



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

EDSC
Ecole Doctorale des
Sciences Chimiques

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie de Strasbourg – UMR 7177

THÈSE

présentée par

Frédéric HILD

soutenue le : **8 novembre 2012**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : Chimie Organométallique

**Synthèse de polyesters et polycarbonates :
polymérisation en milieu homogène en vue d'une
utilisation en milieu hétérogène permettant le
recyclage de l'initiateur de polymérisation.**

THÈSE dirigée par :

M. DAGORNE Samuel

Dr., Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. VISSEAUX Marc

Prof., Université de Lille

M. LE GENDRE Pierre

Prof., Université de Bourgogne

MEMBRES DU JURY :

M. VISSEAUX Marc

Prof., Université de Lille

M. LE GENDRE Pierre

Prof., Université de Bourgogne

M. RITLENG Vincent

Dr., Université de Strasbourg

M. DAGORNE Samuel

Dr., Université de Strasbourg

PERSONNALITE INVITEE :

M. BEWA Hilaire

Ingénieur, ADEME

REMERCIEMENTS

Un très grand merci à Samuel Dagorne pour m'avoir fait confiance et accordé l'opportunité de travailler avec lui sur ce sujet de thèse, ainsi que pour son soutien au quotidien, sa disponibilité et ses conseils scientifiques. Ces trois années auront été très enrichissantes pour moi.

Merci également à l'ADEME et la Région Alsace pour leur soutien financier m'ayant permis de prendre part à ce travail, ainsi qu'à Hilaire Bewa et Olivier Guyot pour avoir accepté de suivre ce travail pour l'ADEME et la Région Alsace.

Je tiens aussi à remercier le Professeur Marc Visseaux, le Professeur Pierre Le Gendre et le Docteur Vincent Ritleng pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que membre de la commission d'examen.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont fait part, à un moment ou à un autre, de leur expérience durant cette aventure : Richard Welter, directeur du laboratoire, Mohamedally Kurmoo pour l'instauration du « Whisky Friday », Stéphane Bellemin-Lapponnaz et Aline Maise-François pour leurs conseils et les échanges scientifiques que nous avons pu avoir lorsqu'ils étaient membres du DECOMET, sans oublier toutes les personnes des services communs qui font que la machine fonctionne : Jean-Daniel, Maurice, Bruno et Lionel de la « RMN », Lydia et Corinne de la « RX », Laurent de l'« analyse élémentaire », Mélanie de « la masse » ainsi que la fine équipe du magasin (mentions spéciales à Lydia pour sa capacité à négocier un prix comme personne et à Bunki pour avoir fait en sorte que mes derniers mois de thèse aient été un peu plus pénibles que prévu, je te revaudrai ça vieux !).

Un immense merci à tous les membres de l'équipe, actuelle ou passée, pour avoir fait en sorte que le travail au DECOMET ait été un plaisir (dans le désordre, Gilles, Charles, Khaled, David, Christophe, Vitor, Jean-Thomas, Edith, Georges, Laurine, Olivier). Un merci spécial à mes stagiaires (P'tit Fred, Nirvana, Morgane, Flo), sans qui j'aurais certainement un peu moins bien réussi, pour leur entrain et leurs coups de

mains ! Merci également la belle bande de vainqueurs (là aussi dans le désordre, Gilles, Paco, Sophie, La Meule, Meuf, Johnny, Nanou, Laure, Horse, Keupon, Chistrophe, Roberto, Vitor, PdF, et tous ceux que j'ai oubliés) pour le soutien moral du thésard le jeudi soir (et puis un peu les autres jours aussi !).

Merci à mes parents pour leurs sacrifices tout au long de mon cursus universitaire et ma famille pour leur soutien. Vous tenez le résultat entre vos mains.

Enfin, merci à toi, Manon, pour m'avoir aidé autant que possible durant ces mois de rédaction, pour la relecture, les conseils et ton soutien. Merci aussi d'être à mes côtés depuis plus de quatre ans maintenant, ça n'a pas dû être facile tous les jours, ainsi que pour la confiance que tu m'accordes. Pour faire court, merci d'avoir été, et d'être toujours là pour moi, tout simplement.

Si je t'ai oublié, merci à toi aussi ! Bref, un grand merci à tous !

ABBREVIATIONS AND REPRESENTATIONS

Ac	Acetate
Ar	Aryl
a. u.	Atomic unity
β -butyrolactone	4-methyl-2-oxetan-2-one
BDI	β -diketiminate
BINAP	2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
Calc	Calculated
CHCA	α -cyano-4-hydroxy-cinnamic acid
Conv	Conversion
Cy	Cyclohexyl
δ -valerolactone	Tetrahydro-2H-pyran-2-one
Dithranol	1,8,9-anthracenetriol
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamide
ε -CL = ε -caprolactone	6-hexanolactone
Et	Ethyl
Eq = equiv	Equivalent
GPC = SEC	Gel Permeation Chromatography = Steric Exclusion Chromatography
HMDS	Hexamethyldisilazane
ⁱ Bu	<i>Iso</i> -butyl

<i>i</i> Pr	<i>Iso</i> -propyl
LA	Lactide
<i>L</i> -lactide	(<i>S,S</i>)-lactide = (<i>3S</i>)- <i>cis</i> -3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dione
M	Molecular concentration at a given time
M_0	Molecular concentration at $t = 0$
Me	Methyl
<i>meso</i> -LA = <i>meso</i> -lactide	(<i>R,S</i>)-lactide
M_n	Number-average molecular weight
M_w	Weight-average molecular weight
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -butyllithium
NHC	N-Heterocyclic Carbene
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Oct	Octanoate
PCL	Poly(caprolactone)
PDI	Polydispersity Index
PE	Poly(ethylene)
PEG	Poly(ethylene glycol)
PGA	Poly(glycolic acid)
Ph	Phenyl
PHB	Poly(hydroxybutyrate)
PHBV	Poly(hydroxybutyrovalerate)
PHV	Poly(hydroxyvalerate)
PLA	Poly(lactic acid)
PLDA	Poly(<i>D</i> -lactic acid)
PLGA	Poly(lactic-co-glycolic acid)
PLLA	Poly(<i>L</i> -lactic acid)
PMMA	Poly(methyl-methacrylate)

P_m	meso linking probability
PO	Propene oxide
PP	Poly(propylene)
P_r	Racemic linking probability
PS	Poly(styrene)
PTMC	Poly(trimethylene carbonate)
<i>rac</i> -LA = <i>rac</i> -lactide	(<i>D,L</i>)-lactide = 3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione
Red-Al	Sodium bis(2-methoxyethoxy)aluminium hydride
Ref	Reference
ROP	Ring-Opening Polymerization
Salen	<i>N,N'</i> -bis(salicylaldehydo)ethylenediamine
TBACN	Tetrabutylammonium cyanide
TBAF	Tetrabutylammonium fluoride
TBDMS	<i>Tert</i> -butyldimethylsilyl
<i>t</i> Bu	<i>Tert</i> -butyl
Tf	Triflate
T_g	Glass-transition temperature
Theo	Theoretical
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Melting temperature
TMC	Trimethylene carbonate
Tmp	Trigonal-monopyramidal

CONTENT

	Introduction	1
Chapitre I	Synthèse de complexes d'aluminium fixés sur des ligands salen en vue d'un greffage sur support solide pour une utilisation en tant qu'amorceurs de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters/carbonates cycliques	35
Chapitre II	Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux complexes tétracoordonnés du groupe 13 présentant une géométrie distordue, fixés sur des ligands de type <i>N,O,N</i>	75
Chapitre III	Nouveaux complexes tétracoordonnés du groupe 13 fixés sur des ligands de type <i>N,O,N</i> pour la ROP contrôlée d'esters/carbonates cycliques	103
	Conclusion et perspective de valorisation	159
	Experimental Section	167
	Résumé des résultats importants	221

*« Nous reconnaissons l'autorité absolue de la science,
mais nous repoussons l'infaillibilité et l'universalité des représentants de la science. »*

Mikhaïl Aleksandrovitch Bakounine

INTRODUCTION

1. Les matériaux biodégradables	3
1.1 Contexte et grandes classes de matériaux biodégradables	3
1.2 Accès aux polyesters /polycarbonates via une polymérisation par ouverture de cycle (ROP)	7
2. L'acide polylactique (PLA)	7
2.1 Différents mécanismes de ROP du lactide	8
2.2 Structures et propriétés	13
3. Complexes organométalliques du groupe 13 initiant la polymérisation d'esters et de carbonates cycliques	16
3.1 Les initiateurs d'aluminium neutres	17
3.2 Les initiateurs d'aluminium cationiques et anioniques	21
3.3 Les initiateurs à base de gallium	22
3.4 Les initiateurs à base d'indium	24
4. Présentation succincte des travaux de thèse	25
Références	27

Introduction

1. Les matériaux biodégradables.

1.1 Contexte et grandes classes de matériaux biodégradables.

Depuis une soixantaine d'années, les matières plastiques de types polyoléfines (par exemple le polystyrène, le polyéthylène, le polypropylène, **Fig. 1**) ont connu un essor considérable, au point de devenir, avec près de 50 millions de tonnes produites en 2009 en Europe seulement (250 millions de tonnes dans le monde), les matériaux les plus utilisés actuellement (**Fig. 2**).

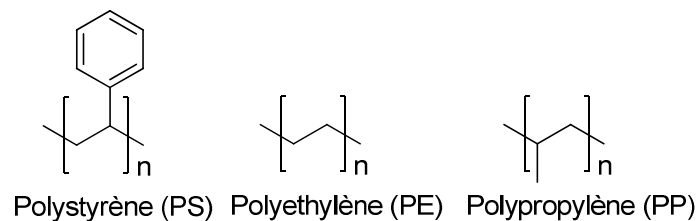


Figure 1 : Polyoléfines les plus utilisées.

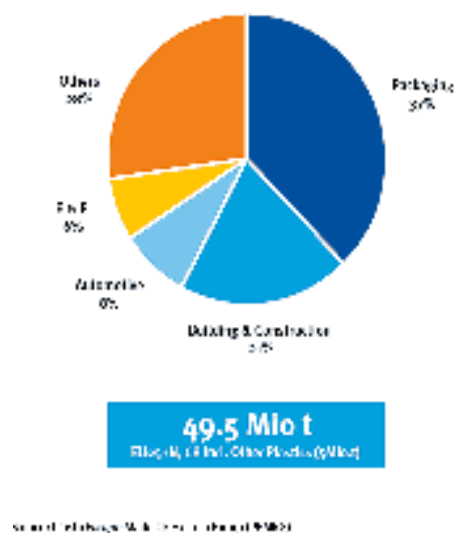


Figure 2 : Production européenne et domaines d'utilisation du plastique (2009).

De tels matériaux trouvent leurs applications dans de nombreux domaines allant de l'emballage à l'automobile, en passant par les matériaux de construction. Leur formidable succès est

dû à leur faible coût et à leurs propriétés physiques intéressantes (résistances thermique et mécanique, imperméabilité, etc....).

Les polyoléfines sont issues de ressources fossiles non renouvelables (d'origine pétrochimique), de plus en plus rares et chères. De plus, ces matériaux posent un problème environnemental, principalement en ce qui concerne leur élimination après utilisation (stockage dans des décharges, pollutions...). En conséquence, les polymères biodégradables¹ et biocompatibles² peuvent constituer une alternative viable aux plastiques d'origine pétrochimiques et sont déjà utilisés dans des domaines comme l'emballage, les outils biomédicaux (Dexon, la suture bioassimilable la plus utilisée³ contient de l'acide poly(glycolique) (PGA) et de l'acide poly(lactique-co-glycolique) (PLGA)) ou les nanotechnologies.^{3b,4} Ils peuvent être classés en plusieurs catégories :

- Les polymères issus d'agro-ressources (produits de la biomasse) : cellulose, chitine, amidon.
- Les polymères issus de microorganismes (obtenus par extraction) : PHB, PHBV.
- Les polymères issus de la biotechnologie (synthèse à partir de monomères renouvelables) : PLA.
- Les polymères issus de synthèse (synthèse chimique classique) : PCL, PTMC.



Figure 3 : Cycle de production des sacs en bioplastique à partir d'amidon.

L'avantage de ces polymères est de limiter le recours aux énergies fossiles, puisqu'ils peuvent être issus de ressources renouvelables (blé, soja, maïs...). Le cycle de vie de ces produits implique une restitution des ressources prélevées via leur biodégradation (**Fig. 3**). Les analyses du cycle de vie de ces matériaux tendent à montrer un impact moindre sur différents facteurs environnementaux (réchauffement climatique, acidification des pluies, nitrification des sols, émission d'ozone, etc....) ainsi qu'une utilisation d'énergie et un rejet de CO₂ inférieurs à ceux des matériaux habituellement utilisés. Comme mentionné précédemment, ces produits peuvent être biodégradables, bioassimilables ou compostables. La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique (**Fig. 4**). Elle nécessite l'action de microorganismes, d'humidité, d'oxygène et d'une certaine température, pour donner du CO₂, de l'eau et de la biomasse. Un matériau biodégradable n'est donc pas un matériau à durée de vie limitée, mais un matériau qui peut être digéré par les microorganismes du sol. Le compostage est la mise en œuvre optimisée et contrôlée du processus naturel de biodégradation. Un matériau biodégradable est donc, par définition, toujours compostable.

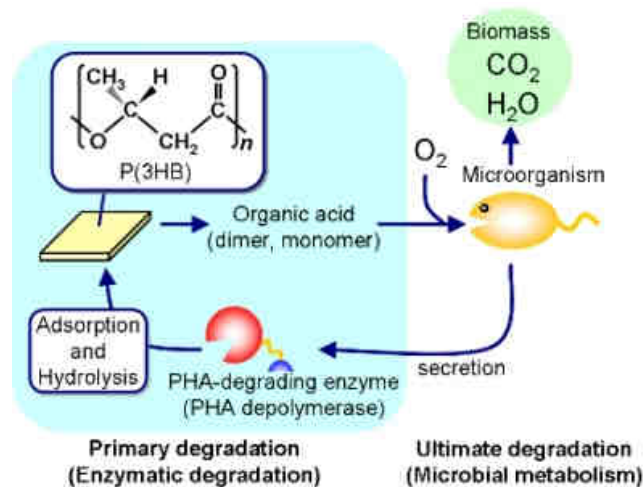


Figure 4 : Biodégradation du poly(hydroxybutyrate) (PHB).

La faible part de marché de ces matériaux, quoiqu'en forte augmentation, est en partie due à leur coût, qui reste de cinq à dix fois supérieur à celui des plastiques traditionnels,⁵ ainsi qu'à leurs plus faibles propriétés de résistances thermique et mécanique. La problématique actuelle est donc de créer des matériaux bon marché aux propriétés physiques améliorées.

Les polyesters et polycarbonates aliphatiques (comme par exemple l'acide poly(glycolique) (PGA), l'acide poly(lactique-co-glycolique) (PLGA), le poly(hydroxybutyrate) (PHB), le poly(hydroxyvalérate) (PHV), le poly(hydroxybutyrovalérate) (PHBV), l'acide poly(lactique) (PLA), la poly(caprolactone) (PCL), le poly(triméthylène carbonate) (PTMC)) ont reçu une attention grandissante ces dernières années (**Fig. 5**).

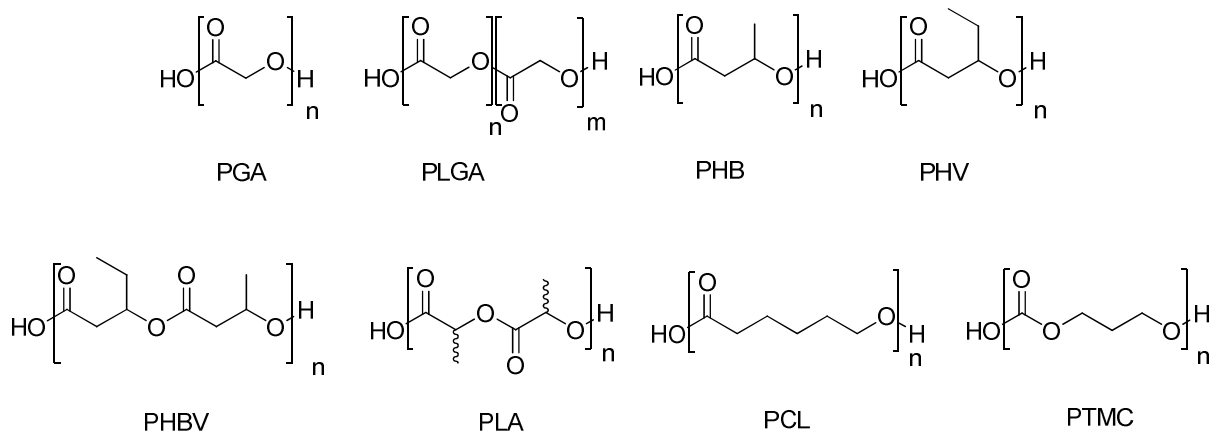


Figure 5 : Exemples de polymères biodégradables.

Une recherche récente sur la base de données SciFinder (**Fig. 6**) permet de se rendre compte de l'essor considérable des études académiques dont font l'objet le PLA, la PCL et le PTMC depuis quelques décennies.

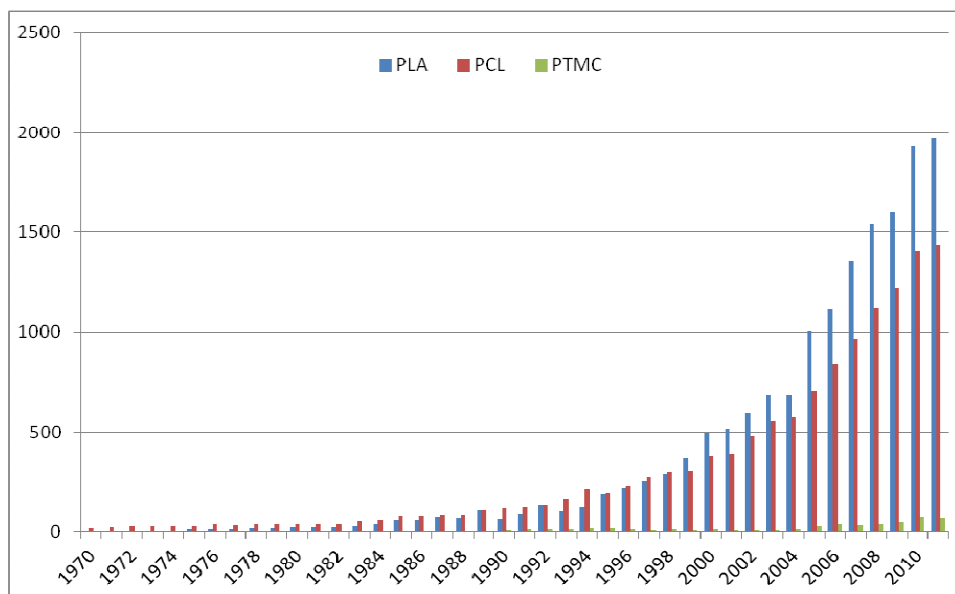


Figure 6 : Nombre de publications à propos du « PLA », du « PCL » et du « PTMC » après recherche sur SciFinder le 05/07/2012.

1.2 Accès aux polyesters/polycarbonates via une polymérisation par ouverture de cycle (ROP).

Les polyesters/polycarbonates biodégradables mentionnés précédemment peuvent être obtenus *via* différentes voies : polycondensation,⁶ processus enzymatiques⁷ ou polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de monomères de type esters/carbonates cycliques⁸ comme l' ϵ -caprolactone (ϵ -CL), le lactide (LA) (un dimère de l'acide lactique) ou le triméthylène carbonate (TMC) (**Fig. 7**).

Parmi les trois classes de biopolymères représentés ci-dessous, les polycarbonates (PTMC) ont été les moins étudiés jusqu'ici, et feront l'objet d'une présentation plus détaillée lors de l'introduction du chapitre III. Les polyesters linéaires aliphatiques sont les biopolymères les plus étudiés, et plus particulièrement le PLA.⁹

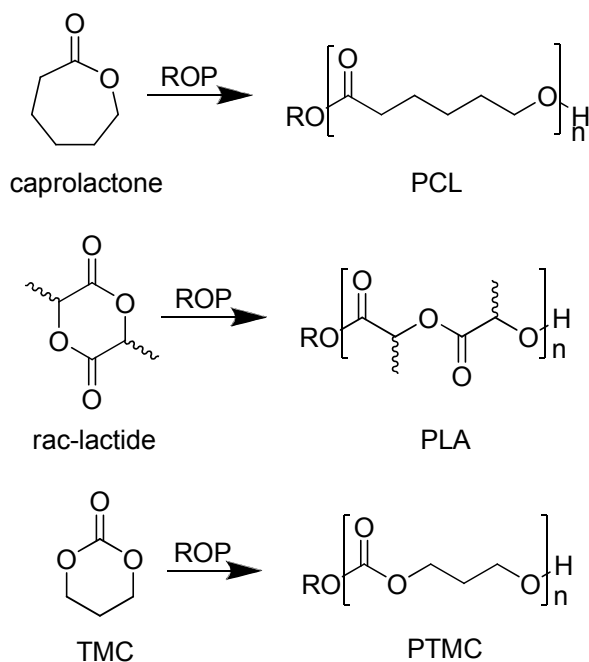


Figure 7 : Structures de polyesters/polycarbonate obtenus par ROP de monomères cycliques.

2. L'acide polylactique (PLA).

Le PLA a été le premier polymère issu de ressources renouvelables à avoir été commercialisé,¹⁰ et demeure actuellement le biopolymère le plus utilisé. Ses propriétés rhéologiques et

physiques sont très intéressantes (voir partie 2.2) et peuvent être facilement modifiées et modulées de manière significative via la longueur de chaîne et la stéréorégularité du polymère.

A l'heure actuelle, deux procédés industriels permettent de synthétiser du PLA (Fig. 8). Le premier, développé par Cargill (Nature Works), implique l'utilisation d'octanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), ce qui ne constitue pas une solution viable (sur le long terme) du fait de la toxicité présumée de ce métal. Le deuxième procédé industriel connu permet de polymériser directement l'acide lactique, mais nécessite l'utilisation d'un solvant toxique, le diphenyléther. Un procédé permettant la synthèse industrielle de PLA à partir du *rac*-lactide et sans utiliser de réactifs ou de solvants toxiques serait préférable.

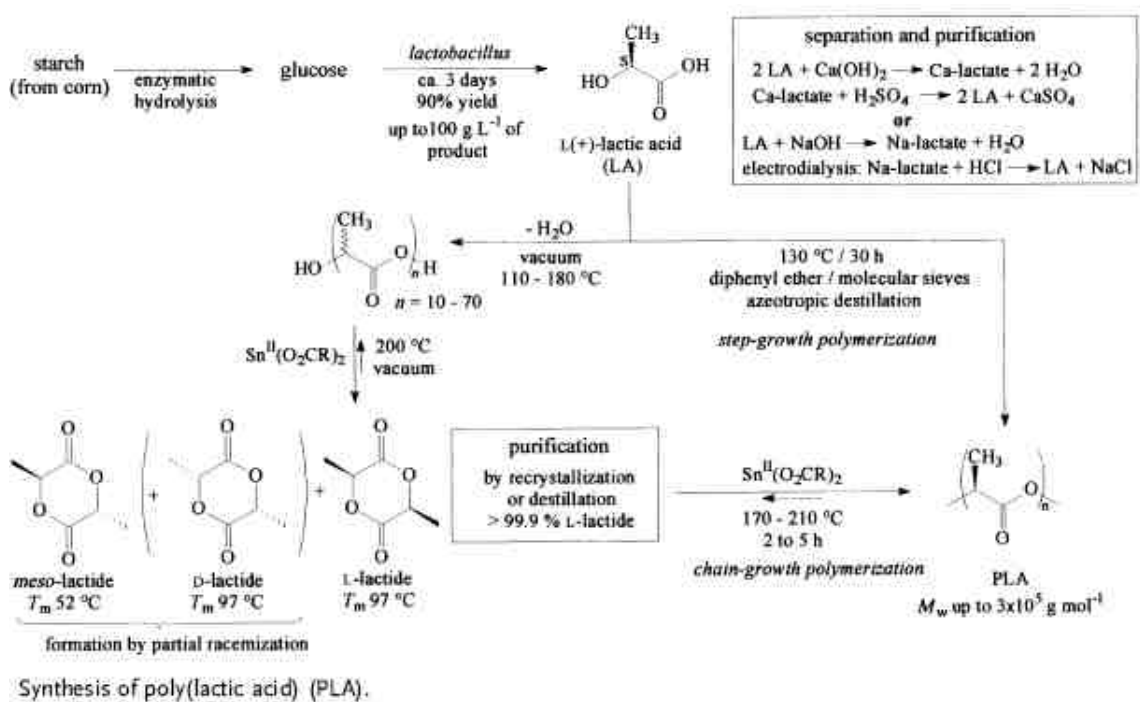


Figure 8 : Procédés industriels actuels de synthèse du PLA

2.1 Différents mécanismes de ROP du lactide.

La ROP du lactide peut s'effectuer de plusieurs manières :^{8,11}

- Polymérisation anionique (**Fig. 9**)¹¹

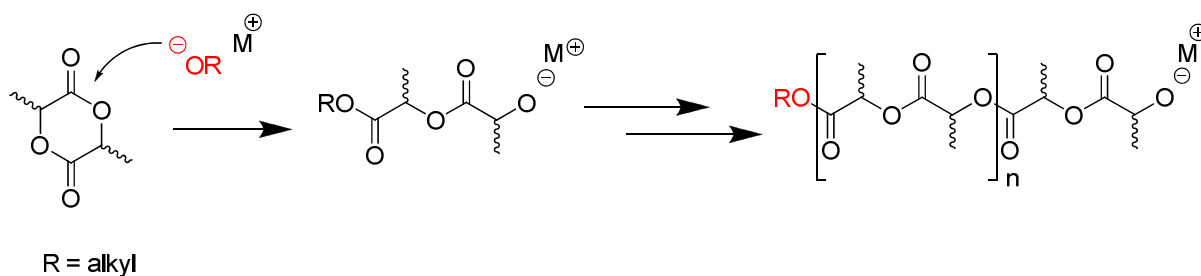
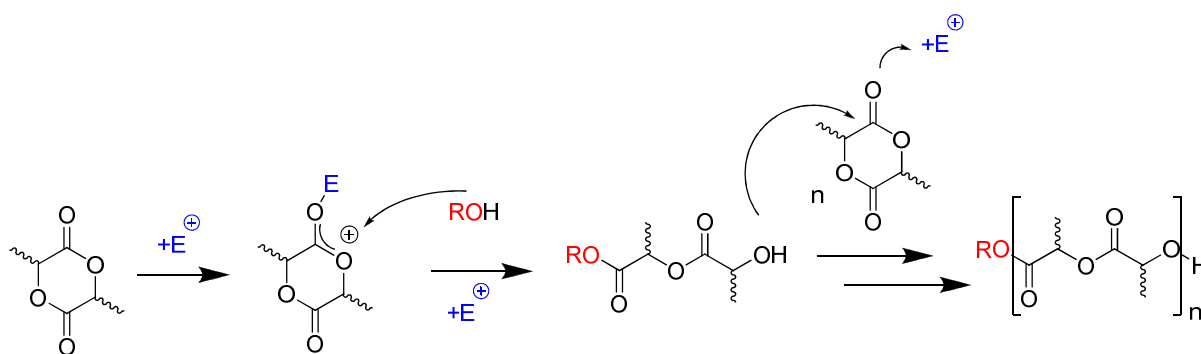


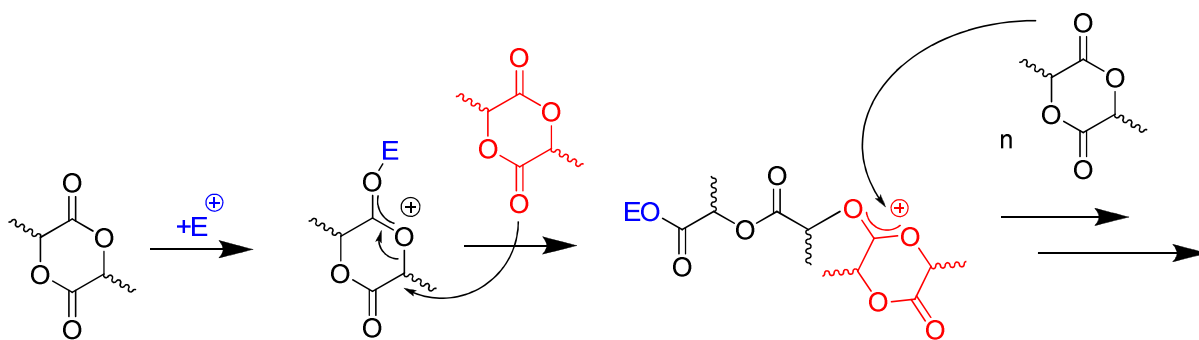
Figure 9 : ROP anionique du *rac*-lactide.

- Polymérisation cationique (**Fig. 10**)¹²

a) Activation électrophile du monomère



b) Mécanisme de « bout de chaîne activé »



R = alkyl, E⁺ = acide de Brønsted ou acide de Lewis

Figure 10 : ROP cationique du *rac*-lactide.

- Polymérisation nucléophile (**Fig. 11**)¹³

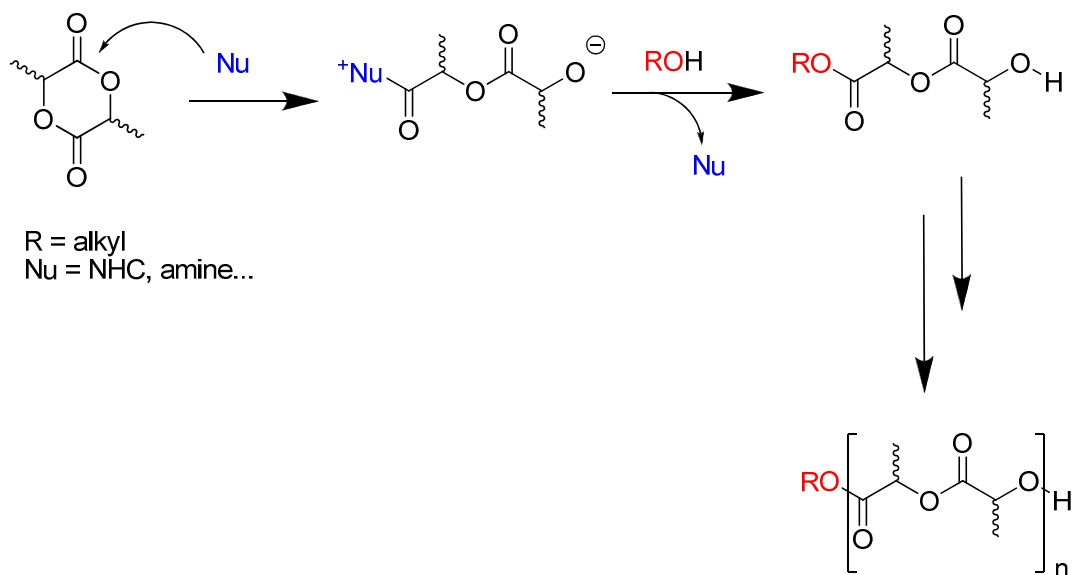


Figure 11 : ROP nucléophile du *rac*-lactide.

- Polymérisation par un mécanisme dit de « monomère activé » (**Fig. 12**)¹⁴

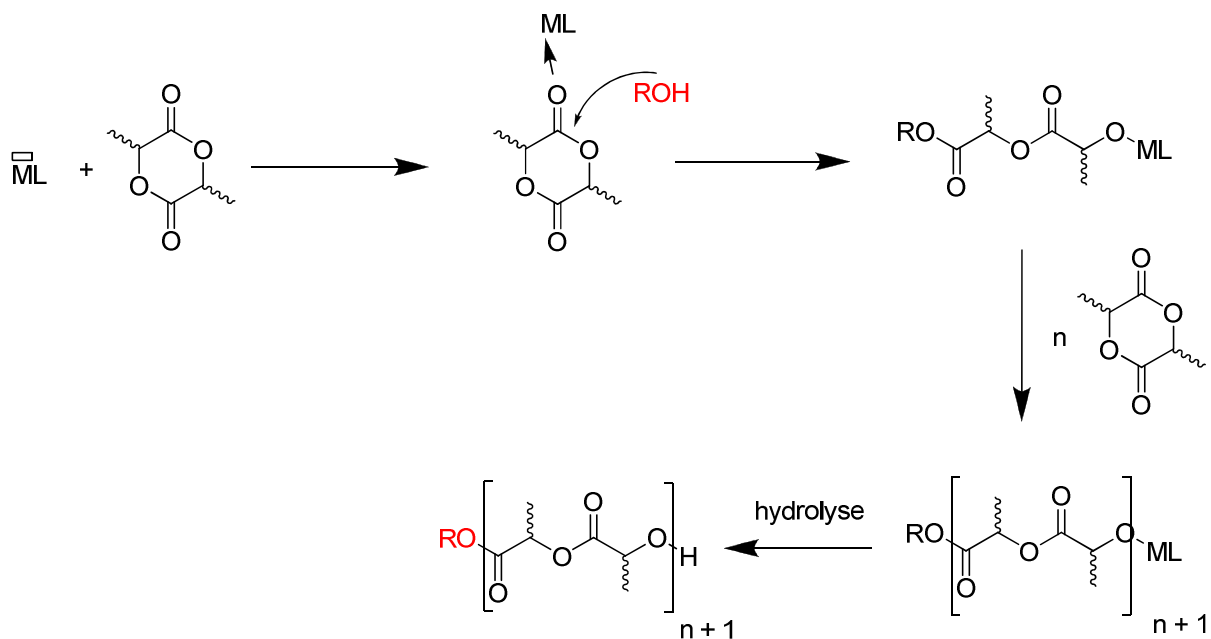


Figure 12 : ROP du *rac*-lactide via le mécanisme dit de « monomère activé »

- La polymérisation par coordination/insertion (**Fig. 13**)¹⁵

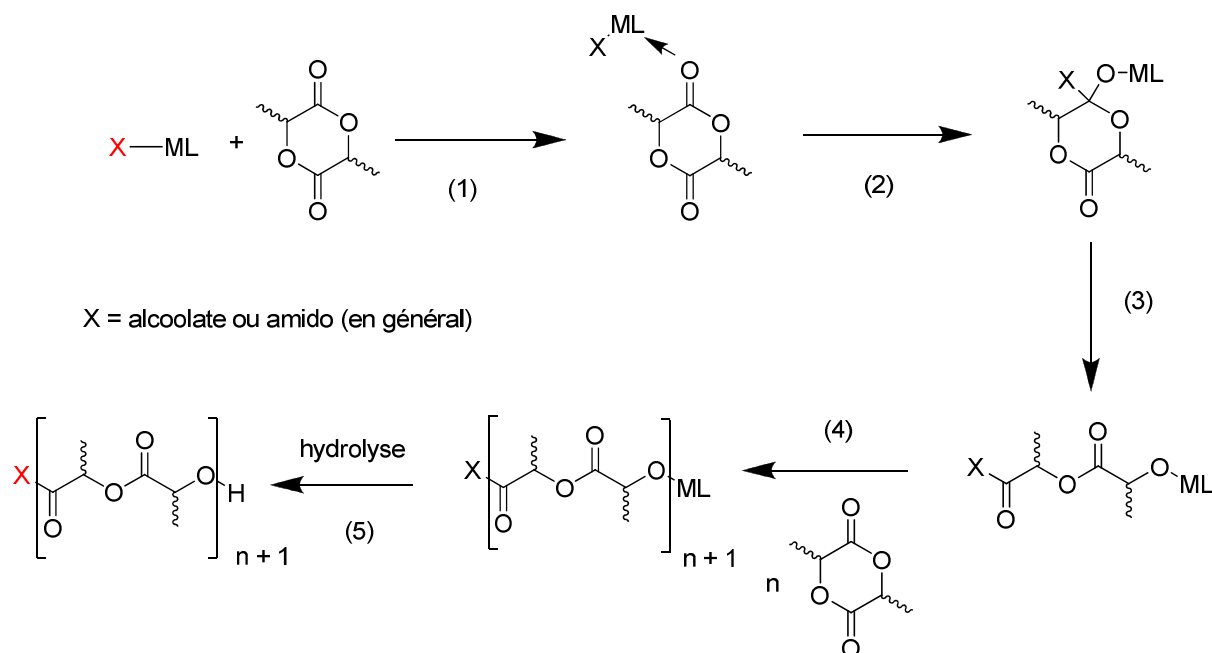


Figure 13 : Mécanisme général de coordination/insertion pour la ROP du *rac*-lactide par un complexe de type M-X (X = alkoxyde ou amido).

Depuis les travaux précurseurs de Kleine et al. dans les années 1950,¹⁶ les complexes métalliques du type M-X (X = alcoolate, amido) ont été très étudiés en tant qu'amorceurs de polymérisation d'esters cycliques.¹⁷ Ce type d'amorceur effectue généralement la polymérisation d'esters cycliques, tels que le lactide, via un mécanisme dit de coordination/insertion, comme établi par de nombreuses études. Ce mécanisme impliquant trois étapes a été formulé pour la première fois en 1971 par Dittrich, Schultz et al.¹⁸ Les confirmations expérimentales ont été ensuite apportées, à la fin des années 1980 par Kricheldorf et al.¹⁹ et Teyssié et al.,²⁰ de manière indépendante.

La première étape du mécanisme de coordination/insertion (**Fig. 13**) consiste en la coordination (par le monomère) du centre métallique acide de Lewis (1). Le monomère s'insère ensuite dans la liaison métal-alcoolate par addition nucléophile du groupement alcoolate sur le carbone du groupement carbonyle (2). Il s'en suit l'ouverture du cycle par un clivage acyle-oxygène (3), puis la propagation de la chaîne par incorporation des monomères suivants (4). L'hydrolyse de la liaison active métal-alkoxyde (5) conduit à la formation d'un groupement hydroxyle à une extrémité de la

chaîne polymérique, tandis que l'autre est occupée par le groupement alcoolate. De nombreux amorceurs métalliques du type LM-OR (L = ligand multidentés) ont récemment été rapportés comme nous le verrons plus loin.

Ce type de polymérisation dite « vivante » permet d'envisager un contrôle de la longueur de chaîne du PLA formé par la stœchiométrie initiale en monomère. Ainsi, l'utilisation d'un initiateur bien défini approprié, par exemple un complexe alcoolate métallique fixé sur un ligand, peut conduire à des polymères de longueur de chaîne contrôlée¹⁶ et/ou fonctionnalisés.²¹ Dans ce type de polymérisation contrôlée, idéalement (c'est-à-dire notamment en l'absence de réactions secondaires), la masse du polymère formé croît linéairement avec la consommation du monomère,²² avec une chaîne de polymère croissant par centre métallique. Cependant, une initiation lente et des réactions secondaires de type transestérifications (**Fig. 14**) peuvent également se produire, pouvant provoquer un élargissement de la polydispersité du polymère, ceci résultant en une détérioration des propriétés physiques du polymère.

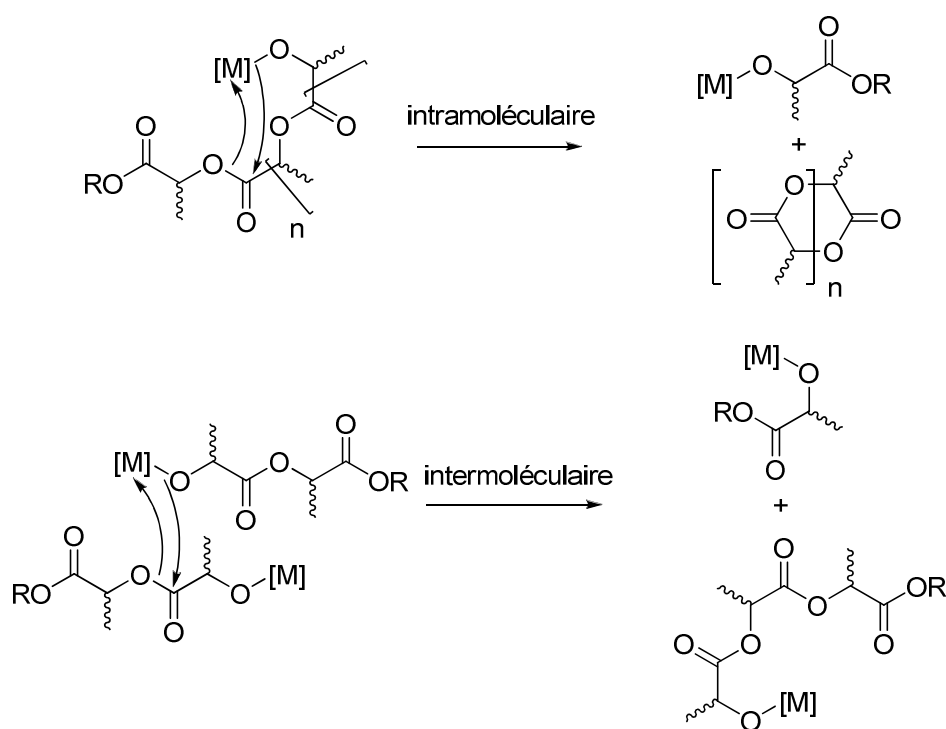


Figure 14 : Transfert de chaînes de PLA intra ou intermoléculaires par transestérification.

Pour un excellent contrôle de polymérisation, un amorceur doit donc combiner une excellente activité, un amorçage rapide par rapport à la propagation et limiter les réactions de transestérifications lors de la polymérisation.

Les complexes alcoolates ou amidos de métaux acides de Lewis et oxophiles sont en général d'excellents candidats pour amorcer une ROP d'esters cycliques tels que le lactide, typiquement par le mécanisme de coordination/insertion (**Fig. 13**). L'intérêt de tels amorceurs organométalliques réside également dans la possibilité de polymériser stéréosélectivement le *rac*- et *méso*-lactide, permettant l'obtention de PLA stéréoréguliers.

2.2 Structures et propriétés.

Le lactide, un dimère d'acide lactique, peut se trouver sous deux formes diastéréomériques : le *méso*-lactide et le *rac*-lactide (**Fig. 15**). Suivant la stéréochimie du lactide utilisé et la stéréosélectivité de la réaction de ROP, le PLA obtenu peut présenter différentes stéréorégularités, influençant directement les propriétés thermiques et mécaniques du polymère (**Fig. 17**).^{15b,23}

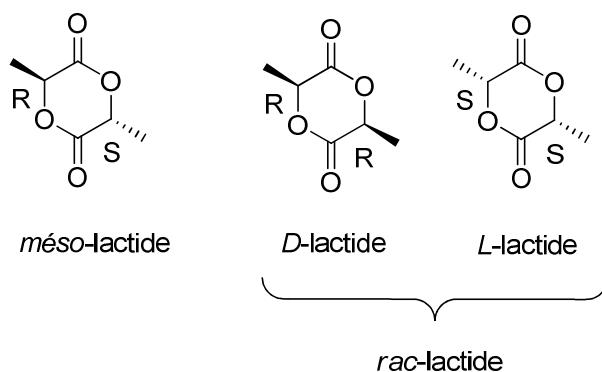


Figure 15 : Diastéréomères du lactide.

L'obtention d'un PLA isotactique (PLA commercial sous forme de PLDA) résulte soit de la polymérisation d'un monomère énantiomériquement pur (*D*-lactide ou *L*-lactide), soit de la polymérisation stéréosélective par un catalyseur du *rac*-lactide.²⁴ L'obtention d'un polymère syndiotactique nécessite la polymérisation stéréocontrôlée du *méso*-lactide,²⁵ tandis qu'un polymère hétérotactique peut être produit via une incorporation contrôlée et alternée des deux isomères du *rac*-lactide.^{25b,26} Ce type de polymère peut également être obtenu à partir de *méso*-lactide (**Fig. 16**).^{25c}

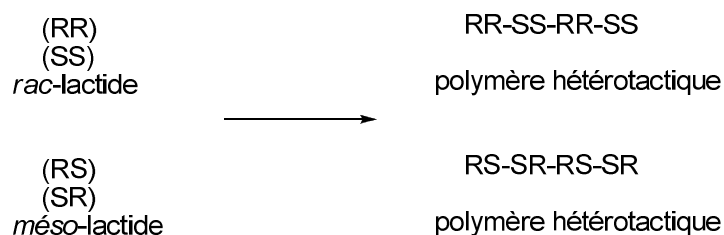


Figure 16 : Obtention d'un polymère hétérotactique via la ROP de *méso*- ou *rac*-lactide.

Les propriétés physiques des polylactides dépendent fortement de leur stéréorégularité (**Tab. 1**).^{2h} Par exemple, le poly-(*L*-lactide) purement isotactique est un matériau hautement cristallin ayant un point de fusion autour de 170 °C. Si celui-ci est mélangé avec du *méso*-lactide, le point de fusion et la cristallinité chutent proportionnellement à la quantité de *méso*-lactide introduite, jusqu'à devenir proche de celle d'un polymère amorphe.²⁷

Le tableau 1 détaille les propriétés thermiques des polyesters en fonction de leur tacticité. En effet, le PLLA parfaitement isotactique est un polymère semicristallin possédant une température de transition vitreuse de 60 °C environ, et une température de fusion de 170 °C environ,²⁸ tandis que le PLA hétérotactique est un polymère amorphe possédant une température de transition vitreuse d'environ 55 °C.^{26a} Le PLA hautement syndiotactique est un polymère semicristallin^{25a,29} possédant, quant à lui, une température de transition vitreuse autour de 35 °C et une température de fusion qui a été rapportée par Coates et al. (152 °C)^{25a} et Okuda et al. (119 °C),²⁹ respectivement. Par ailleurs, on peut remarquer que le polyester possédant le point de fusion le plus élevé est le stéréocomplexe d'acide poly(lactique) (mélange racémique de PLLA et PDLA). Celui-ci sera traité plus en détail dans le chapitre I.

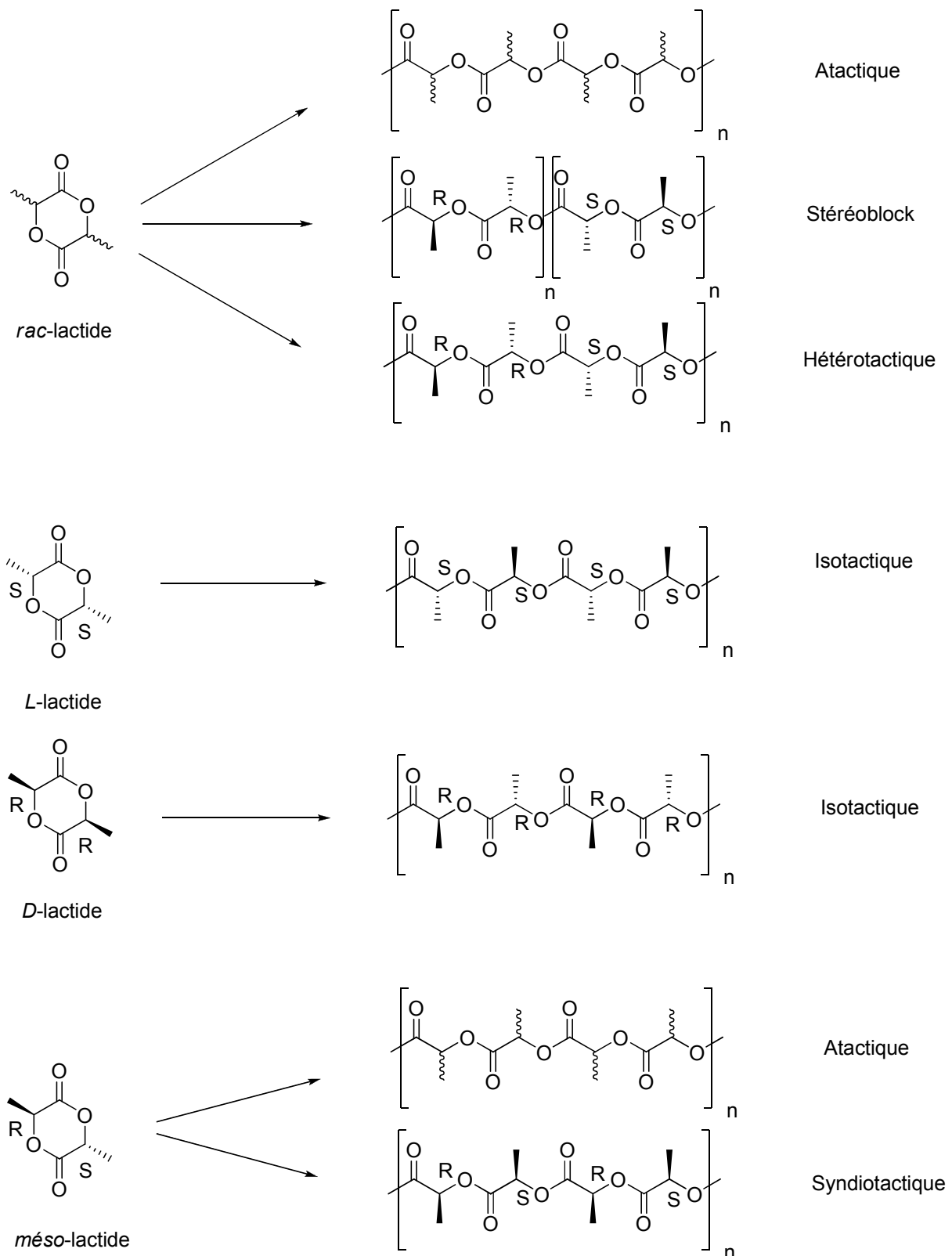


Figure 17 : Les différentes tacticités possibles des polylactides en fonction de la stéréochimie du lactide de départ.

Polymère	Tacticité	T _g (°C) ^a	T _m (°C) ^b
Acide poly(lactique) ^c	Atactique	45-55	/
Acide poly(lactique) ^c	Isotactique	55-60	170
Acide poly(lactique) ^d	Syndiotactique	34	152
Acide poly(lactique) ^e	Hétérotactique	< 45	/
Acide poly(lactique) ^d	Stéréocomplexe	65-72	220-230

^a Température de transition vitreuse. ^b Température de fusion. ^c Réf. 30. ^d Voir Réf. 31. ^e Réf. 15a.

Tableau 1 : Propriétés thermiques des principaux polyesters biodégradables.

3. Complexes organométalliques du groupe 13 amorçant la polymérisation d'esters et de carbonates cycliques.

Au cours de ces dix à quinze dernières années, de nombreux catalyseurs capables d'effectuer la ROP d'esters et de carbonates cycliques ont été rapportés : catalyseurs non métalliques (enzymes,³² molécules organiques simples,³³ (tels que les carbènes N-hétérocycliques (NHC)³⁴), acides minéraux et organiques forts,³⁵ etc....), complexes des métaux des groupes 1-4, 13 et 14 ou des lanthanides.^{1a,11a,15,21a,36}

En général, comparés aux autres complexes alkoxydes de métaux oxophiles amorçant la ROP d'esters cycliques, les analogues d'aluminium sont moins réactifs ou montrent des activités catalytiques inférieures. Cependant, les amorceurs à base d'aluminium permettent fréquemment une ROP d'esters cyclique (comme le *rac*-lactide) stéréosélective.³⁷

En lien direct avec les travaux effectués au cours de ma thèse, la partie bibliographique suivante présente succinctement les principaux amorceurs des métaux des groupes 13 (Al, Ga, In) permettant une polymérisation contrôlée d'esters et de carbonates cycliques.

3.1 Les amorceurs d'aluminium neutres.

De nombreux catalyseurs d'aluminium polymérisant le lactide ont été décrits et ont fait l'objet de plusieurs revues.^{11a,15b-c,36a,38} La partie bibliographique suivante ne sera donc pas exhaustive et se focalisera sur les complexes marquants dans la ROP de lactide.

Bien que la polymérisation soit possible avec des espèces simples comme $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (faible activité, pas de stéréosélectivité),³⁹ un grand intérêt a été porté au développement de catalyseurs bien définis à site unique, supportés par des ligands multidentés. En effet, ces complexes offrent la possibilité d'améliorer la réactivité et la sélectivité du catalyseur, via le choix de ligands chélatants appropriés. Ceci peut amener à de meilleures performances en polymérisation et induire une certaine stéréosélectivité, en vue d'obtenir des matériaux bien définis et stéréoréguliers.

Dans cette optique, à la fin des années 1990, Inoue et al. ont utilisé des complexes d'aluminium portant un ligand tétraphénylporphyrine (TPP-Al) pour la ROP contrôlée de lactone (ϵ -caprolactone, δ -valerolactone) (**1**, **Fig. 18**),⁴⁰ conduisant à un polymère ayant une longueur de chaîne bien définie et une faible polydispersité ($\text{PDI} < 1.25$). Dans le même temps, des complexes du groupe 13 portant des ligands tétradentes de type salen (salen = N,N' -bis(salicylaldehydo)ethylenediamine) ont reçu une très grande attention, due aux propriétés exceptionnelles de coordination et à la facilité d'accès de ces ligands tétradentes. Spassky et al. ont ainsi démontré en 1993⁴¹ que l'utilisation de certains complexes (salen)aluminium du type **2b** (**Fig. 18**) permettaient la ROP contrôlée et stéréosélective de la β -butyrolactone et du lactide. L'utilisation d'un complexe (salen)aluminium énantiomériquement pur résulte en une incorporation préférentielle du *D*-lactide, conduisant à un PLA stéréoblock (**Fig. 19**).^{24a} Les travaux de Spassky, Inoue et al. ont ouvert la voie aux nombreuses études de polymérisation stéréosélective du *rac*-lactide qui ont suivi.

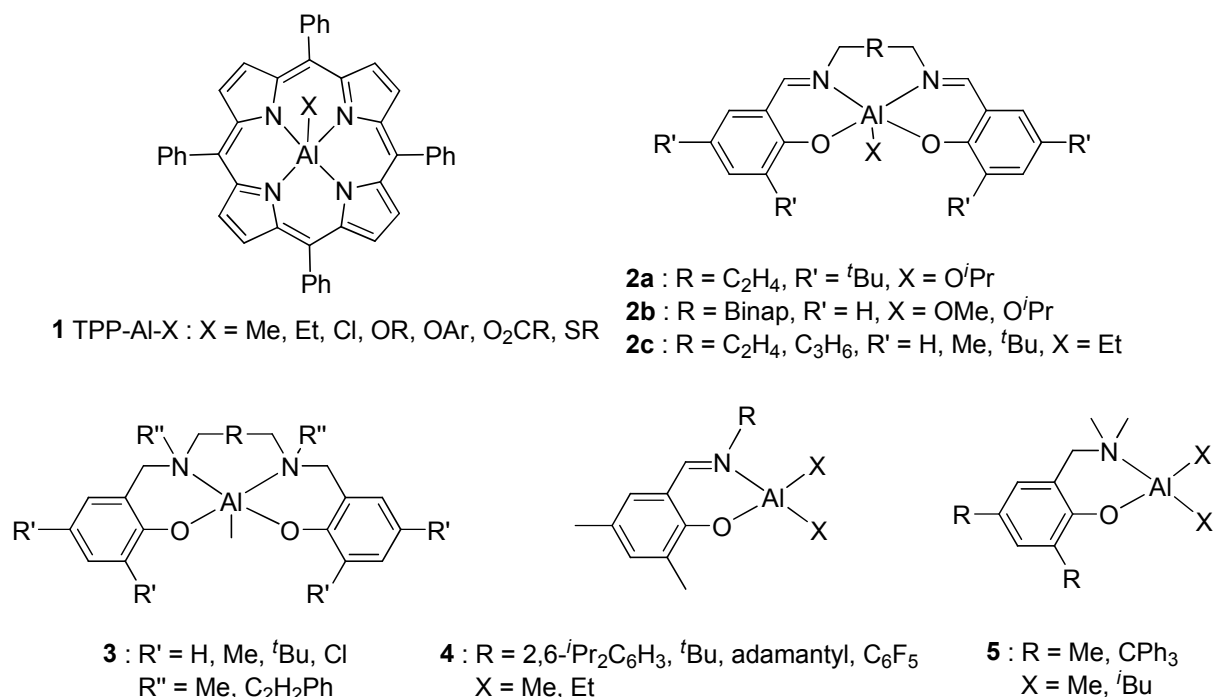


Figure 18 : Complexes neutres de l'aluminium portant des ligands (1) tétraphénylporphyrine, (2) salen, (3), salan, (4) demi-salen, (5) demi-salan actifs en ROP contrôlée d'esters cycliques.

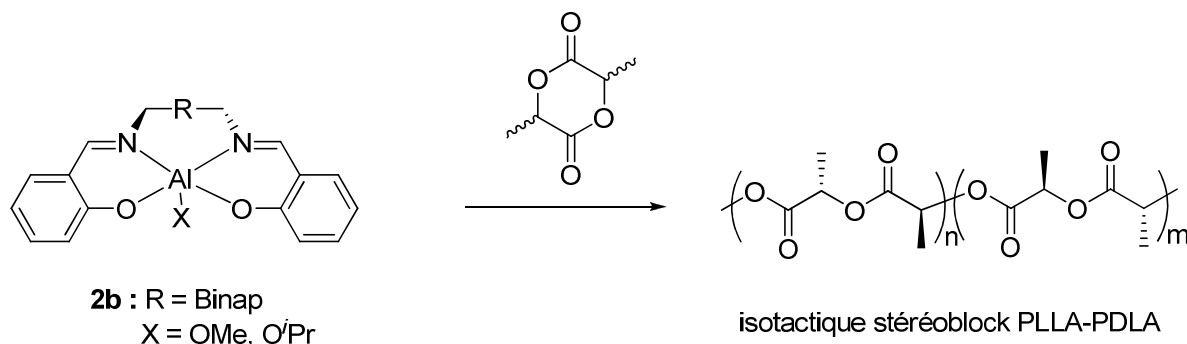
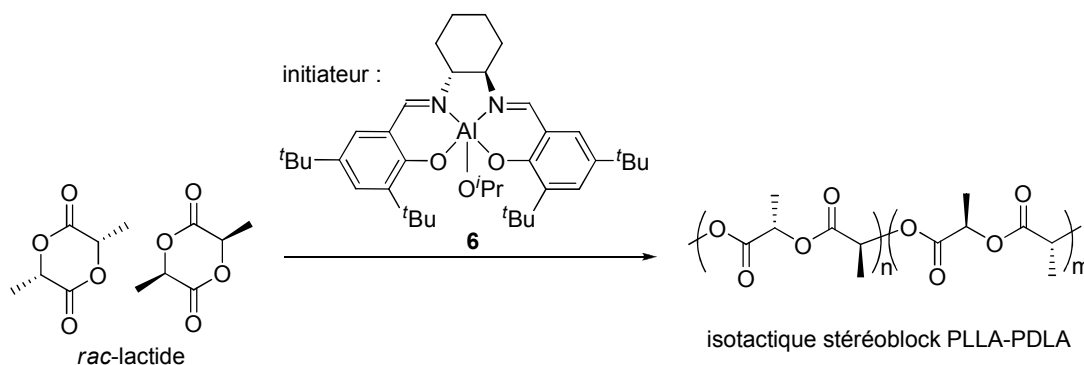


Figure 19 : Obtention d'un PLA stéréoblock par incorporation préférentielle d'un énantiomère du *rac*-lactide par un catalyseur énantiomériquement pur.

Des études complémentaires de ces systèmes ont montré qu'un PLA syndiotactique pouvait être obtenu à partir du *méso*-lactide, et que l'utilisation d'un mélange racémique de catalyseur en ROP du *rac*-lactide conduisait à un polymère isotactique stéréoblock possédant une très haute température de fusion (187 °C).^{24b,25a,c,42} Cette dernière approche a été validée pour la première fois au début des années 2000. En utilisant le complexe **6** chiral sous sa forme racémique, un PLA isotactique stéréoblock (PLLA-PDLA) est obtenu (**Fig. 20, haut**).^{24b,25a,c,43,44} Au cours de cette polymérisation, chaque énantiomère du catalyseur d'aluminium polymérise préférentiellement un énantiomère du

lactide par un mécanisme de contrôle du site énantiomorphe. En utilisant le complexe **7** achiral en ROP du *rac*-lactide, le PLA est obtenu sous forme de stéréoblocks via un mécanisme dit de « contrôle de bout de chaîne » : le dernier monomère de lactide inséré stéréo-détermine l'insertion du monomère suivant (**Fig. 20, bas**).⁴⁵

Mécanisme de contrôle du site énantiomorphe



Mécanisme de "contrôle de bout de chaîne"

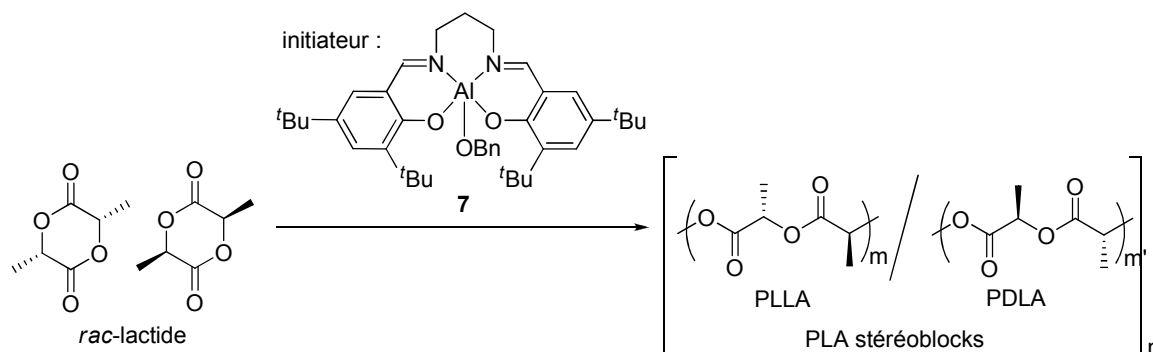


Figure 20 : Initiateurs à base d'aluminium pour la ROP stéréosélective du *rac*-lactide.

Plus récemment, Feijen et al., quant à eux, ont utilisé un complexe chiral de type (salen)aluminium (**2a, Fig. 18**) aisément synthétisé à partir du ligand salen (qui est commercial), pour l'obtention de PLA isotactique ($P_m = 0.93$, 70 °C, toluène ; $P_m = 0.88$, 130 °C, sans solvant).^{24c-d}

Un bon niveau de stéréocontrôle est également atteint avec des complexes (salen)aluminium achiraux. Nomura,^{43a,46} Gibson⁴⁷ et Chen^{43b,48} ont mené d'importantes recherches sur ces dérivés (**2b-c, Fig.18**), et ont créé une bibliothèque de catalyseurs actifs et stéréosélectifs en ROP de lactide.

Gibson a également étudié la coordination de ligands salan (**3, Fig. 18**) sur les dérivés Al(III) et leur application en ROP stéréosélective du *rac*-lactide. Il a notamment démontré que du PLA stéréoblock ou hétérotactique pouvait être obtenu en fonction de la nature des substituants du ligand

salan. Ainsi, le complexe **8** conduit à un PLA isotactique, alors que le dérivé **9** conduit à un PLA hétérotactique (**Fig. 21**). La tacticité peut donc être modifiée (voire inversée) par un choix judicieux de ligand.^{26c}

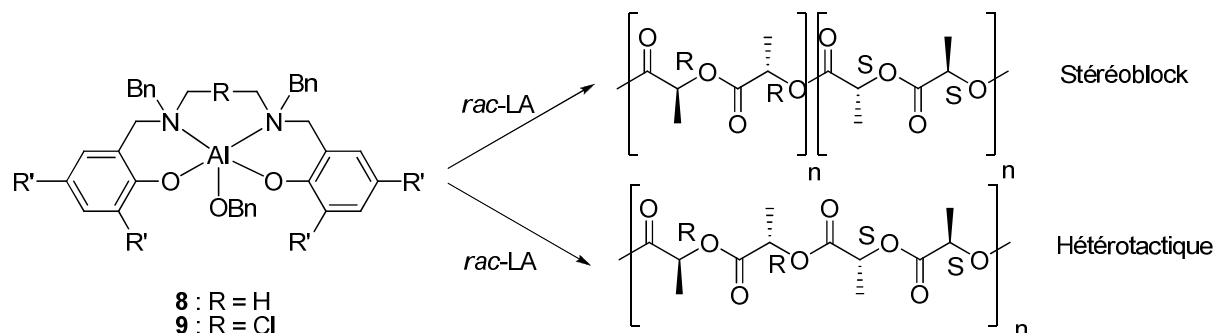


Figure 21 : Inversion de la tacticité du PLA obtenu avec un complexe de type (salan)Al-OBn.

Des ligands de type demi-salan ou demi-salan (**4** et **5**, **Fig. 18**) peuvent également être utilisés.

Les dérivés d'aluminium correspondants polymérisent l' ϵ -caprolactone avec de bonnes activités.⁴⁹

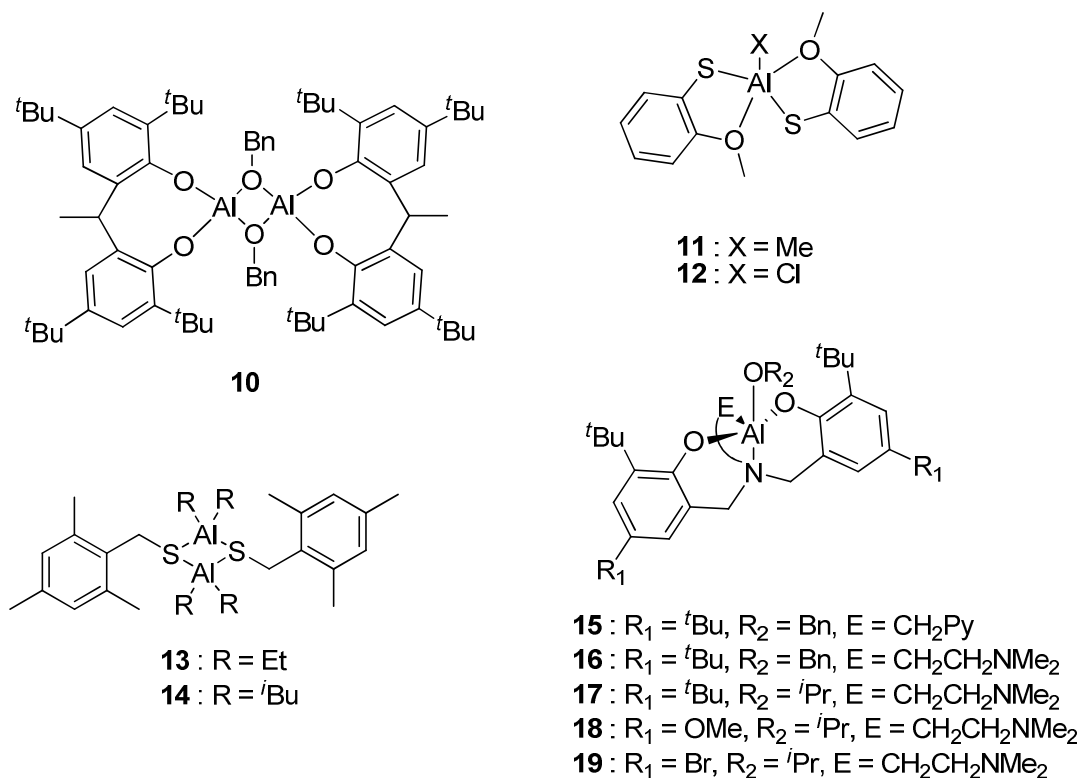


Figure 22 : Complexes neutres de l'aluminium portant des ligands thiolates, diols et amine bisphénolates actifs en ROP contrôlée d'esters cycliques.

Des dérivés neutres de l'aluminium portant des ligands thiolates (**13-14**),⁵⁰ diolates (**10**),⁵¹ ou amine bisphénolate (**15-19**)⁵² (**Fig. 22**) permettent une polymérisation contrôlée du *rac*-lactide et de l' ϵ -caprolactone.

3.2 Les amorceurs d'aluminium cationiques et anioniques.

Alors que la majorité des amorceurs de ROP d'esters cycliques à base d'aluminium sont neutres, une forte acidité de Lewis du métal (complexes cationiques) ou une forte nucléophilie du groupement amorceur (complexe anioniques) peut potentiellement améliorer les performances catalytiques d'un complexe d'aluminium en ROP d'esters cycliques. Plusieurs publications ont récemment démontré que des dérivés d'aluminium cationiques ou anioniques supportés par des ligands bi- ou tri-dentes pouvaient amorcer la ROP d'esters cycliques, comme l' ϵ -caprolactone ou le *rac*-lactide.

Au sein de notre groupe, différentes études sur des complexes cationiques de l'aluminium (**20-22**, **Fig. 24**) ont montré que ces derniers pouvaient être très actifs en polymérisation de l' ϵ -caprolactone.^{49b,53} Cependant, ceux-ci se sont révélés inactifs en polymérisation du lactide, car ils sont trop acides de Lewis. Cette absence de réactivité peut s'expliquer par la formation et la stabilité d'un chélate dans le cas du lactide empêchant l'étape de propagation de chaîne de s'effectuer. (**Fig. 23**).

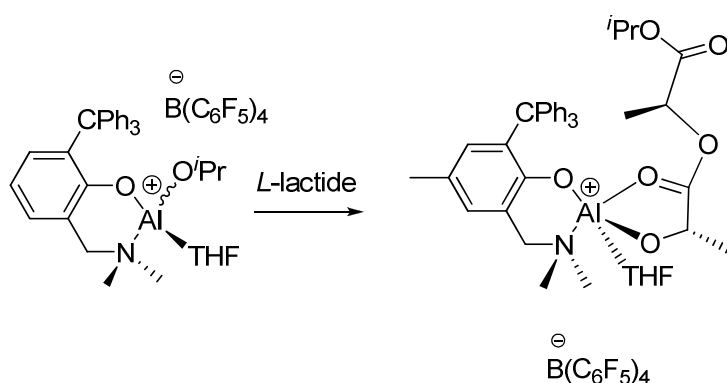


Figure 23 : Formation d'un chélate à partir d'un amorceur d'aluminium acide de Lewis et de *L*-lactide.

Des complexes alcoolates d'aluminium anioniques ont également été synthétisés afin d'augmenter la nucléophilie des groupements alkoxydes portés par le métal (**24**, **Fig. 24**).⁵⁴ Cette nucléophilie accrue peut favoriser les étapes d'amorçage et de propagation de la ROP du *rac*-lactide.

Ce type de complexes alcoolates métalliques anioniques ont été très peu utilisés en ROP d'esters cycliques, malgré leur potentiel en catalyse.⁵⁵ En ce qui concerne l'aluminium, le seul autre exemple est l'utilisation du Red-Al commercial (**23**, Fig. 24).⁵⁶ Des conditions drastiques sont toutefois requises (110-130 °C, 2-3 jours) pour que la ROP du *L*-lactide s'effectue. L'utilisation du complexe **24** permet une polymérisation contrôlée à température ambiante (16 h, 82 % de conversion, PDI = 1.03-1.06) et préférentiellement hétérotactique ($P_r = 0.7$) du *rac*-lactide.

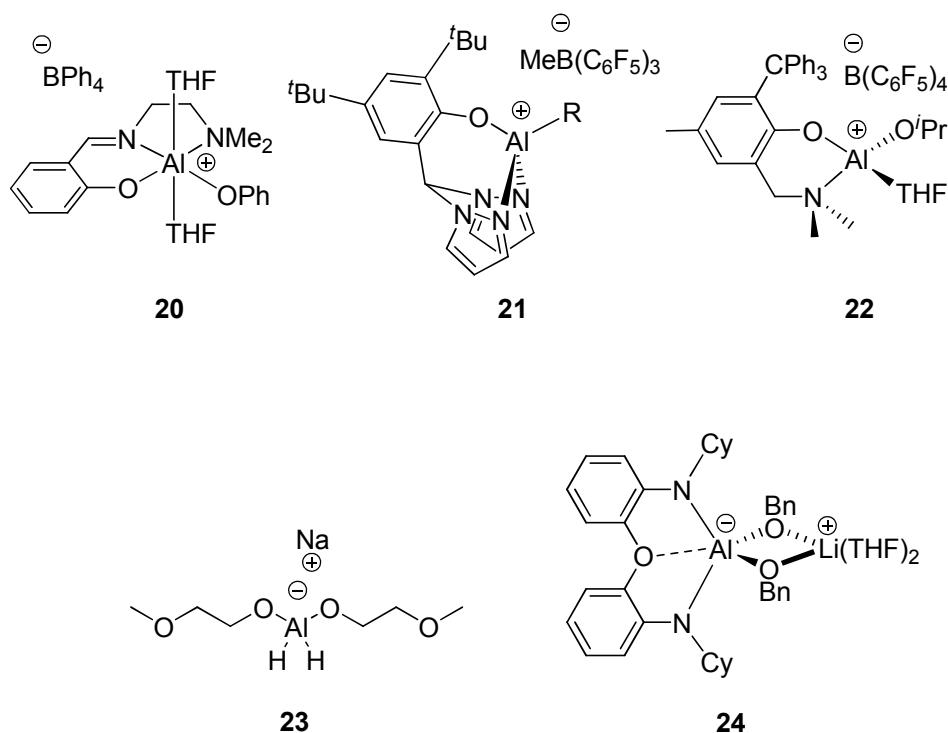


Figure 24 : Complexes cationiques et anioniques de l'aluminium actifs en ROP d'esters cycliques.

3.3 Les amorces à base de gallium.

Seules quelques publications, datant majoritairement des cinq dernières années, traitent de la ROP d'esters cycliques par un catalyseur à base de gallium. Les premières études dans ce domaine ont été réalisées par le groupe de Chisholm qui a synthétisé une série de complexes de gallium fixés sur des ligands β -dikétiminates (BDI) (Fig. 25).⁵⁷ Cependant, ceux-ci se sont révélés inactifs en ROP du lactide.

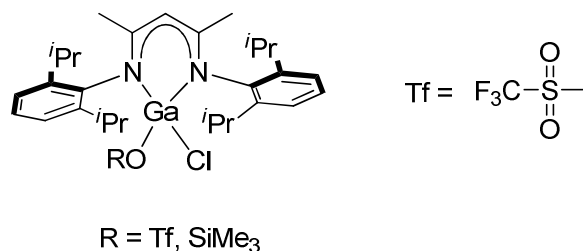


Figure 25 : Complexes de gallium fixés sur un ligand β -diketiminato (BDI).

Horeglad et al. ont synthétisé des complexes neutres de gallium fixés sur des ligands méthyle lactates (**Fig. 26**).⁵⁸ Ces ligands ont été choisis car ils miment l'espèce propagatrice en ROP de lactide.⁵⁹

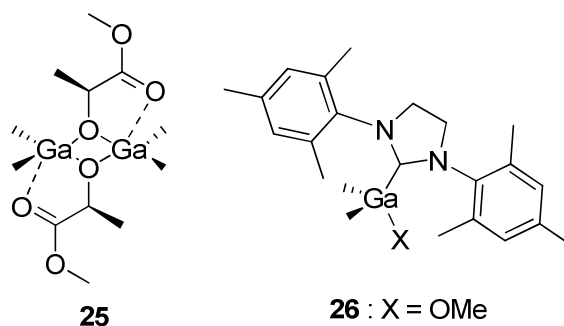


Figure 26 : Complexes de gallium actifs en ROP contrôlée de *rac*-lactide.

