymérisation cationique de la liaison carbone-carbone de la fonction chromène permet de diminuer nettement la température d'amorçage de la polymérisation. Combinée à leur

polymérisation sans libération de coproduits, le gain de temps et le gain énergétique pourraient être considérables pour la réalisation de matériaux composites par rapport aux résines phénoliques. À ce titre, l'utilisation judicieuse d'amorceurs cationiques latents permet de choisir une température de déclenchement de la polymérisation et de s'affranchir du dictat de l'autoamorçage radicalaire.

Ce nouveau mode d'amorçage permet également d'envisager la copolymérisation des fonctions chromène avec les autres fonctions susceptibles de polymériser par voie cationique. L'isoeugénol chromène, porteur d'une fonction propényle supplémentaire, a permis d'obtenir un polymère tridimensionnel prometteur. La densité de réticulation s'est cependant révélée trop faible pour obtenir un taux de coke suffisant.

La fonction 2H-chromène isomérisé en 4H-chromène lorsque la polymérisation est amorcée par voie cationique, entraînant la formation d'un réseau majoritairement constitué de cette unité répétitive. Le taux de coke n'est *a priori* pas modifié par ce changement de structure.

Une étude systématique de différents amorceurs cationiques en teneurs variables est nécessaire pour cerner l'étendue des possibilités offertes par ce nouveau mode d'amorçage. L'évaluation de nouvelles fonctionnalités compatibles est également envisagée.

Enfin, les résines chromène développées au cours de ce manuscrit devront être évaluées en association avec des renforts pour la réalisation de matériaux composites ablatifs. Des premiers éléments sont décrits dans une étude réalisée au sein de la Direction Générale de l'Armement, où les résines BPA-chromène ont été sujettes à des études plus approfondies pour la réalisation de composites à fibres de verre [193].

Cette page est laissée volontairement blanche.

Matériels, méthodes, voies de synthèse et données analytiques

I. Matériels

Tous les produits, solvants et catalyseurs ont été utilisés sans purification supplémentaire, sauf mention contraire. Ils ont été achetés auprès de différents fournisseurs :

Sigma Aldrich. Les solvants anisole (99%), acétone (99%), N,N-diméthylformamide (DMF, 99,8%), toluène (99,5%), dichlorométhane (DCM, 99,5%), *n*-heptane (99%), *o*-dichlorobenzène (99%). Les produits eugénol (99%), isoeugénol (mélange de *cis* et *trans*, 98%), gaïacol (99%), *p*-crésol (99%), phénol (98%), bromure de tétrabutylammonium (TBAB, 99%), triéthylamine (TEA, 99,5%), hydroxytoluène butylé (BHT, 99%), tert-butylcatéchol (TBC, 99%), 3-méthyl-2-buténal (97%), acide phénylboronique (97%), acide benzoïque (99%), hydroxyde de sodium (pastille NaOH, 98%). Les catalyseurs chlorure de cuivre I (Cu(I)Cl, 97%), chlorure de cuivre II (Cu(II)Cl₂, 98%), cuivre trifluorométhane sulfonate (Cu(OTf)₂, 98%), cuivre éthylhexanoate (CuEh₂, 95%), tetrakis(acétonitrile)cuivre(I) hexafluorophosphate ((CH₃CN)₄Cu]PF₆, 97%), chlorure d'aluminium (AlCl₃, 99%), chlorure d'or I (Au(I)Cl, 99,9%), chlorure mixte d'or(III) et de potassium (K[AuCl₄], 98%), chloro diméthylsulfure or(I) ((CH₃)₂SAuCl, 97%), Grubbs 1^{ère} génération (équivalent Umicore M1a, 97%).

Alfa Aesar. Le solvant anisole (99%). Les produits résorcinol (99%), bromure de propargyle (80% dans le toluène, stabilisé avec MgO), chlorure de propargyle (99%), β-cyclodextrine hydratée (99%), 2-phényl-3-butyn-2-ol (98%), carbonate de potassium (K₂CO₃, 99%), hydroxyde de potassium (KOH, 85%). Le catalyseur iodure d'indium(III) (InI₃, 99,999%).

ThermoFisher. Le solvant diméthyl sulfoxyde (DMSO, 99,9%).

TCI. Le produit *trans*-anéthol (99%).

ABCR. Le catalyseur 2-(di-*t*-butylphosphino)biphényl(acétonitrile)or(I) (Echavarren, 99%).

Strem Chemicals. Les catalyseurs bis(trifluorométhanesulfonyl)imidate de triphénylphosphine or(I) (99%), nanoparticules d'or supportées sur TiO₂ (réf 79-0905, 1,2-1,3% en or).

Umicore. Le catalyseur Grubbs de 2^{ème} génération (Umicore M2a, 99,95%) offert par la société.

Eurisotop. Les solvants deutérés, chloroforme deutéré (99,8% D), acétone deutéré (99,8% D).

Chromatographie sur couche mince (CCM) et chromatographie sur colonne. Les plaques CCM et la silice utilisées pour les purifications par chromatographie sur colonne sont

de la marque Macherey-Nagel™ selon les références Standard SIL G Silica Layers on Alugram™ UV254 et Macherey-Nagel™ Silica 60 Standard Adsorbent avec des tailles de particules de 0,040 à 0,063 mm.

II. Méthodes

II.1 Techniques spectroscopiques

II.1.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

II.1.1.1 Liquide – 1D et 2D

Quatre spectromètres ont été utilisés en fonction des disponibilités et des évolutions du laboratoire. Un spectromètre 250 MHz Bruker Avance I équipé d'une sonde QNP (^1H 250,13 MHz ; ^{13}C 62,9 MHz), un spectromètre 500 MHz Bruker Avance Neo équipé d'une sonde SP BB&19F/1H (^1H 500,28 MHz ; ^{13}C 125,8 MHz), un spectromètre 500 MHz Bruker Avance III équipé d'une sonde BBFO+ (^1H 500,13 MHz ; ^{13}C 125,8 MHz) et un spectromètre 600 MHz Bruker Avance III équipé d'une sonde cryogénique TCI (^1H 600,16 MHz ; ^{13}C 150,9 MHz). Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au pic résiduel du solvant, sauf mention contraire (7,26 ppm dans le cas de CDCl_3).

II.1.1.2 Solide – ^{13}C Polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CPMAS)

Les analyses CPMAS ont été réalisées avec un spectromètre 500 MHz Bruker Avance III équipé d'une sonde CPMAS de diamètre 4 mm (^1H 500,13 MHz ; ^{13}C 125,8 MHz). Les échantillons sont réduits en fine poudre et placés dans un rotor en oxyde de zirconium de 4 mm. L'angle magique est de $54,7356^\circ$. La vitesse de rotation du rotor lors de l'analyse est au moins de 7 kHz, la valeur exacte étant précisée sur les spectres. Les bandes de rotation ont été déterminées par l'analyse de chaque échantillon à différentes vitesses de rotation pendant 200 scans. Le temps de contact, permettant la polarisation croisée, a été fixé à 1000 μs pour le résorcinol chromène et à 1500 μs pour l'isoeugénol chromène. Cette valeur pourrait être diminuée pour diminuer l'intensité relative des carbones quaternaires. Le délai entre les scans est de 5 secondes. Le nombre de scans a été de 6144 scans pour le résorcinol chromène et 5120 scans pour l'isoeugénol chromène. Les déplacements chimiques ont été calculés par rapport au signal de l'adamantane.

II.1.2 Spectroscopie moyen-infrarouge (MIR ou IR)

Deux spectromètres en transmission ont été utilisés en fonction des besoins, un modèle Alpha T et un modèle Vertex de Bruker. Le modèle Alpha T a été utilisé en routine avec une accumulation de 32 scans entre 500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Le modèle Vertex a été utilisé pour les analyses de polymérisation *in situ* à l'aide des analyses automatiques avec un intervalle de 5 minutes et une accumulation de 128 scans par point entre 600 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

Les échantillons liquides ou visqueux sont placés entre deux faces NaCl préalablement polies avec un entrefer d'environ 10 à 20 microns. Les échantillons solides sont dispersés dans une matrice KBr par broyage et comprimés sous forme de pastille d'environ 1 mm d'épaisseur (1 mg échantillon/100 mg KBr environ).

II.1.3 Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été acquis avec une sonde de type « Atmospheric Solids Analysis Probe » (ASAP) couplée avec un spectromètre Waters SYNAPT G2-Si (HRMS). Cette technique est une alternative à bas coût de l'EI pour les composés peu polaires ne répondant pas en ESI fonctionnant par ionisation à pression atmosphérique. La détection a été réalisée dans un mode d'ionisation positif avec une température de source de 120°C et une température de sonde augmentant de 50 °C à 500 °C en 5 minutes. La couronne est à 1uA et le cône d'échantillon à 40 V. Le gaz de désolvatation (N₂) est optimisé à 600 L/h, le débit de gaz dans le cône est à 50 L/h et la plage des masses de 50 à 1500 m/z.

Cette méthode est encore relativement peu connue et il est apparu difficile d'obtenir une tendance vis-à-vis des résultats obtenus par rapport à l'effet de l'ionisation, notamment la variation par rapport à l'ion moléculaire ([M], [M-1] ou [M+1]), même au sein d'une même classe de molécule (phénol, propargyle et chromène).

II.2 Techniques chromatographiques

II.2.1 Chromatographie liquide haute pression (HPLC)

Le système utilisé est une HPLC Agilent LC1260 équipée d'une colonne en phase inverse C18 et d'une barrette de diodes (DAD). Les absorbances sont enregistrées aux longueurs d'onde de 230, 254 et 280 nm. L'élution est réalisée avec un mélange isocratique acétonitrile (ACN) et eau avec une proportion 50/50 v/v. Le débit est de 1 mL/min et la pression d'environ 200 bar.

Les échantillons sont solubilisés dans l'ACN grade HPLC pour arriver à une concentration de 2 mg/mL, puis ils sont filtrés avec un filtre PTFE de 0,45 µm.

II.2.2 Chromatographie en phase gazeuse couplée spectrométrie de masse (GC-MS)

Le système est une GC trace 1300 couplée MS à simple quadripôle (ISQ basse résolution) de ThermoFisher. La colonne est une colonne TR 5MS (appropriée pour les composés apolaires) de dimension 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (longueur x diamètre x épaisseur du film). L'injection est réalisée avec le mode division avec un ratio de 50 et un volume d'1 µL de solution. La température de la colonne est augmentée graduellement de 90 °C à 0 min, à 250 °C à 7 min, 300 °C à 8 min et 300 °C au bout de 10 min.

Le mode de la MS est l'impact d'électron (EI) et permet d'analyser les masses entre 5 et 500 Da.

Les échantillons sont solubilisés dans l'éther diéthylique de grade HPLC pour arriver à une concentration de 1 mg/mL, puis ils sont filtrés avec un filtre PTFE de 0,45 µm.

II.2.3 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Le système de chromatographie d'exclusion stérique est de type PL-GPC 50 Plus associé à un injecteur automatique PL-ASRT (Polymer Laboratories, A Varian Inc. Company) avec un détecteur à réfractomètre différentiel (RI). La séparation est réalisée par trois colonnes (Polymer laboratories, A Varian Inc. Company) en série : deux colonnes PLgel 5µm Mixed-C, 300 x 7,5 mm et une colonne PLgel 5µm 100, 300 x 7,5 mm. Le système dispose également d'une pré-colonne (PLgel 5µm Guard, 50 x 7,5 mm, Polymer laboratories, A Varian Inc. Company). Le solvant d'éluion est le THF de grade HPLC (filtré sur 0,20 µm) maintenu à un débit constant de 1 mL.min⁻¹.

Les échantillons sont solubilisés dans le THF grade HPLC pour arriver à une concentration de 1 mg/mL, puis ils sont filtrés avec un filtre PTFE de 0,20 µm.

Les échantillons sont injectés avec un volume de 100 µL et analysés dans le système préchauffé à 35°C. Une gamme de 8 standards polystyrène de masse molaire comprise entre 580 à 3250000 g.mol⁻¹ est utilisée pour l'étalonnage des masses.

II.3 Techniques physico-chimiques

II.3.1 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont réalisées sur un système Flash EA 1112 series de ThermoElectron. L'échantillon est introduit, par le biais d'un passeur automatique, dans un tube de combustion porté à 950°C parcouru par un courant d'hélium ultra pur (alphagaz 2). Le tube est rempli avec du cuivre et de l'oxyde de cuivre ultra purs. Avec ajout d'une quantité déterminée d'oxygène ultrapur, les éléments C, H, N et S sont oxydés en CO₂, H₂O, NO, NO₂ et SO₂. NO et NO₂ sont réduits en N₂ et ces quatre gaz sont ensuite séparés par une colonne chromatographique de type Porapak de 2 mètres de longueur portée à 70°C et détectés à l'aide d'un catharomètre (TCD). Les intégrations sont étalonnées avec deux standards : la sulfanilamide (C₆H₈N₂O₂S) et le BBOT (2,5-bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophène) (C₂₆H₂₆N₂O₂S) achetés chez Thermo Electron.

Les échantillons de 1 mg environ sont pesés dans une capsule d'étain avec une balance Mettler Toledo MX5.

II.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses calorimétriques sont réalisées avec un modèle Q100 à flux de chaleur, équipé d'un système de refroidissement réfrigéré 90 de TA instruments. Un balayage d'azote à 50 mL/min est réalisé lors de toutes les analyses. La DSC est étalonnée à l'aide d'une référence d'indium (environ 15 mg). La gamme de température parcourue varie d'un échantillon à l'autre et sera indiquée par l'échelle des abscisses. La vitesse de chauffe varie

entre 3 °C/min et 10 °C/min en fonction des essais et est indiquée sur chaque graphique. Entre 5 et 10 mg sont disposés dans une capsule en aluminium hermétique scellée.

II.3.3 Analyse dynamique mécanique (DMA)

Les analyses mécaniques dynamiques sont réalisées avec un modèle Q800 de TA Instruments en mode simple encastrement. La vitesse de chauffe est de 3 °C/min, la fréquence d'oscillation de 1 Hz et l'amplitude d'abattement de 30 µm. La plage de température parcourue dépend de chaque échantillon. Les dimensions exactes des échantillons parallélépipédiques (environ 17,5 mm x 2 mm x 10 mm) sont mesurées avec un pied à coulisse avant chaque analyse.

Les barreaux sont coulés et polymérisés dans des moules en silicone de dimension désirée. La polymérisation est réalisée dans des étuves avec une température de chauffe maximum de 250 °C. Les échantillons sont généralement dégazés avant le traitement thermique en étuve à vide pendant plusieurs heures, et parfois recouverts d'un tissu imperméable puis compressés à l'aide d'un contre-moule en métal.

II.3.4 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées avec une thermobalance Q500 de TA instruments. La vitesse de chauffe est de 5 °C/min, sous courant d'azote, de 20 à 900 °C. Un plateau de 60 min à 900 °C est généralement réalisé pour s'assurer de la cokéfaction de l'échantillon. Environ 15 mg d'échantillon sont introduits dans une nacelle en platine. Le taux de coke représente le pourcentage massique de la masse résiduelle par rapport à la masse initiale.

II.3.5 Viscosimétrie et rhéologie plan-plan

Les analyses de viscosimétrie sont réalisées avec un rhéomètre ARES de TA instruments équipé du module plan-plan. Le diamètre du module est de 50 mm et l'entrefer est fixé à 0,6 mm lors de chaque analyse. La température est régulée avec un système à effet Peltier. La vitesse de cisaillement est comprise dans une gamme entre 0,01 à 100 Pa.s afin de rendre compte des manipulations classiques d'une résine. La température d'analyse est comprise entre 25 et 80 °C. Une température de 40 °C est classiquement utilisée par commodité pour l'évaluation de la stabilité de la résine.

II.4 Autres techniques

II.4.1 Taux de sorption et taux de gel dans le THF

Ces deux paramètres sont déterminés afin d'obtenir des valeurs chiffrées pour l'évaluation du taux de réticulation. Cependant, ils doivent être considérés à titre comparatif dans ce manuscrit mais ne constituent pas un protocole normalisé. Le THF, qui est un bon solvant des structures présentées dans ces travaux, est sélectionné.

Les masses nécessaires à la détermination de ces coefficients sont obtenues selon le protocole suivant : 1) la masse initiale **M1** de l'échantillon est déterminée, environ 30 mg avec des blocs en un seul morceau de géométrie idéalement similaire 2) l'échantillon est immergé dans le THF pendant 8 h à une concentration de 30 mg/mL, 3) l'échantillon est retiré du solvant et pesé pour trouver la masse **M2**, 4) l'échantillon est séché dans une étuve à vide à 60 °C jusqu'à masse constante pour trouver la masse **M3** (15 h dans ces travaux).

Les relations ci-dessous permettent de déterminer les coefficients.

$$\text{Taux de gel} = \frac{M3}{M1} \times 100$$

Si le taux de gel est proche de 100 %,

$$\text{Taux de sorption} = \frac{M2-M1}{M1} \times 100$$

II.4.2 Distillation des monomères

La distillation des monomères résorcinol bischromène, eugénol chromène et isoeugénol chromène a été réalisée à l'aide d'un four Kugelrohr (four à boules) B-585 de Buchi. La température et la pression sont ajustées en fonction des substrats mais sont typiquement de 130 °C et $5,5 \cdot 10^{-2}$ mbar respectivement.

II.4.3 Polymérisation

Les polymérisations sont typiquement réalisées dans des piluliers en verre ouverts en étuve avec un traitement thermique progressif par palier entre la température ambiante et 250 °C.

III. Protocoles expérimentaux et données analytiques

Les analyses élémentaires sont pour certains produits éloignées de la composition théorique. En principe, 0,2-0,3 % d'écart est toléré pour qu'une substance soit considérée pure. Les quantités engagées dans ce type d'analyse sont très faibles, conduisant rapidement à une variation importante des valeurs. Des valeurs en carbone et hydrogène plus faibles qu'attendues révèlent généralement des phénomènes d'oxydation ou des traces de solvant chloré issus des solvants RMN.

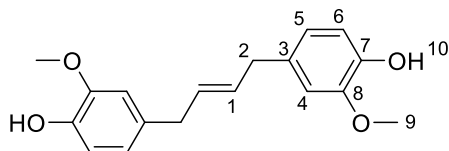
Les analyses n'ont jamais été réalisées à partir d'échantillon de RMN et l'instabilité des résines chromène a largement été discutée lors de ces travaux. L'oxydation entre le prélèvement du lot et la réalisation de l'analyse est alors fortement suggérée, mais n'exclue pas d'autres possibilités. Les analyses HRMS et RMN prouvent que le composé attendu est très largement majoritaire.

À titre de comparaison, la caractérisation du composé commercial phényle propargyle éther (PPE) est proposée et indique des valeurs d'analyse élémentaire également très éloignées.

III.1 Synthèse des bisphénols

Nom Eugénol couplé

Acronyme EUG COU



Mode opératoire L'eugénol (26,68 g, 0,16 mol) est introduit dans un ballon tricol de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique. Le milieu est mis sous argon par bullage pendant 20 min. Le catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération (0,13 g, 0,1 % molaire) est introduit à l'aide d'un pilulier à contrecourant d'argon. Le milieu est ensuite mis sous vide poussé (30 mbar, 3 kPa) afin de retirer l'éthylène formé par la métathèse et la réaction est laissée pendant 12 h. L'analyse RMN ¹H du brut permet de déterminer la conversion de l'eugénol en bisphénol à hauteur de 67 %. Le milieu est recristallisé dans un minimum d'éther à reflux et retour à température ambiante. Le solide est filtré sous pression réduite sur un fritté porosité 4, puis lavé avec 4x20 mL de cyclohexane. Le solide est ensuite séché sous vide poussé à l'aide d'une pompe à palette. Afin de retirer le catalyseur de Grubbs 1^{ère} génération, le solide est solubilisé dans le DCM puis filtré sur célite. Un dépôt noir est observé sur la célite. La phase organique est séchée sous pression réduite. Le rendement obtenu est de 25 %.

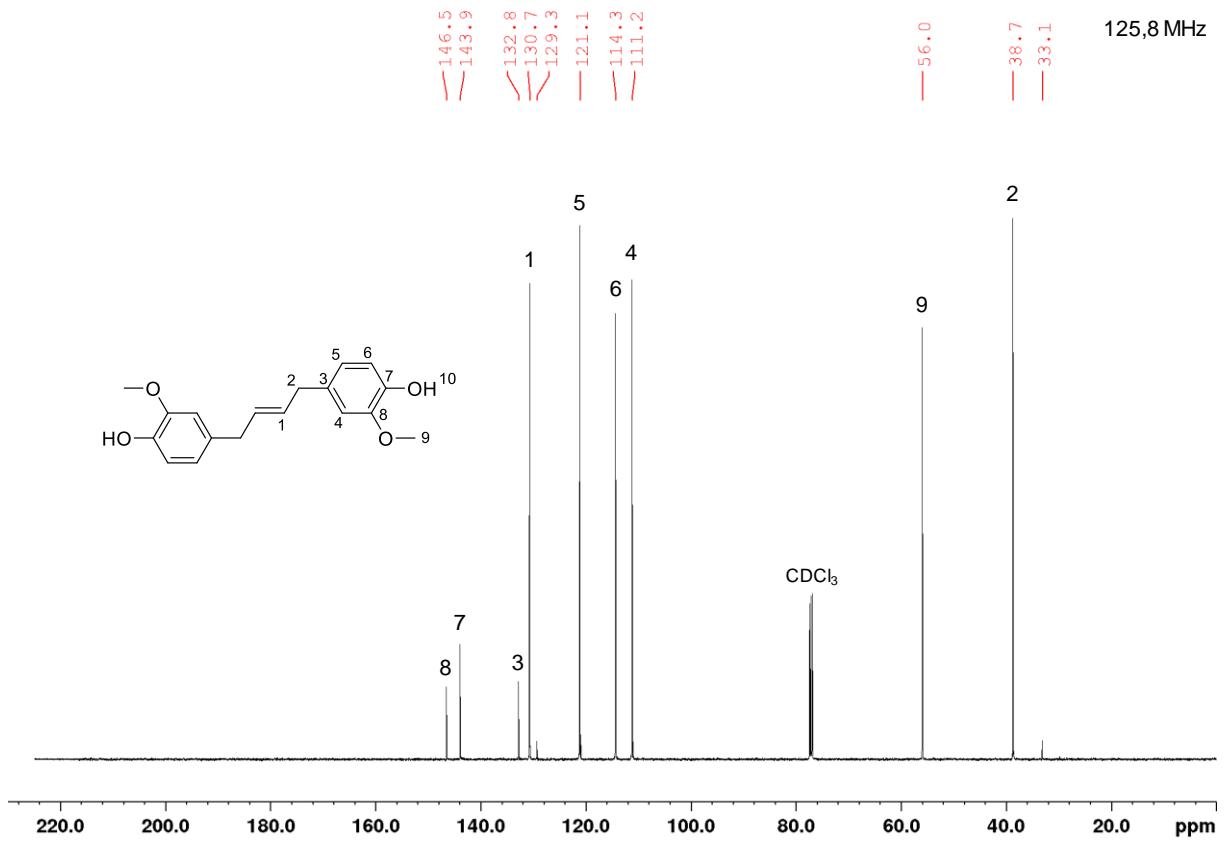
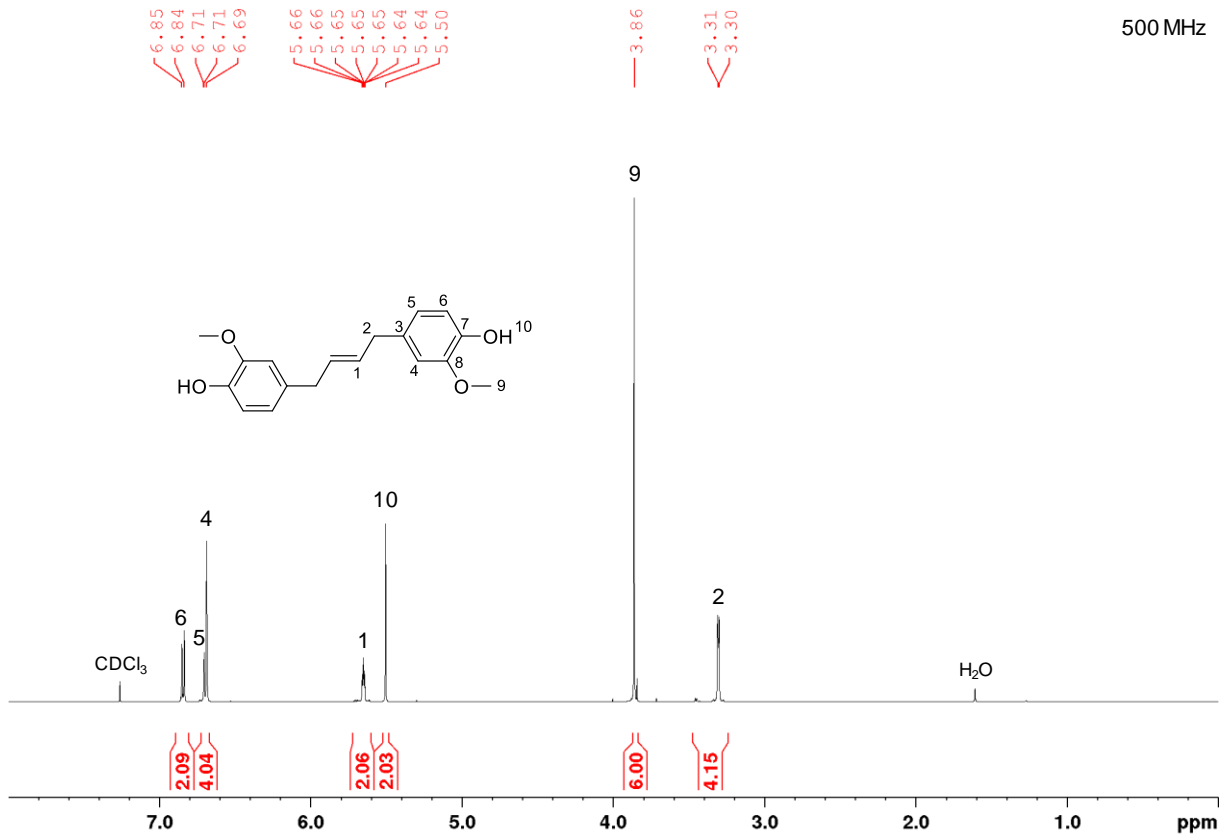
RMN ¹H (500,28 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 6,85-6,84 (2H, d, J = 7,96 Hz, H₆), 6,71 (2H, d, J = 1,80 Hz, H₅), 6,69 (2H, s, H₄), 5,66-5,64 (2H, m, H₁), 5,50 (2H, s, H₁₀), 3,86 (6H, s, H₉), 3,31-3,30 (4H, m, H₂).

RMN ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 146,5 (C₈), 143,9 (C₇), 132,8 (C₃), 130,7 (C₁), 121,1 (C₅), 114,3 (C₆), 111,2 (C₄), 56,0 (C₉), 38,7 (C₂).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₁₈H₂₀O₄ [M] : calculé (m/z) 300,1362 ; trouvé (m/z) 300,1359.

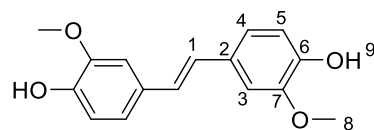
Analyse élémentaire pour C₁₈H₂₀O₄ calculé C 71,98 %, H 6,71 % ; trouvé C 71,97 %, H 6,69 %.

Conforme aux données de la littérature [60].



Nom Isoeugénol couplé

Acronyme IEUG COU



Mode opératoire Le catalyseur de Grubbs II Umicore M2a (0,02 g, 0,017 % molaire) est introduit dans un ballon de 50 mL avec un agitateur magnétique puis l'isoeugénol (20,00 g, 0,12 mol) est ajouté. Le milieu est placé sous un flux d'argon par bullage pendant 20 min, puis chauffé à 90 °C. Après 3 min de réaction, le milieu devient solide. Après refroidissement, une analyse RMN ¹H indique un taux de conversion de 90 %. Le produit est récupéré par solubilisation dans 4 volumes de DCM chauffé à reflux pendant 1 h. La chauffe est ensuite coupée et laissée au repos à température ambiante toute la nuit. La suspension obtenue est filtrée sur un fritté de porosité 3 et lavée avec 1 volume de cyclohexane. Le rendement est de 67 %.