La ROP du *rac*-lactide par le complexe **25** (**Fig. 26**) s'effectue à 40 °C avec une formation préférentielle de PLA hétérotactique (PDI = 1.1-1.5, P_r = 0.50-0.78). Il est intéressant de noter que la polymérisation du *rac*-lactide amorcée par le composé **25** dans le dichlorométhane conduit à du PLA atactique, alors qu'un enrichissement en hétérotactique est observé lorsque la polymérisation est effectuée dans du THF ou en présence de γ -picoline. L'effet d'une base de Lewis sur la stéréosélectivité peut s'expliquer par le fait que la coordination d'une base sur la sphère de coordination du gallium induit une certaine tacticité lors de la polymérisation.⁶⁰ Afin d'étudier ce phénomène plus avant, des complexes de gallium fixés sur un ligand NHC ont alors été synthétisés par Horeglad et al. (**Fig. 26**).⁶¹ Ils se révèlent être très actifs en ROP isosélective de *rac*-lactide (PDI = 1.06-1.36, P_m = 0.78-0.99) et possèdent une activité supérieure à celle des dialkylgallium alcoolates dimériques.⁵⁷ Il semble que la basicité du NHC affaiblisse la liaison Ga-O et défavorise la coordination du groupement C=O du lactate, rendant ainsi le complexe de gallium **26** plus réactif.

Par la simple présence ou absence d'une base plus ou moins forte qui se coordonne au centre métallique Ga, une tacticité préférentielle à la ROP du *rac*-lactide peut donc être induite avec ces systèmes.

3.4 Les amorceurs à base d'indium.

Dans ce domaine, le premier catalyseur moléculaire d'indium bien défini a été synthétisé par Huang et al. (**27**, Fig. 27).⁶² Cependant, ce composé amorce la ROP du *rac*-lactide de manière peu contrôlée (larges PDIs ainsi qu'une longueur de chaîne ne correspondant pas à la longueur théorique attendue). Les premiers composés d'indium (portant des ligands tridentes *N,N,O*) relativement intéressants, puisque conduisant à une ROP du *rac*-lactide contrôlée, ont été décrits par Mehrkhodavandi et al. (**28**, Fig. 27).⁶³

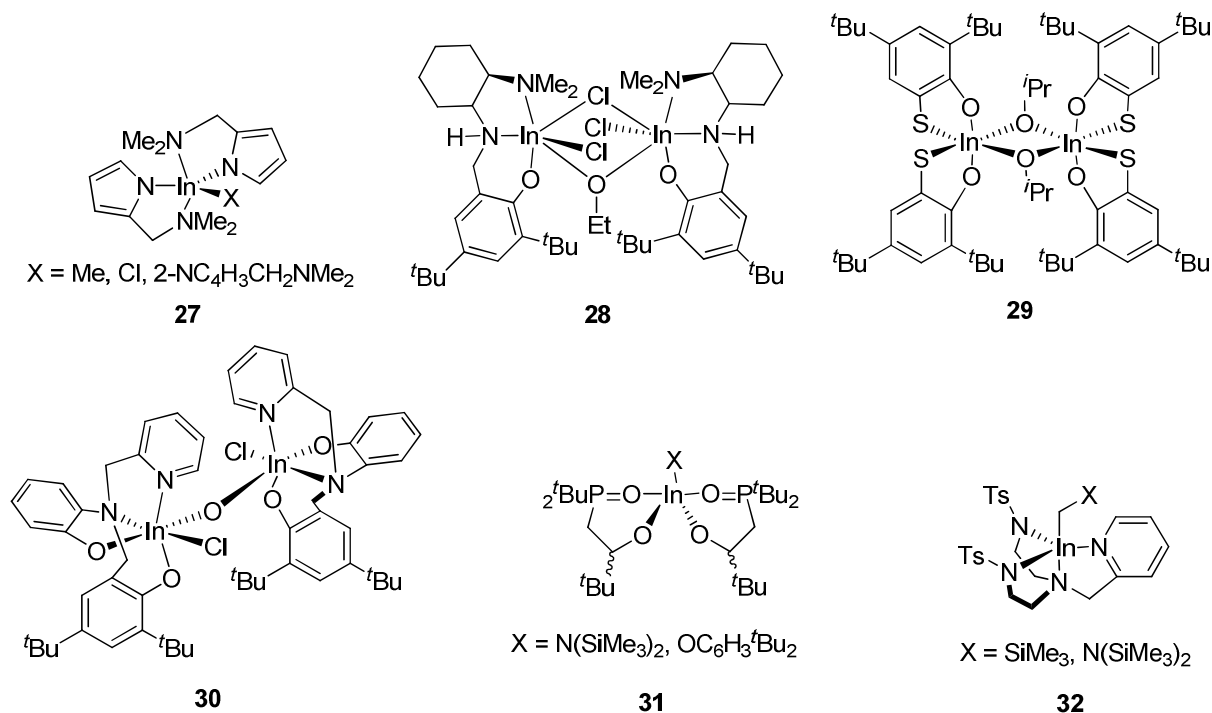


Fig. 27 : Complexes de d'indium actifs en ROP de lactide.

Le complexe dimérique alcoolate **29** (Fig. 27), décrit par Okuda et al.,⁶⁴ amorce également la ROP du *L*-lactide (PDI = 1.03-1.07, PLA atactique), mais nécessite une température et un temps de chauffage plus importants. De plus, son activité est plus faible que celle de son analogue d'aluminium.⁶⁵ Un composé d'indium fixé sur des ligands bisphénolates et conduisant à la synthèse

d'un PLA légèrement hétérotactique (en présence d'un dérivé alcool comme co-catalyseur) a également été rapporté par Wang, Sun et al. (30, Fig. 27).⁶⁶

Le complexe **31**, rapporté par Arnold et al.,⁶⁷ polymérise le *rac*-lactide pour former du PLA atactique ou isotactique, selon la nature du groupement X, du solvant, du temps de réaction et de la concentration. En effet, le composé **31** portant un groupement X = N(SiMe₃)₂ conduit à un polymère atactique dans le CH₂Cl₂ ou le THF, avec un léger enrichissement en isotactique lorsque la réaction est stoppée avant 30 % de conversion. Lorsqu'il porte un groupement X = OC₆H₃^tBu₂, il conduit à un polymère enrichi en isotactique dans le dichlorométhane, avec une perte de cette tacticité lorsque la conversion devient trop importante.

Un des exemples les plus remarquables de ROP de *rac*-lactide a été rapporté par Hillmyer, Tolman et al.⁶⁸ Un PLA hétérotactique a été synthétisé en utilisant un simple mélange d'InCl₃:BnOH:Et₃N. Les PLAs ont des polydispersité très faibles (< 1.10) et des P_r allant jusqu'à 0.97 ont été obtenus.

Plus récemment, la synthèse d'un complexe d'indium pentacoordonné supporté par un ligand bis(sulfonamide)amine (**32**, Fig. 27) catalysant la ROP de *rac*-lactide en solution (70 °C, 3-5 h, PDI = 1.06-1.14) a été étudié.⁶⁹ Ces dérivés d'indium montrent une meilleure activité et un meilleur contrôle que leurs analogues d'aluminium.⁷⁰

4. Présentation succincte des travaux de thèse.

- Chapitre I: Synthèse de complexes d'aluminium fixés sur des ligands salen en vue d'un greffage sur support solide pour une utilisation en tant qu'amorceurs de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters/carbonates cycliques.

Ce chapitre traite de la synthèse de complexes (salen)aluminium portant des « espaceurs » permettant un support sur solide en vue de les utiliser en tant qu'amorceurs en ROP de monomères cycliques polaires (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone, TMC).

- Chapitre II : Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux complexes tétracoordonnés du groupe 13 présentant une géométrie distordue, fixés sur des ligands de type *N,O,N*.

Ce chapitre traite de la synthèse et la caractérisation structurale de complexes du groupe 13 (Al, Ga) fixés sur des ligands de type *N,O,N*. Ces complexes présentent une géométrie trigonale-monopyramidale (tmp), augmentant leur réactivité.

- Chapitre III : Nouveaux complexes tétracoordonnés du groupe 13 fixés sur des ligands de type *N,O,N* pour la ROP contrôlée d'esters/carbonates cycliques.

Ce chapitre traite de l'utilisation de complexes d'aluminium et de gallium portant des ligands tridentes de type *N,O,N* (dont la synthèse et la caractérisation structurale aura été décrite dans le chapitre II) en tant qu'amorceurs de la ROP d'esters cycliques (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone) et de carbonates cycliques (triméthylène carbonate). L'influence du métal, du groupement amorceur et des substituants portés par le ligand sur la réaction de polymérisation et la nature du polymère obtenu sera discutée.

Références

- (1) a) B. J. O'Keefe, M. A. Hillmeyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215. b) R. A. Gross, B. Kalra, *Science* **2002**, 297, 803. c) M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87. d) T. Artham, M. Doble, *Macromol. Biosci.* **2008**, 8, 14.
- (2) a) Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, 21, 117. b) K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1503. c) A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, 257, 1. d) A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1466. e) R. Langer, D. A. Tirrell, *Nature* **2004**, 428, 487. f) M. Vert, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 538. g) L. S. Nair, C. T. Laurencin, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 762. h) A. P. Dove, *Chem. Commun.*, **2008**, 6446. i) E. S. Place, J. H. George, C. K. Williams, M. M. Stecens, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1139. j) M. I. Sabir, X. Xu, *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 5713.
- (3) a) D. K. Gilding, A. M. Reed, *Polymer* **1979**, 20, 1489. b) B. C. Benicewicz, P. K. Hopper, *Bioactive Comput. Polym.* **1991**, 6, 64.
- (4) a) R. Langer, *Nature* **1998**, 392, 5. b) K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3181. c) J. C. Middleton, A. J. Tipton, *Biomaterials* **2000**, 21, 2335. d) R. Langer, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 94. e) M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **2001**, 79 (6), 30. f) M. Söderqvist Lindblad, Y. Liu, A.-C. Albertsson, E. Ranucci, S. Karlsson, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, 157, 139. g) S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1078. h) M. A. Hillmyer, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 190, 137. i) M. Martina, D. W. Hutmacher, *Polym. Int.* **2007**, 56, 145. j) G. E. Luckachan, C. K. S. Pillai, *J. Polym. Environ.* **2011**, 19, 637.
- (5) H. Bewa, *Matériaux polymères biodégradables et applications (Note de Synthèse II)*.
- (6) a) W. H. Carothers, *Chem. Rev.* **1931**, 8, 353. b) K. W. Kim, S. I. Woo, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2245.
- (7) a) R. A. Gross, A. Kumar, B. Kalra, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2097. b) S. Matsumura, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 194, 94. c) A.-C. Albertsson, R. K. Srivastava, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, 60, 1077.

-
- (8) a) W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 761. b) K. M. Stridsberg, M. Ryner, A.-C. Albertsson, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 41. c) *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Ed. P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- (9) a) M. Vert, G. Schwarch, J. Coudane, *J. Pure Appl. Chem.* **1995**, *A32*, 787. b) M. Vert, *Macromol. Symp.* **2000**, *153*, 333. c) R. A. Jain, *Biomaterials* **2000**, *21*, 2475. d) H. R. Kricheldorf, *Chemosphere* **2001**, *43*, 49.
- (10) a) J. Lunt, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 145. b) S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2002**, *80* (26), 26. c) E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 403.
- (11) a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147. b) C. Jerome, P. Lecomte, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, *60*, 1056.
- (12) a) Y. Sarazin, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 3296. b) D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, F. Lacombe, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9993. c) D. Robert, M. Kondracka, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2008**, 2667. d) M. Haddad, M. Laghzaoui, R. Welter, S. Dagorne, *Organometallics* **2009**, *28*, 4584. e) B. Lian, H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2009**, 9033. f) C. A. Wheaton, B. J. Ireland, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, *28*, 1282. g) B. J. Ireland, C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Organometallics* **2010**, *29*, 1079. h) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3861. i) Y. Sarazin, B. Liu, T. Roisnel, L. Maron, J.-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9069. j) H. Sun, J. S. Ritch, P. G. Hayes, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8063.
- (13) a) N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813. b) M. K. Kiesewetter, E. J. Shin, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2093.
- (14) F. Hild, L. BreLOT, S. Dagorne, *Organometallics* **2011**, *30*, 5457.
- (15) a) K. Nakano, N. Kosaka, T. Hiyama, K. Nozaki, *Dalton Trans.* **2003**, 4039. b) J. Wu, T.—L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602. c) M. J. Stanford, A. P. Dove, *Chem.*

- Soc. Rev.* **2010**, 39, 486. d) C. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 165. e) P. J. Dijkstra, H. Du, J. Feijen, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 520.
- (16) J. Kleine, H.-H. Kleine, *Makromol. Chem.* **1959**, 30, 23.
- (17) a) A. Löfgren, A.-C. Albertsson, P. Dubois, R. Jérôme, *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, C35, 379. b) W. Kuran, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 919. c) A. Duda, S. Penczek, *In Polymers from Renewable Resources : Biopolyesters and Biocatalysis*, ACS Symposium Series 764, American Chemical Society : Washington, D.C., **2000**, p 160.
- (18) W. Dittrich, R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, 15, 109.
- (19) H. R. Kricheldorf, M. Berl, M. Scharnagl, *Macromolecules* **1988**, 21, 286.
- (20) P. Dubois, C. Jacobs, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1991**, 24, 2266.
- (21) a) C. K. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1573. b) R. O. MacRae, C. M. Pask, L. K. Burdsall, R. S. Blackburn, C. M. Rayner, P. C. McGowan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 291.
- (22) R. P. Quirk, B. Lee, *Polym. Int.* **1992**, 27, 359.
- (23) G. W. Coates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 467.
- (24) a) N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. Le Borgne, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 2627. b) T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 4686. c) Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 4510. d) Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11291.
- (25) a) T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4072. b) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3229. c) T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1316.
- (26) a) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11583. b) C. X. Cai, L. Toupet, C. W. Lehmann, J. C. Carpentier, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 131. c) P. Hornmiron, E. Marshall, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2688. d) C. X. Cai, A. Amgoune, C. W. Lehmann, J. C. Carpentier, *Chem. Commun.* **2004**, 330.
- (27) R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1841.

-
- (28) a) D. Garlotta, *J. Polym. Environ.* **2002**, *9*, 63. b) R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835.
- (29) J.-C. Buffet, A. Kapelski, J. Okuda, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10201.
- (30) X. D. Lou, C. Detrembleur, R. Jérôme, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 161.
- (31) H. Tsuji, *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 569.
- (32) a) D. Knani, A. L. Gutman, D. H. Kohn, *J. Polym. Sci, Part a : Polym. Chem.* **1993**, *31*, 1221. b) H. Uyama, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1993**, 1149.
- (33) a) F. Nederberg, E. F. Connor, M. Moller, T. Glauser, J. L. Hedrick, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712. b) M. Myers, E. F. Connor, T. Glauser, A. Mock, G. Nyce, J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci., Part, A : Polym. Chem.* **2002**, *40*, 844. c) Y. Takashima, M. Osaki, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13588. d) M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamagushi, A. Harada, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3154.
- (34) a) G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Mock, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046. b) O. Coulembier, L. Mespouille, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, P. Dubois, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4001. c) O. Coulembier, B. G. G. Lohmeijer, A. P. Dove, R. C. Pratt, L. Mespouille, D. A. Culkin, S. J. Benight, P. Dubois, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5617. d) E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Mock, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914.
- (35) a) X. D. Lou, C. Detrembleur, R. Jérôme, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1190. b) F. Sanda, H. Sanada, Y. Shibasaki, T. Endo, *Macromolecules* **2002**, *35*, 680. c) F. A. Jaipuri, B. D. Bower, N. L. Pohl, *Tetrahedron : Asymetry* **2003**, *14*, 3249. d) J. Y. Liu, L. J. Liu, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2674. e) D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, F. Lacombe, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9993. f) S. Gazeau-Bureau, D. Delcroix, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, S. Magnet, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3782.
- (36) a) R. H. Platel, L. M. Hodgson, C. K. Williams, *Polymer Reviews* **2008**, *48*, 11. b) C. Romain, V. Rosa, C. Fliedel, F. Bier, F. Hild, R. Welter, S. Dagorne, T. Avilés, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3377. c) P. L. Arnold, J.-C. Buffet, R. P. Blaudeck, S. Sujecki, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem.*

-
- Int. Ed.* **2008**, *47*, 6033. d) E. Piedra-Arroni, P. Brignou, A. Amgoune, S. M. Guillaume, J.-F. Carpentier, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9828. e) J. Koller, R. Bergman, *Organometallics* **2011**, *30*, 3217.
- (37) S. Dagorne, C. Fliedel, *Topics in Organometallic Chemistry* **2012**, pp. 1-47, DOI: 10.1007/3418_2012_35.
- (38) a) M. P. Shaver, D. J. A. Cameron, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1761. b) C. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165. c) W. Thielemans, M. Labet, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484.
- (39) a) D. Mecerreyes, R. Jérôme, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2581. b) P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssie, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *42-43*, 103.
- (40) a) S. Inoue, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2861. b) T. Aida, S. Inoue, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 39.
- (41) A. Leborgne, V. Vicens, M. Jouglard, N. Spassky, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *73*, 37.
- (42) C. P. Radano, G. L. Baker, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1552.
- (43) C. P. Radano, G. L. Baker, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1552.
- (44) T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4686.
- (45) a) N. Nomura, R. Ishii, M. Akakura, K. Aoi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938. b) Z. H. Tang, X. S. Chen, X. Pang, Y. K. Yang, X. F. Zhang and X. B. Jing, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 965.
- (46) a) N. Nomura, R. Ishii, Y. Yamamoto, T. Kondo, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4433. b) c) R. Ishii, N. Nomura, T. Kondo, *Polym. J. (Tokyo)* **2004**, *36*, 261.
- (47) a) P. Hormnirun, E. L. Marshall, V. C. Gibson, R. I. Pugh, A. J. P. White, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15343. b) P. A. Cameron, D. Jhurry, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, S. Williams, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 616.
- (48) a) X. Pang, H. Z. Du, X. S. Chen, X. H. Wang, X. B. Jing, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3126. b) H. Z. Du, X. Pang, H. Y. Yu, X. L. Zhuang, X. S. Chen, D. M. Cui, X. H. Wang, X. B. Jing, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1904. c) X. Pang, X. Chen, H. Du, X. Wang and X. Jing, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5605. d) X. Pang, H. Z. Du, X. S. Chen, X. L. Zhuang, D. M. Cui,

- X. B. Jing, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6605. e) Z. H. Tang, Y. K. Yang, X. Pang, J. L. Hu, X. S. Chen, N. H. Hu, X. B. Jing, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 102. f) g) Z. H. Tang, X. S. Chen, Y. K. Yang, X. Pang, J. R. Sun, X. F. Zhang and X. B. Jing, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5974. h) W. Zhao, Y. Wang, X. Liu, X. Chen, D. Cui, E. Y.-X. Chen, *Chem. Commun.*, DOI : 1039/c0xx00000x.
- (49) a) N. Iwasa, J. Y. Liu, K. Nomura, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1148. b) S. Dagorne, F. Le Bideau, R. Welter, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-Francois, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3202. c) M. R. Ten Breteler, Z. Y. Zhong, P. J. Dijkstra, A. R. A. Palmans, J. Peeters, J. Feijen, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2007**, *45*, 429. d) N. Nomura, T. Aoyama, R. Ishii, T. Kondo, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5363.
- (50) C. H. Huang, F. C. Wang, B. T. Ko, T.-L. Yu, C.-C. Lin, *Macromolecules* **2001**, *34*, 356.
- (51) B. T. Ko, C.-C. Lin, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8296.
- (52) a) C.-T. Chen, C. A. Huang, B. H. Huang, *Dalton Trans.* **2003**, 3799. b) L. M. Alcazar-Roman, B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2003**, 3082.
- (53) S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4037.
- (54) F. Hild, P. Haquette, L. BreLOT, S. Dagorne, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 533.
- (55) a) D. S. McGuinness, E. L. Marshall, V. C. Gibson, J. W. Steed, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3798. b) H. E. Dyer, S. Huijser, A. D. Schwarz, C. Wang, R. Duchateau, P. Mountford, *Dalton Trans.* **2008**, 32.
- (56) H. Li, C. Wang, F. Bai, J. Yue, H.-G. Woo, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1411.
- (57) M. H. Chisholm, D. N. Llobet, J. Gallucci, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6506.
- (58) P. Horeglad, P. Kruk, J. Pécaut, *Organometallics* **2010**, *29*, 3729.
- (59) a) M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785. b) A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, H. S. Rzepa, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9834. c) J. Lewinski, P. Horeglad, K. Wojcik, I. Justyniak, *Organometallics* **2005**, *24*, 4588.
- (60) E. L. Marshall, V. C. Gibson, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6048.
- (61) P. Horeglad, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1171.

-
- (62) I.-P. Hsieh, C.-H. Huang, H. M. Lee, P.-C. Kuo, J.-H. Huang, H.-I. Lee, J.-T. Cheng, G.-H. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 497.
- (63) A. F. Douglas, B. O. Patrick, P. Mehrkhodavandi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2290.
- (64) I. Peckermann, A. Kapelski, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5526.
- (65) H. Ma, G. Melillo, L. Oliva, T. P. Spaniol, U. Englert, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2005**, 721.
- (66) M. Hu, M. Wang, P. Zhang, L. Wang, F. Zhu, L. Sun, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 968.
- (67) J.-C. Buffet, J. Okuda, P. L. Arnold, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 419.
- (68) a) A. Pietrangelo, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2009**, 2736. b) A. Pietrangelo, S. C. Knight, A. K. Gupta, L. J. Yao, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11642.
- (69) M. P. Blake, A. D. Schwarz, P. Mountford, *Organometallics* **2011**, 30, 1202.
- (70) A. D. Schwarz, Z. Chu, P. Mountford, *Organometallics* **2010**, 29, 1246.

CHAPITRE I

Synthèse de complexes d'aluminium fixés sur des ligands salen en vue d'un greffage sur support solide pour une utilisation en tant qu'amorceurs de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters/carbonates cycliques

I.1 Introduction	37
I.1.1 ROP du <i>rac</i> -lactide en milieu homogène : limitations actuelles	37
I.1.2 Stéréocomplexes de PLA	38
I.1.3 ROP de lactide <i>via</i> la catalyse hétérogène	40
I.2 Projet envisagé	41
I.3 Carried out research work	45
I.3.1 Synthesis of salen ligands	45
I.3.2 Synthesis of the derived Al-salen species	48
I.3.3 Protection of the salen ligand spacers	49
I.3.4 Complexation of the protected salen ligands	49
I.3.5 The use of salen Al alkoxide compounds 15 , 16 and 18 as ROP initiators of cyclic esters and cyclic carbonates	52
<i>I.3.5.1 Application of the alkoxide compounds 15, 16 and 18 in the ROP of <i>rac</i>-lactide</i>	52

<i>I.3.5.2 Application of (salen)Al-OR compounds (15, 16 and 18) in the ROP of TMC</i>	57
<i>I.3.5.3 Application of the alkoxide compounds 15, 16 and 18 in the ROP of ϵ-caprolactone</i>	59
I.3.6 Deprotection of the spacers	61
<i>I.3.6.1 Deprotection using tetrabutylammonium fluoride (TBAF)</i>	62
<i>I.3.6.2 Deprotection using potassium fluoride (KF)</i>	63
I.3.7 Other approaches for the spacers deprotection	63
<i>I.3.7.1 Modifying the spacers protecting group</i>	63
<i>I.3.7.2 Modifying the spacers end group</i>	64
<i>I.3.7.3 Perspectives: modifying the synthesis methodology</i>	64
I.3.8 Conclusions	65
I.4 Résumé	66
References	70

I. Synthèse de complexes d'aluminium fixés sur des ligands salen en vue d'un greffage sur support solide pour une utilisation en tant qu'amorceurs de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters/carbonates cycliques

Abstract

Novel salen ligands bearing terminal alcohol functionalized arms have been synthesized. The arms have been protected to allow complexation with aluminium. These complexes have been successfully tested as initiators in the homogeneous ROP of rac-lactide, ϵ -caprolactone and TMC. In the case of rac-lactide, isotactic- and heterotactic-enriched PLAs have been obtained, in contrast to purely isotactic-stereoblocks being formed using non-functionalized (salen)Al complexes, according to the literature. Attempts to deprotect the arms of these complexes, which is essential to recover terminal alcohol arms for subsequent grafting onto solid support and testing of the resulting entities in the heterogeneous ROP of rac-lactide, have so far been unsuccessful.

I.1. Introduction

I.1.1 ROP du rac-lactide en milieu homogène : limitations actuelles.

Parmi les matériaux biodégradables, l'acide poly(lactique) (PLA) a été le plus étudié au cours des deux dernières décennies. Cependant, ses propriétés thermiques et mécaniques ainsi que la perméabilité à l'eau du PLA commercial restent inférieures à celles des plastiques usuels, ce qui limite

actuellement ses applications. L'augmentation de ces propriétés dépend de la synthèse de polymères stéréoréguliers possédant une longueur de chaîne bien définie,¹ par la ROP de lactide (*L*-lactide, *rac*-lactide ou *meso*-lactide) amorcée par des complexes métalliques bien définis.^{1a} Cette approche permet l'obtention de PLAs stéréoréguliers. Malgré des progrès significatifs dans ce domaine, trois limitations doivent être dégagées :

- Les stéréocomplexes de PLA (mélange 1/1 de *L*-PLA et *D*-PLA), PLAs les plus prometteurs puisqu'ils possèdent les résistances thermiques et mécaniques les plus élevées parmi les PLAs ($T_m = 230\text{ °C}$)², ne sont pas accessibles actuellement *via* la ROP du *rac*-lactide.
- Actuellement, la polymérisation du lactide est typiquement effectuée en solution ou dans le monomère fondu, ce qui favorise des réactions intermoléculaires non-désirées, comme les réactions de trans-estérification. Celles-ci sont préjudiciables à la stéréosélectivité du polymère, ainsi qu'au contrôle de la longueur de chaîne et génère souvent la formation d'oligomères cycliques non-désirés.
- L'amorceur métallique n'est pas recyclable en fin de réaction, ce qui augmente son coût économique et environnemental. Un amorceur réutilisable serait évidemment préféré.

1.1.2 Stéréocomplexes de PLA.

Comme mentionné précédemment, les stéréocomplexes de PLA (mélange 1/1 de *L*-PLA et *D*-PLA), qui sont les PLAs les plus prometteurs puisqu'ils possèdent les résistances thermiques et mécaniques les plus élevées parmi les PLAs ($T_m = 230\text{ °C}$), ne sont pas accessibles *via* la ROP du *rac*-lactide. En générale, lorsque les interactions entre des polymères possédant différentes tacticités ou configurations l'emportent sur celles entre des polymères possédant la même tacticité ou configuration, une association stéréosélective de la première paire de polymères est observée. Une telle association est décrite comme une stéréocomplexation ou formation de stéréocomplexe (**Fig. 1**, dans le cas d'un stéréocomplexe de PLA).

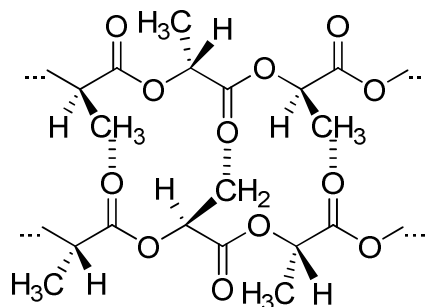


Figure 1 : stéréocomplexe de PLA (mélange 1/1 de *L*-PLA et *D*-PLA)

A cause de l'interaction particulière entre les séquences d'unités *L*-lactyl et *D*-lactyl résultant de la présence de liaisons entre les chaînes énantiomériques du polymère (**Fig. 1**),³ la stéréocomplexation du PLA peut permettre l'amélioration d'un grand nombre de propriétés des matériaux à base de PLA (propriétés mécaniques, résistances thermiques et à l'hydrolyse).² Actuellement, les stéréocomplexes de PLA possèdent les résistances thermiques et mécaniques les plus intéressantes ($T_m = 230$ °C, elongation jusqu'à 250 %, **Tab. 1**).^{2a,4}

	PLA stéréocomplexé	PLLA isotactique (commercial)
T_m (°C)	220-230	170-190
T_g (°C)	65-72	50-65
Elongation (%)	250.5	39.2

Tableau 1 : Comparaison des propriétés thermiques et physiques des PLAs stéréocomplexés et PLLAs isotactiques.

Le premier exemple de stéréocomplexation (association stéréosélective) pour des polymères énantiomériques, entre des chaînes polymériques configurées *R* et *S* (ou *L* et *D*), a été rapporté par Pauling, Corey et al. Pour un polypeptide en 1953.⁵ Plus tard, Ikada et al. ont rapporté la stéréocomplexation entre un poly(*L*-lactide) (PLLA) et un poly(*D*-lactide) (PDLA) énantiomériques en 1987.⁶

Il doit être mentionné que le PLA n'est pas le seul polymère pouvant former des stéréocomplexes, mais un grand nombre d'autres polymères ont une tendance à la stéréocomplexation, comme des polymères vinyliques (poly(méthyl-méthacrylate) (PMMA)), des polyéthers (poly(*tert*-

butylethylene oxide)), des polythioéthers (poly(*tert*-butylethylene sulfide)), des polycétones (polypropylene-carbon monoxide)), des polyamides (poly(γ -benzyl glutamate)), ou des polyesters (acide poly(lactic) (PLA)).⁷

Depuis la mise en évidence de la stéréocomplexation du PLA énantiomériquement pur, de nombreuses études ont été effectuées à propos de la formation, la structure, les propriétés, la dégradation, et les applications des stéréocomplexes de PLA. La stéréocomplexation entre le PLLA et le PDLA peut être obtenue par (i) cristallisation d'une solution d'un mélange 1/1 de *L*-PLA et *D*-PLA ; (ii) en milieu fondu, où les *L*- et *D*-PLAs sont fondus (chauffés à une température supérieure à leur point de fusion mais inférieure à celle du stéréocomplexe) et le stéréocomplexe se forme par cristallisation. Cette dernière méthode est préférable étant donné qu'elle se déroule en l'absence de solvant et permet une cristallisation plus rapide qu'en solution.⁸

I.1.3 ROP de lactide *via* la catalyse hétérogène.

Le greffage de catalyseurs homogènes sur un support solide a attiré une attention grandissante durant les dix à vingt dernières années pour le développement de systèmes catalytiques recyclables. Le catalyseur supporté résultant peut conduire une myriade de réactions, comme des réactions de couplage,⁹ des métathèses,¹⁰ des aldolisations,¹¹ des réactions de Diels-Alder,¹² des cyanosilylations,¹³ des époxydations,¹⁴ des oxydations,¹⁵ des additions,¹⁶ des résolutions cinétiques hydrolytiques,¹⁷ ou la copolymérisation alternée du CO₂ et de l'oxyde de propylène,¹⁸ et peut, dans certains cas, dépasser les catalyseurs homogènes en termes d'activité et de sélectivité. Malgré le fait qu'elle ait été peu étudiée, une telle approche a été également utilisée pour la ROP de lactide.¹⁹

Par exemple, Chung et al. ont effectué la ROP du *L*-lactide avec un catalyseur homogène et hétérogène (greffé sur silice) afin de comparer leurs activités et les caractéristiques des polymères résultants (**Tab. 2**).^{19a} Ils ont démontré que l'utilisation d'une version hétérogène du catalyseur Ti-OⁱPr greffé sur silice est bénéfique tant pour le contrôle de la polymérisation (plus faibles PDIs) que pour les propriétés physiques du matériau (T_m supérieures) (**Tab. 2**).

Entrée ^a	Catalyseur	Conversion (%)	M _n (g/mol)	PDI	T _m (°C)
1	TiCl(O ⁱ Pr) ₃	72	9650	1.41	161.5
2	TiCl(O ⁱ Pr) ₃ /SiO ₂	70	29500	1.23	166.2
3	Ti(O ⁱ Pr) ₄	66	9590	1.57	154.3
4	Ti(O ⁱ Pr) ₄ /SiO ₂	74	30300	1.20	165.6

^a Conditions de polymérisation : L-lactide/Ti = 100, 20 mL toluène, T = 70 °C, t = 12 h.

Tableau 2 : Caractéristiques de PLA produits en utilisant des catalyseurs alcoolates de titane homogènes et hétérogènes.

De même, Mahon et al. ont utilisé des complexes silesquioxane analogues greffés sur silice pour la ROP du *rac*-lactide (Fig. 2).^{19c-f} Des conversions en PLA modestes (à température ambiante ou en monomère fondu) et des PDIs modestes (1.47-1.61) ont été observés en utilisant les trois complexes décrits ci-dessous.

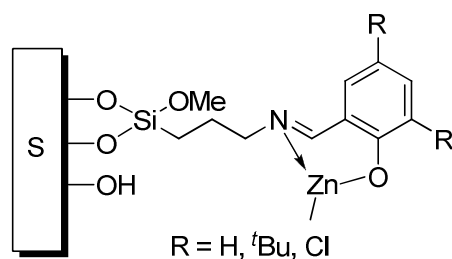


Figure 2 : Complexes silesquioxane analogues greffés sur silice pour la ROP du *rac*-lactide.

I.2. Projet envisagé.

Sur la base des limitations mentionnées précédemment, nous nous sommes intéressés au développement de catalyseurs supportés pour l'accès simple aux stéréocomplexes de PLA. Le but de cette partie de ma thèse était la ROP énantiosélective d'esters cycliques racémiques, principalement le *rac*-lactide, amorcée par un amorceur métallique énantiomériquement pur chimiquement greffé sur un support solide (résine, silice, i.e. insoluble dans le milieu réactionnel). La figure 3 illustre l'approche générale employée, en prenant l'exemple d'une polymérisation préférentielle du *L*-lactide.

Lors d'une polymérisation énantiosélective, un des deux énantiomères du mélange racémique est polymérisé sélectivement. Dans notre cas, lorsqu'une conversion de 50 % est atteinte une chaîne polymérique énantiomériquement pure devrait être attachée au support solide insoluble et devrait pouvoir être collectée par simple filtration, tandis que la solution devrait contenir uniquement le deuxième énantiomère. Celui-ci peut être polymérisé séparément par un autre amorceur. Par exemple, dans le cas du *rac*-lactide, cette méthode innovante pourrait conduire, d'une manière simple et peu onéreuse, à l'obtention séparée de *L*-PLA et *D*-PLA. En principe, cette méthodologie peut également être appliquée pour la ROP d'autres esters cycliques racémiques.

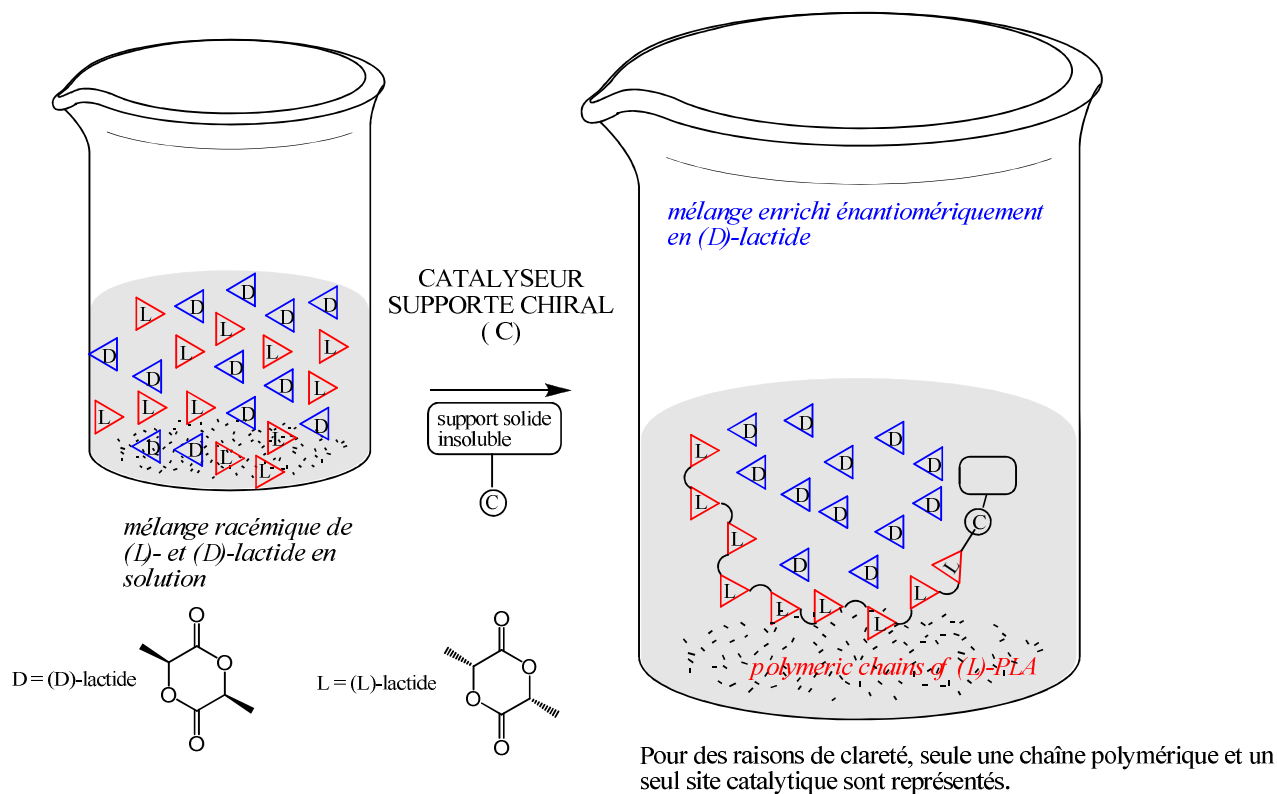


Figure 3 : Principe de la polymerization énantiosélective du *rac*-lactide amorcée par un catalyseur chiral supporté.

L'approche développée ci-dessus pourrait solutionner les trois limitations mentionnées précédemment :

- Grâce à la fixation sur un support insoluble, les réactions de transfert de chaîne intermoléculaires sont moins susceptibles de s'effectuer qu'en solution. Ceci devrait limiter les réactions de transestérification.
- Une alcoololyse contrôlée en fin de réaction, suivie d'une filtration devrait permettre un recyclage de l'amorceur de ROP.
- Le monomère énantiomériquement pur restant en solution peut être facilement polymérisé par un autre amorceur métallique bien défini.
- Un tel procédé peut permettre la synthèse peu onéreuse de stéréocomplexes de PLA. À l'heure actuelle, ces biomatériaux sont synthétisés par la polymérisation séparée de *L*-LA et *D*-LA (en utilisant généralement un amorceur à base d'étain pour obtenir du *L*-PLA et du *D*-PLA respectivement, combinés par la suite pour obtenir le stéréocomplexe).

Pour une telle étude, le catalyseur supporté doit être bien défini, peu onéreux et être un amorceur de ROP facilement accessible, comme un complexe d'aluminium fixé sur un ligand salen. Le ligand salen est connu depuis plus d'un siècle,²⁰ et étudié systématiquement depuis les années 1930.²¹ En effet, les bases de Schiff sont parmi les systèmes de ligands les plus importants en catalyse asymétrique²² (par exemple, le "ligand de Jacobsen" a reçu le prix du "réactif de l'année" en 1994 et est disponible commercialement).²³ En particulier, les complexes métalliques fixés sur des ligands salen ont été démontrés être (i) appropriés pour la ROP stéréosélective d'esters/carbonates cycliques. (ii) Une structure de ligand acceptable pour le greffage sur une large gamme de supports solides comme des résines mésoporeuses (**Fig. 5, gauche**), la silice (**Fig. 5, droite**), des polymères, des sulfonamides, des macrocycles, des zéolites ou des dendrimères.^{9-19,24} Dans notre cas, des « espaceurs » fonctionnalisés par des groupements hydroxyles ont été envisagés en vue d'un greffage sur une résine de Merrifield (**Fig. 4**).

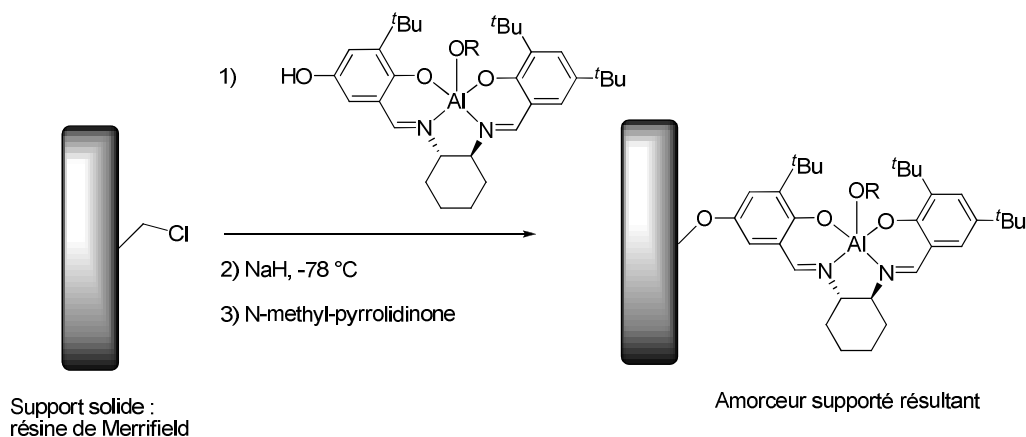


Figure 4 : Amorceur d'aluminium fixé sur des ligands salen greffés sur une résine de Merrifield envisagés pour la ROP d'esters/carbonates cycliques.

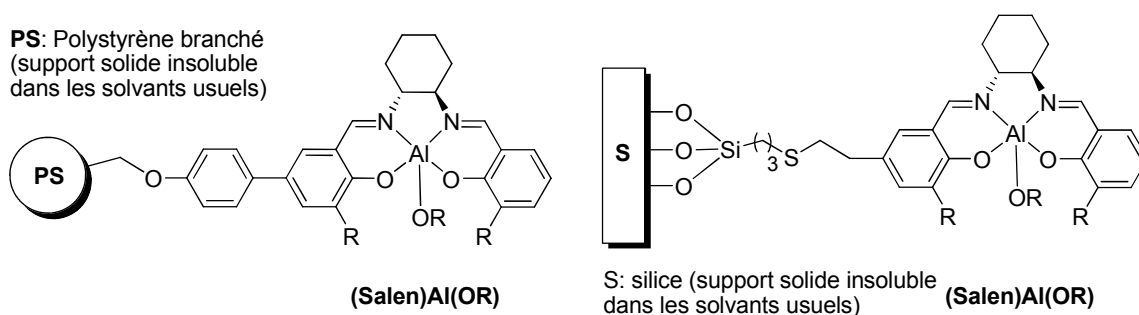


Figure 5 : Catalyseurs d'aluminium supportés potentiels

D'après les performances catalytiques des composés supportés (salen)Mn, l'activité et l'énantiosélectivité peuvent varier, selon trois facteurs :²⁵

- La flexibilité du lien entre le ligand salen et le support solide.
- La quantité d'amorceur utilisée (pour une quantité donnée de support solide). En particulier, un excès d'amorceur peut diminuer l'espace entre les sites catalytiques greffés sur le support solide, favorisant des réactions non-désirées comme les transéstérifications.
- Différentes silices mésoporeuses peuvent être utilisées comme supports solides, puisque la taille des pores peut être contrôlée.^{14d} Il a été démontré que cette taille a une influence sur les performances catalytiques.

I.3. Carried out research work.

Salen ligands functionalized by hydroxyl side arms of variable length (called “spacers” and exhibiting different flexibilities) have been synthesized, based on published experimental procedures (Fig. 6).

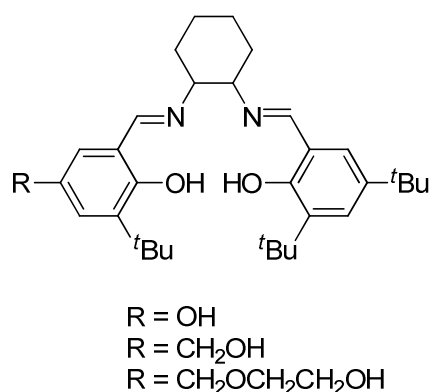


Figure 6 : The three salen ligands synthesized in the present studies.

I.3.1 Synthesis of salen ligands.

First of all, the salicylaldehyde (half salen) moieties bearing three different hydroxyl spacers were synthesized. Figures 7 and 8 illustrate the procedures that were followed to access the spacers 3, 4 and 7.^{14d,26}

The three-step syntheses of 3 and 4 involve similar procedures (Fig. 7). The first step consists in a chloromethylation reaction of the commercially available starting material (3-*tert*-butylsalicylaldehyde) on the phenol *para* position, to afford compound 2 in very good yield (89 %). The reaction of the alcoholic spacer 1 or NaOH, a nucleophilic substitution reaction, using either NaOH or compound 1, yields 3 and 4, respectively. These two molecules were isolated as yellowish oily products (in moderate yields, 25-40 %).

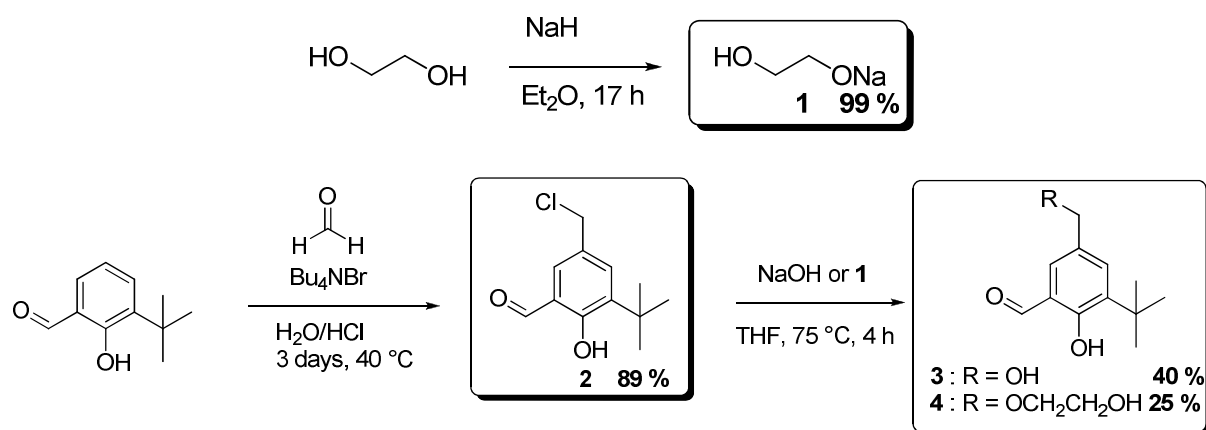


Figure 7 : Synthesis of the salen moieties 3 and 4.

The diphenol compound **7** was synthesized in a three-step procedure from the commercially available 2-*tert*-butylhydroquinone (**Fig. 8**). Thus, K₂CO₃ is used to deprotonate specifically *tert*-butylhydroquinone, since it attacks specifically in the *meta* position of a *tert*-butyl (the position 4). Subsequent addition of benzyl chloride and heating allows the obtention of **5** in moderate yield (51 %).

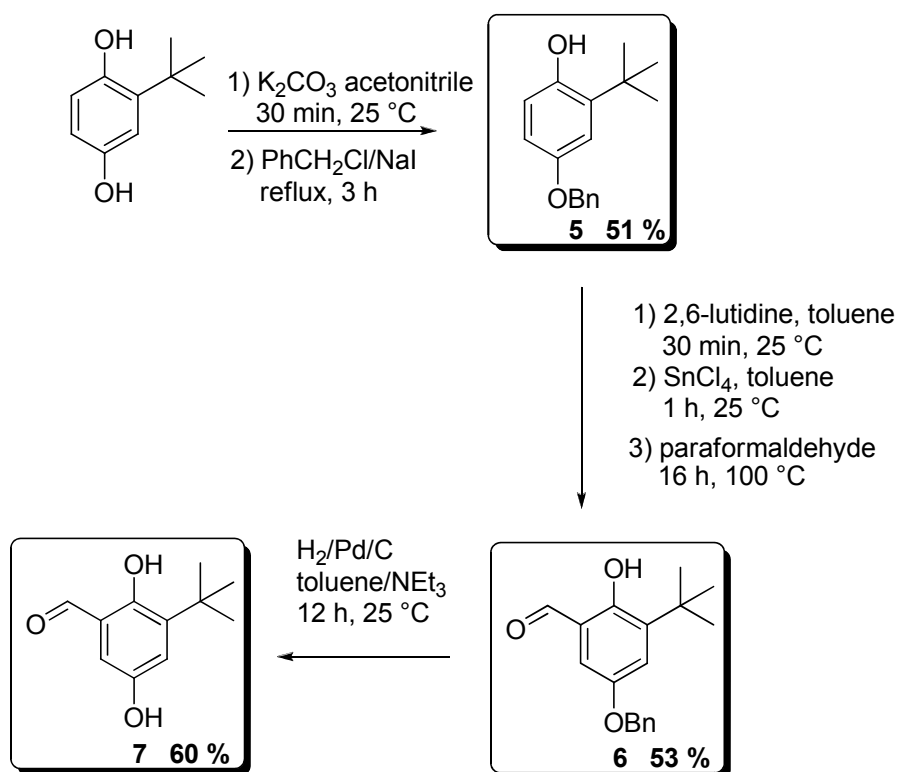


Figure 8 : Synthesis of the salen moiety 7.

The second step involved the addition of an aldehyde at the *ortho* position of the phenol, performed using 2,6-lutidine and SnCl_4 at room temperature, followed by the addition of paraformaldehyde and subsequent heating. Compound **6** is obtained in moderate yield (53 %).

Once **6** is isolated, the protected phenol can then be deprotected, using $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$ at room temperature, to yield spacer **7** as an orange solid in a moderate yield (60 %).

Once the three spacer moieties had been synthesized, the unsymmetrical salen ligands **9-11** were prepared via a one-pot synthesis (Fig. 9), adapting published experimental procedures.^{26a,27}

First, commercially available 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde was dissolved in anhydrous methanol and stirred at room temperature with the ammonium salt **8**, previously synthesized in excellent yields from 1,2-cyclohexanediamine and hydrogen chloride. After 4 hours the spacer was dissolved in a mixture of dichloromethane and triethylamine was added. After 4 more hours at 25 °C, the ligand was extracted and purified by column chromatography to give the corresponding compounds **9-11** as yellow-orange solids in good yields (55-71 %). Thus, the sequential addition of two different salicylaldehyde moieties allows for the synthesis of various unsymmetrical salen ligands in reasonable to good yields.

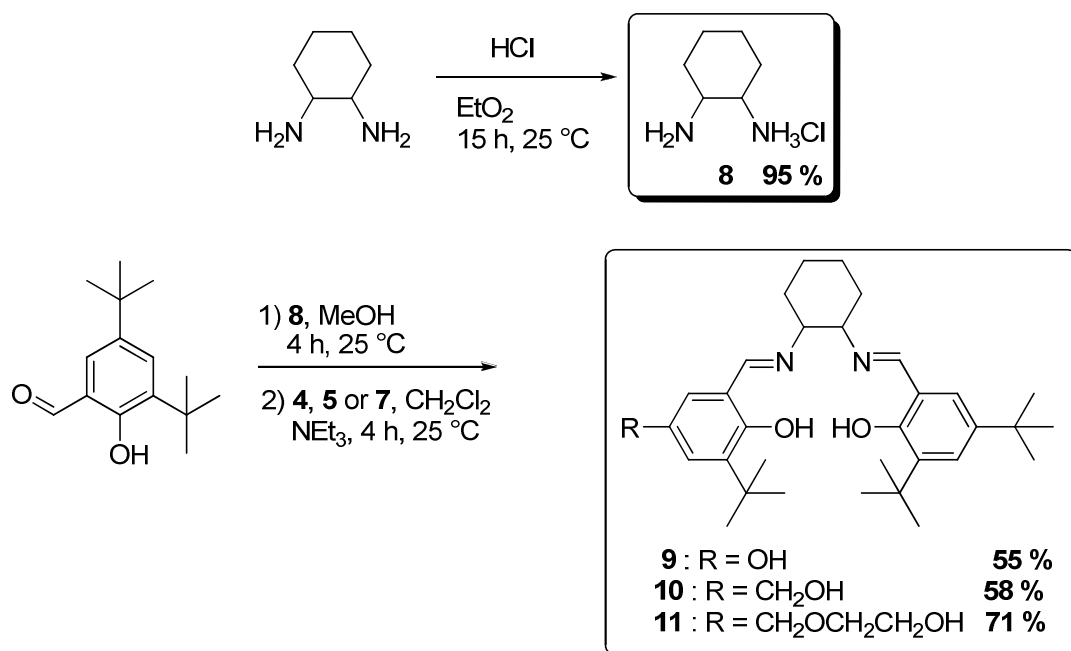


Figure 9 : Synthesis of the salen ligands 9-11.

Having three salen ligands in hands, two methodologies are possible to access the supported Al catalysts : (i) the grafting of the salen ligand onto the solid support with a subsequent Al complexation; (ii) the synthesis of the Al complex (in solution) and its subsequent grafting onto the solid support. Due to possible selectivity problems during the grafting reaction (as both the phenols and the spacer may react with the solid support) and for ease of analysis and characterization, the second approach was preferred.

I.3.2 Synthesis of the derived Al-salen species.

The unsymmetrical salen species **10** was first reacted with 1 equivalent of $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (toluene, 90 °C) to access the resulting salen-Al-OⁱPr species via an alcohol elimination pathway, hoping that the phenols would remain more reactive than the spacer's alcohol despite steric hindrance (**Fig. 10**). An insoluble product was however obtained, possibly consisting of various polynuclear Al species, suggesting that both the phenol and alcohol functions react with $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$.

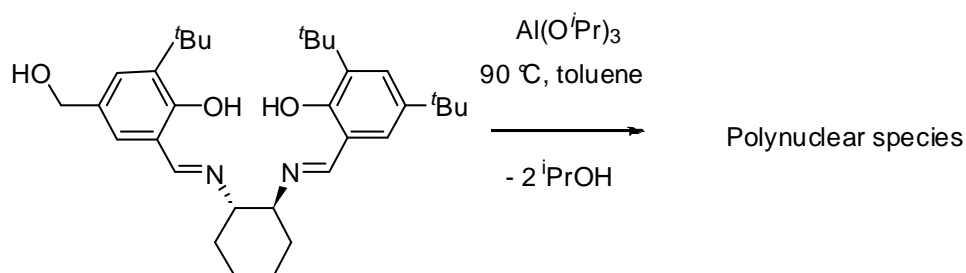


Figure 10 : Formation of a polynuclear specie when **10** reacts with $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$.

The same ligand was reacted with two equivalents of $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, as one equivalent of $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ may react with the N_2O_2 salen core, and the second equivalent of $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ with the spacer (**Fig. 11**).

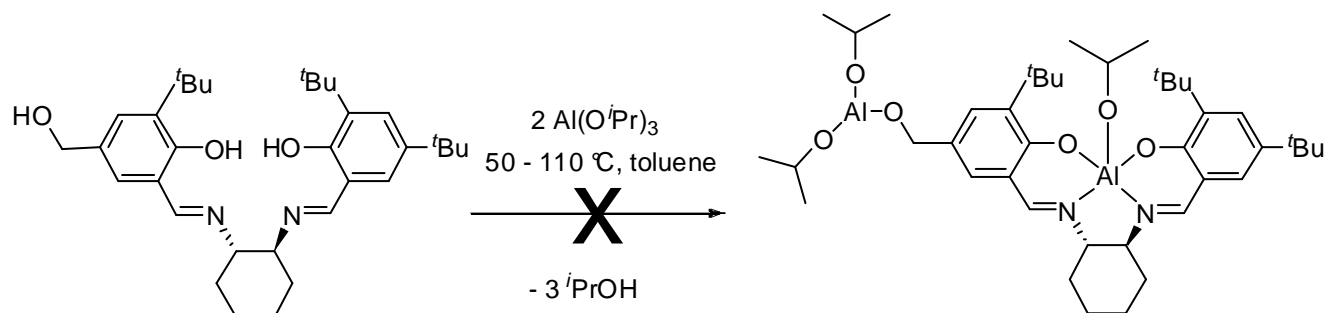


Figure 11 : Synthesis attempted for a salen-Al dinuclear alkoxide species.

In that case, the spacer's end (O^iPr) could then be directly supported on silica, allowing the obtention of the desired supported complexes. Yet, the 2/1 $Al(O^iPr)_3/salenH_2$ reaction consistently yielded an intractable mixture of products.

I.3.3 Protection of the salen ligand spacers.

To prevent the competitive reaction between the alcohol and phenol groups, the alcohol of the salen compounds had to be protected. The chloro-*tert*-butyldimethylsilyl (TBDMS-Cl) compound was picked as a protecting group as its steric hindrance allows the preferential protection of the alcohol spacer.²⁸ The protection reaction is depicted below (Fig. 12). The reaction between the salen ligand, the TBDMS protecting group and a dimethylaminopyridine (DMAP) catalyst leads to the desired protected salen molecules in good yields (54-80 %).

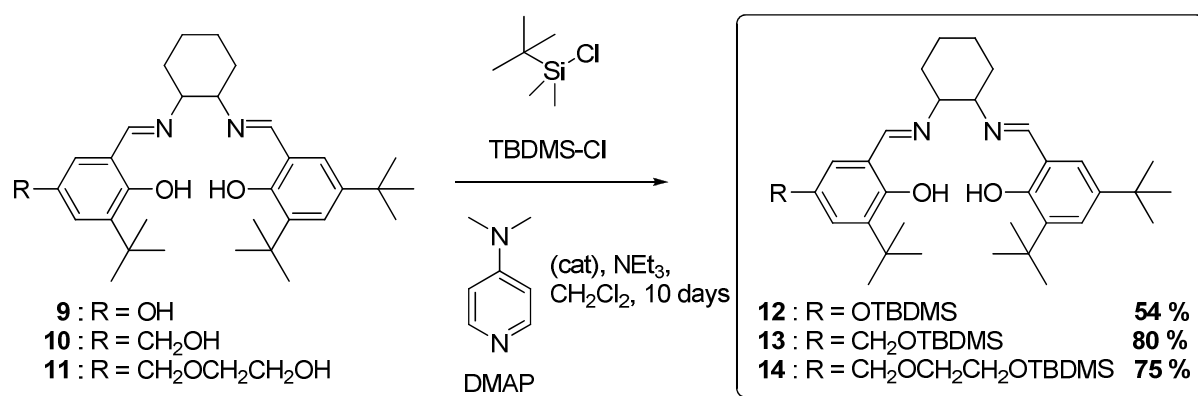


Figure 12 : Protection of the salen ligands 9-11.

I.3.4 Complexation of the protected salen ligands.

The protected ligands were then successfully converted to the corresponding salen- $Al-O^iPr$ species upon reaction of salen- H_2 with $Al(O^iPr)_3$ via elimination of isopropanol (Fig. 13).²⁹ Thus, $Al(O^iPr)_3$ reacts with **12** and **13** in toluene (110 °C, 15 h) to quantitatively yield the alkoxide complexes **15** and **16** (Fig. 13). However, under these conditions, the protected ligand **14** was observed not to react with $Al(O^iPr)_3$. It appears likely that the spacer in **14** sterically inhibits the activity of the N_2O_2 salen core.

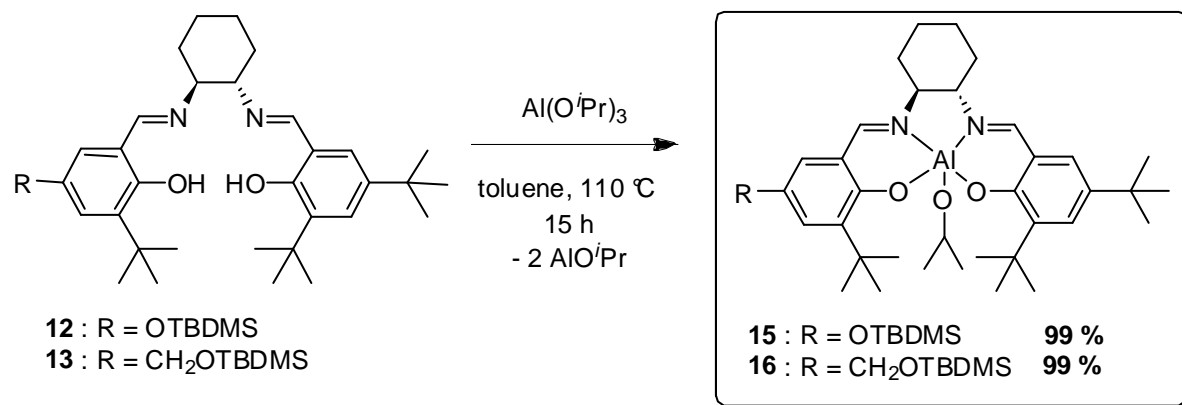


Figure 13 : Complexation of the ligands **12** and **13** with aluminium.

The reaction between compound **14** and the more reactive precursor AlMe₃ quantitatively yielded the alkyl complex **17** (Fig. 14). To obtain the corresponding Al-OBn derivative, compound **17** was reacted with benzyl alcohol to afford the alkoxide complex **18** in a quantitative yield.

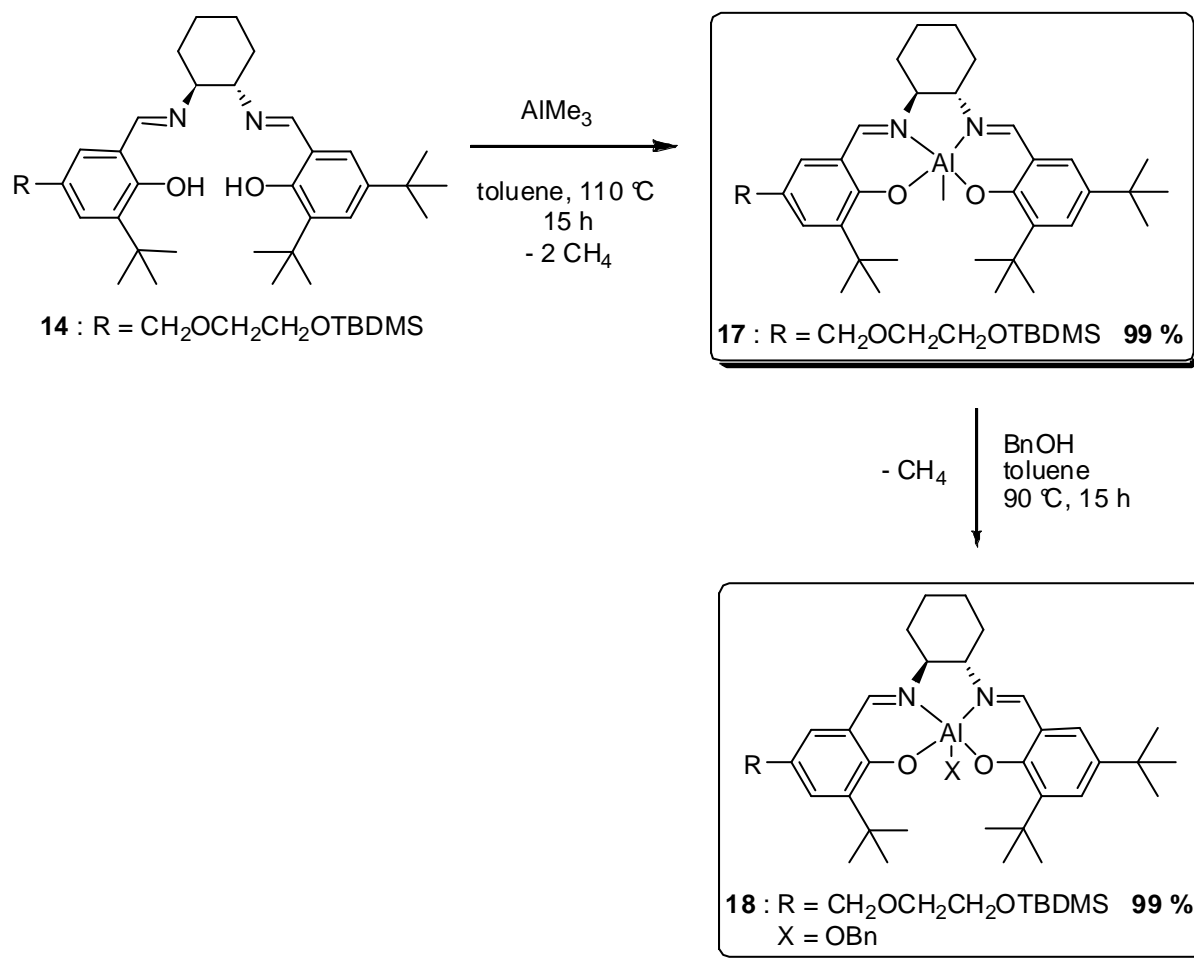


Figure 14 : Synthesis of the alkyl complex **17** and the alkoxide complex **18** from the protected ligand **14**.

Single crystals of **15** could be grown (from ether), unambiguously establishing its molecular structure (despite the poor quality of the X-ray data). As depicted in figure 15, the Al complex consists of a five coordinated Al metal center with an effectively $\eta^4(O,N,N,O)$ -chelated salen ligand. The geometry around the metal center is best described as a slightly distorted square based pyramid, with the N and O atoms being nearly co-planar (see the angles, **Fig. 15**). The top of the pyramid is occupied by the isopropoxide group. Addison et al. defined the geometric parameter $\tau = (\beta - \alpha)/60$ (with β and α being the angles opposite to each other in the xy plane containing the molecule), which is applicable to five-coordinate structures as an index of the degree of trigonality.³⁰ For a perfectly tetragonal geometry, τ is equal to zero, while it becomes one for a perfectly trigonal-bipyramidal geometry. In our case, $\tau = 0.20$, indicating that the structure is closer to a square-based pyramid. The bond lengths around the metal center are in the typical range for Al-N (2.01 Å average) and Al-O (1.77-1.82 Å) bonds. Finally, the presence of the silyl-protected spacer is confirmed.

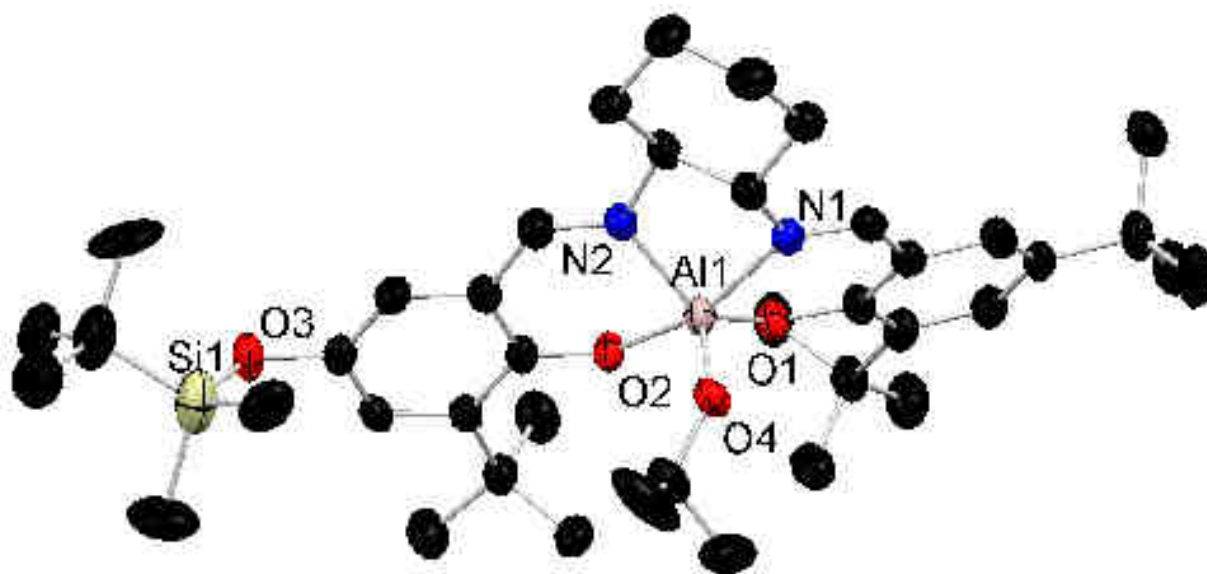


Figure 15 : Molecular structure of the Al complex **15** (Hydrogen atoms are omitted for clarity). Selected bond lengths (Å) and angles (deg) : Al(1)-N(1) = 2.012(5), Al(1)-N(2) = 2.008(3), Al(1)-O(1) = 1.771(3), Al(1)-O(2) = 1.822(5), Al(1)-O(4) = 1.732(3), N(1)-Al(1)-N(2) = 78.5(2), N(2)-Al(1)-O(2) = 88.9(2), O(2)-Al(1)-O(1) = 90.3(2), O(1)-Al(1)-N(1) = 88.8(2), O(1)-Al(1)-O(4) = 116.5(2), O(2)-Al(1)-O(4) = 105.2(2), N(1)-Al(1)-O(4) = 92.0(2), N(2)-Al(1)-O(4) = 107.3(2).

I.3.5 The use of salen Al alkoxide compounds **15**, **16** and **18** as ROP initiators of cyclic esters and cyclic carbonates.

Prior to their attachment to a solid support, compounds **15**, **16** and **18** were first tested for their ability to mediate the homogeneous ROP of cyclic esters/carbonates. Moreover, comparison of the present systems to reported salen-Al species (bearing no spacers) is of interest, as the influence of the spacer on the polymerization reaction should be established.

I.3.5.1. Application of the alkoxide compounds **15**, **16** and **18** in the ROP of *rac*-lactide.

All three (salen)Al complexes were found to initiate the ROP of *rac*-lactide albeit with moderate activity and stereoselectivity. The polymerization results are compiled in table 3 for various reaction conditions (toluene, 80-130 °C, 17-70 h, with/without BnOH).

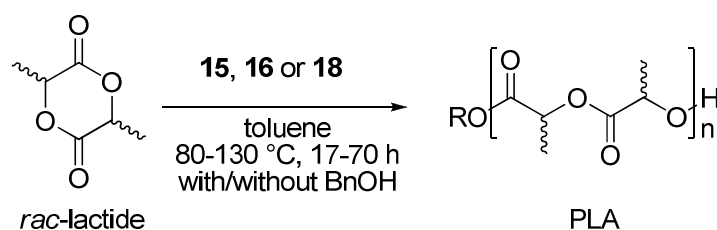


Figure 16 : ROP of *rac*-lactide initiated by complexes **15, **16** and **18**.**

Entry	Catalyst	Monomer	BnOH	T (°C)	Conv. (%)	$M_{n, \text{theo}}^a$	$M_{n, \text{calc}}^b$	PDI	P_m^c
1	15	<i>rac</i> -lactide	/	80	< 5	/	/	/	
2	15	<i>rac</i> -lactide	/	100	41	5904	3840	1.13	0.59
3	16	<i>rac</i> -lactide	/	80	10	1440	1295	1.10	
4	16	<i>rac</i> -lactide	/	130	39	5616	2139	1.26	0.31
5	18	<i>rac</i> -lactide	/	80	45	6480	4621	1.12	0.56
6	18^d	<i>rac</i> -lactide	/	80	95	13680	8978	1.09	
7	18	<i>rac</i> -lactide	5	80	16	461	408	1.01	

Polymerization conditions : 100 eq. of monomer, $[\text{Monomer}]_0 = 1 \text{ M}$, Toluene, 17 h. ^a Calculated using $M_{n, \text{theo}} = [\text{Monomer}]_0 / [\text{BnOH}]_0 \times M_{\text{monomer}} \times \text{Conv.}$ ^b Measured by GPC in THF (30 °C) using PS standards and corrected by the appropriate correcting factor (0.58). ^c Determined by ¹H NMR experiments. ^d $[\text{Monomer}]_0 = 1 \text{ M}$, Toluene, 70 h.

Table 3 : Results of the ROP of *rac*-lactide using complexes **15, **16** and **18** as initiators.**

Complex **15** is hardly active at 80 °C and a temperature of 100 °C is required for any decent *rac*-lactide ROP activity (41 % conversion to PLA, 17 h, 100 °C) (**entries 1-2, Tab. 3**). The PLA chain length does not match the theoretical value, suggesting transesterification reactions as the ROP proceeds. The obtained PLA is isotactic-enriched ($P_m = 0.59$, see figure 1 in the experimental section). As a comparison, Feijen et al. obtained an isotactic stereoblock PLA ($P_m = 0.92$) using an isopropoxide complex bearing the Jacobsen ligand (70-130 °C, 2-24 days, PDI = 1.04-1.37).²⁹

Complex **16**, which contains the spacer OCH₂TBDMS, is less active than species **15** (39 % conversion to PLA, 17 h, 130 °C) (**entries 3-4, Tab. 3**). It is inactive at 100 °C. Once again, the chain length does not match the theoretical value, while the polydispersity remains relatively narrow (PDI = 1.26) although a bit broader than that with complex **15**. This can be explained by the higher heating temperature of **16** compared to **15**, which may favor transesterification reactions, decreasing the chain length and increasing the polydispersity. Furthermore and remarkably, the obtained PLA is heterotactic-enriched ($P_m = 0.39$, i.e. $P_r = 0.61$, see figure 2 in the experimental section).

Complex **18** yielded the best ROP results, with a ROP proceeding at 80 °C (45 % conversion to PLA, 17 h, 80 °C). The conversion is nearly quantitative within 3 days, but the chain length is shorter than the theoretical value (**entries 5-6, Tab. 3**). However, the polydispersity is very low (PDI = 1.09-1.12), and the obtained PLA is isotactic-enriched ($P_m = 0.56$, see figure 3 in the experimental section). Adding some amount of alcohol in order to achieve a better control of the ROP process, significantly slowed down the reaction since the conversion decreases from 45 % to 16 % (**entry 7, Tab. 3**).

The GPC spectrum of the PLA produced with initiator **18** shows a monomodal and well-defined polymer, exhibiting narrow polydispersity (**Fig. 17**), which further confirms the controlled character of the ROP.

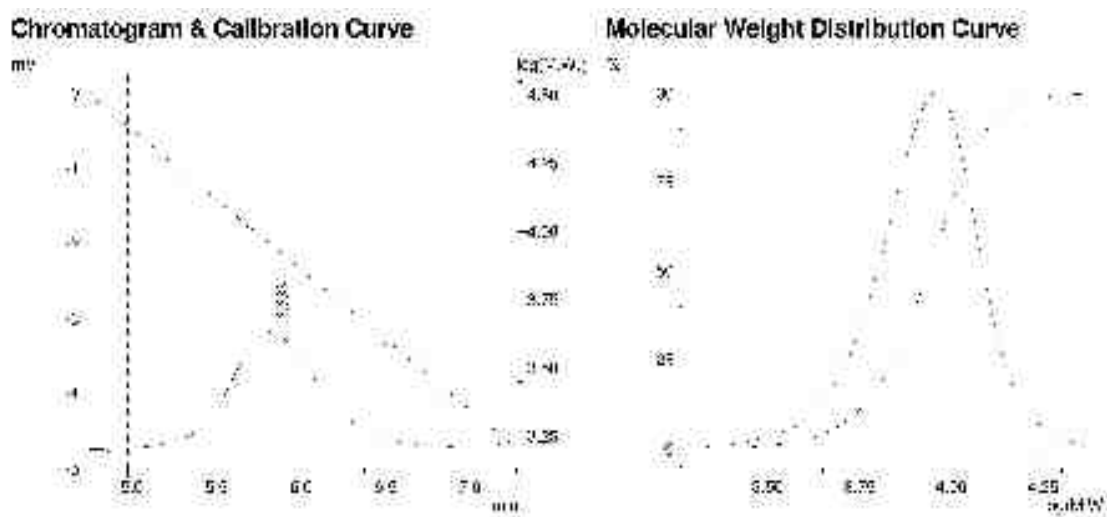


Figure 17 : SEC traces of isolated PLA prepared via ROP of *rac*-lactide by the (salen)Al-OBn complex **18**. (Conditions : 100 equiv. of *rac*-lactide, 80 °C, toluene, 45 % conversion, 17 h).

Kinetic studies carried out for the (salen)Al-OBn complex **18** are all consistent with a ROP proceeding in a controlled manner. In particular, a linear correlation between the M_n (corrected) value of the formed PLA and the monomer conversion during the polymerization reaction is observed (**Fig. 18**), showing that the polymer chain grows linearly with the conversion. The first order kinetic in *rac*-lactide also agrees with a controlled ROP process (**Fig. 19**).

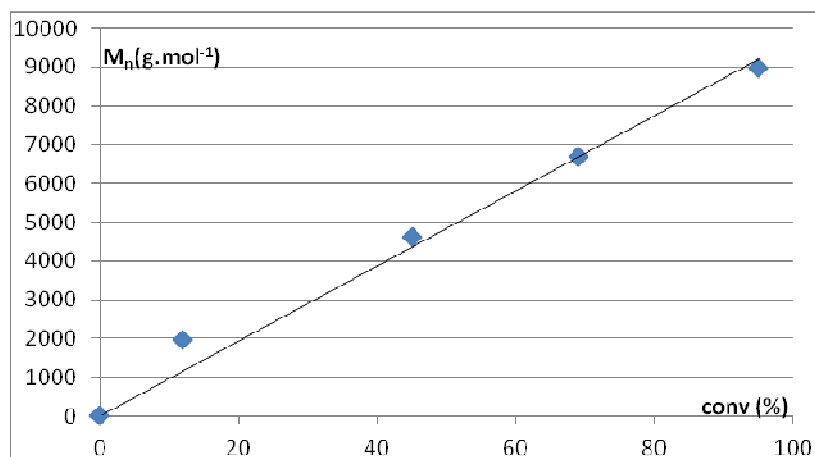


Figure 18 : Plot of M_n as a function of the time in the ROP of *rac*-lactide using the (salen)Al-OBn complex **18** as an initiator. (Conditions : 100 equivalents of *rac*-lactide (vs **18**), [*rac*-lactide]₀ = 1 M, toluene, 80 °C).

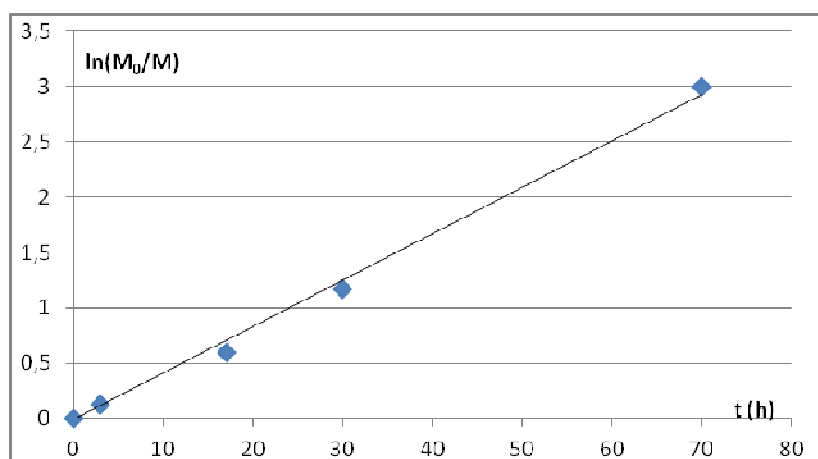


Figure 19 : Plot of $\ln(M_0/M)$ as a function of time in the ROP of *rac*-lactide using the (salen)Al-OBn complex 18 as an initiator. (Conditions : 100 equivalents of *rac*-lactide (vs 18), $[rac\text{-lactide}]_0 = 1 \text{ M}$, toluene, $80 \text{ }^\circ\text{C}$).

The MALDI-TOF spectrum of the prepared PLA agrees with a linear PLA bearing an OBn group at the end of its chain and substantial transesterification reactions during the ROP process (**Fig. 20-21**).

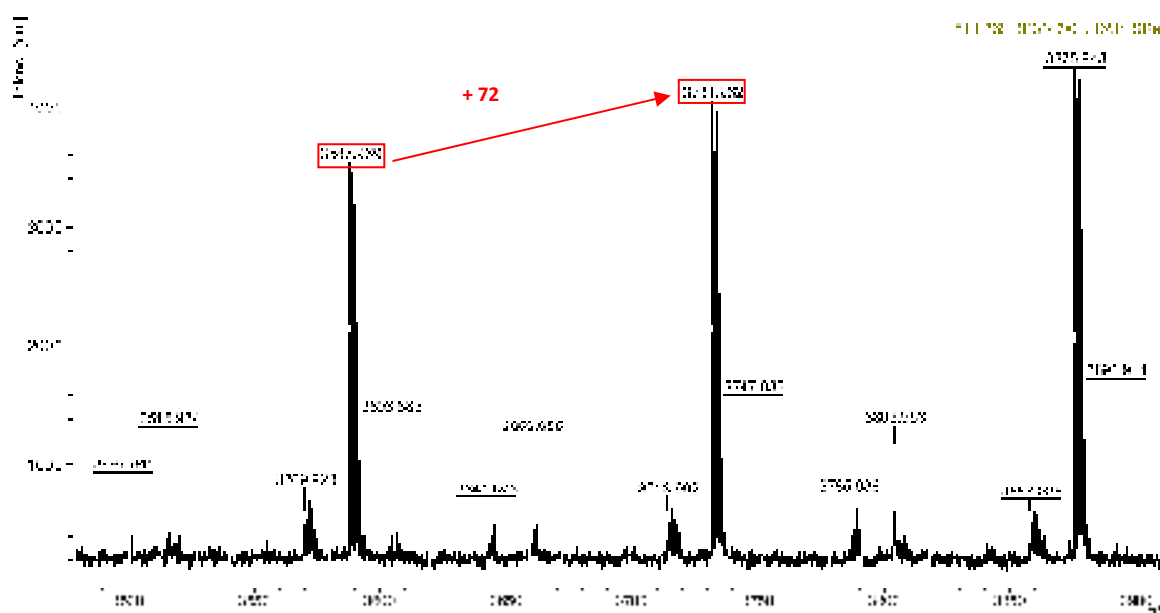


Figure 20 : The 3500-3900 atomic unit (a. u.) region of the MALDI-TOF spectrum of the PLA prepared by ROP of *rac*-lactide initiated using the (salen)Al-OBn complex 18. (Conditions: 100 equiv. *rac*-lactide, $[rac\text{-lactide}]_0 = 1 \text{ M}$, toluene, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, polymer isolated at 45 % conversion to PLA).

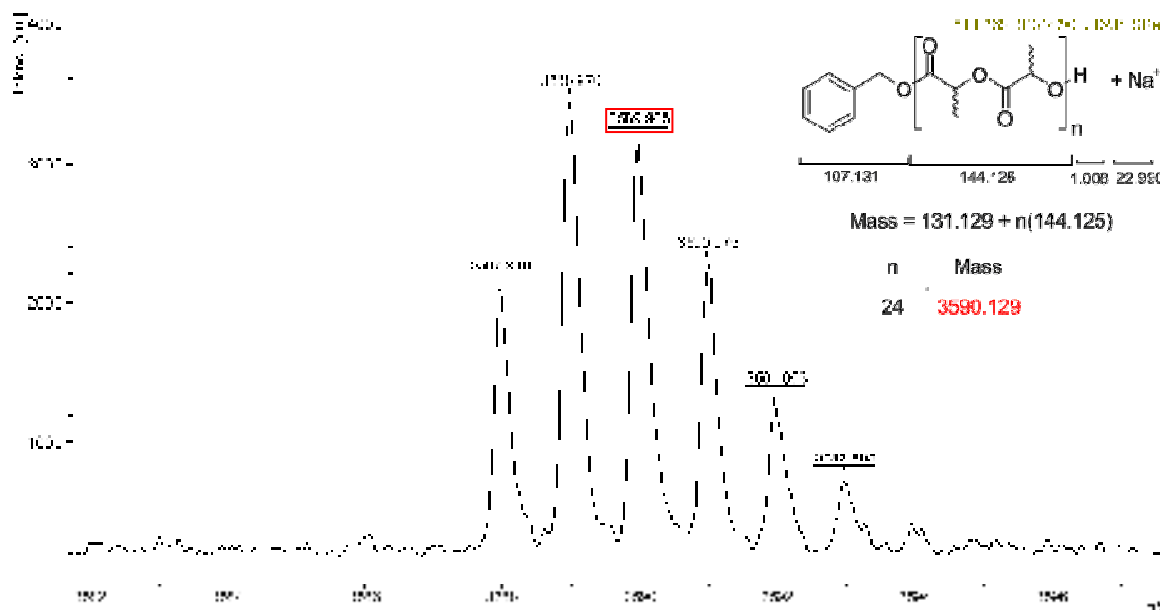


Figure 21 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PLA prepared by ROP of *rac*-lactide initiated using the (salen)Al-OBn complex **18**. (Conditions: 100 equiv. *rac*-lactide, [*rac*-lactide]₀ = 1 M, toluene, 80 °C, polymer isolated at 45 % conversion to PLA).

Altogether, these polymerization data agree with species **18** polymerizing *rac*-lactide in a coordination/insertion mechanism. Indeed, it can be noticed that the difference between two peaks on the spectrum is 72 (the mass of one lactic acid unit) and not 144 (the mass of one lactide unit), confirming the presence of transesterification reactions during the polymerization (**Fig. 20**). These detrimental chain transfer reactions also rationalize the shorter chain length (vs theoretical value).

In summary, all three compounds **15**, **16** and **18** are active catalysts for the ROP of *rac*-lactide. They yield shorter PLA chains than expected and narrow polydispersities (PDI = 1.01-1.26). Kinetic studies performed for complex **18** (the most active) and MALDI-TOF spectrometric data are consistent with a controlled ROP process, yielding in transesterified linear PLA bearing an OBn group.

All three catalysts lead to isotactic- or heterotactic-enriched PLA, while (salen)Al complexes bearing no spacer lead to isotactic stereoblock PLA. Thus, the presence of spacers significantly affects the stereoselectivity of these Al-salen systems. The inversion of the stereoselectivity of compound **16** compared to compounds **15** and **18** is one of the few examples of stereoselectivity switch observed

upon varying the chelating ligand's substituents. This clearly illustrates the importance of the spacers in the present stereocontrolled *rac*-lactide ROP process. The three complexes exhibit different alkoxide groups and arms of different nature (OR vs CH₂OR), both factors possibly influencing the nature and the level of stereocontrol in these ROP reactions.³³

1.3.5.2. Application of (salen)Al-OR compounds (**15**, **16** and **18**) in the ROP of TMC.

In view of the interest of the resulting material (PTMC), the salen compounds **15**, **16** and **18** were also tested in the homogeneous ROP of TMC (**Fig. 22**). The polymerization results are compiled in table 4 for two given sets of conditions (toluene, 80 °C, 17 h, with/without BnOH).

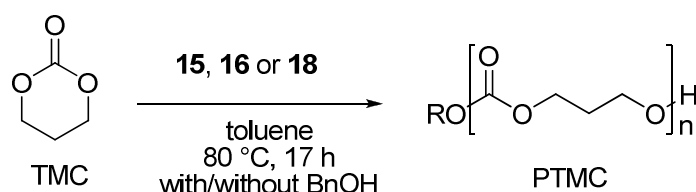


Figure 22 : ROP of TMC using initiators **15**, **16** and **18**.

All three compounds led to a nearly quantitative conversion of 100 equivalents of TMC to PTMC within 17 h at 80 °C (**entries 1, 3 and 5, Tab. 4**). However, the chain lengths do not match the theoretical values for **15** and **16** and very high polydispersities are observed (PDI > 2), which is indicative of a poorly controlled ROP process. To improve chain length control, alcohol was added to act as a chain transfer agent (**entries 2, 4 and 6, Tab. 4**). No significant change, either regarding the activity or the chain length control, was observed.

As earlier observed in the ROP of *rac*-lactide, the (salen)Al-OBn complex **18** yielded the best results (control and activity) in the ROP of TMC among the three Al compounds tested (**entries 5-6, Tab. 4**).

Entry	Catalyst	Monomer	BnOH	Conversion (%)	$M_{n, theo}^a$	$M_{n, calc}^b$	PDI
1	15	TMC	/	94	9588	14233	2.30
2	15	TMC	5	100	2040	2588	1.32
3	16	TMC	/	98	9996	14085	2.73
4	16	TMC	5	100	2040	2547	1.44
5	18	TMC	/	98	9996	9633	2.41
6	18	TMC	5	95	1938	1647	1.29

Polymerization conditions : 100 eq. of monomer, $[Monomer]_0 = 1 M$, Toluene, 80 °C, 17 h. ^a Calculated using $M_{n,theo} = [Monomer]_0/[BnOH]_0 \times M_{monomer} \times Conv.$ ^b Measured by GPC in THF (30 °C) using PS standards and corrected by the appropriate correcting factor (0.57, 0.76 or 0.88).³⁴

Table 4 : ROP of TMC initiated using complexes 15, 16 and 18 as initiators.

The GPC spectrum of PTMC derived from the ROP by species **18** features a monomodal and well-defined polymer, with a narrow polydispersity (**Fig. 23**), while the MALDI-TOF data of the prepared PTMC agree with a linear polymer bearing an OBn group at the end of its chain (**Fig. 24**). As expected, the difference between two peaks on the spectrum is 102 a. u. (the mass of one TMC unit).

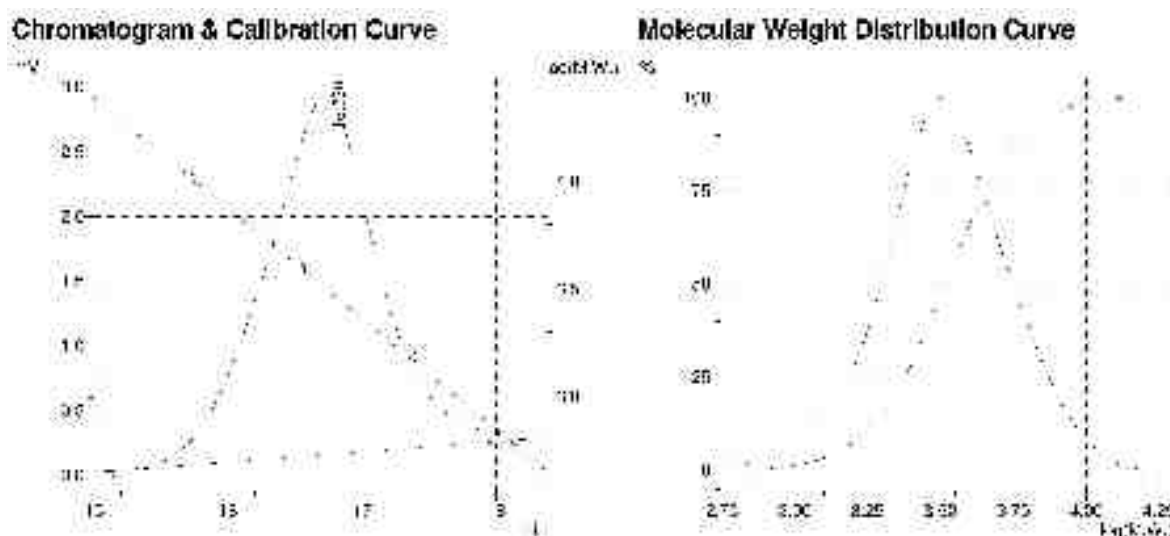


Figure 23 : SEC traces of isolated PTMC prepared via ROP of TMC initiated by the (salen)Al complex 18. (Conditions: 100 equiv. of TMC, 5 equiv. BnOH, 80 °C, toluene, 95 % conversion, 17 h).

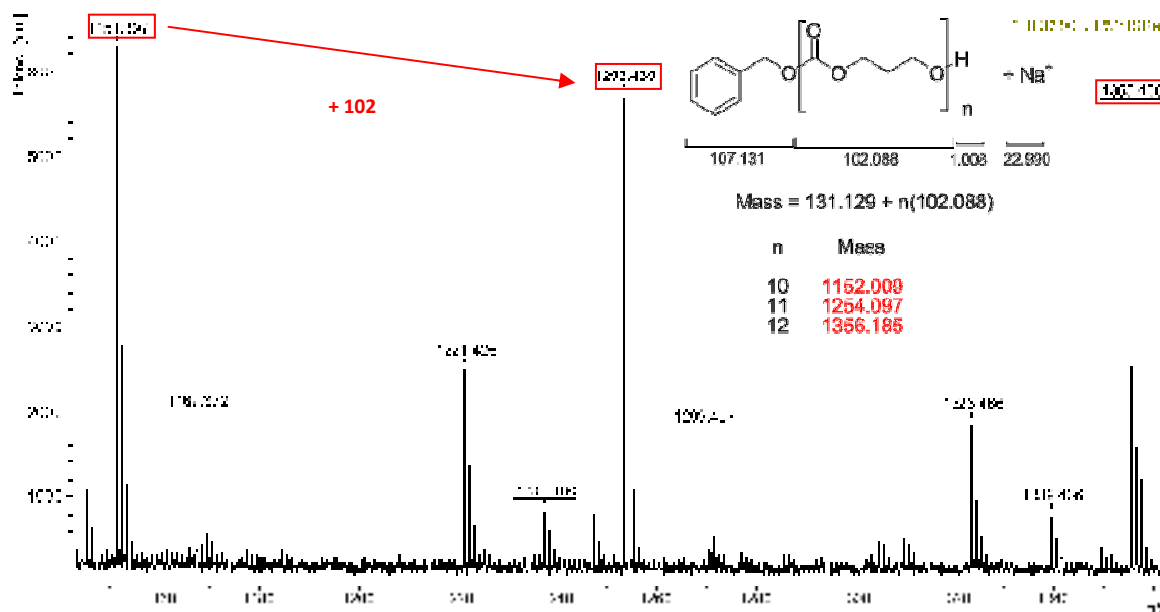


Figure 24 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PTMC prepared by ROP of TMC initiated using the (salen)Al complex **18**. (Conditions: 100 equiv. TMC, 5 equiv. BnOH, [TMC]₀ = 1 M, toluene, 80 °C, polymer isolated at 95 % conversion to PTMC).

In summary, all three compounds **15**, **16** and **18** are active catalysts of the ROP of TMC. Compounds **15** and **16** yield longer PTMC chains than expected in contrast to compound **18**, where the observed M_n match well with the theoretical values. Polydispersities were observed to decrease upon addition of BnOH (PDI = 2.30-2.73 (absence of alcohol) vs 1.29-1.44). The MALDI-TOF spectrum registered for complex **18** is consistent with a linear PTMC bearing an OBn group.

1.3.5.3. Application of the alkoxide compounds **15**, **16** and **18** in the ROP of ϵ -caprolactone.

The compounds **15**, **16** and **18** were also tested as ϵ -caprolactone ROP initiators (**Fig. 25**). The polymerization results are compiled in table 5 (toluene, 80 °C, 17 h, with/without BnOH) and all polymerization data suggest a well-controlled ROP process in the presence of an alcohol source.

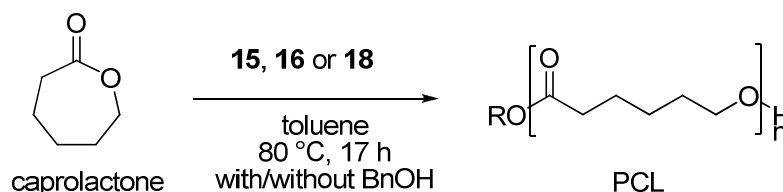


Figure 25 : ROP of ϵ -caprolactone using initiators **15**, **16** and **18**.

Entry	Catalyst	Monomer	BnOH	Conversion (%)	$M_{n, theo}^a$	$M_{n, calc}^b$	PDI
1	15	ϵ -caprolactone	/	98	11172	16325	1.64
2	15	ϵ -caprolactone	5	100	2280	3075	1.41
3	16	ϵ -caprolactone	/	100	11400	12345	1.63
4	16	ϵ -caprolactone	5	100	2280	3351	1.55
5	18	ϵ -caprolactone	/	100	11400	17401	1.48
6	18	ϵ -caprolactone	5	70	1596	1442	1.14

Polymerization conditions : 100 eq. of monomer, $[Monomer]_0 = 1 M$, Toluene, 80 °C, 17 h. ^a Calculated using $M_{n,theo} = [Monomer]_0/[BnOH]_0 \times M_{monomer} \times Conv.$ ^b Measured by GPC in THF (30 °C) using PS standards and corrected by the appropriate correcting factor (0.56).^{31b}

Table 5 : Results of the ROP of ϵ -caprolactone using complexes **15, **16** and **18** as initiators.**

As earlier observed in the ROP of *rac*-lactide and TMC, the (salen)Al complex **18** afforded the best ROP control (upon BnOH addition) in the ROP of ϵ -caprolactone among the three Al compounds tested. Again, the activity of complex **18** is lower than those of complexes **15** and **16** (70 % conversion to PCL vs 100 %), but the chain length matches the theoretical value and the polydispersity is low (PDI = 1.14) (entry **6**, Tab. 5).

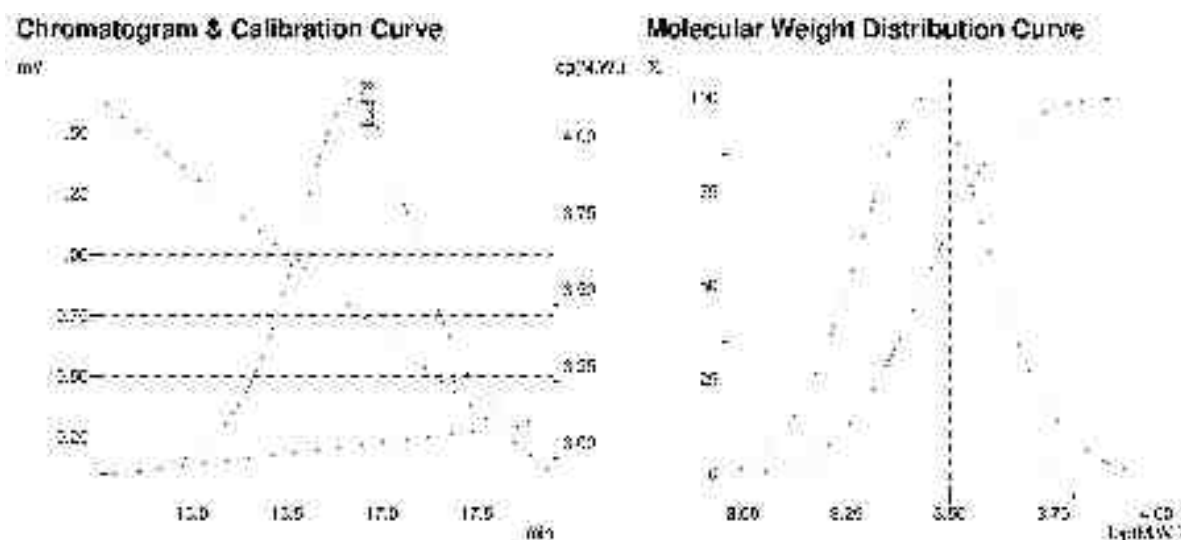


Figure 26 : SEC traces of isolated PCL prepared via ROP of ϵ -caprolactone using the (salen)Al-OBn complex **18 as an initiator. (Conditions: 100 equiv. of ϵ -caprolactone, 5 equiv. of BnOH, 80 °C, toluene, 70 % conversion, 17 h).**

The GPC spectrum shows a monomodal and well-defined polymer, exhibiting narrow polydispersity (**Fig. 26**), while the MALDI-TOF data of the prepared PCL agrees with a linear polymer bearing an OBn group at the end of its chain (**Fig. 27**). It can be noticed that the difference between two peaks on the spectrum is 114 a. u. (the mass of one ϵ -caprolactone unit).

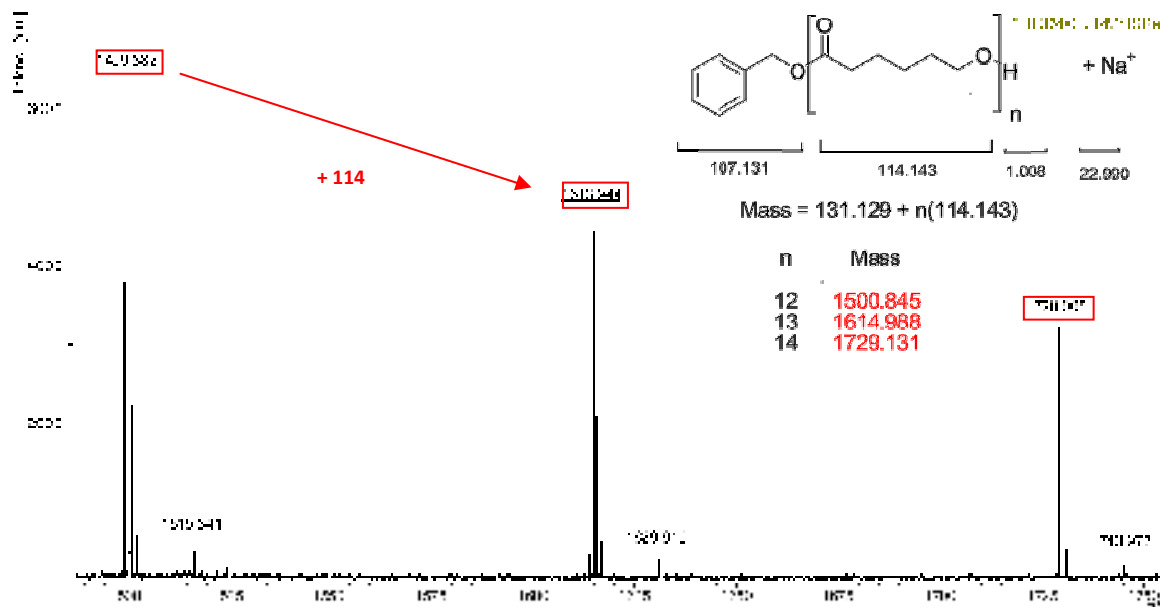


Figure 27 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PCL prepared by ROP of ϵ -caprolactone initiated by the (salen)Al-OBn complex **18**. (Conditions: 100 equiv. ϵ -caprolactone, 5 equiv. BnOH, [ϵ -caprolactone]₀ = 1 M, toluene, 80 °C, polymer isolated at 70 % conversion to PCL).

In summary, all three compounds **15**, **16** and **18** are active catalysts of the ROP of ϵ -caprolactone. Complexes **15** and **16** yield higher PCL chains than expected and high polydispersities (PDI = 1.41-1.64). The system **18**/BnOH allows the obtention of a linear polymer bearing an OBn group, and exhibiting controlled chain length and narrow polydispersity (PDI = 1.14).

I.3.6 Deprotection of the spacers.

After having tested compounds **15**, **16** and **18**, we aimed at the deprotection of the spacers for subsequent grafting on a Merrifield resin or silica (**Fig. 4**).³⁵

1.3.6.1. Deprotection using tetrabutylammonium fluoride (TBAF).

The most widely used reagent to deprotect a silyl ether moiety is TBAF,^{35g} with the formation of a very strong Si-F bond being the driving force. Thus, an alcoholate function may be recovered on the spacer after deprotection. However commercially available TBAF is a tri-hydrate. Thus, the synthesis of anhydrous TBAF ($(\text{Bu})_4\text{N}^+$, F^- as described) has been envisaged according to a literature procedure depicted in figure 28.³⁶

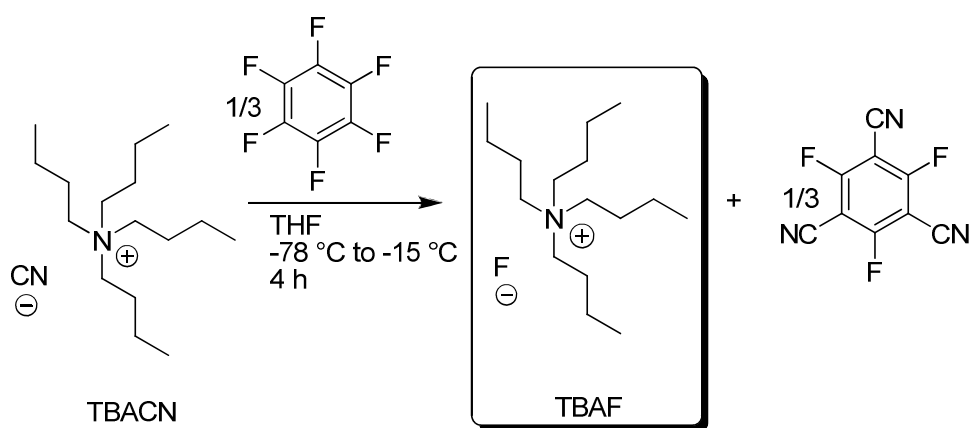


Figure 28 : Synthesis of anhydrous TBAF.

Yet, we were unable to reproduce the synthesis of anhydrous TBAF. Instead, we attempted drying commercial TBAF, under high vacuum (40 °C, 7 days).³⁷ Heating it higher can lead to the decomposition of the salt to tetrabutylammonium bifluoride, tributylamine and 1-butene.³⁸ Unfortunately, the ^1H NMR spectrum of the product using this procedure showed that the TBAF was not completely dehydrated, with the presence of 0.3 equivalents of water per TBAF, that could not be further removed (as Cox et al. reported).³⁶ Indeed, as fluoride is such a strong hydrogen bond acceptor, it is near impossible to totally dry hydrated samples. Thus, it nevertheless was used “nearly anhydrous” (**Fig. 29**) but the reaction between **16** and “nearly anhydrous” TBAF led to the complex’s hydrolysis, as observed by ^1H NMR (presence of the Ph-OH signals). Thus, the small amount of water in TBAF was certainly sufficient to cause this decomplexation, showing how important it is to work with extremely anhydrous reactants for this deprotection reaction.

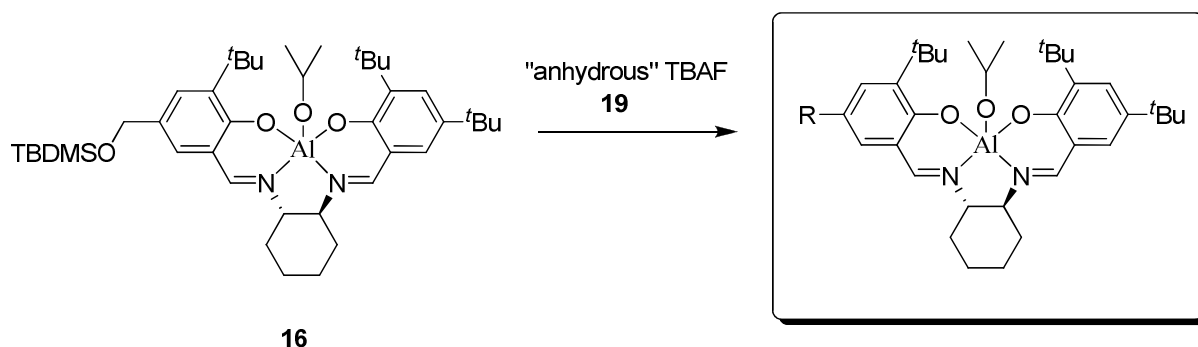


Figure 29 : Attempted procedure used to deprotect the spacer using “anhydrous” TBAF.

I.3.6.2. Deprotection using potassium fluoride (KF).

Potassium fluoride (KF) can also be used to deprotect silyl ethers in an anhydrous fashion.^{35g} KF is an anhydrous salt. It is insoluble in organic solvent, but crown ether can complex the potassium and the resulting entity is soluble in polar and non-polar aprotic solvents.³⁹ Thus, a “naked” fluoride can react with the silyl protecting group (**Fig. 30**).

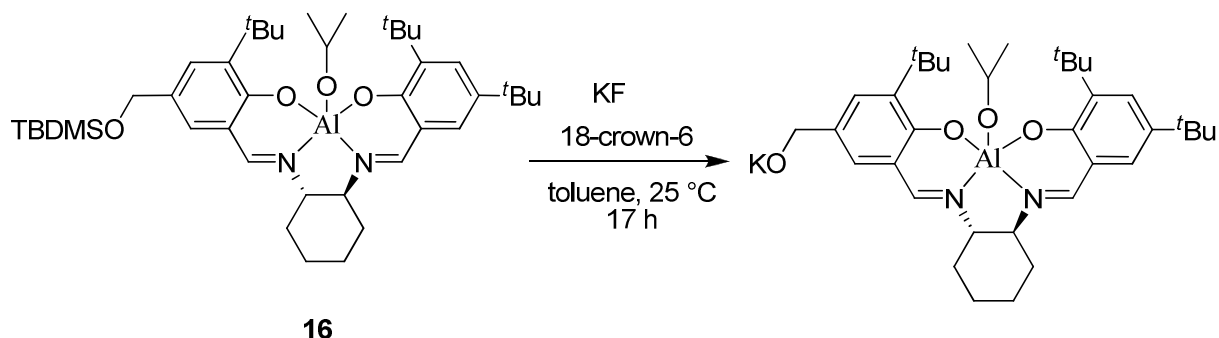


Figure 30 : Attempted procedure used to deprotect the spacer of complex 16 using a “naked” fluoride.

Several reaction conditions were tested (reaction temperature, time or concentration), but a degradation of the product was systematically observed. Thus, the deprotected compound could not be prepared.

I.3.7 Other approaches for the spacers deprotection.

I.3.7.1. Modifying the spacers protecting group.

Replacing the protecting group (i.e. the bulky Si^tBuMe₂) for a less hindering one, easier to remove, was attempted. Thus, the reaction of complex **10** with triethoxysilane (a much smaller group

than TBDMS), in the presence of Grubbs catalyst (5-10 mol%) was performed according to an adapted literature procedure (**Fig. 31**).⁴⁰ Although several conditions were tested (modifying the catalytic amount of the Ru catalyst, the temperature, time and concentration), complicated mixtures of compounds were systematically obtained.

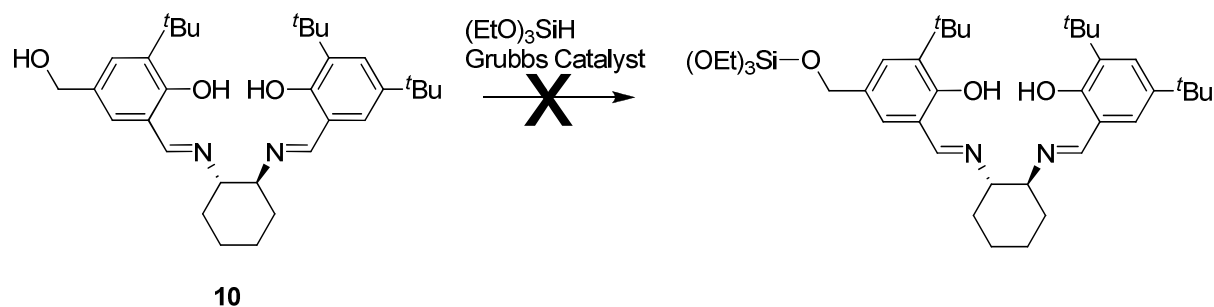


Figure 31 : Attempted procedure used to protect compound **10** with triethoxysilane.

1.3.7.2. Modifying the spacers end group.

The synthesis of a salen ligand bearing a chloride-ended spacer was also studied (**Fig. 32**). This type of ligand can potentially be grafted onto OH-functionalized polystyrene (Wang resins).^{10a} The synthesis of such ligands was expected to proceed as those of compounds **4**, **5** and **7** (**Fig. 7**). However, the expected product could not be obtained in a pure form.

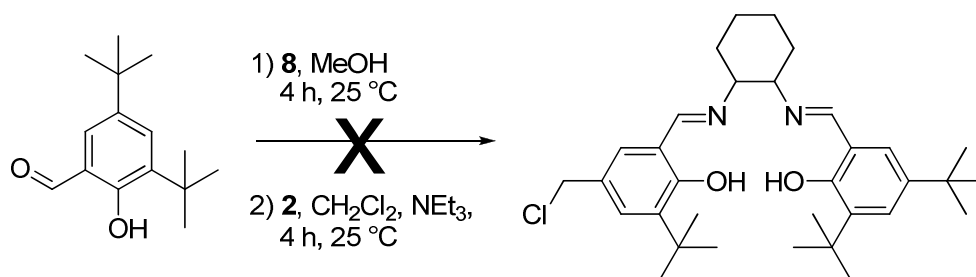


Figure 32 : Attempt to synthesize a salen ligand bearing a chloride spacer.

1.3.7.3. Perspectives : modifying the synthesis methodology.

Since the spacers of salen-Al complexes could not be deprotected, another synthesis methodology should be thought about. As highlighted above, the future work in this area in the laboratory will focus on supporting the salen ligand prior to complexation to Al (**Fig. 33**). The lack of time precluded me from carrying out this work myself.

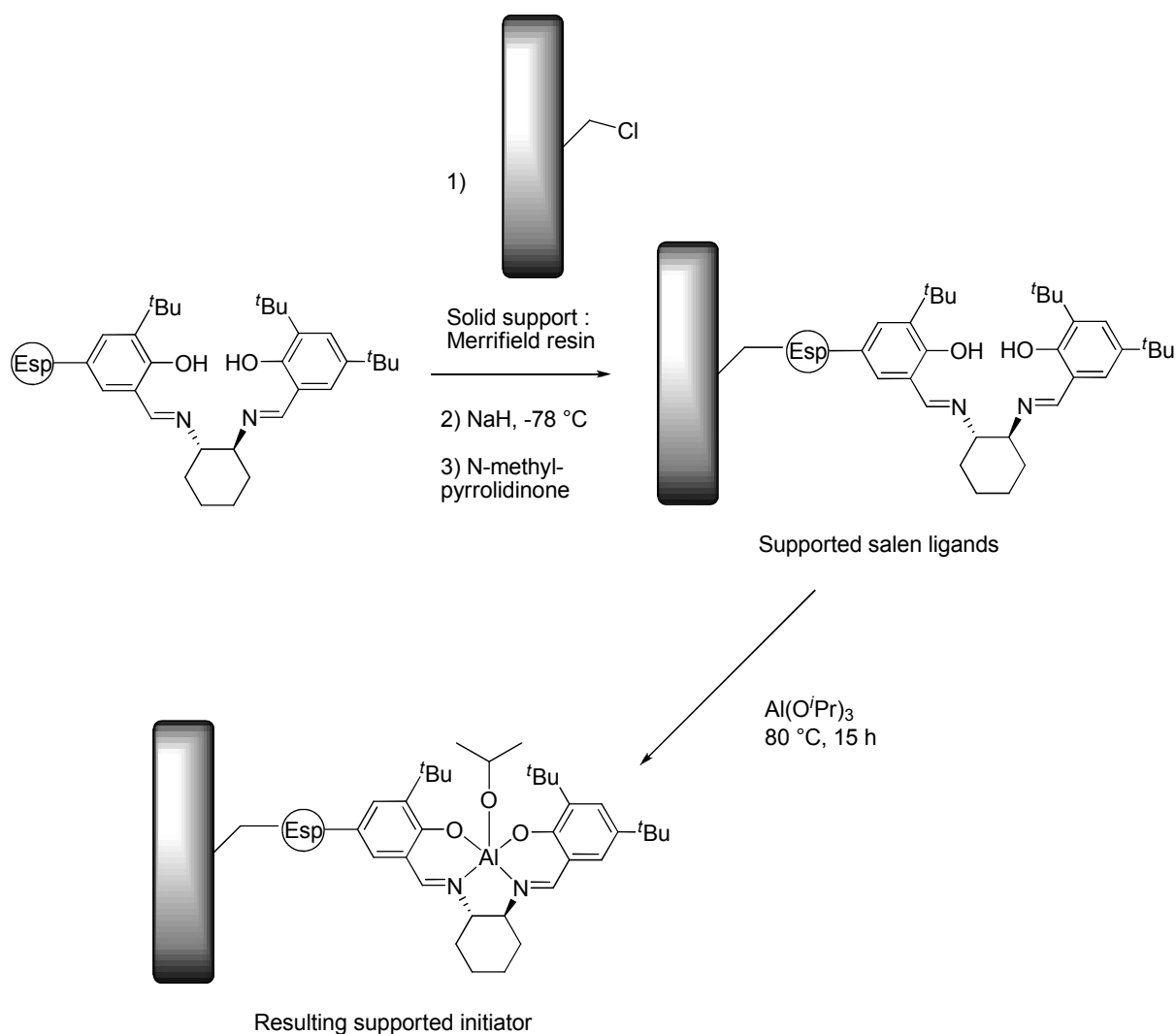


Figure 33 : New methodology for the synthesis of supported (salen)aluminium catalysts, taking the example of the Merrifield resin support.

I.3.8 Conclusions.

Despite the thus far unsuccessful grafting of the synthesized (salen)Al complexes, these studies brought to light the fact that the functionalized arms on the salen backbone could be detrimental to the stereoselectivity of the ROP reaction. Thus, the obtained PLA are less isotactic than those reported in the literature for related (salen)Al complexes but bearing no functionalized arms. The inversion of the stereoselectivity of compound **16** compared to compounds **15** and **18** is one of the few examples of stereoselectivity switch for a given set of metal-chelate species, clearly illustrating the importance of the chelating ligand bearing the spacers on the ROP stereoselectivity.

I.4. Résumé.

De nouveaux ligands salen portant des bras fonctionnalisés par des alcools terminaux ont été synthétisés. Les bras ont été protégés afin de permettre la complexation sur l'aluminium ce qui a permis l'obtention de trois complexes (salen)Al (**Fig. 34**).

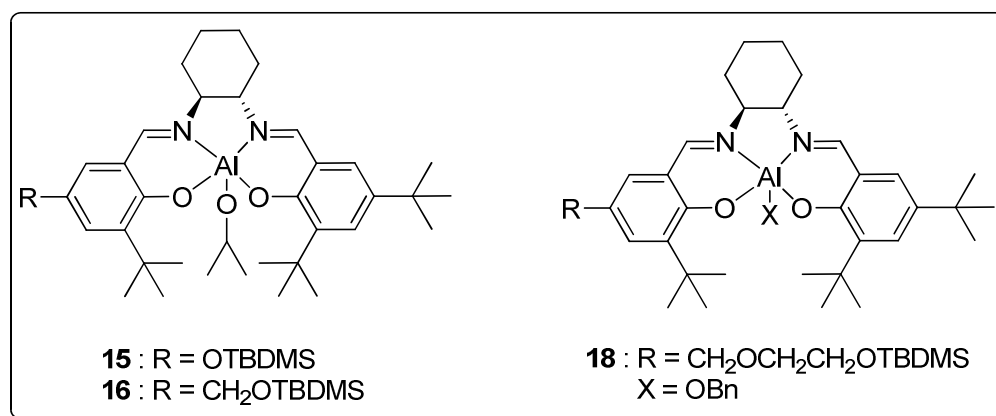


Figure 34 : Complexes (salen)Al portant des bras protégés synthétisés et testés en ROP d'esters/carbonate cycliques (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone, TMC).

Ces complexes ont été testés avec succès en tant qu'initiateurs de ROP de *rac*-lactide, d' ϵ -caprolactone et de TMC en milieu homogène (**Tab. 6-8**). Le complexe **18** est le plus performant, en termes d'activité et de contrôle de polymérisation (contrôle de longueur de chaînes, faible polydispersité). Dans le cas du *rac*-lactide, du PLA modérément isotactique ou hétérotactique a été obtenu, contrairement au PLA purement isotactique-stéréoblock reportés dans la littérature mais formé en utilisant des complexes (salen)Al non fonctionnalisés. L'inversion de stéréosélectivité observée en ROP de *rac*-lactide entre les complexes **16** et **15** et **18** est un des rares exemples de ce type d'inversion, illustrant clairement l'importance du ligand chélatant portant les bras fonctionnalisés sur la stéréorégularité du PLA formé. Les trois complexes présentent des groupements alkoxydes différents ainsi que des bras de différentes longueurs et nature (OR vs CH₂OR), ce qui peut être crucial pour la nature et le niveau de stéréocontrôle de ces réactions.

Entrée	Catalyseur	Monomère	BnOH	T (°C)	Conv. (%)	$M_{n,theo}^a$	$M_{n,calc}^b$	PDI	P_m^c
1	15	<i>rac</i> -lactide	/	80	< 5	/	/	/	
2	15	<i>rac</i> -lactide	/	100	41	5904	3840	1.13	0.59
3	16	<i>rac</i> -lactide	/	80	10	1440	1295	1.10	
4	16	<i>rac</i> -lactide	/	130	39	5616	2139	1.26	0.31
5	18	<i>rac</i> -lactide	/	80	45	6480	4621	1.12	0.56
6	18^d	<i>rac</i> -lactide	/	80	95	13680	8978	1.09	
7	18	<i>rac</i> -lactide	5	80	16	461	408	1.01	

Conditions de polymérisation : 100 équiv. de monomère, $[Monomère]_0 = 1 M$, Toluène, 17 h. ^a Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [Monomère]_0/[BnOH]_0 \times M_{monomère} \times Conv.$ ^b Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié. ^c Déterminé par ¹H NMR. ^d $[Monomère]_0 = 1 M$, Toluène, 70 h.

Tableau 6 : Résultats pour la ROP de *rac*-lactide initiée par les complexes 15, 16 et 18.

Entrée	Catalyseur	Monomère	BnOH	Conv. (%)	$M_{n,theo}^a$	$M_{n,calc}^b$	PDI
1	15	TMC	/	94	9588	14233	2.30
2	15	TMC	5	100	2040	2588	1.32
3	16	TMC	/	98	9996	14085	2.73
4	16	TMC	5	100	2040	2547	1.44
5	18	TMC	/	98	9996	9633	2.41
6	18	TMC	5	95	1938	1647	1.29

Conditions de polymérisation : 100 équiv. de monomère, $[Monomère]_0 = 1 M$, Toluène, 80 °C, 17 h. ^a Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [Monomère]_0/[BnOH]_0 \times M_{monomère} \times Conv.$ ^b Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié.

Tableau 7 : Résultats pour la ROP d' ϵ -caprolactone initiée par les complexes 15, 16 et 18.

Entrée	Catalyseur	Monomère	BnOH	Conv. (%)	$M_{n,theo}^a$	$M_{n,calc}^b$	PDI
1	15	ϵ -caprolactone	/	98	11172	16325	1.64
2	15	ϵ -caprolactone	5	100	2280	3075	1.41
3	16	ϵ -caprolactone	/	100	11400	12345	1.63
4	16	ϵ -caprolactone	5	100	2280	3351	1.55
5	18	ϵ -caprolactone	/	100	11400	17401	1.48
6	18	ϵ -caprolactone	5	70	1596	1442	1.14

Conditions de polymérisation : 100 équiv. de monomère, $[Monomère]_0 = 1 M$, Toluène, 80 °C, 17 h . ^a Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [Monomère]_0/[BnOH]_0 \times M_{monomère} \times Conv.$ ^b Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié.

Tableau 8 : Résultats pour la ROP du TMC initiée par les complexes 15, 16 et 18.

Les tentatives menées afin de déprotéger les bras de ces complexes n'ont pas abouti aux produits désirés. Cette déprotection est essentielle afin de retrouver des bras fonctionnalisés par des alcools terminaux pour les greffer sur un support solide. Ces entités supportées pourraient alors être testées en ROP du *rac*-lactide en milieu hétérogène, afin de conduire à des stéréocomplexes de PLA, qui sont les PLA présentant les meilleures propriétés thermiques et mécaniques actuellement. L'approche doit être revue, et le greffage des ligands sur un support solide devra précéder la complexation sur l'aluminium (**Fig. 35**).

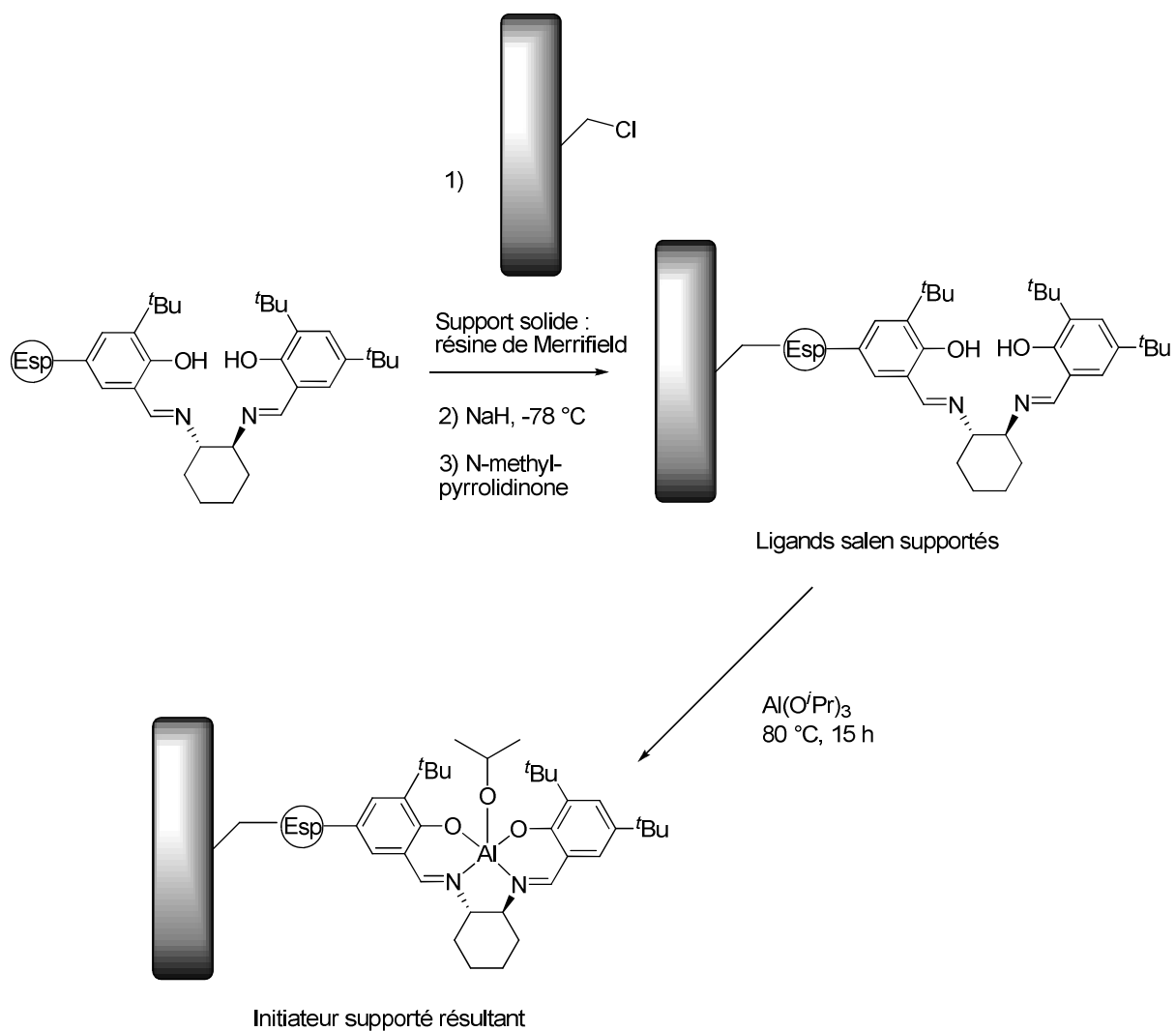


Figure 35 : Nouvelle méthodologie envisagée pour la synthèse de catalyseurs (salen)Al supports, en prenant l'exemple d'une résine de Merrifield en tant que support solide.

References

- (1) a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147. b) A. Amgoune, L. Lavanat, C. M. Thomas, Y. Chi, R. Welter, S. Dagorne, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2005**, *24*, 6279.
- (2) a) H. Shirahama, A. Ichimaru, C. Tsutsumi, Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2005**, 438. b) H. Tsuji, Y. Ikada, *Polymer* **1999**, *40*, 6699. c) H. Tsuji, Y. Ikada, *Polymer* **1995**, *36*, 2709.
- (3) T. Biela, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3710.
- (4) H. Tsuji, *Polyesters 3 (Biopolymers, vol. 4)*, Y. Doi, A. Steinbüchel, Eds., Wiley-VCH, Weinheim **2002**, pp-129-177.
- (5) L. Pauling, R. B. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. Wash.* **1953**, *39*, 253.
- (6) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.-H. Hyon, *Macromolecules* **1987**, *20*, 904.
- (7) a) H. Tsuji, *Research Advances in Macromolecules*, R. M. Mohan, Ed., Global Research Network, Trivandrum, India, Vol. 1, **2000**, pp. 25-48. b) H. Ajiro, Y.-J. Hsiao, T. H. Thi, T. Fujiwara, M. Akashi, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 8478. c) T. Akagi, T. Fujiwara, M. Akashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1.
- (8) H. Tsuji, *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 569.
- (9) a) N. T. S. Phan, P. Styring, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1055. b) N. T. S. Phan, D. H. Brown, H. Adams, S. E. Spey, P. Styring, *Dalton Trans.* **2004**, 1348. D. c) Rosario-Amorin, X. Wang, M. Gaboyard, R. Clérac, S. Nlate, K. Heuzé, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12636. d) N. T. S. Phan, J. Khan, P. Styring, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12065.
- (10) a) V. Lapinte, V. Montebault, A. Houdayer, L. Fontaine, *J. Mol. Cat. A : Chem.* **2007**, *276*, 219. b) S. J. Dolman, K. C. Hultsch, F. Pezet, X. Teng, A. H. Hoveyda, R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10945.
- (11) Z. Wang, J. Yan, X. Zhang, L. Wang, *Synthesis* **2009**, *22*, 3744.

- (12) a) P. W. Dyer, S. Handra, T. B. Reeve, S. Suhard, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4753. b) C. Hajji, S. Roller, M. Beigi, A. Liese, R. Haag, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1760.
- (13) G. Rajagopal, S. Selvaraj, K. Dhahagani, *Tetrahedron : Asymmetry* **2010**, *21*, 2265.
- (14) a) L.-L. Lou, K. Yu, F. Ding, X. Peng, M. Dong, C. Zhang, S. Liu, *J. Cat.* **2007**, *249*, 102. b) H. Zhang, C. Li, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6640. c) H. Zhang, Y. Zhang, C. Li, *J. Cat.* **2006**, *238*, 369. d) K. Yu, Z. Gu, R. Li, L.-L. Lou, S. Liu, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 305. e) S. B. Ogunwumi, T. Bein, *Chem. Commun.* **1997**, 901. f) R. I. Kureshy, I. Ahmad, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, K. Pathak, R. V. Jasra, *Tetrahedron : Asymmetry* **2005**, *16*, 3562. g) F. Minutolo, D. Pini, A. Petri, P. Salvadori, *Tetrahedron : Asymmetry* **1996**, *7*, 2293. h) K. Smith, C.-H. Liu, *Chem. Comm.* **2002**, 886. i) M. Beigi, R. Haag, A. Liese, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 919. j) M. Beigi, S. Roller, R. Haag, A. Liese, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2135. k) Z. Liu, X. Fu, X. Hu, Q. Miao, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *713*, 157. l) C. J. Cullen, R. C. R. Wootton, A. J. de Mello, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 102007.
- (15) a) V. N. Panchenko, I. Borbath, M. N. Timofeeva, S. Göbölös, *J. Mol. Cat. A : Chem.* **2010**, *319*, 119. b) A. Chacko, R. Devi, S. Abraham, B. Mathew, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 1897. c) R. Ando, T. Yagyu, M. Maeda, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2237.
- (16) N. Madhavan, T. Takatani, C. D. Sherrill, M. Weck, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1186.
- (17) X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 576.
- (18) Y. Niu, H. Li, *e-Polymer* **2011**, 6.
- (19) a) E. Kim, E. W. Shin, I.-K. Yoo, J. S. Chung, *J. Mol. Cat. A : Chem.* **2009**, *298*, 36. b) A. D. Schwarz, Z. Chu, P. Mountford, *Organometallics* **2010**, *29*, 1246. c) C. Di Iulio, M. D. Jones, M. F. Mahon, D. C. Apperley, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10232. d) M. D. Jones, C. G. Keir, A. L. Johnson, M. F. Mahon, *Polyhedron* **2010**, *29*, 312. e) M. D. Jones, M. G. Davidson, C. G. Keir, A. J. Wooles, M. F. Mahon, D. Apperley, *Dalton Trans.* **2008**, 3655. f) M. D. Jones, M. G. Davidson, C. G. Keir, L. M. Hughes, M. F. Mahon, D. C. Apperley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *5*, 635. g) T. M. Abdel-Fattah, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* **1996**, 665.
- (20) a) H. Schiff, *Ann. Suppl.* **1869**, *150*, 193. b) A. Combes, *C. R. Acad. Fr.* **1889**, *108*, 1252.

- (21) a) P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer, *J. Prakt. Chem.* **1931**, *129*, 163. b) P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **1933**, *503*, 84. c) P. Pfeiffer, W. Christeleit, T. Hesse, H. Pfitzinger, H. Theilert, *J. Prakt. Chem.* **1938**, *150*, 261. d) H. A. Staab, F. Voegtle, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2691. e) R. S. Downing, F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5977. f) M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *7*, 385.
- (22) a) E. G. Samsel, K. Srinivasan, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7606. b) K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309. a) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801. b) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345. a) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063. b) T. Sasaki, R. Irie, T. Hamada, K. Suzuki, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11827.
- (23) <http://www.chem.harvard.edu/groups/Jacobsen/about.htm>
- (24) a) N. T. S. Phan, D. H. Brown, P. Styring, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *445*, 7915. b) R. Breinbauer, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *20*, 39.
- (25) N. Madhavan, C. W. Jones, M. Weck, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1153.
- (26) a) M. Holbach, X. Zheng, C. Burd, C. W. Jones, M. Weck, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2903. c) B. B. De, B. B. Lohray, S. Sivaram, P. K. Dhal, *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* **1997**, *35*, 1809.
- (27) E. J. Campbell, S. T. Nguyen, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1221.
- (28) M. Sefkow, H. Kaatz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6561.
- (29) Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4510.
- (30) A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- (31) a) A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2114. b) M. Save, M. Schappacher, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889.
- (32) a) M. T. Zell, B. E. Padden, A. J. Paterick, K. A. M. Thakur, R. T. Kean, M. A. Hillmeyer, E. J. Munson, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7700. b) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkhosky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.

-
- (33) S. Dagorne, C. Fliedel, *Topics in Organometallic Chemistry* **2012**, pp. 1-47, DOI: 10.1007/3418_2012_35.
- (34) a) I. Palard, M. Schappacher, B. Belloncle, A. Soum, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1511. b) D. Delcroix, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8828.
- (35) a) M. H. Habibi, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, V. Mirkhani, B. Yadollahi, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6771. b) N. S. Wilson, B. A. Keay, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 187. c) R. J. Batten, A. J. Dixon, R. J. K. Taylor, R. F. Newton, *Synthesis* **1980**, *3*, 234. d) W. Zhang, M. J. Robins, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1177. e) G. Stork, P. F. Hudrlick, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4462. f) B. E. Blass, C. L. Harris, D. E. Portlock, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1611. g) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic synthesis, Second edition*, Wiley, VCH, **1991**, pp. 77-83.
- (36) H. Sun, S. G. DiMagno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2050.
- (37) D. P. Cox, J. Terpinski, W. Lawrynowicz, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3216.
- (38) a) R. K. Sharma, J. L. Fry, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2112. b) D. P. Cox, R. A. Moas, J. Terpinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6513.
- (39) a) C. L. Liotta, H. P. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2250. b) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017. c) C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16. d) J. J. Christensen, J. O. Hill, R. M. Izatt, *Science* **1971**, *174*, 459. e) D. J. Sam, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4024.
- (40) S. V. Maifeld, R. L. Miller, D. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6363.

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux complexes tétracoordonnés du groupe 13 présentant une géométrie distordue, fixés sur des ligands de type *N,O,N*

II.1 Introduction	77
II.1.1 Les ligands pinceurs en chimie organométallique	77
II.1.2 Utilisation de ligands pinceurs chélatants <i>N</i> - et <i>O</i> - pour fixer et stabilizer des centres métalliques du groupe 13	78
II.1.3 Complexes tétracoordonnés contraints du groupe 13 forçant le centre métallique dans une géométrie distordue	79
II.1.4 Projet	80
II.2 Carried-out research work	81
II.2.1 Synthesis of <i>N,O,N</i> ligands bearing different substituents	81
II.2.2 Synthesis and structural characterization of <i>N,O,N</i> group 13 (Al, Ga) complexes	83
<i>II.2.2.1 Synthesis and structures</i>	83
<i>II.2.2.2 A Ga-mediated unexpected rearrangement of the <i>N,O,N</i> ligand backbone</i>	94
II.2.3 Summary	96

II.3 Résumé	97
--------------------	----

References	99
-------------------	----

II. Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux complexes tétracoordonnés du groupe 13 présentant une géométrie distordue, fixés sur des ligands de type *N,O,N*.

Abstract

Novel N,O,N-supported tetracoordinate aluminum and gallium complexes have been synthesized according to simple procedures and structurally characterized. Except for complexes 7 and 9, they consist of four coordinate Al or Ga species effectively $\eta^3(N,O,N)$ -chelated by the dianionic diamido-amino ligand, forcing the metal center to adopt a distorted tmp geometry. This particular destabilized geometry allows these catalysts to exhibit an increased reactivity, which is of interest in catalysis. Importantly, the solid-state data of these compounds indicate the presence of an apical vacant site ideally disposed for coordination to the Lewis acid metal center. From a structural point of view, the Ga species 5 represents the first X-ray characterized compound in which a four-coordinated Ga center adopts a clear-cut tmp geometry. Complexes 10 and 11 exhibit short contacts between fluorine atoms and the metal centers, certainly due to the increased Lewis acidity of the metal center.

II.1. Introduction

II.1.1 Les ligands pinceurs en chimie organométallique.

De nos jours, les ligands chélatants ou pinceurs jouent un rôle important en chimie organométallique et en catalyse homogène.¹ Ils sont capable de promouvoir un large panel de

transformations chimiques comme, par exemple, l'hydrogenation de cétones² ou d'oléfines,³ la réaction d'hydroamination,⁴ de cyclopropanation,³ l'activation de liaisons C-H, C-O ou C-C,⁵ l'addition oxydante,⁶ la réaction de Diels-Alder,⁷ des réactions de couplage,⁸ la polymérisation de 1-hexène⁹ et d'éthylène¹⁰ ou la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l'oxyde de propylène¹¹ et d'esters cycliques (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone).^{11,12} Ils sont souvent utilisés en tant que partie d'un système chélatant pour stabiliser des espèces de basse valence ou pour obtenir des géométries non ordinaires.^{5,13} Les complexes métalliques à base de ligands pinceurs possèdent une balance unique entre stabilité et réactivité. Cette dernière peut être contrôlée par une modification systématique du ligand ou une variation du centre métallique, ce qui peut conduire à une augmentation de la réactivité du complexe métallique ainsi que de sa stabilité et de la sélectivité de la réaction.

II.1.2 Utilisation de ligands pinceurs chélatants *N*- et *O*- pour fixer et stabiliser des centres métalliques du groupe 13.

Les composés organométalliques du groupe 13 bien définis fixés sur des ligands chélatant multidentés *N*- et/ou *O*, comme les ligands salen et salan, ont été largement étudiés et ont trouvé de nombreuses applications en catalyse homogène allant de la promotion de réactions organiques assistées par un acide de Lewis variés à la catalyse de polymérisation de monomères polaires (esters cycliques, époxydes) (voir l'introduction générale).^{11,12}

Les catalyseurs efficaces bien définis à base de métaux du groupe 13 développés jusqu'à présent consistent majoritairement en des espèces pentacoordonnées ou plus du type $(L_2X_2)MX'$ or $(L_2X_2)M(X')(L')$.¹⁴ En effet, dans de tels complexes, le haut degré de coordination du centre métallique et la formation de chélates robustes du type $(L_2X_2)M$ assurent typiquement une excellente stabilité et défavorisent la formation d'aggrégats non désirés. Malgré leur bonne réactivité en générale et donc leur intérêt en catalyse, les espèces bien définies faiblement coordonnées (< 4) du groupe 13 n'ont trouvé que peu d'applications jusqu'à présent dans ce domaine, ce qui est certainement dû à leur stabilité limitée (dans des solvants polaires et/ou protiques par exemple).^{12,15} De plus, la propension bien connue de telles espèces électrophiles à former des aggrégats (par divers modes de liaison/pontage) complique souvent leur chimie de coordination et leur isolation sous forme pure.

II.1.3 Complexes tétracoordonnés contraints du groupe 13 forçant le centre métallique dans une géométrie distordue.

Bien que peu étudiés, les complexes tétracoordonnés contraints d'Al(III) fixés sur un ligand LX₂ dianbionique conçu de manière à forcer le centre métallique dans une géométrie de coordination trigonale-monopyramidale (tmp) (par rapport à sa géométrie tétraédrique classiquement préférée) ont été démontrés être des catalyseurs acide de Lewis efficaces pour la promotion de nombreuses transformations asymétriques (**gauche, Fig. 1**).^{11,16} De tels complexes d'Al (**droite, Fig. 1**) ont également été reporté une fois comme étant de bons amorceurs de la ROP du *rac*-lactide et de l'oxyde de propène, bien qu'avec de faibles activité et contrôle.¹¹

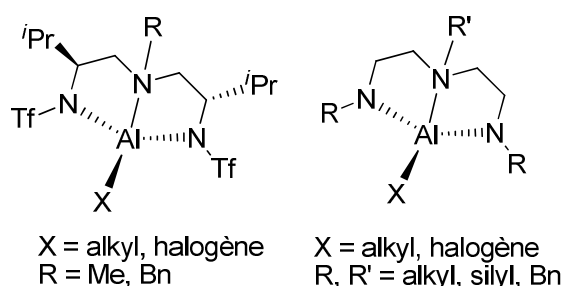


Figure 1 : Catalyseurs d'Al acides de Lewis efficaces pour des transformations asymétriques.

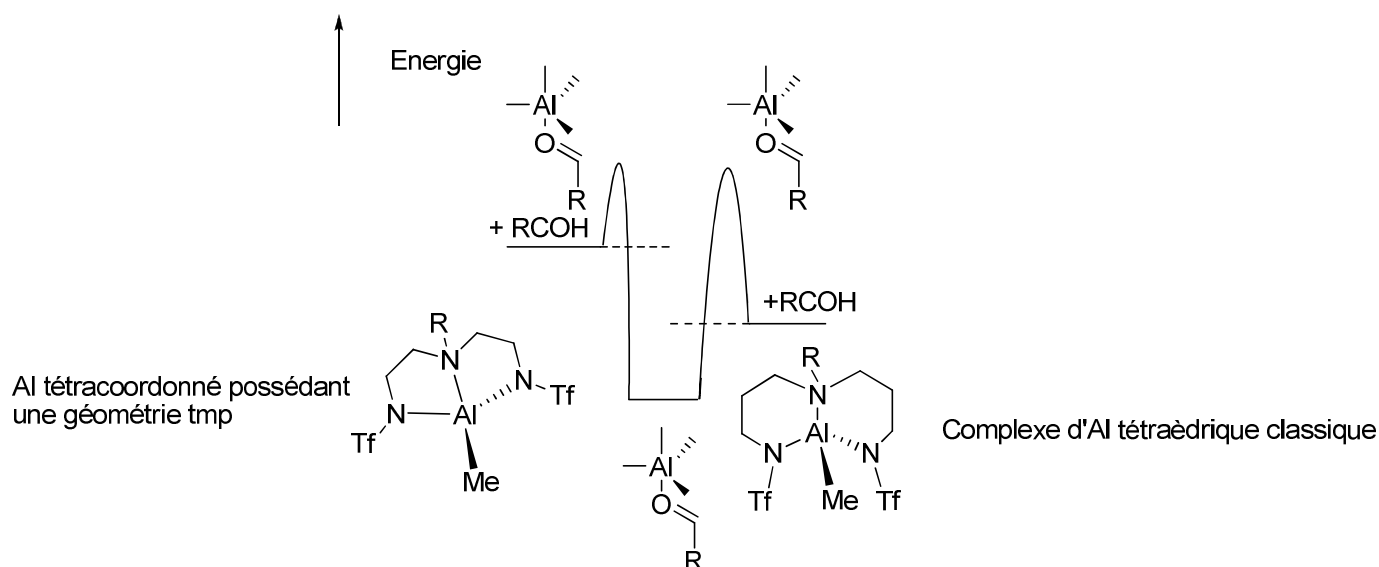


Figure 2 : Acidité de Lewis imposée par le ligand dans les complexes d'Al(III).

La réactivité augmentée de tels complexes d'Al (vs systèmes tétraédriques d'Al) provient d'une géométrie distordue déstabilisante imposée par l'architecture du ligand, résultant en un centre métallique plus acide de Lewis (**Fig. 2**).^{16b}

Cependant, en comparaison à des systèmes usuels d'Al réactifs, qui requièrent typiquement un centre métallique faiblement coordonné (< 4) pour une activation acide de Lewis et dont la stabilité limitée et la tendance à former des agrégats sont fréquemment problématiques, les chélates d'aluminium tétracoordonnés distordus peuvent être facilement accessibles (sous forme mononucléaire) et fournir une meilleure protection stérique du centre métallique acide de Lewis, et donc une meilleure stabilité. De telles entités peuvent donc posséder une balance réactivité/stabilité convenable, intéressante en catalyse.

II.1.4 Projet.

Sur ces bases et d'après le contexte développé ci-dessus, nous nous sommes intéressés au développement de nouvelles familles d'acides de Lewis tétracoordonnés du groupe 13 dans le but de tester leur potentiel dans la catalyse de polymérisation de monomères polaires. Le ligand *N,O,N* potentiellement tridentate bis(amido)-éther (**droite, Fig. 3**) apparaît convenir afin de forcer le métal dans une géométrie de coordination trigonale-monopyramidale (tmp). Il semble également approprié pour la synthèse de nombreux complexes d'aluminium bien définis car sa nature stérique peut être aisément modifiée *via* le substituant *N-R*. De plus, l'atome d'oxygène central peut fournir une stabilisation électronique supplémentaire du centre métallique (*N,N*)-chélaté Al et donc défavoriser l'aggrégation. Il faut noter que ce type de ligands a été démontré être efficace pour des métaux à haut degré d'oxydation et oxophiles du groupe 4.^{1a}

De récentes études montrent que, malgré leur faible activité, l'avantage des espèces aluminium réside dans le caractère stérocontrôlé des ROPs fréquemment induites par elles.¹⁷ Il réside également dans le fait que l'aluminium est une source métallique peu onéreuse. Contrairement aux espèces d'Al, les analogues de gallium ont été très peu étudiés jusqu'à présent en tant qu'amorceurs de ROP de monomères cycliques. Malgré leur acidité de Lewis plus faible et leur coût supérieur (par rapport aux espèces d'aluminium), les espèces de gallium sont néanmoins intéressantes car elles sont plus stables

et biocompatibles que les dérivés d'aluminium. Il est donc intéressant de comparer ces deux métaux en tant qu'amorceurs de ROP car leurs performances catalytiques en ROP peut grandement varier, impactant directement les propriétés physiques du matériau résultant.

Ce chapitre traite de la synthèse et la caractérisation structurale de nouvelles espèces tétracoordonnées du groupes 13 fixées sur des ligands de type *N,O,N* (**gauche**, **Fig. 3**). Leur utilisation ultérieure en tant qu'amorceur (en présence/absence d'une source d'alcool) pour la ROP d'esters cycliques (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone) et de carbonates cycliques (TMC) sera discutée dans le prochain chapitre.

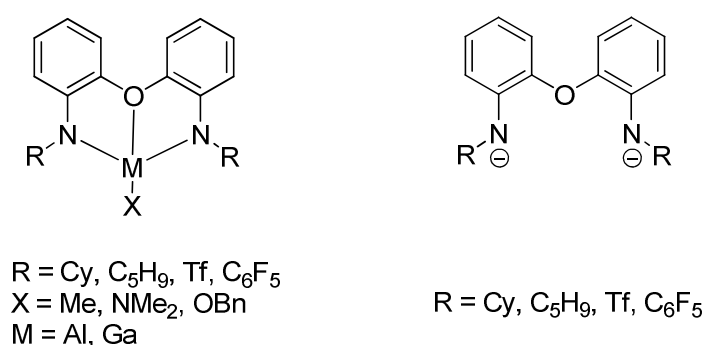


Figure 3 : Ligands de type *N,O,N* et complexes tétracoordonnés du groupe 13 fixés sur des ligands de type *N,O,N*.

II.2. Carried-out research work.

II.2.1 Synthesis of *N,O,N* ligands bearing different substituents.

First of all, four *N,O,N* ligands (**1a-d**) bearing different *N*-substituents were synthesized. Besides *N*-alkyl substituents, more electron withdrawing *N*-substituents (CF_3SO_2 , C_6F_5) have been introduced so that to increase the Lewis acidity of the metal center in the derived metal complexes (**Fig. 4**).

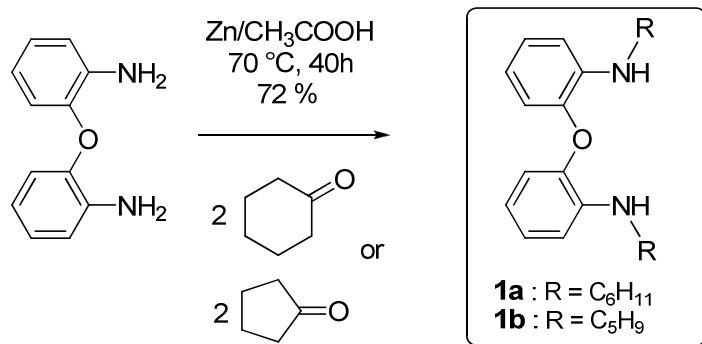


Figure 4 : Synthesis of the *N,O,N* ligands **1a** and **1b** bearing six- and five-membered ring groups.

The syntheses of **1a** and **1b** were carried out using identical procedures (**Fig. 4**).^{1a} It consists of a condensation between commercially available 2,2'-oxydianiline and an appropriate ketone derivative (two equivalents of cyclohexanone or cyclopentanone) (acetic acid, 70 °C, 40 h). Proligands **1a** and **1b** were isolated as colorless oily products in good yields (72 %).

The bis-triflate ligand **1c** was prepared via a modified literature procedure¹⁸ and involved a nucleophilic substitution reaction between 2,2'-oxydianiline and trifluoromethanesulfonic anhydride (two equivalents) to introduce two triflate groups on the nitrogen atoms (dichloromethane, 25 °C, 16 h) (**Fig. 5**). First, one moiety of the trifluoromethanesulfonic anhydride reacts with the *N,O,N*-H₂ proligand and a subsequent deprotonation by triethylamine yields **1c** as a white solid (63 % yield).

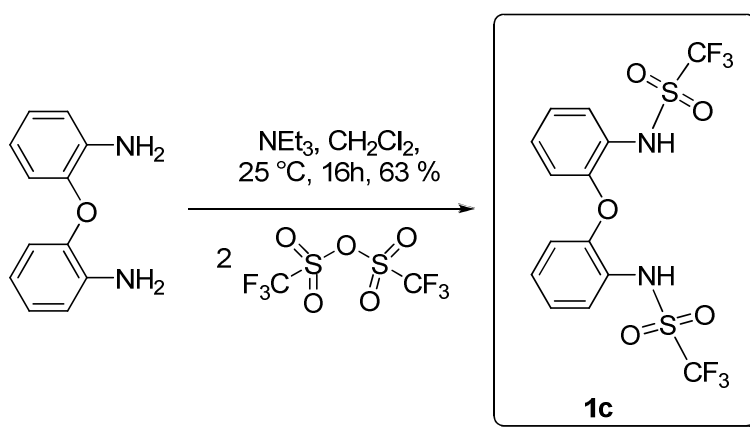


Figure 5 : Synthesis of the *N,O,N* ligands **1c** bearing two triflate groups.

Finally, the synthesis of the diamino-ether ligand **1d** (C₆F₅-HN,*O*,MH-C₆F₅) involved the reaction of the diamido dilithio salt [HN,*O*,MH]Li₂ with two equivalents of C₆F₆ (**Fig. 6**). Thus, the salt **2** (**Fig. 6**), generated in situ from LiN(SiMe₃)₂ and *N,O,N*-H₂, was found to react with

hexafluorobenzene to yield **1d** as a colorless oil (46 % yield). The mono-substituted product, i.e. $H_2N,O,NH(C_6F_5)$, was also isolated as a side product (52 % yield, **Fig. 6**), which explains the moderate yield in the desired product **1d**.