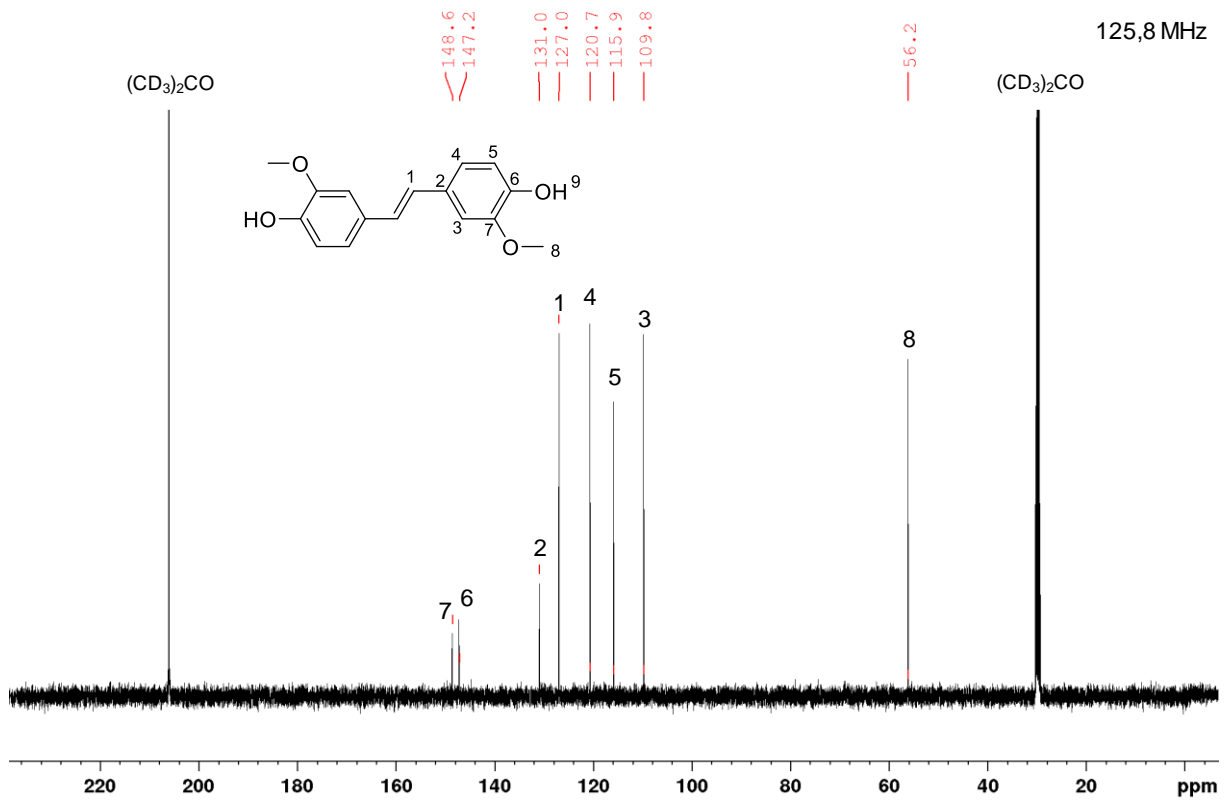
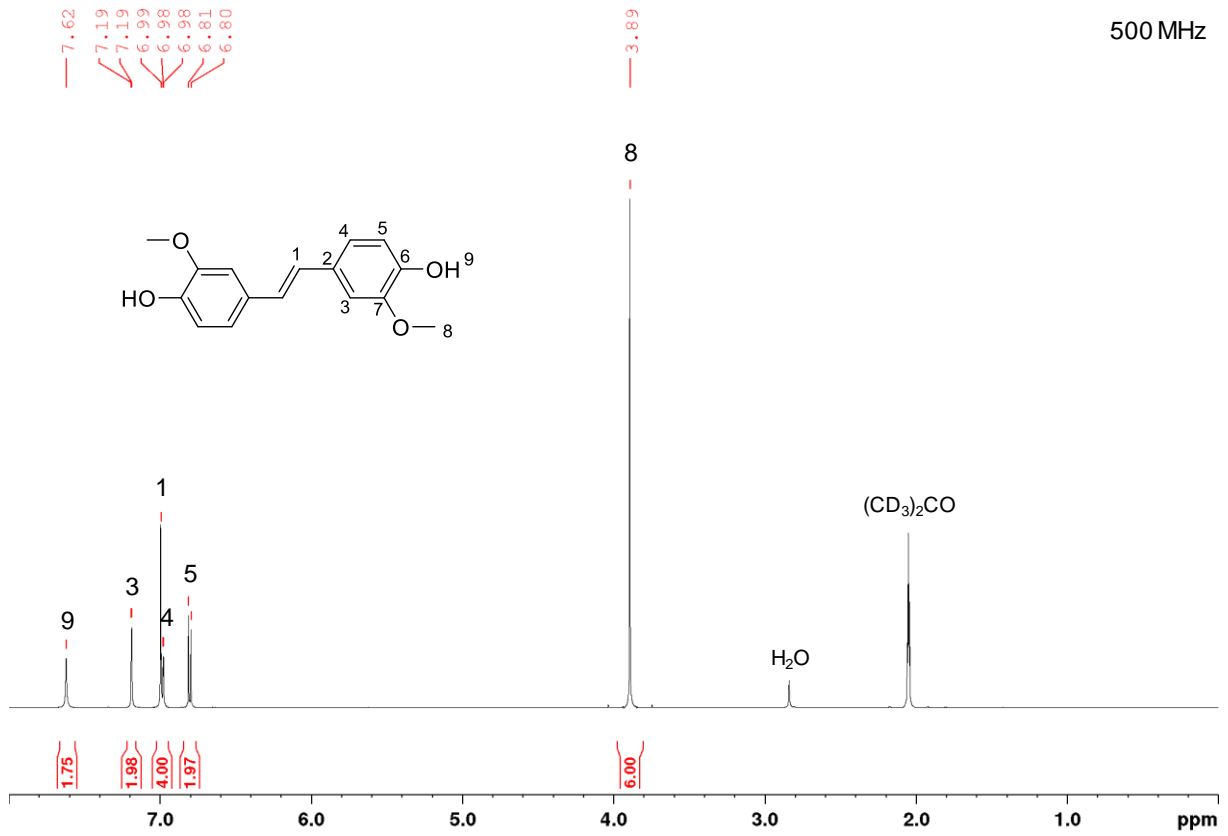
RMN ¹H (500,28 MHz, (CD₃)₂CO), référence (CD₃)₂CO) ; δ (ppm) 7,62 (2H, s, H₉), 7,19 (2H, d, J = 1,90 Hz, H₃), 6,99 (2H, s, H₁), 6,98 (2H, dd, J = 7,97 Hz ; 1,94 Hz, H₄), 6,81-6,80 (2H, d, J = 8,10 Hz, H₅), 3,89 (6H, s, H₈).

RMN ¹³C (125,8 MHz, (CD₃)₂CO), référence (CD₃)₂CO) ; δ (ppm) 148,6 (C₇), 147,2 (C₆), 131,0 (C₂), 127,0 (C₁), 120,7 (C₄), 115,9 (C₅), 109,8 (C₃), 56,2 (C₈).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₁₆H₁₆O₄ [M] : calculé (m/z) 272,1049 ; trouvé (m/z) 272,1052.

Analyse élémentaire pour C₁₆H₁₆O₄ calculé C 70,57 %, H 5,92 % ; trouvé C 70,29 %, H 5,85 %.

Conforme aux données de la littérature [164].



III.2 Synthèse des propargyle et bispropargyle, réaction de Williamson

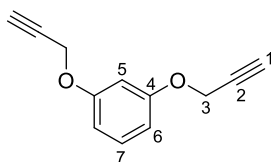
Procédure générale avec le résorcinol (appliquée aux autres substrats)

La procédure énoncée ici est celle utilisant le DMF, le K_2CO_3 , et le bromure de propargyle. Les autres conditions évaluées dans ce manuscrit sont décrites dans le Chapitre 3, partie I, p.120 et sont appliquées par substitution de chaque constituant. La procédure générale reste la même. Les équivalents de base, solvant et halogénure peuvent également varier.

Le résorcinol (30,00 g, 0,27 mol) est dissout dans 200,00 mL de DMF. Le K_2CO_3 (140,00 g, 3,7 éq. molaire) est ajouté sous agitation mécanique puis une solution de bromure de propargyle à 80 % w/w dans le toluène (66,10 mL, 0,59 mol, 2,2 éq. molaire) est ajoutée au goutte à goutte à température ambiante. La température dans le milieu augmente avec l'exothermicité de la réaction. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit. Le lendemain, le milieu réactionnel est filtré pour retirer le solide. Le solide est lavé plusieurs fois à l'acétate d'éthyle. Le filtrat est lavé à l'eau plusieurs fois et la phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont combinées et concentrées sous vide. Le résidu est séché avec $MgSO_4$ et concentré à l'évaporateur rotatif. La conversion est totale. Le rendement est d'environ 80 % en fonction de la qualité de l'extraction.

Nom Résorcinol bispropargylé

Acronyme RES bispropargylé



RMN 1H (250,13 MHz, $CDCl_3$, référence $CDCl_3$) ; δ (ppm) 7,26-7,19 (1H, m, H_7), 6,64-6,61 (3H, m, H_5 et H_6), 4,68 (4H, d, $J = 2,40$ Hz, H_3), 2,54 (1H, t, $J = 2,40$ Hz, H_1).

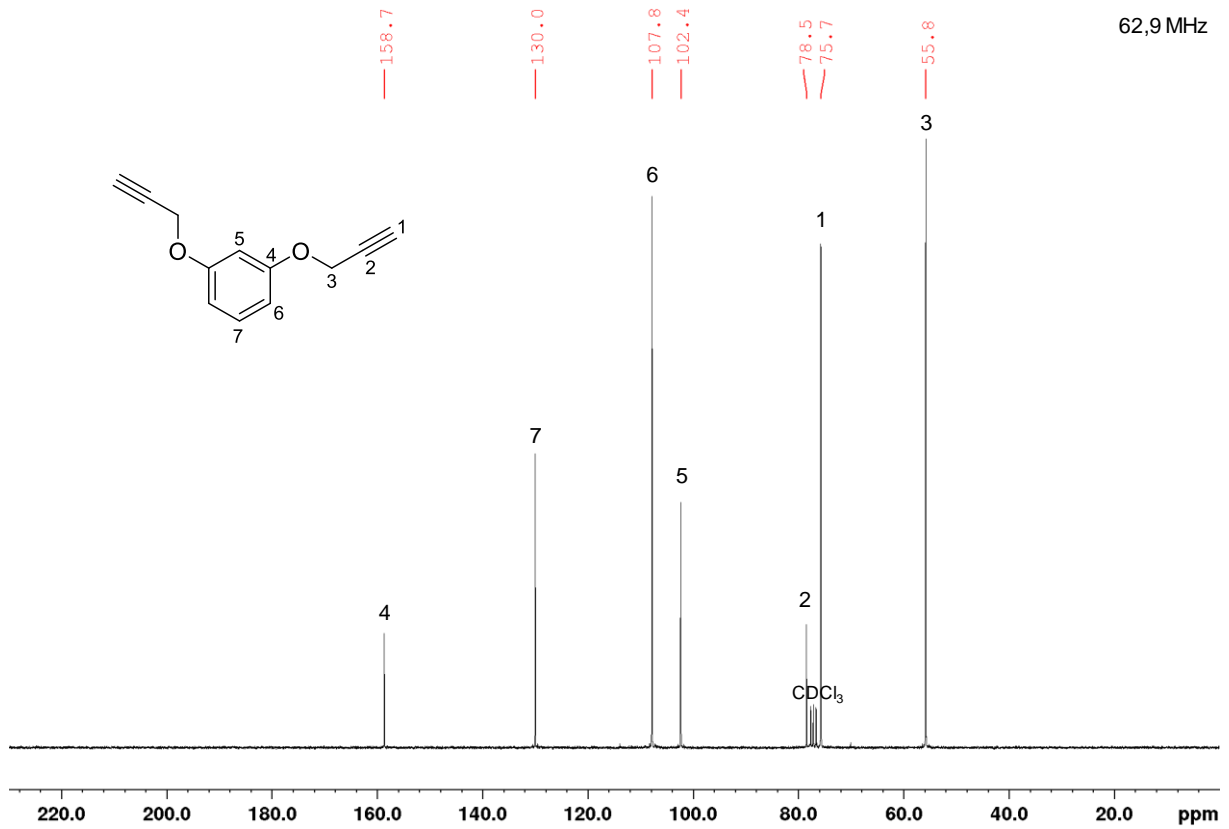
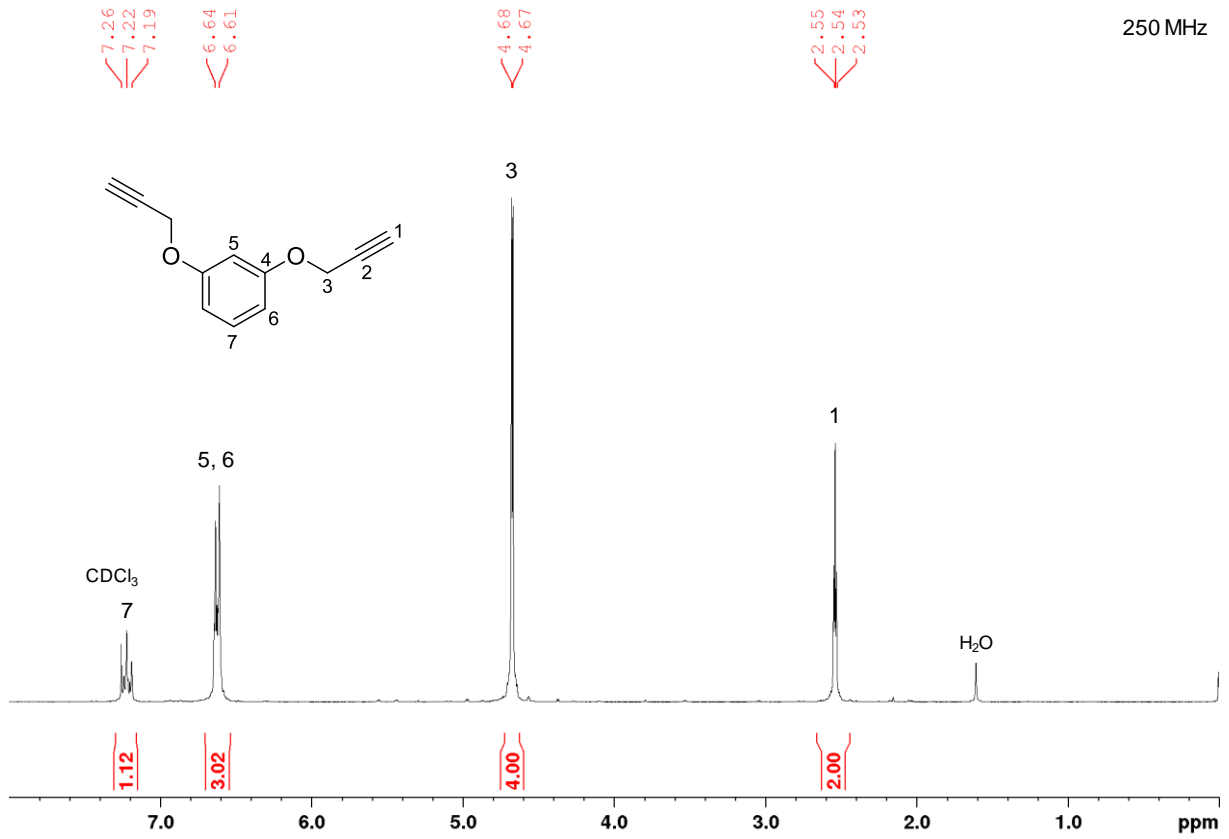
RMN ^{13}C (62,9 MHz, $CDCl_3$, référence $CDCl_3$) ; δ (ppm) 158,7 (C_4), 130,0 (C_7), 107,8 (C_6), 102,4 (C_5), 78,5 (C_2), 75,7 (C_1), 55,8 (C_3).

HRMS (TOF ASAP+) pour $C_{12}H_9O_2$ [$M-H$] : calculé (m/z) 185,0603 ; trouvé (m/z) 185,0602.

Analyse élémentaire pour $C_{12}H_9O_2$ calculé C 77,40 %, H 5,41 % ; trouvé C 75,88 %, H 5,24 %.

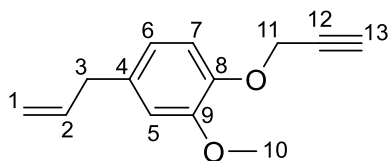
Point de fusion (DSC) 37 °C.

Conforme aux données de la littérature [60].



Nom Eugénol propargylé

Acronyme EUG propargylé



RMN ¹H (500,28 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 6,98-6,96 (1H, d, J = 8,67 Hz, H₇), 6,74 (1H, s, H₅), 6,74-6,72 (1H, m, H₆), 6,0-5,92 (1H, m, H₂), 5,11-5,06 (2H, m, H₁), 4,74-4,73 (2H, d, J = 2,40 Hz, H₁₁), 3,86 (3H, s, H₁₀), 3,35-3,34 (2H, m, H₃), 2,50-2,49 (1H, t, J = 2,39 Hz, H₁₃).

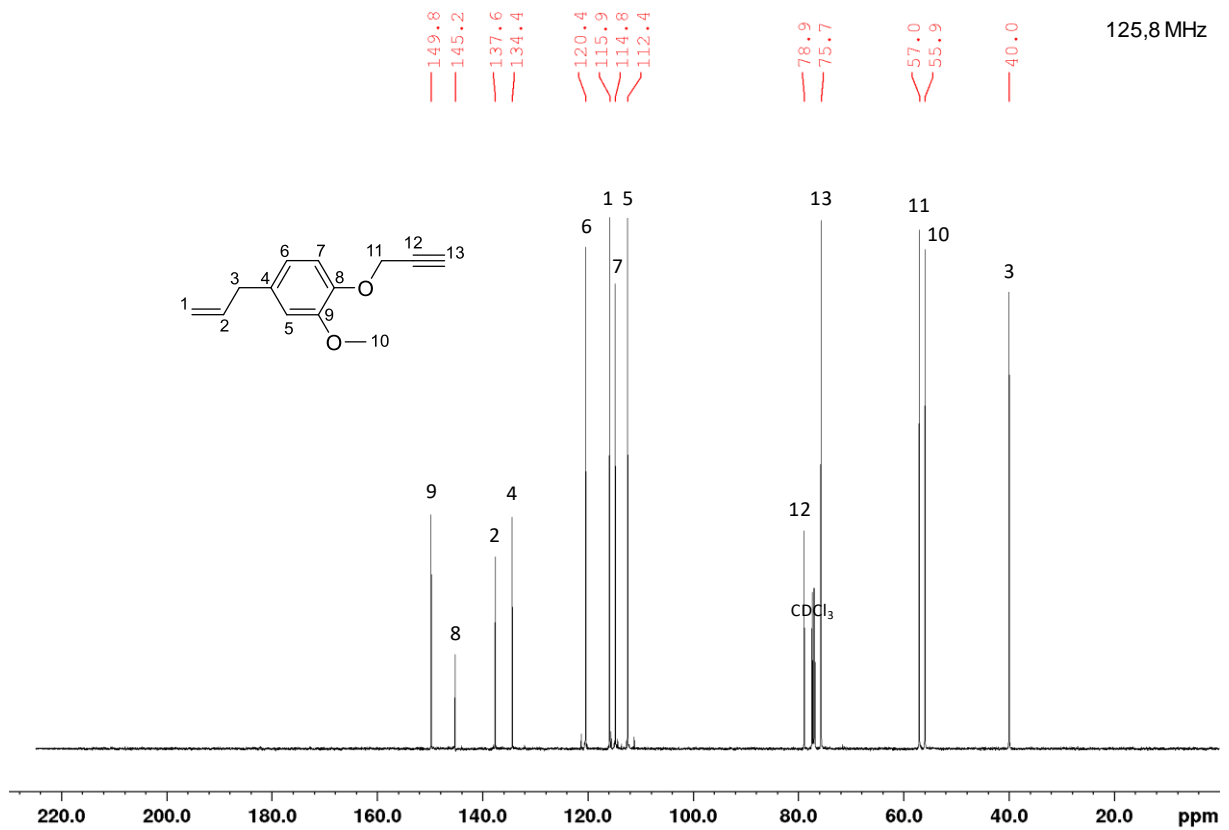
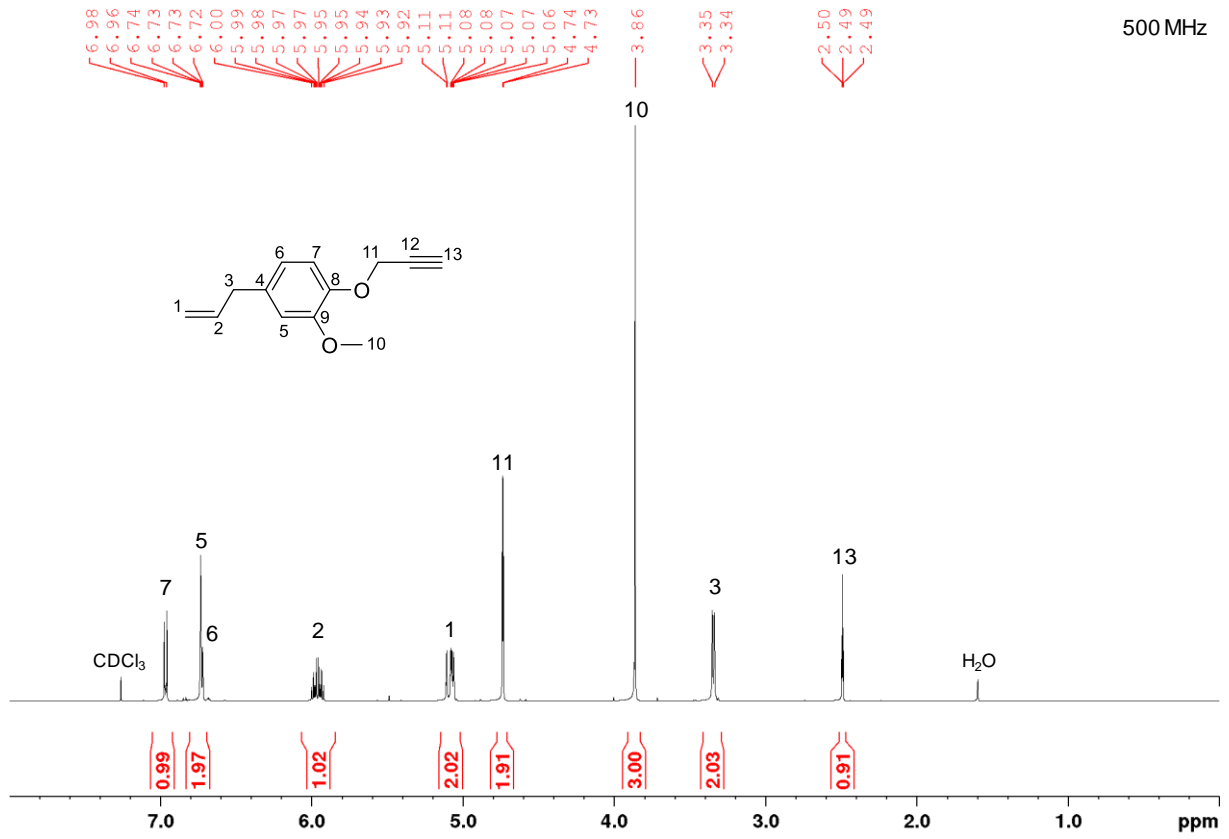
RMN ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 149,8 (C₉), 145,2 (C₈), 137,6 (C₂), 134,4 (C₄), 120,4 (C₆), 115,9 (C₁), 114,8 (C₇), 112,4 (C₅), 78,9 (C₁₂), 75,7 (C₁₃), 57,0 (C₁₁), 55,9 (C₁₀), 40,0 (C₃).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₁₃H₁₅O₂ [M+H] : calculé (m/z) 203,1072 ; trouvé (m/z) 203,1073.

Analyse élémentaire pour C₁₃H₁₅O₂ calculé C 77,20 %, H 6,98 % ; trouvé C 76,78 %, H 6,87 %.

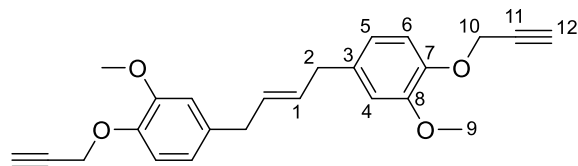
Point de fusion (DSC) < 0 °C.

Conforme aux données de la littérature [60].



Nom Eugénol couplé bispropargylé

Acronyme EUG COU bispropargylé



RMN ¹H (500,28 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 6,97-6,95 (2H, d, J = 8,60 Hz, H₆), 6,74-6,73 (2H, m, H₅), 6,73 (2H, m, H₄), 5,67-5,66 (2H, m, H₁), 4,74-4,73 (4H, d, J = 2,30 Hz, H₁₀), 3,84 (6H, s, H₉), 3,33-3,32 (4H, m, H₂), 2,49-4,48 (2H, t, J = 2,30 Hz, H₁₂).

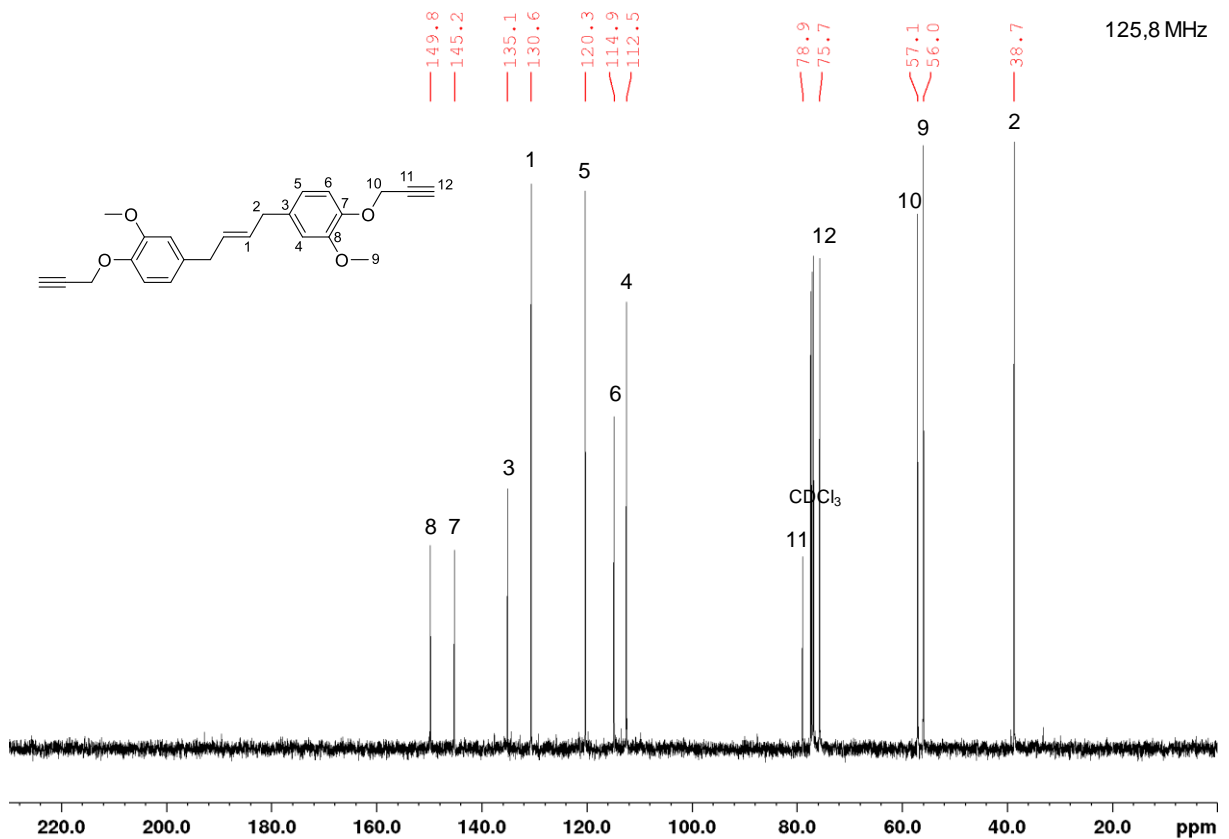
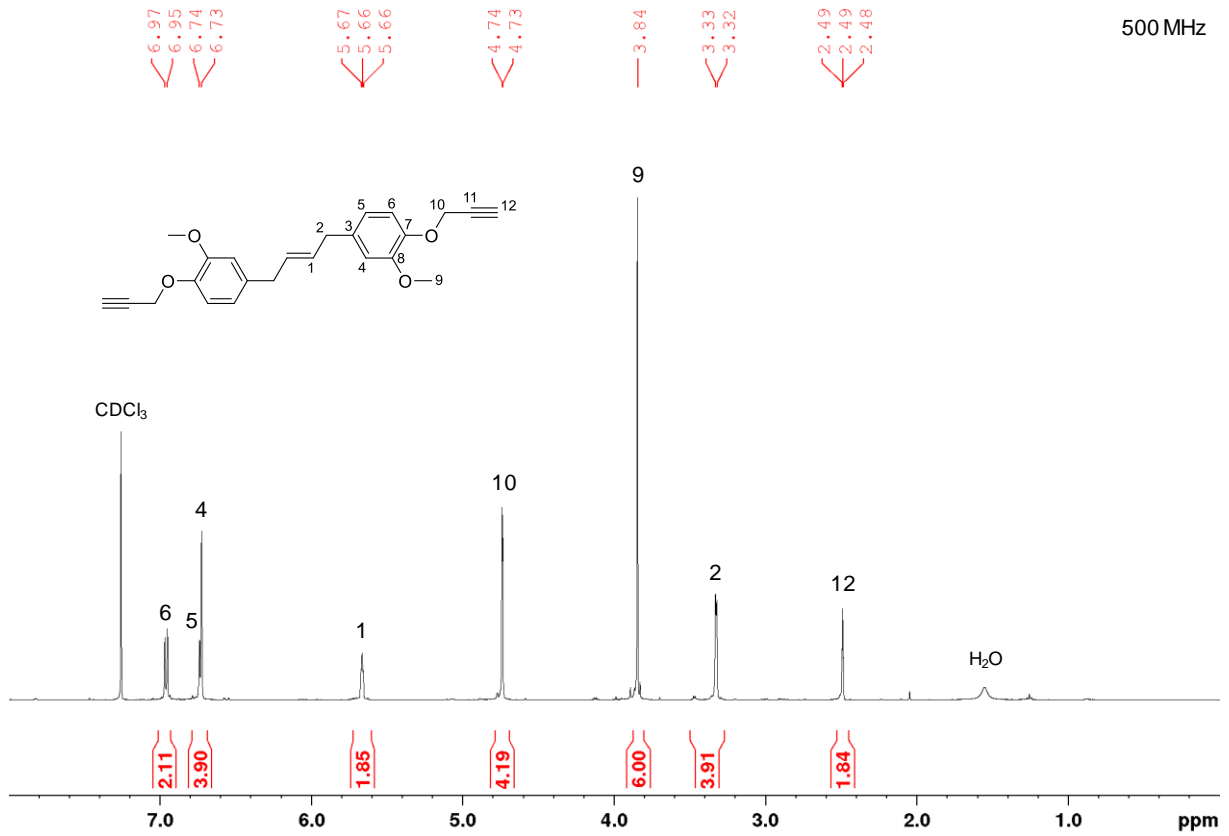
RMN ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 149,8 (C₈), 145,2 (C₇), 135,1 (C₃), 130,6 (C₁), 120,3 (C₅), 114,9 (C₆), 112,5 (C₄), 78,9 (C₁₁), 75,7 (C₁₂), 57,1 (C₁₀), 56,0 (C₉), 38,7 (C₂).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₂₄H₂₄O₄ [M] : calculé (m/z) 376,1675 ; trouvé (m/z) 376,1677.