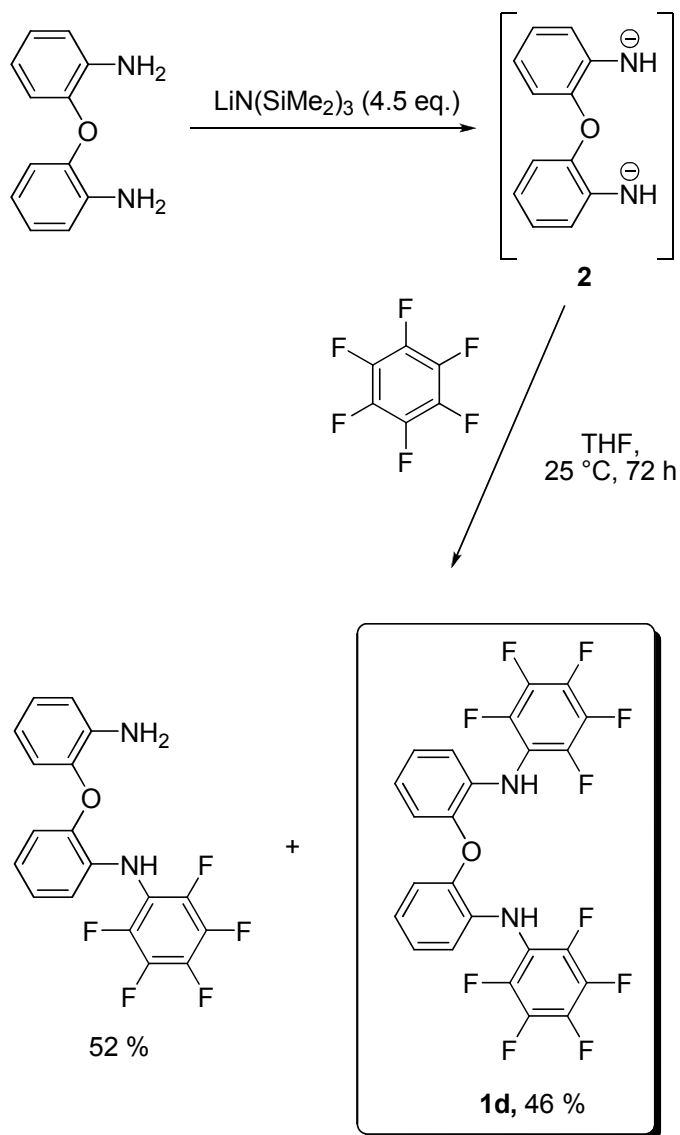


Figure 6 : Synthesis of the *N,O,N* ligands **1d** bearing two C_6F_5 groups.

II.2.2 Synthesis and structural characterization of *N,O,N* group 13 (Al, Ga) complexes.

II.2.2.1 Synthesis and structures

The ligands **1a-d** were then reacted with aluminium and gallium precursors to yield well-defined and *N,O,N*-supported Lewis acidic group 13 complexes.

As illustrated in figure 7, the derived *N,O,N*-supported Al and Ga amido species **4** and **5** may be readily prepared in good yields (51-60 %) via an amine elimination route by reaction of ligand **1b** with one equivalent of $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ or $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ (the latter precursors were synthesized in excellent yields by reaction of AlCl_3 or GaCl_3 with 3 equivalents of LiNMe_2 ; **Fig. 7**, top),^{4,19} In these reactions, the amine elimination (HNMe_2) is the driving force of the reaction.

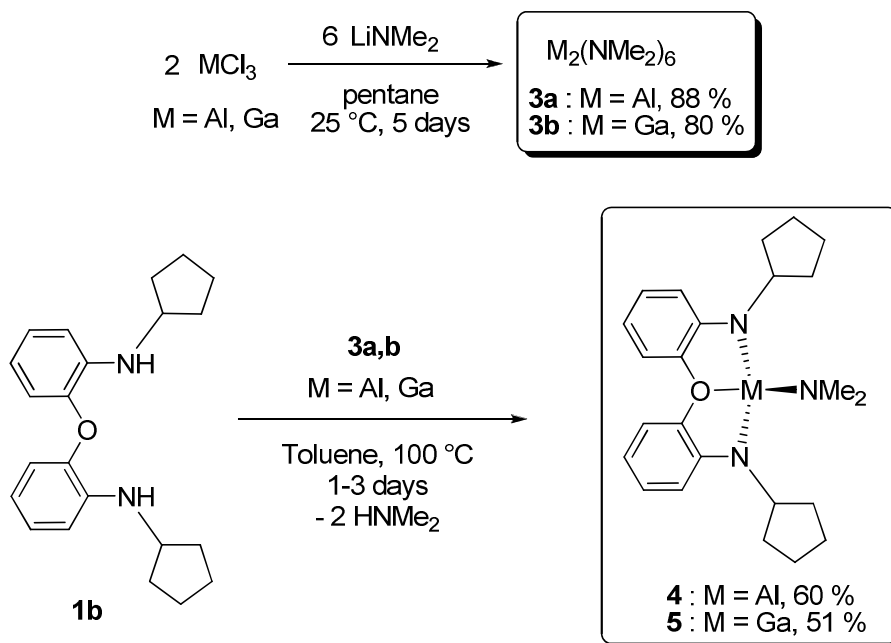


Figure 7 : Synthesis of *N,O,N*-supported Al and Ga amido complexes **4** and **5**.

Single crystals suitable for X-ray analyses were grown for compounds **4** and **5**. As illustrated in figures 8 and 9, complexes **4** and **5** indeed consist of four coordinate Al or Ga species effectively $\eta^3(N,O,N)$ -chelated by the dianionic diamido-amino ligand, forcing the metal center to adopt a distorted tnp geometry. The nitrogen atoms of the backbone and the M-NMe_2 group (defining the pyramidal base) are thus nearly coplanar with the metal (sum of the N-Al-N angles : 356.84° (Al), 358.72° (Ga)). All bond lengths are as expected, in particular, with all Al- and Ga-N amido bond distances lying within the typical range (1.83-1.89 Å) for such bonds.²⁰ Notably, the Al(1)-N(3) and Ga(1)-N(3) bond distances (1.784 (1) Å and 1.816(2) Å) are significantly shorter, which most likely reflects the ionic contraction of the Al(1), Ga(1) and N(3) radii due to the polar character of the latter bond.²¹

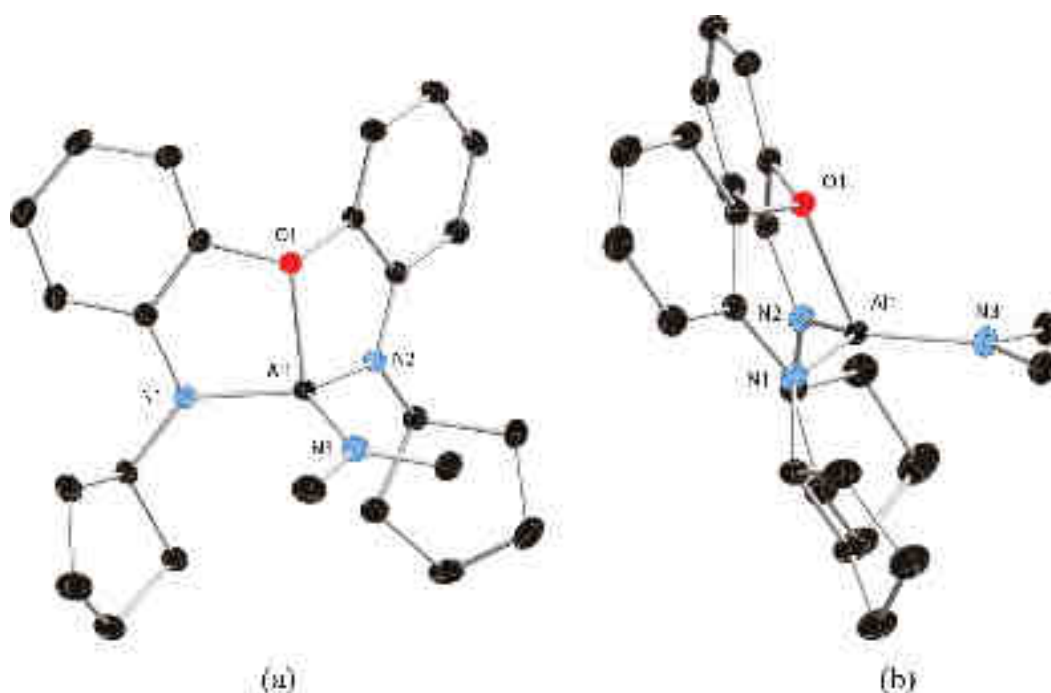


Figure 8 : Molecular structure of the Al amido species 4. Hydrogen atoms are omitted for clarity : (a) front view; (b) side view. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): Al(1)-N(1) = 1.834(1), Al(1)-N(2) = 1.828(1), Al(1)-N(3) = 1.784(1), Al(1)-O(1) = 1.964(1); N(1)-Al(1)-N(2) = 125.00(6), N(1)-Al(1)-N(3) = 116.11(6), N(3)-Al(1)-N(2) = 115.73(7), N(3)-Al(1)-O(1) = 115.72(6).

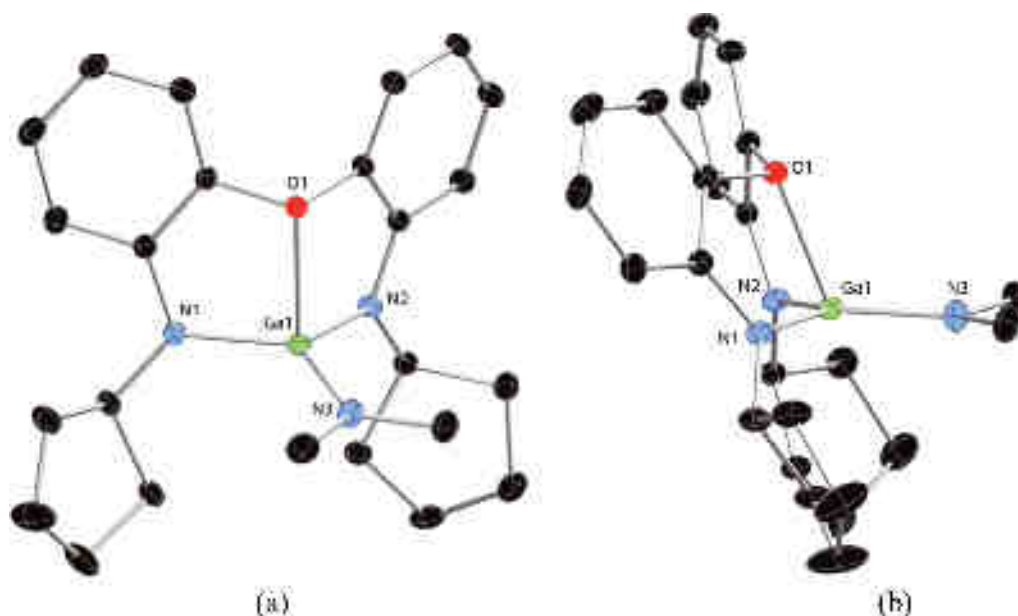


Figure 9 : Molecular structure of the Ga amido species 5. Hydrogen atoms are omitted for clarity: (a) front view; (b) side view. Selected bond distances (Å) and angles (deg) : Ga(1)-N(1) = 1.877(2), Ga(1)-N(2) = 1.891(2), Ga(1)-N(3) = 1.816(2), Ga(1)-O(1) = 2.1241(16); N(3)-Ga(1)-N(1) = 119.16(10), N(3)-Ga(1)-N(2) = 117.92(9), N(1)-Ga(1)-N(2) = 121.67(9), N(2)-Ga(1)-O(1) = 82.92(7).

From a structural point of view, the Ga species **5** represents the first X-ray characterized compound in which a four-coordinated Ga center adopts a clear-cut tmp geometry. Importantly, the solid-state data of compounds **4** and **5** indicate the presence of an apical vacant site ideally disposed for coordination to the Lewis acid metal center. NMR solution data for these two complexes are consistent with a C_s -symmetric structure under the studied conditions (room temperature, C_6D_6), in agreement with solid-state structural data.

The analogous *N,O,N*-supported Al methyl complex **6**, may be directly prepared in good yield (63 %) via a methane elimination route by reaction of ligand **1a** with one equivalent of $AlMe_3$ (**Fig. 10**).

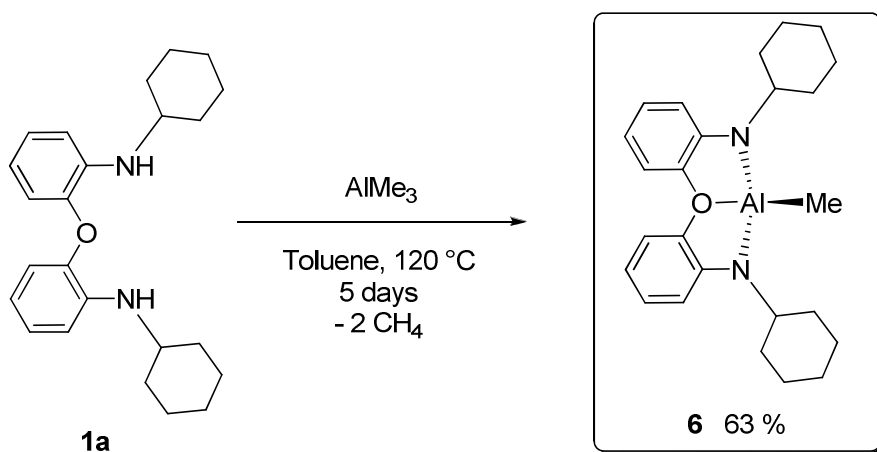


Figure 10 : Synthesis of *N,O,N*-supported Al alkyl complex **6**.

Single crystals suitable for X-ray analyses were also grown for compound **6**. As illustrated in figure 11, it also consists of a four-coordinate Al species effectively $\eta^3(N,O,N)$ -chelated by the dianionic diamido-amino ligand, forcing the metal center to adopt a distorted tmp geometry. The nitrogen atoms of the backbone and the Al-Me group (defining the pyramidal base) are thus nearly coplanar with the metal (sum of the N-Al-N and N-Al-C angles : 356.2 °). All bond lengths are as expected, in particular, with all Al-N amido bond distances (1.84-1.85 Å) as well as the Al-C(1) bond distance (1.948 (3) Å) lying within the typical range for such bonds.²¹ Notably, similarly to compounds **4** and **5**, the solid-state data of compound **6** indicate the presence of an apical vacant site ideally disposed for coordination to the Lewis acid metal center. NMR solution data for this complex

are consistent with a C_s -symmetric structure under the studied conditions (room temperature, C_6D_6), in agreement with solid-state structural data.

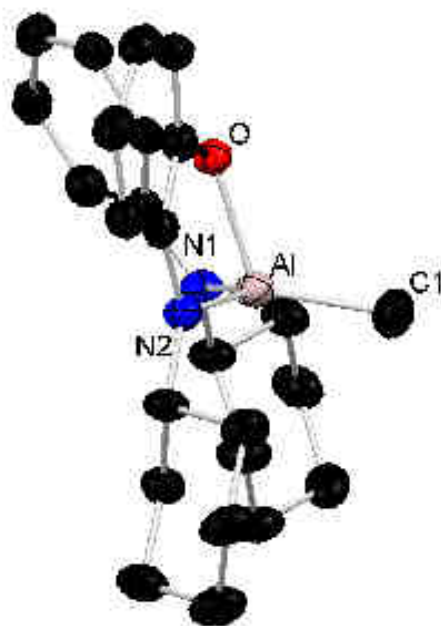


Figure 11 : Molecular structure of the Al alkyl species **6**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) : Al-N(1) = 1.838(2), Al-N(2) = 1.854(2), Al-C(1) = 1.948(3), Al-O = 1.937(2); N(1)-Al-N(2) = 122.3(1), N(1)-Al-C(1) = 118.4(1), C(1)-Al-N(2) = 115.6(1), C(1)-Al-O = 117.0(1).

The benzyloxide complex **8** was prepared in a moderate yield (44 %) via an alcoholysis reaction (BnOH, 1 equiv.) of the Al amido species **4** (Fig. 12). Numerous attempts to prepare the Ga analogue remained unsuccessful.

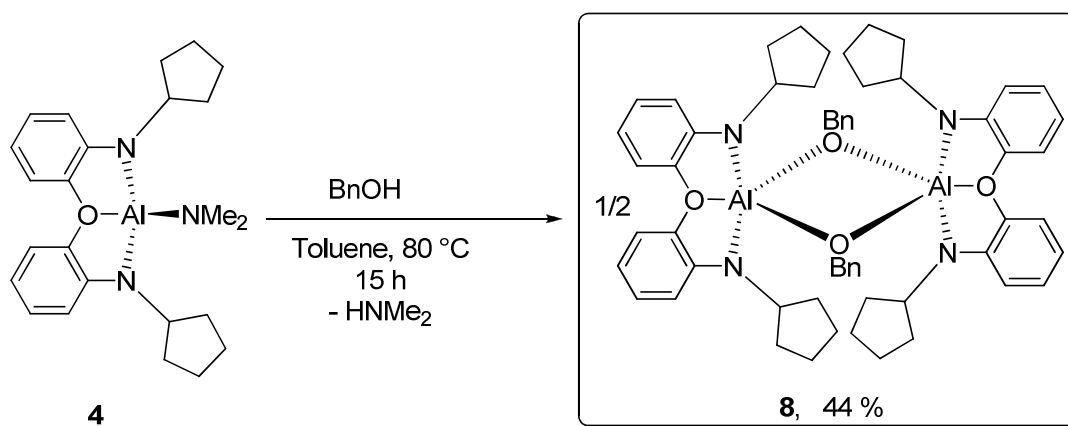


Figure 12 : Synthesis of *N,O,N*-supported Al alkoxide complex **8**.

Unlike the amido and methyl analogues, compound **8** is a dimer in the solid state, as depicted in figure 13. This illustrates the well-known tendency of oxophilic metals (such as Al and Ga) to aggregate *via* oxygen bridges when possible.

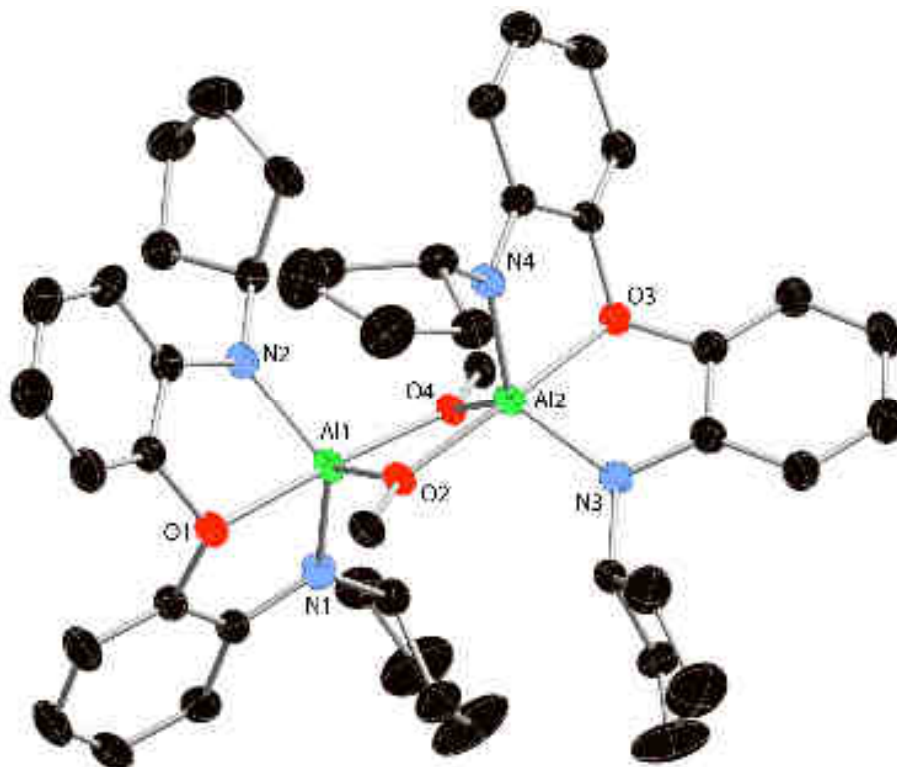


Figure 13 : Molecular structure of the Al alkoxide species **8. Hydrogen atoms and the Ph groups of the Al-OBn moieties are omitted for clarity.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) : Al(1)-N(1) = 1.870(3), Al(1)-N(2) = 1.846(3), Al(1)-O(1) = 2.027(2), Al(1)-O(2) = 1.858(2); Al(1)-O(4) = 1.878(2), Al(2)-N(3) = 1.857(3), Al(2)-N(4) = 1.835(4), Al(2)-O(2) = 1.876(2), Al(2)-O(3) = 2.016(2), Al(2)-O(4) = 1.860(2), N(1)-Al(1)-N(2) = 120.4(1), N(1)-Al(1)-O(1) = 81.8(1), N(1)-Al(1)-O(2) = 115.2(1), N(1)-Al(1)-O(4) = 106.4(1), N(2)-Al(1)-O(1) = 82.7(1), N(2)-Al(1)-O(4) = 104.3(1), O(1)-Al(1)-O(2) = 86.4(1), O(2)-Al(1)-O(4) = 77.2(1), N(3)-Al(2)-N(4) = 121.0(1), N(3)-Al(2)-O(2) = 103.0(1), N(3)-Al(2)-O(3) = 82.2(1), N(3)-Al(2)-O(4) = 116.9(1), O(2)-Al(2)-O(4) = 77.2(1), O(4)-Al(2)-O(3) = 89.2(1), O(3)-Al(2)-N(4) = 83.4(1), N(4)-Al(2)-O(2) = 104.0(1).

Albeit five-coordinated, the metal center once again adopts a distorted-tmp geometry (sum of the N-Al-N and N-Al-O angles = 354.6 ° (Al(1)) and 354.8 ° (Al(2))), resulting in a five-coordinated $\eta^3(N,O,N)$ -chelated Al center. The oxygen of the ligand backbone and that of the bridging OBn group occupy the two apical positions. All bond lengths are as expected. NMR solution data for this complex

are consistent with a C_{2h} -symmetric structure under the studied conditions (room temperature, C_6D_6), in agreement with solid-state structural data.

As illustrated in figure 14, the bis-triflate *N,O,N*-supported Al species **9** may be readily prepared in good yield (72 %) via a methane elimination route by the reaction of ligands **1c** with one equivalent of $AlMe_3$. This compound bears a THF molecule in its coordination sphere presumably because the molecule $(Tf-N,O,N-Tf)AlMe$ is too Lewis acidic to be stable. Despite the coordination of THF and the tetrahedral geometry at Al (and thus relatively un-constrained, *vide infra*), compound **9** was found to be unstable over time in the solid state, even when stored at $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in a glovebox.

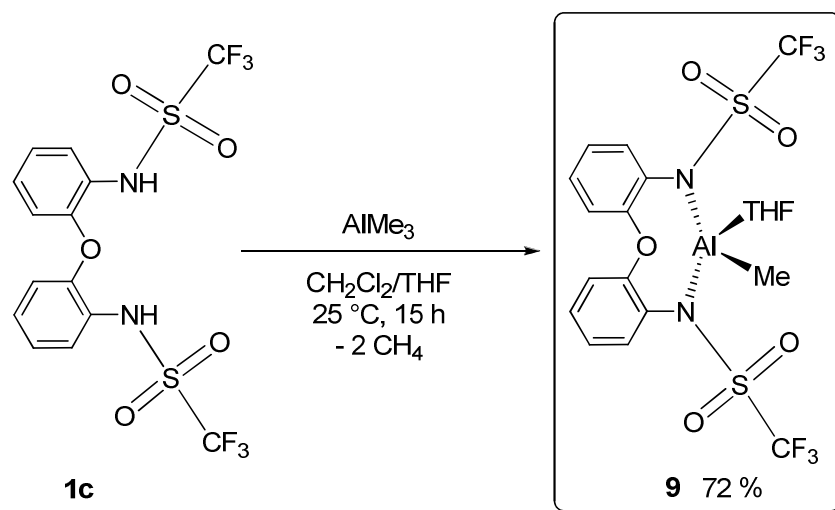


Figure 14 : Synthesis of *N,O,N*-supported Al alkyl complex **9**.

Despite the low stability of the Al triflate compound **9**, single crystals could be grown. This species does not adopt distorted-tmp geometry (**Fig. 15**). Indeed, in complex **9**, the oxygen atom of the ligand backbone is not coordinated on the metal center and a THF molecule completes the coordination sphere of the Al. Thus, the Al center in compound **9** adopts a classical tetrahedral geometry. All bond lengths are as expected and, in particular, the $Al(2)-C(1)$ bond is shorter than that of the analogous compound **6** (1.92 \AA vs 1.95 \AA), presumably reflecting the more ionic nature of the Al-C bond in **9** vs **6**. As a consequence, the Al center in compound **9** is likely to be more acidic than compound **6**. The coordination of a THF molecule to the Al center is certainly necessary for the obtainment of a stable complex. That coordination results in a tetracoordinate and tetrahedral Al

center. In complex **9**, the geometry of the Al center apparently precludes coordination of the *N,O,N* central oxygen. This is probably due to geometrical constraints imposed by the formation of the $\eta^2(N,N)$ Al tetrahedral chelate.

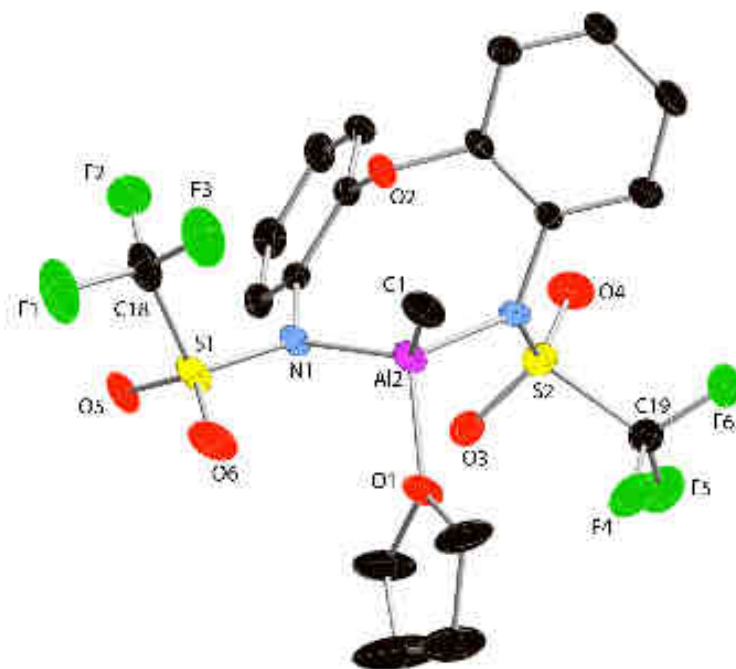


Figure 15 : Molecular structure of the Al alkyl species **9**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) : Al(2)-N(1) = 1.899(4), Al(2)-N(2) = 1.897(5), Al(2)-C(1) = 1.924(4), Al(2)-O(1) = 1.860(3); N(1)-Al(2)-N(2) = 107.9(2), N(1)-Al(2)-C(1) = 109.9(2), C(1)-Al(2)-N(2) = 122.2(2), C(1)-Al(2)-O(1) = 106.8(2).

Finally, similarly to complexes **6**, **9**, **10** and **11**, the C_6F_5 -substituted Al and Ga analogues to **6**, were prepared in good to excellent yields (53-92 %) by a methane elimination reaction between ligand **1d** with 1 equivalent of $AlMe_3$ or $GaMe_3$ (**Fig. 16**).

As depicted in figures 17 and 18, complexes **10** and **11**, whose molecular structures were established by X-ray diffraction studies, also consist of a four coordinate Al or Ga species effectively $\eta^3(N,O,N)$ -chelated by the dianionic diamido amino ligand, forcing the metal center to adopt a distorted *tmp* geometry (sum of the N-M-N and N-M-C = 356.5 Å (Al) and 359.3 Å (Ga)).

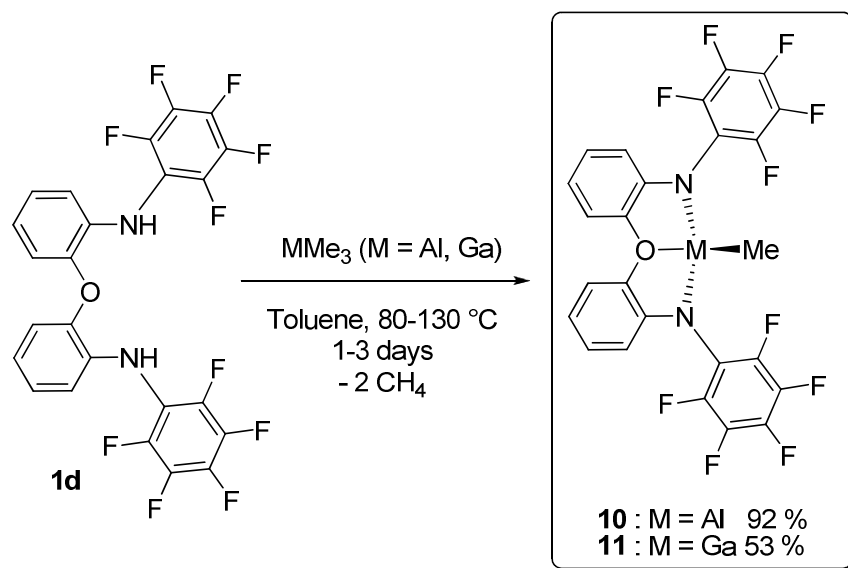


Figure 16 : Synthesis of *N,O,N*-supported Al and Ga alkyl complexes **10** and **11**.

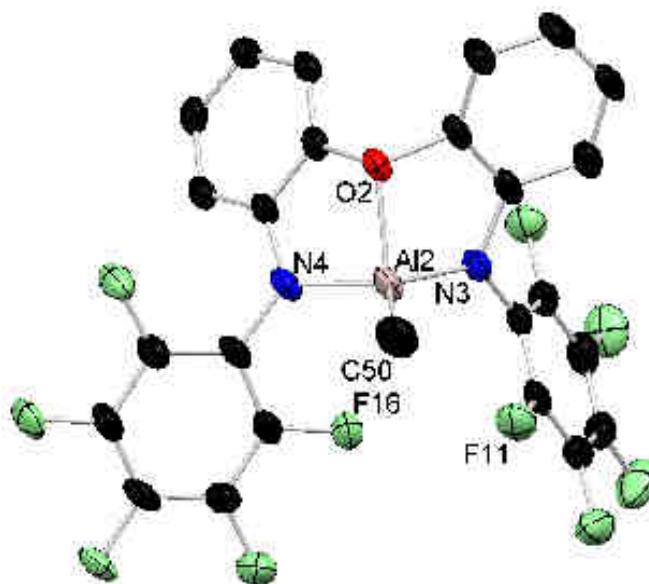


Figure 17 : Molecular structure of the Al alkyl species **10**. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Selected bond lengths (Å) and angles (deg) : Al(2)-N(3) = 1.874(3), Al(2)-N(4) = 1.842(3), Al(2)-C(50) = 1.914(5), Al(2)-O(2) = 1.955(4); N(3)-Al(2)-N(4) = 117.8(2), N(3)-Al(2)-C(50) = 123.2(2), C(50)-Al(2)-N(4) = 115.6(2), C(50)-Al(2)-O(2) = 117.6(2).

Moreover, the Al-Me bond length is shorter in compound **10** than in compound **6** (1.91 Å vs 1.95 Å), and the Ga-Me bond in compound **11** is 1.93 Å long. This indicates the more ionic nature of the Al-C bond in **10** vs **6**. In addition, both species **10** and **11** feature rather short M⁺F distances (for

10 : Al(2)-F(11) = 3.116 Å, Al(2)-F(16) = 2.892 Å ; for **11** : Ga(1)-F(1) = 2.770 Å, Ga(1)-F(6) = 2.953 Å), which are well below the sum of the van der Waals radii for aluminium and fluorine (3.31 Å) and for gallium and fluorine (3.34 Å). This clearly evidences the presence of short M \cdots F contacts, reflecting the Lewis acidity of the Al and Ga centers in **10** and **11**, respectively. Despite the less Lewis acidic nature of Ga vs. Al, a shorter Ga(1) \cdots F(1) vs. Al(2) \cdots F(16) contact (2.770 Å vs 2.892 Å) is observed, which may be explained by steric factors since the Ga core is larger (and possibly less constrained) than the Al core, this being favorable to stronger Ga \cdots F interactions.

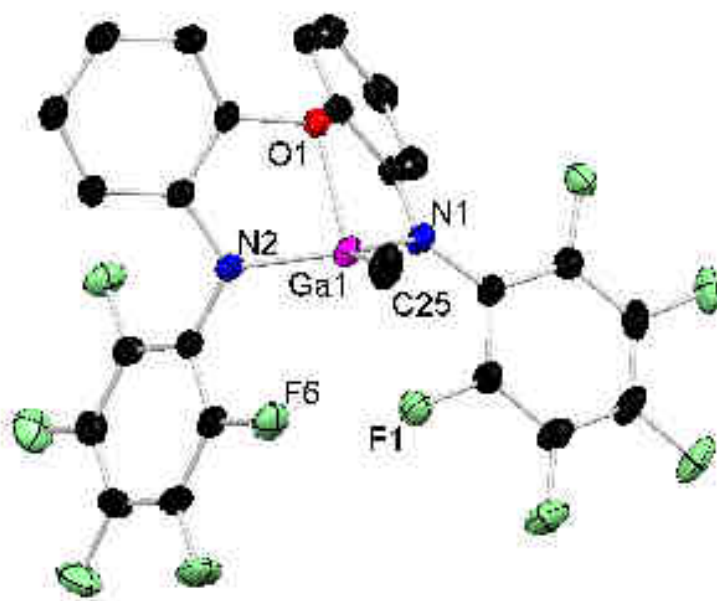


Figure 18 : Molecular structure of the Ga alkyl species **11**. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Selected bond lengths (Å) and angles (deg) : Ga(1)-N(1) = 1.898(2), Ga(1)-N(2) = 1.923(2), Ga(1)-C(25) = 1.927(3), Ga(1)-O(1) = 2.104(1); N(1)-Ga(1)-N(2) = 110.2(7), N(1)-Ga(1)-C(25) = 125.6(9), C(25)-Ga(1)-N(2) = 123.5(9), C(25)-Ga(1)-O(1) = 111.9(8).

At room temperature, the ^{19}F NMR spectrum for compound **11** shows three signals, corresponding to three groups of fluorine atoms (in the *ortho*, *meta* and *para* positions, **Fig. 19**). It may be noticed that the signal at -149.5 ppm is very broad compared to the two others signals. This may be due to the short contacts between the *ortho* fluorine atoms and the metal center or a sterically caused restricted rotation of the N-C $_6$ F $_5$ bonds.

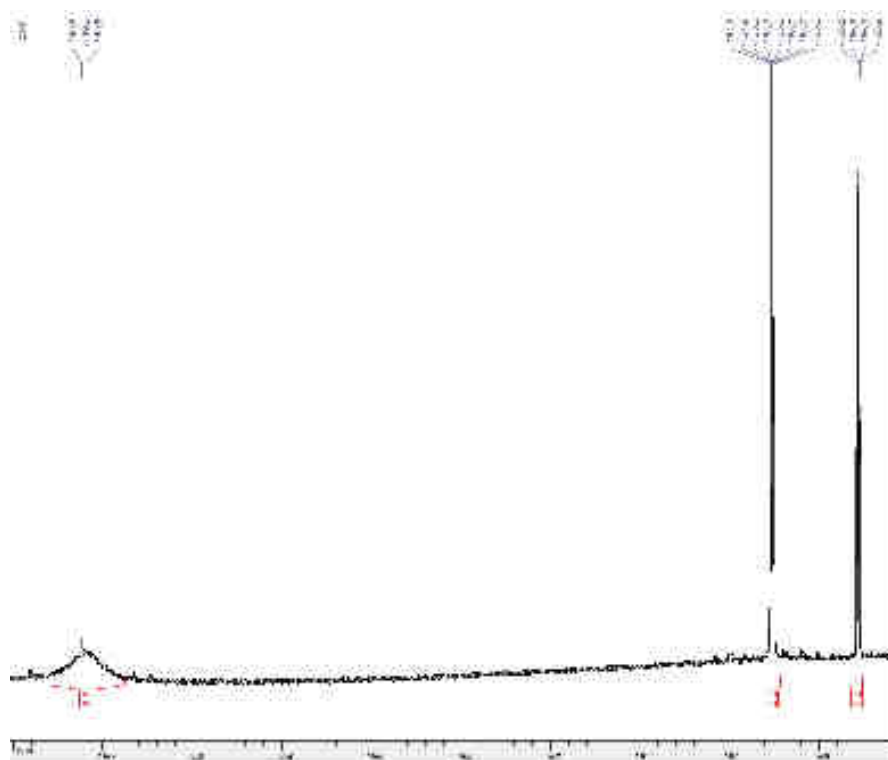


Figure 19 : ^{19}F NMR spectrum (600 MHz, CD_2Cl_2 , 299 K) of the Ga methyl complex **11**.

The low temperature ^{19}F NMR spectrum for compound **11** (CD_2Cl_2 , 243 K) shows the splitting of the fluorine signal at -149.5 ppm (corresponding to the four fluorine atoms in the *ortho* position of the C-N bonds) into two different signals (at -147.0 ppm and -151.4 ppm), suggesting that two of these atoms become inequivalent to the two others (**Fig. 20**). These data are consistent with a restricted rotation around the N- C_6F_5 bonds under the studied conditions, which may be due to : (i) the short interactions between two *ortho* fluorine atoms and the metal center in compound **11** (**Fig. 18**); (ii) steric hindrance. The latter may be ruled out, as no splitting is observed on the low temperature ^{19}F NMR spectrum for the Al analogue **10** (CD_2Cl_2 , 243 K), indicating that the C_6F_5 groups can rotate freely. In compound **11**, the existence of short $\text{Ga}\cdots\text{F}$ contacts are likely the source of the observed patterns as the temperature is lowered. These short contacts also induce a splitting of the signal around -164 ppm (corresponding to the four fluorine atoms in the *meta* position of the C-N bonds) into two different signals (at -164.7 ppm and -164.5 ppm, **Fig. 20**). The fact that the short contact is weaker in the case of compound **10** (compared to compound **11**) may explain the absence of observable restricted rotation around the N- C_6F_5 bonds on the NMR timescale.

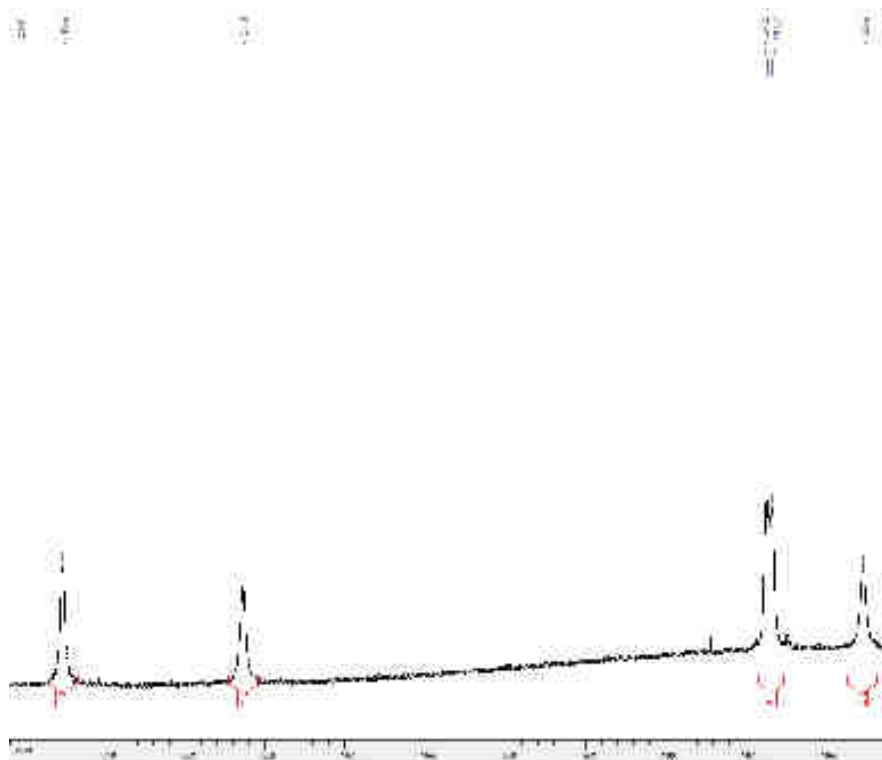


Figure 20 : ^{19}F NMR spectrum (600 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K) of the Ga methyl complex **11**.

II.2.2.2 A Ga-mediated unexpected rearrangement of the *N,O,N* ligand backbone.

In contrast to that between compound **1a** and 1 equivalent of AlMe_3 , the reaction between ligand **1a** and 1 equivalent of GaMe_3 did not yield the corresponding four-coordinate *N,O,N*-Ga-Me species as expected even under harsh reaction conditions. Indeed, after several days of reaction (toluene, 130 °C) the equimolar reaction of **1b** and GaMe_3 yielded the quantitative formation of the mono-amido GaMe_2 species **a** (Fig. 21). To promote the reaction completion, a second equivalent of GaMe_3 was thus added and the mixture subsequently heated (toluene, 150 °C, 3 days). However, the quantitative formation of the peculiar and unexpected dinuclear compound **7** (Fig. 21) resulted instead and arises from a ligand rearrangement whose mechanism remains to be studied and established. Species **7** was isolated in good yield (58 %) and its identity was unambiguously established via single crystal X-ray diffraction studies. The NMR data for species **7** are consistent with the solid state structural data.

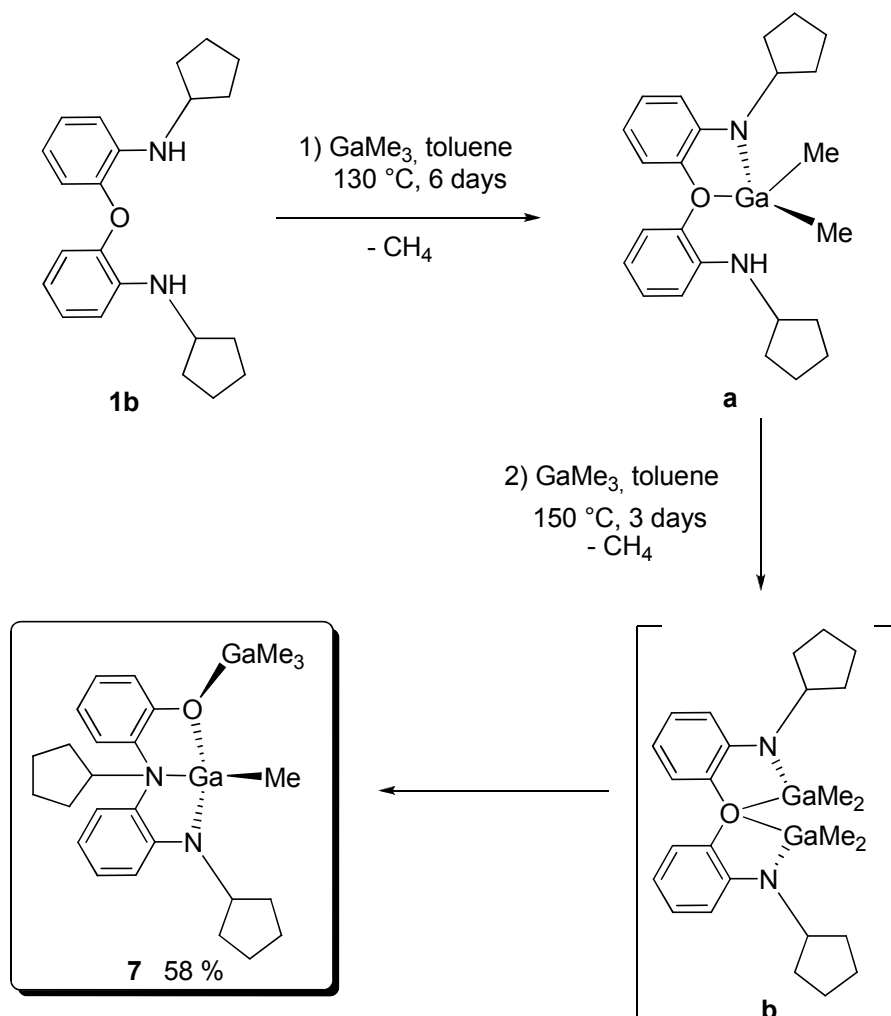


Figure 21 : Synthesis of the dinuclear complex **7** bearing a rearranged *O,N,N* ligand.

As deduced from the molecular structure of **7** (Fig. 22), the observed ligand rearrangement results from the conversion of a formally diamido-ether *N,O,N* ligand into a amino-monoamido phenolate *O,N,N* ligand and has to involve the breakage of C-O bond along with the formation of a C-N bond. Species **7** thus features $\eta^3(N,N,O)$ -chelated Ga center by the rearranged ligand, forcing the metal center to adopt distorted-tmp geometry as observed with the *N,O,N*-Ga chelate previously characterized. The two Ga centers are connected to one another via a bridging μ^2 -O-phenolate. As observed for compounds **4-6**, all bond lengths are as expected, and the nitrogen atoms of the backbone and the methyl group (defining the pyramidal base) are close to coplanarity with the metal (sum of the O(1)-Ga(1)-C(23), O(1)-Ga(1)-N(1) and N(1)-Ga(1)-C(23) angles = 351.5°). Similarly to the previously described structures, the solid-state data of compound **7** are consistent with the presence of an apical vacant site. While the mechanism remains to be studied, it appears likely that the observed

species **a** reacts with GaMe_3 to generate the dinuclear species **b**, that subsequently rearranges to **7** (Fig.21).

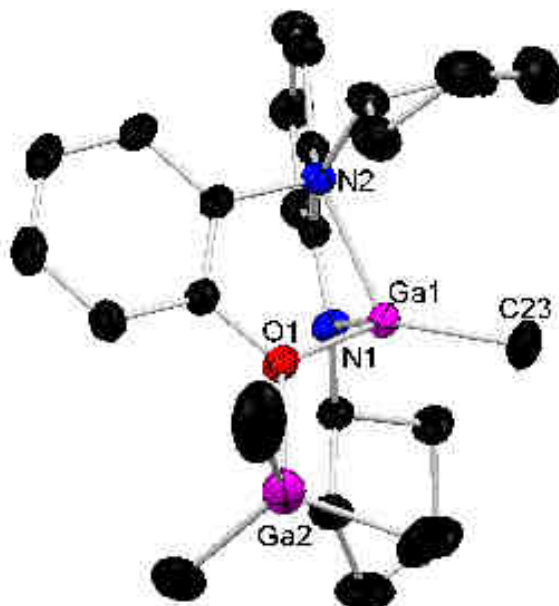


Figure 22 : Molecular structure of the rearranged Ga alkyl species 7. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) : Ga(1)-N(1) = 1.884(1), Ga(1)-N(2) = 2.073(1), Ga(1)-C(23) = 1.939(2), Ga(1)-O(1) = 1.904(1); N(1)-Ga(1)-N(2) = 84.7(5), N(1)-Ga(1)-C(23) = 124.8(7), C(23)-Ga(1)-N(2) = 123.1(7), C(23)-Ga(1)-O(1) = 118.8(7), N(1)-Ga(1)-O(1) = 107.9(8).

II.2.3 Summary.

In summary, four *N,O,N*-type ligands bearing different *N*-substituents have been synthesized from commercially available reagents, according to simple procedures. These ligands have been supported on aluminium and gallium, yielding several *N,O,N*-supported constrained group 13 complexes bearing different substituents.

Except for complexes **7** and **9**, these group 13 compounds consist of four coordinate Al or Ga species effectively $\eta^3(N,O,N)$ -chelated by the dianionic diamido-amino ligand, forcing the metal center to adopt distorted-tmp geometry. Importantly, the solid-state data of these compounds indicate the presence of an apical vacant site ideally disposed for coordination to the Lewis acid metal center.

From a structural point of view, the Ga species **5** represents the first X-ray characterized compound in which a four-coordinated Ga center adopts a clear-cut tmp geometry. The C_6F_5 -*N*-substituted complexes **10** and **11** exhibit short contacts between fluorine atoms and the metal centers, certainly due to their increased Lewis acidity.

The unexpected rearranged dinuclear Ga complex **7** has been serendipitously formed and contains a four coordinate $\eta^3(N,N,O)$ -chelated Ga metal center also adopting a distorted tmp geometry.

Chapter 3 details the use of these constrained tetracoordinate Al(III) and Ga(III) as initiators of the controlled ROP of cyclic esters/carbonates.

II.3. Résumé.

La deuxième partie de cette thèse a concerné la synthèse de nouveaux complexes d'aluminium et de gallium tétracoordinés (**Fig. 23**) qui ont ensuite été utilisés en ROP d'esters et de carbonates cycliques.

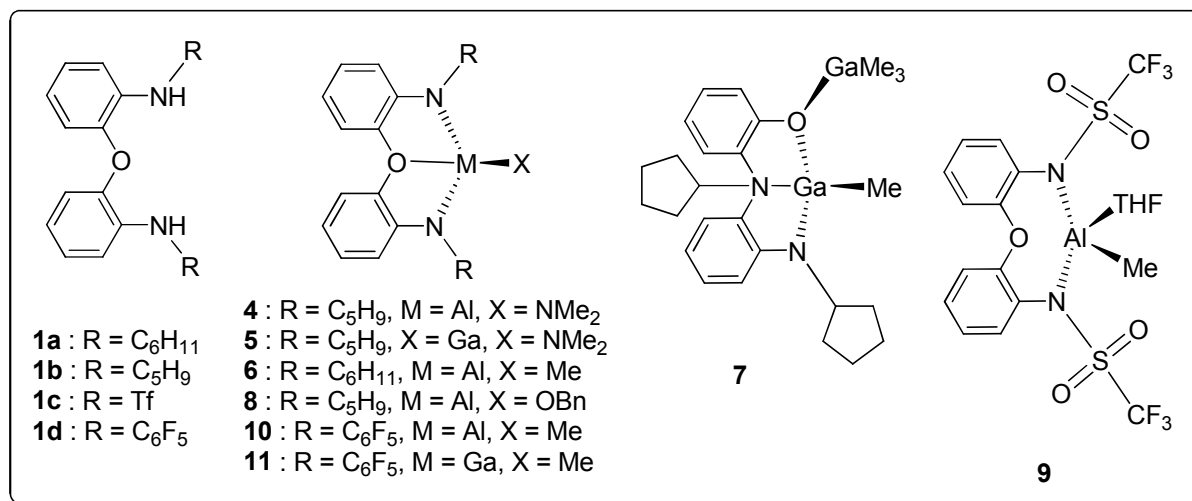


Figure 23 : Ligand *N,O,N* synthétisés et complexes d'aluminium et de gallium supportés par ces ligands.

Exceptés pour deux complexes d'aluminium et de gallium méthyle, ils consistent tous en une espèce métallique tétracoordinée, effectivement $\eta^3(N,O,N)$ -chélatée par le ligand diamido-amino, forçant le métal en une géométrie trigonale-monopyramidale (tmp) distordue. Cette géométrie contrainte augmente la réactivité des complexes formés, ce qui est intéressant en catalyse. Les données

à l'état solide de ces composés montrent la présence d'un site vacant apical, idéalement disposé pour la coordination au centre métallique acide de Lewis. D'un point de vue structural, l'espèce Ga amido représente le premier exemple de composé de gallium tétracoordiné adoptant une géométrie tmp caractérisé par rayons-X (**Fig. 24**).

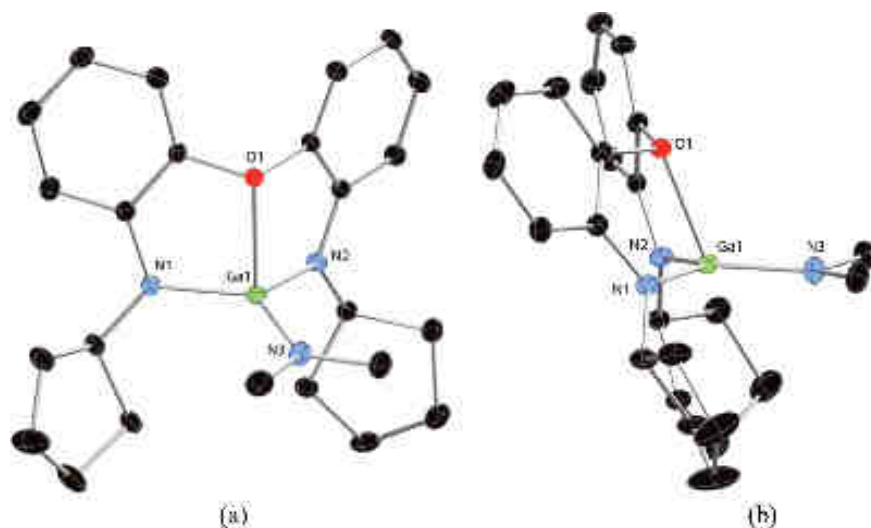


Figure 24 : Structure moléculaire du complexe Ga amido 5. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour des raisons de clarté : (a) vue de face ; (b) vue de profile.

References

- (1) a) R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, L.-C. Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7822. b) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750. c) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759. d) F. Fache, E. Schultz, M. Lorraine Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159.
- (2) a) S. Enthaler, B. Hagemann, G. Erre, K. Junge, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 598. b) C. Bianchini, E. Farnetti, M. Graziani, M. Peruzzini, A. Polo, *Organometallics* **1993**, *12*, 3753.
- (3) M. J. Alcon, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *J. Org. Chem.* **2002**, *655*, 134.
- (4) F. Hild, S. Dagorne, *Organometallics*, **2012**, *31*, 1189.
- (5) a) L.-C. Liang, P.-S. Chien, Y.-L. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15562. b) R. Bielsa, R. Navarro, T. Solder, E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.* **2008**, 1787. c) A. Sundermann, O. Urzan, J. M. L. Martin, *Organometallics* **2001**, *20*, 1783. d) R. Cohen, M. E. van der Boom, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7723. e) M. Gandelmann, A. Vigalok, L. Konstantinovskiy, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9848. f) R. M. Gauvin, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2001**, *20*, 1719. g) B. Rybtchinski, S. Oevers, M. Montag, A. Vigalok, H. Rozenberg, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9064. h) M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, A. Vigalok, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *26*, 625. i) M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6531.
- (6) a) L. Fan, S. Parkin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16772. b) S. Gatard, R. Celenligil-Cetin, C. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2808. c) D. Morales-Morales, D. W. Lee, Z. Wang, C. M. Jensen, *Organometallics* **2001**, *20*, 1144. d) M. Kanzelberger, B. Singh, M. Czerw, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11017.

- (7) a) H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007. b) Y. Hayashi, J. J. Rohde, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5502. c) U. Pindur, G. Lutz, C. Otto, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 741. d) L. Deloux, M. Srebnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 763.
- (8) a) D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, A. Wilson, E. M. Sink, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9058. b) D. Morales-Morales, R. Redon, C. Yung, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2000**, 1619. c) I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1075.
- (9) a) R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3830. b) R. R. Schrock, R. Baumann, S. M. Reid, J. T. Goodman, R. Stumpf, W. M. Davis, *Organometallics* **1999**, *18*, 3649.
- (10) C. E. Hayes, D. B. Leznoff, *Organometallics* **2010**, *29*, 767.
- (11) N. Emig, H. Nguyen, H. Krautscheid, R. Réau, J.-B. Cazaux, G. Bertrand, *Organometallics* **1998**, *17*, 3599.
- (12) a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147. b) J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602. c) A. P. Dove, *Chem. Commun.* **2008**, 6446. d) C. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165. e) A. Arbaoui, C. Redshaw, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 801. f) S. Dagorne, L. Lavanant, R. Welter, C. Chassenieux, P. Haquette, G. Jaouen, *Organometallics* **2003**, *22*, 3732. g) A. Amgoune, L. Lavanant, C. M. Thomas, Y. Chi, R. Welter, S. Dagorne, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2005**, *24*, 6279. h) S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-François, M.-N. Rager, L. Jugé, R. Welter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4206. i) S. Dagorne, F. Le Bideau, R. Welter, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-François, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3202. j) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. T. Quisenberry, Z. Zhou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2613. k) A. Arbaoui, C. Redshaw, D. L. Hughes, *Chem. Commun.* **2008**, 4717. l) M. Bouyahyi, E. Grunova, N. Marquet, E. Kirillov, C. M. Thomas, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2008**, *27*, 5815. m) J.-T. Issenhuth, J. Pluinage, R. Welter, S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4701. n) H. Du, A. H. Velders, P. J. Dijkstra, J. Sun, Z. Zhong, X. Chen, J. Feijen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9836. o) M. Haddad, M.

- Laghzaoui, R. Welter, S. Dagorne, *Organometallics* **2009**, *28*, 4584. p) B. Lian, H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2009**, 9033. q) F. Hild, P. Haquette, L. Brelot, S. Dagorne, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 533. r) N. Nomura, A. Akita, R. Ishii, M. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1750. s) W.-H. Sun, M. Shen, W. Zhang, W. Huang, S. Liu, C. Redshaw, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2645. t) S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4037. u) H. E. Dyer, S. Huijser, A. D. Schwarz, C. Wang, R. Duchateau, P. Mountford, *Dalton Trans.* **2008**, 32.
- (13) a) B. C. Bailey, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, W. Weng, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2005**, *24*, 1390. b) O. V. Ozerov, C. Guo, L. Fan, B. M. Foxman, *Organometallics* **2004**, *23*, 5573. c) H. Fan, B. Fullmer, C. M. Pink, K. Caulton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9112. d) M. Ingleson, H. Fan, M. Pink, J. Tomaszewski, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1804. e) R. Cariou, F. Dahcheh, T. W. Graham, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4918. f) M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2419. g) J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 483. h) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9. i) G. J. M. Gruter, G. P. M. van Klink, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2405. j) B. S. Hammes, D. Ramos-Maldonado, G. P. A. Yap, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, V. G. Young, A. S. Borovik, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3210.
- (14) S. Dagorne, S. Bellemin-Lapponnaz, Group 13 Metal-Mediated Organic reactions. In *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium : Chemical Patterns and Peculiarities*; S. Aldridge, A. J. Downs, Eds; Wiley : Chichester, U.K., 2011; p 654.
- (15) S. Dagorne, Low-Coordinated Group 13 Compounds. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed.; R. B. King, Ed.; Wiley : New-York, 2005; p2714.
- (16) a) S. G. Nelson, T. J. Peelen, Z. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9742. b) S. G. Nelson, B.-K. Kim, T. J. Peelen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9318.
- (17) S. Dagorne, C. Fliedel, *Topics in Organometallic Chemistry* **2012**, pp. 1-47, DOI: 10.1007/3418_2012_35.
- (18) P. Huang, J. Ramphal, J. Wei, C. Liang, B. Jallal, G. McMahon, C. Tang, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 1835.

(19) F. Hild, L. BreLOT, S. Dagorne, *Organometallics* **2011**, *30*, 5457.

(20) a) I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 927. b) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* *1998*, *37*, 6906. c) L.-C. Liang, M.-H. Huang, C.-H. Hung, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2166. d) J. A. Olson, R. Boyd, J. W. Quail, S. R. Foley, *Organometallics* **2008**, *27*, 5333.

(21) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.

CHAPITRE III

Nouveaux complexes tétracoordonnés du groupe 13 fixés sur des ligands de type *N,O,N* pour la ROP contrôlée d'esters/carbonates cycliques.

III.1 Introduction	106
III.1.1 Polyesters et polycarbonates biodegradables obtenus par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de monomères cycliques promue par des amorceurs métalliques bien définis	106
III.1.2 Copolymères biodegradables Biodegradable vs homopolymères pour l'amélioration des propriétés mécaniques	107
III.1.3 Travail envisagé	108
III.2 Carried-out research work	108
III.2.1 Synthesis and structural characterization of <i>N,O,N</i> group 13 (Al, Ga) complexes	108
III.2.2 The use of <i>N,O,N</i> -supported Al and Ga compounds as ROP initiators of cyclic esters (<i>rac</i> -lactide, ϵ -caprolactone)	109
<i>III.2.2.1 ROP of rac-lactide</i>	109
<i>III.2.2.2 ROP of ϵ-caprolactone</i>	121
III.2.3 ROP of TMC	130

III.2.4	The use of a <i>N,O,N</i> -supported Al-amido species as ROP initiator for the copolymerization of trimethylene carbonate (TMC) and monocapped methoxy ether PEG-OH(5000) polymer	142
III.2.5	Conclusion	145
III.3	Perspectives: modifying the backbone to support the complexes and the subsequent heterogeneous ROP of cyclic esters and carbonates	145
III.4	Résumé	147
References		155

III. Nouveaux complexes tétracoordinés du groupe 13 fixés sur des ligands de type *N,O,N* pour la ROP contrôlée d'esters/carbonates cycliques.

Abstract

Novel N,O,N-supported tetracoordinate aluminum and gallium were successfully used as catalysts in the controlled and immortal ROP of cyclic esters/carbonates (rac-lactide, ε-caprolactone and TMC) using various reaction conditions. The ROP performances of the Al and Ga species (bearing different substituents, initiating groups or metal centers) were compared. In this regard, the Ga-NMe₂ species exhibits better activity and control in the ROP of rac-lactide than Al-NMe₂ (without alcohol additive) and yields linear non-transesterified PLA. The Al species yields better activity in the ROP of ε-caprolactone. The high degree of molecular chain length control of Al-NMe₂ in the ROP of ε-caprolactone was further exploited to access narrow dispersed PEG-functionalized copolymers. Also, the Al-NMe₂ species, when combined with an alcohol source such as benzyl alcohol, effectively polymerize trimethylene carbonate (TMC) at room temperature in a highly controlled manner to yield narrow dispersed poly(TMC), as deduced from polymer characterizations and various kinetic studies. The high degree of molecular chain length control of the present system was further exploited to access narrow dispersed PEG-functionalized amphiphilic copolymers. The attractive features of the latter system lie in the combination of an excellent activity, a high level of chain length control, and mild reaction conditions.

III.1. Introduction

III. 1.1 Polyesters et polycarbonates biodégradables obtenus par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de monomères cycliques promue par des amorceurs métalliques bien définis.

Les polyesters aliphatiques biodégradables (comme le PLA et l' ϵ -PCL) ont reçu un intérêt croissant récemment dû à leur applications biomédicales et pharmaceutiques importantes aussi bien qu'au fait qu'ils soient des alternatives viables aux plastiques d'origine pétrochimique.¹ Dans ce domaine, la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters cycliques (lactide, ϵ -caprolactone par exemple) par des amorceurs métalliques bien définis s'est indubitablement établie comme la méthode de choix pour l'accès à des polymères bien définis et faiblement dispersés grâce à un contrôle de la longueur de chaîne précis (voir l'introduction générale).²

Malgré l'intérêt porté au polymère résultant (poly(triméthylène carbonate) : PTMC), la ROP de carbonates cycliques comme le TMC, un monomère pouvant être facilement préparé *via* une synthèse en deux étapes à partir du glycérol (**Fig. 1**), par des espèces métalliques bien définies a été relativement peu étudiée.

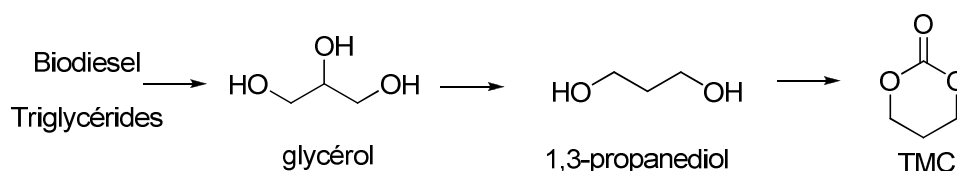


Figure 1 : Synthèse du TMC à partir du glycérol.

Les amorceurs métalliques reportés jusqu'à présent pour la ROP du TMC sont illustrés dans la figure 2. Certains de ces amorceurs possèdent une activité catalytique élevée mais nécessitent typiquement un chauffage et conduisent à un poly(triméthylène carbonate) (PTMC) possédant une polydispersité modérée ($PDI > 1.5$) que la polymérisation soit effectuée en monomère fondu ou en solution.³ Ainsi, le développement amorceurs métalliques pour la ROP contrôlée de TMC en conditions douces reste un enjeu actuel.

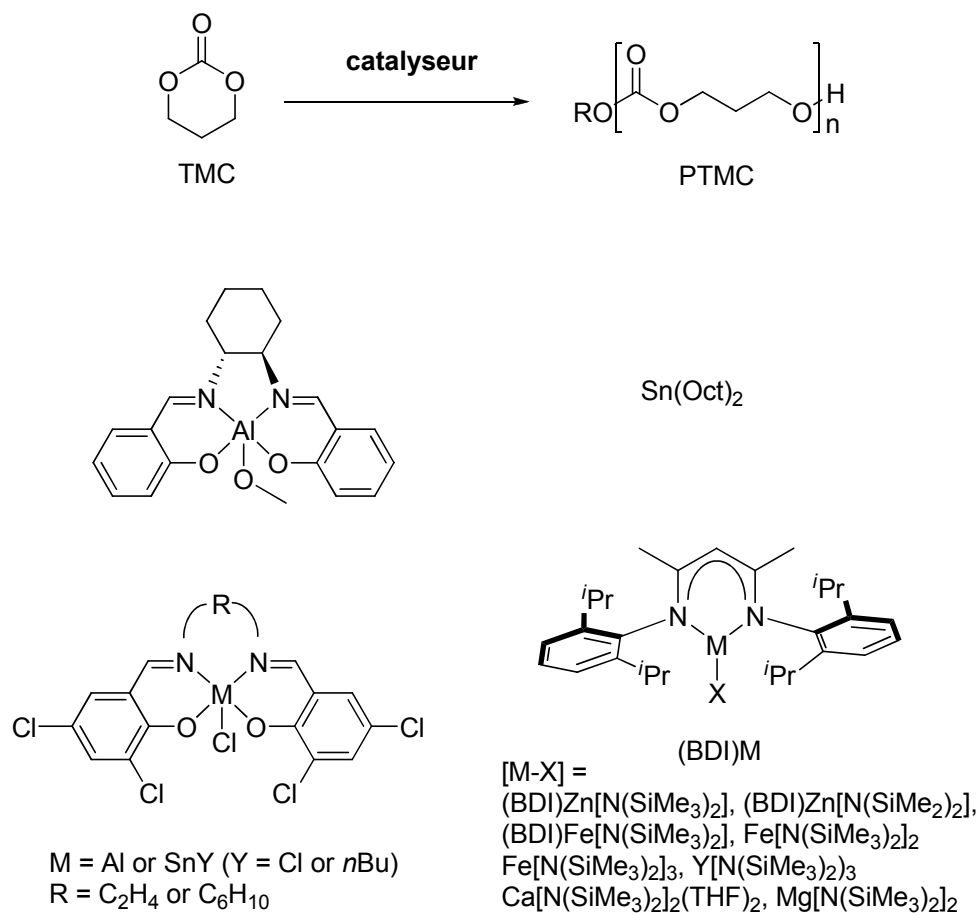


Figure 2 : Systèmes amorçant la ROP du TMC reportés jusqu'à présent.

III. 1.2 Copolymères biodegradables Biodegradable vs homopolymères pour l'amélioration des propriétés mécaniques.

En générale, outre leur propriétés intrinsèques spécifiques, les polymères faiblement disperses sont également intéressants en tant que "brique" bien définie pour leur incorporation dans des structures de copolymères blocks par exemple, afin de produire de nombreux matériaux bien définis comportant des longueurs de chaînes précises, possédant des propriétés mécaniques améliorées par rapport à leurs équivalents mal définis. Dans ce but, le PTMC apparaît comme un candidat intéressant pour un accès ultérieur à des biomatériaux bien définis intéressants comme le copolymère PTMC-PLA, un matériau plus flexible et résistant à l'acide que le PLA, et le PTMC-PEG, un copolymère amphiphile qui peut être utilisé pour l'encapsulation de médicaments.^{1,4}

III. 1.3 Travail envisagé.

Sur ces bases et au vu du contexte mentionné ci-dessus, nous nous sommes intéressés au développement de nouvelles familles d'acides de Lewis tétracoordonnés distordus du groupe 13 fixés sur des ligands de type *N,O,N* dans le but de tester leur potentiel en catalyse de polymérisation de monomères polaires. Ce chapitre reporte nos résultats à propos de l'utilisation des complexes *N,O,N* d'Al et de Ga (dont les synthèses et caractérisations structurales ont été discutées dans le chapitre 2, **Fig. 3**) en tant qu'amorceurs (en présence/absence d'une source d'alcool) pour la ROP d'esters cycliques (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone) et de carbonates cycliques (TMC).

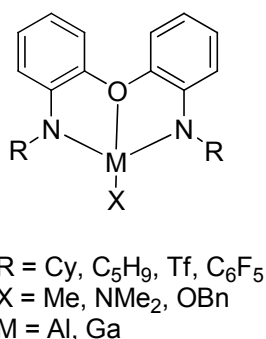


Figure 3 : Complexes tétracoordonnés du groupe 13 fixés sur des ligands de type *N,O,N* pour la ROP contrôlée d'esters/carbonates cycliques.

Lorsque cela était approprié, les caractéristiques intéressantes de ces amorceurs du groupe 13 ont été exploitées plus profondément pour accéder à des copolymères blocks bien définis du type PTMC/PEG et ϵ -PCL/PEG *via* un processus de ROP contrôlée en conditions douces.

III.2. Carried-out research work.

III.2.1 Synthesis and structural characterization of *N,O,N* group 13 (Al, Ga) complexes.

As described in chapter II, compounds **4-11** (**Fig. 4**) were isolated as highly air- and moisture-sensitive colorless solids, and their molecular structures were confirmed by X-ray crystallography analyses (see chapter II section II.2.2 for structures description). Importantly, these solid-state data

indicate the presence of an apical vacant site ideally disposed for monomer coordination/activation by the Lewis acid Al or Ga center (except for compound **9**).

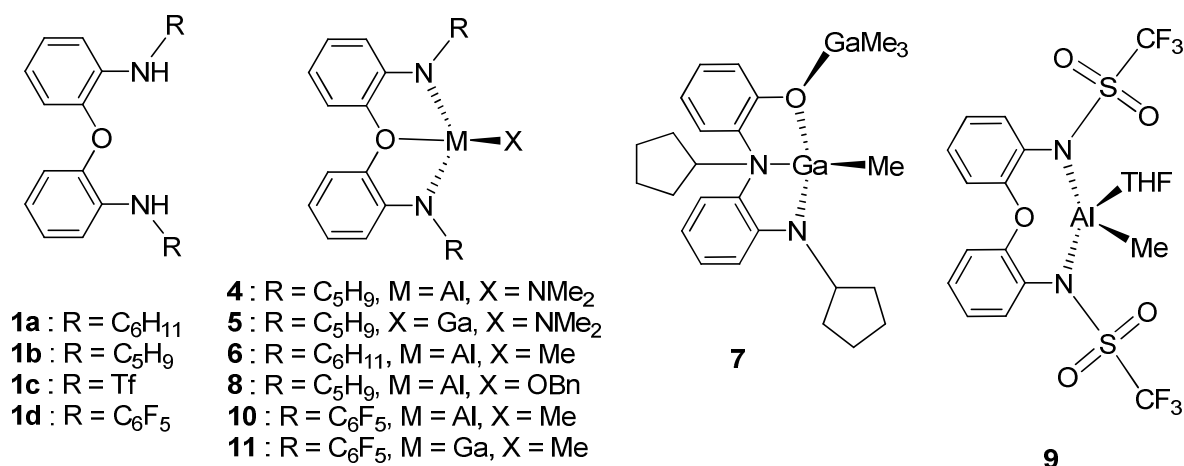


Figure 4 : Synthesized *N,O,N* ligand and *N,O,N*-supported Al and Ga complexes.

III.2.2 The use of *N,O,N*-supported Al and Ga compounds **4-11** as ROP initiators of cyclic esters (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone).

With the exception of compounds **7** and **9**, all Al and Ga compounds were tested for their ability to mediate the homogeneous ROP of cyclic esters (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone). The influence of the metal, the initiating group and the substituents on the ligand backbone will be compared. Indeed, despite its lower Lewis acidity and higher cost (compared to aluminium) and the fact that it has been, to date, relatively unstudied as ROP initiators, gallium species are more stable and biocompatible than aluminium analogues. It is thus of interest to compare those two metals as ROP initiators.

III.2.2.1 ROP of *rac*-lactide.

With the exception of **11**, all complexes were found to ring-open polymerize *rac*-lactide. The polymerization results are compiled in table 1 for various reaction conditions (toluene or dichloromethane, 25-90 °C, 1-17 h, with/without BnOH).

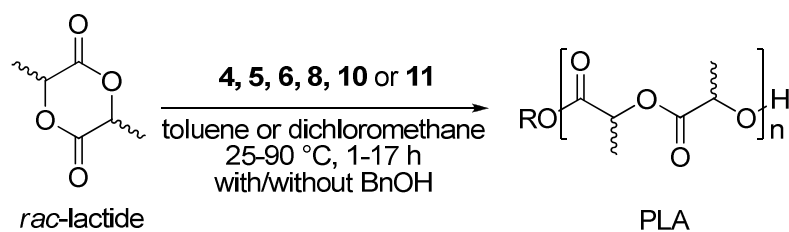


Figure 5 : ROP of *rac*-lactide initiated by species 4, 5, 6, 8, 10 and 11.

Entry	Catalyst	<i>rac</i> -lactide ^a	BnOH ^a	t (h) ^b	Conv. (%) ^c	$M_{n,theo}$ ^d	$M_{n,calc}$ ^e	PDI ^f	P_m ^g
1	4^h	100	/	1	45	6480	14250	3.10	/
2	4^h	100	/	3	80	11520	12360	1.66	/
3	4ⁱ	100	5	17	92	2650	2690	1.15	0.70
4	5^h	100	/	1	100	14400	12390	1.12	/
5	5^j	100	/	5	31	4464	3773	1.09	0.70
6	5^j	100	/	17	75	10800	8230	1.11	/
7	6^k	100	/	15	0	/	/	/	/
8	6^l	100	1	15	95	13680	8067	1.30	/
9	6^l	20	/	7	40	1152	2608	1.30	/
10	6^l	20	1	7	93	2678	1677	1.20	/
11	8^h	100	/	1	42	6048	6218	1.25	0.62
12	8^h	100	/	2	61	8784	7750	1.32	0.62
13	8^h	100	/	3	79	11376	7949	1.23	0.62
14	10^l	100	1	15	98	14400	15586	1.19	/
15	10^l	100	5	15	98	2822	2970	1.22	/
16	11^k	100	5	15	0	/	/	/	/
17	11^l	100	5	15	0	/	/	/	/

$[\text{rac-lactide}]_0 = 1\text{M}$. ^a equiv. versus initiator. ^b reaction time. ^c Monomer conversion. ^d Calculated using $M_{n,theo} = [\text{rac-lactide}]_0/[\text{BnOH}]_0 \times M_{TMC} \times \text{conv.}$ ^e Measured by GPC in THF (30 °C) using PS standards and corrected by applying the appropriate correcting factor (0.58). ^f Measured by GPC in THF (30 °C). ^g Determined by ¹H NMR experiment. ^h Toluene, 80 °C. ⁱ Toluene, 60 °C. ^j Dichloromethane, 40 °C. ^k Dichloromethane, 25 °C. ^l Toluene, 90 °C.

Table 1. Results of the ROP of *rac*-lactide initiated by species 4, 5, 6, 8, 10 and 11.

The Al amido compound **4** was found to be active at 80 °C (45 % conversion to PLA of 100 equivalents of monomer, 1 h, 80 °C) (**entry 1, Tab. 1**), yet to yield broadly disperse PLA (PDI = 3.10). In addition, the PLA chain length does not match the theoretical value, suggesting transesterification reactions as the ROP proceeds. Thus, this compound was tested at a lower temperature (60 °C) and in presence of BnOH, which acts as a chain transfer agent. Despite a lower activity (92 % conversion to PLA of 100 equivalents of monomer, 17 h, 60 °C), a better control is observed, as reflected by the fact that the PLA chain length matches the theoretical value (**entry 3, Tab. 1**) along with a narrow PDI (1.15 vs 3.10 in the absence of an alcohol source). The GPC data thus feature a monomodal and well-defined PLA trace consistent with a narrow polydispersity (**Fig. 6**), which further confirms the controlled character of the ROP. The obtained PLA is isotactic-enriched ($P_m = 0.70$, entry 3, Tab. 1), as deduced from decoupled ^1H NMR data (see figure 4 in the experimental section).

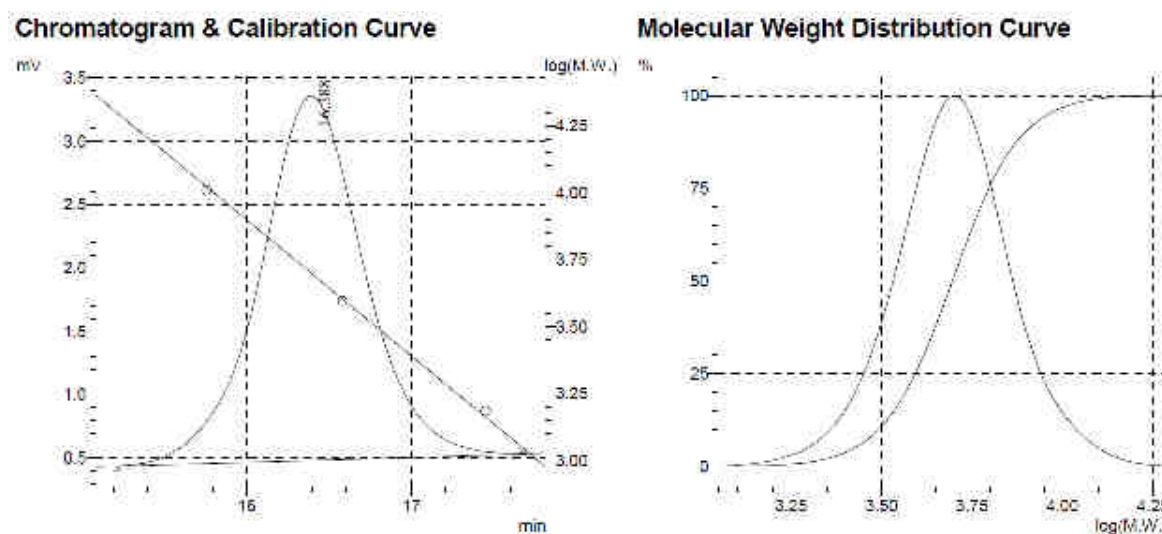


Figure 6 : SEC traces of isolated PLA prepared via ROP of *rac*-lactide initiated by the Al-NMe₂/BnOH system. (Conditions: 100 equiv. of *rac*-lactide, 5 equiv. of BnOH, 60 °C, toluene, 92 % conversion, 17 h).

Kinetic studies carried out for the ROP of *rac*-lactide by a **4**/BnOH system are all consistent with a ROP proceeding in a controlled manner. In particular, a linear correlation between the M_n (corrected) value of the formed PLA and the monomer conversion during the polymerization reaction

is observed (**Fig. 7**), demonstrating that the polymer chain grows linearly with the conversion. The first order kinetic in *rac*-lactide ($k_{obs} = 0.147 \text{ h}^{-1}$) also agrees with a controlled ROP process (**Fig. 8**).

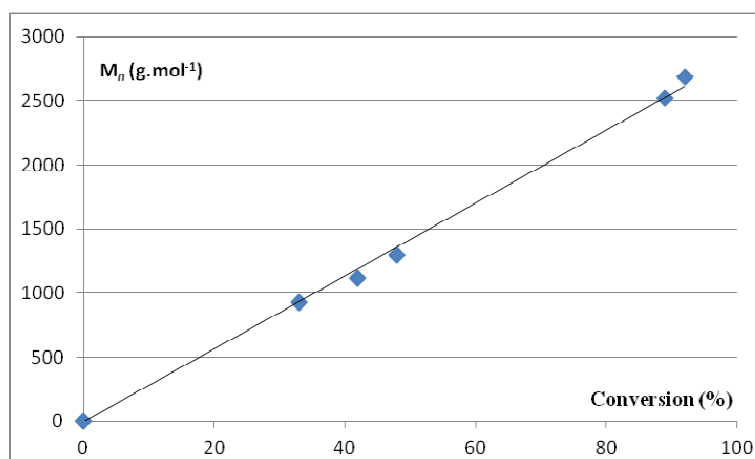


Figure 7 : Plot of M_n as a function of the time in the ROP of *rac*-lactide initiated by the **4**/BnOH system.

(Conditions: 100 equiv of *rac*-lactide vs. **4**, 5 equiv of BnOH vs **4**, $[rac\text{-lactide}]_0 = 1 \text{ M}$, toluene, 60 °C).

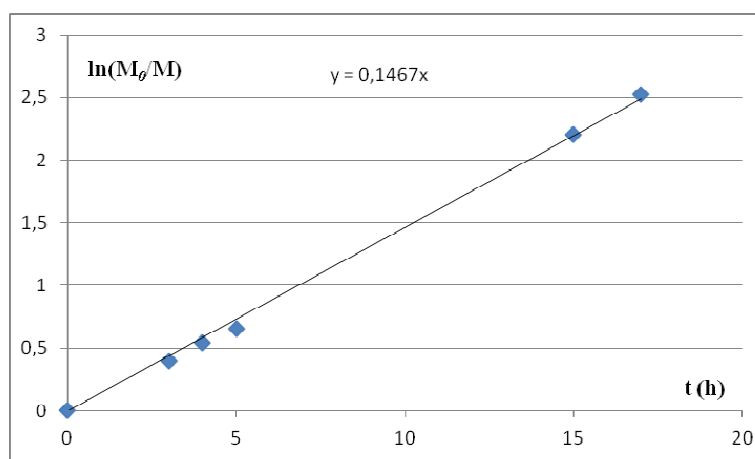


Figure 8 : Plot of $\ln(M_0/M)$ as a function of the time in the ROP of *rac*-lactide initiated by the **4**/BnOH system. (Conditions: 100 equiv of *rac*-lactide vs. **4**, 5 equiv of BnOH vs. **4**, $[rac\text{-lactide}]_0 = 1 \text{ M}$, toluene, 60 °C).

The Ga amido complex **5** (the gallium analogue of complex **4**) was found to be more active than its Al analogue **4** at 80 °C (100 % conversion to PLA of 100 equivalents of monomer, 1 h, 80 °C, **entry 4, Tab. 1**), and is also active at 40 °C in dichloromethane (31 % conversion to PLA of 100 equivalents of monomer, 5 h, 40 °C, **entry 5, Tab. 1**). The PLA chain length closely matches the theoretical value, and a narrow polydispersity is observed (PDI = 1.09). The obtained PLA is also isotactic-enriched ($P_m = 0.70$, see figure 5 in the experimental section) : it thus exhibits the same P_m

value than that obtained using complex **4**. Hence, unlike its Al analogue **4** found to mediate the ROP of *rac*-lactide in an uncontrolled manner in the absence of an alcohol source (*vide supra*), the Ga amido species **5** allows a well-controlled ROP process with no external alcohol source. In addition, it performs better than the Al species **4** (higher ROP activity), which may be due to the formation of a less robust lactate chelate for the Ga species **5** vs the Al analogue **4** (Fig. 9, see also the general introduction section I.3.2), favoring the ROP propagation in the Ga vs. Al analogue.

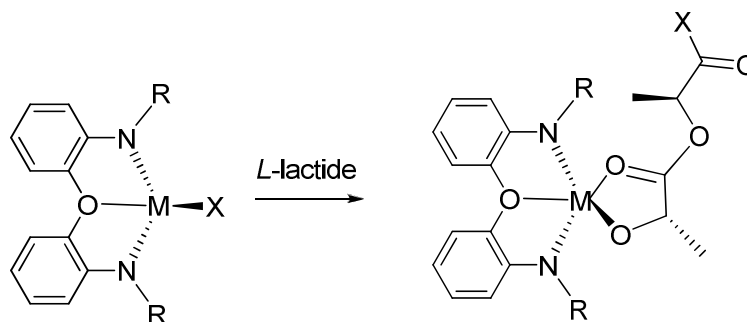


Figure 9 : Lactate chelate formation from a Lewis acidic metal initiator and *L*-lactide.

Similarly to compound **4**, the GPC data for the obtained PLA are monomodal and agree with a narrowly disperse material (Fig. 10), which further confirms the controlled character of the ROP initiated by compound **5**.

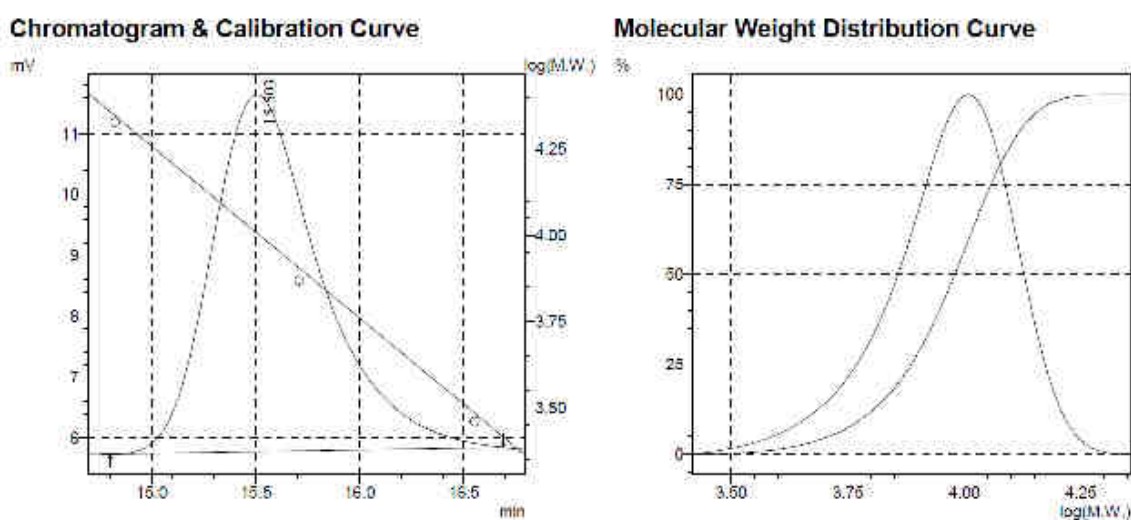


Figure 10 : SEC traces of isolated PLA prepared via ROP of *rac*-lactide initiated by the Ga amido complex **5**. (Conditions: 100 equiv. of *rac*-lactide, 40 °C, dichloromethane, 31 % conversion, 5 h).

Kinetic studies carried out for the Ga amido complex **5** are all consistent with a ROP proceeding in a controlled manner, with a linear correlation between the PLA M_n (corrected) and monomer conversion during the polymerization reaction (**Fig. 11**), and a first order kinetic in *rac*-lactide ($k_{obs} = 0.078 \text{ h}^{-1}$) (**Fig. 12**). The MALDI-TOF spectrum of the prepared with the Ga initiator **5** PLA agrees with a linear PLA bearing an NMe_2 group at the end of its chain and the absence of transesterification reactions during the ROP process since the difference between two successive peaks on the spectrum is 144 (the mass of one lactide unit) (**Fig. 13**).

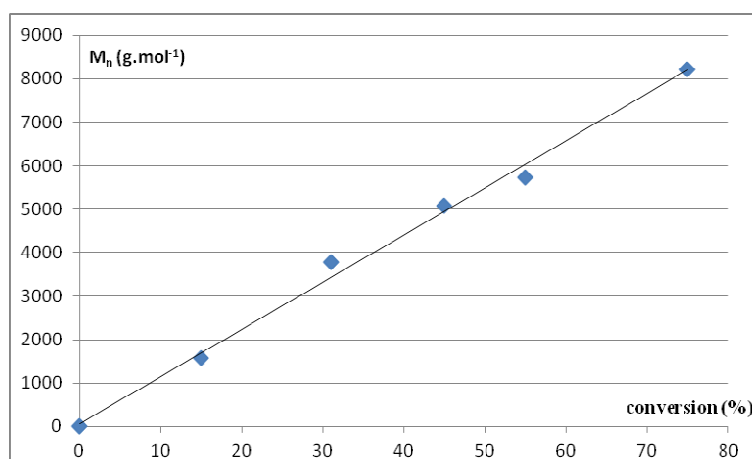


Figure 11 : Plot of M_n as a function of the time in the ROP of *rac*-lactide using the Ga amido complex **5** as an initiator. (Conditions: 100 equiv of *rac*-lactide (vs **5**), $[\textit{rac}\text{-lactide}]_0 = 1 \text{ M}$, dichloromethane, 40 °C).

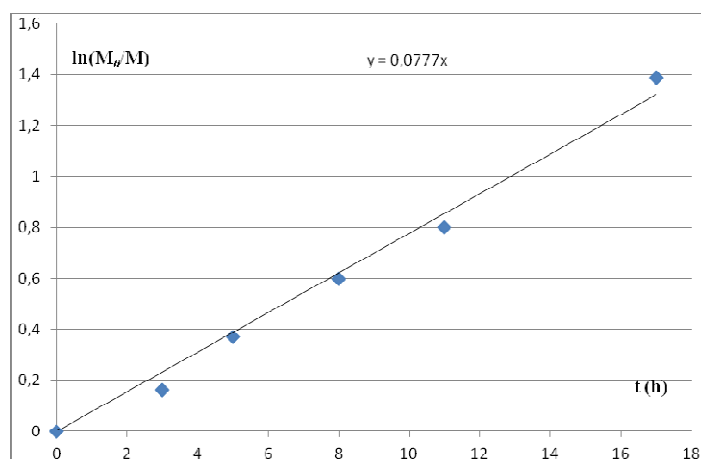


Figure 12 : Plot of $\ln(M_0/M)$ as a function of the time in the ROP of *rac*-lactide using the Ga amido complex **5** as an initiator. (Conditions: 100 equiv of *rac*-lactide (vs **5**), $[\textit{rac}\text{-lactide}]_0 = 1 \text{ M}$, dichloromethane, 40 °C).

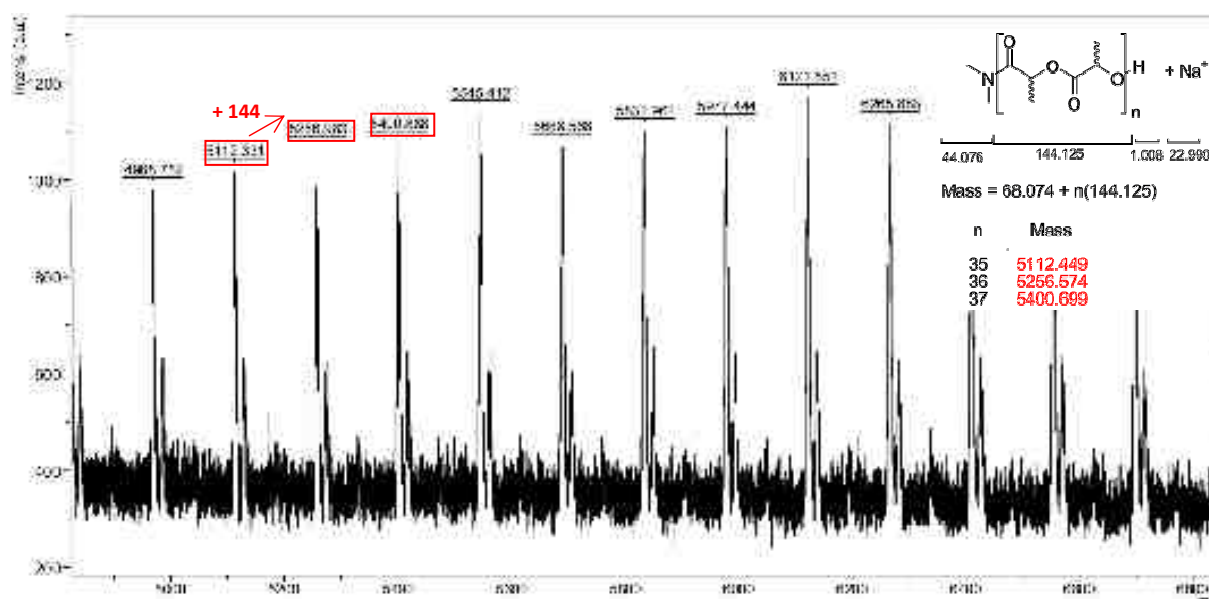


Figure 13 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PLA prepared by ROP of *rac*-lactide initiated using the Ga amido complex **5**. (Conditions: 100 equiv. *rac*-lactide, $[rac\text{-lactide}]_0 = 1$ M, dichloromethane, 40 °C, polymer isolated at 31 % conversion to PLA).

The Al methyl complex **6** was found to be inactive at room temperature but active at 90 °C (100 % conversion to PLA of 20 equivalents of monomer, 7 h, 90 °C, **entry 9, Tab. 1**). While SEC traces feature a monomodal signal (see figure 7 in the experimental section) and agree with a fairly narrow PDI (1.30), the chain length does not match the theoretical value. Thus, this compound was tested in presence of BnOH, acting as a chain transfer agent, resulting in improved reactivity and control (93 % conversion to PLA of 20 equivalents of monomer, 7 h, 90 °C). Indeed, the PLA chain length better matches the theoretical value (**entry 10, Tab. 1**) and the PDI slightly decreases (1.20 vs 1.30). The MALDI-TOF and ^1H NMR spectra of the PLA prepared with initiator **6** agree with the presence of two types of PLAs : (i) linear PLA chains bearing an OBn and (ii) a *N,O,N*-ligand chain-end PLA (**Fig. 14** and **15**). Also, the presence of transesterification reactions during the ROP process is clearly evidenced (the difference between two peaks on the spectrum is 72, the mass of one lactyl unit).

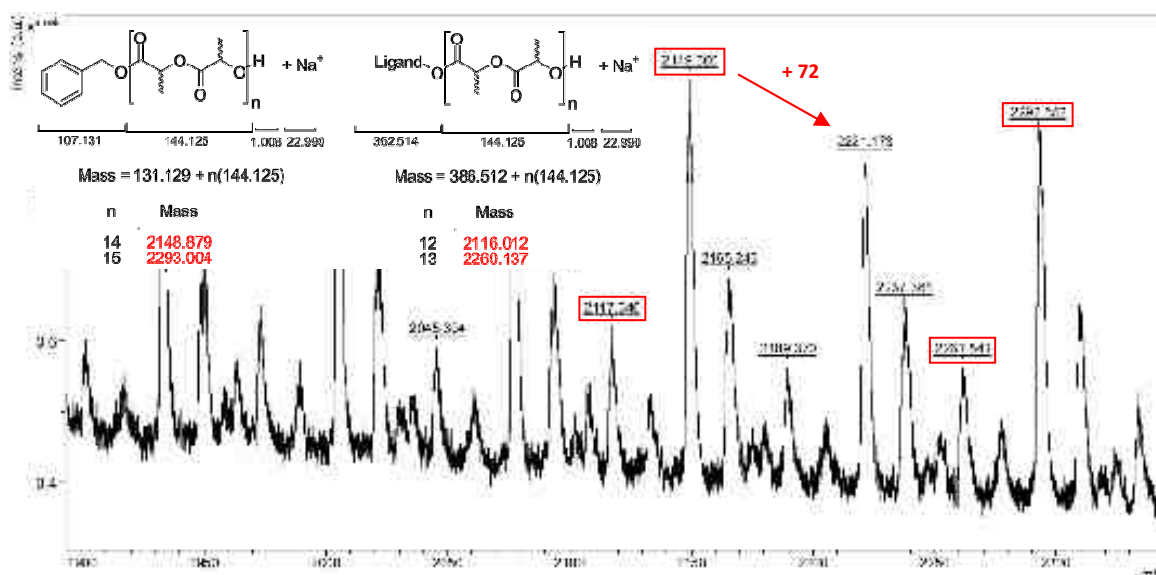


Figure 14 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PLA prepared by ROP of *rac*-lactide initiated using the Al methyl complex 6. (Conditions: 20 equiv. *rac*-lactide, 1 equiv. BnOH, $[rac\text{-lactide}]_0 = 1\text{ M}$, toluene, $90\text{ }^\circ\text{C}$, polymer isolated at 93 % conversion to PLA).

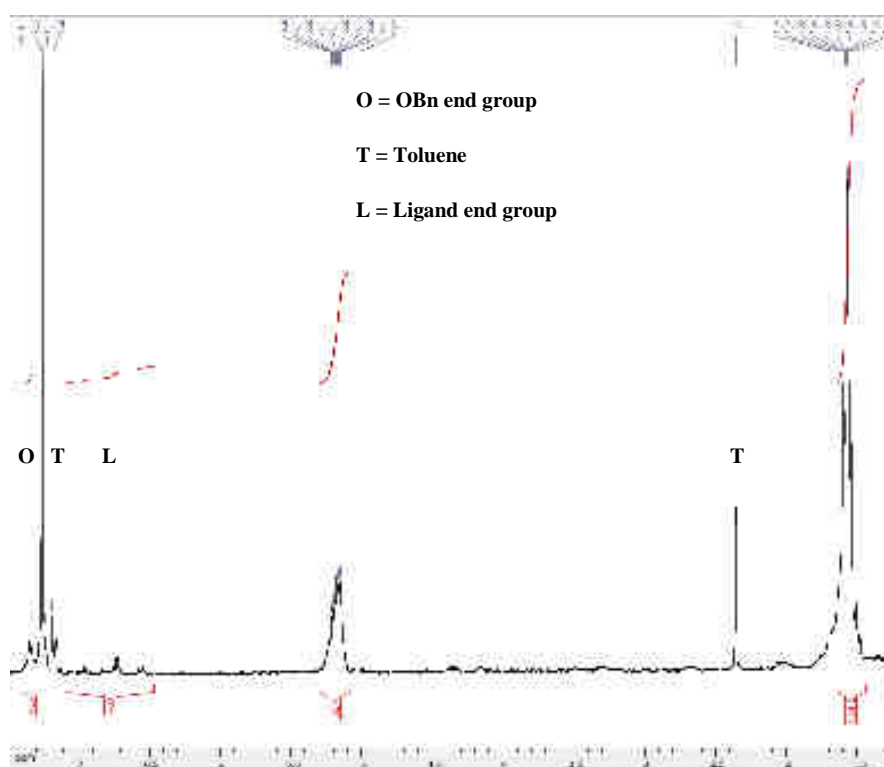


Figure 15 : ^1H NMR spectrum (300 MHz) of the PLA prepared by ROP of *rac*-lactide initiated using the Al methyl complex 6. (Conditions: 20 equiv. *rac*-lactide, 1 equiv. BnOH, $[rac\text{-lactide}]_0 = 1\text{ M}$, toluene, $90\text{ }^\circ\text{C}$, polymer isolated at 93 % conversion to PLA).

The formation of two different chain-end PLAs likely arises from the presence of two different ROP initiators under the studied conditions, presumably complex **6** and the *in situ* formed alkoxide species (**Fig. 16**).

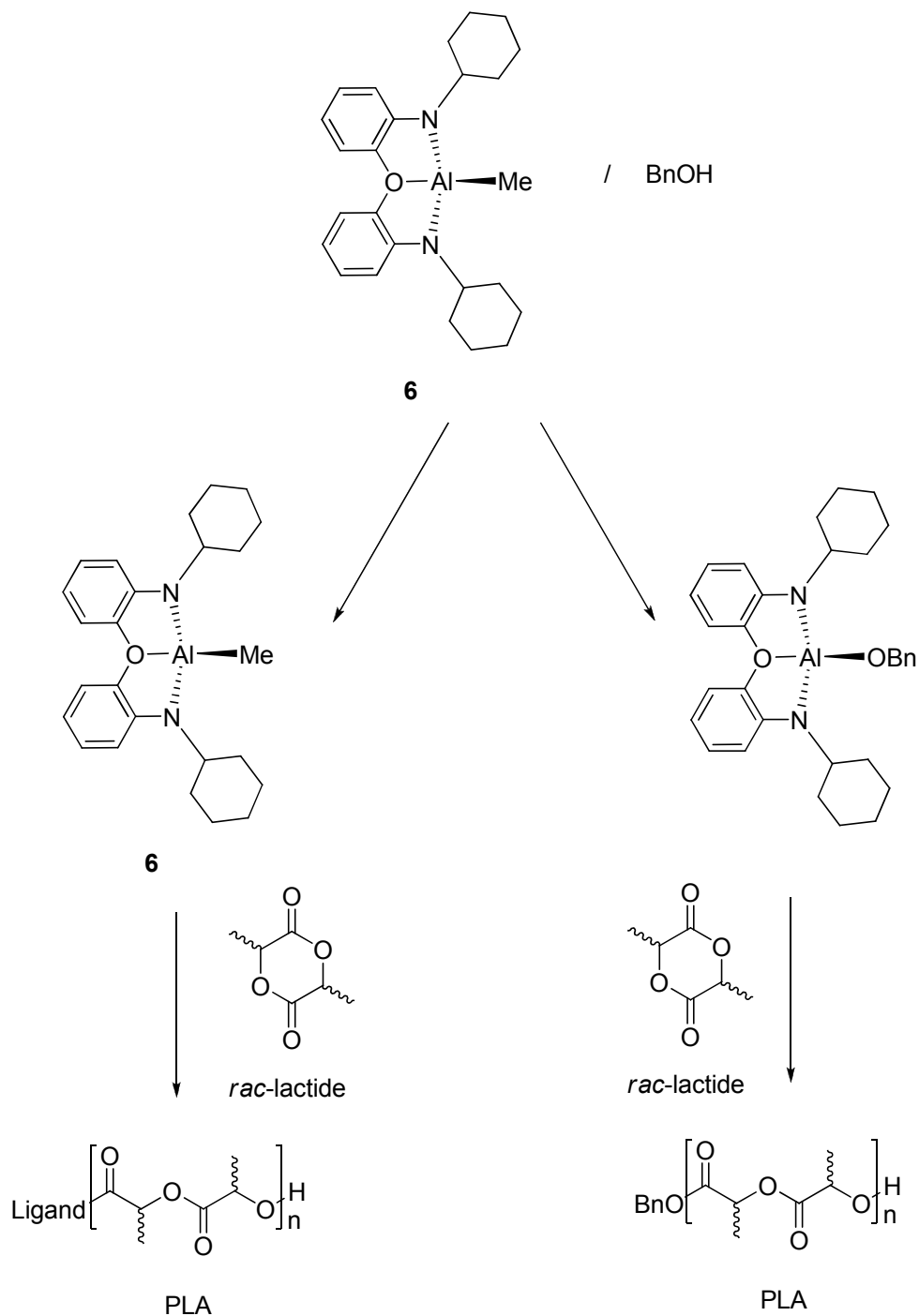


Figure 16 : Two species involved in the ROP of *rac*-lactide initiated by **6**/BnOH.

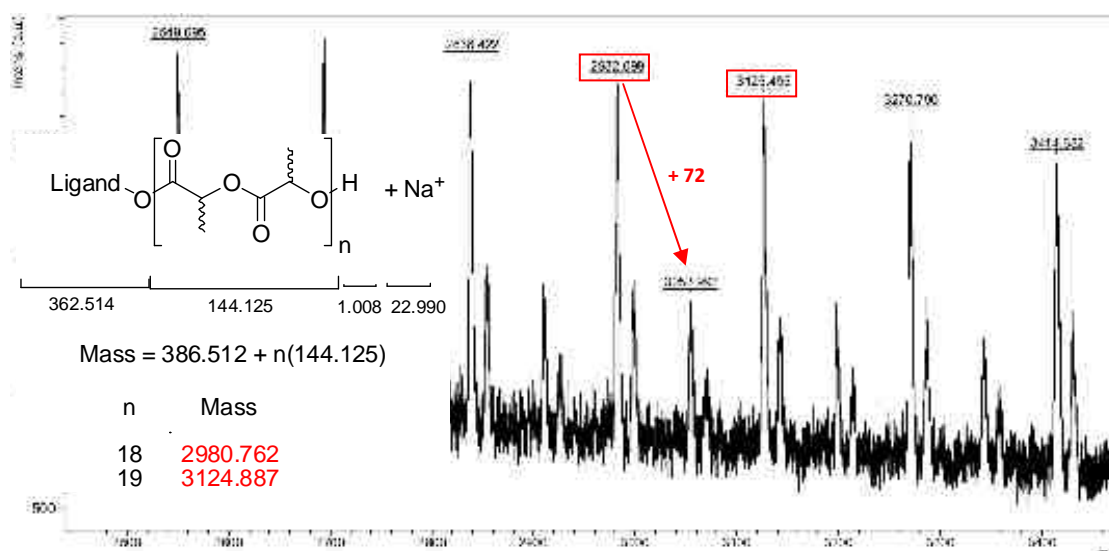


Figure 17 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PLA prepared by ROP of *rac*-lactide initiated using the Al methyl complex **6**. (Conditions: 20 equiv. *rac*-lactide, $[\textit{rac}\text{-lactide}]_0 = 1 \text{ M}$, toluene, $90 \text{ }^\circ\text{C}$, polymer isolated at 40 % conversion to PLA).

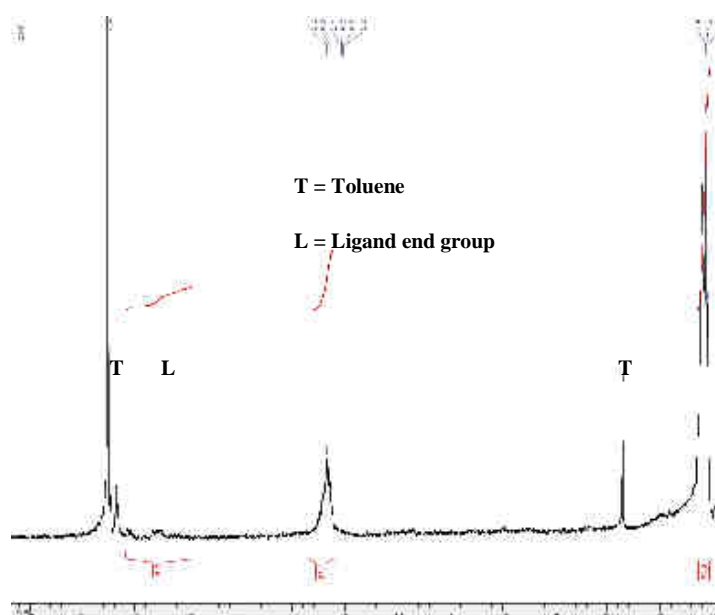


Figure 18 : ^1H NMR spectrum (300 MHz) of the PLA prepared by ROP of *rac*-lactide initiated using the Al methyl complex **6**. (Conditions: 20 equiv. *rac*-lactide, $[\textit{rac}\text{-lactide}]_0 = 1 \text{ M}$, toluene, $90 \text{ }^\circ\text{C}$, polymer isolated at 93 % conversion to PLA).

For initiator **6**, the ROP may proceed through an initial ring-opening insertion of lactide into an amido Al-N bond of the *N,O,N*-Al chelate and subsequent chain-growth; thus, a *N,O,N*-PLA is eventually obtained in such a case. In contrast, the alkoxide analogue, formed *in situ* from **6** and

BnOH, affords a BnO-chain-end PLA, as typically observed for M-OR metal alkoxide derivatives. In agreement with the above, carrying out the ROP of lactide by species **6** in the absence of BnOH yielded the sole formation of a PLA bearing a *N,O,N*-ligand chain-end, as deduced from MALDI-TOF data (Figs. 17 and 18).

Complex **8** (the alkoxide analogue of the Al-amido complex **4**) exhibits a similar activity to that of complex **4** (42 % conversion to PLA of 100 equivalents of monomer, 1 h, 80 °C) (entry 11, Tab. 1) but the ROP is more controlled (see figures 8-10 in the experimental section). Indeed, the PLA chain length matches the theoretical value, and the PDI is significantly lower than that for compound **4** (1.25 vs 3.10). The obtained PLA is isotactic-enriched ($P_m = 0.62$, see figure 6 in the experimental section). The MALDI-TOF spectrum of the prepared PLA agrees with a linear PLA bearing an OBn group at the end of its chain and the presence of transesterification reactions during the ROP process (Fig. 19).

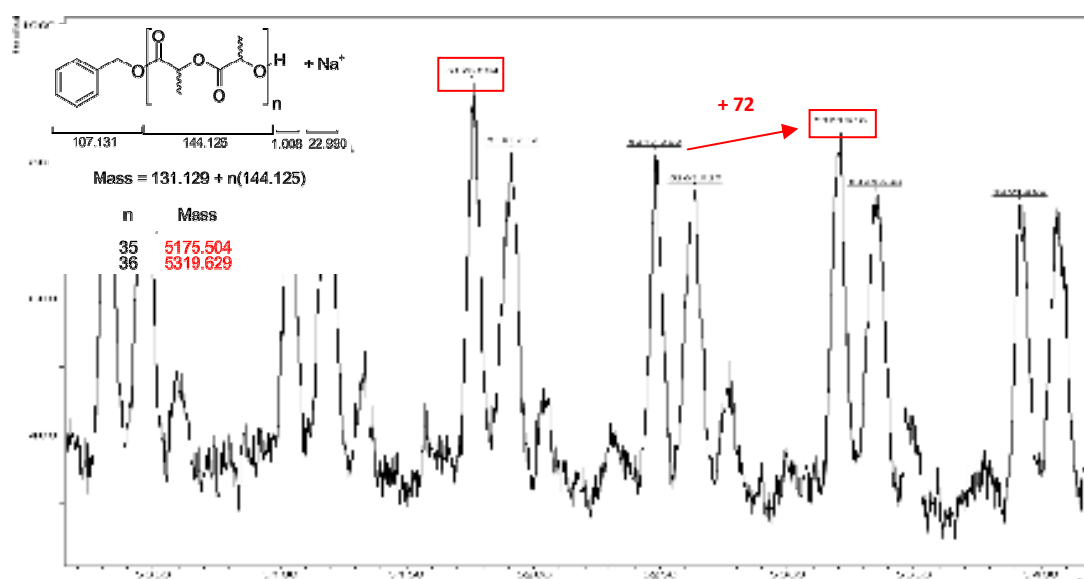


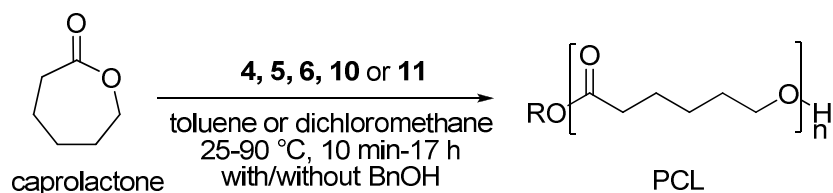
Figure 19 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PLA prepared by ROP of *rac*-lactide initiated by the Al alkoxide complex **8**. (Conditions : 100 equiv. *rac*-lactide, [*rac*-lactide]₀ = 1 M, toluene, 80 °C, polymer isolated at 42% conversion to PLA).

Finally, the more Lewis acidic complex **10** (bearing *N*-C₆F₅ vs. *N*-C₅H₉ ligand substituents in complex **6**) was also found to be active in the presence of BnOH (98 % conversion to PLA of 100

equivalents of monomer, 1 equivalent of BnOH, 15 h, 90 °C), with a similar activity and a bit better control to that with initiator **6** (entry **14**, Tab. **1**). The PLA chain length matches the theoretical value and the polydispersity is narrow (PDI = 1.19). In contrast, the Ga species **11** (analogous to the Al species **10**) is inactive in the ROP of *rac*-lactide, which is consistent with the presence of Ga···F short contacts being detrimental to catalytic activity. Alternatively, the increased Lewis acidity of the Al and Ga centers in these systems may well yield the formation of very stable metal-lactate species (upon initial insertion of a lactide unit into the M-OR bond), precluding subsequent chain propagation and thus the ROP to proceed.

In summary, all the tested compounds, except the Ga compound **11**, are active catalysts of the ROP of *rac*-lactide (**4**, **5**, **6**, **8** and **10**). The Ga catalyst **5** yields linear non-transesterified PLA and exhibits a better activity than its analogous Al complex **4**. Both complexes polymerize *rac*-lactide in a controlled manner with a moderate preference for isotactic enchainment. The Al alkoxide species **8** yields similar results to the Al amido species **4**. Finally, the more Lewis acidic (*N,O,N*-C₆F₅)-supported Al species **10** exhibits a similar activity than its analogous (*N,O,N*-C₆H₁₁)-supported Al species **6**.

These constrained Al(III) and Ga(III) systems compare favorably to distorted Al initiators bearing bis(8-quinolinolato) ligands recently reported in the literature,⁷ or (salen)Al initiators,⁸ in terms of activity (complete conversion in several hours upon heating at 90 °C or less) and control (controlled chain lengths and narrowly dispersed PLAs). The latter have been reported to quantitatively polymerize 100 equivalents of *rac*-lactide in several hours (> 12 h) upon heating at 70 °C, to yield narrow disperse and isotactic-enriched PLAs (PDI ~ 1.1, P_m ~ 0.7).

III.2.2.2 ROP of ϵ -caprolactone.Figure 20 : ROP of ϵ -caprolactone initiated by species 4, 5, 6, 10 and 11.

Entry	Catalyst	ϵ -caprolactone ^a	BnOH ^a	t (h) ^b	Conv. (%) ^c	$M_{n, theo}$ ^d	$M_{n, calc}$ ^e	PDI ^f
1	4^g	100	10	1	45	459	584	1.11
2	4^g	100	5	10 min	100	2280	2261	1.26
3	4^g	100	5 ^h	3	100	7283	6353	1.13
4	4^g	600	5	3	100	13697	14356	1.29
5	4^g	1000	5	30 min	15	3420	2858	1.19
6	5^g	100	5	10 min	41	936	687	1.15
7	5^g	600	5	3	95	13012	12507	1.05
8	6^g	100	/	15	39	5616	23247	1.63
9	6ⁱ	100	1	15	82	9348	9285	1.12
10	6ⁱ	20	/	7	98	2280	4532	1.39
11	6^g	100	5	15	15	432	499	1.09
12	6ⁱ	100	5	15	71	2044	1996	1.18
13	10^g	100	/	17	3	342	/	/
14	10^g	100	5	10 min	46	1050	576	1.06
15	10^g	100	5	30 min	95	2166	2446	1.40
16	11^g	100	5	10 min	0	/	/	/

$[\epsilon\text{-caprolactone}]_0 = 1M$. ^a equiv. versus initiator. ^b reaction time. ^c Monomer conversion. ^d Calculated using $M_{n, theo} = [\text{rac-lactide}]_0 / [\text{BnOH}]_0 \times M_{TMC} \times \text{conv.}$ ^e Measured by GPC in THF (30 °C) using PS standards and corrected by applying the appropriate correcting factor (0.56).^{5b} ^f Measured by GPC in THF (30 °C). ^g Dichloromethane, 25 °C. ^h mPEG-5000 instead of BnOH. ⁱ Toluene, 90 °C.

Table 2 : Results of the ROP of ϵ -caprolactone initiated by species 4, 5, 6, 10 and 11.

All the synthesized complexes have also been tested in the ROP of ϵ -caprolactone (**Fig. 20**), except compounds **7-9**. These were found to ring-open polymerize ϵ -caprolactone, except for complex **11**. The polymerization results are compiled in table 2 (for various conditions) and all polymerization data suggest a well-controlled ROP process in the presence of an alcohol source.

The Al amido complex **4** was found to be highly active at room temperature in presence of BnOH (100 % conversion to PCL of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 10 min, 25 °C) (**entry 2, Tab. 2**). The PLA chain length matches the theoretical value and the polydispersity is narrow (PDI = 1.11).

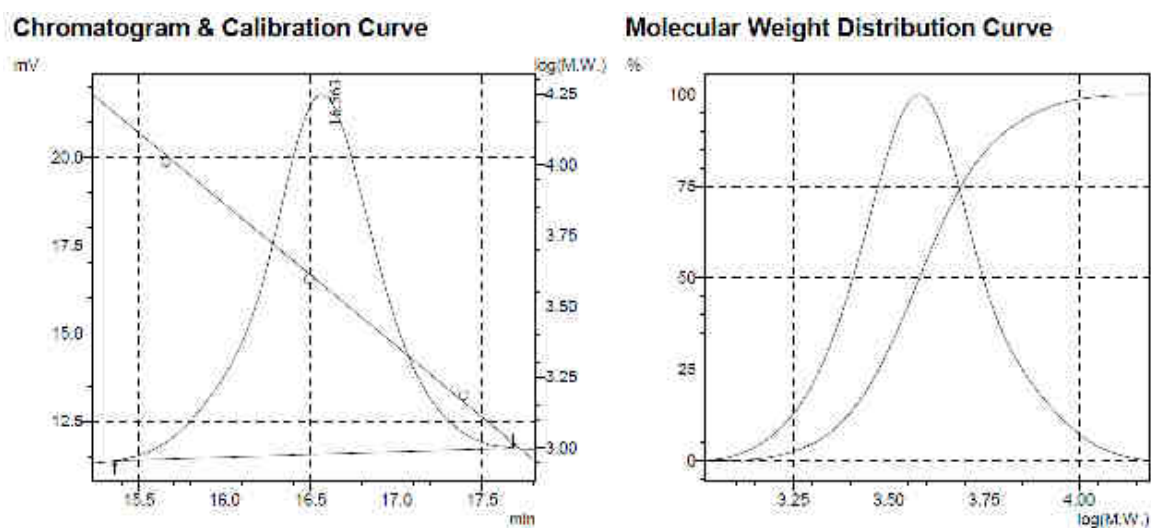


Figure 21 : SEC traces of isolated PCL prepared via ROP of ϵ -caprolactone initiated by the Al amido complex **4**. (Conditions: 100 equiv. of ϵ -caprolactone, 5 equiv. of BnOH, room temperature, dichloromethane, 100 % conversion, 3 h).

It can be noticed that increasing the amount of alcohol strongly decreases the activity (**entry 1-2, Tab. 2**). The amount of monomer can be increased up to 1000 equivalents, conserving the control of the ROP. Indeed, the chain length still matches the theoretical value, despite the small increasing of the PDI (1.19 vs 1.11) (**entry 5, Tab. 2**). Interestingly, the alcohol source can be modified. Thus, using a monocapped methoxy ether (polyethylene glycol, *m*PEG-OH(5000)) instead of BnOH leads to a narrowly disperse amphiphilic PCL-*m*PEG-OH copolymer (100 % conversion to PCL-*m*PEG-OH of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of *m*PEG-OH, 3 h, 25 °C) (**entry 4, Tab. 2, Fig. 21**).

Kinetic studies carried out for the Al amido complex **4** are all consistent with a ROP proceeding in a controlled manner. In particular, a linear correlation between the M_n (corrected) value of the formed PLA and the ratio monomer/alcohol during the polymerization reaction is observed using BnOH or mPEG-OH as an alcohol source (see figures 12 and 13 in the experimental section).

The MALDI-TOF spectrum of the prepared PCL agrees with a linear polymer bearing an NMe_2 or an OBn group at the end of its chain with a difference of 114 (the mass of one ϵ -caprolactone unit) between two successive peaks on the spectrum. The presence of NMe_2 - and BnO-chain-end PLAs suggests that a coordination/insertion mechanism (with an initial lactide insertion into the Al- NMe_2 bond; **Fig. 23a**) and a “monomer activation” mechanism (**Fig. 23b**) are both at play in the ROP of ϵ -caprolactone initiated by complex **4**.

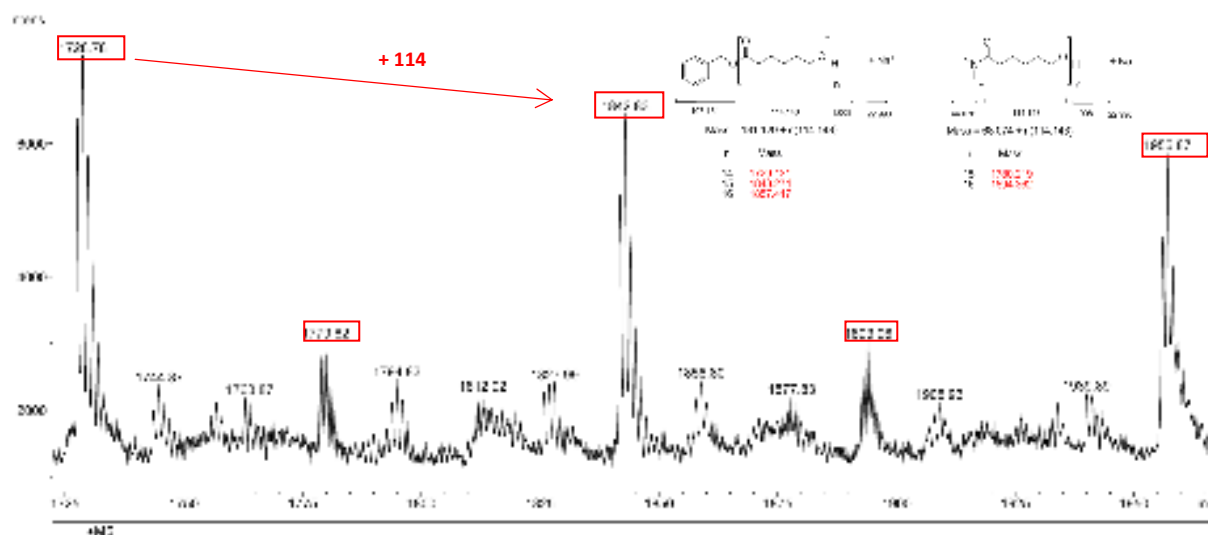


Figure 22 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PCL prepared by ROP of ϵ -caprolactone initiated by the Al amido complex **4**. (Conditions: 100 equiv. ϵ -caprolactone, 5 equiv. BnOH, $[\epsilon\text{-caprolactone}]_0 = 1$ M, dichloromethane, room temperature, polymer isolated at 100 % conversion to PCL).

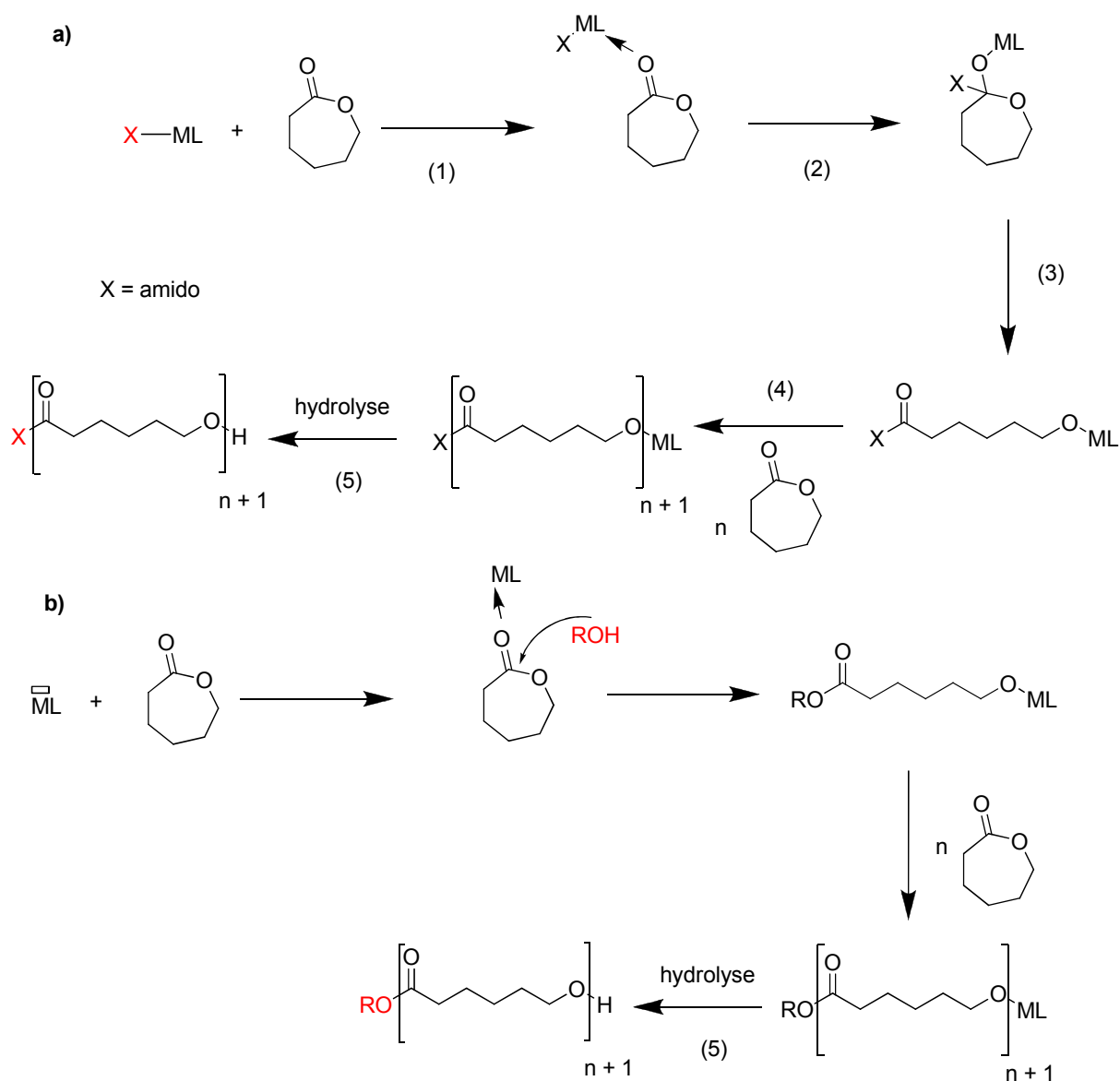


Figure 23 : a) Coordination/insertion general mechanism for the ROP of ϵ -caprolactone by a M-X complex (X = amido); b) “Activated monomer” general mechanism for the ROP of TMC.

Unlike what was observed with *rac*-lactide, the Ga amido complex **5** (the gallium analogue of complex **4**) was found to be less active than its Al analogue **4** in the ROP of ϵ -caprolactone (41 % conversion to PCL of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 10 min, 25 °C, **entry 6, Tab. 2**), yet being an efficient ROP initiator, with the quantitative conversion of 600 equivalents of ϵ -caprolactone within 3 h. The most likely factor rationalizing the difference of activity between these two compounds is the Lewis acidity of the metal center, with the less Lewis acidic Ga species **5** being less active than the Al species **4**. The PLA chain length closely matches the theoretical value, and a

narrow polydispersity is observed (PDI = 1.15, **Fig. 24**). The amount of monomer can also be increased up to 600 equivalents with a ROP process remaining well-behaved.

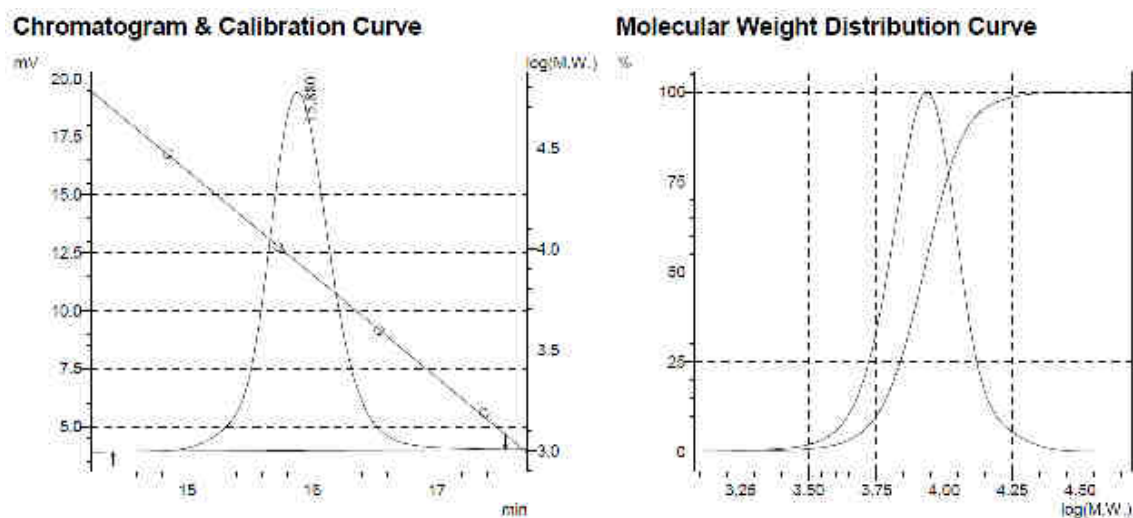


Figure 24 : SEC traces of isolated PCL prepared via ROP of ϵ -caprolactone initiated by the Ga amido complex **5**. (Conditions: 200 equiv. of ϵ -caprolactone, 5 equiv. BnOH, room temperature, dichloromethane, 95 % conversion, 3 h).

Kinetic studies carried out for complex **5** are all consistent with a ROP proceeding in a controlled manner.

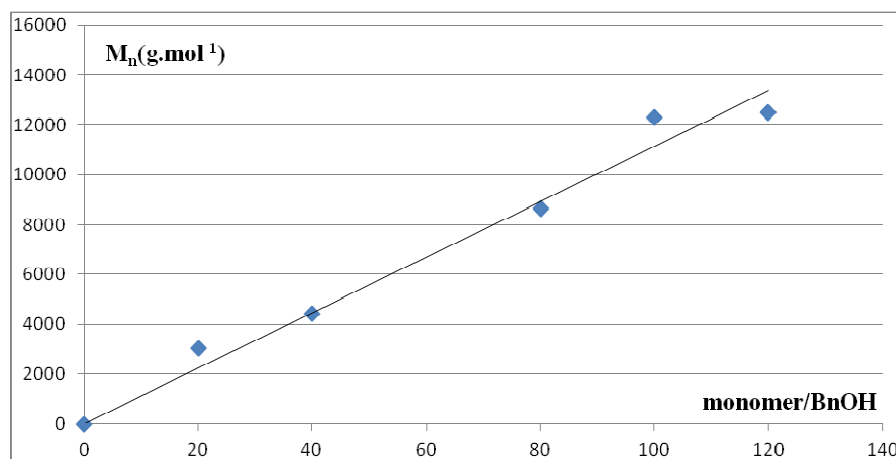


Figure 25 : Plot of the molecular weight number (M_n) of the formed PCL as a function of the monomer/BnOH ratio in the ROP of ϵ -caprolactone initiated by the Ga amido complex **5**. (Conditions: [ϵ -caprolactone]₀ = 1 M, CH₂Cl₂, room temperature).

In particular, a linear correlation between the M_n (corrected) value of the formed PCL and the ratio monomer/alcohol during the polymerization reaction is observed (Fig. 25). The MALDI-TOF spectrum of the prepared PCL agrees with a linear polymer bearing an OBn group at the end of its chain (Fig. 26).

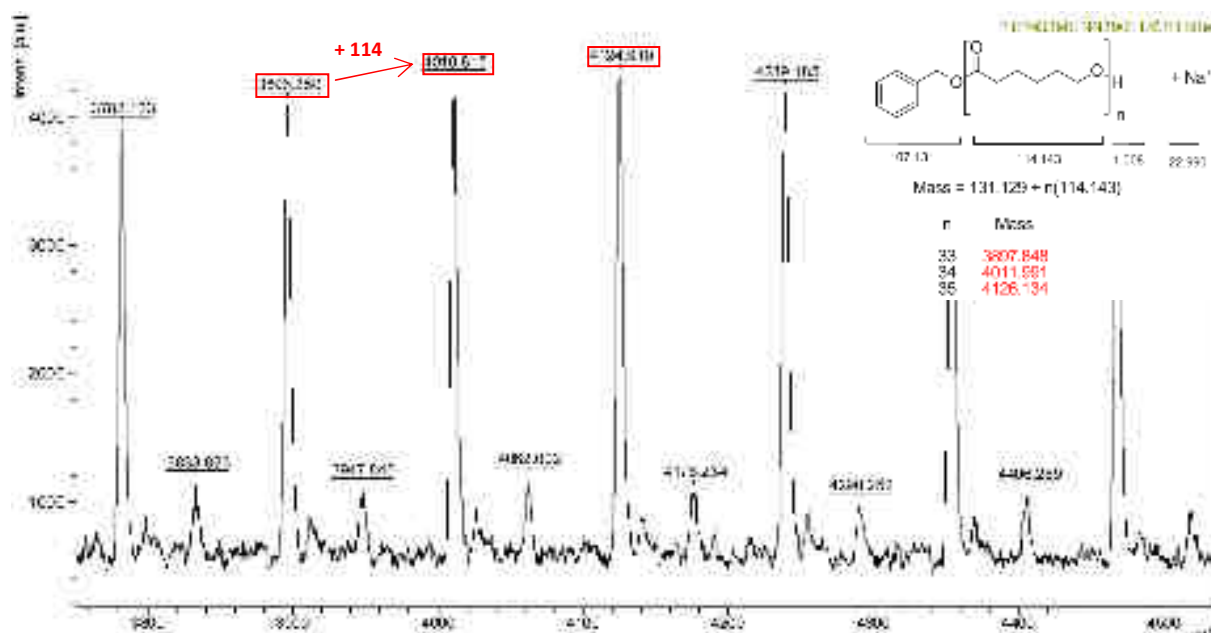


Figure 26 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PCL prepared by ROP of ϵ -caprolactone initiated by the Ga amido complex **5**. (Conditions: 200 equiv. ϵ -caprolactone, 5 equiv. BnOH, [ϵ -caprolactone] $_0$ = 1 M, dichloromethane, room temperature, polymer isolated at 97% conversion to PCL).

The Al methyl complex **6** was found to be active at room temperature in the ROP of ϵ -caprolactone in the absence of an alcohol source (39 % conversion to PCL of 100 equivalents of monomer, 15 h, 25 °C, **entry 8, Tab. 2**). However, the chain length does not match the theoretical value, and a large polydispersity is observed (PDI = 1.63). Thus, this compound has been tested in presence of BnOH, acting as a chain transfer agent. Despite the significant decrease in the activity (15 % conversion to PCL of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 15 h, 25 °C), a better control is observed as expected. Heating the reaction to 90 °C in the presence of BnOH allows an increase of the activity (71 % conversion to PCL of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 15 h, 90 °C). The Al methyl complex **6** exhibits a lower activity than the Al amido complex **4**.

Unlike all polyesters prepared so far, the MALDI-TOF spectrum of the prepared PCL (with the initiating system **6**/BnOH) agrees with a cyclic PCL polymer (Fig. 27).

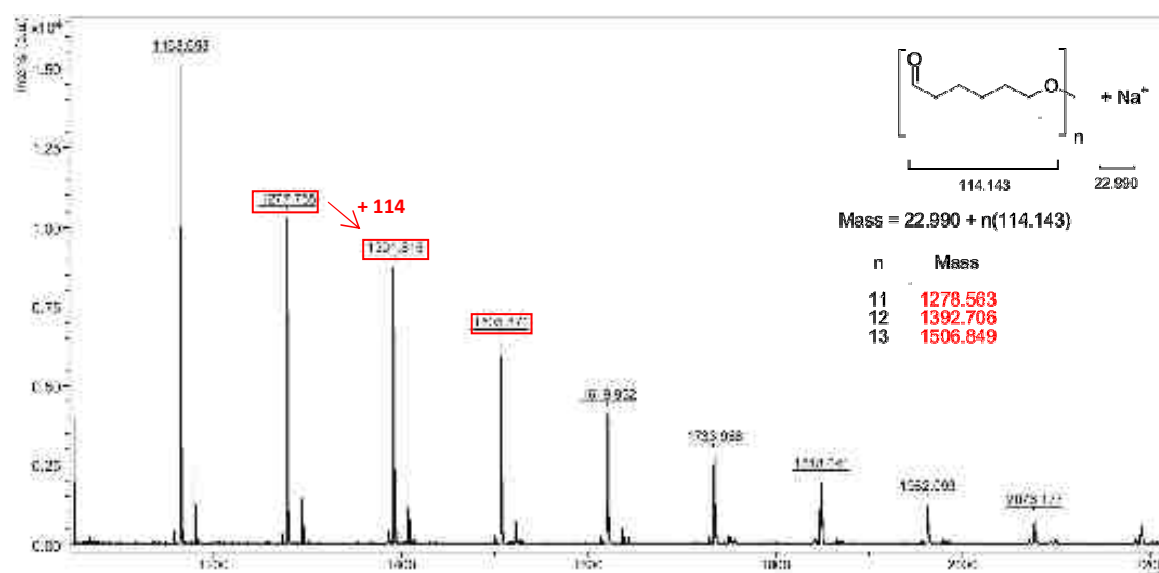


Figure 27 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PCL prepared by ROP of ϵ -caprolactone initiated by the Al methyl complex 6. (Conditions: 100 equiv. ϵ -caprolactone, 1 equiv. BnOH, $[\epsilon$ -caprolactone] $_0 = 1$ M, toluene, 90 °C, polymer isolated at 82 % conversion to PCL).

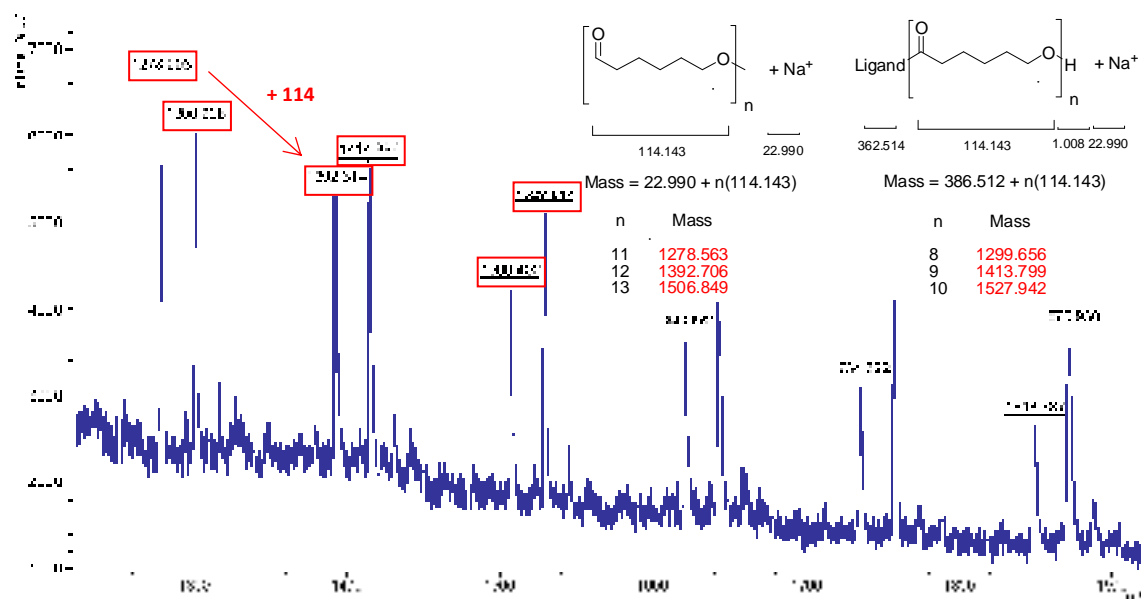


Figure 28 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PCL prepared by ROP of ϵ -caprolactone initiated by the Al methyl complex 6. (Conditions: 20 equiv. ϵ -caprolactone, $[\epsilon$ -caprolactone] $_0 = 1$ M, toluene, 90 °C, polymer isolated at 98 % conversion to PCL).

In contrast, when performed in the absence of BnOH, the ROP of ϵ -caprolactone initiated by complex 6 yields a mixture of cyclic PCL and *N,O,N*-ended PCL chains (Fig. 28), which is consistent with a ROP process proceeding *via* an initial ring-opening insertion of lactide into an Al-amido bond

(of the *N,O,N*-Al chelate) and subsequent chain growth. However, the observation that the **6**/BnOH initiating system (in a 1/1 ratio) polymerizes ϵ -caprolactone only to afford cyclic PCL remains perplexing to us.

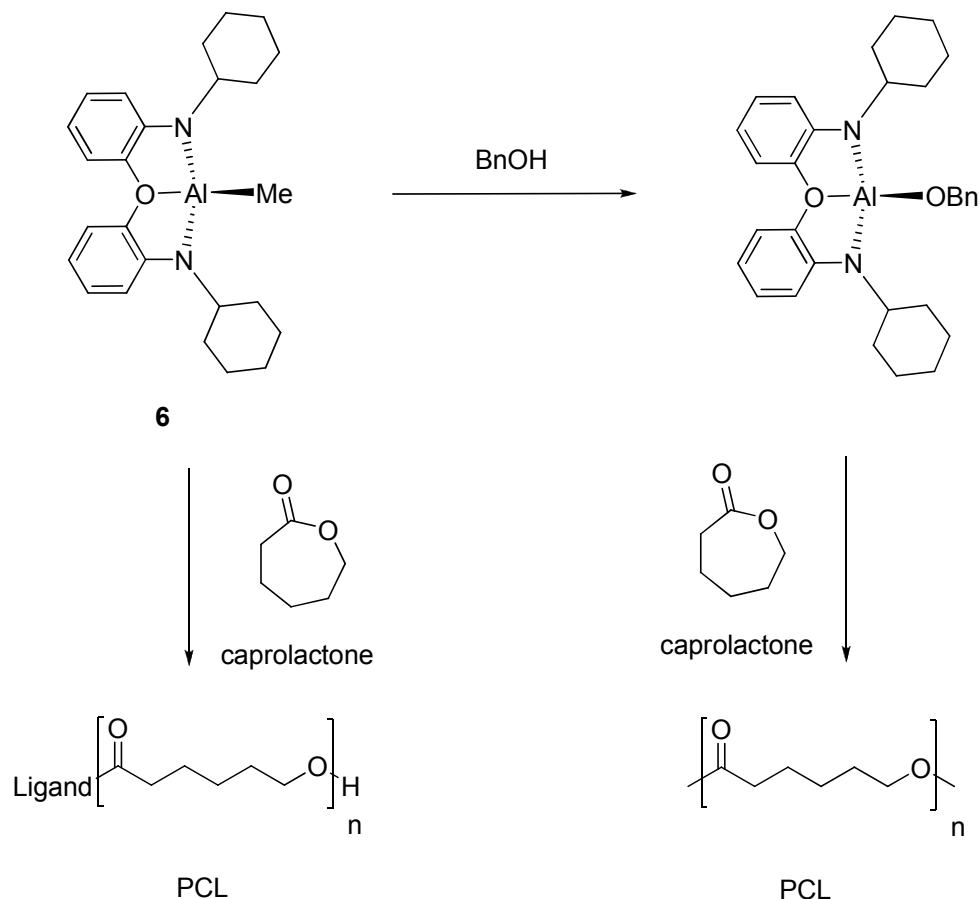


Figure 29 : Two obtained PCL initiated by the Al methyl species **6** with/without BnOH addition.

Finally, the Al methyl complex **10** (bearing C_6F_5 substituents on its backbone vs C_5H_9 substituents for complex **6**) was found to be poorly active in the absence of BnOH (3 % conversion to PCL of 100 equivalents of monomer, 17 h, 25 °C) (**entry 13, Tab. 2**). Interestingly, the activity significantly increases in the presence of BnOH (46 % conversion to PCL of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 10 min, 25 °C) (**entry 14, Tab. 2**). The PCL chain length matches the theoretical value and the polydispersity is very narrow (PDI = 1.06). It must be noticed that this activity is higher than that of compound **6** (for species **6** : 46 % conversion to PCL of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 10 min, 25 °C; for species **4** : 71 % conversion to PCL under

identical conditions). This may be explained by the higher Lewis acidity of complex **10** compared to complex **6**.

In summary, the tested compounds **4**, **5**, **6** and **10** are active catalysts of the ROP of ϵ -caprolactone. The Ga methyl compound **11** was found to be inactive under the studied conditions. This may be explained by the stronger Ga \cdots F short contacts observed between the C₆F₅ ortho fluorine atoms and the metal center. Contrary to the results observed when comparing the Ga specie **11** with its Al analogue **10** for the ROP of *rac*-lactide, the Al catalyst **4** exhibits a better activity than its Ga analogue **5**. Also, the more acidic (*N,O,N*-C₆F₅)-supported species **10** exhibits a higher activity than its analogous (*N,O,N*-C₆H₁₁)-supported species **6**, which yields the formation of cyclic PCL (when no alcohol is added in the reaction mixture).

The Al and Ga centers have thus a complementary role with the Ga derivatives being more active in the ROP of *rac*-lactide and affording a better level of polymerization control. In contrast, the Al analogues exhibit better ROP performances in the ROP of ϵ -caprolactone. These results illustrate the importance of finetuning the Lewis acidity of the metal center for optimal polymerization performances (for a given monomer). While an increase of Lewis acidity is typically associated with higher ROP performances (for such polar monomers), the present study further illustrate that it may be detrimental in some cases.

These constrained Al(III) and Ga (III) systems compare favorably to Al initiators bearing thiolates, diolates or aminebisphenolate ligands reported in the literature,⁹ in terms of activity (less than 3 h to achieve complete conversion at room temperature, except for complex **6**) and control (controlled chain lengths and narrow disperse PCLs), while they exhibit slightly lower activities than *O,N,N,O*-type aluminium complexes.¹⁰ Indeed, the thiolates, diolates and aminebisphenolate Al complexes have been reported to quantitatively polymerize at best 200 equivalents of ϵ -caprolactone at room temperature (5-48 h) to yield narrow to moderate disperse PCL (PDI = 1.15-1.37) or at 50 °C (14 h) to yield narrow disperse PCL (PDI = 1.04), while *O,N,N,O*-type Al complexes were reported to

quantitatively polymerize up to 1000 equivalents of ϵ -caprolactone in 12 h at room temperature, and 100 equivalents in 1 h, to yield narrowly disperse polymer.

III.2.3 ROP of TMC

With the exception of the dinuclear Ga compound **7** and the thermally sensitive Al methyl compound **9**, all other synthesized complexes were found to ring-open polymerize TMC to produce PTMC (**Fig. 30**). The influence of the metal center, the initiating group and the nitrogen substituents (on the ligand backbone) was studied. The polymerization results are compiled in table 3 for various reaction conditions (dichloromethane, 25 °C, 5 min-5 h, with/without BnOH).

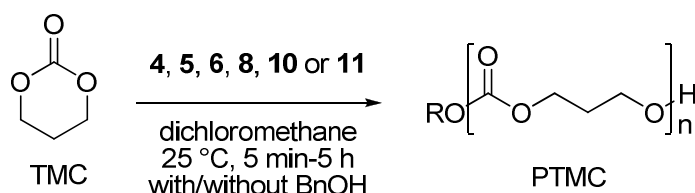


Figure 30 : ROP of TMC using complexes **4-8, 8, 10 and 11**.

As a starting point, the Al amido species **4** was found to readily mediate the ROP of TMC with the quantitative conversion of 100 equiv of TMC within a few minutes at room temperature to PTMC (**entry 1, Tab. 3**); yet the resulting polymer features a broad polydispersity, indicative of a likely poorly controlled polymerization reaction. In contrast, the ROP of TMC initiated by a **4**/BnOH mixture was much more successful (**entries 2-5, Tab. 3**). Thus, using various amounts of BnOH and monomers, the **4**/BnOH system may quantitatively polymerize from 100 up to 1100 equiv of TMC at room temperature within 30 min to yield narrowly disperse PTMC (PDI = 1.04-1.18), as deduced from NMR and SEC data (**Fig. 31 and 32**). Carrying out the ROP catalysis using 3000 equiv of TMC in the presence of 30 equiv of BnOH (vs species **4**) yields a 70% conversion to PTMC after 30 min at room temperature (corresponding to a TON of 4200 h⁻¹), thereby showing the excellent activity of the present **4**/BnOH system. All data support that the ROP polymerization by **4**/BnOH proceeds in an immortal manner, with BnOH acting as a chain transfer agent.¹¹ In particular, as shown in table 3, all observed M_n values (after correction) closely match the initial $[\text{TMC}]_0/[\text{BnOH}]_0$ ratio with, for instance, up to 30 polymer chains being generated per Al center (**entry 6, Tab. 3**).

Entry	Catalyst	TMC ^a	BnOH ^a	t (min) ^b	Conv. (%) ^c	$M_{n,theo}$ ^d	$M_{n,calc}$ ^e	PDI ^f
1	4	100	0	10 ^g	100	10200	23521	2.29
2	4	100	5	5	90	1940	1514	1.12
3	4	300	3	30 ^g	100	10200	9492	1.18
4	4	600	3	30 ^g	100	20400	20678	1.12
5	4	1100	10	30 ^g	100	11220	11973	1.04
6	4	3000 ^h	30	30	70	7140	8120	1.08
7	5	100	5	5	19	388	442	1.03
8	5	100	5	30	98	1999	2257	1.15
9	5	300	3	180	65	6630	9590	1.21
10	5	600	3	300	75	15300	22426	1.35
11	6	100	5	10 ^g	100	2040	2704	1.13
12	6	100	5	1	60	1224	956	1.15
13	6	600	3	30	32	6534	12826	1.47
14	8	100	5	30 ^g	100	2040	1613	1.21
15	8	300	3	30 ^g	100	14521	12778	1.26
16	8	600	3	30 ^g	100	29478	25941	1.32
17	10	100	5	8	62	1266	1108	1.12
18	10	300	3	15	51	5207	1558	1.33
19	10	600	3	15	29	5922	1858	1.17
20	10	600	3	30	42	10006	3050	1.21
21	11	100	5	8	0	0	/	/
22	11	100	5	30	4	/	/	/

Polymerization conditions : $[TMC]_0 = 1M$, dichloromethane, room temperature. ^a equiv. versus initiator. ^b reaction time. ^c Monomer conversion. ^d Calculated using $M_{n,theo} = [TMC]_0/[BnOH]_0 \times M_{TMC} \times conv.$ ^e Measured by GPC in THF (30 °C) using PS standards and corrected by applying the appropriate correcting factor (0.57, 0.76 or 0.88). ^{3c,12 f} Measured by GPC in THF (30 °C). ^g The reaction time is not optimized. ^h $[TMC]_0 = 2 M$.

Table 3 : Results of the ROP of TMC initiated by species 4, 5, 6, 8, 10 and 11.

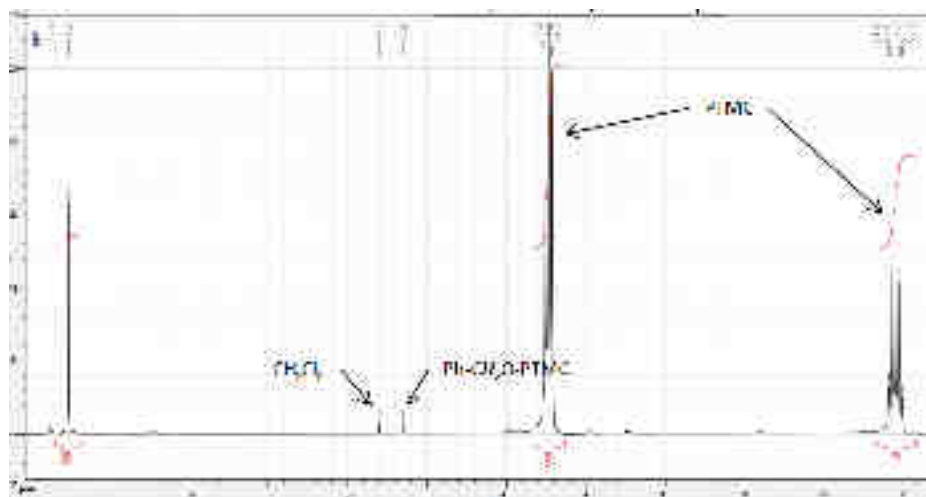


Figure 31 : ^1H NMR spectrum of isolated PTMC prepared by polymerization of 300 equivalents (vs. Al) of TMC initiated by the system 4/BnOH. (Conditions : room temperature, CH_2Cl_2 , 30 min, quantitative conversion).