Analyse élémentaire pour C₂₄H₂₄O₄ calculé C 76,57 %, H 6,43 % ; trouvé C 75,70 %, H 6,36 %.

Point de fusion (DSC) 94 °C.

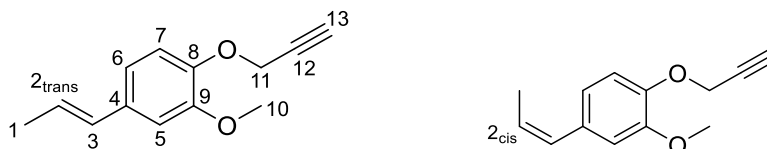
Conforme aux données de la littérature [60].



Nom Isoeugénol propargylé

Acronyme IEUG propargyle

Mélange de (Z) et (E) ratio molaire 1:9. L'isomère (E) étant largement majoritaire, l'attribution n'est réalisée que sur cet isomère (sauf le proton 2_{cis} qui est caractéristique).



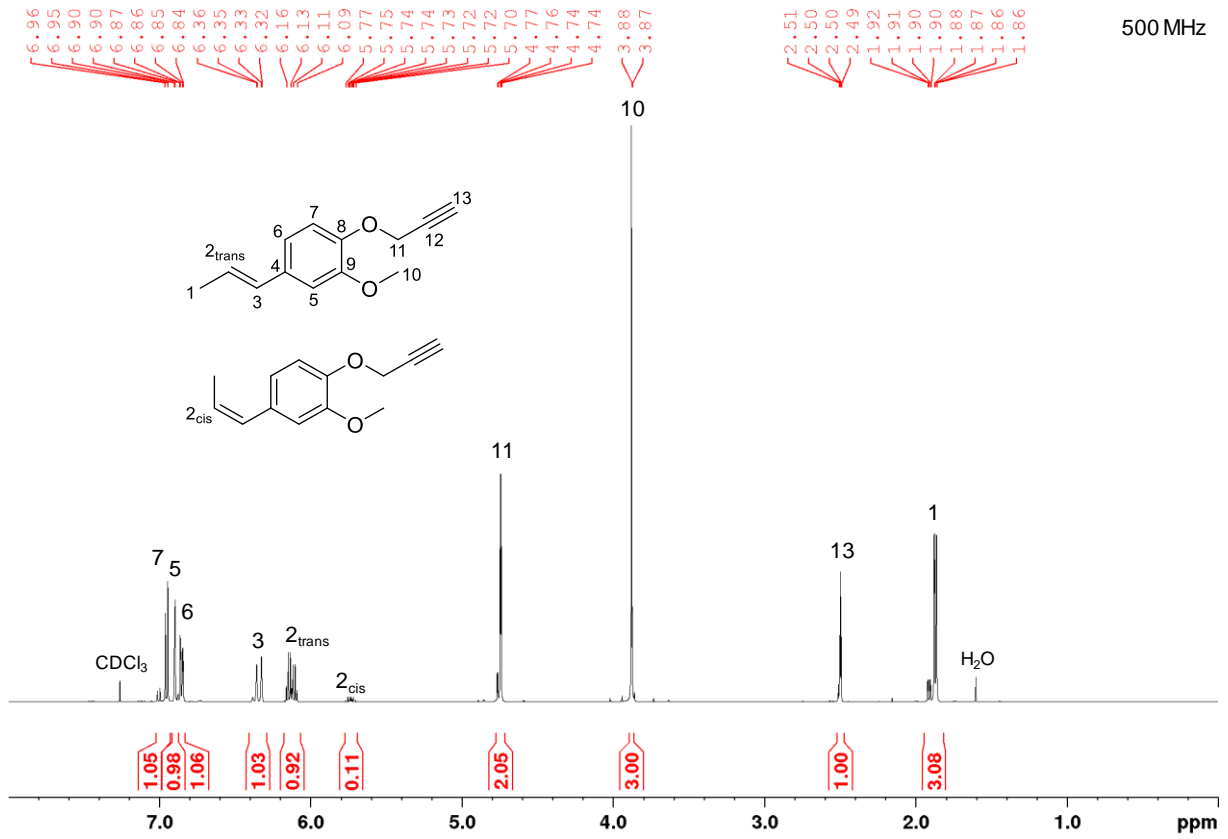
RMN ^1H (500,28 MHz, CDCl_3 , référence CDCl_3) ; δ (ppm) 6,96-6,95 (1H, d, $J = 8,26$ Hz, H_7), 6,90 (1H, d, $J = 1,91$ Hz, H_5), 6,87-6,84 (1H, dd, $J = 8,27$ Hz ; 1,91 Hz, H_6), 6,36-6,32 (1H, dd, $J = 15,71$ Hz ; 1,60 Hz, H_3), 6,16-6,09 (1H, dq, $J = 15,63$ Hz ; 6,63 Hz, H_{2trans}), 5,77-5,70 (1H, dq, $J = 11,5$ Hz ; 7,15 Hz, H_{2cis}), 4,74 (2H, d, $J = 2,40$ Hz, H_{11}), 3,88 (3H, s, H_{10}), 2,50-2,49 (1H, t, $J = 2,39$ Hz, H_{13}), 1,88-1,86 (3H, dd, $J = 6,62$ Hz ; 1,65 Hz, H_1).

RMN ^{13}C (125,8 MHz, CDCl_3 , référence CDCl_3) ; δ (ppm) 149,8 (C_9), 145,9 (C_8), 132,7 (C_4), 130,6 (C_3), 124,5 (C_2), 118,5 (C_6), 114,6 (C_7), 109,1 (C_5), 78,8 (C_{12}), 75,8 (C_{13}), 57,0 (C_{11}), 55,9 (C_{10}), 18,5 (C_1).

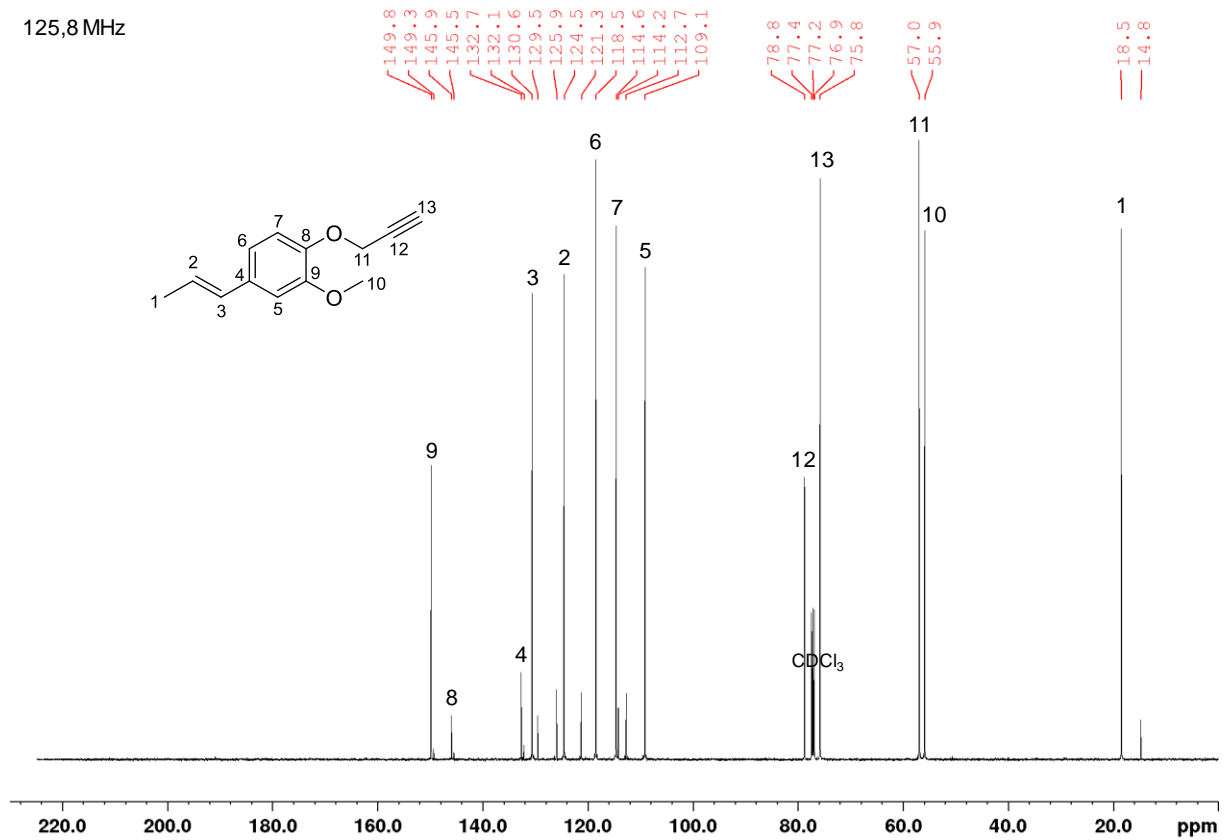
HRMS (TOF ASAP+) pour $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] : calculé (m/z) 203,1072 ; trouvé (m/z) 203,1072.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2$ calculé C 77,20 %, H 6,98 % ; trouvé C 77,02 %, H 6,91 %.

Point de fusion (DSC) 43 °C.

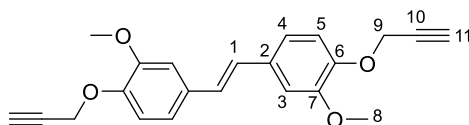


125,8 MHz



Nom Isoeugénol couplé bispropargylé

Acronyme IEUG COU bispropargylé



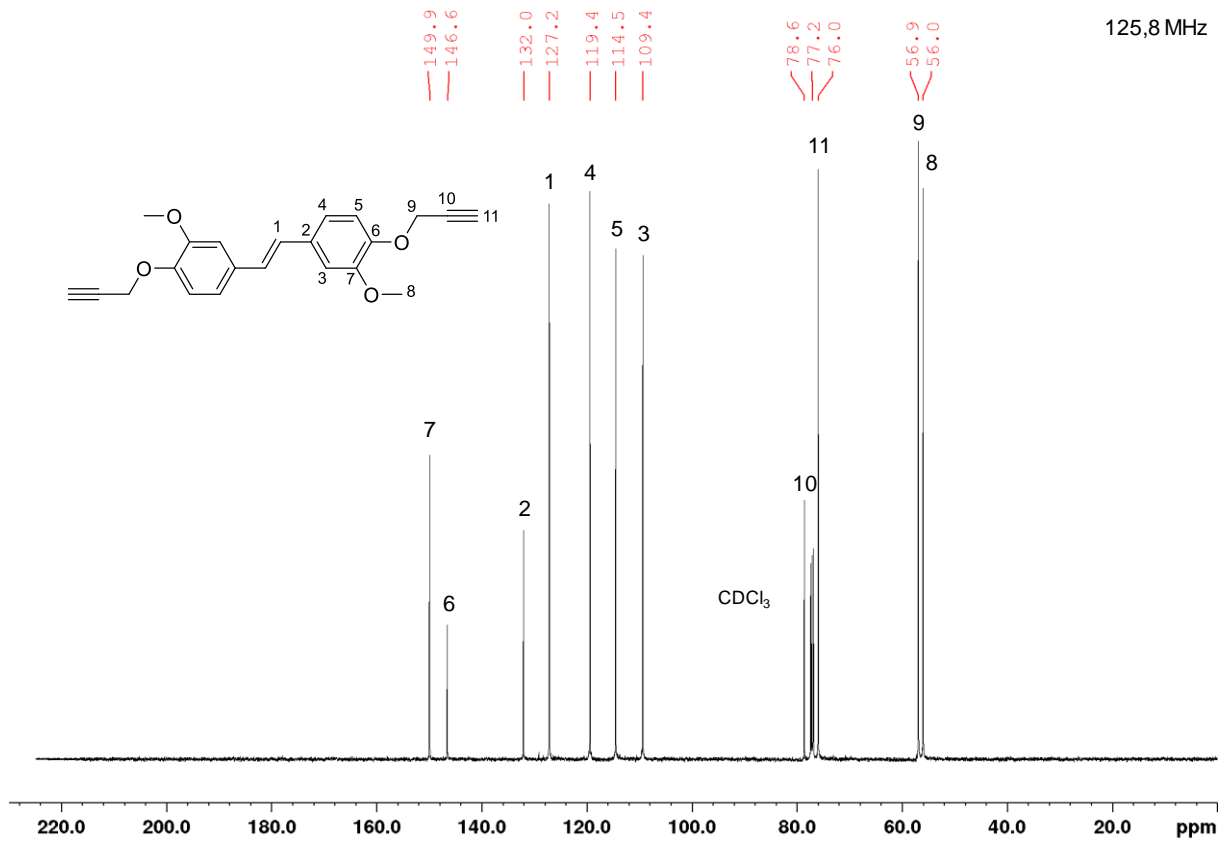
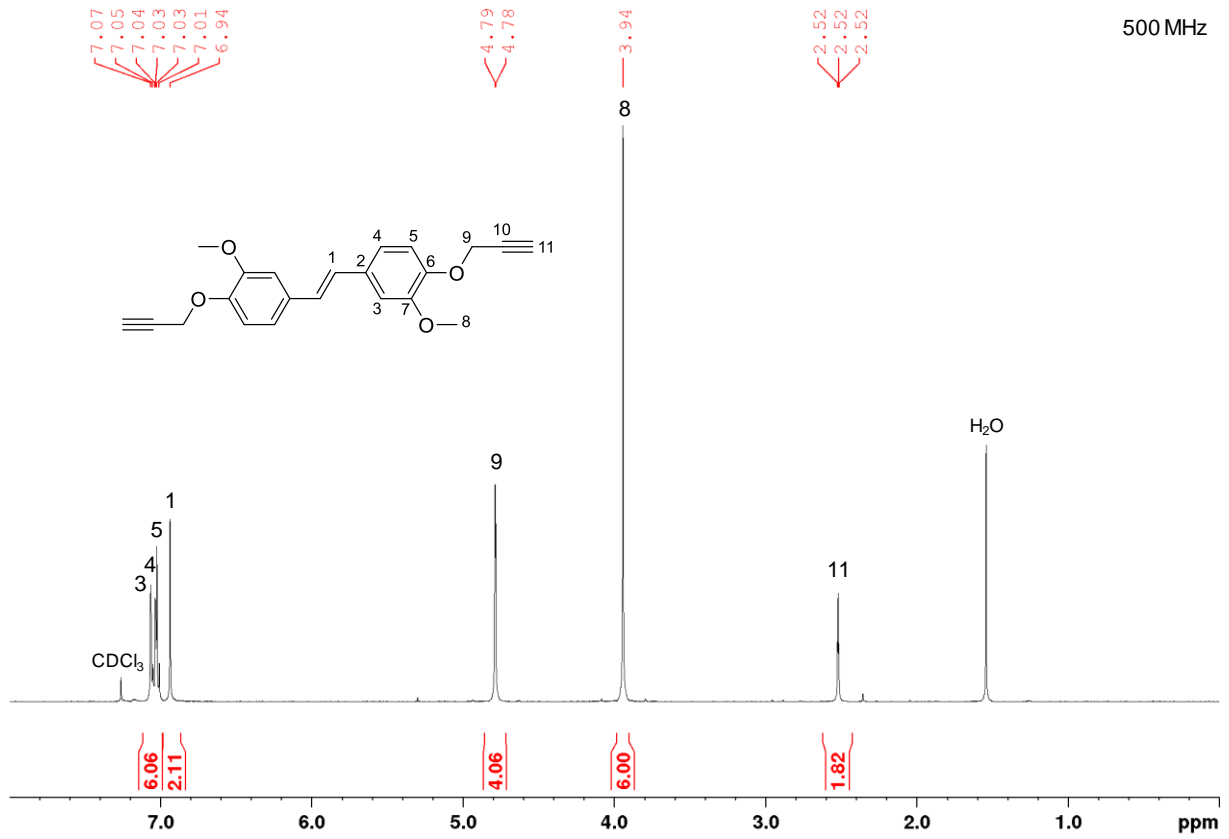
RMN ¹H (500,28 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 7,07 (2H, d, J = 1,72 Hz, H₃), 7,05-7,03 (2H, dd, J = 8,14 Hz ; 1,72 Hz, H₄), 7,03-7,01 (2H, d, J = 8,26 Hz, H₅), 6,94 (2H, s, H₁), 4,79-4,78 (4H, d, J = 2,32 Hz, H₉), 3,94 (6H, s, H₈), 2,52 (2H, t, J = 2,31 Hz, H₁₁).

RMN ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 149,6 (C₇), 146,6 (C₆), 132,0 (C₂), 127,2 (C₁), 119,4 (C₄), 114,5 (C₅), 109,4 (C₃), 78,6 (C₁₀), 76,0 (C₁₁), 56,9 (C₉), 56,0 (C₈).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₂₂H₂₀O₄ [M] : calculé (m/z) 348,1362 ; trouvé (m/z) 348,1366.

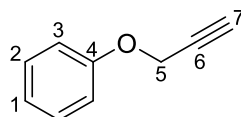
Analyse élémentaire pour C₂₂H₂₀O₄ calculé C 75,84 %, H 5,79 % ; trouvé C 75,89 %, H 5,74 %.

Point de fusion (DSC) 171 °C.



Nom Phényle propargyle éther (synthétisé au laboratoire)

Acronyme PPE



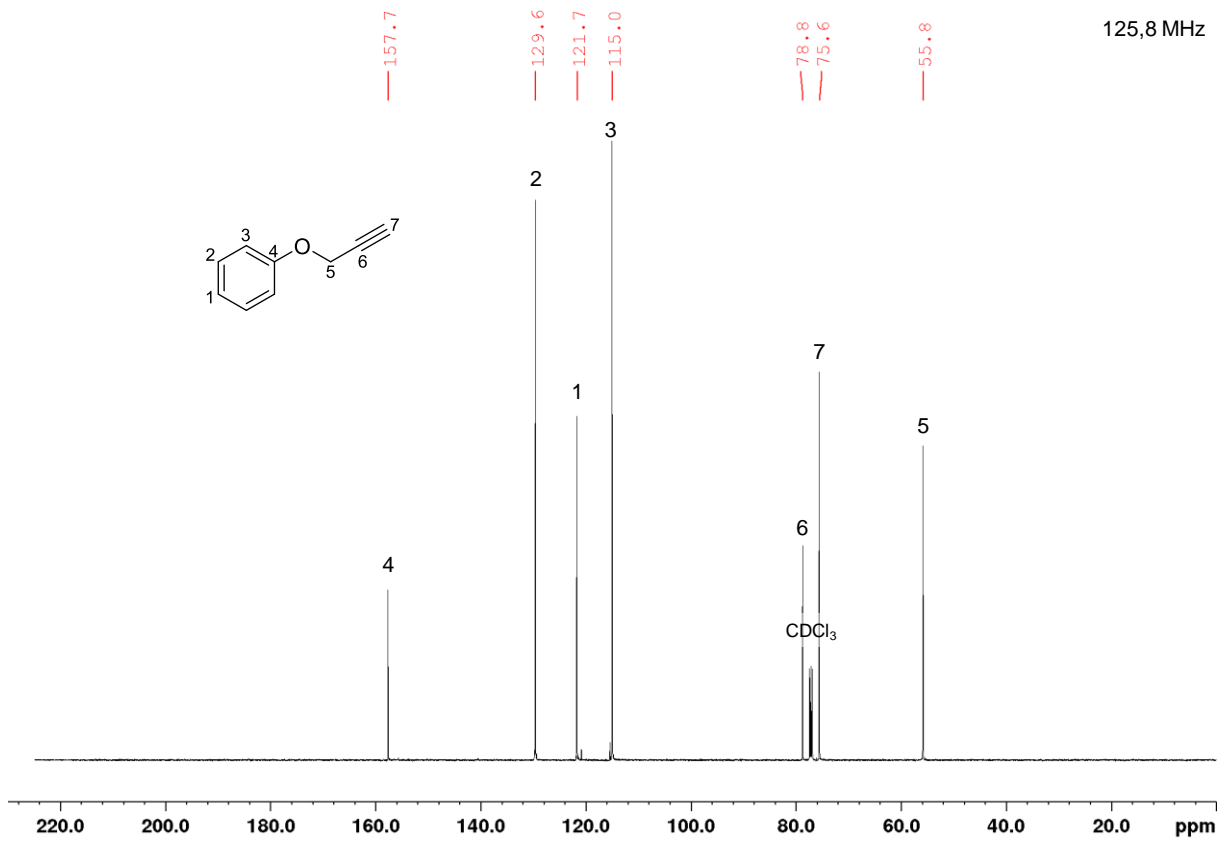
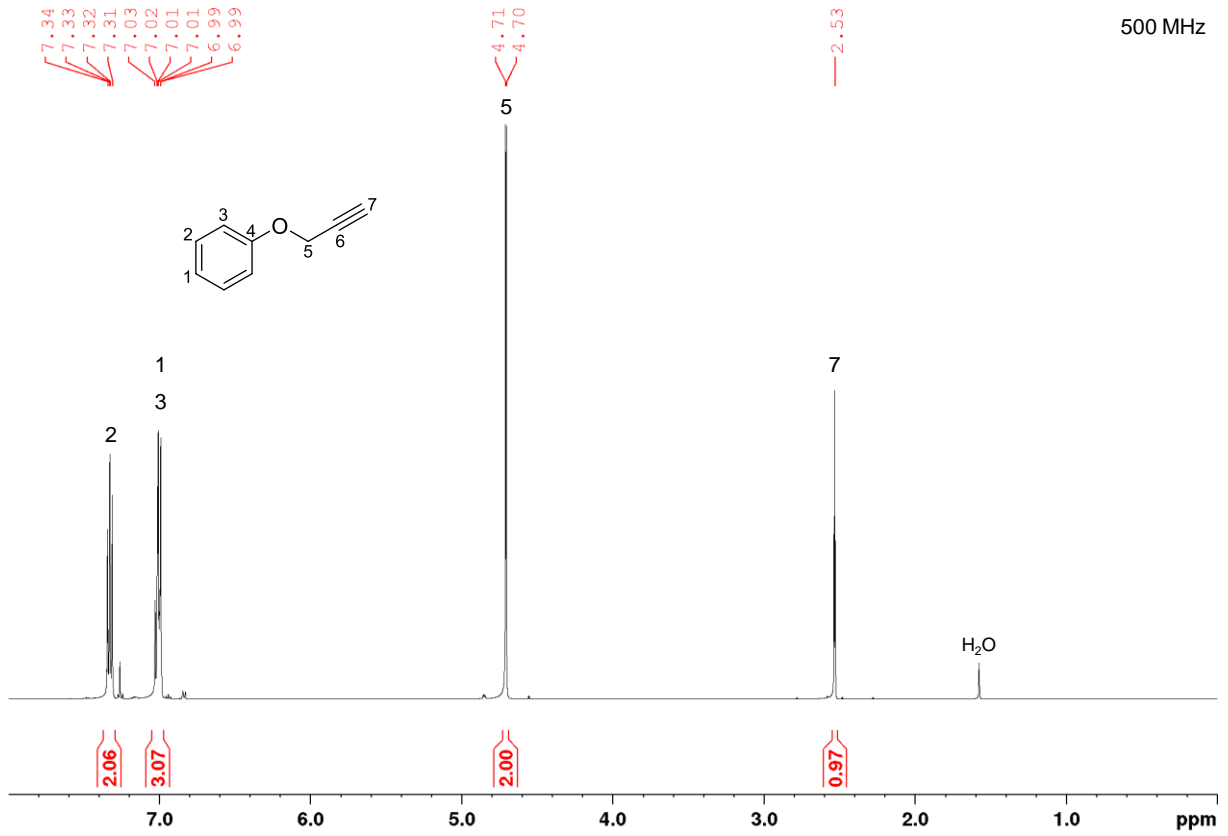
RMN ¹H (500,28 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 7,34-7,31 (2H, m, H₂), 7,03-6,99 (1H et 2H, m et m, H₁ et H₃), 4,71 (2H, d, J = 2,42 Hz, H₅), 2,53 (1H, t, J = 2,40 Hz, H₇).

RMN ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 157,7 (C₄), 129,6 (C₂), 121,7 (C₁), 115,0 (C₃), 78,8 (C₆), 75,6 (C₇), 55,8 (C₅).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₉H₈O [M-H] : calculé (m/z) 131,0497 ; trouvé (m/z) 131,0498.

Analyse élémentaire pour C₉H₈O calculé C 81,79 %, H 6,10 % ; trouvé C 64,67 %, H 4,69 %.

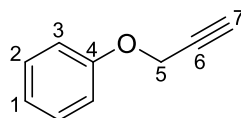
Point de fusion (DSC) < 5 °C.



Nom Phényle propargyle éther (commercial acheté chez Sigma Aldrich)

Acronyme PPE

Ces données analytiques sont proposées à titre indicatif d'un composé propargyle commercial (seul composé propargyle ou chromène disponible commercialement). Les valeurs d'intégration sont relativement peu précises et les valeurs d'analyse élémentaire sont très éloignées des valeurs théoriques. L'appareillage a été testé et recalibré plusieurs fois avec des composés modèles. Certains composés propargyle semblent donc instables également.



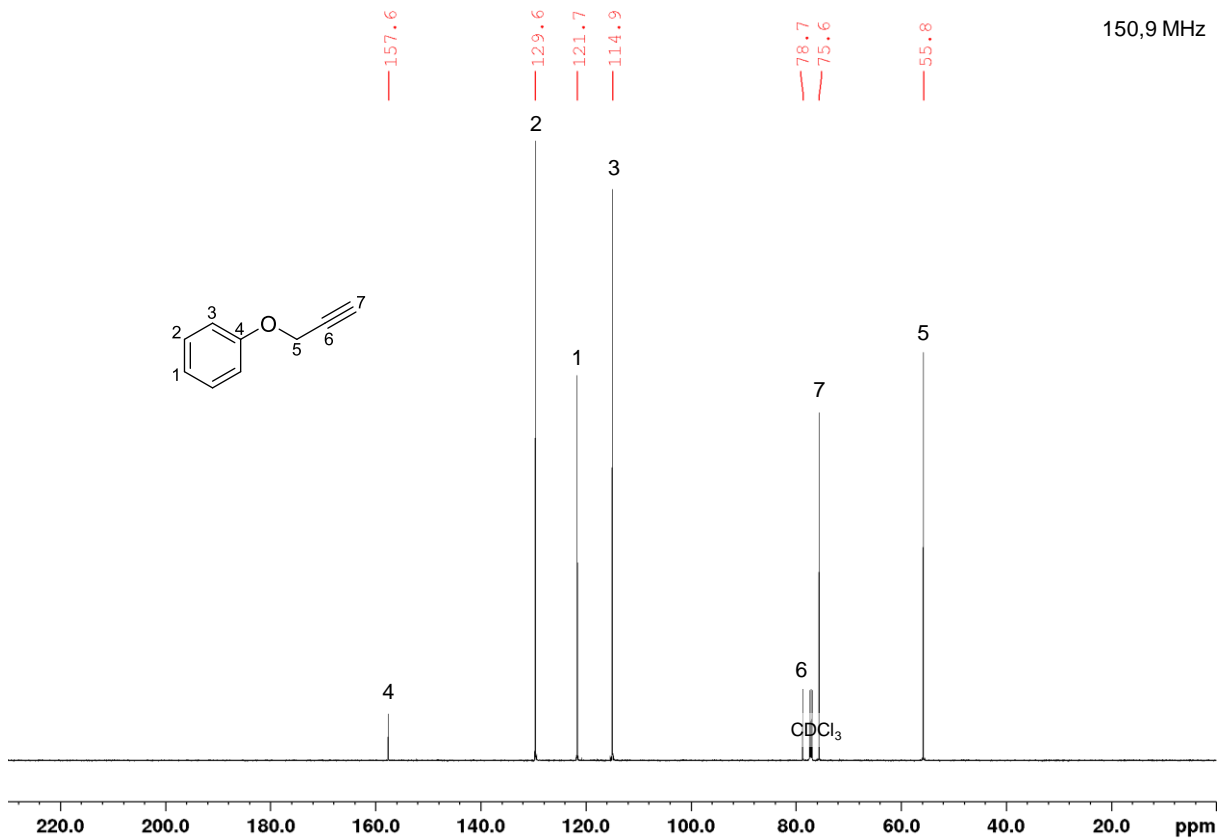
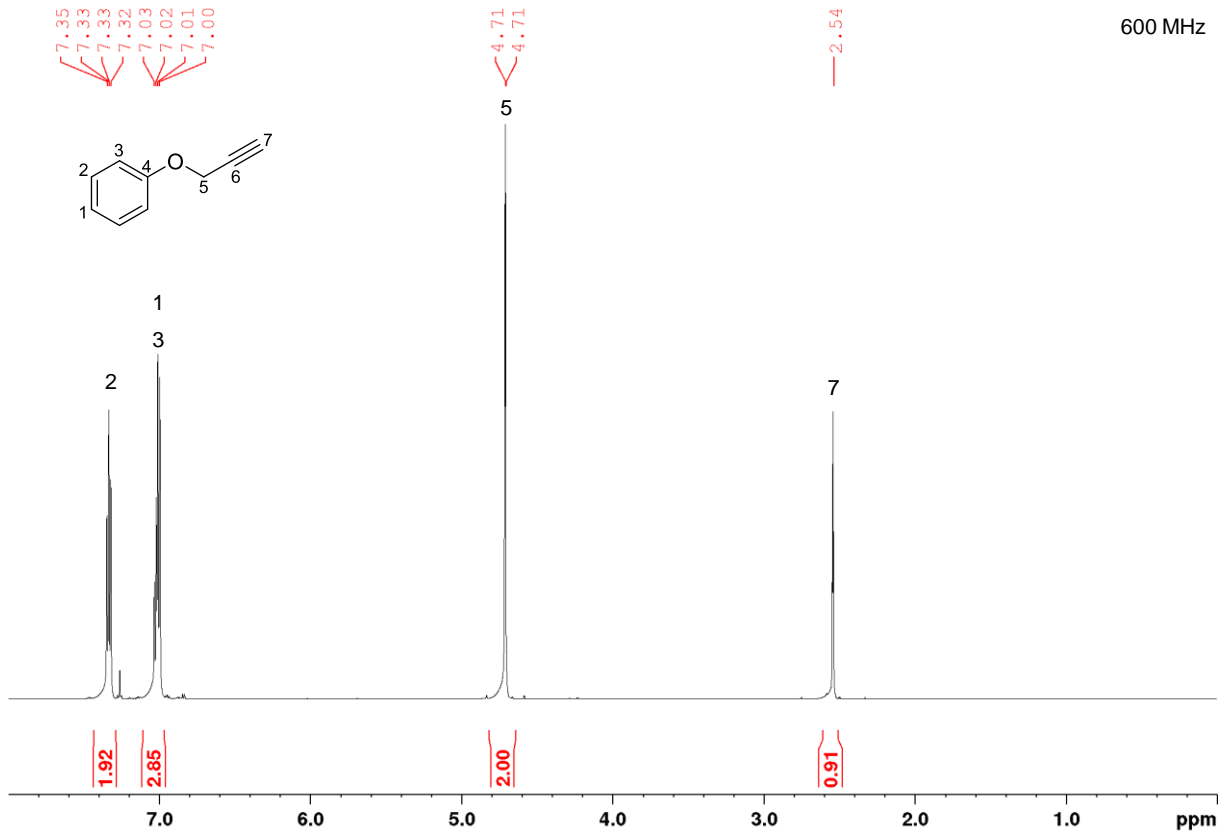
RMN ¹H (600,16 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 7,35-7,32 (2H, m, H₂), 7,03-7,00 (1H et 2H, m et m, H₁ et H₃), 4,71 (2H, d, J = 2,41 Hz, H₅), 2,54 (1H, t, J = 2,39 Hz, H₇).