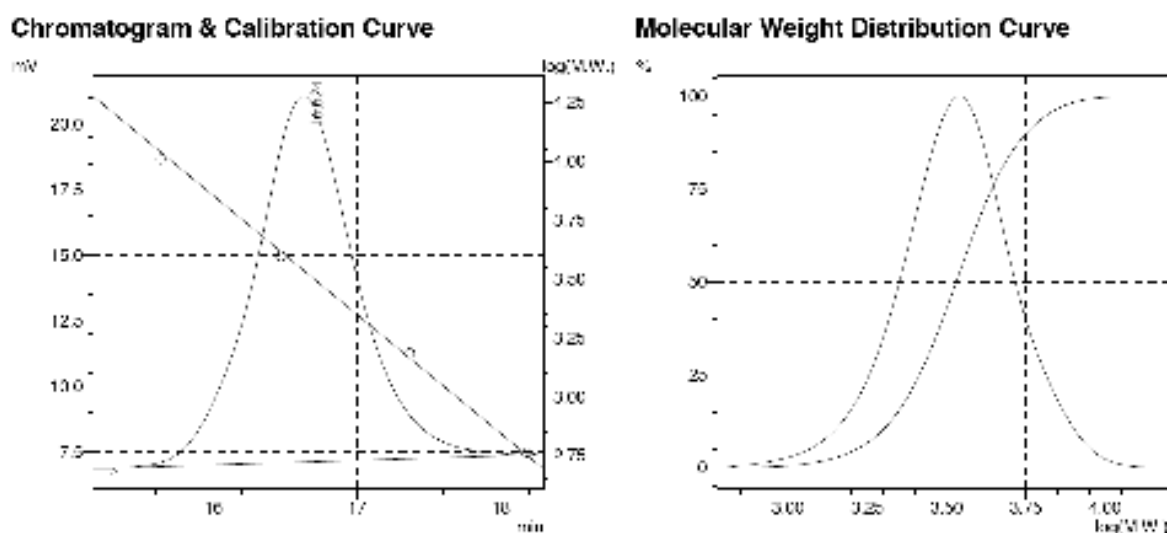


Figure 32 : SEC traces of isolated PTMC prepared by polymerization of TMC initiated by the system 4/BnOH. (Conditions : room temperature, CH_2Cl_2 , 30 min, quantitative conversion).

The controlled character of the present ROP system is further substantiated by the linear correlation between the M_n (corrected) value of the formed PTMC and monomer conversion during the polymerization reaction (Fig. 33). Also, as depicted in figure 34, varying the initial Al initiator/BnOH ratio (for a given amount of monomer) was found to be linearly related to the molecular weight number (M_n) of the resulting polymers, this being consistent with the alcohol-mediated chain transfer reactions proceeding in a controlled manner during these polymerization

reactions. The first order kinetic in TMC ($k_{obs} = 0.152 \text{ min}^{-1}$) also agrees with a controlled ROP process (Fig. 35).

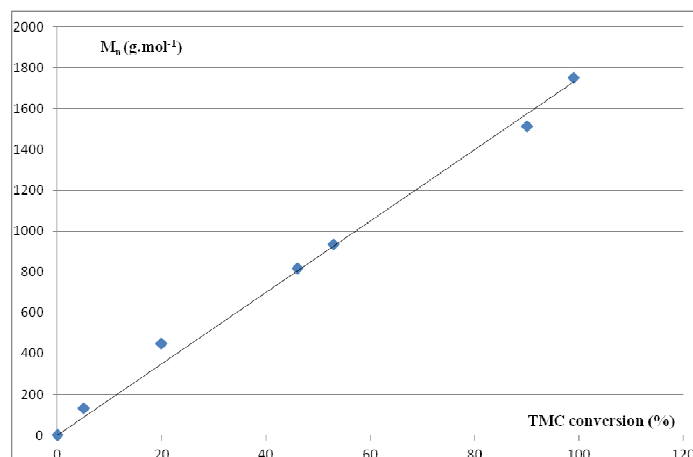


Figure 33 : Plot of the molecular weight number (M_n) of the formed PTMC as a function of TMC conversion in the ROP of TMC using a 4/BnOH initiating system. (Conditions : 100 equiv of TMC (vs 4), 5 equiv of BnOH (vs 4), $[TMC]_0 = 1 \text{ M}$, CH_2Cl_2 , room temperature).

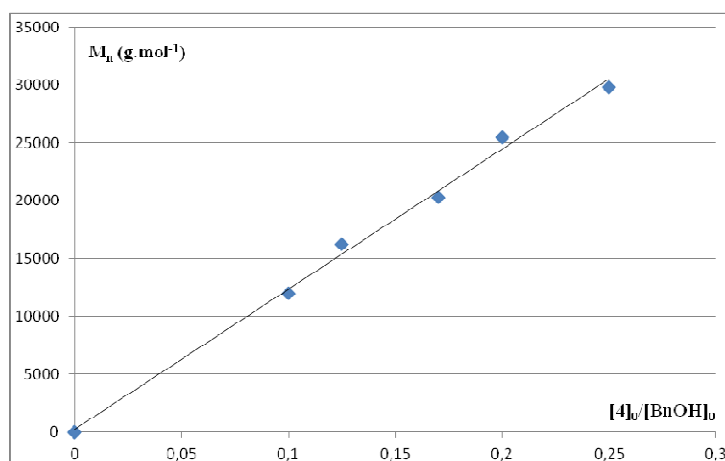


Figure 34 : Plot of the molecular weight number (M_n) of the formed PTMC as a function of $[4]_0/[BnOH]_0$ in the ROP of TMC using a 4/BnOH initiating system. (Conditions : 1100 equiv of TMC (vs 4), $[TMC]_0 = 1 \text{ M}$, CH_2Cl_2 , room temperature).

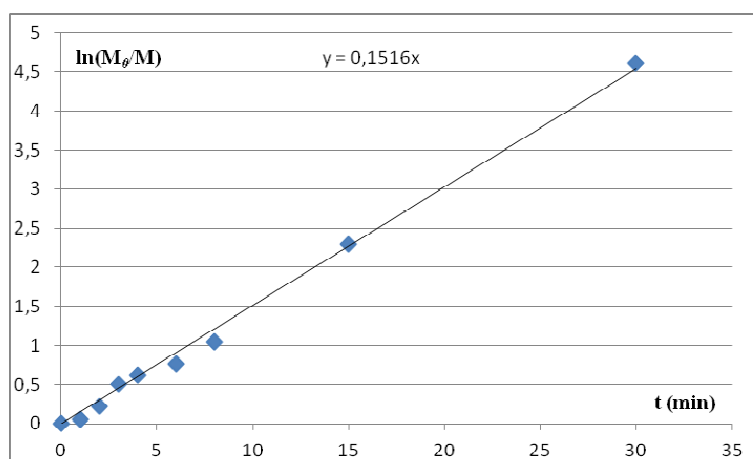


Figure 35 : Plot of $\ln(M_0/M)$ as a function of the time in the ROP of TMC using a **4**/BnOH initiating system. (Conditions: 100 equiv of TMC (vs **4**), 5 equiv of BnOH (vs **4**), $[TMC]_0 = 1$ M, dichloromethane, 25 °C).

Whether it be with regard to catalytic performance or polymer chain length control, the ROP activity of the Al amido initiator **4** compares very favorably with that of higher coordinate Al(III) complexes such as, for instance, salen-supported Al alkoxides. At best, the latter have been reported to quantitatively polymerize 350 equiv of TMC within 2 h at 95 °C to yield PTMC with moderately narrow polydispersity (PDI = 1.6).^{3b}

End-group analysis of the obtained PTMCs (**entries 2-5, Tab. 3**) by ¹H NMR and MALDI-TOF spectrometry (**Fig. 36** and **37**) unambiguously establishes the presence of a OBn moiety at the ester end and the absence of amido-capped PTMCs, suggesting that the Al-amido group in **4** may not act as an initiating moiety at all in these polymerization reactions as might have been thought.

This, along with control experiments showing that **4** does not readily convert to the corresponding Al-OBn derivative in the presence of BnOH at room temperature, disfavors a coordination-insertion mechanism proposal similar to that taking place in the ROP of TMC by salen-bearing Al alkoxide complexes.^{3a} Rather, it appears likely that the present polymerization may occur through a sequential Lewis acid monomer activation/alcohol nucleophilic attack and subsequent chain transfer reactions,^{3g} in which complex **4** would act as a well-defined Lewis acid component (**Fig. 38**).

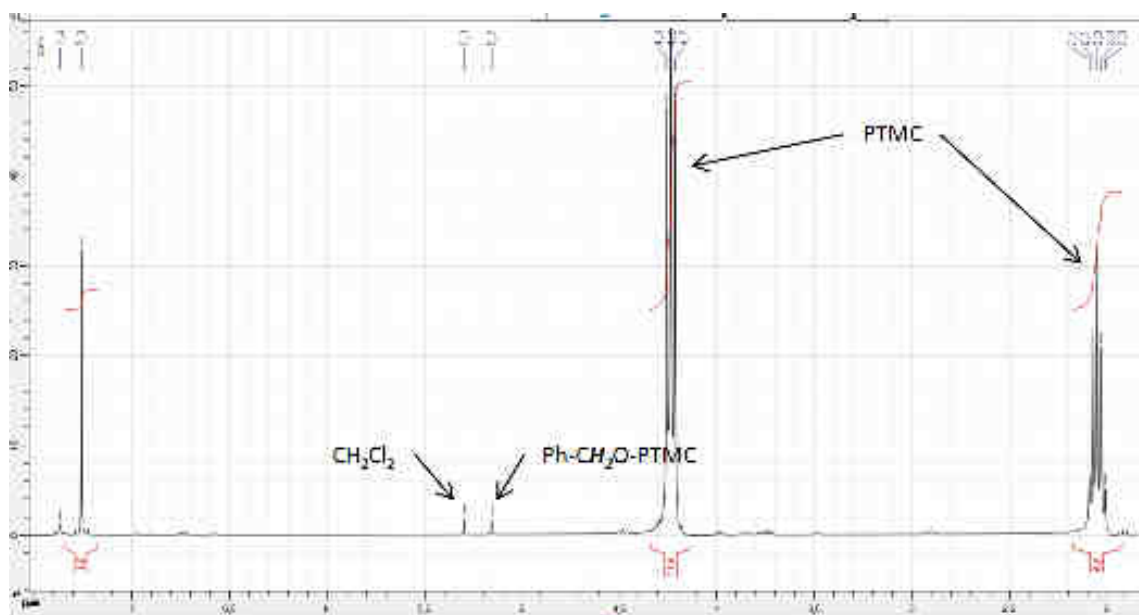


Figure 36 : ^1H NMR spectrum of isolated PTMC prepared by polymerization of 300 equivalents (vs. Al) of TMC initiated by the system 4/BnOH. (Conditions : room temperature, CH_2Cl_2 , 30 min, quantitative conversion).

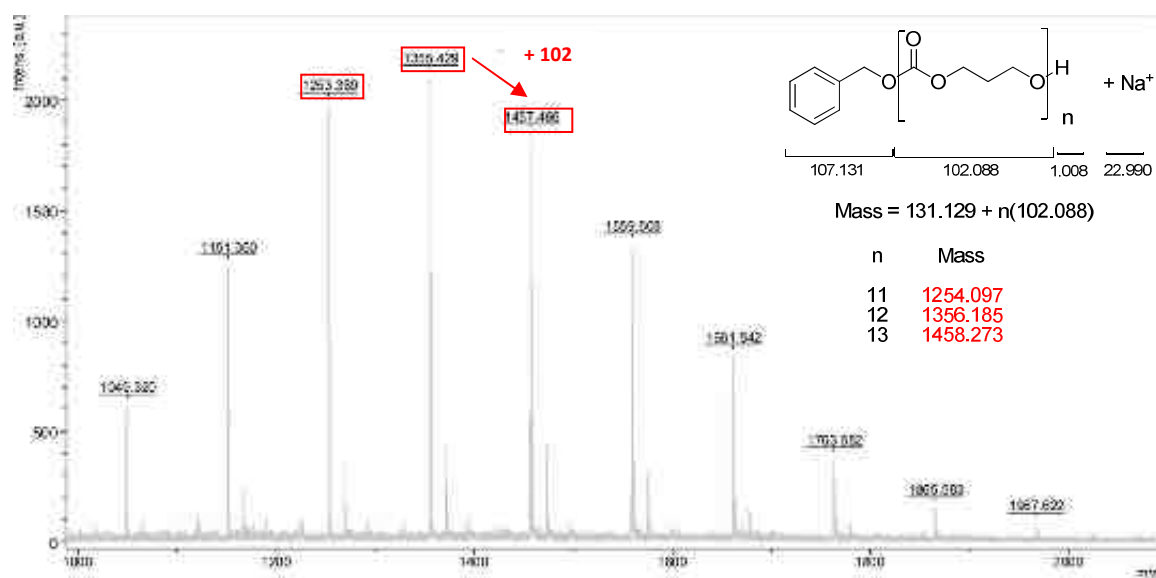


Figure 37 : MALDI-TOF spectrum of the PTMC prepared by polymerization of 100 equiv. (vs. Al) of TMC initiated by the system 4/BnOH ($(\text{TMC})_0/(\text{BnOH})_0 = 20$). (Conditions : room temperature, CH_2Cl_2 , 5 min, quantitative conversion).

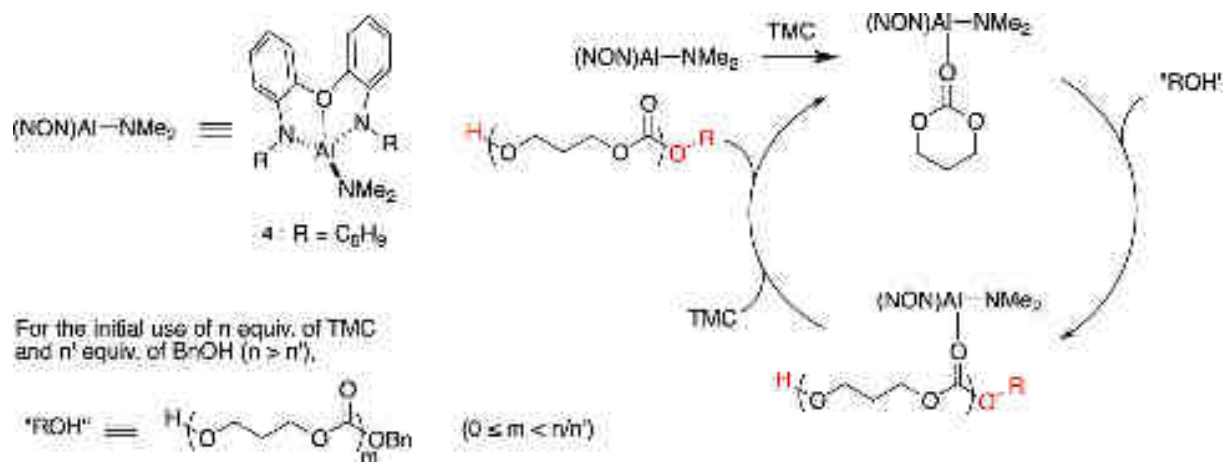


Figure 38 : Proposed mechanism for the ROP of TMC initiated by a 4/BnOH system.

To compare the influence of the metal center in the ROP of TMC, the Ga amido compound **5** were also tested under identical conditions to those used for compound **4**. It is noteworthy that the activity is much lower (19 % conversion to PTMC of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 5 min, 25 °C, **entry 7, Tab. 3**) but the conversion of 100 equivalents of TMC is nearly quantitative after 30 min. The GPC data also agree with a monomodal and well-defined polymer of narrow polydispersity (**Fig. 39**), consistent with a controlled ROP reaction.

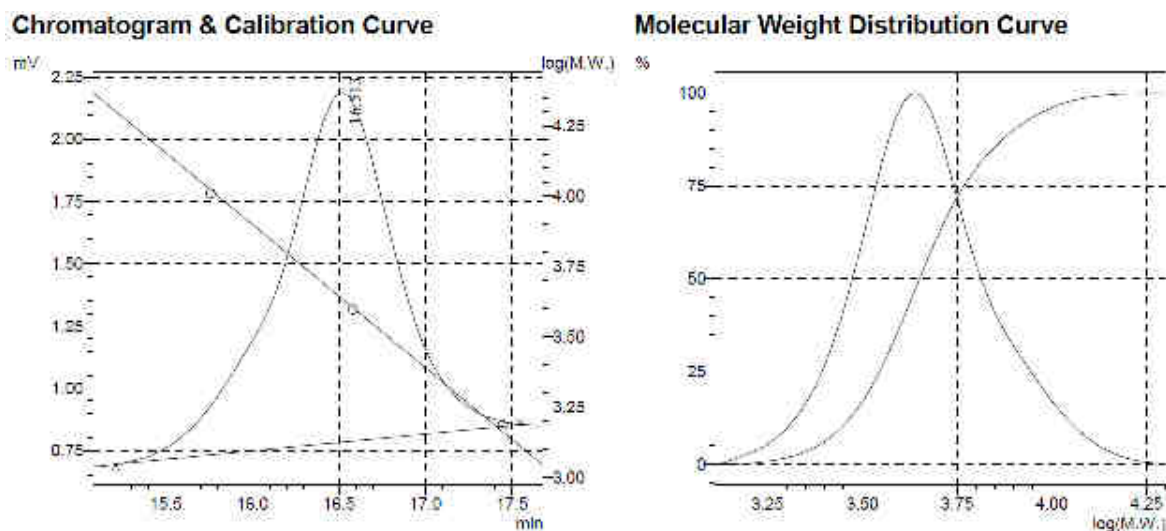


Figure 39 : SEC traces of isolated PTMC prepared via ROP of TMC initiated by the Ga amido complex **5**. (Conditions: 100 equiv. of TMC, 5 equiv. BnOH, room temperature, dichloromethane, 100 % conversion, 3 h).

However, for the Ga initiator **5**, increasing the amount of the TMC monomer causes a dramatic decrease in activity (75 % conversion to PTMC of 300 equivalents of monomer, 3 equivalents of BnOH, 5 h, 25 °C, **entry 10, Tab. 3**), suggesting a possible deactivation of the Ga catalyst. Thus, while the chain lengths of the resulting PTMC match the theoretical values for the ROP of 100 equiv. of TMC, a broader PDI (suggesting a less controlled ROP) is obtained when 300 and 600 equiv. of TMC are polymerized by compound **5** (**entries 9-10, Tab. 3**).

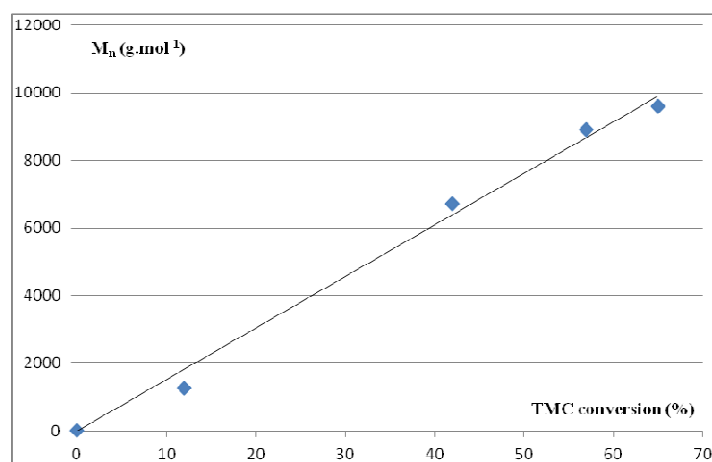


Figure 40 : Plot of the molecular weight number (M_n) of the formed PTMC as a function of TMC conversion in the ROP of TMC using a **5**/BnOH initiating system. (Conditions : 300 equiv of TMC (vs **5**), 3 equiv of BnOH (vs **5**), $[TMC]_0 = 1$ M, CH_2Cl_2 , room temperature).

Kinetic studies performed with the Ga initiator **5** (100 equivalents of TMC, 5 equivalents of BnOH) are all consistent with a ROP proceeding in a controlled manner. In particular, a linear correlation between the M_n (corrected) value of the formed PLA and the monomer conversion during the polymerization reaction is observed (**Fig. 40**). Also, as depicted in figure 42, varying the initial Al initiator/BnOH ratio (for a given amount of monomer) was found to be linearly related to the molecular weight number (M_n) of the resulting polymers. The first order kinetic in TMC ($k_{obs} = 0.006$ min⁻¹; **Fig. 42**) also agrees with a controlled ROP process being much slower compared to that initiated by the **4**/BnOH system ($k_{obs} = 0.152$ min⁻¹).

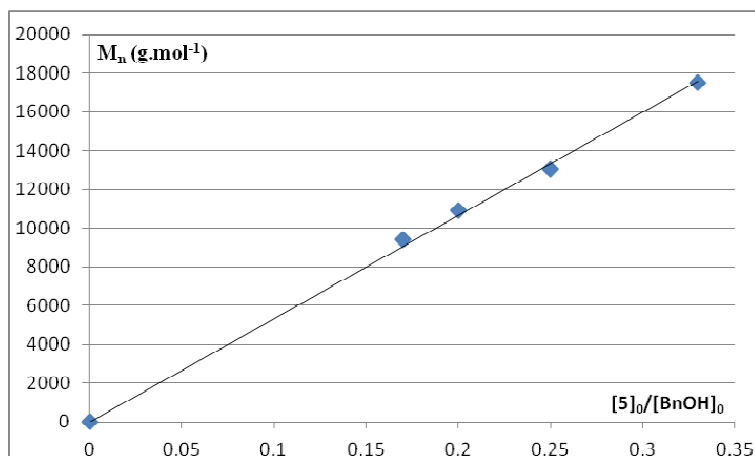


Figure 41 : Plot of the molecular weight number (M_n) of the formed PTMC as a function of $[5]_0/[BnOH]_0$ in the ROP of TMC using a 5/BnOH initiating system. (Conditions: 300 equiv of TMC (vs 5), $[TMC]_0 = 1$ M, CH_2Cl_2 , room temperature).

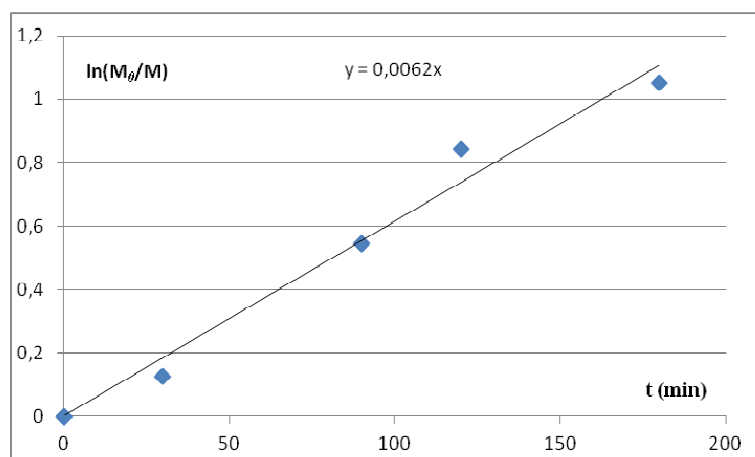


Figure 42 : Plot of $\ln(M_0/M)$ as a function of the time in the ROP of TMC using a 5/BnOH initiating system. (Conditions: 100 equiv of TMC (vs 5), 5 equiv of BnOH (vs 5), $[TMC]_0 = 1$ M, dichloromethane, 25 °C).

The MALDI-TOF spectrum of the prepared PTMC agrees with a linear polymer bearing an NMe_2 or an OBn group at the end of its chain, suggesting that two different mechanisms are involved in the ROP of ϵ -caprolactone by species **5** (see figure 15 in the experimental section). The first is the classical coordination/insertion mechanism (yielding the NMe_2 -capped PTMC) and the second is the “activated monomer” mechanism (yielding the OBn-capped PTMC) (**Fig. 43**).

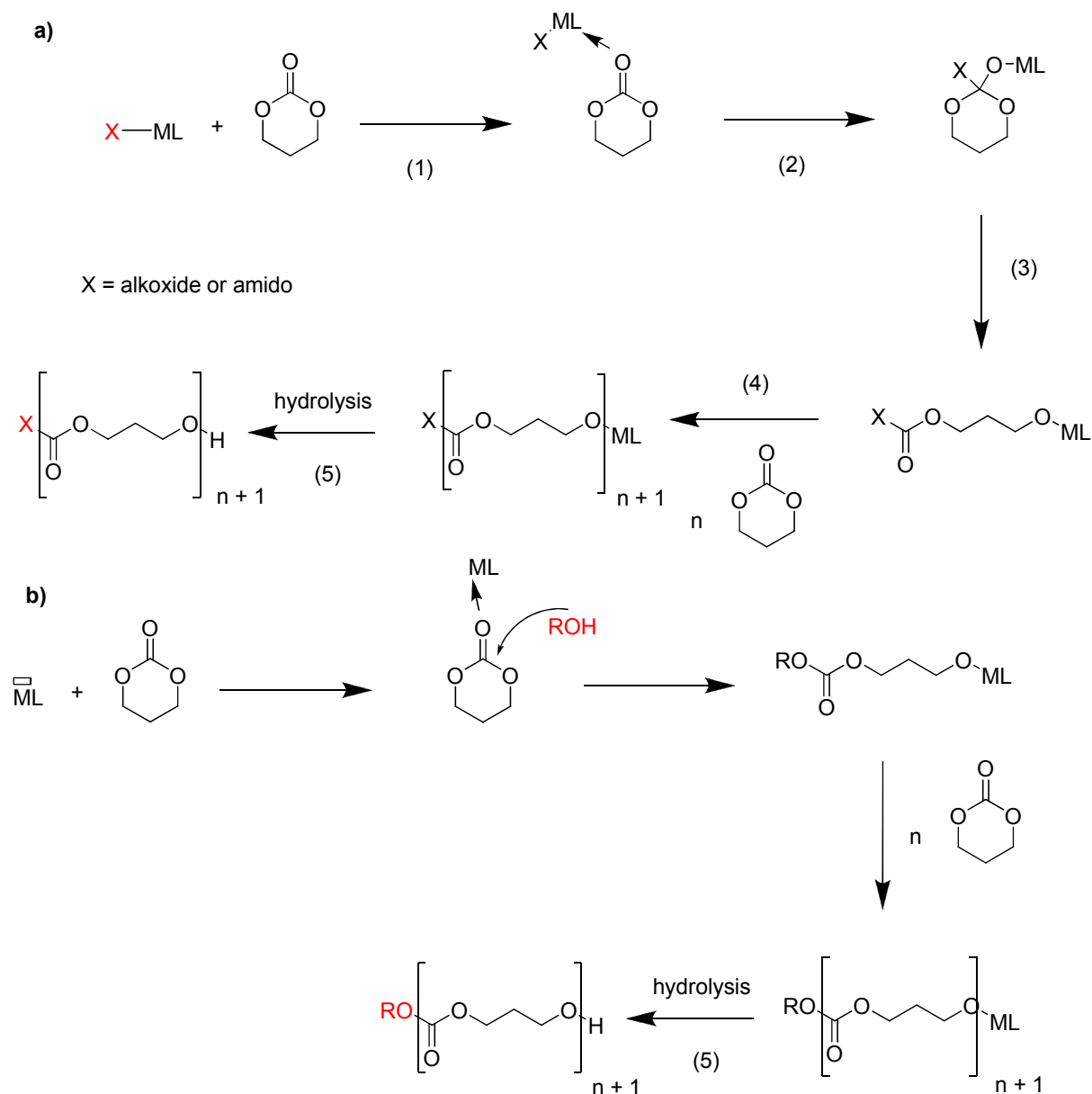


Figure 43 : a) Coordination/insertion general mechanism for the ROP of TMC by a $M-X$ complex ($X =$ alkoxide or amido); b) “Activated monomer” general mechanism for the ROP of TMC.

The Al methyl complex **6** (analogous to the Al amido compound **4**) was also tested for TMC ROP activity. Remarkably, the activity is high for the ROP of 100 equivalents of TMC (60 % conversion to PTMC of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 1 min, 25 °C, **entry 12, Tab. 3**), but becomes significantly lower when the amount of monomer increases (32 % conversion to PTMC of 600 equivalents of monomer, 3 equivalents of BnOH, 30 min, 25 °C, **entry 13, Tab. 3**). A similar result was observed for the Ga amido compound **5** upon a higher loading in monomer.

The MALDI-TOF spectrum of the prepared PTMC (using 100 equiv. of TMC) agrees with a linear polymer bearing a BnO ester end group (see figure 16 in the experimental section).

To further compare the influence of the X group in (*N,O,N*)M-X complexes (M = Al, Ga) on TMC ROP activity, the Al alkoxide compound **8** (analogous to the Al amido compound **4**) was tested under identical conditions to those used for the Al amido compound **4**. It exhibits similar activity and chain length control to species **4** but the polydispersity is a bit broader (PDI = 1.21-1.32 vs 1.04-1.18). A well-defined linear polymer bearing an OBn group at the end of its chain is obtained (see figures 17 and 18 in the experimental section).

The Lewis acidic Al methyl compound **10** (analogous to the Al methyl compound **6** but bearing *N-C₆F₅* substituents) was also evaluated in the ROP of TMC. It exhibits a lower activity than species **6** (62 % conversion to PTMC of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 8 min, 25 °C, **entry 17**, vs 100 % conversion to PTMC of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 10 min, 25 °C, **entry 11, Tab. 3**), which is probably due to the interaction between the fluorine atoms (in the ortho position of the C-N bond) and the metal center (see chapter II section II.2.2). The chain length of the resulting PTMC is controlled and the polydispersity is narrow when 100 equivalents of monomer (see figure 20 in the experimental section). However, the PDIs slightly increase with increasing of the amount of monomer. The MALDI-TOF spectrum of the prepared PTMC agrees with a linear polymer bearing a OBn group at the end of its chain (see figure 21 in the experimental section).

Kinetic studies carried out for complex **10** (100 equivalents of TMC, 5 equivalents of BnOH) are all consistent with a ROP proceeding in a controlled manner. In particular, a linear correlation between the M_n (corrected) value of the formed PLA and the monomer conversion during the polymerization reaction is observed (see figure 22 in the experimental section), showing that the polymer chain grows linearly with the conversion. Also, as depicted in figure 23 in the experimental section, the ROP exhibits an apparent first order kinetic ($k_{obs} = 0.128 \text{ min}^{-1}$) towards TMC, confirming the controlled character of the polymerization reaction. This k_{obs} value is higher than that for the Ga

amido compound but a little bit lower than that for the Al compound **4** ($k_{obs}(\mathbf{5}) = 0.006 \text{ min}^{-1} < k_{obs}(\mathbf{10}) = 0.128 \text{ min}^{-1} < k_{obs}(\mathbf{4}) = 0.152 \text{ min}^{-1}$).

The Ga methyl compound **11** (the Ga analogue to compound **10**) was also tested. This compound was observed to be nearly unreactive (4 % conversion to PTMC of 100 equivalents of monomer, 5 equivalents of BnOH, 30 min, 25 °C, **entry 22, Tab. 3**). This result is consistent with the fact that the Ga species **11** is less Lewis acidic and exhibits stronger Ga^{III}-F short contacts (see chapter II section II.2.2) than species **10**.

In summary, when the Al and Ga species **4-6, 8** and **10-11** are combined with an alcohol source, they afford a highly effective two-component initiator for the ROP of TMC in the presence of an alcohol source. In particular, the reported **4/BnOH** and **8/BnOH** systems combine catalytic efficiency, a high level of molecular weight control for the resulting polymer, and mild polymerization conditions, allowing a straightforward access to well-defined PTMC. The reported **5/BnOH** system exhibits a lower activity, due to the lower Lewis acidity of the metal center, and a lower molecular weight control which may be ascribed. The system **6/BnOH**, more active than the **4/BnOH**, **5/BnOH** and **10/BnOH** systems for the ROP of 100 equivalents of TMC, exhibits a lower catalytic activity than the system **4/BnOH** as the monomer loading increases (600 equivalents). Notably, the gallium system **11/BnOH** exhibits no TMC ROP activity, which is presumably due to its lower Lewis acidity (vs. Al) along with stronger Ga^{III}-F short contacts.

Whether it be with regard to catalytic performance or polymer chain length control, the ROP activity of all the tested compounds (**4-6, 8, 10** and **11**) constitute significant improvements when compared to initiating systems developed thus far.

III.2.4 The use of *N,O,N*-supported Al-amido species **4** as ROP initiator for the copolymerization of trimethylene carbonate (TMC) and mon capped methoxy ether PEG-OH(5000) polymer.

The apparent attractive features of the **4**/ROH initiating system prompted us to further exploit its possibilities to access various well-defined biomaterials, such as PTMC-PEG amphiphilic polymers, through the use of a mon capped methoxy ether m-PEG-OH(5000) polymer as an alcohol source (**Fig. 44**).

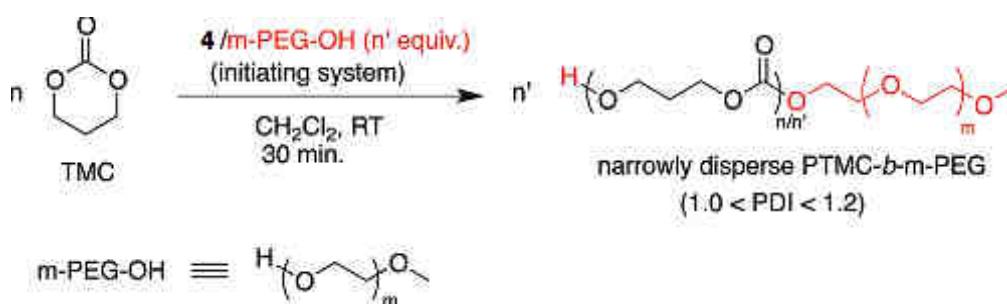


Figure 44 : ROP of TMC by a **4**/m-PEG-OH system.

Remarkably, the ROP of TMC (from 100 to 600 equiv) initiated by a **4**/m-PEG-OH (5000) two-component initiator was found to proceed at room temperature with efficiency and high level of chain length control similar to that observed for the **4**/BnOH system (**Tab. 4**).

In all cases, the ROP reactions were completed within 30 minutes to yield narrowly disperse PTMC-PEG block copolymers with molecular weight numbers in agreement with the initial $[\text{TMC}]_0/[\text{m-PEG-OH}]_0$ ratio, as deduced from ^1H NMR and GPC data (**Fig. 45** and **46**).

Entry	Catalyst	TMC ^a	m-PEG-OH ^a	$M_{n,theo}$ ^b	$M_{n,obs}(GPC)$ ^c	$M_{n,corr}$ ^d	PDI ^e
1	4	100	5	7040	10979	6627	1.08
2	4	200	5	9080	11739	9278	1.20
3	4	400	5	13160	15328	13525	1.09
4	4	600	5	17240	25418	19020	1.11

Polymerization conditions : $[TMC]_0 = 1M$, CH_2Cl_2 , room temperature, 30 min. All conversions are quantitative after 30 min (the reaction time is not optimized). ^a Amount in equiv versus initiator **4**. ^b Calculated using $M_{n,theo} = [TMC]_0/[mPEG-OH]_0 \times MTMC + 5000$. ^c Measured by GPC using standard PS calibration in THF (30 °C). ^d Measured by GPC in THF (30 °C) using PS standards and corrected by applying the appropriate correcting factors $X^{3c,12}$ ($X_1 = 0.61$ for m-PEG(5000) and $X_2 = 0.57$ or 0.88 for PTMC) using $M_{n,corr} = M_{n,obs}(GPC) \times X_1 \times$ (mPEG fraction in PTMC-PEG based on ¹H NMR) + $M_{n,obs}(GPC) \times X_2 \times$ (PTMC fraction in PTMC-PEG based on ¹H NMR).^{3c,12 f} Measured by GPC in THF (30 °C).

Table 4 : Results of the ROP of TMC initiated by species **4/mPEG-OH.**

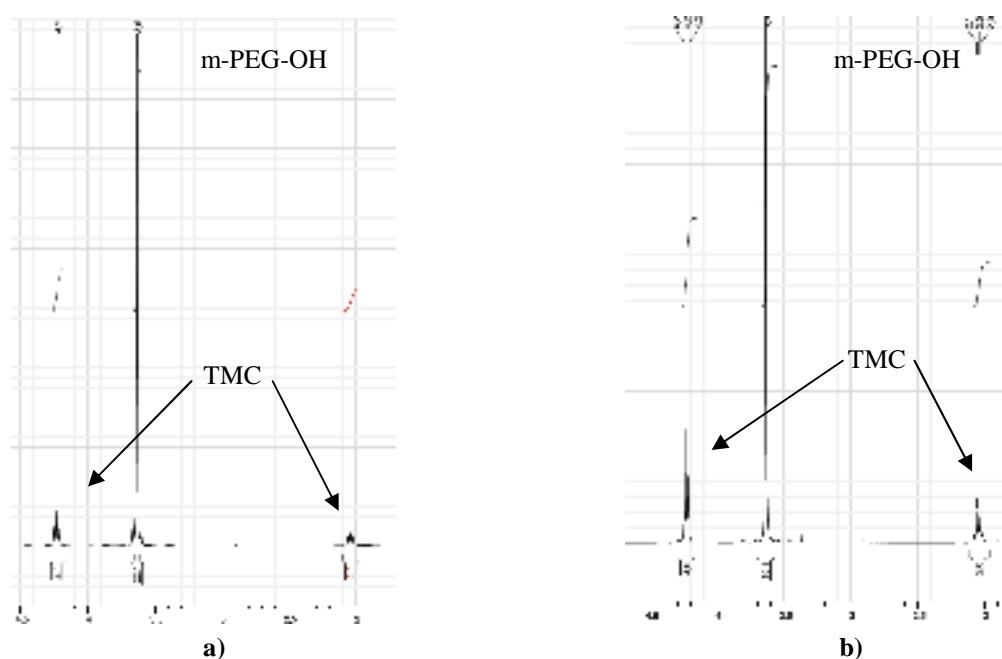


Figure 45 : ¹H NMR spectrum of isolated co-polymer PTMC-PEG prepared by polymerization of :

a) 100 equiv. (vs. Al) of TMC using a **4/mono methoxy ether m-PEG-OH(5000) initiating system. (Conditions : room temperature, CH_2Cl_2 , 30 min, quantitative conversion).**

b) 200 equiv. (vs. Al) of TMC using a **4/mono methoxy ether m-PEG-OH(5000) initiating system.**

(Conditions : room temperature, CH_2Cl_2 , 30 min, quantitative conversion).

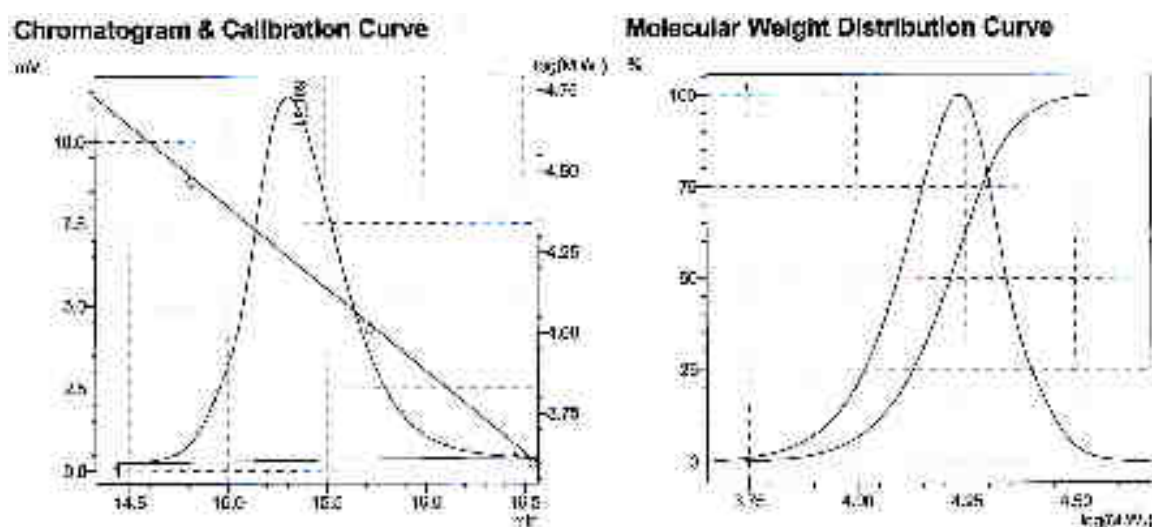


Figure 46 : SEC traces of isolated co-polymer PTMC-PEG(5000) prepared by polymerization of 400 equiv. (vs. Al) of TMC initiated by a 4/mono methoxy ether m-PEG-OH(5000) system. (Conditions : room temperature, CH_2Cl_2 , 30 min, quantitative conversion).

Also, indicative of their amphiphilic nature, the ^1H NMR spectrum in D_2O of all prepared PTMC-PEG copolymers only contains the PEG resonances, which is consistent with a biphasic medium under the conditions studied.^{4a-b} Notably, as a comparison, PTMC-PEG copolymers (with moderate to broad molecular distributions) are typically prepared via the ROP of TMC at $130\text{ }^\circ\text{C}$ using a $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{m-PEG-OH}$ initiator.^{4c} For the ROP of TMC by 4/m-PEG-OH, it appears likely that the mild reaction conditions account for the precise molecular control of the resulting copolymers; in that regard, higher ROP temperatures are, for instance, known to favor polymer chain transfer reactions, frequently resulting in a broadening of the material's molecular distribution. The present 4/ROH initiating systems might well find application in the synthesis of various well-defined PTMC-containing block copolymers via the use of appropriate polymer monoblocks as alcohol sources.

In summary, the reported 4/ROH systems combine catalytic efficiency, a high level of molecular weight control for the resulting copolymers, and mild polymerization conditions, allowing a straightforward access to well-defined block copolymers such as PTMC-PEG. Such Al-based initiators may well be useful for the ready preparation of various tailor-made and narrowly disperse copolymeric biomaterials.

III.2.5 Conclusion.

As a conclusion, one Al amido (**4**), one Ga amido (**5**), one Al alkoxide (**8**), two Al methyl (**6** and **10**) and one Ga methyl (**11**) were successfully used as catalysts in the ROP of cyclic esters/carbonates (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone and TMC), using various reaction conditions. The ROP performances of the Al and Ga species were compared. In particular, the Ga-NMe₂ species exhibits better activity and control in the ROP of *rac*-lactide than the Al-NMe₂ analogue (without alcohol additive) and yields linear non-transesterified PLA. The Al species yields better activity in the ROP of ϵ -caprolactone. The high degree of molecular chain length control of Al-NMe₂ in the ROP of ϵ -caprolactone was further exploited to access narrow dispersed PEG-functionalized copolymers. Also, the Al-NMe₂ species, when combined with an alcohol source such as benzyl alcohol, effectively polymerize trimethylene carbonate (TMC) at room temperature in a highly controlled manner to yield narrow disperse poly(TMC), as deduced from polymer characterizations and various kinetic studies. The high degree of molecular chain length control of the present systems was further exploited to access narrow dispersed PEG-functionalized amphiphilic copolymers. The attractive features of the system lie in the combination of an excellent activity, a high level of chain length control, and mild reaction conditions.

These constrained Al(III) and Ga (III) systems compare favorably to the reported systems, in terms of activity and control (controlled chain lengths and narrowly dispersed PLAs).

III.3. Perspectives : modifying the backbone to support the complexes and the subsequent heterogeneous ROP of cyclic esters and carbonates.

The complexes **4-6**, **8** and **10-11** have been tested in the homogeneous ROP of TMC, with excellent results. It would be interesting to test supported analogues in the heterogeneous ROP of cyclic esters/carbonates. This approach may limit transesterification reactions and allow a re-use of the grafted catalyst (decrease of the PDI, increase of the melting temperature, see I.1.3, chapter I). To get access to the supported analogues, the backbone has to be modified so that to be grafted onto a solid support (Merrifield resin or silica). Figure 47 shows three different pathways to prepare the modified

N,O,N backbone by introducing phenol groups.¹³ These groups may be readily grafted onto solid supports (Merrifield resins, silica). Once grafted onto a solid support, the *N,O,N*-supported Al and Ga species (analogues to compounds **4**, **5**, **6**, **8**, **10** and **11**) may be subsequently tested in the heterogeneous ROP of *rac*-lactide, ϵ -caprolactone and TMC.

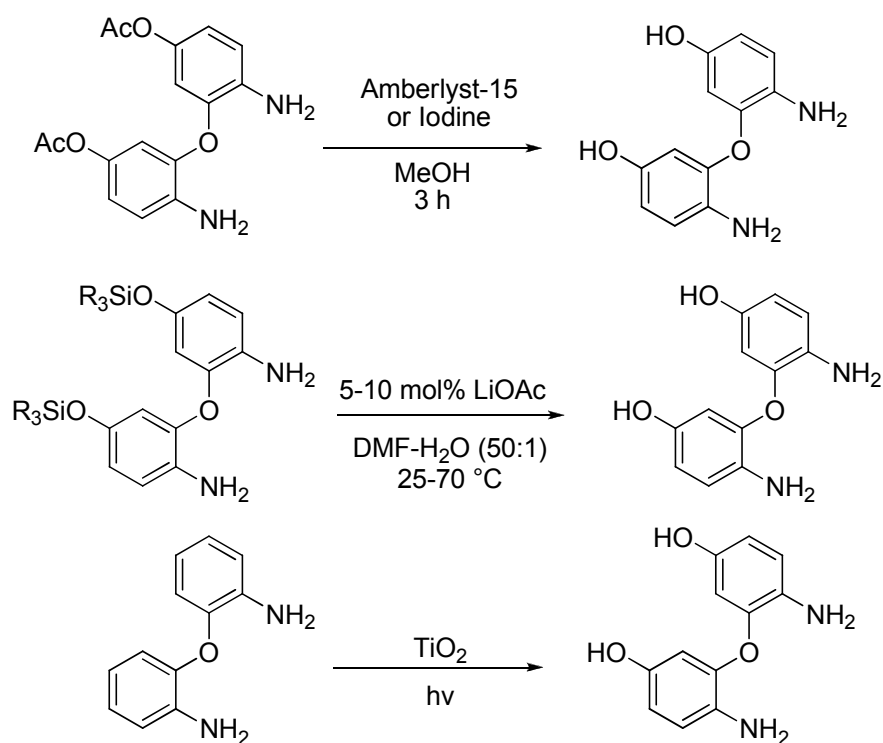


Figure 47 : Three different pathways to modify the *N,O,N* backbone for grafting onto a solid support, by introducing a phenol group in the para position of the amine.

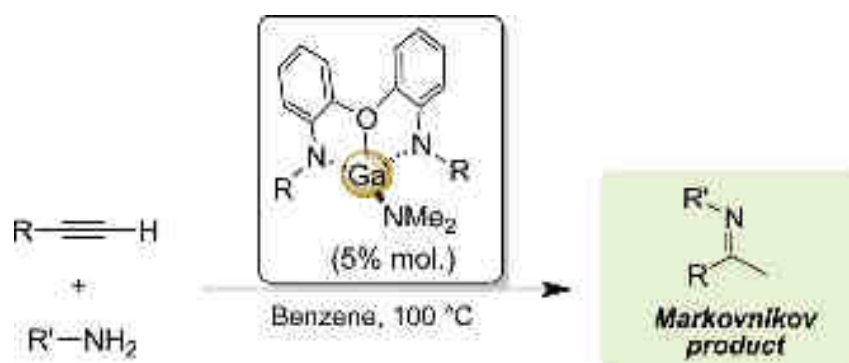


Figure 48 : Stereoselective intermolecular hydroamination reaction mediated by the *N,O,N*-supported Ga complex **5**.

In addition, the constrained *N,O,N*-supported Al en Ga complexes may also be tested into new fundamental reactions, such as, for instance, intermolecular hydroamination in which the Ga-amido

complex **5** was already successfully used (**Fig. 48**).¹⁴ This reaction is a widely studied atom-efficient process for the formation of imines and enamines from alkynes and primary amines. However, while various and numerous metal-based catalysts have been shown to mediate the latter transformation,¹⁵ no group 13 catalyst had been reported when the present work was initiated.¹⁶ Studies in this area have been thus far restricted to a couple of reports on aluminum-mediated intramolecular hydroamination of alkenes, found to proceed under rather harsh conditions.¹⁷

These *N,O,N*-supported complexes may also be used for the synthesis of copolymers exhibiting elastomeric properties, by alternating crystalline ϵ -caprolactone monomer and amorphous TMC monomer.¹⁸

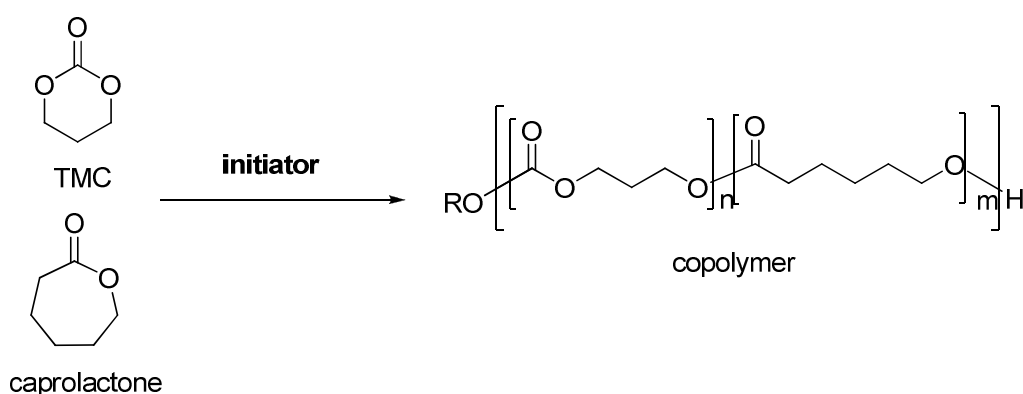


Figure 49 : Synthesis of an alternating ϵ -CL/TMC copolymer by ROP mediated by well-defined metal-based species.

Finally, modifications may also be made on the *N,O,N* complexes, varying the metal center (using In), the *N*-R substituents (electroattractive substituents not interacting with the metal center) or the central atom on the backbone (changing O for S or N) in order to improve the catalytic activity and control for the ROP of cyclic esters/carbonates.

III.4. Résumé.

Les complexes décrit dans le chapitre II ont été testés en ROP d'esters/carbonate cycliques (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone et TMC, **Tab. 5-7**), en utilisant de nombreuses conditions expérimentales.

Les performances relatives des dérivés de l'aluminium et du gallium (portant différents substituants, groupements initiateurs) ont été comparées.

Entrée	Catalyseur	<i>rac</i> -lactide ^a	BnOH ^a	t (h) ^b	Conv. (%) ^c	$M_{n, theo}$ ^d	$M_{n, calc}$ ^e	PDI ^f	P_m ^g
1	4 ^h	100	/	1	45	6480	14250	3.10	/
2	4 ^h	100	/	3	80	11520	12360	1.66	/
3	4 ⁱ	100	5	17	92	2650	2690	1.15	0.70
4	5 ^h	100	/	1	100	14400	12390	1.12	/
5	5 ^j	100	/	5	31	4464	3773	1.09	0.70
6	5 ^j	100	/	17	75	10800	8230	1.11	/
7	6 ^k	100	/	15	0	/	/	/	/
8	6 ^l	100	1	15	95	13680	8067	1.30	/
9	6 ^l	20	/	7	40	1152	2608	1.30	/
10	6 ^l	20	1	7	93	2678	1677	1.20	/
11	8 ^h	100	/	1	42	6048	6218	1.25	0.62
12	8 ^h	100	/	2	61	8784	7750	1.32	0.62
13	8 ^h	100	/	3	79	11376	7949	1.23	0.62
14	10 ^l	100	1	15	98	14400	15586	1.19	/
15	10 ^l	100	5	15	98	2822	2970	1.22	/
16	11 ^k	100	5	15	0	/	/	/	/
17	11 ^l	100	5	15	0	/	/	/	/

$[rac\text{-lactide}]_0 = 1M$. ^a équiv. versus initiateur. ^b temps de réaction. ^c Conversion du monomère. ^d Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [rac\text{-lactide}]_0/[BnOH]_0 \times M_{TMC} \times conv.$ ^e Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié (0.58). ^f Mesuré par GPC dans le THF (30 °C). ^g Déterminé par ¹H NMR. ^h Toluène, 80 °C. ⁱ Toluène, 60 °C. ^j Dichlorométhane, 40 °C. ^k Dichlorométhane, 25 °C. ^l Toluène, 90 °C.

Tableau 5 : Résultats pour la ROP de *rac*-lactide initiée par les complexes 4, 5, 6, 8, 10 et 11.

Ainsi, le composé Ga-NMe₂ montre une meilleure activité et un meilleur contrôle en ROP de *rac*-lactide que son homologue Al-NMe₂ (sans ajout d'alcool) et conduit à un PLA non trans-estérifié. Ceci est dû à la formation possible d'un chélate plus ou moins stable entre le lactide et le centre métallique (**Fig. 50**). Etant donné sa plus forte acidité de Lewis, le chélate est plus stable pour le dérivé d'Al, d'où une moindre activité en ROP du lactide.

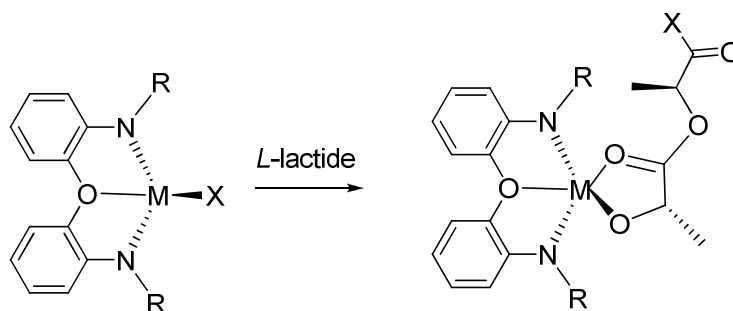


Figure 50 : Formation d'un chélate de métal-lactate par insertion du *L*-lactide dans une liaison M-X.

Il est remarquable que l'espèce (*N,O,N*-C₆F₅)Al-Me **10** montre une activité plus faible que l'espèce (*N,O,N*-C₆H₁₁)Al-Me **6**, ce qui peut être expliqué par les interactions entre les fluors en ortho sur les groupements C₆F₅ et le centre métallique, qui limitent la coordination du monomère.

Cependant, le composé Al-NMe₂ possède une meilleure activité en ROP d' ϵ -caprolactone que le composé GaNMe₂, étant donné qu'aucun chélate ne peut se former dans ce cas. Le composé le plus acide de Lewis est donc celui qui a la meilleure activité. Le haut degré de contrôle de longueur de chaîne du complexe Al-NMe₂ en ROP d' ϵ -caprolactone a été exploité afin d'accéder à des copolymères PCL/PEG bien définis.

L'aluminium et le gallium peuvent jouer un rôle complémentaire. En effet, le gallium montre une meilleure activité et un meilleur contrôle en ROP de *rac*-lactide, alors que l'aluminium montre une meilleure activité et un meilleur contrôle en ROP d' ϵ -caprolactone. Ces résultats illustrent le rôle clé de l'acidité de Lewis qui est très important pour initier une ROP. Cependant, une acidité trop importante peut être nuisible dans certains cas.

Entrée	Catalyseur	ϵ -caprolactone ^a	BnOH ^a	t (h) ^b	Conv. (%) ^c	$M_{n, theo}$ ^d	$M_{n, calc}$ ^e	PDI ^f
1	4^g	100	10	1	45	459	584	1.11
2	4^g	100	5	10 min	100	2280	2261	1.26
3	4^g	100	5 ^h	3	100	7283	6353	1.13
4	4^g	600	5	3	100	13697	14356	1.29
5	4^g	1000	5	30 min	15	3420	2858	1.19
6	5^g	100	5	10 min	41	936	687	1.15
7	5^g	600	5	3	95	13012	12507	1.05
8	6^g	100	/	15	39	5616	23247	1.63
9	6ⁱ	100	1	15	82	9348	9285	1.12
10	6ⁱ	20	/	7	98	2280	4532	1.39
11	6^g	100	5	15	15	432	499	1.09
12	6ⁱ	100	5	15	71	2044	1996	1.18
13	10^g	100	/	17	3	342	/	/
14	10^g	100	5	10 min	46	1050	576	1.06
15	10^g	100	5	30 min	95	2166	2446	1.40
16	11^g	100	5	10 min	0	/	/	/

$[\epsilon\text{-caprolactone}]_0 = 1M$. ^a *équivalent versus initiateur.* ^b *Temps de réaction.* ^c *Conversion du monomère.* ^d *Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [\text{rac-lactide}]_0 / [\text{BnOH}]_0 \times M_{TMC} \times \text{conv.}$* ^e *Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié (0.56).* ^f *Mesuré par GPC dans le THF (30 °C).* ^g *Dichlorométhane, 25 °C.* ^h *mPEG-5000 au lieu de BnOH.* ⁱ *Toluène, 90 °C.*

Tableau 6 : Résultats pour la ROP d' ϵ -caprolactone initiée par les complexes 4, 5, 6, 10 and 11.

Enfin, lorsque le dérivé Al-NMe₂ est combiné à une source d'alcool comme l'alcool benzylique, ce système polymérise le TMC à température ambiante de manière contrôlée pour conduire à un PTMC monodisperse. Les autres complexes montrent une plus faible activité et/ou un plus faible contrôle, excepté le complexe (N,O,N-C₆H₁₁)Al-Me qui est plus actif que le complexe Al-NMe₂ (pour de faibles quantités de monomère uniquement).

Entrée	Catalyseur	TMC ^a	BnOH ^a	t (min) ^b	Conv. (%) ^c	$M_{n, theo}$ ^d	$M_{n, calc}$ ^e	PDI ^f
1	4	100	0	10 ^g	100	10200	23521	2.29
2	4	100	5	5	90	1940	1514	1.12
3	4	300	3	30 ^g	100	10200	9492	1.18
4	4	600	3	30 ^g	100	20400	20678	1.12
5	4	1100	10	30 ^g	100	11220	11973	1.04
6	4	3000 ^h	30	30	70	7140	8120	1.08
7	5	100	5	5	19	388	442	1.03
8	5	100	5	30	98	1999	2257	1.15
9	5	300	3	180	65	6630	9590	1.21
10	5	600	3	300	75	15300	22426	1.35
11	6	100	5	10 ^g	100	2040	2704	1.13
12	6	100	5	1	60	1224	956	1.15
13	6	600	3	30	32	6534	12826	1.47
14	8	100	5	30 ^g	100	2040	1613	1.21
15	8	300	3	30 ^g	100	14521	12778	1.26
16	8	600	3	30 ^g	100	29478	25941	1.32
17	10	100	5	8	62	1266	1108	1.12
18	10	300	3	15	51	5207	1558	1.33
19	10	600	3	15	29	5922	1858	1.17
20	10	600	3	30	42	10006	3050	1.21
21	11	100	5	8	0	0	/	/
22	11	100	5	30	4	/	/	/

Conditions de polymérisation : $[TMC]_0 = 1M$, dichlorométhane, température ambiante. ^a equiv. versus initiateur. ^b

Temps de réaction. ^c Conversion du monomère. ^d Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [TMC]_0/[BnOH]_0 \times M_{TMC} \times conv.$ ^e

Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié (0.57,

0.76 ou 0.88). ^f Mesuré par GPC dans le THF (30 °C). ^g Le temps de réaction n'est pas optimisé. ^h $[TMC]_0 = 2M$.

Tableau 7 : Résultats pour la ROP de TMC initiée par les complexes 4, 5, 6, 8, 10 and 11.

Là encore, le haut degré de contrôle de longueur de chaîne du polymère permis par le complexe Al-NMe₂ en ROP de TMC a été exploité afin d'accéder à des copolymères amphiphiles PTMC/PEG bien définis (**Tab. 8**). De tels initiateurs pourraient être utilisés pour la préparation de nombreux biomatériaux copolymères monodisperses, de longueurs contrôlées.

Entrée	Catalyseur	TMC ^a	m-PEG-OH ^a	$M_{n, theo}$ ^b	$M_{n, obs}(GPC)$ ^c	$M_{n, corr}$ ^d	PDI ^e
1	4	100	5	7040	10979	6627	1.08
2	4	200	5	9080	11739	9278	1.20
3	4	400	5	13160	15328	13525	1.09
4	4	600	5	17240	25418	19020	1.11

Conditions de polymérisation : $[TMC]_0 = 1M$, CH₂Cl₂, température ambiante, 30 min. Toutes les conversions sont quantitatives après 30 min (le temps de réaction n'est pas optimisé). ^a Quantité en equiv. versus initiateur **4**. ^b Calculé en utilisant $M_{n, theo} = [TMC]_0/[mPEG-OH]_0 \times MTMC + 5000$. ^c Mesuré par GPC en utilisant des standards PS dans le THF (30 °C). ^d Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé en appliquant le facteur correctif approprié X ($X_1 = 0.61$ pour m-PEG(5000) et $X_2 = 0.57$ ou 0.88 pour PTMC) en utilisant $M_{n, corr} = M_{n, obs}(GPC) \times X_1 \times$ (fraction de mPEG dans PTMC-PEG basé sur les expériences ¹H NMR) + $M_{n, obs}(GPC) \times X_2 \times$ (fraction de PTMC dans PTMC-PEG basé sur les expériences ¹H NMR). ^f Mesuré par GPC dans le THF (30 °C).

Tableau 7 : Résultats pour la ROP de TMC initiée par le système 4/mPEG-OH.

Il serait intéressant de tester des analogues supportés (sur un support solide) des complexes décrits ci-dessus en ROP d'esters/carbonate cycliques. Cette approche pourrait améliorer les propriétés des polymères obtenus (baisse de la polydispersité, augmentation du point de fusion). Afin d'accéder à ces analogues supportés, le ligand doit être modifié, de sorte à pouvoir être greffé sur support solide (résine de Merrifield ou silice). La figure 51 montre trois possibilités pouvant permettre l'introduction des groupements phénol sur le ligand (pour greffage sur support solide). Une fois greffés, les analogues aux complexes décrits ci-dessus pourront être testés en ROP hétérogène d'esters/carbonates cycliques.

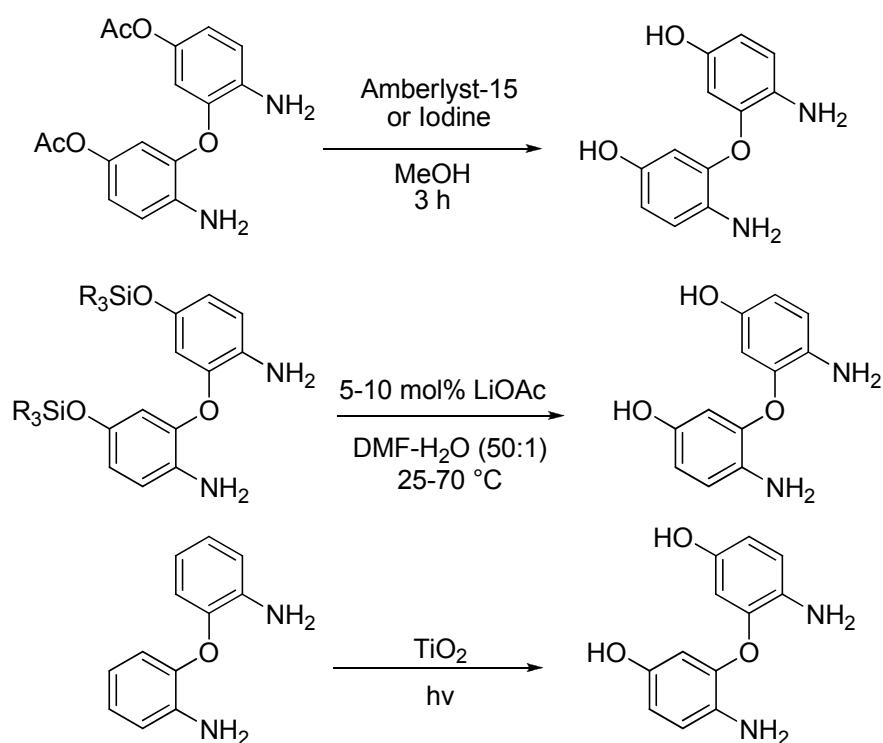


Figure 51 : Modifications du ligand *N,O,N* envisagées en vue d'un greffage sur support solide.

De plus, ces complexes d'Al et de Ga contraints fixes sur des ligands de type *N,O,N* pourraient également être testés en tant que catalyseurs de nouvelles réactions fondamentales, comme, par exemple, la réaction d'hydroamination intermoléculaire, pour laquelle le complexe Ga-amido 5 a déjà été utilisé avec succès (Fig. 52).

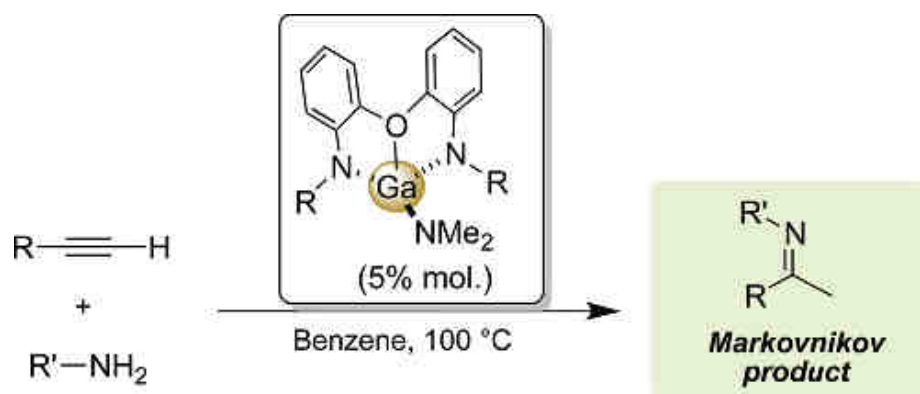


Figure 52 : Hydroamination intermoléculaire stéréosélective promue par le complexe Ga-amido 5.

Cette réaction un un procédé à économie d'atomes largement étudié pour la formation d'imines et d'enamines à partir d'alcynes et d'amines primaires. Cependant, malgré l'utilisation de nombreux catalyseurs métalliques permettant de promouvoir cette réaction, aucun catalyseur du

groupe 13 n'avait été reporté lorsque l'étude sur le complexe Ga-amido **5** a été entamée. Les études dans ce domaine se sont jusque là restreintes à une poignée de réactions d'hydroamination d'alcènes intramoléculaires promues par des catalyseurs à base d'aluminium dans des conditions très dures.

Ces complexes d'Al et de Ga contraints fixés sur des ligands de type *N,O,N* pourraient également être utilisés pour la synthèse de copolymères alternés (ϵ -CL/TMC) possédant des propriétés élastomères grâce à la copolymérisation d' ϵ -caprolactone (partie cristalline) et de TMC (partie amorphe) (**Fig. 53**).

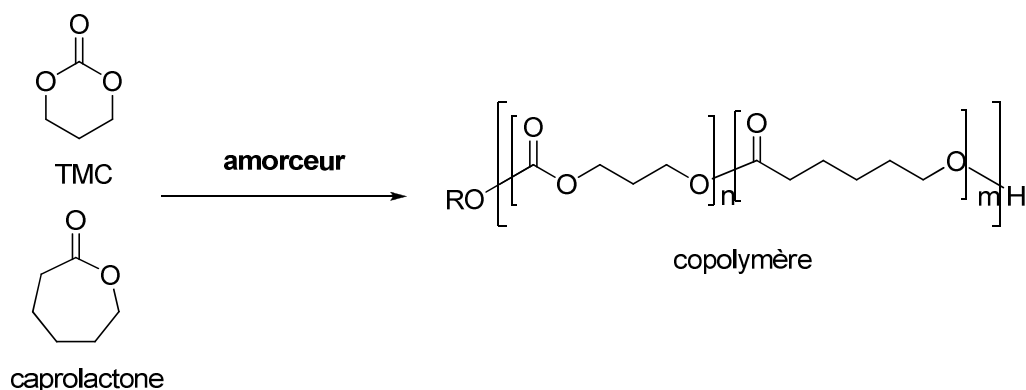


Figure 53 : Synthèse d'un copolymère alterné ϵ -CL/TMC par ROP promue par un amorceur métallique bien défini.

Pour finir, des modifications pourront également être effectuées sur les complexes de type *N,O,N*. En effet, le centre métallique pourrait être modifié (complexation sur l'indium), ainsi que les substituants *N-R* (introduction de substituants électroattractifs n'interagissant pas avec le centre métallique) ou l'atome central du ligand (remplacer O par S ou N), dans le but d'augmenter les performances catalytiques pour la ROP d'esters/carbonates cycliques.

References

- (1) a) M. S. Lindblad, Y. Liu, A.-C. Albertsson, E. Ranucci, S. Karlsson, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 139. b) M. Vert, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 538. c) L. S. Nair, C. T. Laurencin, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 762.
- (2) a) B. J. O'Keefe, M. A. Hillmeyer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2001**, 2215. b) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147. c) J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *205*, 602. d) A. P. Dove, *Chem. Commun.* **2008**, 6446. e) R. H. Platel, L. M. Hodgson, C. K. Williams, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 11. f) C. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165. g) A. Arbaoui, C. Redshaw, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 801.
- (3) a) J. Yang, Y. Yu, Q. Li, Y. Li, A. Cao, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 373. b) D. J. Darensbourg, P. Ganguly, D. Billodeaux, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5406. c) I. Palard, M. Schappacher, B. Belloncle, A. Soum, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1511. d) M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, S. M. Guillaume, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8772. e) D. J. Darensbourg, W. Choi, O. Karroonnirun, N. Bhuvanesh, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3493. f) M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1312. g) M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, S. M. Guillaume, J.-F. Carpentier, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 306. h) J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* **2011**, *30*, 3217.
- (4) a) A. P. Pego, A. A. Poot, D. W. Grijpma, J. J. Feijen, *J. Controlled Release* **2003**, *87*, 69. b) T. Tyson, A. Finne-Wistrand, A.-C. Albertsson, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 149. c) Z. Zhang, D. W. Grijpma, J. J. Feijen, *J. Controlled Release* **2006**, *112*, 57. d) H.-H. Zhang, Z.-Q. Huang, B.-W. Sun, J.-X. Guo, J.-L. Wang, Y.-Q. Chen, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 8131. e) Z. L. Tyrrell, Y. Shen, M. Radosz, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1128.
- (5) a) A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2114. b) M. Save, M. Schappacher, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889.

-
- (6) a) M. T. Zell, B. E. Padden, A. J. Paterick, K. A. M. Thakur, R. T. Kean, M. A. Hillmeyer, E. J. Munson, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7700. b) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkhosky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- (7) C. Bakewell, R. H. Platel, S. K. Cary, S. M. Hubbard, J. M. Roaf, A. C. Levine, A. J. P. White, N. J. Long, M. Haaf, C. K. Williams, *Organometallics* **2012**, *31*, 4729.
- (8) H.-L. Chen, S. Dutta, P.-Y. Huang, C.-C. Lin, *Organometallics* **2012**, *31*, 2016.
- (9) a) C. H. Huang, F. C. Wang, B. T. Ko, T.-L. Yu, C.-C. Lin, *Macromolecules* **2001**, *34*, 356. b) B. T. Ko, C.-C. Lin, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8296. c) C.-T. Chen, C. A. Huang, B. H. Huang, *Dalton Trans.* **2003**, 3799.
- (10) A. Amgoune, L. Lavanant, C. M. Thomas, Y. Chi, R. Welter, S. Dagorne, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2005**, *24*, 6279.
- (11) For a perspective on immortal metal-catalyzed ROP of cyclic esters and carbonates, see : N. Ajellal, J.-F. Carpentier, C. Guillaume, S. M. Guillaume, M. Helou, V. Poirier, Y. Sarazin, A. Trifonov, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8363.
- (12) a) I. Palard, M. Schappacher, B. Belloncle, A. Soum, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1511. b) D. Delcroix, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8828.
- (13) a) B. Das, J. Banerjee, R. Ramu, R. Pal, N. Ravindranath, C. Ramesh, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5465. b) B. Wang, H-X. Sun, Z-H. Sun, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1781. c) G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, L. Palmisano, *Chem. Commun.* **2006**, 1012.
- (14) F. Hild, S. Dagorne, *Organometallics* **2012**, *31*, 1189.
- (15) a) T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795. b) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407. c) F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079. d) P. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104.
- (16) During the preparation of the present paper, a report by Fedushkin et al. on alkyne hydroamination by *N,N*-supported Ga complexes was published; see: I. L. Fedushkin, A. S.

Nikipelov, A. G. Morozov, A. A. Skatova, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 255.

(17) a) J. Koller, R. G. Bergman, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4577. b) J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* **2010**, *29*, 3350. c) M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4179.

(18) a) R. Langer, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *94*. b) W. Amass, A. Amass, B. Tighe, *Polym. Int.* **1998**, *89*.

CONCLUSION ET PERSPECTIVE DE VALOTISATION

De nouveaux complexes d'Al(III) supportés par des ligands salen portant des « espaceurs » protégés et terminés en silyl ethers ont été synthétisés avec de bons rendements par des synthèses multi-étapes (**Fig. 1**). Dans l'optique d'évaluer l'énantiosélectivité des ces complexes avant de les greffer sur un support solide (pour finalement accéder aux stéréocomplexes de PLA), ceux-ci ont été testés en ROP d'esters et de carbonates cycliques.

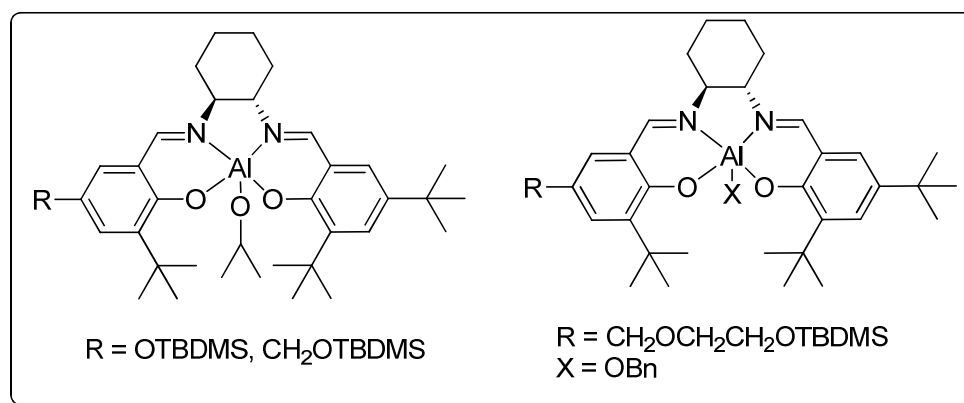


Figure 1 : Complexes (salen)Al(III) synthétisés.

Ces complexes sont actifs en ROP de monomères cycliques tels que le *rac*-lactide, l' ϵ -caprolactone et le TMC. Le complexe possédant un groupement amorceur OBn (**droite, Fig. 1**) conduit aux meilleurs résultats, puisque les ROP de ces trois monomères mentionnés sont contrôlés, alors qu'elles ne le sont pas lorsque les deux autres complexes sont utilisés comme amorceurs. Les polymères linéaires obtenus montrent une longueur de chaîne contrôlée et une polydispersité faible. Dans le cas du *rac*-lactide, les études cinétiques sont cohérentes avec un procédé de ROP contrôlé. Cependant, le PLA obtenu n'est pas purement isotactique, contrairement aux résultats espérés (au vu de la littérature concernant des complexes d'aluminium portant des salen ne possédant pas d'« espaceurs »). Ces « espaceurs » affectent donc clairement la stéréosélectivité de la réaction. Ainsi, un PLA modérément isotactique est obtenu en utilisant les espèces portant des bras OTBDMS et CH₂OCH₂CH₂OTBDMS en tant qu'initiateurs, alors que du PLA hétérotactique est obtenu en utilisant l'espèce portant un bras CH₂OTBDMS. Le but final était de tester ces espèces en ROP hétérogène du *rac*-lactide, afin d'obtenir des stéréocomplexes, qui sont les types de PLA possédant les meilleures propriétés mécaniques et thermiques. Pour ce faire, des groupements alcools terminaux, essentiels

pour le support des complexes sur un solide, devaient être présents sur les « espaceurs ». Malgré de nombreux essais, ces derniers n'ont pas pu être déprotégés. En conséquence, une autre méthode de synthèse devra être envisagée. Comme décrit ci-dessous, le travail à venir dans ce domaine (qui pourrait faire l'objet d'une prochaine thèse) se focalisera sur le support des ligands salen, avant la réaction de complexation avec l'aluminium (**Fig. 2**), puis l'utilisation des amorceurs supportés en ROP du *rac*-lactide. Dans le cas de l'obtention de stéréocomplexes de PLA, cette approche, validée par l'expérience, pourra faire l'objet d'un dépôt de brevet.

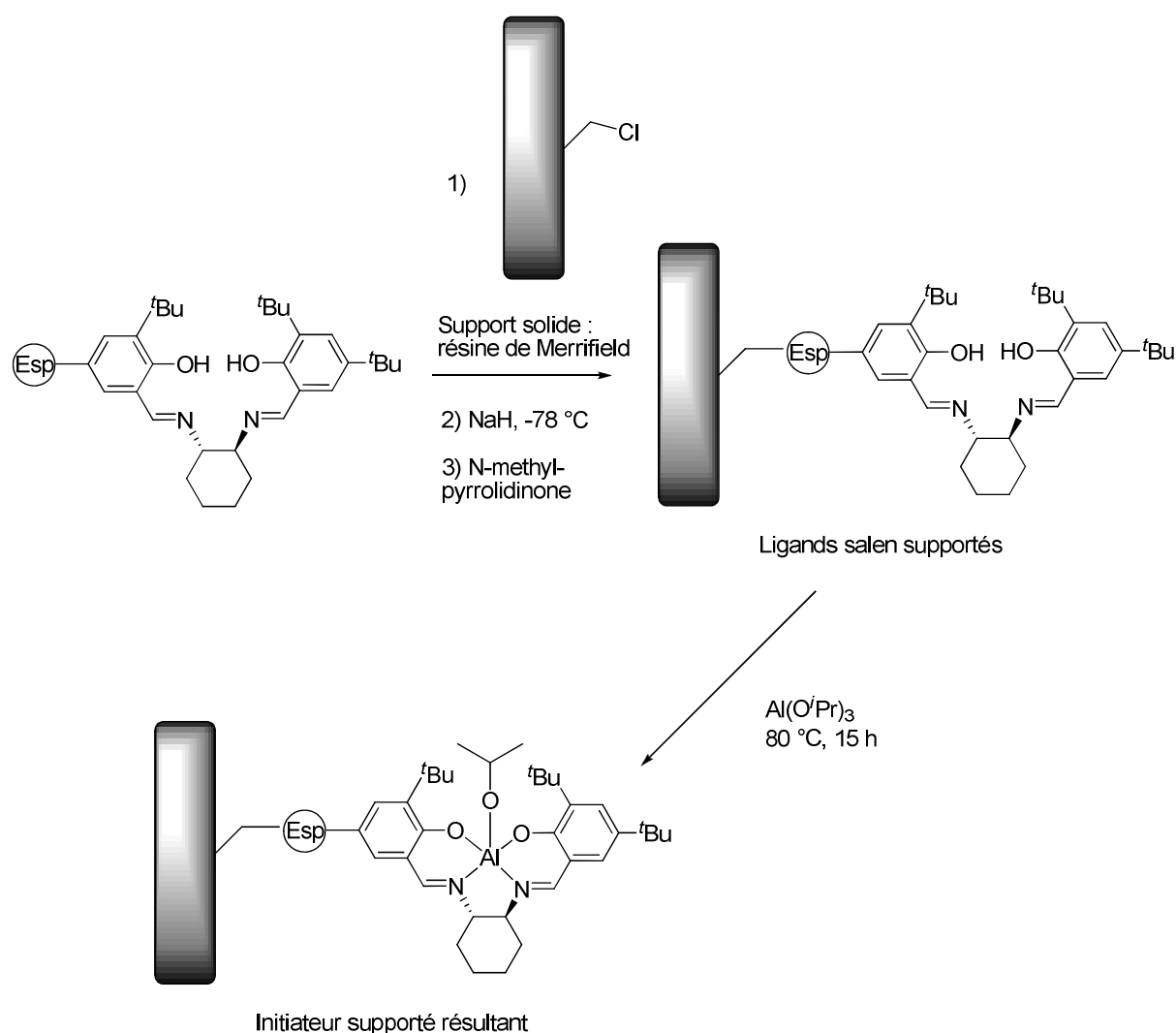


Figure 2 : Nouvelle méthodologie pour la synthèse de catalyseur (salen)Al(III) supporté, en prenant l'exemple d'une résine de Merrifield comme support.

Le second projet de cette thèse a impliqué la synthèse de nouveaux complexes tétracoordonnés d'aluminium et de gallium à réactivité augmentée, supportés par des ligands dianioniques diamido-

amino (de type N,O,N) et leur utilisation en ROP d'esters et de carbonates cycliques à partir de réactifs simples (**Fig. 3**). A l'exception des complexes $(C_5H_9-N,N,O-C_5H_9)Ga_2Me_3$ et $(Tf-N,O,N-Tf)(THF)Al-Me$, ces complexes consistent en un centre métallique Al ou Ga $\eta^3(N,O,N)$ -chélaté par le ligand, forçant le centre métallique à adopter une géométrie trigonale-monopyramidale (tmp) distordue. Cette géométrie contrainte augmente la réactivité des complexes obtenus, ce qui est intéressant en vue d'applications catalytiques.

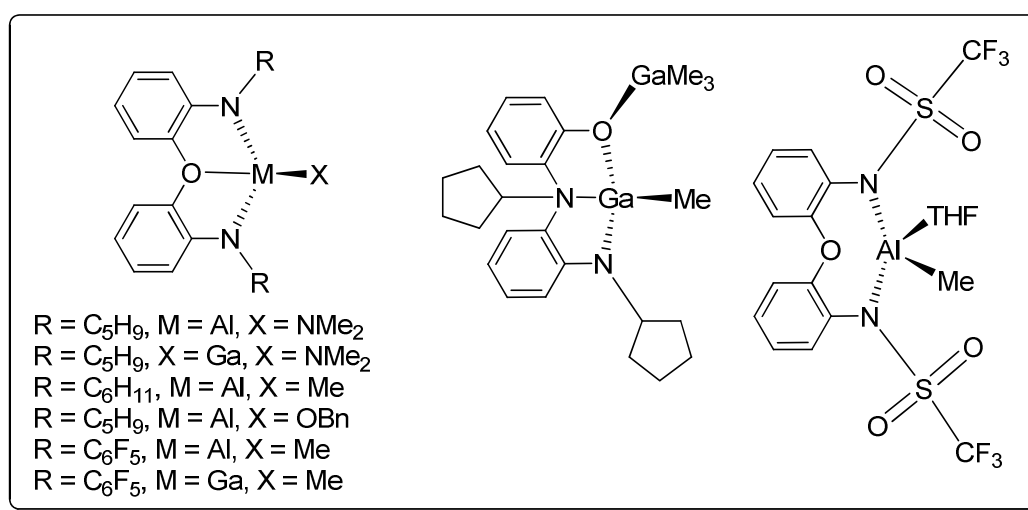


Figure 3 : Complexes d'Al et de Ga supports par des ligands de type N,O,N synthétisés.

Les complexes $(N,O,N)M-X$ ($M = Al, Ga$; $X = NMe_2, Me, OBn$) mentionnés ci-dessus ont été testés en ROP d'esters cycliques (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone) et du carbonate de triméthylène, et une comparaison systématique des performances des dérivés Al vs Ga a été également discutée.

En particulier, le complexe amido Ga- NMe_2 montre une meilleure activité pour la ROP du *rac*-lactide que son analogue d'Al, conduisant à un PLA linéaire et non transstérifié. Cependant, il est moins actif que le complexe Al- NMe_2 pour la ROP de l' ϵ -caprolactone et du TMC. Lorsque l'entité Al- NMe_2 est combinée avec une source d'alcool, un initiateur très efficace pour la ROP de TMC and d' ϵ -caprolactone, formé de deux composants, est obtenu. Ces systèmes combinent de très bonnes activités, un haut degré de contrôle des longueurs de chaînes des homo-/copolymères résultants ainsi que des conditions de polymérisation douces (PTMC et PCL ainsi que des copolymères block tels que PTMC-PEG et PCL-PEG). De tels initiateurs à base d'Al ou de Ga peuvent être très utiles pour la

préparation de biomatériaux copolymères sur mesure et monodisperses et sont parmi les plus intéressants initiateurs moléculaires développés pour ce type de polymérisation.

A l'avenir, nous pouvons envisager de supporter ces complexes *N,O,N* grâce à une modification du ligand (introduction de groupement phénols sur le ligand, indispensables pour le support sur solide, **Fig. 4**). De cette manière, ces espèces pourront être testées en ROP hétérogène d'esters et de carbonates cycliques (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone, TMC).

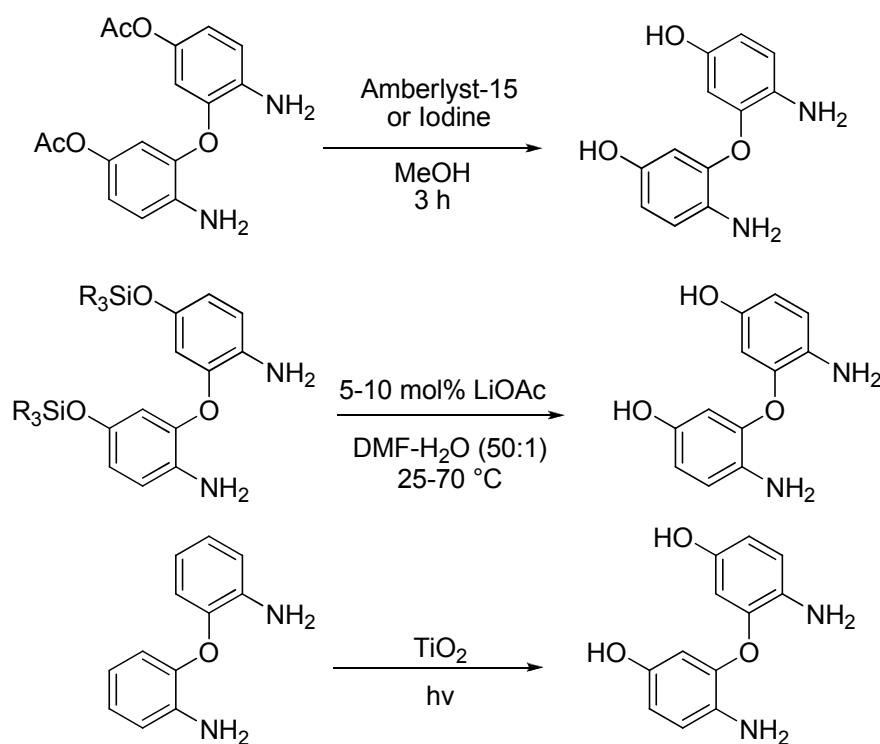


Figure 4 : Trois différentes voies pour modifier le ligand *N,O,N* pour greffage subséquent sur un support solide.

De plus, ces complexes d'Al et de Ga contraints fixes sur des ligands de type *N,O,N* pourraient également être testés en tant que catalyseurs de nouvelles réactions fondamentales, comme, par exemple, la réaction d'hydroamination intermoléculaire, pour laquelle le complexe Ga-amido **5** a déjà été utilisé avec succès (**Fig. 5**). Cette réaction un procédé à économie d'atomes largement étudié pour la formation d'imines et d'enamines à partir d'alcynes et d'amines primaires. Cependant, malgré l'utilisation de nombreux catalyseurs métalliques permettant de promouvoir cette réaction, aucun catalyseur du groupe 13 n'avait été reporté lorsque l'étude sur le complexe Ga-amido **5** a été entamée. Les études dans ce domaine se sont jusque là restreintes à une poignée de réactions

d'hydroamination d'alcènes intramoléculaires promues par des catalyseurs à base d'aluminium dans des conditions très dures.

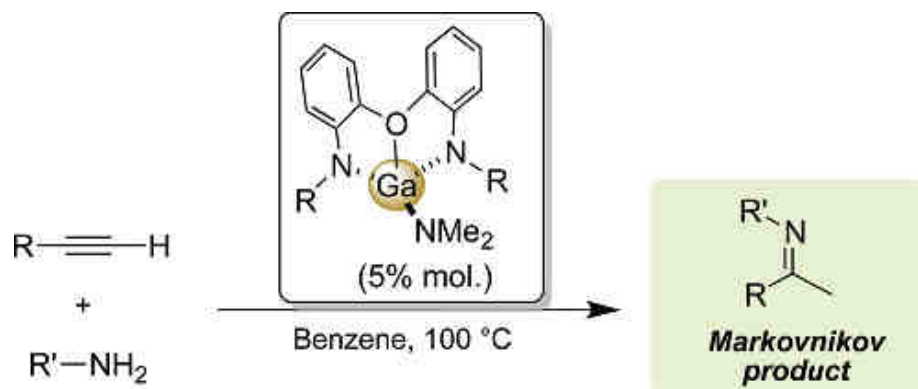


Figure 5 : Hydroamination intermoléculaire stéréosélective promue par le complexe Ga-amido 5.

Ces complexes d'Al et de Ga contraints fixes sur des ligands de type *N,O,N* pourraient également être utilisés pour la synthèse de copolymères alternés (ϵ -CL/TMC) possédant des propriétés élastomères grâce à la copolymérisation d' ϵ -caprolactone (partie cristalline) et de TMC (partie amorphe) (**Fig. 6**).

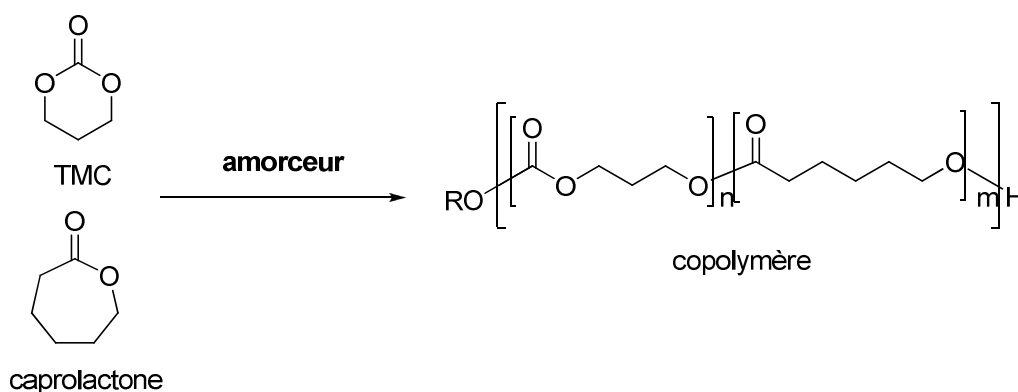


Figure 6 : Synthèse d'un copolymère alterné ϵ -CL/TMC par ROP promue par un amorçeur métallique bien défini.

Pour finir, des modifications pourront également être effectuées sur les complexes de type *N,O,N*. En effet, le centre métallique pourrait être modifié (complexation sur l'indium), ainsi que les substituants *N-R* (introduction de substituants électroattractifs n'interagissant pas avec le centre métallique) ou l'atome central du ligand (remplacer O par S ou N), dans le but d'augmenter les performances catalytiques pour la ROP d'esters/carbonates cycliques.

EXPERIMENTAL SECTION

General procedure	169
Materials	169
Nuclear Magnetic Resonance	169
Size-exclusion chromatography (SEC) analysis	169
MALDI-TOF analysis	170
Elemental analysis	170
X-Ray crystallography	171
Chapter I	172
Syntheses	172
Polymer characterization	188
<i>NMR spectroscopy</i>	188
<i>Size-exclusion chromatography (SEC)</i>	190
Crystal data	191
Chapter II	192
Syntheses	192
Crystal data	204
Chapter III	208
Syntheses	208
Polymer characterization	208

<i>NMR spectroscopy</i>	208
<i>Size-exclusion chromatography (SEC)</i>	210
Supporting data	211
References	220

General Procedure

Materials

Air sensitive experiments were carried out under N₂ using standard Schlenk techniques or in a nitrogen-filled MBraun Unilab glovebox. Dichloromethane, pentane, toluene and diethylether were first dried through a solvent purification system (MBraun SPS) and stored for at least a couple of days over activated molecular sieves (4 Å) in a glovebox prior to use. Tetrahydrofuran was distilled over Na/benzophenone and stored over activated molecular sieves (4 Å) for a couple of days in a glovebox prior to use. Methanol, ethanol and DMF were distilled over KOH and stored over activated molecular sieves (4 Å) for a couple of days in a glovebox prior to use. Trimethylene carbonate was purchased from either T.C.I. Europe Corporation or Boehringer : it was dried over CaH₂ in THF for 24h and precipitated with pentane prior to use. ϵ -caprolactone was purchased from Aldrich : it was distilled over CaH₂ and stored over molecular sieves 24 h in the glovebox prior to use. *Rac*-lactide was purchased from Aldrich : it was sublimed prior to use. All other chemicals were purchased from Aldrich and were used as received unless otherwise indicated.

Nuclear Magnetic Resonance

Deuterated solvents were purchased from Eurisotope (CEA, Saclay, France), degassed under a N₂ flow and stored over activated molecular sieves (4 Å) in a glovebox prior to use. NMR spectra were recorded on Bruker AC 300 MHz, 400 MHz, 500 MHz or 600 MHz NMR spectrometers, in Teflon-valved J-Young NMR tubes at ambient temperature unless otherwise indicated. ¹H, ¹⁹F and ¹³C chemical shifts are reported vs. SiMe₄ and were determined by reference to the residual ¹H, ¹⁹F and ¹³C solvent peaks.¹

Size-exclusion chromatography (SEC) analysis

The number-average, weight-average molar masses (M_n and M_w , respectively) and molar mass distribution (M_w/M_n) of the polyesters (PLA, PCL) and poly(trimethylene carbonate) (PTMC) samples

were determined by size exclusion chromatography (SEC) at 30 °C or 40 °C with Shimadzu LC20AD ultra-fast liquid chromatography equipped with a Shimadzu RID10A refractometer detector. Tetrahydrofuran (THF) was used as the eluent and the flow rate was set up at 1.0 mL/min. A Varian PLGel pre-column and a Varian PLGel 5 μm were used. Calibrations were performed using polystyrene standards (400-100000 g/mol) and raw values of $M_{n(\text{SEC})}$ were thus obtained.

Some SEC analyses of polymers were performed at the “Institut Charles Sadron” (Strasbourg, France) on a system equipped with a Shimadzu RID10A refractometre detector and a TREOS (WYATT Techn.) multiple angles light scattering detector, allowing direct access to the real masses of the synthesized polymers.

MALDI-TOF analysis

Mass spectra were acquired on a time-of-light mass spectrometer (MALDI-TOF-TOF-Autoflex II TOF-TOF, Bruker Daltonics, Bremen, Germany) equipped with a nitrogen laser ($\lambda = 337$ nm) at the “Service de Spectrométrie de Masse de l’Institut de Chimie de Strasbourg” (Strasbourg, France) and run in a positive mode. An external multi-point calibration was carried out before each measurement using the singly charged peaks of a standard peptide mixture (0.4 μm in water acidified with FlexAnalysis 3.0 software.

α -cyano-4-hydroxy-cinnamic acid (CHCA) was obtained from Sigma (St Louis, MO, USA) and 1,8,9-anthracenetriol (dithranol) from Alfa Aesar (Karlsruhe, Germany).

Matrix solutions were freshly prepared : CHCA was dissolved to saturation in a $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{HCOOH}$ (50/50.1 %) solution and dithranol to saturation in THF. Typically, a 1/1 mixture of the sample solution in CH_2Cl_2 was mixed with the matrix solution and 0.5 μL of the resulting mixture was deposited on the stainless steel plate.

Elemental analysis

Elemental analyses for all compounds were performed at the “Service de Microanalyse” of the Université de Strasbourg (Strasbourg France).

X-Ray crystallography

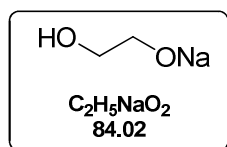
Single crystals of complexes were mounted on glass fibers and data collected on a Nonius Kappa-CCD or Bruker Apex II DUO Kappa-CCD area detector diffractometer ($\text{MoK}_\alpha \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The complete conditions of data collection (Denzo software)² and structure refinements are provided in the different chapter's experimental sections.

All structures were solved using direct methods (SHELXS97) and refined against F^2 using the SHELXL97 software.³ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically.

Chapter I

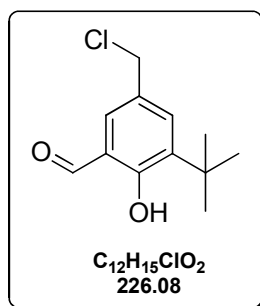
Syntheses.

(1)



In a glovebox, ethylene glycol (3.00 g, 48.00 mmol) was dissolved in ether and the mixture was cooled to $-35\text{ }^\circ\text{C}$. Sodium hydride (1 eq., 1.16 g) was subsequently added and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight. A white precipitate is observed. The solvent was then evaporated and the product was obtained as a white solid (4.00 g, 47.60 mmol, 99 % yield).

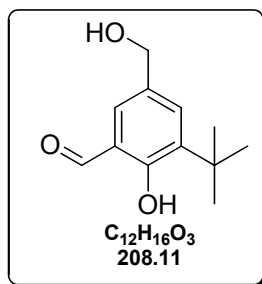
3-^tBu-5-chloromethyl-2-hydroxybenzaldehyde (2)



In a round bottom flask, 3-^tBu-2-hydroxybenzaldehyde (3.00 g, 16.80 mmol), paraformaldehyde (2.2 eq., 1.11 g) and tetrabutylammonium bromide (0.1 eq., 0.54 g) were stirred in concentrated hydrochloric acid (15 mL) at $40\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 days. The reaction mixture was extracted with diethyl ether (3 x 50 mL), and the organic phase was washed with 5% NaHCO_3 (2 x 40 mL), brine (2 x 40 mL), and dried over MgSO_4 . Evaporation of the solvent under vacuum afforded 3-^tBu-5-chloromethyl-2-hydroxybenzaldehyde as a yellow crystalline solid (3.40 g, 15.00 mmol, 89% yield).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) 1.43 (s, ^tBu , 9H), 4.59 (s, CH_2Cl , 2H), 7.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, Ar, 1H), 7.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, Ar, 1H), 9.87 (s, CHO , 1H), 11.87 (s, OH , 1H).

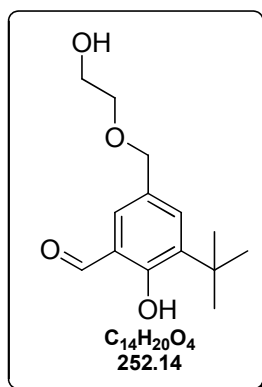
3- ^tBu -5-hydroxymethyl-2-hydroxybenzaldehyde (3)



In a round bottom flask, 3- ^tBu -5-chloromethyl-2-hydroxybenzaldehyde (300 mg, 1.33 mmol) was dissolved in anhydrous THF and NaOH 0.3 M (1 eq., 0.05 g) in water (5 mL) was subsequently added dropwise. The mixture was then stirred at reflux during 4 h and cooled at room temperature. HCl 1M was then added until pH 4-5. The solvent was evaporated and dichloromethane was added. The layers were separated, and the organic one was dried over MgSO_4 . After evaporation of the solvent, a brown oil was obtained, which was purified by column chromatography (SiO_2 , pentane/ethyl acetate 7:3) to give the product as a brown oil (0.11 g, 0.53 mmol, 40 % yield).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) 1.43 (s, ^tBu , 9H), 4.68 (s, CH_2OH , 2H), 7.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, Ar, 1H), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, Ar, 1H), 9.89 (s, CHO , 1H), 11.79 (s, OH , 1H).

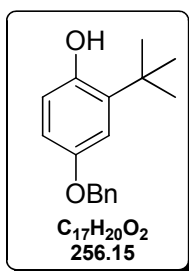
3- ^tBu -5-hydroxyethoxymethyl-2-hydroxybenzaldehyde (4)



In a round bottom flask, 3-^tBu-5-chloromethyl-2-hydroxybenzaldehyde (0.61 g, 2.69 mmol) was dissolved in anhydrous THF and **1** (1 eq., 0.23 g) was subsequently added at 0 °C. The mixture was then stirred at reflux during 4 h and cooled at room temperature. The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, pentane/ethyl acetate 7:3) to give the product as a brown oil (0.17 g, 0.68 mmol, 25 % yield).

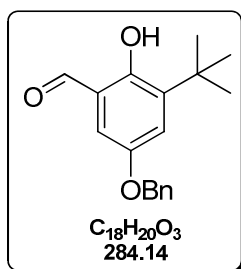
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) 1.42 (s, ^tBu, 9H), 3.64 (m, CH₂, 2H), 3.77 (m, CH₂, 2H), 4.52 (s, CH₂, 2H), 7.40 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, Ar, 1H), 7.49 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, Ar, 1H), 9.88 (s, CHO, 1H), 11.79 (s, OH, 1H).

4-benzyloxy-2-^tBu-phenol (**5**)



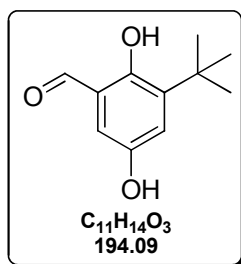
Under nitrogen atmosphere, a mixture of 2-^tBu- hydroquinone (8.00 g, 48.20 mmol) and anhydrous potassium carbonate (0.5 eq., 3.33 g) in dry acetonitrile (100 mL) was stirred for half an hour at room temperature. Subsequently, benzyl chloride (1 eq., 6.10 g) and potassium iodide (0.39 g, 2.60 mmol) were added to the reaction mixture and it was allowed to reflux for 3 h in inert atmosphere. The mixture was cooled to room temperature and was poured into water (250 mL). The oily layer was extracted thrice with ether and the combined organic phase was dried over sodium sulfate. The solvent were removed under reduced pressure and the residue was finally purified by column chromatography (SiO₂, pentane/ethyl acetate 1:0 to 9:1). The product is obtained as a orange oil (6.30 g, 24.60 mmol, 51 % yield).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) 1.40 (s, ^tBu, 9H), 5.00 (s, CH₂O, 2H), 6.57-7.46 (m, Ar, 8H), 12.50 (s, OH, 1H).

5-benzyloxy-3-^tBu-salicylaldehyde (6)

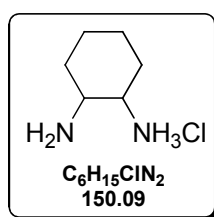
Under nitrogen atmosphere, 4-benzyloxy-2-^tBu-phenol (6.30 g, 24.60 mmol) was dissolved in anhydrous toluene (40 mL). To this, freshly distilled over potassium hydroxide 2,6-lutidine (0.4 eq., 1.15 mL) was added via syringe. The reaction mixture was allowed to stir for 30 min followed by dropwise addition of freshly distilled SnCl₄ (0.1 eq., 0.29 mL) dissolved in anhydrous toluene (20 mL). The yellow heterogeneous mixture was stirred at room temperature under nitrogen for 1 h, after which the purge was shut off and paraformaldehyde (3.3 eq., 2.40 g), dried over P₂O₅ at 100 °C under vacuum, was added quickly in one portion. The mixture was heated for 16 h at 100 °C. The thick and brown oily layer was allowed to cool to room temperature and while stirring water (200 mL) was added to the flask. The thick mixture was acidified to approximately pH 2.0 with a few mL of 2 M HCl. The mixture was extracted with ether (3 x 200 mL). The combined ether extracts were washed with water, brine and dried over sodium sulfate. After removing the solvent under reduced pressure a viscous brown liquid was obtained. This residue was recrystallized from petroleum ether to give the product as an orange solid (3.70 g, 13.00 mmol, 53 % yield).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) 1.41 (s, ^tBu, 9H), 5.05 (s, CH₂O, 2H), 6.88-7.45 (m, Ar, 7H), 9.81 (s ; CHO, 1H), 11.51 (s, OH, 1H).

5-hydroxy-3-^tBu-salicylaldehyde (7)

In a round bottom flask, 5-benzyloxy-3-^tBu-salicylaldehyde (3.70 g, 13.00 mmol) was taken in a mixture of dry toluene (70 mL) and dry NEt₃ (1 eq., 1.80 mL) and Pd/C (10 %, 0.50 g). The mixture was deaerated with nitrogen for 30 min. The reaction vessel was connected to hydrogen gas burette and stirred at room temperature for 12 h until no change in hydrogen consumption level was observed after depletion of theoretical amount of hydrogen. The mixture was filtered over celite and removal of solvent afforded an orange solid which was purified over column chromatography (SiO₂, pentane/ethyl acetate 7:3) to give the product as a yellow-orange solid (1.50 g, 7.73 mmol, 60 % yield).

¹H NMR (CDCl₃/DMSO-d₆, 300 MHz) : δ (ppm) 1.47 (s, ^tBu, 9H), 6.98 (d, ³J_{HH} = 3 Hz, Ar, 1H), 7.16 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 9.07 (s, OH, 1H), 9.91 (s, CHO, 1H), 11.38 (s, OH, 1H).

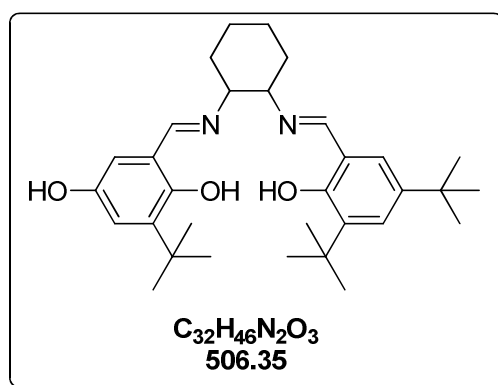
***Trans*-1,2-diaminocyclohexane monohydrochloride salt (8)**

In a round bottom flask, *trans*-1,2-cyclohexyldiamine (5.00 g, 43.90 mmol) was dissolved in ether (120 mL). The solution was stirred vigorously while anhydrous HCl (1 eq., 11 mL, 4 M in dioxan) was added dropwise over 15 min. An exothermic reaction was observed upon the addition of the acid, and a precipitate was formed. After complete addition of the acid, the mixture was allowed to stir at room temperature for 15 h. The white precipitate was collected by vacuum filtration, washed

with excess ether and dried in vacuo. The product is obtained as a white solid (6.30 g, 42.00 mmol, 95 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O) : δ 1.27 (m, CH_2 , 4H), 1.67 (d, CH_2 , 2H), 1.93 (d, $-\text{CH}_2$, 2H), 2.72 (m, CH , 2H).

(*R,R*)-*N*-(3,5-di-^tBu-salicylidene)-*N'*-[3-^tBu-5-hydroxysalicylidene]-1,2-cyclohexanediamine (9**)**

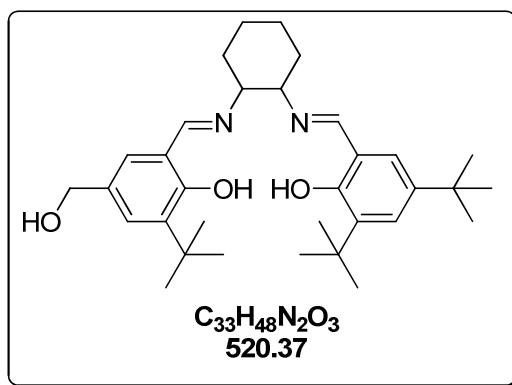


A 100 mL flask was charged with (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyclohexane monohydrochloride salt (1.46 g, 7.73 mmol), activated 4 Å molecular sieves (1.50 g), and anhydrous methanol (80 mL). 3,5-di-^tBu-2-hydroxybenzaldehyde (1 eq., 1.81 g) was added in one portion, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 4 h. A solution of 5-hydroxy-3-^tBu-salicylaldehyde (1 eq., 1.50 g) in anhydrous dichloromethane (40 mL) was added to the reaction mixture, followed by the slow addition of anhydrous triethylamine (2 eq., 1.97 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for an additional 4 h followed by the removal of the solvents. The residue was dissolved in dichloromethane (100 mL), washed with water (2 x 100 mL), and dried with magnesium sulfate. Flash chromatography of the crude product (SiO_2 , ether/pentane 1:4 to 1:1) afforded **9** (2.15 g, 4.25 mmol, 55%) as a orange solid.

$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3$ (**506.35**) : Anal. Calcd. C, 75.85, H, 9.15, N, 5.53; Found. C, 74.96, H, 9.13, N, 5.07. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 1.23 (s, ^tBu, 9H), 1.38 (s, ^tBu, 9H), 1.41 (s, ^tBu, 9H), 1.43-2.02 (m, CH_2 , 8H), 3.24-3.42 (m, NCHCH_2 , 2H), 6.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, Ar, 1H), 6.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, Ar, 1H), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, Ar, 1H), 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, Ar, 1H), 8.25 (s, N=CH , 1H), 8.31

(s, N=CH, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 24.3 (^tBu), 29.3 (^tBu), 29.5 (^tBu), 31.4 (^tBu), 33.2 (CH_2), 34.1 (CH_2), 34.9 (CH_2), 35.0 (CH_2), 72.4 (CH), 72.5 (CH), 114.5 (Ar), 117.8 (C=N), 117.9 (C=N), 118.3 (Ar), 126.0 (Ar), 126.9 (Ar), 136.4 (C_{ipso}), 138.6 (C_{ipso}), 140.0 (C_{ipso}), 146.7 (C_{ipso}), 154.5 (C_{ipso}), 158.0 (C_{ipso}), 164.9 (C_{ipso}), 165.9 (C_{ipso}).

(*R,R*)-*N*-(3,5-di- ^tBu -salicylidene)-*N'*-[3- ^tBu -5-(2'-hydroxymethyl)salicylidene]-1,2-cyclohexanedediamine (10)

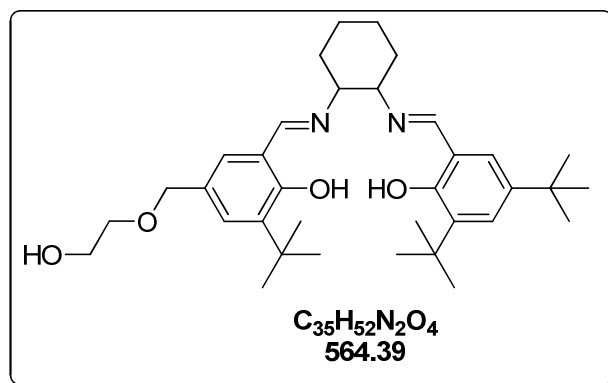


A 100 mL flask was charged with (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyclohexane monohydrochloride salt (0.34 g, 2.26 mmol), activated 4 Å molecular sieves (450 mg), and anhydrous methanol (25 mL). 3,5-di- ^tBu -2-hydroxybenzaldehyde (1 eq., 0.53 g) was added in one portion, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 4 h. A solution of 3- ^tBu -2-hydroxy-5-(hydroxymethyl)benzaldehyde (1 eq., 0.47 g) in anhydrous dichloromethane (25 mL) was added to the reaction mixture, followed by the slow addition of anhydrous triethylamine (2 eq., 0.63 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for an additional 4 h followed by the removal of the solvents. The residue was dissolved in dichloromethane (50 mL), washed with water (2 x 50 mL), and dried with magnesium sulfate. Flash chromatography of the crude product (SiO_2 ; ether/pentane 1:4 to 1:1) afforded **10** (0.68 g, 1.31 mmol, 58 % yield) as a light yellow solid.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 1.23 (s, ^tBu , 9H), 1.41 (s, ^tBu , 9H), 1.42 (s, ^tBu , 9H), 1.43-1.51 (m, CH_2 , 2H), 1.70-1.80 (m, CH_2 , 2H), 1.88-1.92 (m, CH_2 , 2H), 1.96-2.02 (m, CH_2 , 2H), 3.29-3.38 (m, CH_2 , 2H), 4.52 (s, CH_2O , 2H), 6.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, Ar, 1H), 7.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, Ar, 1H), 7.25

(d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, Ar, 1H), 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, Ar, 1H), 8.28 (s, NCH, 1H), 8.29 (s, NCH, 1H), 13.68 (s br, OH, 1H), 13.97 (s br, OH, 1H).

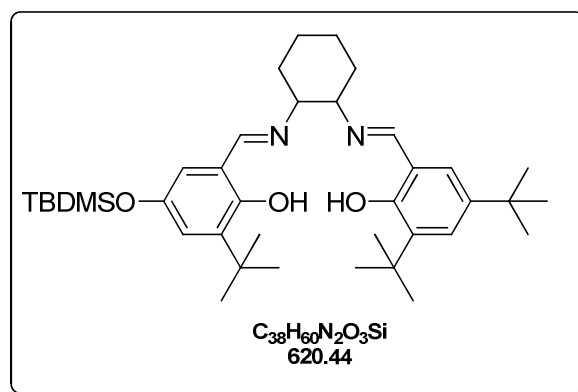
(*R,R*)-*N*-(3,5-di-*t*Bu-salicylidene)-*N'*-[3-*t*Bu-5-(2'-hydroxyethoxymethyl)salicylidene]-1,2-cyclohexanediamine (11**)**



(*R,R*)-1,2-diaminocyclohexane monohydrochloride (0.45 g, 2.98 mmol), 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (1 eq., 0.70 g), and 4 Å molecular sieves (0.33 g) were charged into a 250 mL flask equipped with a magnetic stir bar and a septum. Anhydrous ethanol (8 mL) and anhydrous methanol (8 mL) were added, and the bright yellow solution was stirred at room temperature for 4 h. A solution of 3-*t*Bu-2-hydroxy-5-(2'-hydroxyethoxymethyl)benzaldehyde (1 eq., 0.75 g) in anhydrous CH₂Cl₂ (16 mL) and anhydrous NEt₃ (2 eq., 0.83 mL) were added. The red solution was stirred at room temperature for an additional 4 h. The reaction mixture was filtered through a short pad of dry silica gel, and the silica gel was flushed with CH₂Cl₂. The solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, ethyl acetate/pentane 1:3) to afford **11** (1.20 g, 2.13 mmol, 71%) as a yellow powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 1.24 (s, *t*Bu, 9H), 1.41 (s, *t*Bu, 9H), 1.42 (s, *t*Bu, 9H), 1.43-1.55 (m, CH₂, 2H), 1.83-1.92 (m, CH₂, 2H), 1.61-1.81 (m, CH₂, 2H), 1.93-2.08 (m, CH₂, 2H), 2.01 (br s), 3.28-3.38 (m, CH₂, 2H), 3.54 (m, CH₂, 2H), 3.72 (br s, CH₂, 2H), 4.40 (s, CH₂, 2H), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, Ar, 1H), 7.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, Ar, 1H), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, Ar, 1H), 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, Ar, 1H), 8.29 (s, NCH, 1H), 8.30 (s, NCH, 1H), 13.70, (br s, OH, 1H), 14.00 (br s, OH, 1H).

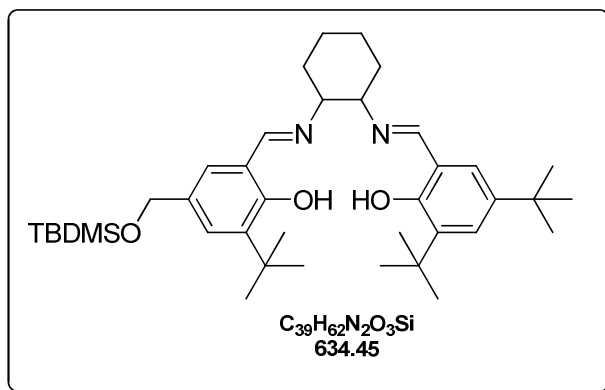
(12)



In a round bottom flask, (*R,R*)-*N*-(3,5-di-*t*Bu-salicylidene)-*N'*-[3-*t*Bu-5-(2'-hydroxy)salicylidene]-1,2-cyclohexanediamine (**9**) (0.20 g, 0.39 mmol) was dissolved in anhydrous dichloromethane, and TBDMS-Cl (1 eq., 0.06 g), DMAP (0.2 eq., 0.08 g) and triethylamine (0.2 eq., 10 μ L) were subsequently added. The mixture was stirred at room temperature during 10 days, after what the solvent were evaporated. The residue was purified by chromatographic column (SiO₂, pentane/ether : 9/1) to give the product as an orange solid (0.13 g, 0.21 mmol, 54 % yield).

C₃₈H₆₀N₂O₃Si (620.44) : Anal. Calcd. C, 73.50, H, 9.74, N, 4.51; Found. C, 73.96, H, 9.82, N, 4.60. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) : δ (ppm) 0.13 (s, CH₃, 6H), 1.03 (s, *t*Bu, 9H), 1.26 (s, *t*Bu, 9H), 1.55 (s, *t*Bu, 9H), 1.63 (s, *t*Bu, 9H), 0.80-1.60 (m, CH₂, 8H), 2.87 (m, CH, 2H), 6.53 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 6.93 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, Ar, 1H), 7.03 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 7.49 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, Ar, 1H), 7.80 (s, NCH, 1H), 7.87 (s, NCH, 1H), 13.84 (s, OH, 1H), 14.05 (s, OH, 1H). ¹³C (300 MHz, C₆D₆) : δ (ppm) -4.5 (CH₃), 18.3 (*t*Bu), 24.6 (*t*Bu), 26.5(*t*Bu), 29.9 (*t*Bu), 30.0 (*t*Bu), 31.7 (*t*Bu), 33.4 (CH₂), 34.5 (CH₂), 35.5 (CH₂), 35.7 (CH₂), 72.2 (CH), 72.4 (CH), 118.8 (C=N), 118.9 (C=N), 126.7 (Ar), 127.3 (Ar), 129.7 (Ar), 131.0 (Ar), 137.0 (C_{ipso}), 137.4 (C_{ipso}), 140.4 (C_{ipso}), 159.0 (C_{ipso}), 160.5 (C_{ipso}), 166.5 (C_{ipso}), 170.0 (C_{ipso}).

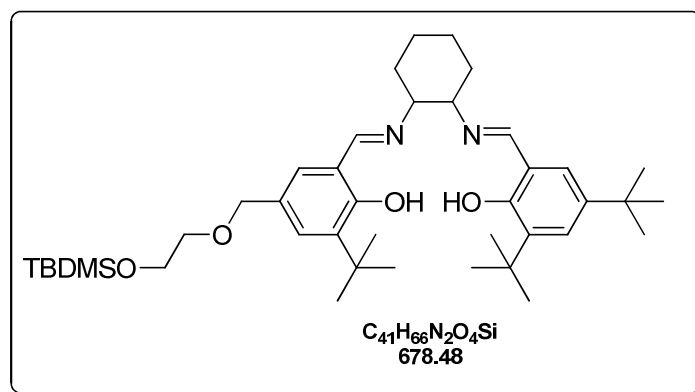
(13)



In a round bottom flask, (*R,R*)-*N*-(3,5-di-*t*-Bu-salicylidene)-*N'*-[3-*t*-Bu-5-(2'-hydroxymethyl)salicylidene]-1,2-cyclohexanediamine (**10**) (0.20 g, 1.40 mmol) was dissolved in anhydrous dichloromethane, and TBDMS-Cl (1 eq., 0.22 g), DMAP (0.2 eq., 0.02 g) and triethylamine (0.2 eq., 40 μ L) were subsequently added. The mixture was stirred at room temperature during 10 days, after which the solvent was evaporated. The yellow residue was purified by chromatographic column (SiO_2 , pentane/ether : 9/1) to give the product as a yellow solid (0.71 g, 1.12 mmol, 80 % yield).

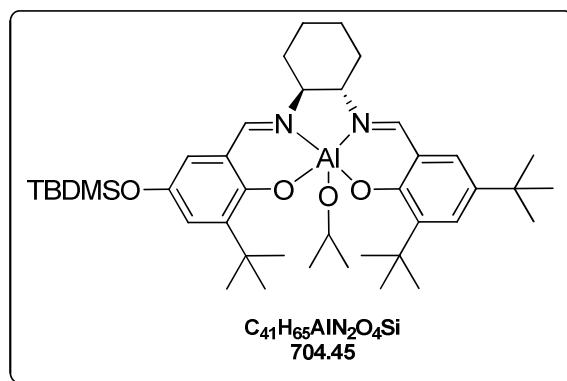
$C_{39}H_{62}N_2O_3Si$ (634.45) : Anal. Calcd. C, 73.77, H, 9.84, N, 4.41; Anal. Found. C, 74.02, H, 9.87, N, 4.56. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6) : δ (ppm) 0.07 (s, CH_3 , 6H), 1.01 (s, *t*Bu, 9H), 1.25 (s, *t*Bu, 9H), 1.60 (s, *t*Bu, 9H), 1.62 (s, *t*Bu, 9H), 1.10-1.60 (m, CH_2 , 8H), 2.85 (m, CH, 2H), 4.54 (s, CH_2 , 2H), 6.90 (d, $^3J_{HH} = 2.7$ Hz, Ar, 1H), 6.94 (d, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz, Ar, 1H), 7.40 (d, $^3J_{HH} = 2.7$ Hz, Ar, 1H), 7.48 (d, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz, Ar, 1H), 7.88 (s, NCH, 1H), 7.92 (s, NCH, 1H), 14.05 (s, OH, 1H), 14.23 (s, OH, 1H). ^{13}C (100 MHz, C_6D_6) : δ (ppm) -4.7 (CH_3), 18.3 (*t*Bu), 24.7 (*t*Bu), 26.4 (*t*Bu), 29.9 (*t*Bu), 30.0 (*t*Bu), 31.9 (*t*Bu), 33.3 (CH_2), 34.5 (CH_2), 35.4 (CH_2), 35.6 (CH_2), 65.4 (CH_2-O), 72.3 (CH), 72.4 (CH), 118.7 (C=N), 118.9 (C=N), 126.7 (Ar), 127.3 (Ar), 129.5 (Ar), 131.1 (Ar), 137.0 (C_{ipso}), 137.5 (C_{ipso}), 140.4 (C_{ipso}), 159.0 (C_{ipso}), 160.3 (C_{ipso}), 166.3 (C_{ipso}), 166.9 (C_{ipso}).

(14)



In a round bottom flask, (*R,R*)-*N*-(3,5-di-*t*Bu-salicylidene)-*N'*-[3-*t*Bu-5-(2'-hydroxyethoxymethyl)salicylidene]-1,2-cyclohexanediamine (**11**) (0.60 g, 1.06 mmol) was dissolved in anhydrous dichloromethane, and TBDMS-Cl (1 eq., 0.16 g), DMAP (0.2 eq., 0.02 g) and triethylamine (0.2 eq., 30 μ L) were subsequently added. The mixture was stirred at room temperature during 10 days, after what the solvent were evaporated. The yellow residue was purified by chromatographic column (SiO₂, pentane/ether : 9/1) to give the product as a yellow solid (0.54 g, 0.80 mmol, 75 % yield).

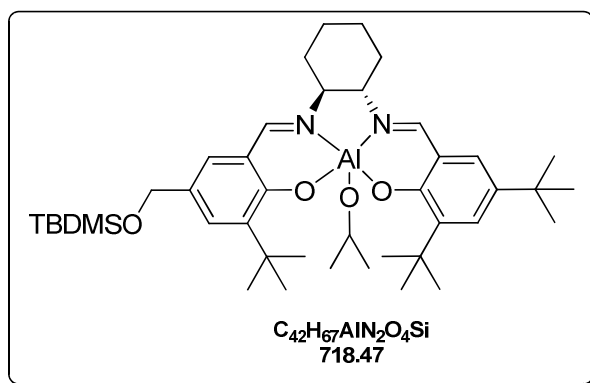
C₄₁H₆₆N₂O₄Si (678.48) : Anal. Calcd. C, 72.52, H, 9.80, N, 4.13; Found. C, 72.82, H, 9.86, N, 4.27. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)** : δ (ppm) 0.05 (s, CH₃, 6H), 0.88 (s, *t*Bu, 9H), 1.22 (s, *t*Bu, 9H), 1.40 (s, *t*Bu, 9H), 1.54 (s, *t*Bu, 9H), 1.20-1.95 (m, CH₂, 8H), 3.35 (m, CH, 2H), 3.49 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, CH₂, 2H), 3.75 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, CH₂, 2H), 4.39 (s, CH₂, 2H), 6.96 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, Ar, 1H), 6.97 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, Ar, 1H), 7.21 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, Ar, 1H), 7.29 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, Ar, 1H), 8.26 (s, NCH, 1H), 8.29 (s, NCH, 1H), 13.65 (s, OH, 1H), 13.91 (s, OH, 1H). **¹³C (100 MHz, CDCl₃)** : δ (ppm) 1.1 (CH₃), 18.4 (*t*Bu), 24.4 (*t*Bu), 26.0 (*t*Bu), 29.4 (*t*Bu), 29.5 (*t*Bu), 31.4 (*t*Bu), 33.2 (CH₂), 34.1 (CH₂), 34.8 (CH₂), 35.0 (CH₂), 62.8 (CH₂-O), 71.4 (O-CH₂), 72.4 (CH), 72.5 (CH), 73.3 (CH₂-Si), 117.8 (Ar), 118.3 (Ar), 126.0 (Ar), 126.8 (Ar), 127.3 (C_{quat}), 129.4 (C=N), 129.5 (C=N), 136.4 (C_{ipso}), 137.2 (C_{ipso}), 140.0 (C_{ipso}), 158.0 (C_{ipso}), 160.0 (C_{ipso}), 165.3 (C_{ipso}), 165.9 (C_{ipso}).

η^4 -O,N,N,O-(C₃₅H₅₂N₂O₃Si)AlOⁱPr (15)

In a glovebox, C₃₈H₆₀N₂O₃Si (**12**) (0.70 g, 1.13 mmol) was dissolved in anhydrous toluene, and Al(OⁱPr)₃ (1 eq., 0.23 g) was subsequently added. The reaction mixture was heated at 110 °C overnight. After evaporation of the solvent, the residue was washed with pentane to give the product as a white powder (0.79 g, 1.12 mmol, 99 % yield).

C₄₁H₆₅AlN₂O₄Si (704.45) : Anal. Calcd. C, 69.85, H, 9.29, N, 3.97; Found. C, 69.52, H, 9.37, N, 3.67.

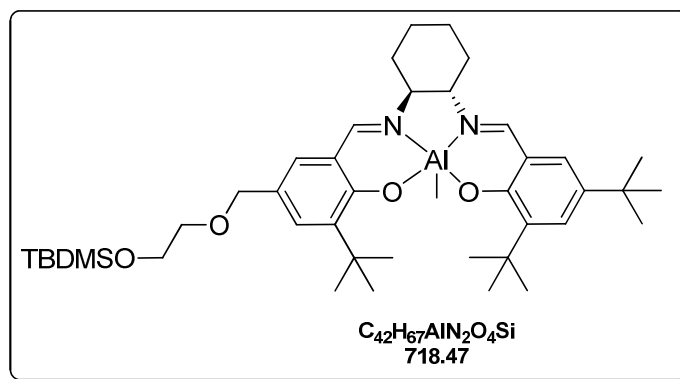
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) : δ (ppm) 0.27 (s, CH₃, 6H), 1.11 (s, ^tBu, 9H), 1.15 (dd, ³J_{HH} = 5.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, CH₃, 3H), 1.27 (dd, ³J_{HH} = 5.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, CH₃, 3H), 1.40 (s, ^tBu, 9H), 1.88 (s, ^tBu, 9H), 1.93 (s, ^tBu, 9H), 1.05-1.60 (m, CH₂, 8H), 3.64 (m, CH, 2H), 4.28 (q, ³J_{HH} = 5.7 Hz, CH, 1H), 6.75 (d, ³J_{HH} = 3.0 Hz, Ar, 1H), 7.11 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 7.42 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 7.67 (d, ³J_{HH} = 3 Hz, Ar, 1H), 7.83 (s, NCH, 1H), 7.85 (s, NCH, 1H). **¹³C (300 MHz, C₆D₆)** : δ (ppm) - 4.5 (CH₃), 18.2 (^tBu), 23.4 (ⁱPr), 23.9 (ⁱPr), 25.7 (^tBu), 26.4 (^tBu), 27.9 (ⁱPr), 28.0 (^tBu), 28.4 (^tBu), 29.7 (^tBu), 30.0 (^tBu), 30.2 (^tBu), 31.4 (^tBu), 33.9 (CH₂), 35.6 (CH₂), 35.9 (CH₂), 62.0 (CH), 62.7 (CH), 65.0 (CH₂), 118.5 (C=N), 118.6 (C=N), 118.8 (Ar), 119.6 (Ar), 125.6 (Ar), 125.7 (Ar), 129.5 (C_{ipso}), 130.7 (C_{ipso}), 137.8 (C_{ipso}), 141.2 (C_{ipso}), 142.8 (C_{ipso}), 162.3 (C_{ipso}), 162.9 (C_{ipso}), 166.2 (C_{ipso}).

η^4 -O,N,N,O-(C₃₉H₆₀N₂O₃Si)AlO^{*i*}Pr (16)

In a glovebox, C₃₉H₆₂N₂O₃Si (**13**) (0.15 g, 0.24 mmol) was dissolved in anhydrous toluene, and Al(O^{*i*}Pr)₃ (1 eq., 0.05 g) was subsequently added. The reaction mixture was heated at 110 °C overnight. After evaporation of the solvent, the residue was washed with pentane to give the product as a white powder (0.17 g, 0.24 mmol, 99 % yield).

C₄₂H₆₇AlN₂O₄Si (718.47) : Anal. Calcd. C, 70.15, H, 9.39, N, 3.90; Found. C, 68.54, H, 9.30, N, 3.54.

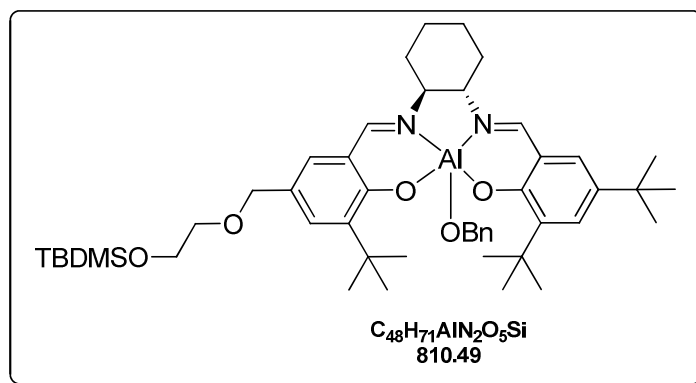
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) : δ (ppm) 0.16 (s, CH₃, 6H), 0.97 (s, ^{*t*}Bu, 9H), 1.05 (s, ^{*t*}Bu, 9H), 1.13 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, CH₃, 3H), 1.24 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, CH₃, 3H), 1.39 (s, ^{*t*}Bu, 9H), 1.92 (s, ^{*t*}Bu, 9H), 1.00-1.65 (m, CH₂, 8H), 3.68 (m, CH, 2H), 4.18 (q, ³J_{HH} = 5.7 Hz, CH, 1H), 7.06 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 7.17 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 7.61 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 3 Hz, Ar, 1H), 7.77 (s, NCH, 1H), 7.79 (s, NCH, 1H). **¹³C (300 MHz, C₆D₆)** : δ (ppm) -5.2 (CH₃), 13.4 (^{*t*}Bu), 23.4 (^{*t*}Bu), 23.4 (^{*i*}Pr), 24.0 (^{*i*}Pr), 25.2 (^{*t*}Bu), 25.9 (^{*t*}Bu), 26.4 (^{*t*}Bu), 26.9 (^{*t*}Bu), 27.8 (^{*i*}Pr), 28.0 (^{*t*}Bu), 30.0 (^{*t*}Bu), 30.2 (^{*t*}Bu), 31.4 (^{*t*}Bu), 33.9 (CH₂), 35.7 (CH₂), 35.9 (CH₂), 62.0 (CH), 62.8 (CH), 63.3 (CH₂-O), 65.1 (CH₂), 118.6 (C=N), 119.0 (C=N), 119.3 (Ar), 129.2 (Ar), 129.6 (Ar), 130.7 (Ar), 131.7 (C_{*ipso*}), 137.4 (C_{*ipso*}), 138.0 (C_{*ipso*}), 141.2 (C_{*ipso*}), 162.1 (C_{*ipso*}), 162.7 (C_{*ipso*}), 167.0 (C_{*ipso*}), 167.5 (C_{*ipso*}).

η^4 -O,N,N,O-(C₄₁H₆₄N₂O₄Si)AlMe (17)

In a glovebox, C₄₁H₆₆N₂O₄Si (**14**) (0.50 g, 0.74 mmol) was dissolved in anhydrous toluene, and AlMe₃ (1 eq., 0.05 g) was subsequently added. The reaction mixture was heated at 110 °C overnight. After evaporation of the solvent, the residue was washed with pentane to give the product as a white powder (0.52 g, 0.73 mmol, 99 % yield).

C₄₂H₆₇AlN₂O₄Si (**718.47**) : Anal. Calcd. C, 70.15, H, 9.39, N, 3.90; Found. C, 70.02, H, 9.41, N, 3.96.

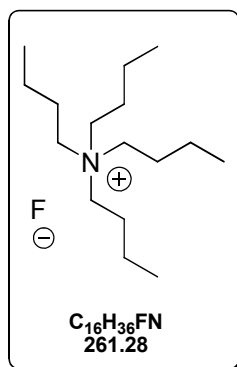
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) : δ (ppm) -0.47 (s, CH₃, 3H), 0.09 (s, CH₃, 6H), 0.98 (s, ^tBu, 9H), 1.39 (s, ^tBu, 9H), 1.85 (s, ^tBu, 9H), 1.89 (s, ^tBu, 9H), 0.45-1.65 (m, CH₂, 8H), 3.06 (m, CH, 2H), 3.57 (t, ³J_{HH} = 2.7 Hz, CH₂, 2H), 3.80 (t, ³J_{HH} = 2.7 Hz, CH₂, 2H), 4.50 (s, CH₂, 2H), 7.08 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 7.59 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 7.63 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, Ar, 1H), 7.71 (d, ³J_{HH} = 3 Hz, Ar, 1H), 7.79 (s, NCH, 1H), 7.80 (s, NCH, 1H). ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) -4.6 (CH₃), 19.0 (^tBu), 24.0 (^tBu), 24.5 (^tBu), 26.6 (^tBu), 27.1 (^tBu), 28.4 (^tBu), 30.6 (CH₂), 32.1 (CH₂), 36.3 (CH₂), 36.6 (CH₂), 62.5 (CH), 63.7 (CH₂-O), 65.5 (CH), 72.3 (O-CH₂), 74.0 (CH₂-Si), 119.3 (C=N), 119.5 (C=N), 132.0 (Ar), 132.8 (Ar), 133.5 (Ar), 142.2 (Ar), 142.7 (C_{ipso}), 162.3 (C_{ipso}), 162.8 (C_{ipso}), 163.7 (C_{ipso}), 165.3 (C_{ipso}), 166.8 (C_{ipso}), 167.6 (C_{ipso}), 168.0 (C_{ipso}).

η^4 -O,N,N,O-(C₄₁H₆₄N₂O₄Si)AlOBn (18)

In a glovebox, C₄₂H₆₇AlN₂O₄Si (17) (0.36 g, 0.51 mmol) was dissolved in anhydrous toluene, and BnOH (1 eq., 54 μ L) was subsequently added. The reaction mixture was heated at 90 °C overnight. After evaporation of the solvent, the residue was washed with pentane to give the product as a white powder (0.41 g, 0.50 mmol, 99 % yield).

C₄₈H₇₁AlN₂O₅Si (810.49) : Anal. Calcd. C, 71.07, H, 8.82, N, 3.45; Found. C, 71.12, H, 8.92, N, 3.07.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) : δ (ppm) 0.19 (s, CH₃, 6H), 1.08 (s, ^tBu, 9H), 1.49 (s, ^tBu, 9H), 1.94 (s, ^tBu, 9H), 1.96 (s, ^tBu, 9H), 0.50-2.05 (m, CH₂, 8H), 3.50 (m, CH, 2H), 3.67 (t, ³J_{HH} = 2.7 Hz, CH₂, 2H), 3.90 (t, ³J_{HH} = 2.7 Hz, CH₂, 2H), 4.57 (s, CH₂, 2H), 5.00 (m, CH₂, 2H), 7.05-7.25 (m, Ar, 5H), 7.35 (d, ³J_{HH} = 3.6 Hz, Ar, 1H), 7.37 (d, ³J_{HH} = 3.6 Hz, Ar, 1H), 7.75 (d, ³J_{HH} = 3.6 Hz, Ar, 1H), 7.77 (d, ³J_{HH} = 3.6 Hz, Ar, 1H), 7.84 (s, NCH, 1H), 7.90 (s, NCH, 1H). **¹³C (100 MHz, CDCl₃)** : δ (ppm) - 4.6 (CH₃), 19.0 (^tBu), 24.0 (^tBu), 24.5 (^tBu), 26.6 (^tBu), 27.1 (^tBu), 28.4 (^tBu), 30.6 (CH₂), 32.1 (CH₂), 34.6 (Al-CH₂), 36.3 (CH₂), 36.6 (CH₂), 62.7 (CH), 63.7 (CH₂-O), 65.5 (CH), 72.3 (O-CH₂), 73.9 (CH₂-Si), 119.3 (CH-Ar), 119.6 (C=N), 119.7 (C=N), 132.0 (Ar), 132.6 (Ar), 133.6 (Ar), 137.7 (Ar), 138.2 (Ar), 138.8 (Ar), 141.8 (Ar), 142.0 (Ar), 142.2 (Ar), 142.5 (C_{ipso}), 147.4 (C_{ipso}), 162.8 (C_{ipso}), 163.3 (C_{ipso}), 163.5 (C_{ipso}), 165.3 (C_{ipso}), 166.7 (C_{ipso}), 167.8 (C_{ipso}), 168.1 (C_{ipso}).

“Anhydrous” TBAF (19)

TBAF.3H₂O was heated in a round-bottomed flask with magnetic stirring at 40 °C under high dynamic vacuum. After several hours, the sample liquefied. Heating was continued until the sample lost 20% of its original weight (7 days). The resulting "anhydrous" TBAF contained 0.3 molar equivalent of water. This oil must be used immediately.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) : δ (ppm) 0.40 (s, H₂O, 0.7H) 0.98 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃, 12H), 1.38 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂, 8H), 1.57 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂, 8H), 3.45 (t, ³J_{HH} = 8.4 Hz, CH₂, 8H). ¹⁹F{¹H} NMR (282.4 MHz, C₆D₆) : δ -102.0 (s, 1F).

Typical procedure for *rac*-lactide/ε-caprolactone/TMC polymerization.

In a glovebox, catalyst (5.00 mg, 6.96.10⁻⁵ mol) was charged in a vial equipped with a Teflon™-tight screw-cap and a dichloromethane or toluene solution (1 M) of the appropriate amount of monomer was added *via* a syringe all at once. The resulting solution was vigorously stirred (at room temperature or heated) for the appropriate time. The vial was then removed from the glovebox and the reaction mixture was quenched with MeOH provoking the precipitation of the polymer which was washed several times with MeOH, dried *in vacuo* until constant weight and subsequently analyzed by ¹H NMR, SEC and by MALDI-TOF spectrometry.

Polymer characterization.**NMR spectroscopy.**

The monomer to polymer conversion is calculated by ^1H NMR spectroscopy based on the relative integration of the corresponding signals :

Polymer δ^4 (ppm)	Monomer δ^4 (ppm)	^1H NMR spectrum
<p>PLA</p> <p>$\delta = 5.20-5.30$</p>	<p><i>Rac</i>-lactide</p> <p>$\delta = 5.02$</p>	
<p>PCL</p> <p>$\delta = 4.03-4.09$</p>	<p>ϵ-caprolactone</p> <p>$\delta = 4.23$</p>	
<p>PTMC</p> <p>$\delta = 4.19-4.24$</p>	<p>TMC</p> <p>$\delta = 4.43$</p>	

Table 1 : ^1H NMR signals used to estimate monomer conversion to polymer.

The microstructure of PLAs was determined by deconvolution of the homodecoupling ^1H NMR spectrum of the methine region⁵ at 25 °C in CDCl_3 . See below the isotactic- and heterotactic-enriched PLAs obtained in chapter I.

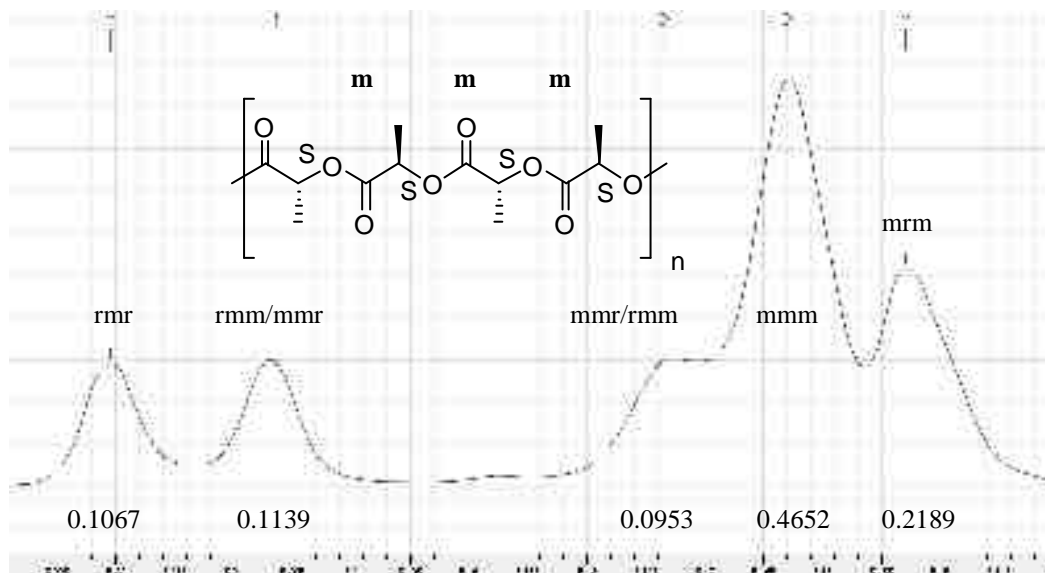


Figure 1 : ^1H homodecoupled spectrum of isotactic-enriched PLA ($P_m = 0.59$).

Conditions : (salen)Al-*O*^tPr complex 15, toluene, 100 °C, 17 h (Chapter I, Table 3, entry 2).

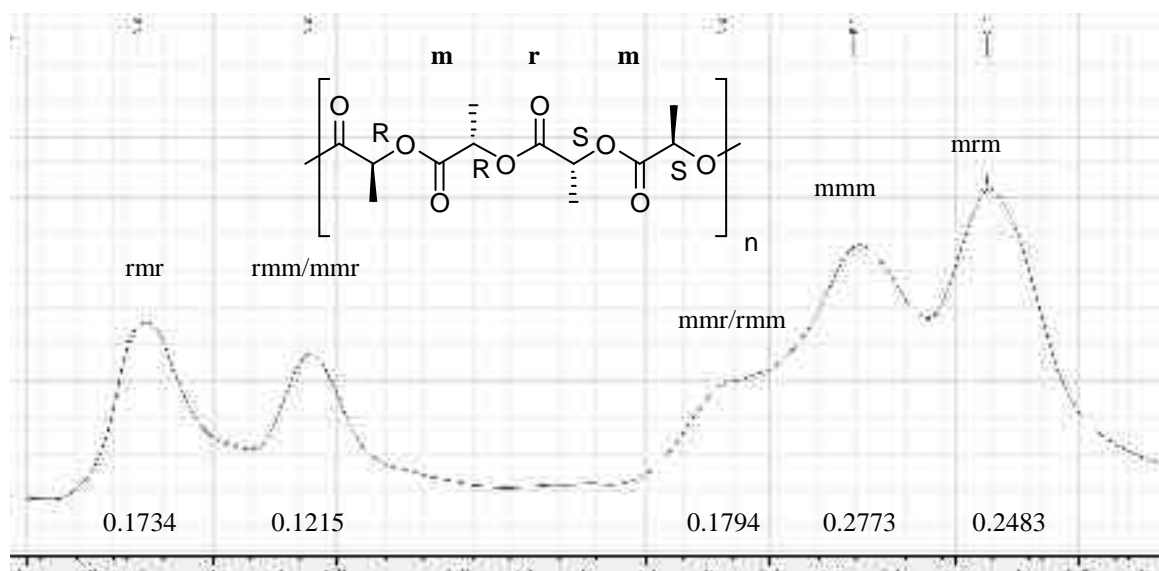


Figure 2 : ^1H homodecoupled spectrum of heterotactic-enriched PLA ($P_r = 0.61$).

Conditions : (salen)Al-*O*^tPr complex 16, toluene, 130 °C, 17 h (Chapter I, Table 3, entry 4).

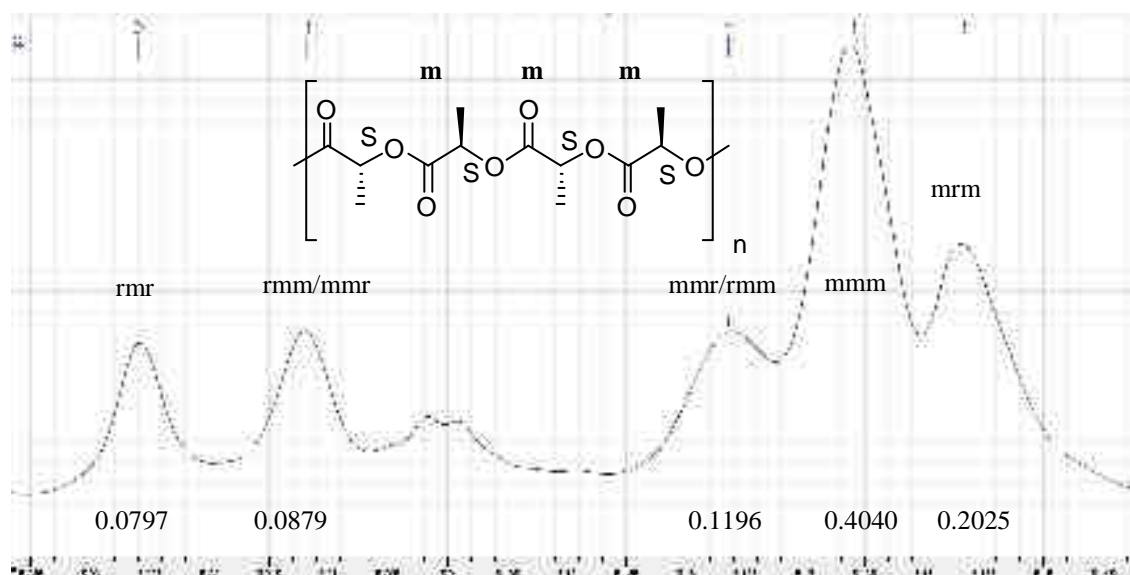


Figure 3 : ^1H homodecoupled spectrum of isotactic-enriched PLA ($P_m = 0.56$).

Conditions : (salen)Al-OBn complex 18, toluene, 80 °C, 17 h (Chapter I, Table 3, entry 5).

Size-exclusion chromatography (SEC).

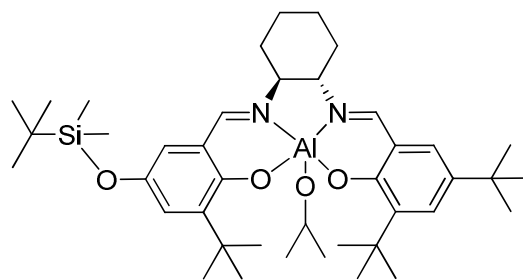
The obtained $M_{n(SEC)}$ values were corrected using the correction factors X as reported in the literature :

$$M_{n(\text{corrected})} = X \cdot M_{n(SEC)}$$

Polymer	X	Ref.
PLA	$X = 0.58 \pm 0.05$	6,7
PCL	$X = 0.56 \pm 0.05$	7
PTMC	$M_{n(SEC)} < 5000 : X = 0.57$ $M_{n(SEC)} > 10000 : X = 0.88$ $5000 < M_{n(SEC)} < 10000 :$ $X = 0.76$ (average value) or $X = 7.10^{-5} \times M_{n(SEC)} + 0.18$	8

Crystal data.

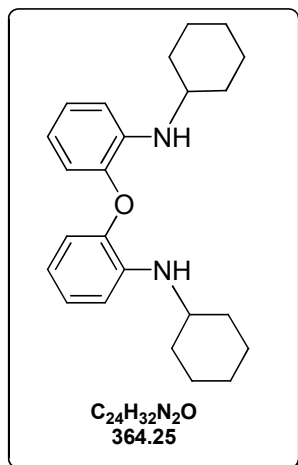
Compound reference	15
<i>Chemical formula</i>	C ₄₉ H ₈₅ N ₂ O ₆ AlSi
<i>Formula mass</i>	853.26
<i>Crystal system</i>	Monoclinic
<i>a/Å</i>	13.7849(16)
<i>b/Å</i>	18.816(2)
<i>c/Å</i>	24.182(2)
<i>α°</i>	90
<i>β°</i>	124.075(5)
<i>γ°</i>	90
<i>Unit cell volume/Å³</i>	5195.4(10)
<i>Temperature/K</i>	173(2)
<i>Space group</i>	P21/c
<i>No. of formula units per unit cell, Z</i>	4
<i>Radiation type</i>	MoKα
<i>Absorption coefficient, μ/mm⁻¹</i>	0.107
<i>No. of reflections measured</i>	46794
<i>No. of independent reflections</i>	12509
<i>R_{int}</i>	0.2541
<i>Final R₁ values (I > 2σ(I))</i>	0.0836
<i>Final wR(F²) values (I > 2σ(I))</i>	0.1777
<i>Final R₁ values (all data)</i>	0.2969
<i>Final wR(F²) values (all data)</i>	0.2589
<i>Goodness of fit on F²</i>	0.884

Table 2 : Crystal data and structural refinement for the (salen)Al-O^tPr complex 15.**15**

Chapter II

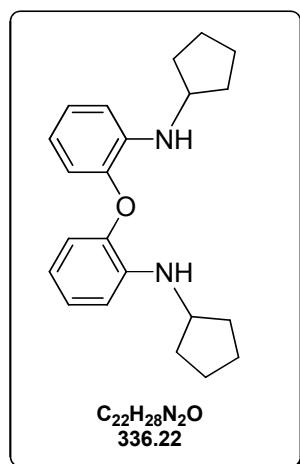
Syntheses.