RMN ¹³C (150,9 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 157,6 (C₄), 129,6 (C₂), 121,7 (C₁), 114,9 (C₃), 78,7 (C₆), 75,6 (C₇), 55,8 (C₅).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₉H₈O [M-H] : calculé (m/z) 131,0497 ; trouvé (m/z) 131,0498.

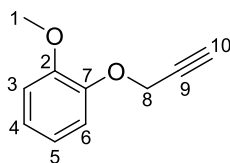
Analyse élémentaire pour C₉H₈O calculé C 81,79 %, H 6,1 % ; trouvé C 73,73 %, H 5,4 %.

Point de fusion (DSC) < 5 °C.



Nom Gaïacol propargylé

Acronyme GAIA propargylé



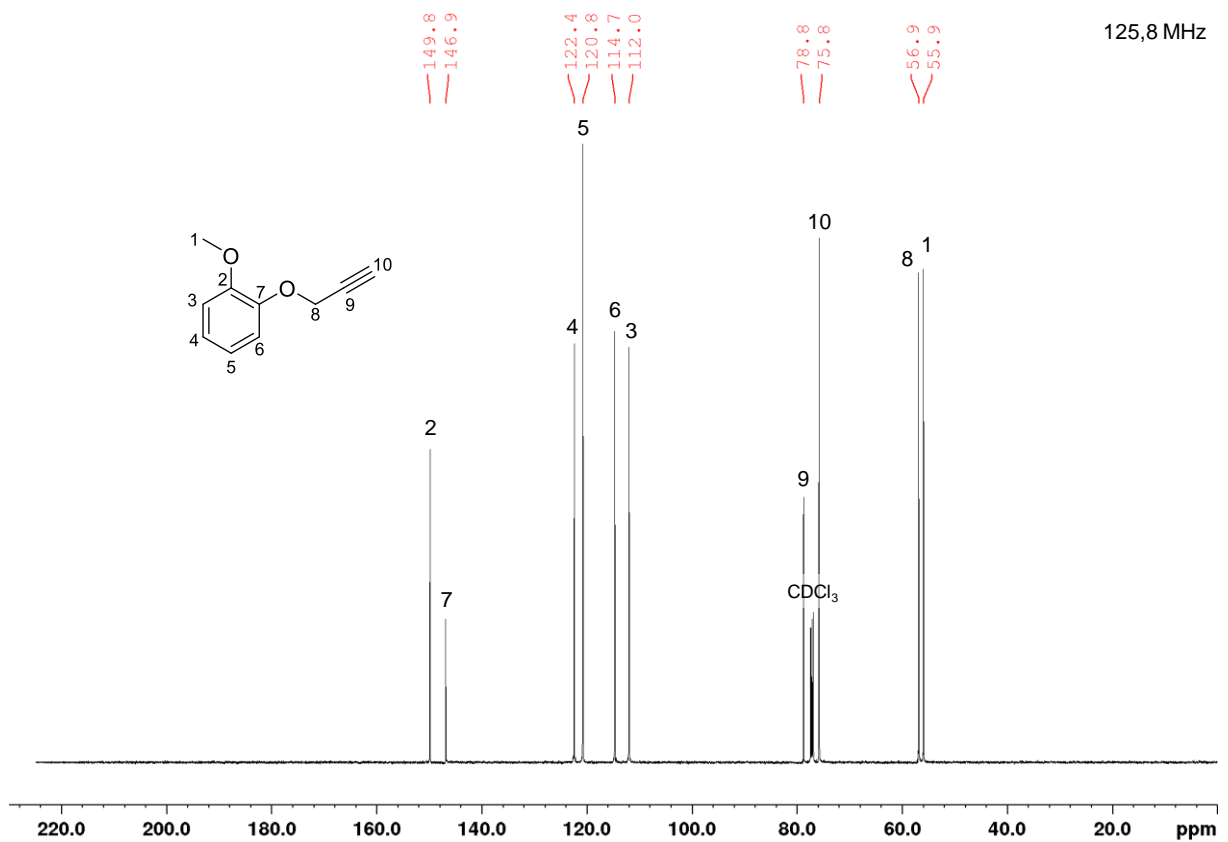
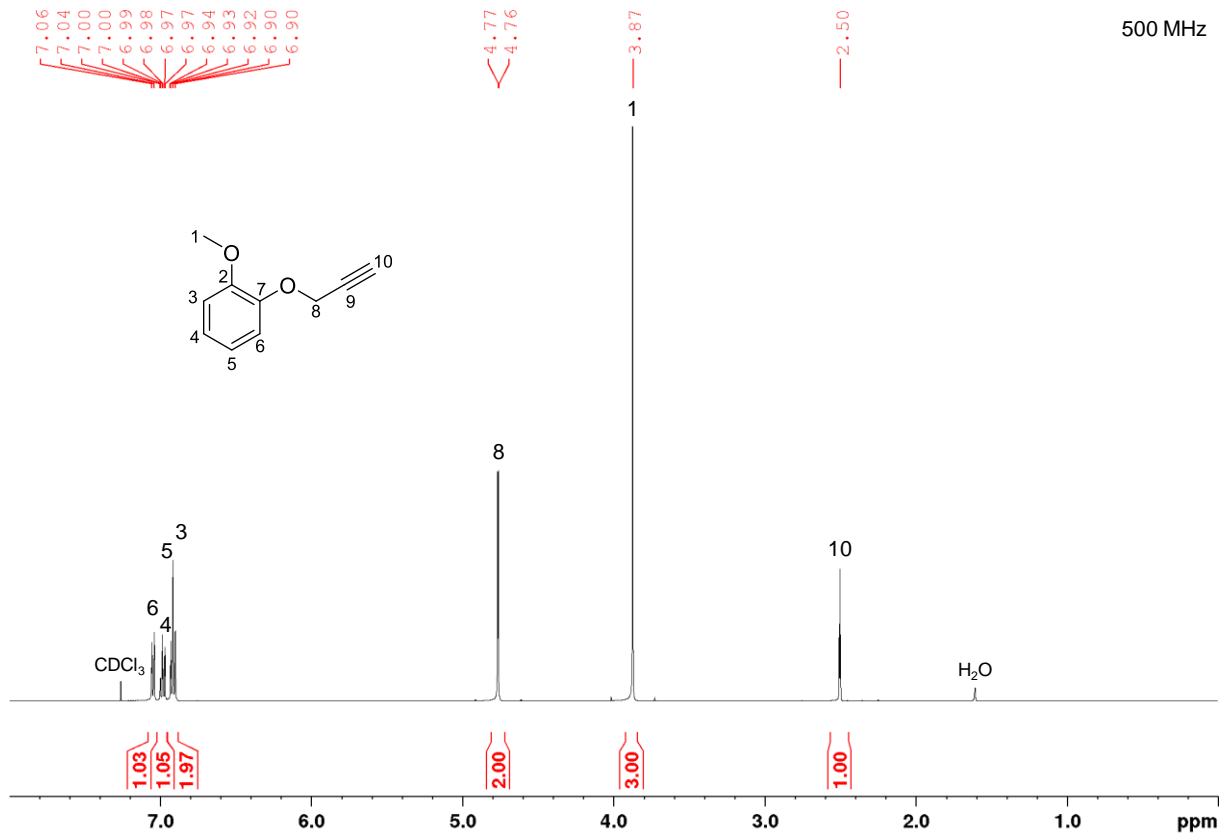
RMN ¹H (500,28 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 7,05 (1H, m, H₆), 6,98 (1H, m, H₄), 6,93 (1H, m, H₅), 6,91 (1H, m, H₃), 4,75 (2H, d, J = 2,43 Hz, H₈), 3,87 (3H, s, H₁), 2,50 (1H, t, J = 2,40 Hz, H₁₀).

RMN ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 149,8 (C₂), 146,9 (C₇), 122,4 (C₄), 120,8 (C₅), 114,7 (C₆), 112,0 (C₃), 78,8 (C₉), 75,8 (C₁₀), 56,9 (C₈), 55,9 (C₁).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₁₀H₁₀O₂ [M+H]⁺ : calculé (m/z) 163,0759 ; trouvé (m/z) 163,0758.

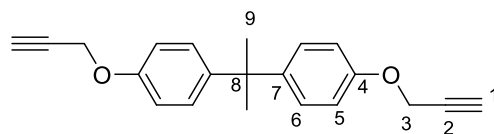
Analyse élémentaire pour C₁₀H₁₀O₂ calculé C 74,06 %, H 6,21 % ; trouvé C 73,01 %, H 6,08 %.

Point de fusion (DSC) < 5 °C.



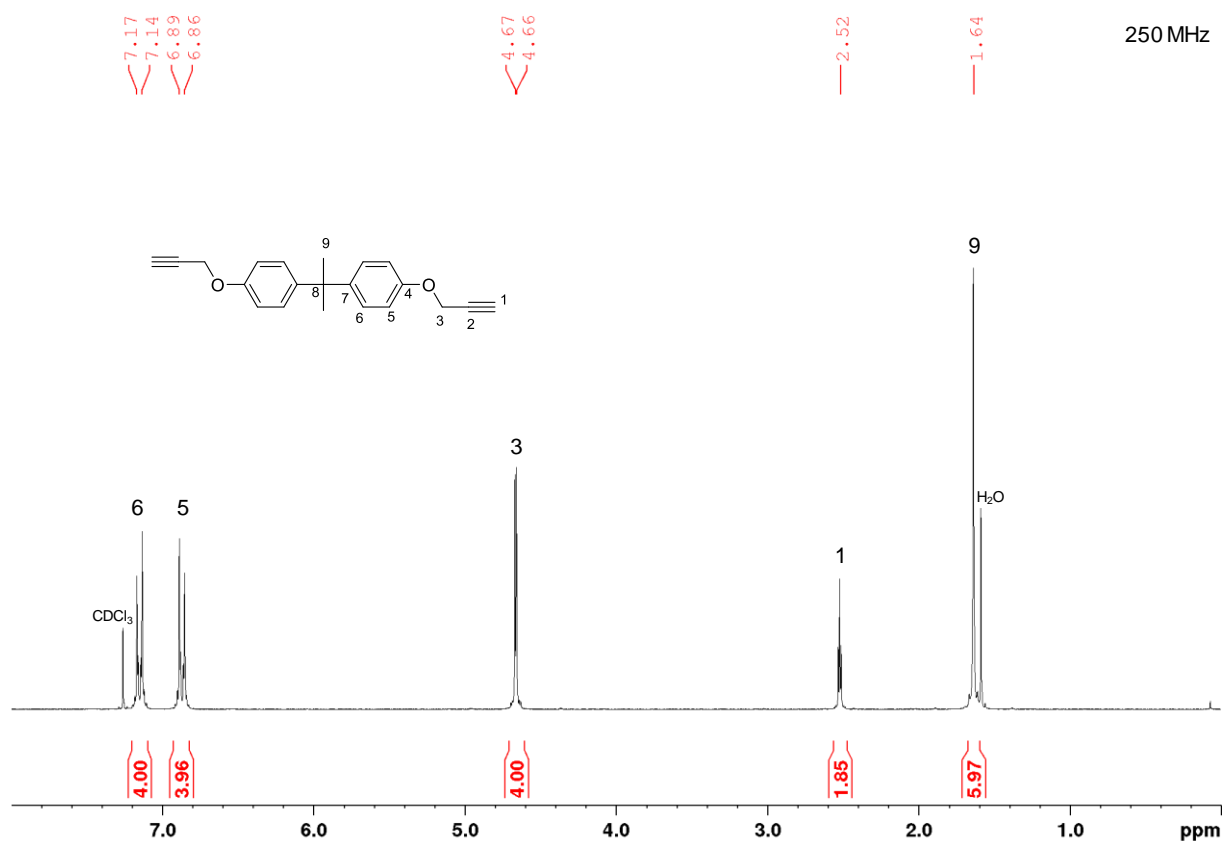
Nom Bisphénol A bispropargylé

Acronyme BPA bispropargylé



RMN ^1H (250,13 MHz, CDCl_3 , référence CDCl_3) ; δ (ppm) 7,17-7,14 (4H, d, $J = 8,97$ Hz, H_6), 6,89-6,86 (4H, d, $J = 8,96$ Hz, H_5), 4,67-4,66 (4H, d, $J = 2,35$ Hz, H_3), 2,52 (2H, t, $J = 2,39$ Hz, H_1), 1,64 Hz (6H, s, H_9).

Conforme aux données de la littérature [61].



Cette page est laissée volontairement blanche.

III.3 Synthèse des chromène et bischromène

III.3.1 À partir des phénols : voie ①

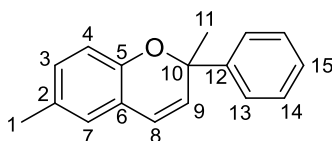
III.3.1.1 Avec un alcool propargylique

III.3.1.1.1 Mode opératoire

Le *p*-crésol (0,50 g, 0,0046 mol), le 2-phényl-3-butyn-2-ol (0,66 g, 0,0046 mol, 1 éq. molaire), la β -cyclodextrine (0,22 g, 0,0002 mol, 4 % molaire) sont dissouts dans 8 mL d'H₂O dans un ballon tricol de 25 mL. Le milieu est agité et chauffé à 60 °C pendant 30 h sans précaution relative à la présence d'air. La réaction est contrôlée par CCM avec un éluant éther diéthylique/éther de pétrole 30/70 (v/v). Après 30 h, 10 mL d'acétate d'éthyle sont ajoutés afin de solubiliser le produit et le milieu est refroidi à 5 °C afin de faire précipiter la β -cyclodextrine. La β -cyclodextrine est retirée par filtration puis lavée avec 4x5mL d'acétate d'éthyle. La partie aqueuse est lavée avec 3x5 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont regroupées puis lavées avec 3x10 mL d'eau puis séchées avec MgSO₄. L'acétate d'éthyle est évaporé sous pression réduite puis le produit est purifié par chromatographie sur colonne avec un éluant éther diéthylique/éther de pétrole 30/70 (v/v). Le rendement est de 14 %.

III.3.1.1.2 Données analytiques

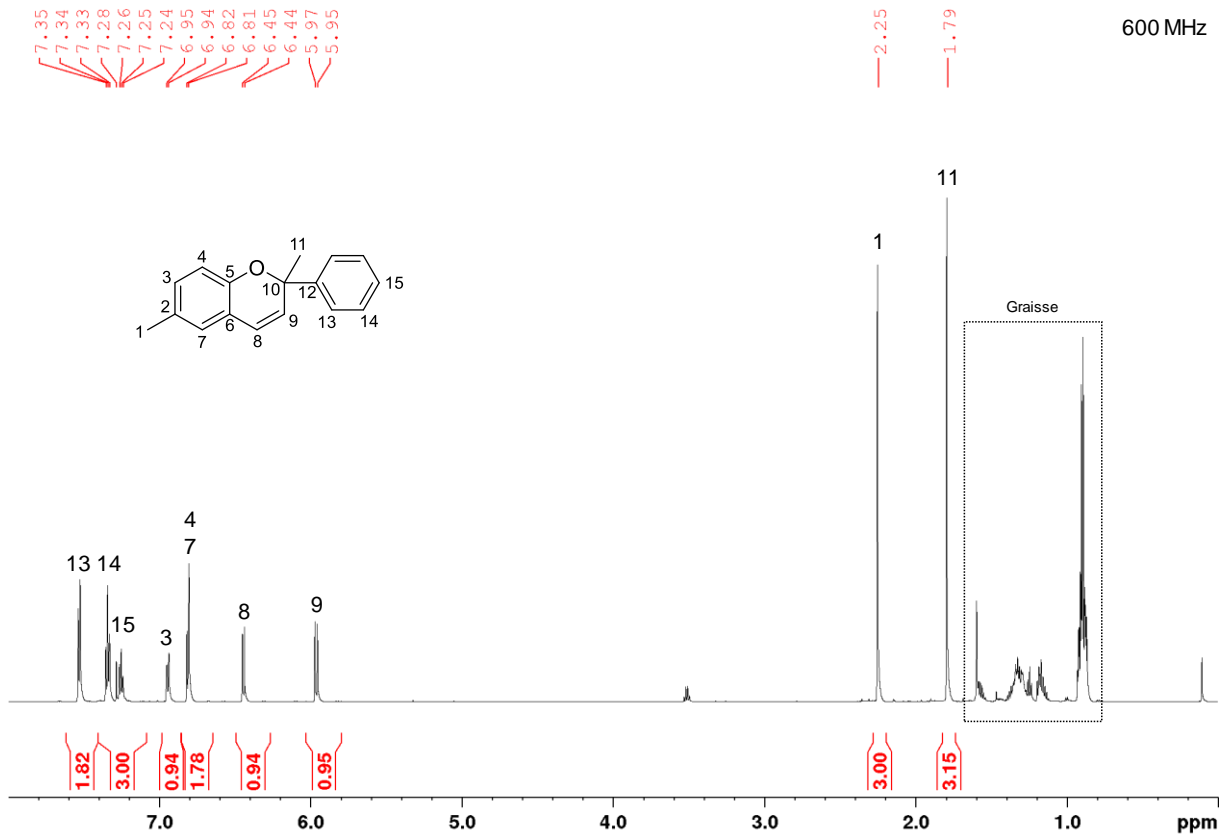
Nom *p*-crésol méthyle phényle chromène



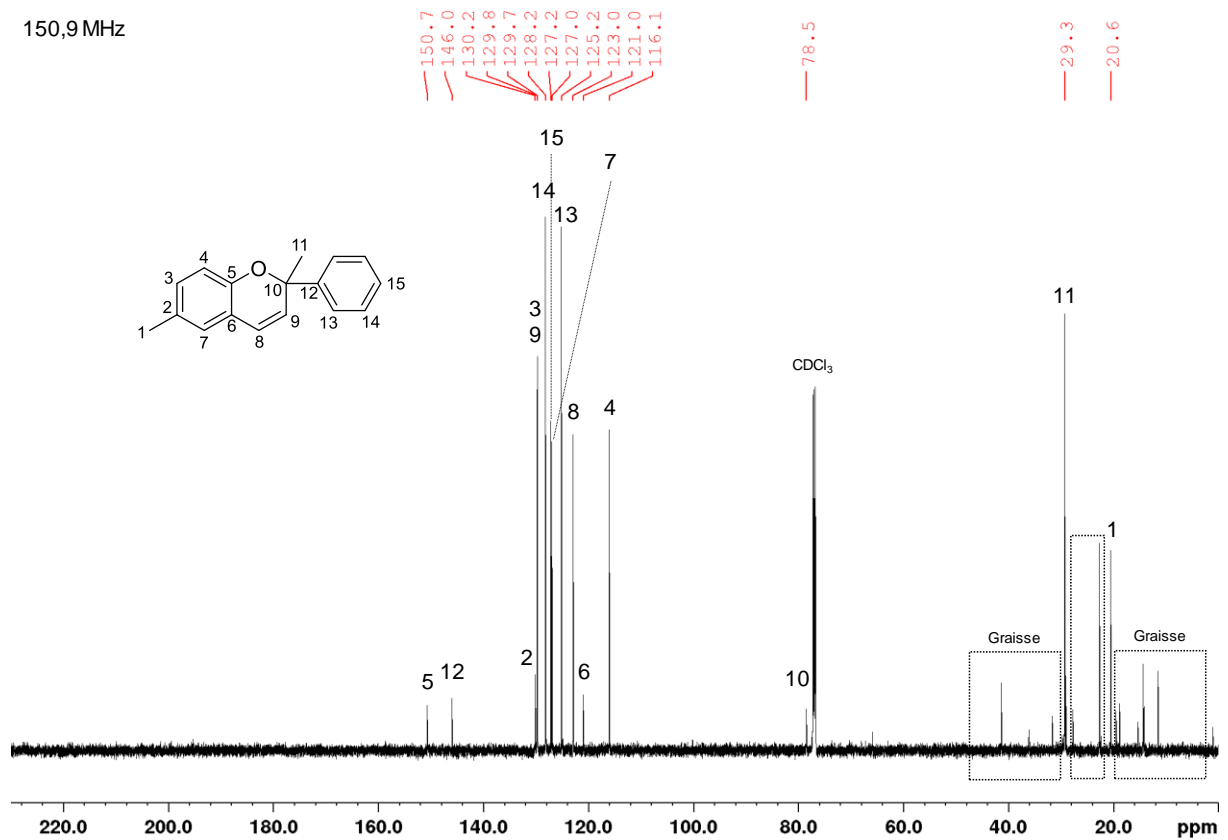
RMN ¹H (600,16 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 7,53 (2H, m, H₁₃), 7,34 (2H, m, H₁₄), 7,25 (1H, m, H₁₅), 6,95-6,94 (1H, m, H₃), 6,82 (1H, m, H₄), 6,81 (1H, m, H₇), 6,45-6,44 (1H, d, J = 9,80 Hz, H₈), 5,97-5,95 (1H, d, J = 9,75 Hz, H₉), 2,25 (3H, s, H₁), 1,79 (3H, s, H₁₁).

RMN ¹³C (150,9 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 150,7 (C₅), 146,0 (C₁₂), 130,2 (C₂), 129,8 (C₉), 129,7 (C₃), 128,2 (C₁₄), 127,2 (C₁₅), 127,0 (C₇), 125,2 (C₁₃), 123,0 (C₈), 121,0 (C₆), 116,1 (C₄), 78,5 (C₁₀), 29,3 (C₁₁), 20,6 (C₁).

Les analyses élémentaires et HRMS n'ont pas été réalisées malgré l'obtention d'une molécule non décrite dans la littérature.



150,9 MHz



III.3.1.2 Avec un carbonyle α,β insaturé

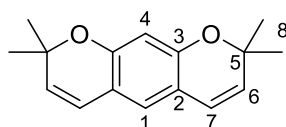
III.3.1.2.1 Mode opératoire

Le résorcinol (1,00 g, 0,0090 mol), le 3-méthylbut-2-éanal (3,58 mL, 0,0360 mol, 4 éq. molaire), l'acide phénylboronique (0,22 g, 0,0018 mol, 0,2 éq. molaire), l'acide benzoïque (0,22 g, 0,0018 mol, 0,2 éq. molaire) et le *n*-heptane 20 mL sont introduits dans un ballon tricol de 50 mL à température ambiante. Le milieu est agité et chauffé à 100 °C pendant 10 h sans précaution relative à la présence d'air. La réaction est contrôlée par CCM avec un éluant éther diéthylique/éther de pétrole 30/70 (v/v). Lorsque la conversion est totale, le *n*-heptane est évaporé sous pression réduite et le produit est purifié par chromatographie sur colonne avec un éluant acétate d'éthyle/pentane 5/95 (v/v). Le rendement est de 88 %.

III.3.1.2.2 Données analytiques

Nom résorcinol tétraméthyl bischromène

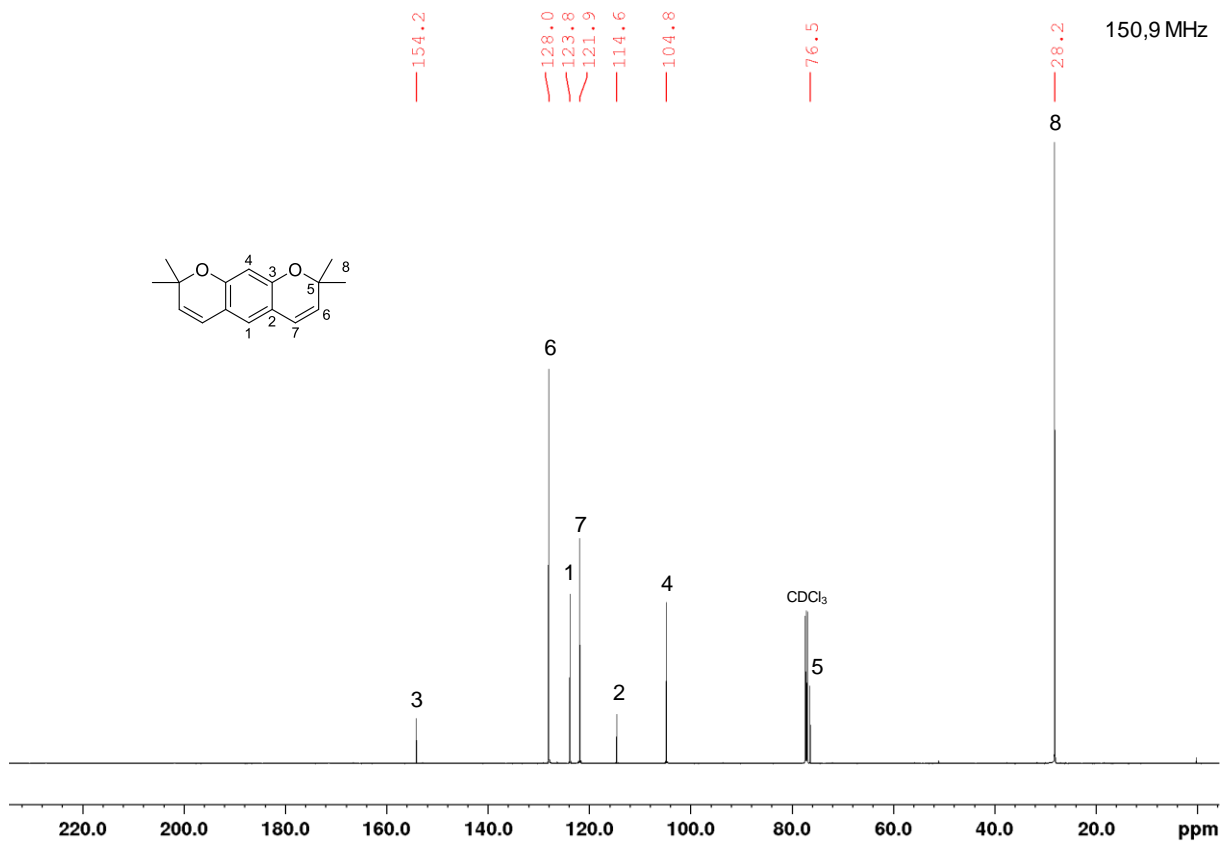
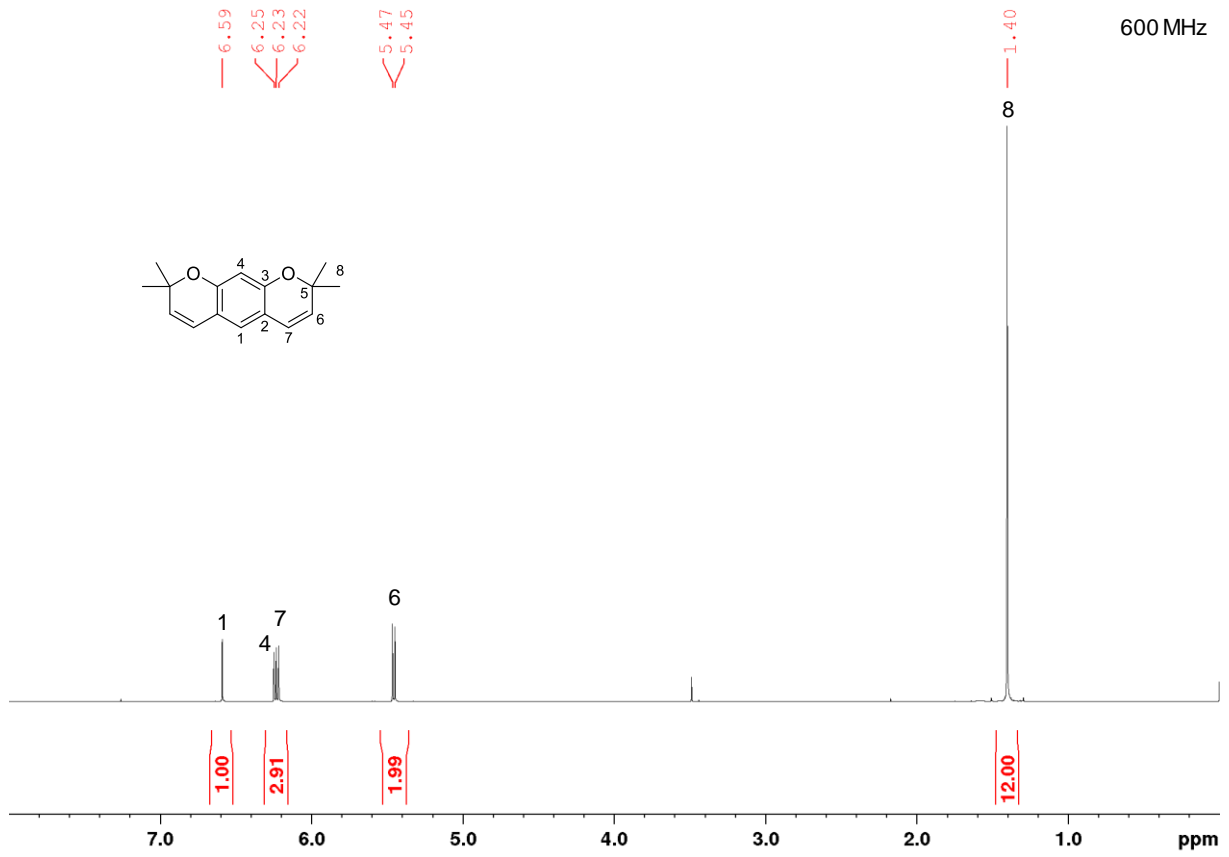
Acronyme RES tétraméthyl bischromène



RMN ^1H (600,16 MHz, CDCl_3 , référence CDCl_3) ; δ (ppm) 6,59 (1H, s, H_1), 6,25 (1H, s, H_4), 6,23-6,22 (2H, d, $J = 9,77$ Hz, H_7), 5,47-5,45 (2H, d, $J = 9,77$ Hz, H_6), 1,40 (12H, s, H_8).

RMN ^{13}C (150,9 MHz, CDCl_3 , référence CDCl_3) ; δ (ppm) 154,2 (C_3), 128,0 (C_6), 123,8 (C_1), 121,9 (C_7), 114,6 (C_2), 104,8 (C_4), 76,5 (C_5), 28,2 (C_8).

Les analyses élémentaires et HRMS n'ont pas été réalisées malgré l'obtention d'une molécule non décrite dans la littérature. Les données spectroscopiques des groupes fonctionnels sont toutefois conformes avec les données de la littérature pour des composés analogues [86].



III.3.2 À partir des éthers de propargyle : voie ②

III.3.2.1 Catalyse avec Cu(I)Cl : voie ②Ⓐ

Procédure générale avec le résorcinol (appliquée aux autres substrats)

Le résorcinol bispropargylé (50,000 g, 0,269 mol) et le catalyseur Cu(I)Cl (0,025 g, 500 ppm) sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant. L'anisole (150 mL) est ajouté puis un bullage d'argon est effectué pendant 20 min à l'aide d'une aiguille par une des entrées du tricol, fermée par un septum. Le milieu est mis sous excès d'argon à l'aide d'un ballon élastique fixé en haut du réfrigérant puis chauffé à l'aide d'un bain d'huile à une température de consigne de 155 °C (chauffage externe). L'avancement de la réaction est contrôlé par RMN ^1H et intégration du massif relatif aux fonctions propargyle résiduelles $f_{\text{propargyle}}$. Après environ 4 h de réaction, la chauffe est arrêtée et le milieu autorisé à revenir à température ambiante. Un résidu, attribué au catalyseur, est retiré par filtration avec un filtre de papier. L'anisole est évaporée sous pression réduite à l'aide d'un montage de distillation ou d'un évaporateur rotatif. Une pompe à palettes ($T_{\text{max}} = 50\text{ °C}$ et $P_{\text{min}} = 10^{-1}\text{ mbar}$) est utilisée pour retirer l'anisole résiduel. Un « stripping » avec un gaz inerte peut être réalisé pour aider l'évaporation de l'anisole. Le rendement est généralement supérieur à 95 %.

L'optimisation du procédé est explicitée dans le Chapitre 2. Les temps de réaction sont généralement plus longs avec les substrats porteurs d'un méthoxy en *ortho* de la fonction propargyle.

Quantification par suivi RMN ^1H

Quantification de la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles $f_{\text{propargyle}}$.

- Étalonage des déplacements chimiques à 7,26 ppm avec le signal correspondant au chloroforme (pas de TMS dans les solvants deutérés utilisés). Si celui-ci est masqué par un autre massif, l'étalonage est ajusté manuellement.
- Étalonage des intégrations à 4H entre 4,50 ppm et 5,00 ppm correspondant aux deux CH_2 en α de l'oxygène présents dans les entités bisfonctionnalisées propargyle et chromène et dans les entités monoréarrangées (**cercles pointillés rouge**).
- Intégration du signal correspondant aux protons alcyne terminaux des fonctions propargyle entre 2,45 ppm et 2,60 ppm qui disparaît au cours de la réaction (**cercle plein bleu**). La valeur trouvée est divisée par deux pour trouver la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles $f_{\text{propargyle}}$ (%). L'avancement de la réaction peut être déterminé par la relation : $100\% - f_{\text{propargyle}}$ (avec l'hypothèse que tous les composés formés aient un signal compris dans l'étalonage des intégrations).

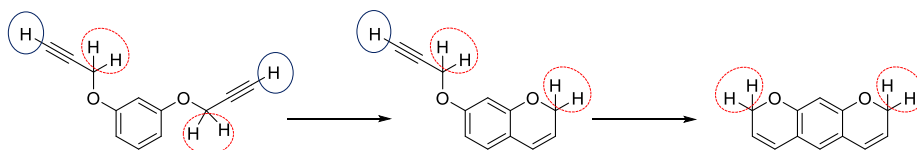
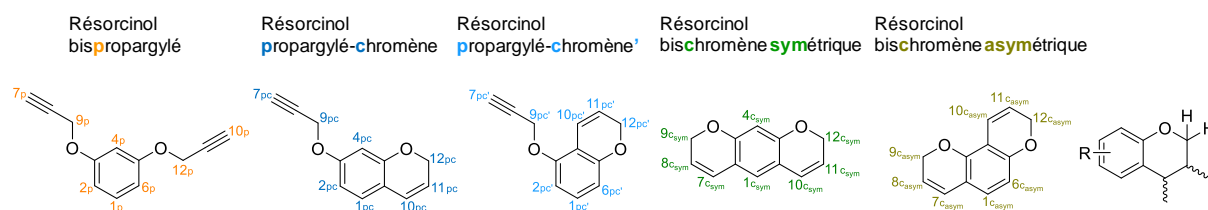


Schéma simplifié de la conversion en chromène à partir de la fonction éther de propargyle
Synthèse catalysée avec Cu(I)Cl

Quantification de la fraction molaire des entités *p*, *pc*, *pc'*, *c_{sym}* et *c_{asym}*.

- Étalonage des déplacements chimiques à 3,75 ppm avec le signal de l'anisole résiduel (pas de TMS dans les solvants deutérés utilisés).
- Étalonage des intégrations à 4H entre 4,51 ppm et 4,85 ppm correspondant aux deux CH₂ en α de l'oxygène présents dans les entités bisfonctionnalisées propargyle et chromène et dans les entités monoréarrangées.
- Intégration de chaque signal présent sur le spectre type (Figure 2.7) puis calcul des fractions molaires selon les attributions présentées dans le tableau ci-dessous et les relations présentées dans le Tableau 2.6.

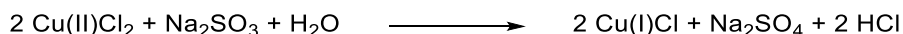


Fonction	Attribution	Intervalle début (ppm)	Intervalle fin (ppm)
α-oxy méthylène = 4H	9p et 12p et 9pc et 12pc et 9pc' et 12pc' et 9C _{sym} et 12C _{sym} et 9C _{asym} et 12C _{asym}	4,8500	4,5100
Propargyle global	7p et 10p et 7pc et 7pc'	2,5500	2,4000
Oligomères	○	4,3740	3,7910
α-oxy méthylène	9pc	4,5990	4,5700
α-oxy méthylène	9p et 12p	4,6276	4,5990
α-oxy méthylène	9pc'	4,6465	4,6276
α-oxy méthylène	12pc et 12pc' et 9C _{sym} et 12C _{sym} et 9C _{asym} et 12C _{asym}	4,8339	4,6594
Liaison π chromène	11pc et 8C _{sym} et 11C _{sym} et 8C _{asym}	5,6325	5,5000
Liaison π chromène	11pc' et 11C _{asym}	5,7500	5,6325
H aromatique	4C _{sym}	6,2073	6,1677
Liaison π chromène et H aromatique	10pc et 7C _{sym} et 10C _{sym} et 6C _{asym} et 7C _{asym}	6,3503	6,2286
H aromatique	4pc	6,3960	6,3616
H aromatique	2pc et 2pc'	6,4554	6,3960
H aromatique	6pc'	6,5001	6,4850
H aromatique	1C _{sym}	6,5182	6,5001
H aromatique	2p et 4p et 6p	6,5964	6,5292
Liaison π chromène et H aromatique	1C _{asym} et 10C _{asym}	6,6821	6,5964
Liaison π chromène	10pc'	6,7474	6,6823
H aromatique	1pc	6,8532	6,7942
H aromatique	1pc'	7,0400	6,9480
H aromatique	1p	7,2046	7,1160

Synthèse de catalyseur Cu(I)Cl à partir de Cu(II)Cl₂.2H₂O (complexes Cu²⁺ hydratés) [102,103].

Le vieillissement de Cu(I)Cl en présence d'air humide entraîne la formation d'un produit approchant CuCl₂.3Cu(OH)₂, où le cuivre est sous sa forme d'oxydation II.

La synthèse de Cu(I)Cl « frais » au laboratoire a été réalisée à partir du sel Cu(II)Cl₂.2H₂O par réduction avec un sulfite en milieu aqueux selon le schéma réactionnel ci-dessous :



Une solution A est préparée par dissolution de 5,0 g de Cu(II)Cl₂.2H₂O dans 5 mL d'eau. Une solution B est préparée par dissolution de 3,5 g de Na₂SO₃ dans 25 mL d'eau. Une solution d'acide sulfurique diluée C est préparée par dissolution de 0,5 g de Na₂SO₃ et dilution de 1 mL d'acide chlorhydrique concentré (36 %) dans 500 mL d'eau.

La solution A est ajoutée à la solution B sous agitation pour donner une solution D.

La solution D est versée sous agitation dans la solution C, puis l'agitation est stoppée. Le sel Cu(I)Cl précipite et est laissé décanter au fond du récipient. Le solide est récupéré par filtration Büchner sous vide en prenant garde à ne jamais exposer le solide à l'air, puis lavé avec 4x10 mL d'acide acétique glacial, 3x10 mL d'éthanol absolu et 4x10 mL d'éther diéthylique. Le catalyseur est séché sous vide puis stocké/conservé dans un flacon hermétique sous argon.

III.3.2.2 Catalyse avec le catalyseur de Echavarren : voie ②③

Procédure générale avec le résorcinol (appliquée aux autres substrats).

Le résorcinol bispropargylé (10,000 g, 0,054 mol) est dissout dans le THF ou le DCM sec (100 mL, séché à l'aide d'un dispositif PureSolv™ MD5 de la société Inert) dans un tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant. Un bullage d'argon est effectué pendant 20 min à l'aide d'une aiguille par une des entrées du tricol, fermée par un septum. Le catalyseur de Echavarren (JohnPhos Au(MeCN)SbF₆, 0,126 g, 0,3 % molaire), à l'or(I), est introduit à contre-courant d'argon par l'une des entrées du tricol. Le milieu est mis sous excès d'argon à l'aide d'un ballon élastique en haut du réfrigérant puis chauffé à 50 °C. L'avancement de la réaction est contrôlé par RMN ¹H et intégration du massif relatif aux fonctions propargyle résiduelles $f_{\text{propargyle}}$. Après environ 5 h de réaction, la chauffe est arrêtée et le milieu autorisé à revenir à température ambiante puis filtré sur une fine couche de silice. Le composé peut être purifié par chromatographie sur colonne avec un éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle (80/20 v/v).

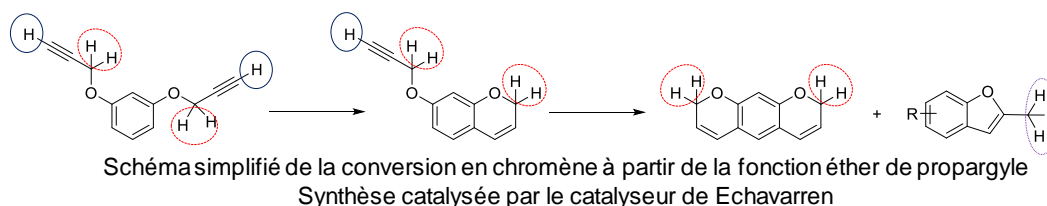
L'optimisation du procédé est explicitée dans le Chapitre 2. Le rendement est dépendant du solvant utilisé mais est généralement supérieur à 70 %. La réaction est très rapide et très exothermique dans certaines conditions, notamment avec les composés dérivés d'eugénol. Il convient d'être vigilant lors de la montée en échelle de cette voie de synthèse.

À plus petite échelle (5 mL maximum), des dispositifs de type tube de Schlenk ont été utilisés.

Quantification par RMN ^1H

Quantification de la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles $f_{\text{propargyle}}$ et de la fraction molaire de 2-méthylbenzofurane.

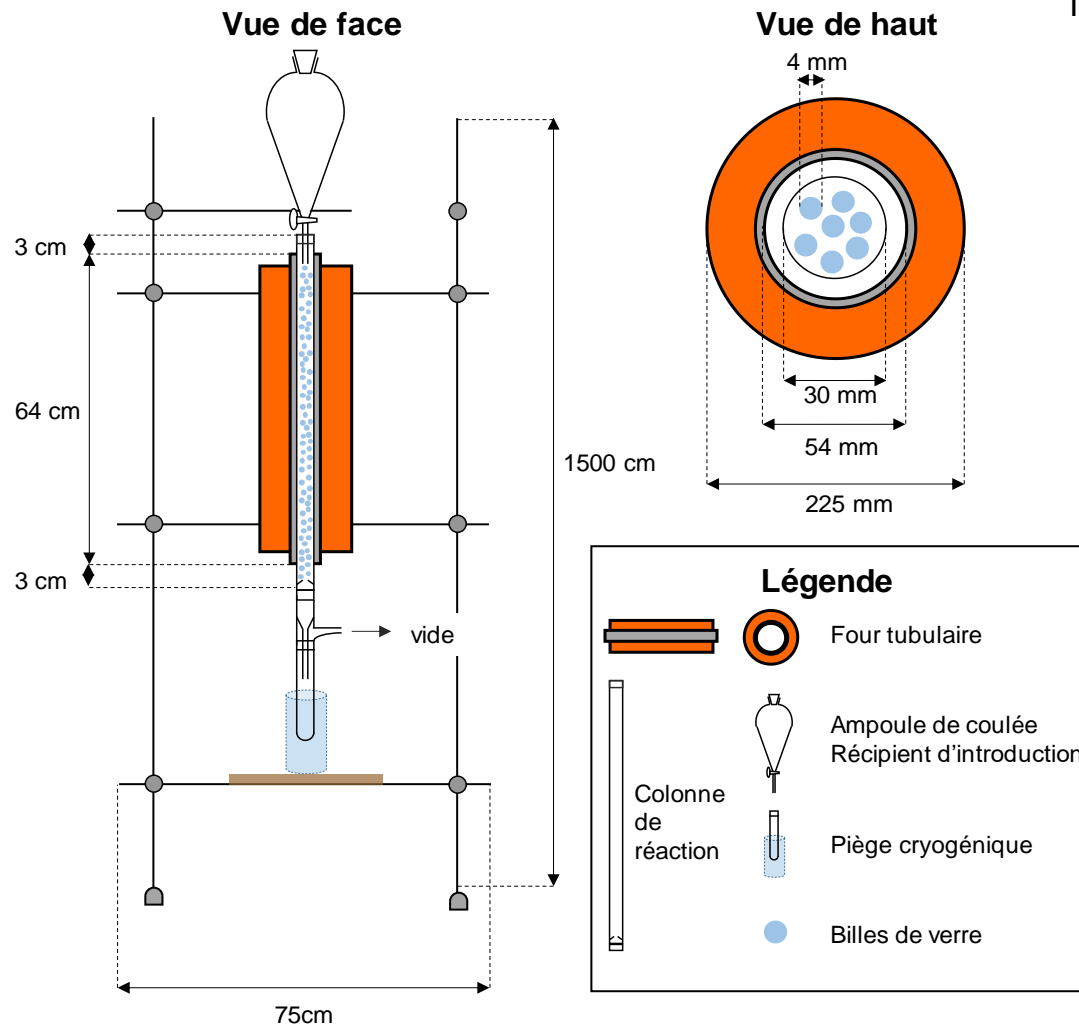
- Étalonnage des déplacements chimiques à 7,26 ppm avec le signal correspondant au chloroforme (pas de TMS dans les solvants deutérés utilisés).
- Étalonnage des intégrations à 4H entre 4,63 ppm et 4,87 ppm correspondant aux deux CH_2 en α de l'oxygène présents dans les entités bisfonctionnalisées propargyle et chromène et dans les entités monoréarrangées (**cercles en tiret rouge**).
- Intégration du signal correspondant aux protons alcyne terminaux des fonctions propargyle entre 2,54 ppm et 2,60 ppm, qui disparaît au cours de la réaction (**cercle plein bleu**).
- Intégration du signal correspondant aux trois protons de la fonction méthyle de la structure de type 2-méthylbenzofurane entre 2,41 ppm et 2,47 ppm (**cercle pointillé violet**).
- Les valeurs d'intégration sont rapportées à 1H puis normalisées de sorte que la somme des fractions molaires des fonctions propargyle, chromène et 2-méthylbenzofurane soit égale à 100%, avec l'hypothèse que les éventuels autres composés formés sont négligeables.



III.3.2.3 Thermolyse sous vide (TSV) : voie ②©

Le système de thermolyse sous vide a été mis au point au laboratoire. Les spécifications et les photographies du dispositif sont présentées ci-dessous. Les colonnes, adaptateurs et récipients sont en verre pyrex et ont été réalisés sur mesure à l'atelier de verrerie de l'Université Reims Champagne-Ardenne (URCA). Les billes de $4 \pm 0,3$ mm sont en verre sodocalcique et ont été achetées chez Roth.

Schéma introduction par gravité



Photographies vue de face

Introduction par **gravité** ou **sublimation/évaporation**



Schéma et photographies du dispositif réalisé au laboratoire pour la mise en œuvre du procédé de thermolyse sous vide

Procédure générale avec le résorcinol, introduction par sublimation/évaporation.

La procédure décrite ci-dessous ne concerne que l'introduction par sublimation.

L'introduction par gravité nécessite au préalable la solubilisation du substrat dans le toluène puis chargement dans une ampoule de coulée équipée d'un robinet en verre ou en téflon. La pression est ajustée à 60 mbar au sein de la colonne de réaction à l'aide d'une pompe à membranes et les températures mises en jeu sont les mêmes. L'introduction est réalisée avec un « goutte à goutte » rapide en s'efforçant de conserver un débit régulier.

Le résorcinol bispropargylé (4 g, 0,021 mol) est chargé dans le récipient d'introduction en verre coudé rempli de billes de verre afin d'augmenter l'échange thermique. Le système de thermolyse sous vide est préalablement chauffé entre 410 °C et 420 °C (colonne de réaction) et mis sous un vide/pression d'environ $5,5 \times 10^{-2}$ mbar à l'aide d'une pompe à palettes. Le réactif est introduit par sublimation/évaporation par chauffe progressive du récipient d'introduction jusqu'à 130 °C à l'aide d'une bande chauffante. Le produit est récupéré en sortie de colonne à l'aide d'un piège cryogénique (azote liquide). Après introduction totale du réactif, la colonne est autorisée à revenir à température ambiante. Le système est remis à pression atmosphérique une fois la colonne refroidie. Le piège cryogénique est alors retiré et le produit récupéré. Aucune purification supplémentaire n'a été réalisée sur les bruts de réaction. L'optimisation du procédé est explicitée dans le Chapitre 2.

Quantification par RMN ¹H

Quantification de la fraction molaire de fonctions propargyle résiduelles $f_{\text{propargyle}}$ et de la fraction molaire de 2-indanone.

- Étalonnage des déplacements chimiques à 7,26 ppm avec le signal correspondant au chloroforme (pas de TMS dans les solvants deutérés utilisés).
- Étalonnage des intégrations à 4H entre 4,63 ppm et 4,85 ppm correspondant aux deux CH₂ en α de l'oxygène présents dans les entités bisfonctionnalisées propargyle et chromène et dans les entités monoréarrangées (**cercles en tiret rouge**).
- Intégration du signal correspondant aux protons alcyne terminaux des fonctions propargyle entre 2,54 ppm et 2,60 ppm, qui disparaît au cours de la réaction (**cercle plein bleu**).
- Intégration du signal correspondant aux quatre protons des méthylènes de la structure 2-indanone entre 3,40 ppm et 3,60 ppm (**cercles pointillés rouge foncé**).
- Les valeurs d'intégration sont rapportées à 1H puis normalisées de sorte que la somme des fractions molaires des fonctions propargyle, chromène et 2-indanone soit égale à 100 %, avec l'hypothèse que les éventuels autres composés formés sont négligeables.

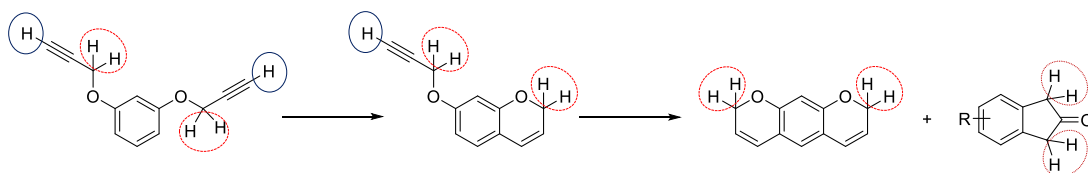
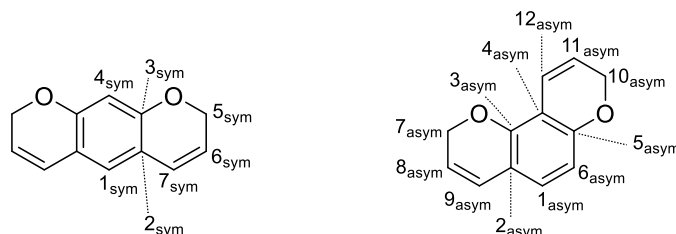


Schéma simplifié de la conversion en chromène à partir de la fonction éther de propargyle
Synthèse par thermolyse sous vide

III.3.3 Données analytiques des structures chromène

Nom Résorcinol bischromène

Acronyme RES bischromène



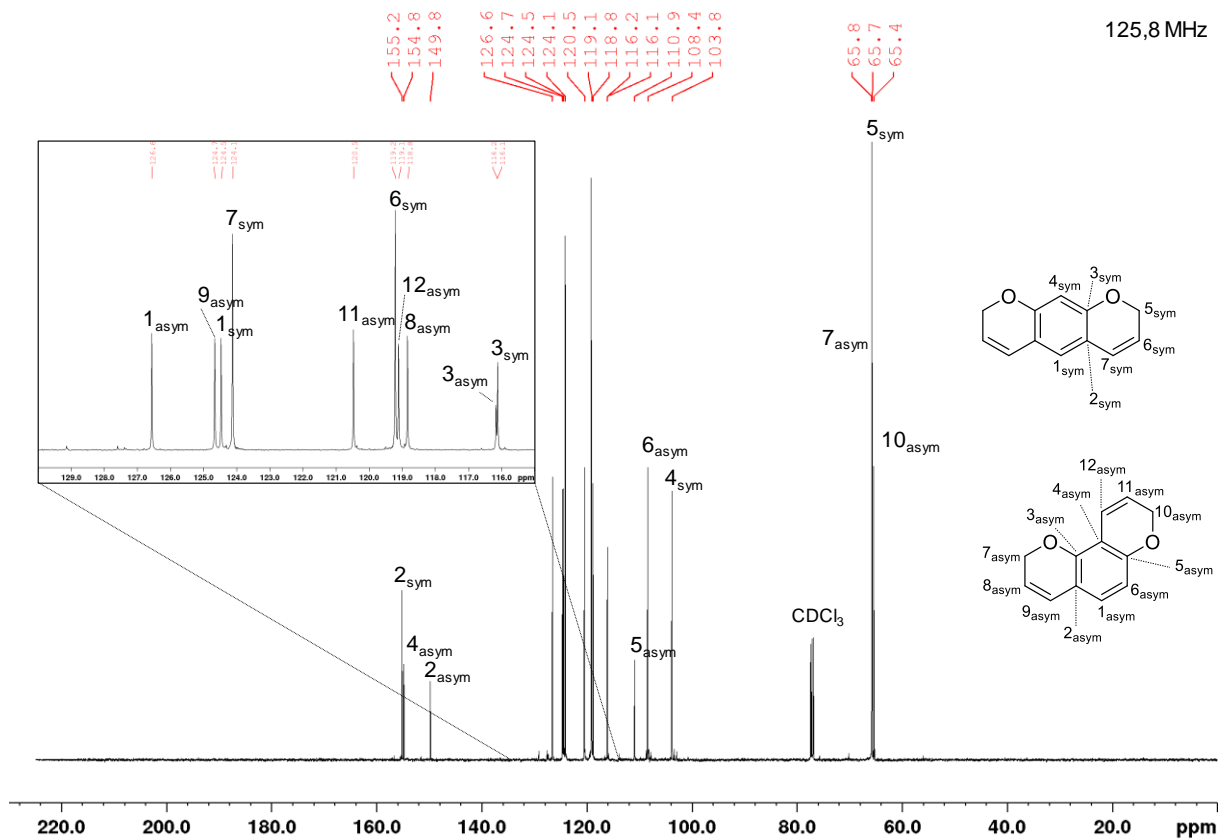
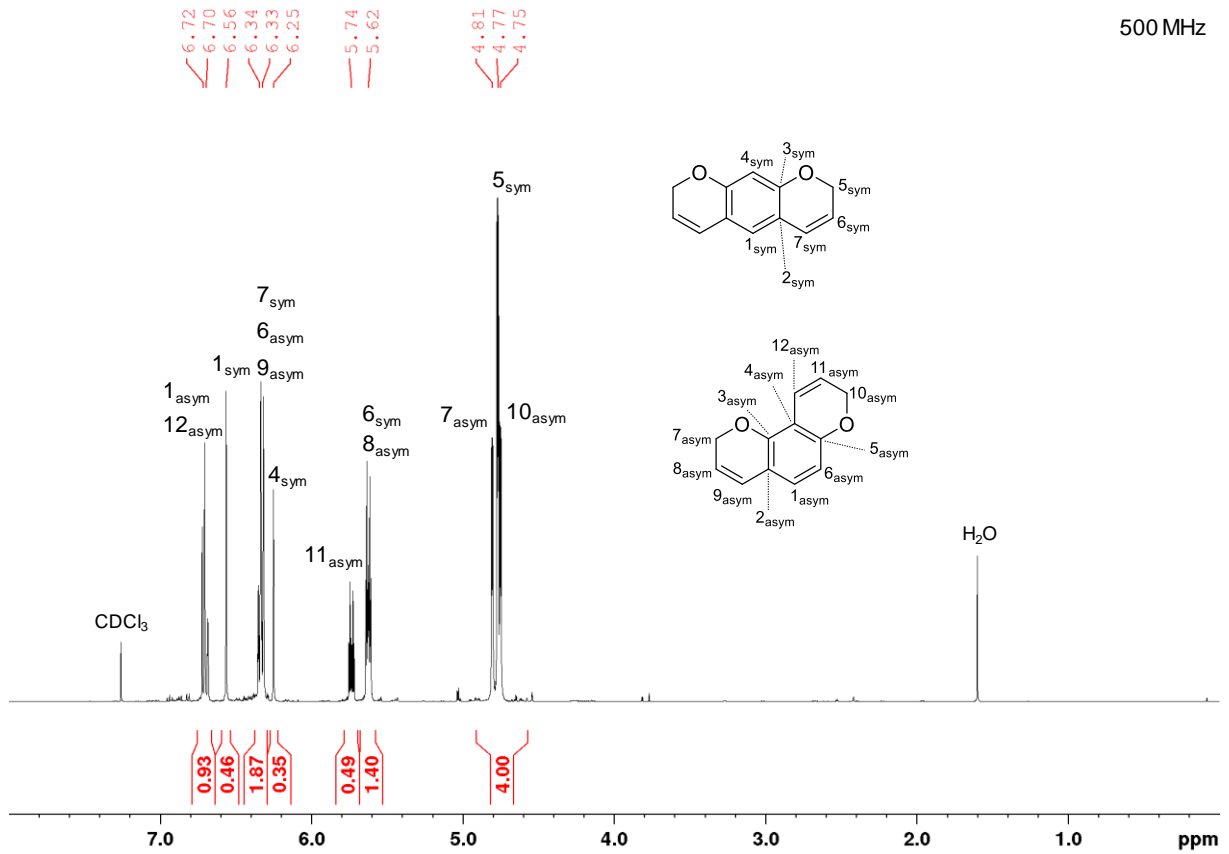
Les valeurs en italiques ne peuvent être obtenues par la lecture du spectre à cause du chevauchement des signaux, la valeur donnée est indicative par rapport au couplage mesuré avec le proton correspondant.

RMN ¹H (500,28 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 6,72 (1H, d, J = 8,20 Hz, 1_{asym}), 6,70 (1H, dt, J = 9,88 Hz et 1,80 Hz, 12_{asym}), 6,56 (1H, s, 1_{sym}), 6,34 (1H, dt, J = 9,80 Hz et 1,84 Hz, 9_{asym}), 6,33 (1H et 1H, dt et d, J = 9,80 Hz et 1,84 Hz et J = 8,20 Hz, 7_{sym} et 6_{asym}), 6,25 (1H, s, 4_{sym}), 5,74 (1H, dt, J = 9,95 Hz et 3,60 Hz, 11_{asym}), 5,62 (1H et 1H, dt et dt, J = 9,80 Hz et 3,54 Hz et J = 9,80 Hz et 3,63 Hz, 6_{sym} et 8_{asym}), 4,81 (2H, dd, J = 3,63 Hz et 1,84 Hz, 7_{asym}), 4,77 (2H, dd, J = 3,60 Hz et 1,84 Hz, 5_{sym}), 4,75 (2H, dd, J = 3,60 Hz et 1,88 Hz, 10_{asym}).

RMN ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 115,2 (2_{sym}), 154,8 (4_{asym}), 149,8 (2_{asym}), 126,6 (1_{asym}), 124,7 (9_{asym}), 124,5 (1_{sym}), 124,1 (7_{sym}), 120,5 (11_{asym}), 119,2 (6_{sym}), 119,1 (12_{asym}), 118,8 (8_{asym}), 116,2 (3_{asym}), 116,1 (3_{sym}), 110,9 (5_{asym}), 108,4 (6_{asym}), 103,8 (4_{sym}), 65,8 (7_{asym}), 65,7 (5_{sym}), 65,4 (10_{asym}).

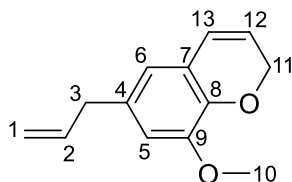
HRMS (TOF ASAP+) pour C₁₂H₁₀O₂ [M-H] (composé non distillé) : calculé (m/z) 185,0603 ; trouvé (m/z) 185,0602.

Analyse élémentaire (composé non distillé) pour C₁₂H₁₀O₂ calculé C 77,40 %, H 5,41 % ; trouvé C 75,51 %, H 5,14 %.



Nom Eugénol chromène

Acronyme EUG chromène



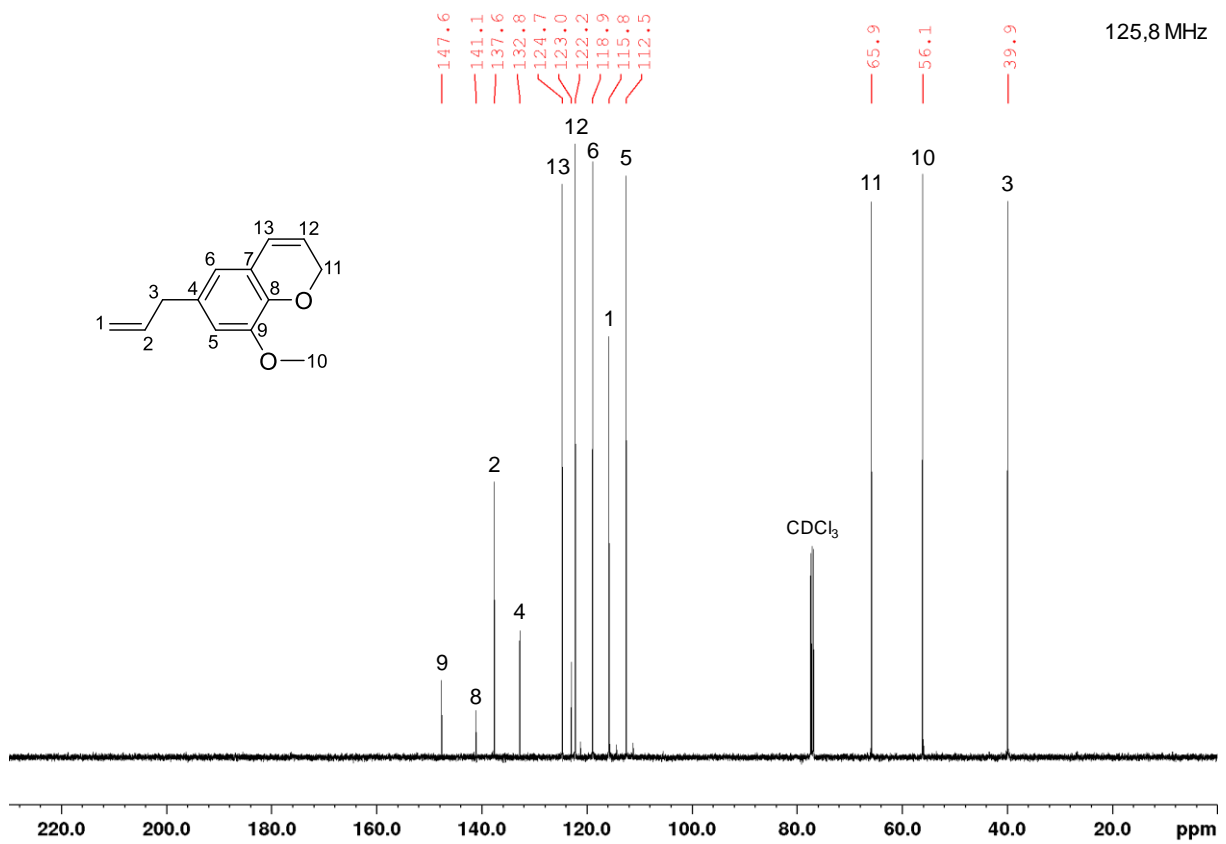
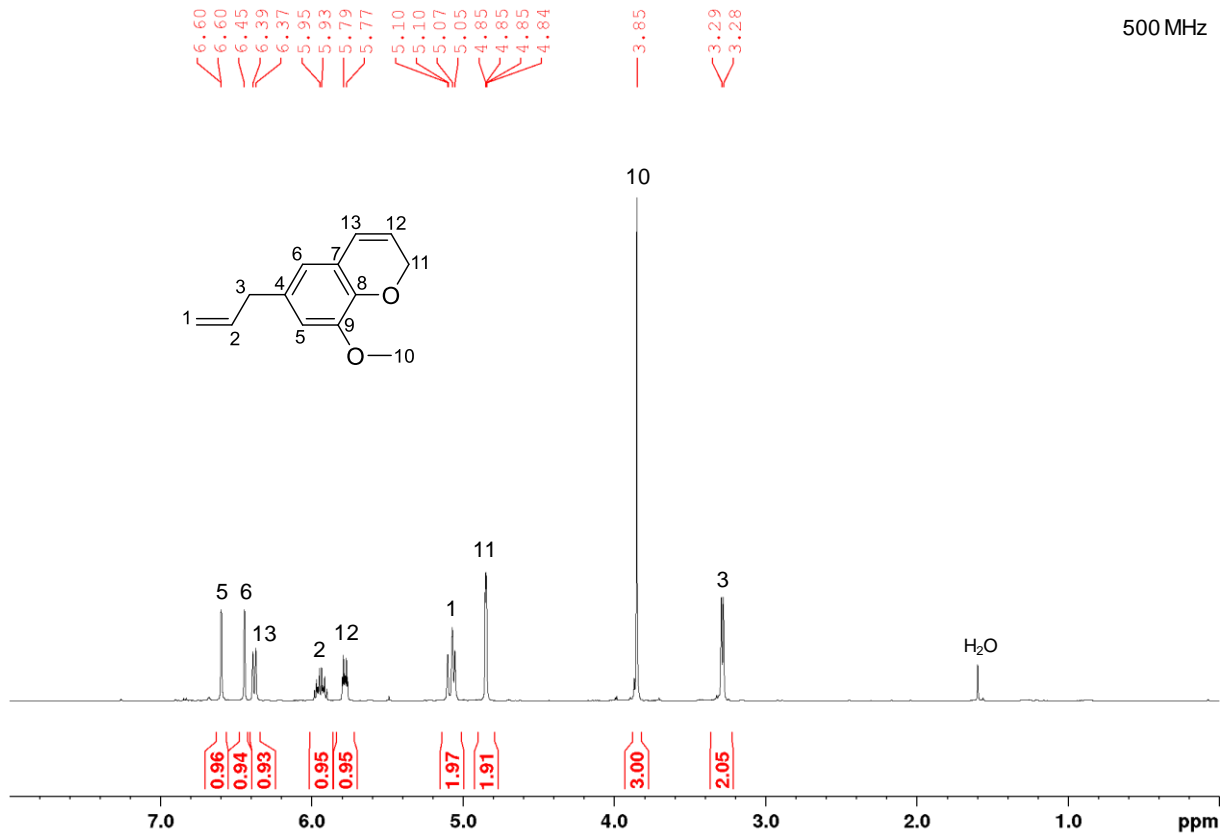
RMN ¹H (500,28 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 6,60 (1H, d, J = 1,20 Hz, H₅), 6,45 (1H, d, J = 1,22 Hz, H₆), 6,39-6,37 (1H, dt, J = 9,90 Hz ; 1,74, H₁₃), 5,95-5,93 (1H, m, H₂), 5,79-5,77 (1H, dt, J = 9,79 Hz ; 3,57 Hz, H₁₂), 5,10-5,05 (2H, m, H₁), 4,85-4,84 (2H, dd, J = 3,44 Hz ; 1,81 Hz, H₁₁), 3,85 (3H, s, H₁₀), 3,29-3,28 (2H, m, H₃).

RMN ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 147,6 (C₉), 141,1 (C₈), 137,6 (C₂), 132,8 (C₄), 124,7 (C₁₃), 122,2 (C₁₂), 118,9 (C₆), 115,8 (C₁), 112,5 (C₅), 65,9 (C₁₁), 56,1 (C₁₀), 39,9 (C₃).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₁₃H₁₄O₂ [M+H]⁺ : calculé (m/z) 203,1072 ; trouvé (m/z) 203,1070.

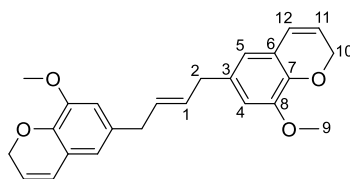
Analyse élémentaire pour C₁₃H₁₄O₂ calculé C 77,20 %, H 6,98 % ; trouvé C 71,1 %, H 6,13 %.

Point de fusion (DSC) < 5 °C.



Nom Eugénol couplé bischromène

Acronyme EUG COU bischromène



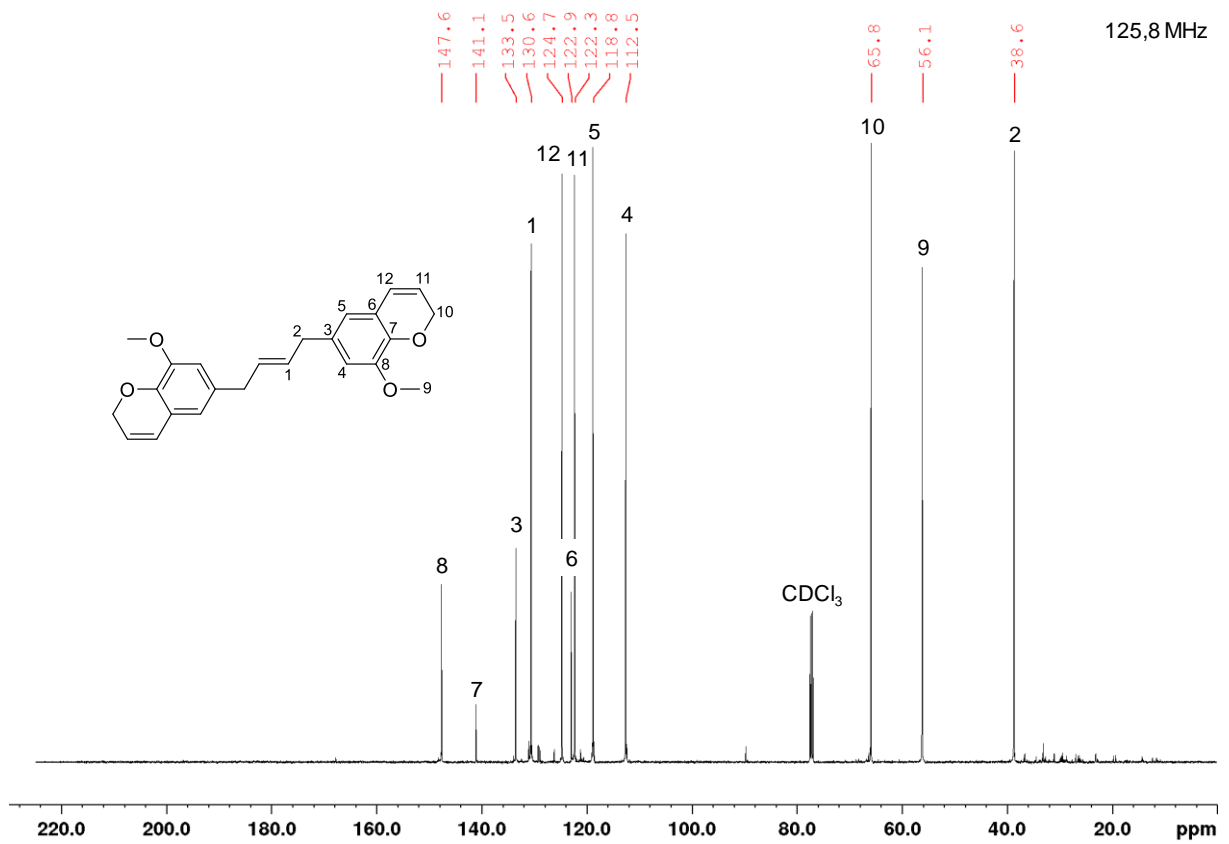
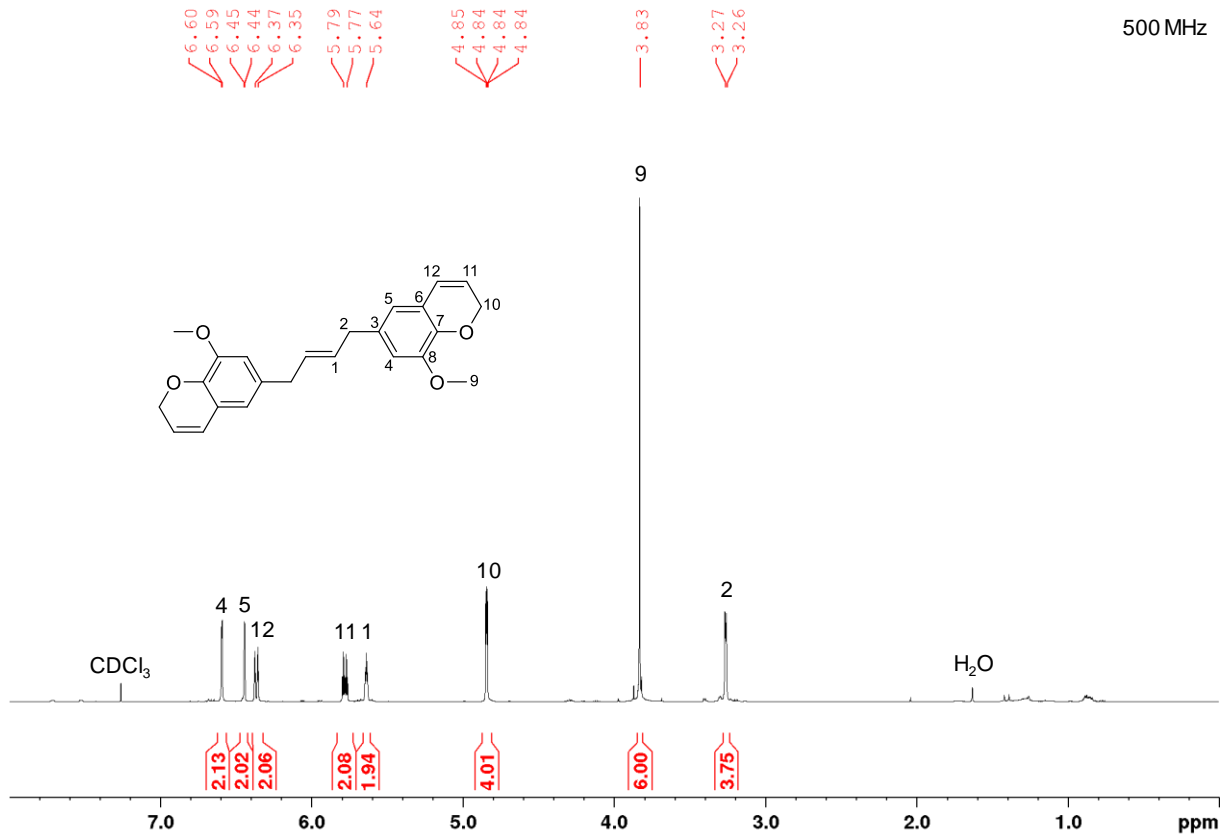
RMN ¹H (500,28 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 6,60-6,59 (2H, d, J = 1,80 Hz, H₄), 6,45-6,44 (2H, d, J = 1,80 Hz, H₅), 6,38-6,35 (2H, dt, J = 9,83 Hz ; 1,84 Hz, H₁₂), 5,80-5,76 (2H, dt, J = 9,80 Hz ; 3,58 Hz, H₁₁), 5,65-5,63 (2H, m, H₁), 4,85-4,84 (4H, dd, J = 3,58 Hz ; 1,88 Hz, H₁₀), 3,83 (6H, s, H₉), 3,27-3,26 (4H, m, H₂).

RMN ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 147,6 (C₈), 141,1 (C₇), 133,5 (C₃), 130,6 (C₁), 124,7 (C₁₂), 122,9 (C₆), 122,3 (C₁₁), 118,8 (C₅), 112,5 (C₄), 65,8 (C₁₀), 56,1 (C₉), 38,6 (C₂).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₂₄H₂₄O₄ [M+H]⁺ : calculé (m/z) 377,1753 ; trouvé (m/z) 377,1754.

Analyse élémentaire pour C₂₄H₂₄O₄ calculé C 76,57 %, H 6,43 % ; trouvé C 75,28 %, H 6,66 %.

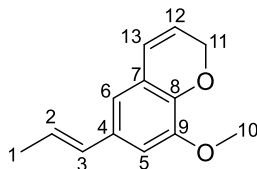
Point de fusion (DSC) -14 °C.



Nom Isoeugénol chromène

Acronyme IEUG chromène

Mélange de (Z) et (E) ratio molaire 1:9. L'isomère (E) étant largement majoritaire, l'attribution n'est réalisée que sur cet isomère (sauf le proton 2_{cis} qui est caractéristique).



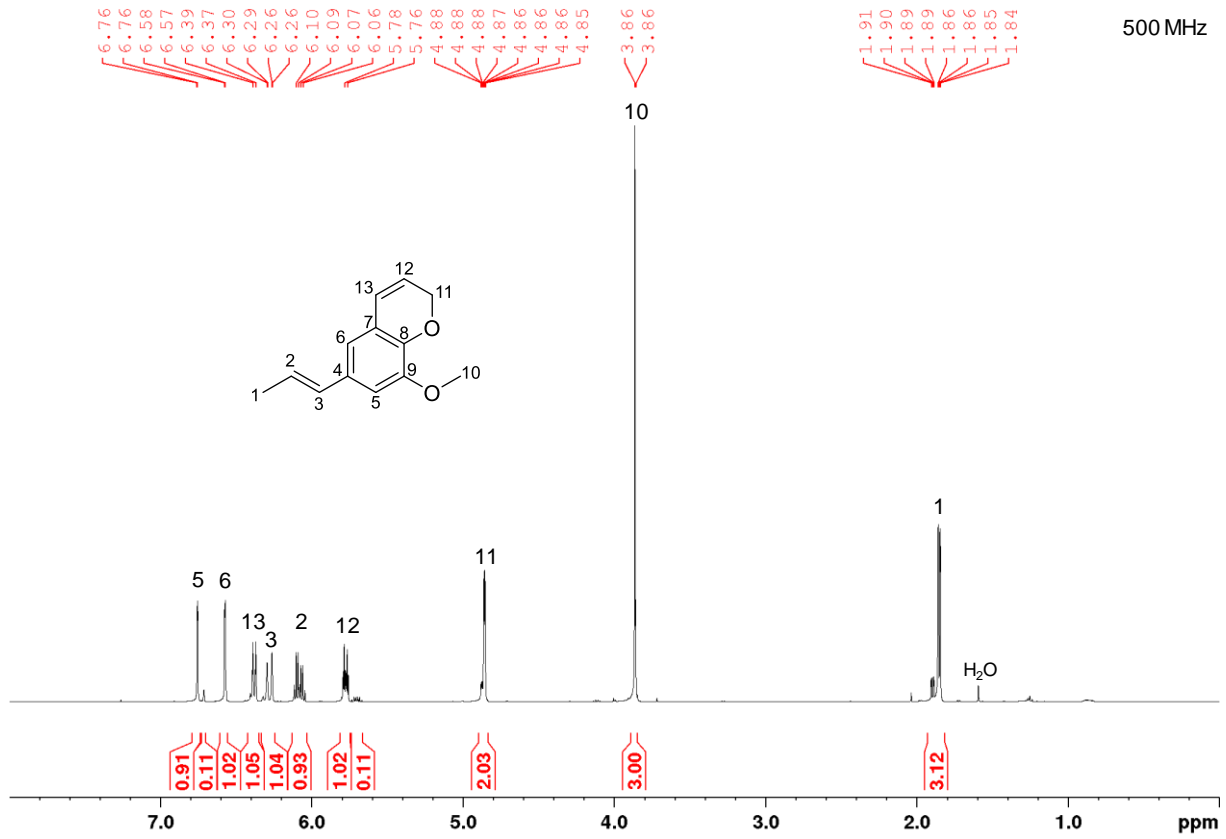
RMN ^1H (500,28 MHz, CDCl_3 , référence CDCl_3) ; δ (ppm) 6,76 (1H, d, $J = 1,77$ Hz, H_5), 6,58-6,57 (1H, d, $J = 1,80$ Hz, H_6), 6,39-6,37 (1H, dt, $J = 9,92$ Hz ; 1,91 Hz, H_{13}), 6,30-6,62 (1H, dd, $J = 15,76$ Hz ; 1,50 Hz, H_3), 6,10-6,06 (1H, dq, $J = 15,69$ Hz ; 6,58 Hz, H_2), 5,78-5,76 (1H, dt, $J = 9,81$ Hz ; 3,54 Hz, H_{12}), 4,86-4,85 (2H, dd, $J = 3,51$ Hz ; 1,89 Hz, H_{11}), 3,86 (3H, s, H_{10}), 1,86-1,84 (3H, dd, $J = 6,61$ Hz ; 1,59 Hz, H_1).

RMN ^{13}C (125,8 MHz, CDCl_3 , référence CDCl_3) ; δ (ppm) 147,7 (C_9), 142 (C_8), 131,2 (C_4), 130,6 (C_3), 124,6 (C_{13}), 124,1 (C_2), 122,8 (C_7), 122,2 (C_{12}), 116,7 (C_6), 109,5 (C_5), 65,9 (C_{11}), 56,0 (C_{10}), 18,4 (C_1).

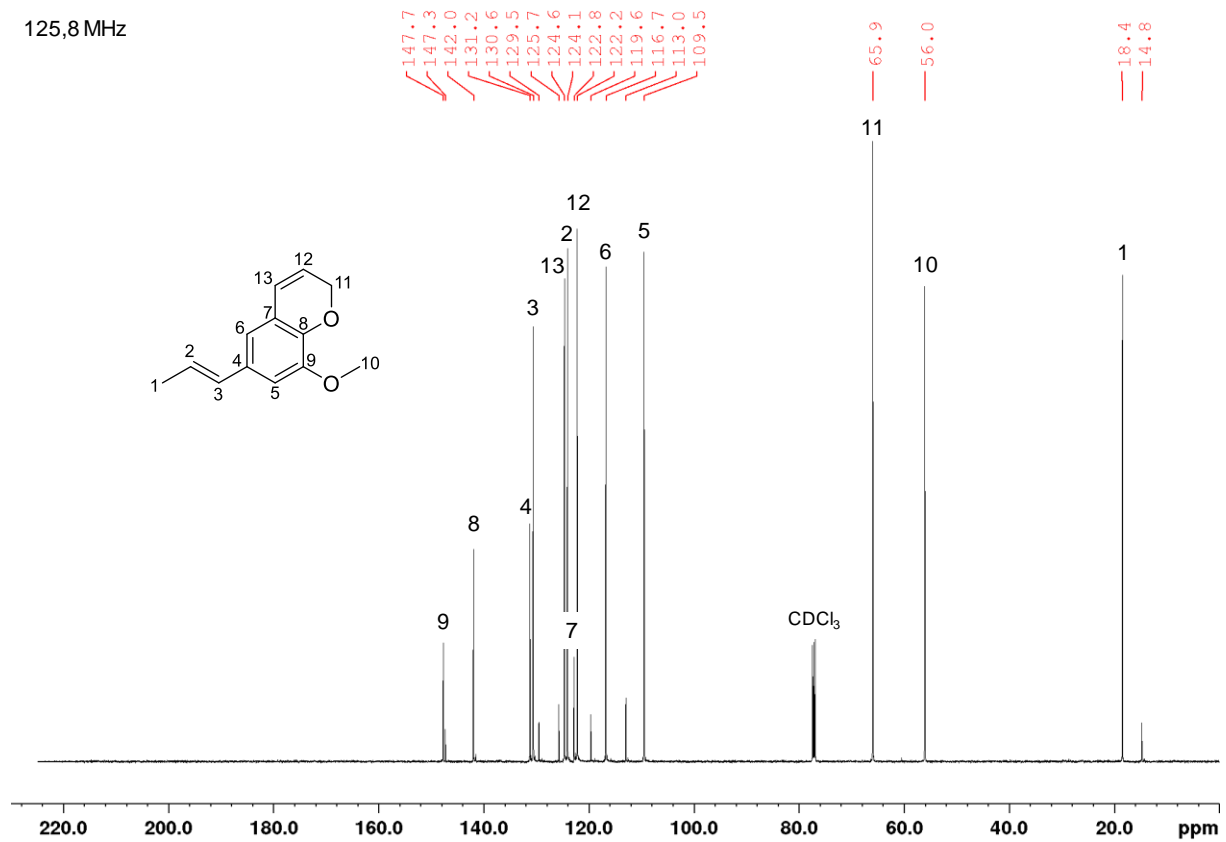
HRMS (TOF ASAP+) pour $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] : calculé (m/z) 203,1072 ; trouvé (m/z) 203,1067.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ calculé C 77,20 %, H 6,98 % ; trouvé C 70,69 %, H 6,34 %.

Point de fusion (DSC) < 5 °C.

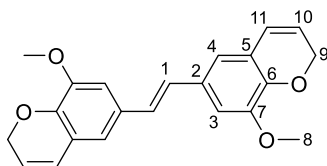


125,8 MHz



Nom Isoeugénol couplé bischromène

Acronyme IEUG COU bischromène



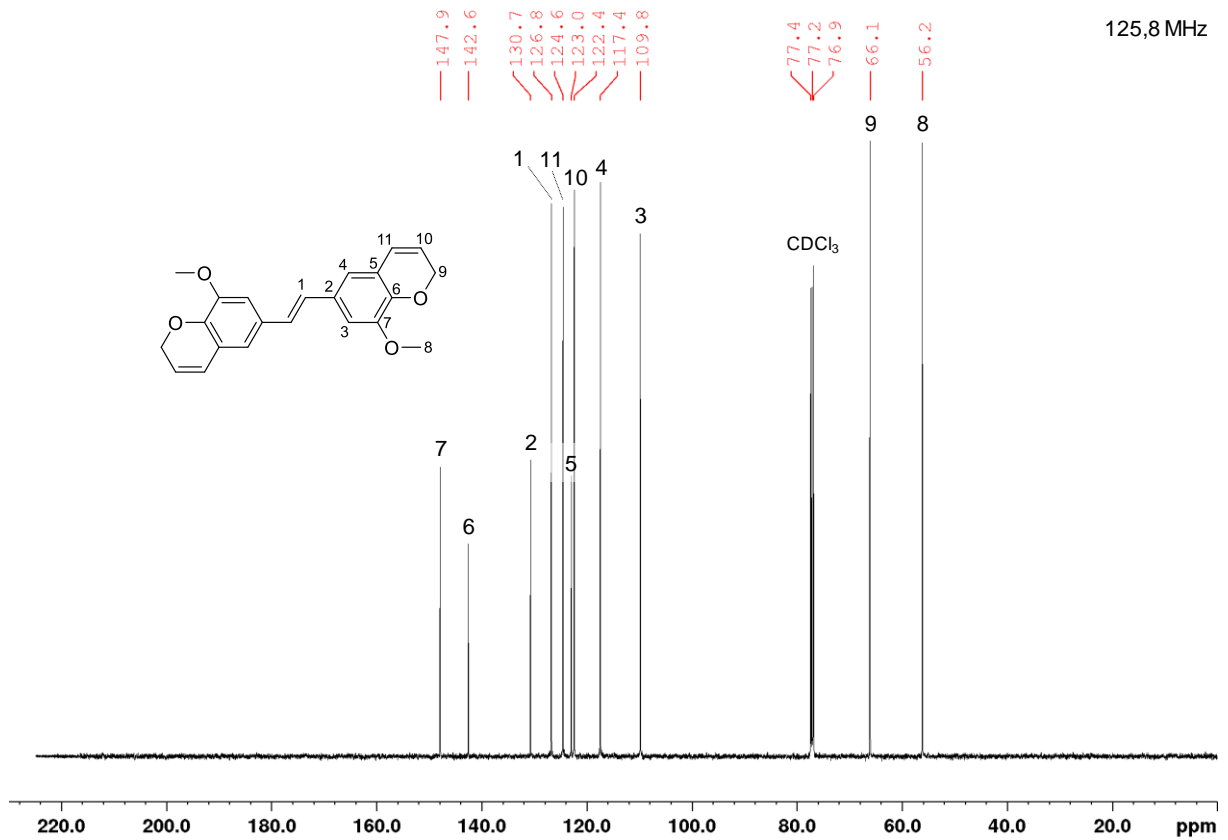
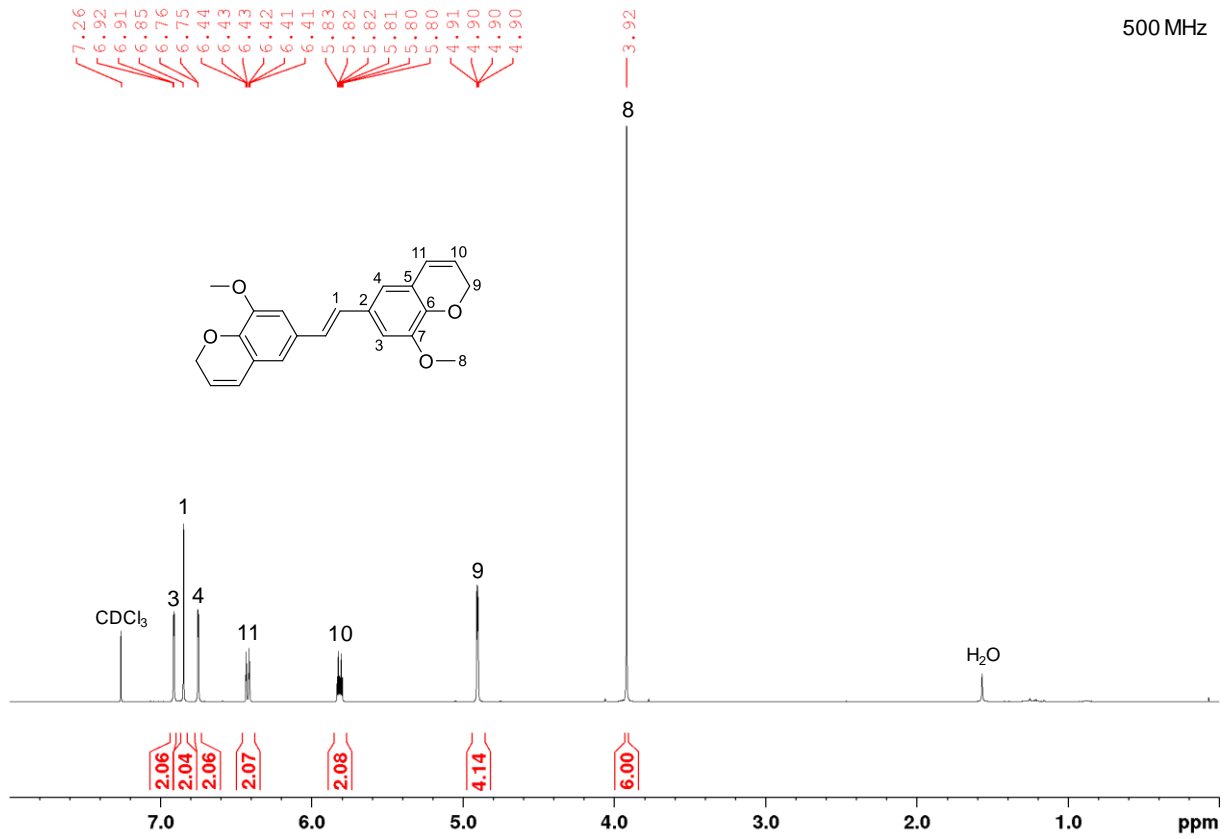
RMN ¹H (500,28 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 6,92-6,91 (2H, d, J = 1,85 Hz, H₃), 6,85 (2H, s, H₁), 6,76-6,75 (2H, d, 1,80 Hz, H₄), 6,44-6,41 (2H, dt, J = 9,86 Hz ; 1,85 Hz, H₁₁), 5,83-5,80 (2H, dt, J = 9,86 Hz ; 3,53 Hz, H₁₀), 4,91-4,90 (4H, dd, J = 3,49 Hz ; 1,90 Hz, H₉), 3,92 (6H, s, H₈).

RMN ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, référence CDCl₃) ; δ (ppm) 147,9 (C₇), 142,6 (C₆), 130,7 (C₂), 126,8 (C₁), 124,6 (C₁₁), 123,0 (C₅), 122,4 (C₁₀), 117,4 (C₄), 109,8 (C₃), 66,1 (C₉), 56,2 (C₈).

HRMS (TOF ASAP+) pour C₂₂H₂₀O₄ [M+H]⁺ : calculé (m/z) 349,1440 ; trouvé (m/z) 349,1438.

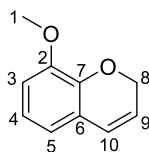
Analyse élémentaire pour C₂₂H₂₀O₄ calculé C 75,84 %, H 5,79 % ; trouvé C 72,48 %, H 5,55 %.

Point de fusion (DSC) 218 °C.



Nom Gaïacol chromène

Acronyme GAIA chromène



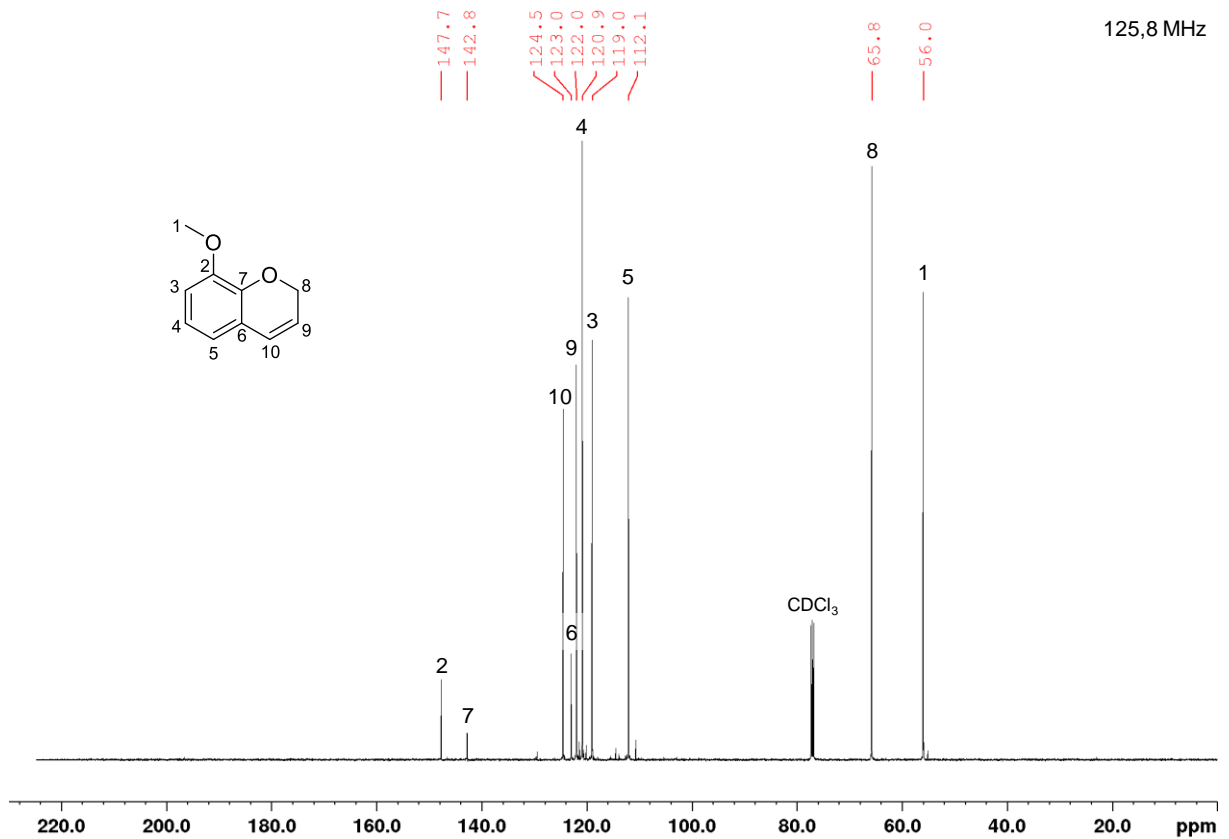
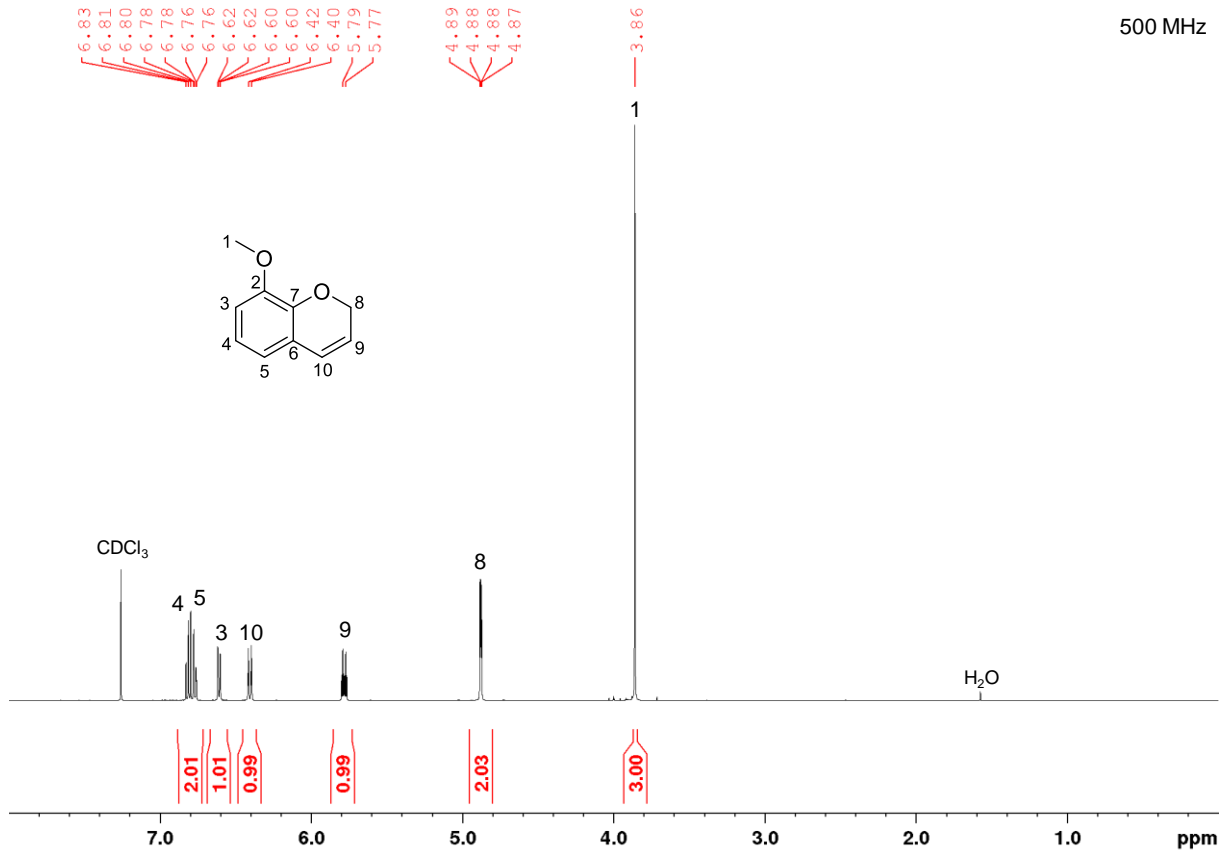
RMN ^1H (500,28 MHz, CDCl_3 , référence CDCl_3) ; δ (ppm) 6,83-6,78 (1H, dd, $J = 8,21$ Hz et 7,40 Hz, H_4), 6,77 (1H, dd, $J = 8,29$ Hz et 1,63 Hz, H_5), 6,61 (1H, dd, $J = 7,37$ Hz et 1,62 Hz, H_3), 6,41 (1H, dt, $J = 9,82$ Hz et 1,84 Hz, H_{10}), 5,78 (1H, dt, $J = 9,87$ Hz et 3,58 Hz, H_9), 4,88 (1H, dd, $J = 3,62$ Hz et 1,88 Hz, H_8), 3,86 (3H, s, H_1).

RMN ^{13}C (125,8 MHz, CDCl_3 , référence CDCl_3) ; δ (ppm) 147,7 (C_2), 142,8 (C_7), 124,5 (C_{10}), 123,0 (C_6), 122,0 (C_9), 120,9 (C_4), 119,0 (C_3), 112,1 (C_5), 65,8 (C_8), 56,0 (C_1).

HRMS (TOF ASAP+) pour $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] : calculé (m/z) 163,0759 ; trouvé (m/z) 163,0757.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ calculé C 74,06 %, H 6,21 % ; trouvé C 71,25 %, H 5,91 %.

Point de fusion (DSC) < 5 °C.



Cette page est laissée volontairement blanche.

Bibliographie

- [1] Prel, Y. Structures composites pour le lanceur Ariane. *Techniques de l'ingénieur Applications des composites* **1999**, base documentaire : TIB140DUO.
- [2] Dauchier, M., Cavalier, J.-C. Matériaux composites phénoliques ablatifs. *Techniques de l'ingénieur*, **2002**, AM5325.
- [3] CLP - ECHA Available online: <https://echa.europa.eu/regulations/clp/understanding-clp> (accessed on Jul 23, 2019).
- [4] Meetham, G.W. High-temperature materials — a general review. *Journal of Materials Science*, **1991**, 26, 853–860.
- [5] Schmidt, D.L. Ablative Polymers in Aerospace Technology. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, **1969**, 3, 327–365.
- [6] Schmidt, D.L. *Ablative Materials*; Aeronautical Systems Division NASA, **1961**; p. 42;.
- [7] Laub, B., Venkatapathy, E. Thermal protection system technology and facility needs for demanding future planetary missions. *Proceedings of the International Workshop Planetary Probe Atmospheric Entry and Descent Trajectory Analysis and Science*, **2003**, 239–247.
- [8] Krevelen, D.W. van, Nijenhuis, K. te *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*; Elsevier, **2009**; ISBN 978-0-08-091510-4.
- [9] *Handbook of building materials for fire protection*; Harper, C.A., Ed.; McGraw-Hill handbooks; McGraw-Hill: New York, **2004**; ISBN 978-0-07-138891-7.
- [10] Wolfs, P.M.J. Chemische en fysische aspecten van de cokesbereiding. Thèse de doctorat, Delft University of Technology, **1959**.
- [11] Van Krevelen, D.W. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. *Polymer*, **1975**, 16, 615–620.
- [12] Walters, R.N., Lyon, R.E. Molar group contributions to polymer flammability. *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 87, 548–563.
- [13] Lyon, R.E., Takemori, M.T., Safronava, N., Stoliarov, S.I., Walters, R.N. A molecular basis for polymer flammability. *Polymer*, **2009**, 50, 2608–2617.
- [14] Parandekar, P.V., Browning, A.R., Prakash, O. Modeling the flammability characteristics of polymers using quantitative structure–property relationships (QSPR). *Polymer Engineering & Science*, **2015**, 55, 1553–1559.
- [15] Atabaki, F., Keshavarz, M.H., Bastam, N.N. A Simple Method for the Reliable Prediction of Char Yield of Polymers. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2017**, 643, 1049–1056.
- [16] IUPAC - polycondensation (P04722) Available online: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04722> (accessed on Dec 13, 2019).
- [17] IUPAC - polyaddition (P04720) Available online: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04720> (accessed on Dec 13, 2019).
- [18] IUPAC - chain polymerization (C00958) Available online: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00958> (accessed on Dec 13, 2019).
- [19] Kricheldorf, H.R. Simultaneous Chain-Growth and Step-Growth Polymerization—A New Route to Cyclic Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, **2009**, 30, 1371–1381.
- [20] Hu, F., Yadav, S.K., Scala, J.J.L., Sadler, J.M., Palmese, G.R. Preparation and Characterization of Fully Furan-Based Renewable Thermosetting Epoxy-Amine Systems. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2015**, 216, 1441–1446.
- [21] Hernandez, E.D., Bassett, A.W., Sadler, J.M., La Scala, J.J., Stanzione, J.F. Synthesis and Characterization of Bio-based Epoxy Resins Derived from Vanillyl Alcohol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2016**, 4, 4328–4339.

-
- [22] Faye, I., Decostanzi, M., Ecochard, Y., Caillol, S. Eugenol bio-based epoxy thermosets: from cloves to applied materials. *Green Chemistry*, **2017**, *19*, 5236–5242.
- [23] Shau, M.-D., Wang, T.-S. Structure characterization, reactivity, and thermal properties of new cyclic phosphine oxide epoxy resin containing tetra-oxirane rings. *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, *68*, 1397–1409.
- [24] Savonnet, E., Grau, E., Grelier, S., Defoort, B., Cramail, H. Divanillin-Based Epoxy Precursors as DGEBA Substitutes for Biobased Epoxy Thermosets. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2018**, *6*, 11008–11017.
- [25] Savonnet, E., Le Coz, C., Grau, E., Grelier, S., Defoort, B., Cramail, H. Divanillin-Based Aromatic Amines: Synthesis and Use as Curing Agents for Fully Vanillin-Based Epoxy Thermosets. *Frontiers in Chemistry*, **2019**, *7*.
- [26] Stenzenberger, H. Chemistry and properties of addition polyimides. In *Polyimides*; Wilson, D., Stenzenberger, H.D., Hergenrother, P.M., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, **1990**; pp. 79–128 ISBN 978-94-010-9661-4.
- [27] Tsai, P.-F., Kuo, W.-L., Shau, M.-D. Thermal Properties Improvement of Bismaleimide Resin by a New Phosphorus-containing Polycyclic Bismaleimide. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2013**, *60*, 229–234.
- [28] Iredale, R.J., Ward, C., Hamerton, I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides. *Progress in Polymer Science*, **2017**, *69*, 1–21.
- [29] Fischer, G. High temperature and toughened bismaleimide composite materials for aeronautics. Thèse de doctorat, Université de Lyon, **2015**.
- [30] Shibata, M., Teramoto, N., Shimasaki, T., Ogihara, M. High-performance bio-based bismaleimide resins using succinic acid and eugenol. *Polymer Journal*, **2011**, *43*, 916–922.
- [31] Neda, M., Okinaga, K., Shibata, M. High-performance bio-based thermosetting resins based on bismaleimide and allyl-etherified eugenol derivatives. *Materials Chemistry and Physics*, **2014**, *148*, 319–327.
- [32] Miao, J.-T., Yuan, L., Liang, G., Gu, A. Biobased bismaleimide resins with high renewable carbon content, heat resistance and flame retardancy via a multi-functional phosphate from clove oil. *Materials Chemistry Frontiers*, **2018**, *3*, 78–85.
- [33] Yu, P., Wang, Y., Yu, J., Zhu, J., Hu, Z. Novel acetylene-terminated polyimide oligomers with excellent processability and high toughness of films. *Journal of Applied Polymer Science*, **2015**, *132*.
- [34] Clair, A.K.S., Clair, T.L.S. Structure-property relationships of isomeric addition polyimides containing nadimide end groups. *Polymer Engineering & Science*, **1976**, *16*, 314–317.
- [35] Wilson, D. PMR-15 processing, properties and problems—a review. *British Polymer Journal*, **1988**, *20*, 405–416.
- [36] Cavano, P.J. *Second generation PMR polyimide/fiber composites*; **1979**;
- [37] Hamerton, I. Introduction to cyanate ester resins. In *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*; Hamerton, I., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, **1994**; pp. 1–6 ISBN 978-94-011-1326-7.
- [38] Dodiuk, H., Goodman, S.H. *Handbook of Thermoset Plastics*; William Andrew, **2013**; ISBN 978-1-4557-3109-1.
- [39] Kessler, M.R. Cyanate Ester Resins. In *Wiley Encyclopedia of Composites*; American Cancer Society, **2012**; pp. 1–15 ISBN 978-1-118-09729-8.
- [40] Harvey, B.G., Chafin, A.C., Garrison, M.D., Cambrea, L.R., Groshens, T.J. Synthesis, characterization, and cure chemistry of high performance phosphate cyanate ester resins. *RSC Advances*, **2015**, *5*, 74712–74719.
- [41] Davis, M.C., Guenther, A.J., Groshens, T.J., Reams, J.T., Mabry, J.M. Polycyanurate networks from anethole dimers: Synthesis and characterization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2012**, *50*, 4127–4136.
- [42] Meylemans, H.A., Harvey, B.G., Reams, J.T., Guenther, A.J., Cambrea, L.R., Groshens, T.J., Baldwin, L.C., Garrison, M.D., Mabry, J.M. Synthesis, Characterization,

- and Cure Chemistry of Renewable Bis(cyanate) Esters Derived from 2-Methoxy-4-Methylphenol. *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, 771–780.
- [43] Harvey, B.G., Sahagun, C.M., Guenther, A.J., Groshens, T.J., Cambrea, L.R., Reams, J.T., Mabry, J.M. A High-Performance Renewable Thermosetting Resin Derived from Eugenol. *ChemSusChem*, **2014**, *7*, 1964–1969.
- [44] Harvey, B.G., Guenther, A.J., Lai, W.W., Meylemans, H.A., Davis, M.C., Cambrea, L.R., Reams, J.T., Lamison, K.R. Effects of o-Methoxy Groups on the Properties and Thermal Stability of Renewable High-Temperature Cyanate Ester Resins. *Macromolecules*, **2015**, *48*, 3173–3179.
- [45] Derradji, M., Wang, J., Liu, W. *Phthalonitrile Resins and Composites*; Elsevier, **2018**; ISBN 978-0-12-812966-1.
- [46] Augustine, D., Chandran, S., Mathew, D., Nair, C.P.R. *High Performance Phthalonitrile Resins: Challenges and Engineering Applications*; Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2019**; ISBN 978-3-11-064092-2.
- [47] Qi, Y., Weng, Z., Wang, J., Zhang, S., Zong, L., Liu, C., Jian, X. A novel bio-based phthalonitrile resin derived from catechin: synthesis and comparison of curing behavior with petroleum-based counterpart. *Polymer International*, **2018**, *67*, 322–329.
- [48] Peng, W., Yao, F., Hu, J., Liu, Y., Lu, Z., Liu, Y., Liu, Z., Zeng, K., Yang, G. Renewable protein-based monomer for thermosets: a case study on phthalonitrile resin. *Green Chemistry*, **2018**, *20*, 5158–5168.
- [49] Florence, M., Loustalot, G. Acetylene-terminated resins: Mechanism of thermal polymerization and properties of cured polymers. *Macromolecular Symposia*, **1995**, *93*, 235–243.
- [50] Tseng, W.-C., Chen, Y., Chang, G.-W. Curing conditions of polyarylacetylene prepolymers to obtain thermally resistant materials. *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, *94*, 2149–2156.
- [51] Katzman, H.A., Mallon, J.J., Barry, W.T. *Polyarylacetylene-Matrix Composites for Solid Rocket Motor Components.*; **1995**;
- [52] Ishida, H., Agag, T. *Handbook of Benzoxazine Resins*; Elsevier, **2011**; ISBN 978-0-444-53790-4.
- [53] Santhosh Kumar, K.S., Reghunadhan Nair, C.P., Radhakrishnan, T.S., Ninan, K.N. Bis allyl benzoxazine: Synthesis, polymerisation and polymer properties. *European Polymer Journal*, **2007**, *43*, 2504–2514.
- [54] Kotzebue, L.R.V., de Oliveira, J.R., da Silva, J.B., Mazzetto, S.E., Ishida, H., Lomonaco, D. Development of Fully Biobased High-Performance Bis-Benzoxazine under Environmentally Friendly Conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2018**, *6*, 5485–5494.
- [55] Wang, C., Sun, J., Liu, X., Sudo, A., Endo, T. Synthesis and copolymerization of fully bio-based benzoxazines from guaiacol, furfurylamine and stearylamine. *Green Chemistry*, **2012**, *14*, 2799–2806.
- [56] Thirukumar, P., Shakila Parveen, A., Sarojadevi, M. Synthesis and Copolymerization of Fully Biobased Benzoxazines from Renewable Resources. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2014**, *2*, 2790–2801.
- [57] Sini, N.K., Bijwe, J., Varma, I.K. Renewable benzoxazine monomer from Vanillin: Synthesis, characterization, and studies on curing behavior. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2014**, *52*, 7–11.
- [58] Chang, S.L., Lin, C.H. Facile, one-pot synthesis of aromatic diamine-based benzoxazines and their advantages over diamines as epoxy hardeners. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, *48*, 2430–2437.
- [59] Nair, C.P.R., Bindu, R.L., Krishnan, K., Ninan, K.N. Bis propargyl ether resins: synthesis and structure–thermal property correlations. *European Polymer Journal*, **1999**, *35*, 235–246.
- [60] Rivieres, B. Développement de résines ablatives biosourcées. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, **2016**.

-
- [61] Sanglar, C. Prépolymères à terminaisons propargylique et chromène.: Synthèse, études physicochimiques, mécanismes et cinétique de polymérisation à l'état fondu. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, **1995**.
- [62] Dirlikov, S.K. Propargyl-terminated Resins—A Hydrophobic Substitute for Epoxy Resins. *High Performance Polymers*, **1990**, *2*, 67–77.
- [63] Dirlikov, S.K. Polymers for all seasons. *ChemTech*, **1993**, *23*, 32–7.
- [64] Inbasekaran, M.N., Dirlikov, S.K. Process for making propargyl ethers of hydroxyaromatic compounds. **1988**, *EP0293768 (A1)*.
- [65] Inbasekaran, M.N., Dirlikov, S.K. Process for making propargyl ethers of bisphenols. **1989**, *US4885403 (A)*.
- [66] Grenier-loustalot, M.F., Sanglar, C. Prepolymers With Propargylic Terminal Residues. 1. Simulation Of Reaction Mechanisms And Kinetics On Monofunctional Models. *European Polymer Journal*, **1997**, *33*, 1125–1134.
- [67] Genier-Loustalot, M.F., Sanglar, C. Propargylic Terminated Prepolymers. 2. Molten State Mechanisms and Kinetics of Difunctional Systems. *High Performance Polymers*, **1996**, *8*, 315–339.
- [68] Richer, S., Alamerçery, S., Paisse, O., Raffin, G., Sanglar, C., Waton, H., Grenier-Loustalot, M.F. Heat Stability and Degradation of Thermostable Prepolymers in a Controlled Atmosphere: I: The Heat Cycle of Propargylic Monomer Homopolymerization, and Characterization of Adducts. *Polymers and Polymer Composites*, **2001**.
- [69] Hay, A.S., Bolon, D.A., Leimer, K.R., Clark, R.F. Photosensitive polyacetylenes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, **1970**, *8*, 97–99.
- [70] Douglas, W.E., Overend, A.S. Cyclotrimerization versus non-aromatic polyene formation in catalysed cure of an arylpropargyl-ether-terminated monomer. *Polymer*, **1993**, *34*, 1544–1545.
- [71] Grenier-Loustalot, M.F., Sanglar, C. Propargylic- and Chromene-Terminated Prepolymers. 4. Influence of the Type of Catalyst on Reaction Mechanisms and Kinetics. *High Performance Polymers*, **1996**, *8*, 533–554.
- [72] Rivieres, B., Defoort, B., Lesamber, C., Coqueret, X. Curable Resin as a Substitute for Phenolic Resins and the Applications Thereof. **2017**, *WO2017129661 (A1)*.
- [73] Inbasekaran, M., Godschalx, J., Dirlikov, S.K. Process for making and for polymerizing chromenes and products thereof. **1990**, *EP0350747 (A2)*.
- [74] Kolb, G.C., Scheck, D.M., Dirlikov, S., Inbasekaran, M., Godschalx, J.P. Polymer resulting from the cure of a preformed chromene-containing mixture. **1992**, *US5155196 (A)*.
- [75] Grenier-Loustalot, M.F., Sanglar, C. Propargylic and Chromene Terminated Prepolymers. 3. Study of Homopolymerization and the Effect of the Chromene Content on Reaction Kinetics. *High Performance Polymers*, **1996**, *8*, 341–361.
- [76] Richer, S. Stabilité thermique et dégradation sous atmosphère contrôlée de prépolymères thermostables à terminaisons propargylique et cyanate. Thèse de doctorat, Lyon 1, **2000**.
- [77] Richer, S., Alamerçery, S., Paisse, O., Raffin, G., Sanglar, C., Waton, H., Grenier-Loustalot, M.F. Heat Stability and Degradation of Thermally Stable Prepolymers in a Controlled Atmosphere: II: Heat Stability and Degradation of Acetylene-Chromene Terminated Prepolymers. *Polymers and Polymer Composites*, **2001**, *9*, 103–119.
- [78] Ellis, G.P. *Chromenes, Chromanones, and Chromones*; John Wiley & Sons, **1977**; ISBN 978-0-470-18852-1.
- [79] Majumdar, N., Paul, N.D., Mandal, S., de Bruin, B., Wulff, W.D. Catalytic Synthesis of 2H-Chromenes. *ACS Catalysis*, **2015**, *5*, 2329–2366.
- [80] Lutz, R.P. Catalysis of the Cope and Claisen rearrangements. *Chemical Reviews*, **1984**, *84*, 205–247.
- [81] Majumdar, K.C., Alam, S., Chattopadhyay, B. Catalysis of the Claisen rearrangement. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 597–643.

- [82] Hosseinian, A., Ahmadi, S., Mohammadi, R., Didehban, K., Vessally, E. A Facile and Promising Synthetic Strategy toward Functionalized 2H-Chromenes from Aryl Propargyl Ethers. A Review. *Organic Preparations and Procedures International*, **2018**, *50*, 544–564.
- [83] Bigi, F., Carloni, S., Maggi, R., Muchetti, C., Sartori, G. Zeolite-Induced Heterodominio Reaction. Regioselective Synthesis of 2H-1-Benzopyrans from Phenols and α -Alkynols. *The Journal of Organic Chemistry*, **1997**, *62*, 7024–7027.
- [84] Madabhushi, S., Jillella, R., Godala, K.R., Mallu, K.K.R., Beeram, C.R., Chinthala, N. An efficient and simple method for synthesis of 2,2-disubstituted-2H-chromenes by condensation of a phenol with a 1,1-disubstituted propargyl alcohol using $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ as the catalyst. *Tetrahedron Letters*, **2012**, *53*, 5275–5279.
- [85] Escande, V., Velati, A., Grison, C. Ecocatalysis for 2H-chromenes synthesis: an integrated approach for phytomanagement of polluted ecosystems. *Environmental Science and Pollution Research*, **2015**, *22*, 5677–5685.
- [86] Dimakos, V., Singh, T., Taylor, M.S. Boronic acid/Brønsted acid co-catalyst systems for the synthesis of 2H-chromenes from phenols and α, β -unsaturated carbonyls. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2016**, *14*, 6703–6711.
- [87] Ghatak, A., Khan, S., Bhar, S. Catalysis by β -Cyclodextrin Hydrate – Synthesis of 2,2-Disubstituted 2H-Chromenes in Aqueous Medium. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2016**, *358*, 435–443.
- [88] Harfenist, M., Thom, E. Influence of structure on the rate of thermal rearrangement of aryl propargyl ethers to the chromenes. Gem-dimethyl effect. *The Journal of Organic Chemistry*, **1972**, *37*, 841–848.
- [89] Woodward, R.B., Hoffmann, R. *The Conservation of Orbital Symmetry*; Elsevier, **1971**; ISBN 978-1-4832-3290-4.
- [90] Srinivasadesikan, V., Dai, J.-K., Lee, S.-L. Quantum mechanistic insights on aryl propargyl ether Claisen rearrangement. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2014**, *12*, 4163–4171.
- [91] Horner, M., Davies, K., Toerien, R. Chapter 7: Rate And Extent Of Reaction. In *Grade 12 Physical Sciences*; Siyavula Education.
- [92] Iwai, I., Ide, J. Studies on Acetylenic Compounds. XXXII. Ring Closure of Propargyl Ethers. (2). *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **1963**, *11*, 1042–1049.
- [93] Balasubramanian, K.K., Venugopalan, B. Studies in claisen rearrangements claisen rearrangement of bispropargyl ethers. *Tetrahedron Letters*, **1973**, *14*, 2707–2710.
- [94] Balasubramanian, K.K., Venugopalan, B. Studies on Claisen Rearrangement of Bispropargyl Ethers. Synthesis of Naphthodipyran, Naphthodifurans and Naphthofuropyrans. *Heterocycles*, **1985**, *23*, 81.
- [95] Roa, U., Balasubramanian, K.K. Claisen rearrangement of aryl propargyl ethers in poly(ethylene glycol)- a remarkable substituent and solvent effect. *Tetrahedron Letters*, **1983**, *24*, 5023–5024.
- [96] Balasubramanian, K.K., Rao, U. Claisen Rearrangement of Meta-substituted Aryl Propargyl Ethers in Poly(ethylene glycol). *Heterocycles*, **1984**, *22*, 1351.
- [97] Walker, A.J., Adolph, S., Connell, R.B., Laue, K., Roeder, M., Rueggeberg, C.J., Hahn, D.U., Voegtli, K., Watson, J. Implementation of a High-Temperature Claisen Approach for Early Phase Delivery of a Benzopyran Derivative. *Organic Process Research & Development*, **2010**, *14*, 85–91.
- [98] Kong, J., Meng, T., Su, J. A Unique Synthesis of 5,8-Difluoro-2H-chromene Using Silicone Oil as a Solvent. *Organic Process Research & Development*, **2015**, *19*, 681–683.
- [99] Koch-Pomeranz, U., Hansen, H.-J., Schmid, H. Die durch Silberionen katalysierte Umlagerung von Propargyl-phenyläther. *Helvetica Chimica Acta*, **1973**, *56*, 2981–3004.
- [100] Godschalx, J.P., Inbasekaran, M.N., Bartos, B.R., Scheck, D.M., Laman, S.A. Acetylene-chromene terminated resins as high temperature thermosets. *International SAMPE Technical Conference*, **1990**, Nov. 6-8, United States.

-
- [101] Dhanalakshmi, J.P., Alam, S., Vijayakumar, C.T. High temperature matrix resins based on bispropargyl ethers – part 1: Effect of copper salts on the thermal polymerisation of bispropargylether of bisphenol-A and the thermal stability of these polymers. *High Performance Polymers*, **2013**, *25*, 416–426.
- [102] Richardson, H.W. Copper Compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000** ISBN 978-3-527-30673-2.
- [103] *Synthesis of an air sensitive compound copper(I) chloride*; University of North Florida;
- [104] Prat, D., Wells, A., Hayler, J., Sneddon, H., McElroy, C.R., Abou-Shehada, S., Dunn, P.J. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. *Green Chemistry*, **2015**, *18*, 288–296.
- [105] Soriano, E., Marco-Contelles, J. Mechanisms of the Transition Metal-Mediated Hydroarylation of Alkynes and Allenes. *Organometallics*, **2006**, *25*, 4542–4553.
- [106] Nevado, C., Echavarren, A.M. Transition Metal-Catalyzed Hydroarylation of Alkynes. *Synthesis*, **2005**, *2005*, 167–182.
- [107] Wang, X., Zhou, L., Lu, W. Hydroarylation of Alkynes via Aryl C-H Bond Cleavage. *Current Organic Chemistry*, **2010**, *14*, 289–307.
- [108] de Mendoza, P., Echavarren, A.M. Synthesis of arenes and heteroarenes by hydroarylation reactions catalyzed by electrophilic metal complexes. *Pure and Applied Chemistry*, **2010**, *82*, 801–820.
- [109] Mendoza, P. de, Echavarren, A.M. Intramolecular Hydroarylation of Alkynes. In *Modern Gold Catalyzed Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, **2012**; pp. 135–152 ISBN 978-3-527-64686-9.
- [110] Hong, P., Cho, B.-R., Yamazaki, H. Reactions of benzenes with acetylenes catalyzed by rhodium carbonyl under carbon monoxide. *Chemistry Letters*, **1979**, *8*, 339–342.
- [111] Halbritter, G., Knoch, F., Wolski, A., Kisch, H. Functionalization of Aromatic Azo Compounds by the Cobalt-Catalyzed, Regioselective Double Addition of Tolane: 2,6-Distilbenzylazobenzenes and 2,3-Dihydrocinnolines. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1994**, *33*, 1603–1605.
- [112] Merlic, C.A., Pauly, M.E. Ruthenium-Catalyzed Cyclizations of Dienylalkynes Via Vinylidene Intermediates. *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 11319–11320.
- [113] Cheng, K., Yao, B., Zhao, J., Zhang, Y. RuCl₃-Catalyzed Alkenylation of Aromatic C–H Bonds with Terminal Alkynes. *Organic Letters*, **2008**, *10*, 5309–5312.
- [114] Trost, B.M., Toste, F.D. A New Palladium-Catalyzed Addition: A Mild Method for the Synthesis of Coumarins. *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 6305–6306.
- [115] Jia, C., Piao, D., Kitamura, T., Fujiwara, Y. New Method for Preparation of Coumarins and Quinolinones via Pd-Catalyzed Intramolecular Hydroarylation of C–C Triple Bonds. *The Journal of Organic Chemistry*, **2000**, *65*, 7516–7522.
- [116] Oyamada, J., Jia, C., Fujiwara, Y., Kitamura, T. Direct Synthesis of Coumarins by Pd(II)-Catalyzed Reaction of Alkoxyphenols and Alkynoates. *Chemistry Letters*, **2002**, *31*, 380–381.
- [117] Nevado, C., Echavarren, A.M. Intramolecular Hydroarylation of Alkynes Catalyzed by Platinum or Gold: Mechanism and endo Selectivity. *Chemistry – A European Journal*, **2005**, *11*, 3155–3164.
- [118] Pastine, S.J., Youn, S.W., Sames, D. PtIV-Catalyzed Cyclization of Arene–Alkyne Substrates via Intramolecular Electrophilic Hydroarylation. *Organic Letters*, **2003**, *5*, 1055–1058.
- [119] Zotto, C.D., Wehbe, J., Virieux, D., Campagne, J.-M. FeCl₃-Catalyzed Intramolecular Hydroarylation of Alkynes. *Synlett*, **2008**, *2008*, 2033–2035.
- [120] Nishizawa, M., Takao, H., Yadav, V.K., Imagawa, H., Sugihara, T. Mercuric Triflate–(TMU)₃-Catalyzed Cyclization of ω-Arylalkyne Leading to Dihydronaphthalenes. *Organic Letters*, **2003**, *5*, 4563–4565.
- [121] Yamaguchi, Y., Kobayashi, S., Wakamiya, T., Matsubara, Y., Yoshida, Z. A Simple Hybrid Cyclyne Consisting of 1,3-Diethynylbenzene and Ether Units: Synthesis and

- Novel Ag⁺-Induced Cyclization Leading to the Perylene Skeleton Formation. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, *122*, 7404–7405.
- [122] Inoue, H., Chatani, N., Murai, S. Cycloisomerization of ω -Aryl-1-alkynes: GaCl₃ as a Highly Electrophilic Catalyst for Alkyne Activation. *The Journal of Organic Chemistry*, **2002**, *67*, 1414–1417.
- [123] Maeyama, K., Iwasawa, N. W(CO)₅-THF-Catalyzed Electrocyclizations of Aromatic Enynes via Vinylidene Intermediates. *The Journal of Organic Chemistry*, **1999**, *64*, 1344–1346.
- [124] Pastine, S.J., Youn, S.W., Sames, D. Pt(IV)-catalyzed cyclization of arene–alkyne substrates via C–H bond functionalization. *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 8859–8868.
- [125] Wang, Y.-L., Zhang, W.-M., Dai, J.-J., Feng, Y.-S., Xu, H.-J. Cu-catalyzed intramolecular hydroarylation of alkynes. *RSC Advances*, **2014**, *4*, 61706–61710.
- [126] Alonso-Marañón, L., Martínez, M.M., Sarandeses, L.A., Sestelo, J.P. Indium-catalyzed intramolecular hydroarylation of aryl propargyl ethers. *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 379–387.
- [127] Menkir, M.G., Lee, S.-L. Intramolecular hydroarylation of aryl propargyl ethers catalyzed by indium: the mechanism of the reaction and identifying the catalytic species. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2016**, *14*, 6508–6516.
- [128] Dorel, R., Echavarren, A.M. Gold(I)-Catalyzed Activation of Alkynes for the Construction of Molecular Complexity. *Chemical Reviews*, **2015**, *115*, 9028–9072.
- [129] Menon, R.S., Findlay, A.D., Bissember, A.C., Banwell, M.G. The Au(I)-Catalyzed Intramolecular Hydroarylation of Terminal Alkynes Under Mild Conditions: Application to the Synthesis of 2H-Chromenes, Coumarins, Benzofurans, and Dihydroquinolines. *The Journal of Organic Chemistry*, **2009**, *74*, 8901–8903.
- [130] Efe, C., Lykakis, I.N., Stratakis, M. Gold nanoparticles supported on TiO₂ catalyse the cycloisomerisation/oxidative dimerisation of aryl propargyl ethers. *Chemical Communications*, **2010**, *47*, 803–805.
- [131] Tang, D., Chen, Z., Zhang, J., Tang, Y., Xu, Z. Computational Study on Cycloisomerization/Oxidative Dimerization of Aryl Propargyl Ethers Catalyzed by Gold Nanoclusters: Mechanism and Selectivity. *Organometallics*, **2014**, *33*, 6633–6642.
- [132] Lykakis, I.N., Efe, C., Gryparis, C., Stratakis, M. Ph₃PAuNTf₂ as a Superior Catalyst for the Selective Synthesis of 2H-Chromenes: Application to the Concise Synthesis of Benzopyran Natural Products. *European Journal of Organic Chemistry*, **2011**, *2011*, 2334–2338.
- [133] Fang, W., Tang, X.-Y., Shi, M. Gold(I)-catalyzed intramolecular hydroarylation and the subsequent ring enlargement of methylenecyclopropanes to cyclobutenes. *RSC Advances*, **2016**, *6*, 40474–40479.
- [134] Bulgakov, B., Babkin, A., Makarenko, I., Tikhonov, N., Kalugin, D., Kepman, A., Malakho, A., Avdeev, V. Ni(II) and Cu(II) based catalysts for propargylated novolac resins curing: Activity study and curing process simulation. *European Polymer Journal*, **2015**, *73*, 247–258.
- [135] Mullen, P. Gas phase thermal reactions: I. Propargyl esters; II. Phenyl propargyl ethers; III. Cinnamyl derivatives. *Retrospective Theses and Dissertations*, **1971**.
- [136] Walter S. Trahanovsky, Patrick W. Mullen Formation of 2-indanone and benzocyclobutene from the pyrolysis of phenyl propargyl ether. *Journal of the American Chemical Society*, **1972**, *94*, 5911–5913.
- [137] Basil H. Al-Sader, Dhia M. Al-Fekri On the mechanism of flash vacuum pyrolysis of phenyl propargyl ether. Intramolecular deuterium kinetic isotope effect on Claisen rearrangement. *The Journal of Organic Chemistry*, **1978**, *43*, 3626–3627.
- [138] K. L. Lazar, B. E. Greene, C. S. Stein, W. P. Johnson, P. J. Choi, D. F. Marten, A. M. Nishimura, D. S. Tinti Optically detected magnetic resonance of α -deuterated 2-indanone. *Journal of Luminescence*, **2006**, *118*, 21–32.
- [139] Trahanovsky, W.S., Ong, C.C., Lawson, J.A. Organic oxalates. II. Formation of bibenzyls by pyrolysis of benzyl oxalates. *Journal of the American Chemical Society*, **1968**, *90*, 2839–2842.

-
- [140] Coqueret, X., Bourelle-Wargnier, F., Chucho, J., Toupet, L. Synthesis of prazolinones from β -N,N-dimethylhydrazinopropenoates: an example of a thermally induced [1,4] alkyl shift. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1983**, 0, 1144–1145.
- [141] Ramana, D.V., Sudha, M.S. Claisen rearrangements and cyclisations in phenyl propargyl ethers under electron impact conditions. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1993**, 675–678.
- [142] Bowie, J.H. Electron impact studies. I. High resolution mass spectra of some unsaturated cyclic ketones. *Australian Journal of Chemistry*, **1966**, 19, 1619–1626.
- [143] Brogden, P.J., Gabbutt, C.D., Hepworth, J.D. 2.22 - Pyrans and Fused Pyrans: (i) Structure. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A.R., Rees, C.W., Eds.; Pergamon: Oxford, **1984**; pp. 573–645 ISBN 978-0-08-096519-2.
- [144] Nahm, S. Use Of Dynamic Mechanical Analysis in Thermoset Resin Development (For Composites Applications). *Composites Convention and Trade Show* **2001**.
- [145] Forshey, D.R., Cooper, J.C., Martindill, G.H., Kuchta, J.M. Potential hazards of propargyl halides and allene. *Fire Technology*, **1969**, 5, 100–111.
- [146] Kornblum, N., Berrigan, P.J., le Noble, W.J. Chemical effects arising from selective solvation: selective solvation as a factor in the alkylation of ambident anions. *Journal of the American Chemical Society*, **1960**, 82, 1257–1258.
- [147] Kornblum, N., Berrigan, P.J., Le Noble, W.J. Solvation as a Factor in the Alkylation of Ambident Anions: The Importance of the Hydrogen Bonding Capacity of the Solvent. *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85, 1141–1147.
- [148] Kornblum, N., Seltzer, R., Haberfield, P. Solvation as a Factor in the Alkylation of Ambident Anions: The Importance of the Dielectric Factor. *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85, 1148–1154.
- [149] Nogueira, I.C., Pliego, J.R. Counter-ion and solvent effects in the C- and O-alkylation of the phenoxide ion with allyl chloride. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 0, e3947.
- [150] Wang, Z. Williamson Ether Synthesis. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; American Cancer Society, **2010**; pp. 3026–3030 ISBN 978-0-470-63885-9.
- [151] Böhm, S., Pařík, P., Exner, O. Range of validity of the Hammett equation: acidity of substituted ethynylbenzenes. *New Journal of Chemistry*, **2006**, 30, 384–391.
- [152] TA Universal Analysis Operator's Manual. **2002**, 338.
- [153] IUPAC - isosbestic point (103310) Available online: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/103310> (accessed on Apr 26, 2020).
- [154] Avram, M., Mateescu, Gh.D. *Infrared spectroscopy; applications in organic chemistry*; New York, Wiley-Interscience, **1972**; ISBN 978-0-471-03845-0.
- [155] Odian, G.G., Franta, E. *La Polymérisation: principes et applications*; Polytechnica: Paris, **1994**; ISBN 978-2-84054-028-1.
- [156] Vasudevan, N., Mahadevan, A. Utilization of catechin by microorganisms. *Current Science*, **1990**, 59, 1323–1325.
- [157] Hansen, C.A., Frost, J.W. Deoxygenation of Polyhydroxybenzenes: An Alternative Strategy for the Benzene-Free Synthesis of Aromatic Chemicals. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 5926–5927.
- [158] Gioia, C., Banella, M.B., Vannini, M., Celli, A., Colonna, M., Caretti, D. Resorcinol: A potentially bio-based building block for the preparation of sustainable polyesters. *European Polymer Journal*, **2015**, 73, 38–49.
- [159] Blackwell, H.E., O'Leary, D.J., Chatterjee, A.K., Washenfelder, R.A., Bussmann, D.A., Grubbs, R.H. New Approaches to Olefin Cross-Metathesis. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122, 58–71.
- [160] Carey, P.J. Synthesis of novel dienes and cyclic compounds via olefin metathesis reactions catalyzed by the second generation Grubbs catalyst. Honors Theses, University of Tennessee at Chattanooga, **2015**.
- [161] Bilel, H., Hamdi, N., Zagrouba, F., Fischmeister, C., Bruneau, C. Eugenol as a renewable feedstock for the production of polyfunctional alkenes via olefin cross-metathesis. *RSC Advances*, **2012**, 2, 9584–9589.

- [162] Bilel, H. Catalyse et métathèse : valorisation de produits naturels par catalyse organométallique. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, **2015**.
- [163] Alexander, K.A., Paulhus, E.A., Lazarus, G.M.L., Leadbeater, N.E. Exploring the reactivity of a ruthenium complex in the metathesis of biorenewable feedstocks to generate value-added chemicals. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2016**, *812*, 74–80.
- [164] Hitce, J., Crutizat, M., Bourdon, C., Vivès, A., Marat, X., Dalko-Csiba, M. Flash-metathesis for the coupling of sustainable (poly)hydroxyl β -methylstyrenes from essential oils. *Green Chemistry*, **2015**, *17*, 3756–3761.
- [165] Hitce, J., Dalko, M. Carboxylated Polyphenol Derivatives and Their Cosmetic Use. **2017**, WO2017167985 (A1).
- [166] Trita, A.S., Over, L.C., Pollini, J., Baader, S., Riegsinger, S., Meier, M. a. R., Gooßen, L.J. Synthesis of potential bisphenol A substitutes by isomerising metathesis of renewable raw materials. *Green Chemistry*, **2017**, *19*, 3051–3060.
- [167] Helen E. Blackwell, Daniel J. O’Leary, Arnab K. Chatterjee, Rebecca A. Washenfelder, D. Andrew Bussmann, Robert H. Grubbs* New Approaches to Olefin Cross-Metathesis. **1999**.
- [168] Brauer, G.M., Argentar, H., Durany, G. Ionization Constants and Reactivity of Isomers of Eugenol. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, **1964**, *68A*, 619–624.
- [169] IUPAC - ionic polymerization (103178) Available online: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/103178> (accessed on Jan 17, 2020).
- [170] Aoshima, S., Kanaoka, S. A Renaissance in Living Cationic Polymerization. *Chemical Reviews*, **2009**, *109*, 5245–5287.
- [171] Eckard, A.D., Ledwith, A., Sherrington, D.C. Cationic polymerization of indene. *Polymer*, **1971**, *12*, 444–451.
- [172] Thomas, L., Tardi, M., Polton, A., Sigwalt, P. “Living” cationic polymerization of indene. 2. Polymerization initiated with cumyl chloride/titanium tetrachloride and cumyl chloride/n-butoxytrichlorotitanium initiating systems. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4075–4082.
- [173] Vergnaud, J., Sarazin, Y., Strub, H., Carpentier, J.-F. Water-tolerant catalyst systems for the bulk cationic polymerization of para-methylstyrene and indene. *European Polymer Journal*, **2010**, *46*, 1093–1099.
- [174] Alfrey, T., Arond, L., Overberger, C.G. Acid-catalyzed copolymerization behavior of anethole. *Journal of Polymer Science*, **1949**, *4*, 539–541.
- [175] Mizote, A., Higashimura, T., Okamura, S. Cationic polymerization of α,β -disubstituted olefins.; Springer, Boston, MA: Louvain, Belgium, **1967**; pp. 457–468.
- [176] Mizote, A., Higashimura, T., Okamura, S. Cationic polymerization of the geometrical isomers of β -methylstyrene and anethole. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, **1968**, *6*, 1825–1832.
- [177] Higashimura, T., Kawamura, K., Masuda, T. Cationic copolymerization of anethole: Reactivity of geometric isomers of α,β -disubstituted ethylenes. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, **1972**, *10*, 85–93.
- [178] Rooney, J.M. Cationic polymerization of anethole by triphenylmethyl hexafluoroantimonate. *Die Makromolekulare Chemie*, **1978**, *179*, 2419–2430.
- [179] Higashimura, T., Hirokawa, Y., Matsuzaki, K., Kawamura, T., Uryu, T. Cationic Polymerization of Anethole and Its Model Reaction: A Stereochemical Approach to the Propagation Mechanism. *Polymer Journal*, **1979**, *11*, 855–862.
- [180] Alexander, R., Jefferson, A., Lester, P.D. Cationic oligomerization and polymerization of some propenylbenzene derivatives. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1981**, *19*, 695–706.
- [181] Satoh, K., Saitoh, S., Kamigaito, M. A Linear Lignin Analogue: Phenolic Alternating Copolymers from Naturally Occurring β -Methylstyrene via Aqueous-Controlled Cationic Copolymerization. *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, 9586–9587.

-
- [182] Davidson, E.B. The polymerization of allylbenzene with lewis acids: A polyalkylation reaction. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, **1966**, *4*, 175–181.
- [183] Shimizu, A., Otsu, T., Imoto, M. Polymerization and Isomerization of Allylbenzene and Propenylbenzene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1968**, *41*, 953–959.
- [184] D’Alelio, G.F., Finestone, A.B., Taft, L., Miranda, T.J. The polymerization of allylbenzene with heterogeneous catalysts. *Journal of Polymer Science*, **1960**, *45*, 83–89.
- [185] Byun, D.-J., Shin, D.-K., Kim, S.Y. Chain transfer reactions in metallocene catalyzed polymerization of allylbenzene. *Polymer Bulletin*, **1999**, *42*, 301–307.
- [186] Coqueret, X. Radiation-induced polymerization. In *Applications of ionizing radiation in materials processing*; Erasmus +; **2017**; Vol. 1, pp. 143–166 ISBN ISBN 978-83-933935-9-6.
- [187] Coqueret, X., Ranoux, G., Mhanna, A., Hassanzadeh, M., Ohl, B. Curable Epoxy Resin Formulation, Method for Manufacturing a Material Using Said Formulation and Uses Thereof. *EP3296340 (A1)*.
- [188] Coqueret, X., Ranoux, G., Kowandy, C., Tataru, G., Mille, M., Baillié, A., Berquand, A., Molinari, M., Izquierdo, I., Jradi, S., et al. Meeting the needs of demanding applications by cationic polymerization of epoxy resins with latent initiators. *Baltic Conference Series*, **2018**, *VBRI Press*.
- [189] Coqueret, X., Baillie, A., Tataru, G. Method for manufacturing fiber materials by photopolymerization. **2016**, *WO2016170278A1*.
- [190] Coqueret, X., Das, S., Auguste, S. Photopolymerizable liquid composition. **2018**, *US10155065B2*.
- [191] Lin-Gibson, S., Riffle, J.S. Chemistry and Properties of Phenolic Resins and Networks. In *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*; Rogers, M.E., Long, T.E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., **2003**; pp. 375–430 ISBN 978-0-471-22052-7.
- [192] Castro, H.T., Martínez, J.R., Stashenko, E. Anethole Isomerization and Dimerization Induced by Acid Sites or UV Irradiation. *Molecules*, **2010**, *15*, 5012–5030.
- [193] Pillut-Lesavre, S. Influence de l’interphase sur le vieillissement des composites à matrice propargyl-chromène. Thèse de doctorat, Université de Lyon 1, **1998**.

Valorisation des travaux

Ces travaux ont conduit :

à la publication de 4 brevets ;

- Procédé de fabrication de chromènes par catalyse aux sels de cuivre destinés à la préparation de résines thermodurcissables.
- Procédé de fabrication de chromènes par catalyse à l'or destinés à la préparation de résines thermodurcissables.
- Procédé de fabrication de chromènes par thermolyse destinés à la préparation de résines thermodurcissables.
- Procédé de polymérisation de chromènes par voie cationique.

à la présentation dans 2 congrès internationaux ;

- 6th International Carbon Composites Conference, Arcachon, France, en 2018. « Development of a Bio-based Ablative Resin for Thermal Protection Systems ».
- SAMPE Europe conference, Nantes, France en 2019. « Development of a biobased low toxicity ablative resin for thermal protection systems ».

à la présentation dans 1 congrès industriel français ;

- Journées Techniques du SAMPE France, Nantes, France, en 2019. « Développement d'une résine ablative biosourcée à faible toxicité ».

ainsi que la participation au concours doctorant de l'association SAMPE (lauréat France).

Plusieurs publications sont envisagées sur les volets synthèse et réactivité des monomères originaux obtenus au cours de ce travail.

Vulgarisation scientifique

Cette thèse a également permis une ouverture vers la vulgarisation scientifique par l'intermédiaire de :

- La participation au concours [Ma thèse en 180 secondes](#) (lauréat région Champagne-Ardenne et participation à la demi-finale nationale) en 2018.
- La réalisation d'une conférence TEDxReims « [Le biosourcé : quand la chimie tend vers l'écologie](#) » en 2018.
- La diffusion des activités du laboratoire dans un interview de la Société Chimique de France « [Témoignages de chimistes à l'Université de Reims Champagne-Ardenne](#) » en 2019.
- Du lancement et de l'organisation du festival [Pint Of Science](#) à Reims en 2019.

Résumé

Synthèse, caractérisation et développement de résines ablatives biosourcées à fonctions chromène

Les résines ablatives, matrices des matériaux ablatifs, permettent grâce à leur mécanisme particulier de dégradation en température la protection des systèmes exposés à de très grands flux thermiques, notamment dans le domaine aérospatial. Les résines phénoliques, usuellement utilisées comme matrice, courent un risque d'obsolescence réglementaire à cause de la présence de phénol et de formaldéhyde libres, composés suspectés d'être respectivement mutagène et cancérigène. Ces travaux de thèse portent sur une technologie susceptible de remplacer ces résines, les monomères à fonctions chromène.

Ces monomères sont accessibles à partir de substrats phénoliques, par la fonctionnalisation puis le réarrangement de fonctions éther de propargyle. Trois voies de synthèse permettant ce réarrangement ont été développées et optimisées à partir d'un substrat modèle bifonctionnel. La résine obtenue à partir de ces voies est conforme au cahier des charges, notamment par l'obtention d'un taux de coke élevé lors de sa pyrolyse une fois polymérisée. Cette étude a permis de proposer un mécanisme de polymérisation par voie radicalaire des monomères chromène.

De plus, différents substrats phénoliques potentiellement biosourcés ont été sélectionnés et évalués par rapport aux trois procédés de synthèse mis au point. Les polymères issus de ces nouveaux monomères ont montré des propriétés intéressantes en vue de l'application et sont discutés. Ces travaux ont également permis le développement et l'étude des mécanismes d'un nouveau mode d'amorçage par polymérisation cationique des monomères chromène.

Mots-clés : matériaux ablatifs, matériaux biosourcés, taux de coke, évaluation toxicologique, propargyle, chromène, réarrangement de Claisen, polymérisation radicalaire, polymérisation cationique.

Abstract

Synthesis, characterization and development of biobased ablative resins including chromene functionality

Ablative resins, ablative materials matrixes, can protect systems from high energy fluxes thanks to their specific degradation mechanism, especially in aerospace applications. Phenolic resins, usually used as matrix, run a risk of obsolescence due to the presence of free phenol and formaldehyde which are suspected of being mutagenic and carcinogenic, respectively. This thesis work then focusses on the development of chromene functional monomers, a technology capable of replacing such matrixes.

Chromene monomers are reachable from phenolic substrates by functionalization and subsequent rearrangement of propargyl ether functional group. Three synthetic pathways have been explored and optimized starting from a difunctional model compound. Properties of resins obtained from such routes comply with the requirements, especially for their high char yield upon pyrolysis after polymerization. This study allowed the proposal of a radical polymerization mechanism for chromene monomers.

This synthetic approach has been applied to various biobased phenolic substrates. The resulting polymers showed interesting properties that are discussed. This work allowed for the implementation and mechanistic discussion of a new cationic initiating system for chromene type monomers.

Keywords: ablative materials, biobased materials, char yield, toxicological evaluation, propargyl, chromene, Claisen rearrangement, radical polymerization, cationic polymerization.

Institut de Chimie Moléculaire de Reims, UMR CNRS 7312, Case postale 44, UFR Sciences Exactes et Naturelles, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2