$\{(C_6H_{11})NH-C_6H_4\}_2O$ (**1a**)



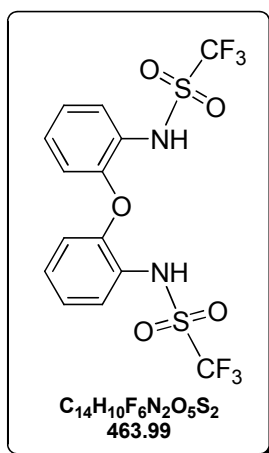
In a 100 mL round-bottom flask, 2,2'-oxydianiline (1.00 g, 5.00 mmol), cyclohexanone (2 eq., 0.95 mL), zinc (10 eq., 3.30 g) and acetic acid (20 mL) were introduced. The mixture was heated at 70 °C under nitrogen for 40 h. The suspension was then cooled to room temperature and methanol (30 mL) was subsequently added. The white solid was filtered and washed with methanol (2 x 30 mL) and the filtrate was evaporated to about 10 mL. Crushed ice (30 g) and dichloromethane (75 mL) were subsequently added, followed by the addition of ammonium hydroxide until pH > 10. The mixture was extracted with dichloromethane (30 mL) and the aqueous layer was further extracted with the same solvent (2 x 30 mL), followed by the subsequent drying of the combined organic layers over MgSO₄ and evaporating to dryness. A brown oil was obtained, which was purified by column chromatography (SiO₂, pentane/ethyl acetate 98/2) to yield compound **1a** as a colorless oily product (1.31 g, 3.60 mmol, 72 % yield)

1H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ 1.14-2.03 (m, C₆H₁₁, 20H), 3.30 (septet, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, CH, 2H), 4.12 (s, NH, 2H), 6.56 (dt, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^4J_{HH} = 2.1$ Hz, Ar, 2H), 6.73 (dd, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, $^4J_{HH} = 2.1$ Hz, Ar, 4H), 6.98 (dt, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^4J_{HH} = 2.1$ Hz, Ar, 2H).

{(C₅H₉)NH-C₆H₄}₂O (1b)

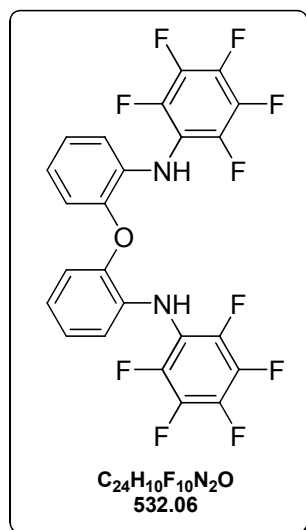
In a 100 mL round-bottom flask, 2,2'-oxydianiline (1.00 g, 5.00 mmol), cyclopentanone (2 eq., 0.88 mL), zinc (10 eq., 3.30 g) and acetic acid (20 mL) were introduced. The mixture was heated at 70 °C under nitrogen for 40 h. The suspension was then cooled to room temperature and methanol (30 mL) was subsequently added. The white solid was filtered and washed with methanol (2 x 30 mL) and the filtrate was evaporated to about 10 mL. Crushed ice (30 g) and dichloromethane (75 mL) were subsequently added, followed by the addition of ammonium hydroxide until pH > 10. The mixture was extracted with dichloromethane (30 mL) and the aqueous layer was further extracted with the same solvent (2 x 30 mL), followed by the subsequent drying of the combined organic layers over MgSO₄ and evaporating to dryness. A brown oil was obtained, which was purified by column chromatography (SiO₂, pentane/ethyl acetate 98/2) to yield compound **1a** as a colorless oily product (1.21 g, 3.60 mmol, 72 % yield).

¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz) : δ 1.21–1.76 (m, C₅H₉, 16H), 3.58 (septet, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH, 2H), 4.30 (s, NH, 2H), 6.58 (dt, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H), 6.70 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H), 6.90 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H), 7.01 (dt, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H).

{{(CF₃SO₂)NH-C₆H₄}}₂O (1c)

In a glovebox, 2,2'-oxydianiline (0.94 g, 4.70 mmol) was charged into a 250 mL round-bottom one-necked flask containing with a Teflon-sealed stir bar and dissolved in dry dichloromethane (10 mL). In another Schlenk flask, NaHCO₃ (4 eq., 1.58 g) was charged and dissolved in dry dichloromethane (10 mL). The sodium carbonate CH₂Cl₂ solution was then added via canula to the diamine solution. The resulting mixture was cooled to 0 °C and triflic anhydride O(CF₃SO₂)₂ (2.1 eq., 2.82 g, 1.68 mL) was then added dropwise via a syringe at 0 °C. Upon addition, the solution turned brown and then purple. After the addition was complete, the solution was stirred at 0 °C during 15 min and then at room temperature during 2 days. The reaction was quenched with water (200 mL), diluted with ethyl acetate (400 mL) and brine (200 mL) was added. The phases were separated and the organic one was dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. A green oil was obtained. Ether and pentane were added and the mixture was put at -35 °C. The precipitate was filtered and a white solid was obtained (0.40 g, 0.85 mmol, 18 % yield).

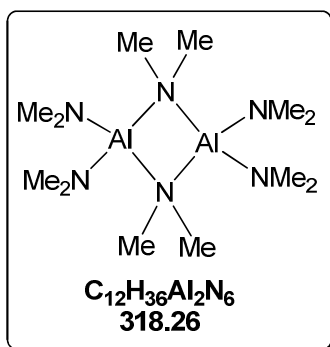
C₁₄H₁₀F₆N₂O₅S₂ (464.36) : Anal. Calcd. C, 36.21, H 2.17; Anal. Found. C, 36.56, H 2.05. **¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz)** : δ 6.38 (m, Ar, 2H), 6.60 (m, Ar, 4H), 7.32 (m, Ar, 2H). **¹⁹F{¹H} NMR (CDCl₃, 282.4 MHz)** : δ -76.7 (s, CF₃). **¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 75 MHz)** : δ 118.6 (Ar), 122.8 (q, ¹J_{CF} = 290 Hz, CF₃), 125.4 (Ar), 125.8 (Ar), 126.2 (Ar), 129.0 (Ar), 149.7 (C_{ipso}-O).

{{(C₆F₅)NH-C₆H₄}₂O (1d)

Under a dry nitrogen atmosphere, 2,2'-oxydianiline (1.08 g, 5.38 mmol) was dissolved in dry THF (15 mL) and added on a hexamethyldisylazane lithium salt suspension (4.5 eq., 4.05 g) in THF (10 mL) at -78 °C. The mixture was stirred until room temperature was reached and then cooled again to -78 °C. Hexafluorobenzene (2.5 eq, 2.50 g) was then slowly added and the reaction mixture was stirred at room temperature during three days. The reaction was quenched with water (100 mL) and the product was extracted with diethyl ether (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried over K₂CO₃ and the solvent were evaporated. The resulting brown oil was purified by column chromatography (SiO₂, pentane/dichloromethane 7/3) to afford analytically pure **1d** (1.32 g, 2.48 mmol, 46 % yield).

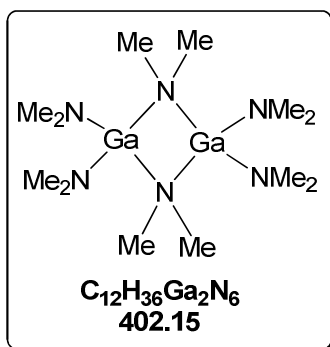
C₂₄H₁₀F₁₀N₂O (532.06) : Anal. Calcd. C, 54.15; H, 1.89; N, 5.26. Found. C, 54.14; H, 2.07; N, 5.27.

¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz) : δ 5.35 (s, NH, 2H), 6.47 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, Ar, 2H), 6.66 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, Ar, 2H), 6.70 (dt, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, Ar, 2H), 6.83 (dt, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, Ar, 2H). **¹⁹F{¹H} NMR (C₆D₆, 282.4 MHz)** : δ -163.1 (dt, ³J_{FF} = 24.0 Hz, ⁴J_{FF} = 6.9 Hz, 4F), -161.6 (t, ³J_{FF} = 22.8 Hz, 2F), -148.7 (dd, ³J_{FF} = 25.2 Hz, ⁴J_{FF} = 6.9 Hz, 4F). **¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 75 MHz)** : δ 25.5 (C₆F₅), 67.5 (C_{ipso}), 114.7 (CH), 118.4 (CH), 121.4 (Ar), 124.6 (Ar), 134.4 (C_{ipso}), 138.0 (d, ¹J_{CF} = 256 Hz, C₆F₅), 141.8 (d, ¹J_{CF} = 242 Hz, C₆F₅), 142.6 (d, ¹J_{CF} = 249 Hz, C₆F₅), 144.7 (C_{ipso}).

Al₂(NMe₂)₆ (3a)

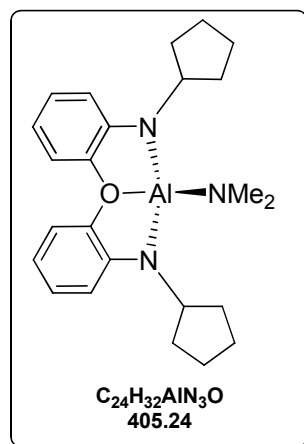
In a glovebox, AlCl₃ (2.00 g, 14.98 mmol) and LiNMe₂ (3.3 eq., 2.50 g) were introduced in a flask and pentane was added. The mixture was allowed to stir at room temperature during 3 days. The precipitate was subsequently filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum to yield compound **3a** as a yellowish powder (2.10 g, 13.20 mmol, 88 % yield).

¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) : δ 2.34 (s, CH₃, 12H), 2.73 (s, CH₃, 24H).

Ga₂(NMe₂)₆ (3b)

In a glovebox, GaCl₃ (2.00 g, 11.40 mmol) and LiNMe₂ (3.3 eq., 1.91 g) were introduced in a flask and pentane was added. The mixture was allowed to stir at room temperature during 3 days. The precipitate was subsequently filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum to yield compound **3b** as a yellowish powder (1.85 g, 9.17 mmol, 80 % yield).

¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) : δ 2.48 (s, CH₃, 12H), 2.86 (s, CH₃, 24H).

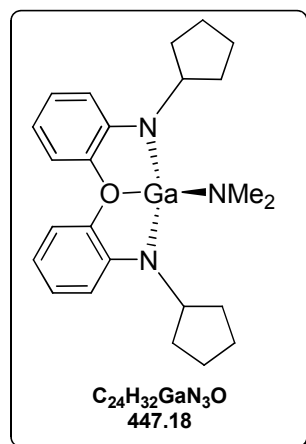
η^3 -*N,O,N*-{(C₅H₉)N-C₆H₄}₂OAlNMe₂ (**4**)

In a nitrogen-filled glovebox, the ligand **1b** (1.43 g, 4.26 mmol) was charged in a Schlenk flask and a toluene solution (10 mL) of Al(NMe₂)₃ **3a** (0.68 g, 4.26 mmol) was added to yield a colorless solution. The reaction mixture was then heated for 24 h at 90 °C in an oil bath to yield a pale yellow solution that was subsequently cooled to room temperature and evaporated to dryness in vacuo, affording an off-white solid residue. The latter was washed with pentane and further dried under vacuum to afford the Al complex **4** as an analytically pure colorless solid (1.02 g, 2.56 mmol, 60% yield).

C₂₄H₃₂AlN₃O (405.24) : Anal. Calcd. C, 71.08; H, 7.95; N, 10.36. Found. C, 70.96; H, 8.07; N, 9.57.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ 1.40-2.40 (m, C₅H₉, 16H), 2.56 (s, CH₃, 6H), 3.83 (q, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH, 2H), 6.50 (dt, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H), 6.73 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H), 7.10 (dt, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H), 7.47 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H).

¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ 24.9 (C₅H₉), 25.1 (C₅H₉), 34.1 (C₅H₉), 34.2 (C₅H₉), 40.2 (Al-NMe₂), 56.6 (CH-C₅H₉), 113.0 (Ar), 117.5 (Ar), 127.9 (Ar), 146.3 (C_{ipso}), 146.4 (C_{ipso}).

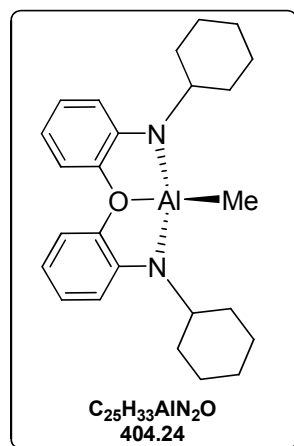
η^3 -*N,O,N*-{(C₅H₉)N-C₆H₄}₂OGaNMe₂ (**5**)

In a nitrogen-filled glovebox, the diamino-ether ligand **1b** (0.77 g, 2.29 mmol) was charged in a Schlenk flask and a toluene solution (10 mL) of Ga(NMe₂)₃ **3b** (0.46 g, 1.15 mmol) was added to yield a colorless solution. The reaction mixture was then heated for 40 h at 100 °C in an oil bath to yield a pale yellow solution that was subsequently cooled to room temperature and evaporated to dryness in vacuo, affording an off-white solid residue. The latter was dissolved in pentane and cooled to –35 °C over 5 days. The Ga complex **5** precipitated as a white solid that was further dried under vacuum (0.53 g, 1.17 mmol, 51% yield).

C₂₄H₃₂GaN₃O (447.18) : Anal. Calcd. C, 64.31; H, 7.20; N, 9.37. Found. C, 63.29; H, 6.99; N, 9.25.

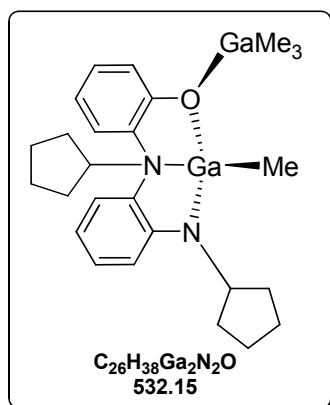
¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) : δ 1.42–2.27 (m, C₅H₉, 16H), 2.73 (s, CH₃, 6H), 3.81 (q, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH, 2H), 6.42 (dt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, Ar, 2H), 6.68 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, Ar, 2H), 7.05 (dt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, Ar, 2H), 7.26 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, Ar, 2H).

¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 400 MHz) : δ 24.7 (C₅H₉), 24.9 (C₅H₉), 34.7 (C₅H₉), 34.9 (C₅H₉), 41.6 (Ga-NMe₂), 57.7 (CH-C₅H₉), 113.0 (Ar), 113.6 (Ar), 119.1 (Ar), 127.4 (Ar), 145.5 (C_{ipso}), 146.5 (C_{ipso}).

η^3 -*N,O,N*-{(C₆H₁₁)N-C₆H₄}₂OAlMe (6)

In a glovebox, AlMe₃ (130.00 g, 1.76 mmol) was added to a precooled (-35 °C) toluene solution of the bis-amino ligand **1a** (640.00 mg, 1.76 mmol). The resulting mixture was stirred at 120 °C during five days. After evaporation to dryness, the crude product was precipitated in pentane to give a white powder (0.42 g, 1.03 mmol, 63 % yield).

C₂₅H₃₃AlN₂O (404.24) : Anal. Calcd. C, 74.23 ; H, 8.22 ; Found. C, 73.94 ; H, 8.01 ; N, 5.27. ¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) : δ -0.20 (s, CH₃, 3H), 1.12-2.23 (m, C₆H₁₁, 20H), 3.18 (m, CH, 2H), 6.36 (dt, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H), 6.63 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, Ar, 2H), 7.02 (dt, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1 Hz, Ar, 2H), 7.22 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, Ar, 2H). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 100 MHz) : δ -7.6 (AlMe), 26.1 (C₆H₁₁), 26.3 (C₆H₁₁), 26.7 (C₆H₁₁), 35.2 (C₆H₁₁), 35.4 (C₆H₁₁), 53.9 (CH-C₆H₁₁), 112.1 (Ar), 112.8 (Ar), 118.3 (Ar), 128.2 (Ar), 145.0 (C_{ipso}), 147.8 (C_{ipso}).

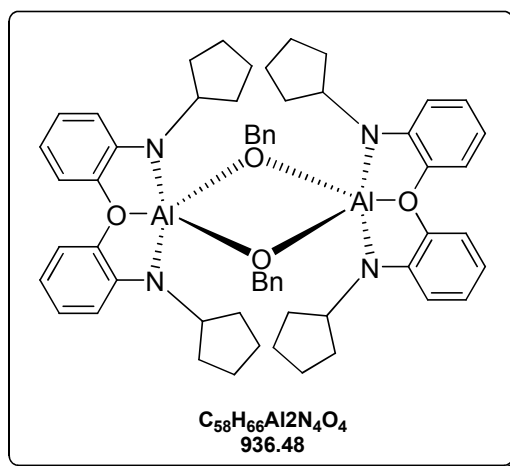
 η^3 -*N,N,O*-[{(C₅)N-C₆H₄}₂-OGaMe₃]GaMe (7)

In a glovebox, GaMe₃ (0.07 g, 0.59 mmol) was added to a precooled (-35 °C) toluene solution of the bis-amino ligand **1b** (0.20 g, 0.59 mmol). The resulting mixture was stirred at 130 °C during six days until no more reaction was observed (by ¹H NMR). Another equivalent of GaMe₃ was then added and the mixture was stirred at 150 °C during three days. After evaporation to dryness, the crude product was precipitated in pentane to give a white powder (0.18 g, 0.34 mmol, 58 % yield).

C₂₆H₃₈Ga₂N₂O (532.15) : Anal Calcd. C, 58.47; H, 7.17; N, 5.25; Found. C, 58.95; H, 7.29; N, 5.49.

¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) : δ 0.02 (s, CH₃, 9H), 0.29 (s, CH₃, 3H), 1.99-1.34 (m, C₅H₉, 16H), 3.69 (q, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH, 1H), 3.88 (q, ³J_{HH} = 8.5 Hz, CH, 1H), 6.53 (m, Ar, 2H), 6.93 (dt, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 1H), 7.10 (m, Ar, 3H), 7.30 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, Ar, 1H). **¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 100 MHz)** : δ -4.4 (Me), -0.3 (Me), 23.6 (C₅H₉), 23.9 (C₅H₉), 24.0 (C₅H₉), 24.1 (C₅H₉), 30.3 (C₅H₉), 31.0 (C₅H₉), 34.5 (C₅H₉), 34.6 (C₅H₉), 57.1 (CH-C₅H₉), 69.0 (CH-C₅H₉), 111.8 (Ar), 112.8 (Ar), 117.5 (Ar), 118.8 (Ar), 121.6 (Ar), 122.9 (Ar), 135.6 (C_{ipso}), 137.2 (C_{ipso}), 150.8 (C_{ipso}), 159.1 (C_{ipso}).

[η³-N,O,N-((C₅H₉)N-C₆H₄)₂O]₂AlOCH₂Ph]₂ (8**)**



Under a nitrogen atmosphere, the Al amido complex **2** (420.00 mg, 0.52 mmol) was dissolved in anhydrous toluene. Benzylic alcohol (1 eq., 109 μL) was then added and the mixture heated to 80 °C overnight under stirring. The volatiles were subsequently evaporated to yield a brown oily residue.

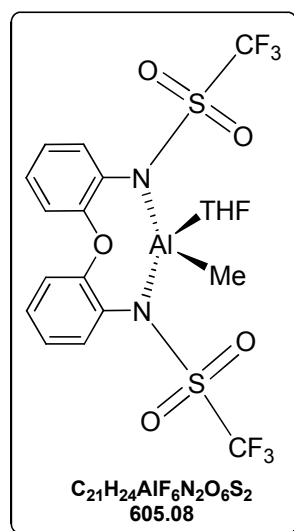
Recrystallization of the latter from a 1/1 Et₂O/pentane mixture (cooled at -35 °C) afforded compound **8** as an analytically white solid (200.00 mg, 0.43 mmol, 44 % yield).

C₂₉H₃₃AlN₂O₂ (468.24) : Anal Calcd. C, 74.34 ; H, 7.10 ; N, 5.98. Found. C, 74.56 ; H, 7.01 ; N, 5.54.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ 1.36-2.30 (m, C₅H₉, 16H), 4.18 (q, ³J_{HH} = 8.7 Hz, CH, 2H), 6.44 (dt, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H), 7.25 (m, Ar, 5H), 6.82 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H), 7.28 (dt, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H), 7.62 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar, 2H).

¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) : δ 25.3 (C₅H₉), 28.4 (C₅H₉), 57.1 (CH-C₅H₉), 69.1 (OCH₂), 112.6 (Ar), 115.5 (Ar), 117.0 (Ar), 124.5 (Ar), 126.1 (Ar), 126.5 (Ar), 128.1 (Ar), 139.8 (C_{ipso}), 144.8 (C_{ipso}), 145.6 (C_{ipso}).

***η*²-N,N-((CF₃SO₂)N-C₆H₄)₂OAlMe(THF) (**9**)**

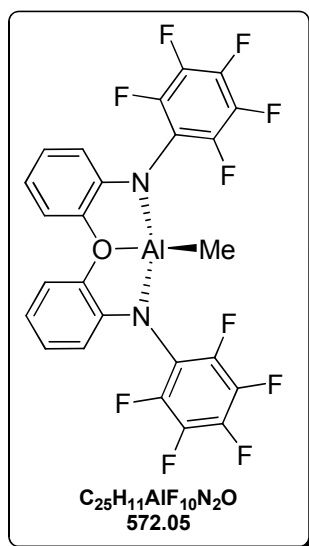


Under a nitrogen atmosphere, a precooled pentane solution of AlMe₃ (0.09 g, 1.23 mmol) was quickly syringed in a precooled (-35 °C) CH₂Cl₂ solution the bis-triflate di-amino-ether ligand **1c** (0.57 mg, 1.23 mmol) under vigorous stirring. Upon addition of AlMe₃, immediate bubbling took place (formation of pentane) and the colorless solution was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. After this time, it was evaporated to dryness to yield a colorless crude residue found to be insoluble in aromatic solvents and CH₂Cl₂. Dissolution of the latter crude product in a minimal amount

of a 1/1 THF/Et₂O solvent mixture and subsequent storage at -35 °C afforded analytically pure compound **6** as colorless crystals (0.58 g, 72% yield).

C₁₉H₁₉AlF₆N₂O₆S₂ (576.04) : Anal. Calcd. C, 39.59, H 3.32; Anal. Found. C, 40.17, H 3.56. **¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz)** : δ -0.43 (s, CH₃, 3H), 1.16 (br, THF, 4H), 3.94 (br, THF, 4H), 6.96 (m, Ar, 6H), 7.55 (m, Ar, 1H), 8.00 (br, Ar, 1H). **¹⁹F{¹H} NMR (C₆D₆, 376 MHz)** : δ -77.40 (s, CF₃), -74.7 (s, CF₃). **¹⁹F{¹H} NMR (C₆D₆, 376 MHz, 333K)** : δ -76.0 (s, CF₃). **¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 75 MHz)** : δ -12.3 (CH₃), 24.6 (THF), 74.7 (THF), 117.7 (CH), 121.8 (br, CF₃), 123.2 (CH), 125.6 (Ar), 126.3 (Ar), 133.9 (br, Ar), 150.9 (br, C_{ipso}-O).

η³-N,O,N-[(C₆F₅)N-C₆H₄]₂OAlMe (10)

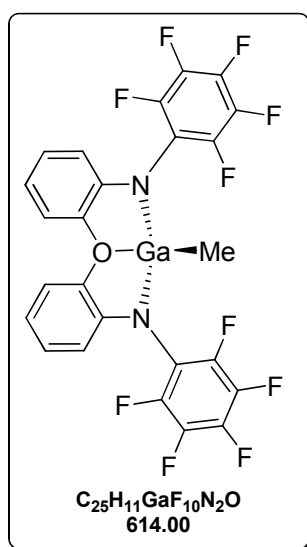


In a glovebox, AlMe₃ (0.03 g, 0.38 mmol) was added to a toluene solution of the bis-amino ligand **1d** (1 eq., 0.20 g) and the resulting greenish yellow solution was stirred at 80 °C overnight. After evaporation to dryness, the resulting green solid was dissolved in a minimum of dichloromethane and then precipitated in pentane. The mixture was filtered and further dried *in vacuo* to afford compound **10** in a pure form as a white solid (0.20 g, 0.35 mmol, 92 % yield).

C₂₅H₁₁AlF₁₀N₂O (572.05) : Anal. Calcd. C, 52.46, H, 1.94, N, 4.89; Found. C, 51.07, H, 2.25, N, 4.77. **¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz)** : δ 0.31 (s, CH₃, 3H), 6.45 (dd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 7.5 Hz, Ar, 4H), 6.85 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, Ar, 2H), 6.98 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, Ar, 2H). **¹⁹F{¹H} NMR (C₆D₆, 282.4 MHz)** : δ -

164.4 (t, $^3J_{\text{FF}} = 23$ Hz, 2F), -163.2 (td, $^3J_{\text{FF}} = 25.5$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 6.3$ Hz, 4F), -148.6 (dd, $^3J_{\text{FF}} = 16.5$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 2.1$ Hz, 4F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125 MHz) : δ -15.0 (CH_3), 115.4 (Ar), 116.1 (Ar), 120.7 (C_{ipso}), 122.1 (Ar), 125.2 (Ar), 137.5 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251$ Hz, C_6F_5), 139.0 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251$ Hz, C_6F_5), 140.0 (C_{ipso}), 143.5 (d, $^1J_{\text{CF}} = 252$ Hz, C_6F_5), 146.7 (C_{ipso}).

$\eta^3\text{-N,O,N-}\{(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-C}_6\text{H}_4\}_2\text{OGaMe}$ (**11**)



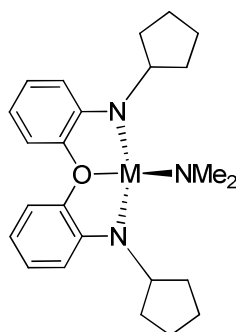
In a glovebox, GaMe_3 (68.16 mg, 0.59 mmol) was added to a toluene solution of the bis-amino ligand **1d** (158.0 mg, 0.30 mmol) and the resulting solution was stirred at 130 °C during 3 days. After evaporation to dryness, the resulting black solid was washed with pentane and dried *in vacuo* to afford compound **8** in a pure form as a white solid (100 mg, 0.16 mmol, 53 % yield).

$\text{C}_{25}\text{H}_{11}\text{GaF}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (**615.07**) : Anal. Calcd. C, 48.82, H, 1.80, N, 4.55; Found. C, 48.54, H, 1.97, N, 4.62. ^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz) : δ 0.01 (s, CH_3 , 3H), 6.49 (m, Ar, 4H), 6.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, Ar, 2H), 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, Ar, 2H), $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 282.4 MHz) : δ -164.4 (t, $^3J_{\text{FF}} = 22.6$ Hz, 2F), -163.0 (td, $^3J_{\text{FF}} = 22.3$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 4.2$ Hz, 4F), -148.4 (dd, $^3J_{\text{FF}} = 23.5$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 3.7$ Hz, 4F). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 282.4 MHz, 233 K) : δ -166.9 (br, 2F), -164.7 (br, 2F), -164.5 (br, 2F), -151.4 (br, 2F), -147.0 (br, 2F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125 MHz) : δ -11.3 (CH_3), 115.6 (Ar), 118.5 (Ar), 119.2 (Ar), 121.7 (d, $^1J_{\text{CF}} = 239$ Hz, C_6F_5), 127.2 (Ar), 127.6 (C_{ipso}), 137.5 (d, $^1J_{\text{CF}} = 239$ Hz, C_6F_5), 139.3 (C_{ipso}), 143.6 (d, $^1J_{\text{CF}} = 238$ Hz, C_6F_5), 146.6 (C_{ipso}).

Crystal data.

Compound reference	4	5
<i>Chemical formula</i>	C ₂₄ H ₃₂ AlN ₃ O	C ₂₄ H ₃₂ GaN ₃ O
<i>Formula mass</i>	405.51	448.25
<i>Crystal system</i>	Triclinic	Triclinic
<i>a/Å</i>	9.6822(3)	9.9023(4)
<i>b/Å</i>	10.0127(5)	11.0556(4)
<i>c/Å</i>	11.4972(5)	11.6943(4)
<i>α°</i>	90.660(2)	117.631(2)
<i>β°</i>	103.669(3)	95.729(2)
<i>γ°</i>	93.238(3)	101.957(2)
<i>Unit cell volume/Å³</i>	1080.94(8)	1080.91(7)
<i>Temperature/K</i>	173(2)	173(2)
<i>Space group</i>	P -1	P -1
<i>No. of formula units per unit cell, Z</i>	2	2
<i>Radiation type</i>	MoKα	MoKα
<i>Absorption coefficient, μ/mm⁻¹</i>	0.114	1.293
<i>No. of reflections measured</i>	10606	10355
<i>No. of independent reflections</i>	4919	4923
<i>R_{int}</i>	0.0574	0.0569
<i>Final R₁ values (I > 2σ(I))</i>	0.0465	0.0354
<i>Final wR(F²) values (I > 2σ(I))</i>	0.1230	0.1000
<i>Final R₁ values (all data)</i>	0.0624	0.0456
<i>Final wR(F²) values (all data)</i>	0.1434	0.1241
<i>Goodness of fit on F²</i>	1.105	1.199

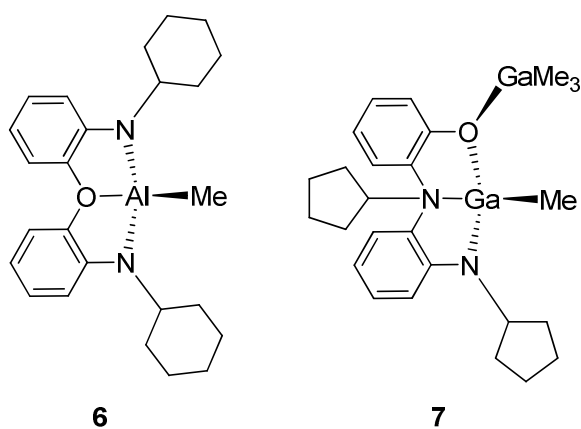
Table 4 : Crystal data and structural refinement for the Al and Ga amido complexes 4 and 5.



4 : M = Al
5 : M = Ga

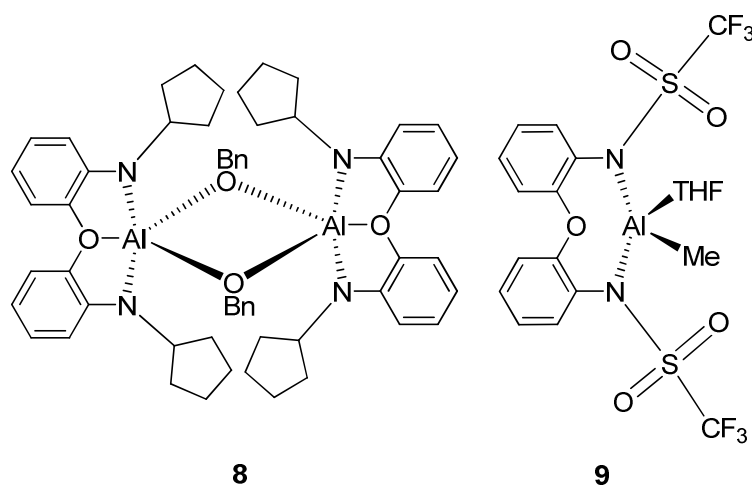
Compound reference	6	7
<i>Chemical formula</i>	C ₂₅ H ₃₁ AlN ₂ O	C ₂₆ H ₃₈ Ga ₂ N ₂ O
<i>Formula mass</i>	402.50	534.02
<i>Crystal system</i>	Monoclinic	Triclinic
<i>a/Å</i>	19.5550(2)	8.8347(3)
<i>b/Å</i>	8.7490(2)	10.2899(3)
<i>c/Å</i>	25.9600(7)	16.1210(5)
<i>α°</i>	90.0000(12)	84.2310(10)
<i>β°</i>	95.9270(13)	89.2050(10)
<i>γ°</i>	90.0000(10)	75.6750(10)
<i>Unit cell volume/Å³</i>	4417.67(16)	1412.68(8)
<i>Temperature/K</i>	173(2)	173(2)
<i>Space group</i>	C 2/c	P -1
<i>No. of formula units per unit cell, Z</i>	8	2
<i>Radiation type</i>	MoKα	MoKα
<i>Absorption coefficient, μ/mm⁻¹</i>	0.711	1.925
<i>No. of reflections measured</i>	16030	35427
<i>No. of independent reflections</i>	8113	9765
<i>R_{int}</i>	0.0156	0.0152
<i>Final R_i values (I > 2σ(I))</i>	0.0750	0.0340
<i>Final wR(F²) values (I > 2σ(I))</i>	0.1749	0.0925
<i>Final R_i values (all data)</i>	0.1500	0.0428
<i>Final wR(F²) values (all data)</i>	0.2046	0.0977
<i>Goodness of fit on F²</i>	1.021	1.076

Table 5 : Crystal data and structural refinement for the Al and Ga methyl complexes 6 and 7.



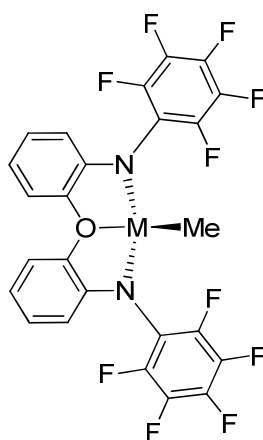
Compound reference	8	9
<i>Chemical formula</i>	C ₅₈ H ₆₆ Al ₂ N ₄ O ₄	C ₂₃ H ₂₃ AlF ₆ N ₂ O ₇ S ₂
<i>Formula mass</i>	937.11	644.53
<i>Crystal system</i>	Monoclinic	Triclinic
<i>a/Å</i>	10.5947(17)	9.940(5)
<i>b/Å</i>	18.820(3)	11.592(5)
<i>c/Å</i>	31.145(5)	13.262(5)
<i>α°</i>	90	94.82(5)
<i>β°</i>	105.873(5)	94.43(5)
<i>γ°</i>	90	109.98(5)
<i>Unit cell volume/Å³</i>	5973.2(16)	1421.8(11)
<i>Temperature/K</i>	173(2)	173(2)
<i>Space group</i>	P 21/c	P -1
<i>No. of formula units per unit cell, Z</i>	4	2
<i>Radiation type</i>	MoKα	MoKα
<i>Absorption coefficient, μ/mm⁻¹</i>	0.092	0.302
<i>No. of reflections measured</i>	30989	20287
<i>No. of independent reflections</i>	13563	8245
<i>R_{int}</i>	0.0582	0.0486
<i>Final R₁ values (I > 2σ(I))</i>	0.0861	0.0928
<i>Final wR(F²) values (I > 2σ(I))</i>	0.2209	0.2313
<i>Final R₁ values (all data)</i>	0.1749	0.1995
<i>Final wR(F²) values (all data)</i>	0.2490	0.2615
<i>Goodness of fit on F²</i>	1.046	1.191

Table 6 : Crystal data and structural refinement for the Al alkoxide and methyl complexes 8 and 9.



Compound reference	10	11
<i>Chemical formula</i>	C ₂₅ H ₁₁ AlF ₁₀ N ₂ O	C ₂₆ H ₁₃ Cl ₂ F ₁₀ GaN ₂ O
<i>Formula mass</i>	572.34	700.00
<i>Crystal system</i>	Triclinic	Monoclinic
<i>a/Å</i>	10.5098(15)	14.5386(5)
<i>b/Å</i>	14.225(2)	8.8558(3)
<i>c/Å</i>	17.364(2)	21.9620(6)
<i>α°</i>	71.205(3)	90
<i>β°</i>	74.181(3)	113.631(2)
<i>γ°</i>	70.456(3)	90
<i>Unit cell volume/Å³</i>	2276.1(6)	2590.52(14)
<i>Temperature/K</i>	173(2)	173(2)
<i>Space group</i>	P -1	P 21/c
<i>No. of formula units per unit cell, Z</i>	4	4
<i>Radiation type</i>	MoKα	MoKα
<i>Absorption coefficient, μ/mm⁻¹</i>	0.195	1.366
<i>No. of reflections measured</i>	30350	21154
<i>No. of independent reflections</i>	11017	7559
<i>R_{int}</i>	0.0694	0.0284
<i>Final R₁ values (I > 2σ(I))</i>	0.0703	0.0349
<i>Final wR(F²) values (I > 2σ(I))</i>	0.1834	0.0752
<i>Final R₁ values (all data)</i>	0.1574	0.0579
<i>Final wR(F²) values (all data)</i>	0.2147	0.0842
<i>Goodness of fit on F²</i>	1.044	1.001

Table 7 : Crystal data and structural refinement for the Al and Ga methyl complexes 10 and 11.



10 : M = Al
11 : M = Ga

Chapter III

Syntheses

Typical procedure for *rac*-LA/ ϵ -CL/TMC polymerization.

In a glovebox, catalyst (6.11 mg, $1.04 \cdot 10^{-5}$ mol) was charged in a vial equipped with a Teflon™-tight screw-cap and a dichloromethane or toluene solution (1 M) of the appropriate amount of monomer was added *via* a syringe all at once. The resulting solution was vigorously stirred (at room temperature or heated) for the appropriate time. The vial was then removed from the glovebox and the reaction mixture was quenched with MeOH provoking the precipitation of the polymer which was washed several times with MeOH, dried *in vacuo* until constant weight and subsequently analyzed by ^1H NMR, SEC and by MALDI-TOF spectrometry.

Typical procedure for “immortal” *rac*-LA/ ϵ -CL/TMC polymerization.

The same procedure as previously described was used for polymerization with the addition of a monomer solution (1M) containing some known amount of the desired alcohol (BnOH, m-PEG-OH) onto the corresponding initiator.

Polymer characterization.

NMR spectroscopy.

As previously described, the monomer to polymer conversion is calculated by ^1H NMR spectroscopy based on the relative integration of the corresponding signals (see Experimental Section, “Chapter I”, **Tab. 1**).

Similarly to chapter I, the microstructure of PLAs was determined by deconvolution of the homodecoupling ^1H NMR spectroscopy of the methine region⁵ at 25 °C in CDCl_3 (see Experimental section, “Chapter I”). See below the PLAs obtained in chapter III.

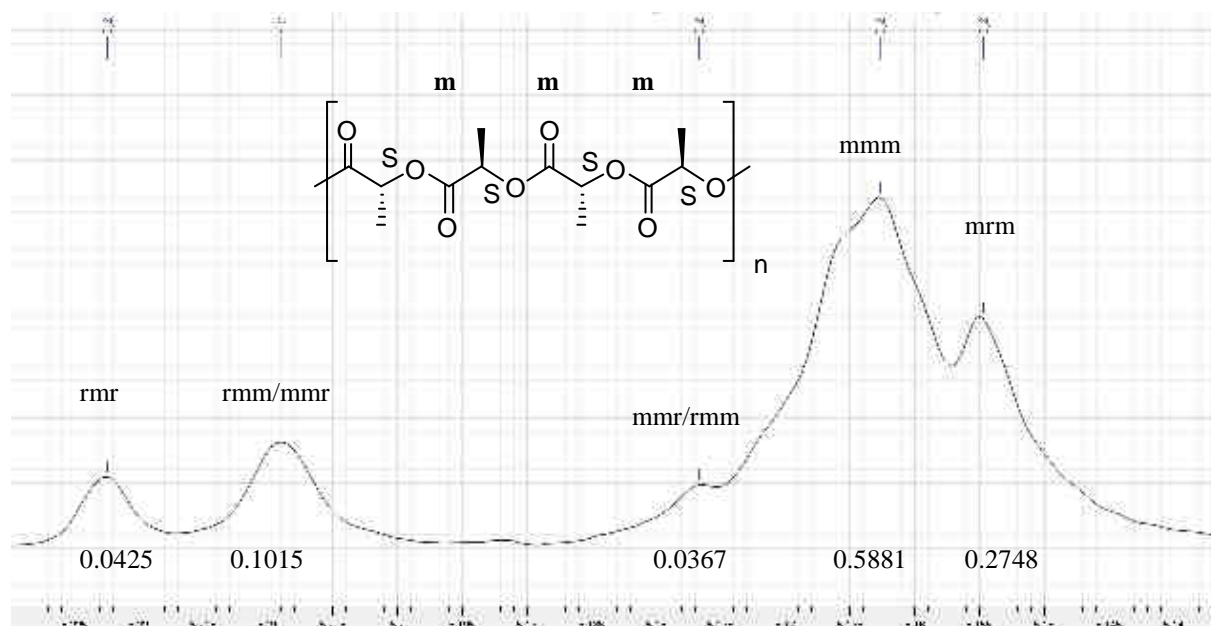


Figure 4 : ^1H homodecoupled spectrum of isotactic-enriched PLA ($P_m = 0.70$).

Conditions : Al amido initiator 4, toluene, 60 °C, 17 h (Chapter II, Table 1, entry 3).

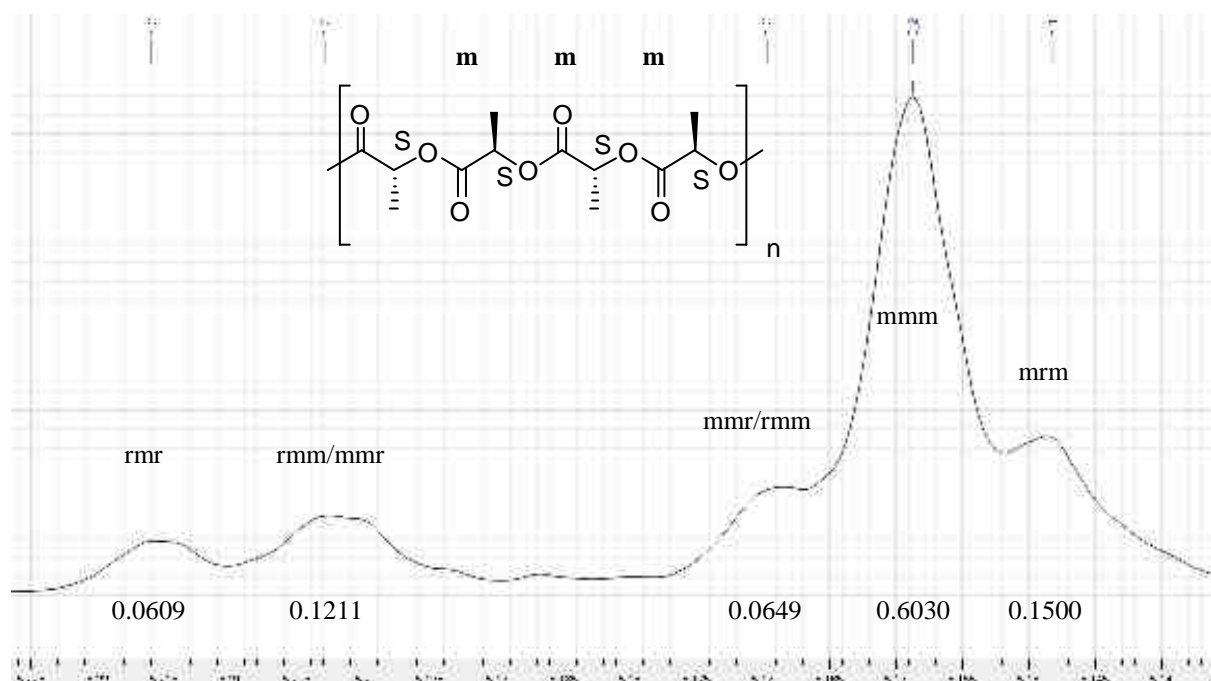


Figure 5 : ^1H homodecoupled spectrum of isotactic-enriched PLA ($P_m = 0.70$).

Conditions : Ga amido initiator 5, toluene, 40 °C, 5 h (Chapter II, Table 1, entry 5).

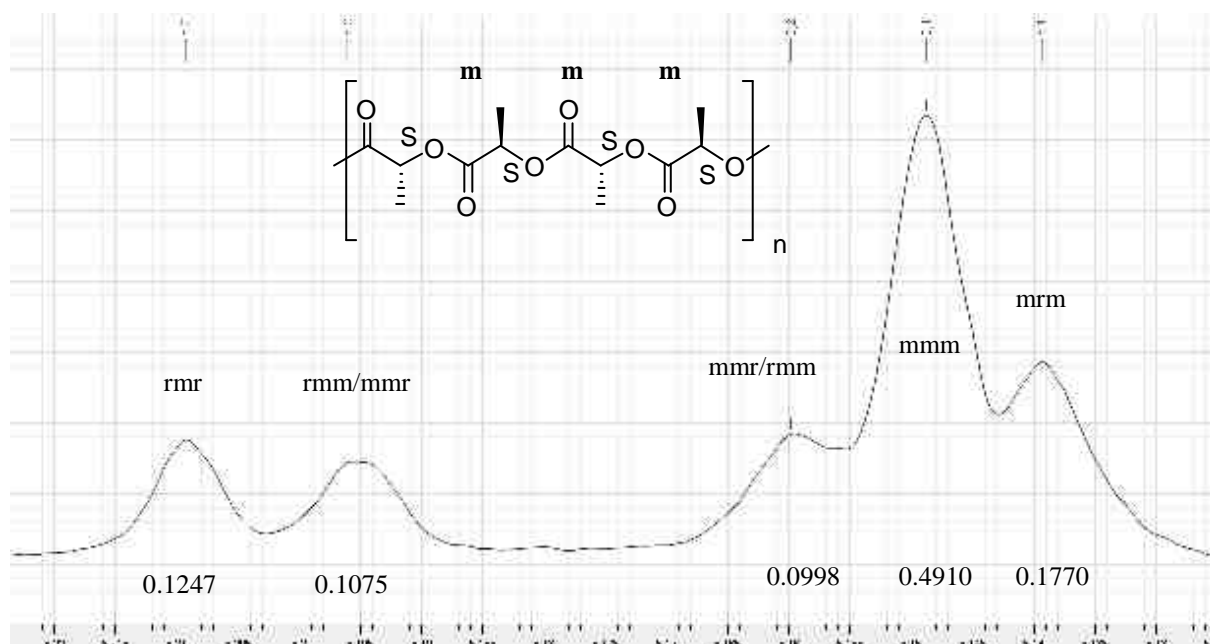


Figure 6 : ^1H homodecoupled spectrum of isotactic-enriched PLA ($P_m = 0.62$).

Conditions : Al alkoxide initiator **8**, toluene, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h (Chapter II, Table 1, entry 13).

Size-exclusion chromatography (SEC).

The obtained $M_{n(\text{SEC})}$ values were corrected using the correction factors X, as described in the Experimental section concerning chapter I for *rac*-lactide, ϵ -caprolactone and TMC. The determination of the correcting factor X for *m*-PEG(5000) correlating the $M_{n(\text{SEC})}$ (using PS standards calibration) with the real M_n was performed as follows : the real molecular weight number for the mono-capped methoxy ether PEG-OH(5000) (*m*-PEG(5000)) was determined via MALDI-TOF spectrometry ($M_n = 5030\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) while GPC (PS standards) analysis of *m*-PEG(5000) yielded $M_n = 8225\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ along with PDI = 1.04. The factor was thus determined to be 0.61 (i.e. 5030/8225).

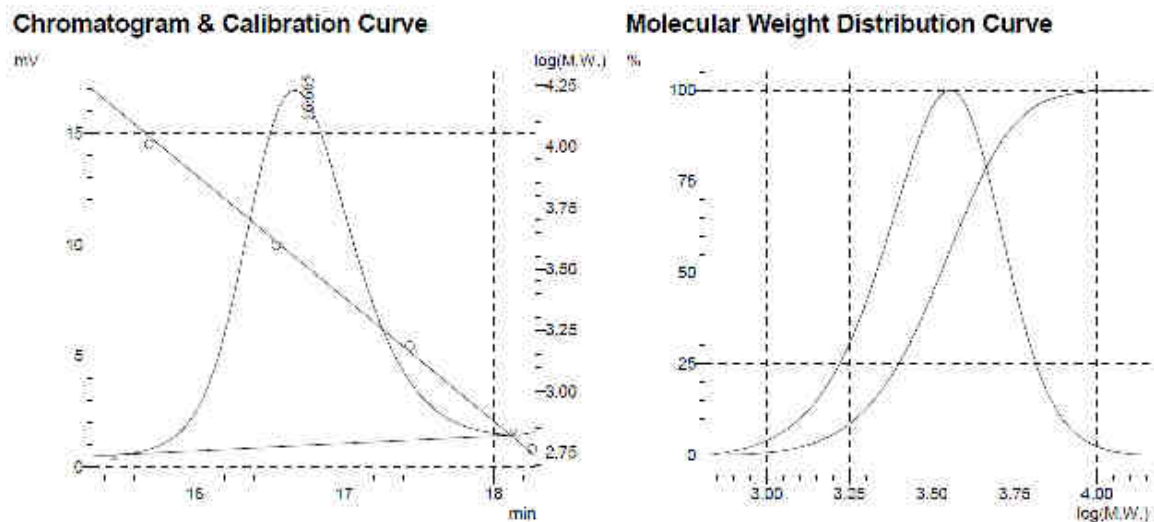
Supporting data.

Figure 7 : SEC traces of isolated PLA prepared via ROP of *rac*-lactide initiated by the Al methyl complex 6. (Conditions: 20 equiv. of *rac*-lactide, 1 equiv. of BnOH, 90 °C, toluene, 93 % conversion, 7 h).

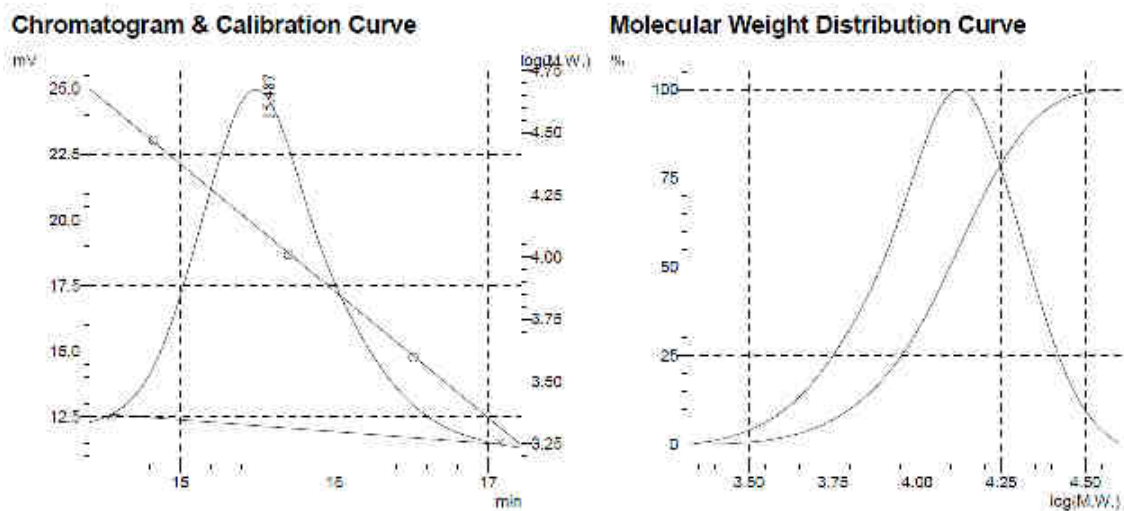


Figure 8 : SEC traces of isolated PLA prepared via ROP of *rac*-lactide initiated by the Al alkoxide complex 8. (Conditions: 100 equiv. of *rac*-lactide, 80 °C, toluene, 42 % conversion, 1 h).

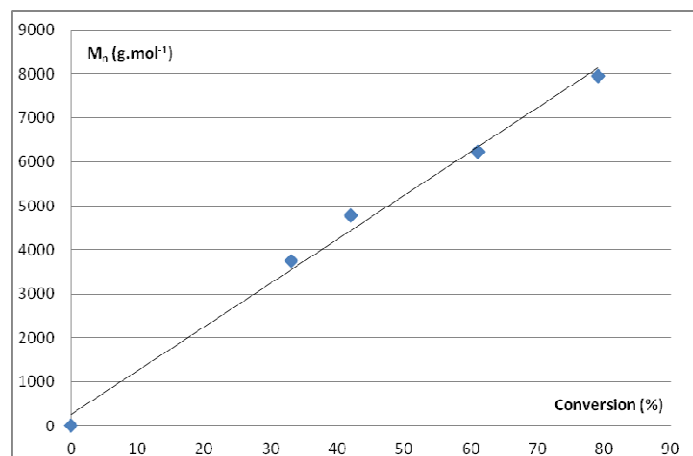


Figure 9 : Plot of M_n as a function of the time in the ROP of *rac*-lactide initiated by the Al alkoxide complex 8. (Conditions: 100 equiv of *rac*-lactide (vs 8), [*rac*-lactide]₀ = 1 M, toluene, 80 °C).

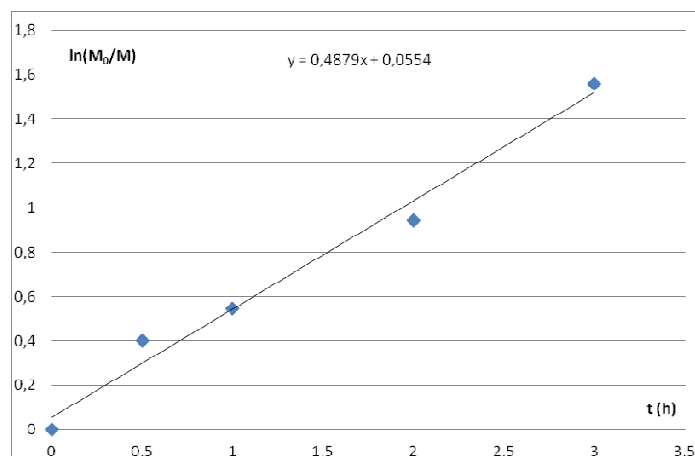


Figure 10 : Plot of $\ln(M_0/M)$ as a function of the time in the ROP of *rac*-lactide initiated by the Al alkoxide complex 8. (Conditions: 100 equiv of *rac*-lactide (vs 8), [*rac*-lactide]₀ = 1 M, toluene, 80 °C).

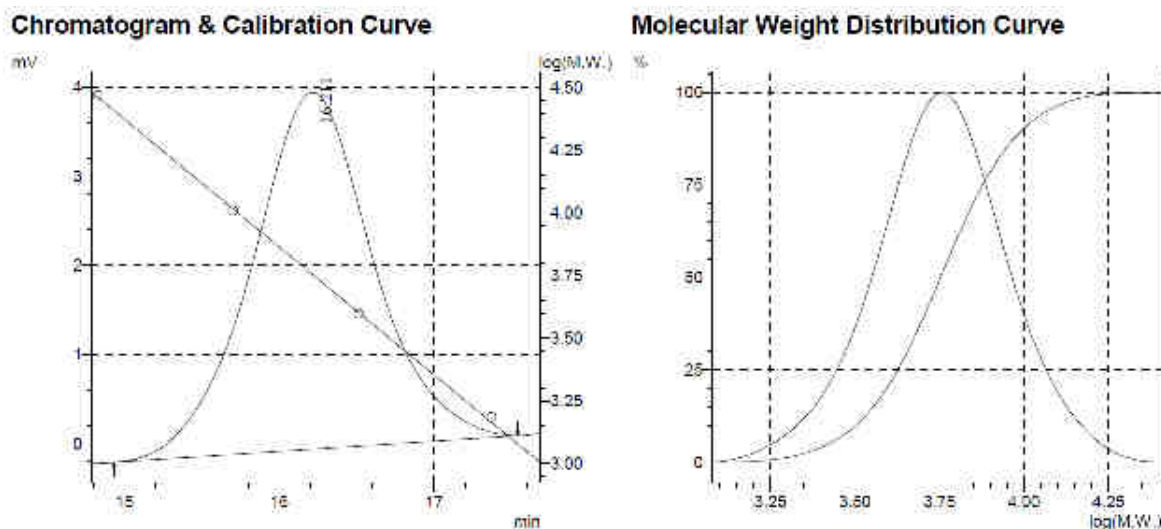


Figure 11 : SEC traces of isolated PLA prepared via ROP of *rac*-lactide initiated by the Al methyl complex 10. (Conditions: 100 equiv. of *rac*-lactide, 5 equiv. of BnOH, 90 °C, toluene, 98 % conversion, 15 h).

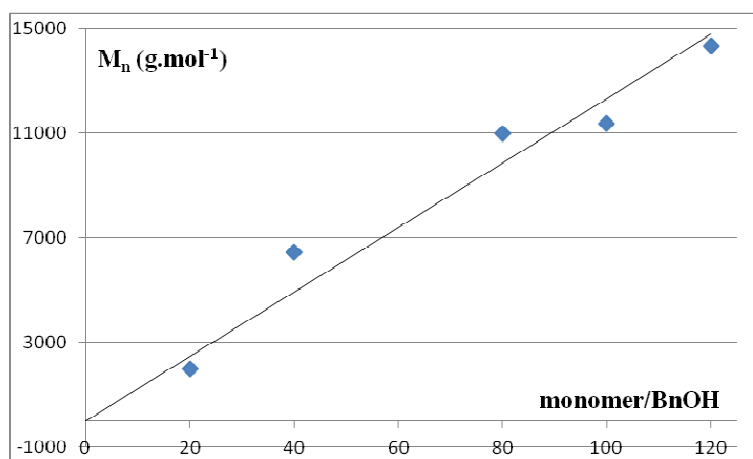


Figure 12 : Plot of the molecular weight number (M_n) of the formed PCL as a function of the monomer/BnOH ratio in the ROP of ϵ -caprolactone initiated by the Al amido complex 4. (Conditions: [ϵ -caprolactone]₀ = 1 M, CH₂Cl₂, room temperature).

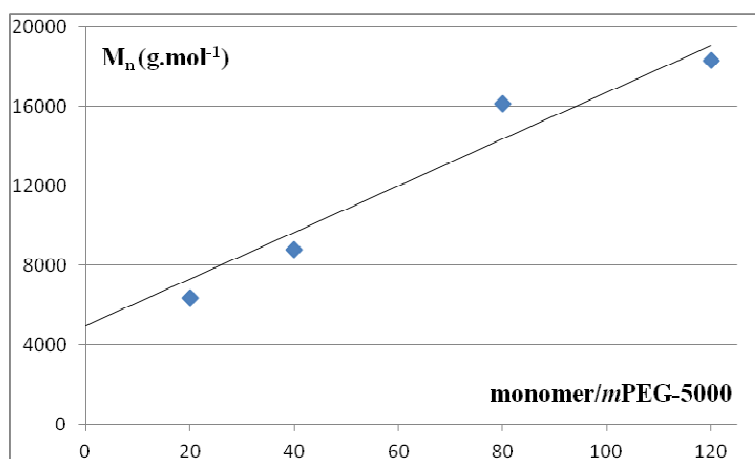


Figure 13 : Plot of the molecular weight number (M_n) of the formed PCL as a function of the monomer/*m*PEG-5000 ratio in the ROP of ϵ -caprolactone initiated by the Al amido complex 4. (Conditions: [ϵ -caprolactone]₀ = 1 M, CH₂Cl₂, room temperature).

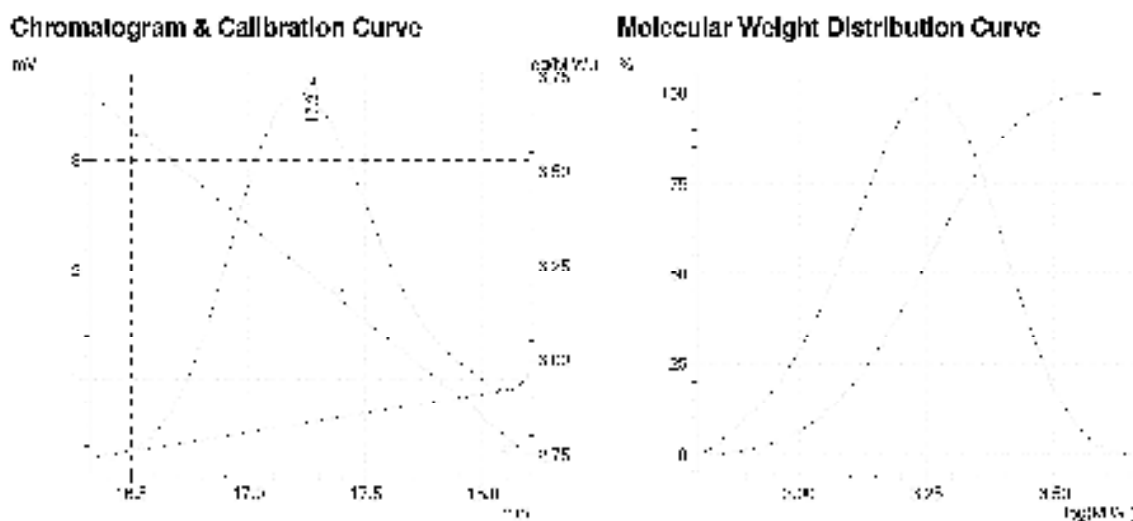


Figure 14 : SEC traces of isolated PCL prepared via ROP of ϵ -caprolactone initiated by the Al methyl complex 10. (Conditions: 100 equiv. of ϵ -caprolactone, 5 equiv. of BnOH, room temperature, dichloromethane, 67 % conversion, 22 min).

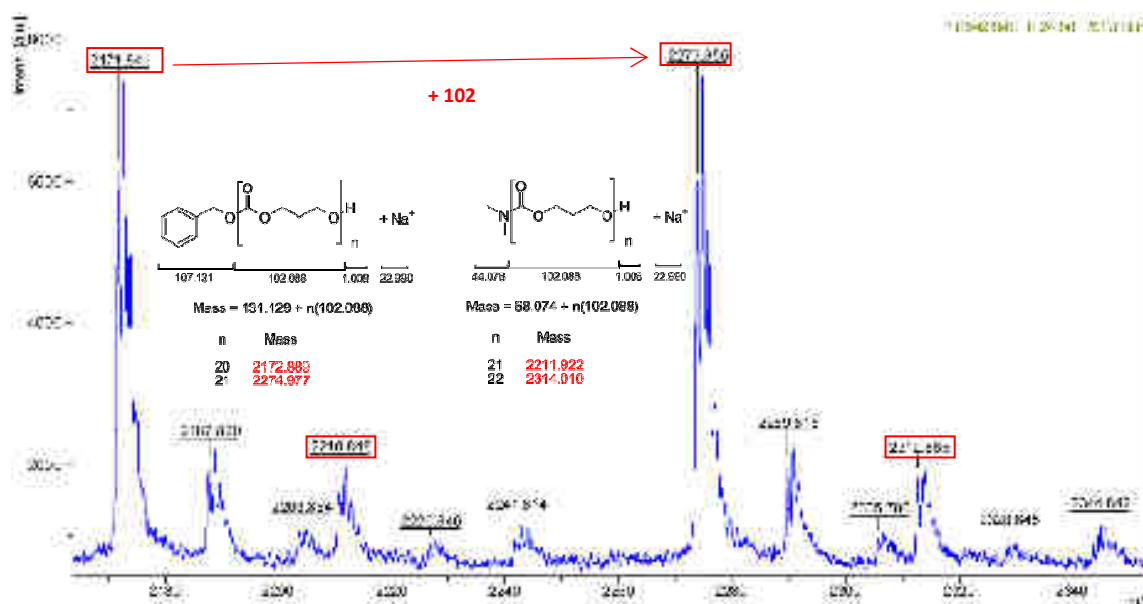


Figure 15 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PTMC prepared by ROP of TMC initiated by the Ga amido complex 5. (Conditions: 100 equiv. TMC, 5 equiv. BnOH, $[\text{TMC}]_0 = 1 \text{ M}$, dichloromethane, room temperature, polymer isolated at 100% conversion to PTMC).

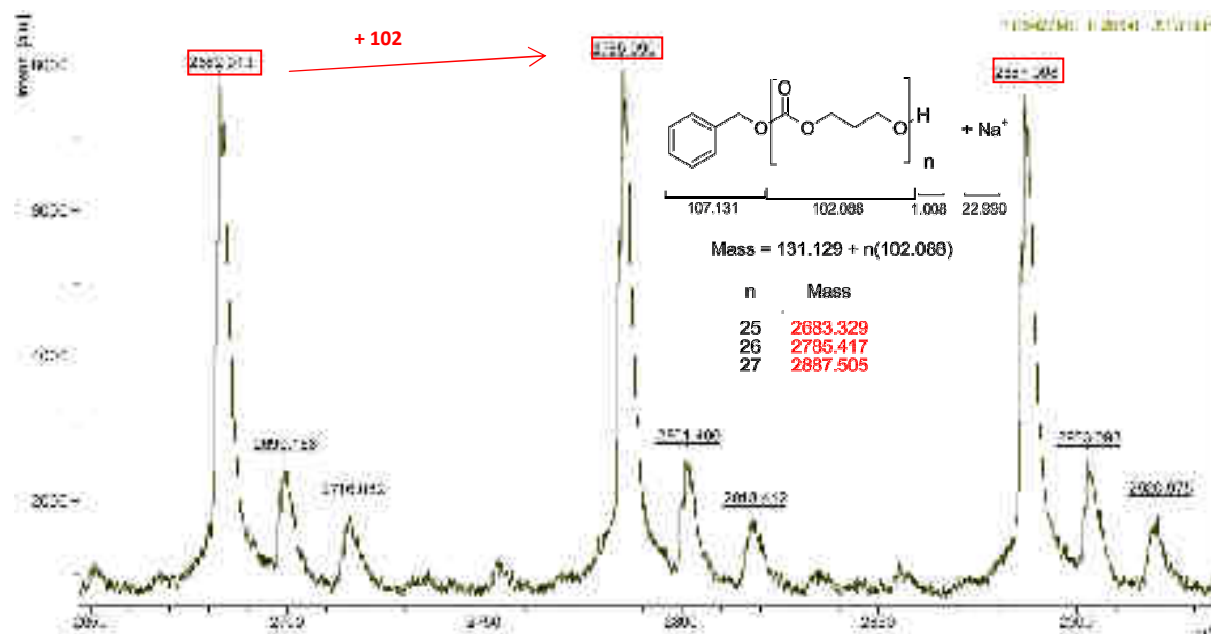


Figure 16 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PTMC prepared by ROP of TMC initiated by the Al methyl complex 6. (Conditions: 100 equiv. TMC, 5 equiv. BnOH, $[\text{TMC}]_0 = 1 \text{ M}$, dichloromethane, room temperature, polymer isolated at 100% conversion to PTMC).

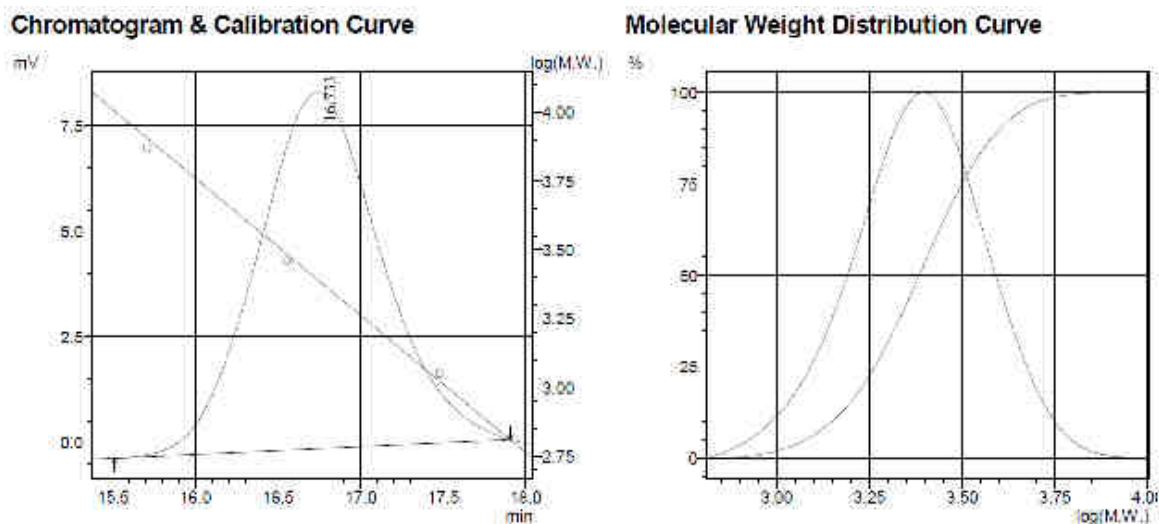


Figure 17 : SEC traces of isolated PTMC prepared via ROP of TMC initiated by the Al alkoxide complex 8. (Conditions: 100 equiv. of TMC, 5 equiv. BnOH, room temperature, dichloromethane, 100 % conversion, 30 min).

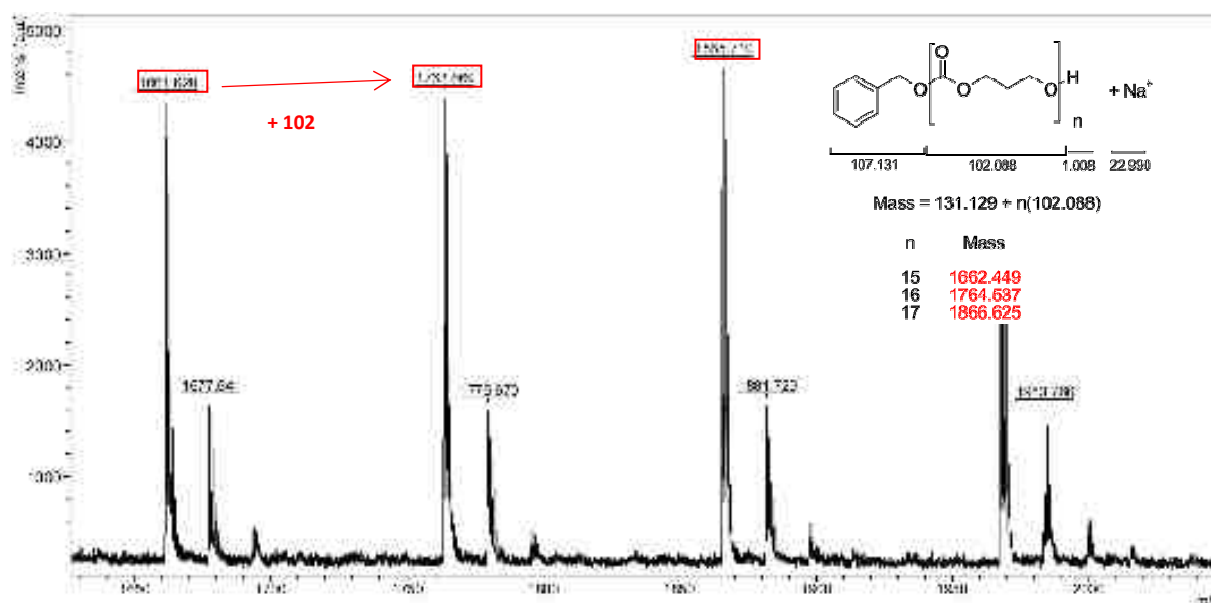


Figure 18 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PTMC prepared by ROP of TMC initiated by the Al alkoxide complex 8. (Conditions: 100 equiv. TMC, 5 equiv. BnOH, $[\text{TMC}]_0 = 1 \text{ M}$, dichloromethane, room temperature, polymer isolated at 100% conversion to PTMC).

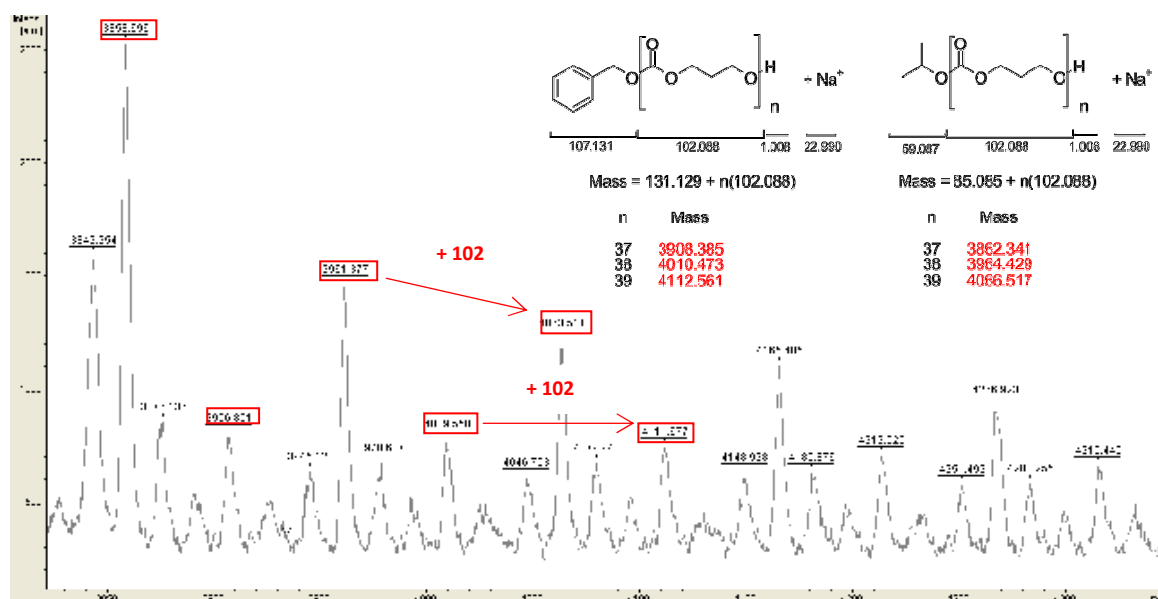


Figure 19 : Zoom-in of the MALDI-TOF spectrum of the PTMC prepared by ROP of TMC initiated by the Al alkoxide complex 8. (Conditions: 100 equiv. TMC, 5 equiv. *i*PrOH, [TMC]₀ = 1 M, dichloromethane, room temperature, polymer isolated at 100% conversion to PTMC).

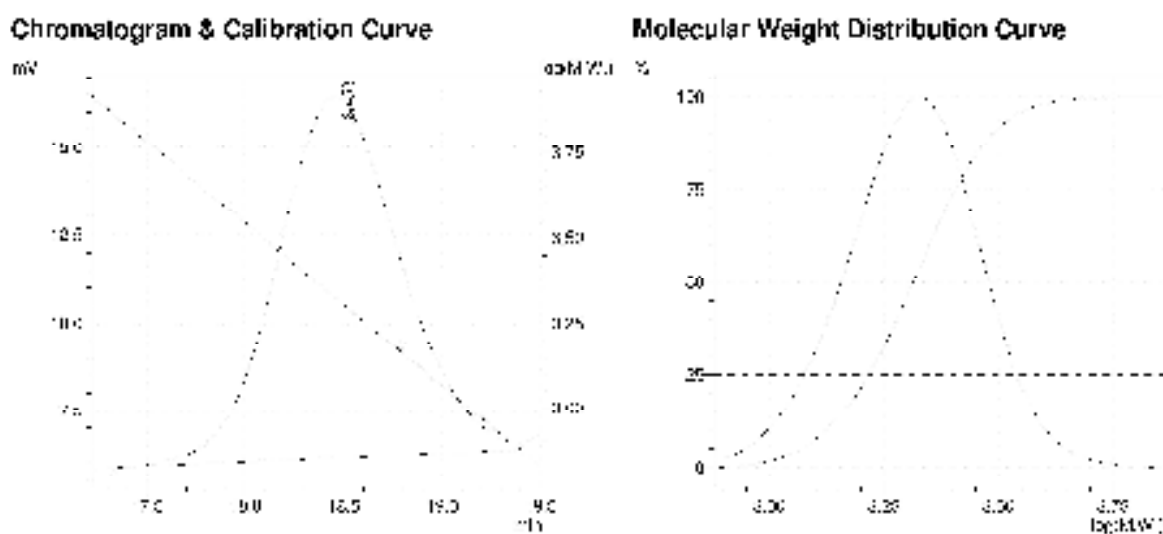


Figure 20 : SEC traces of isolated PTMC prepared via ROP of TMC initiated by the Al methyl complex 10. (Conditions : 100 equiv. of TMC, 5 equiv. BnOH, room temperature, dichloromethane, 62 % conversion, 8 min).

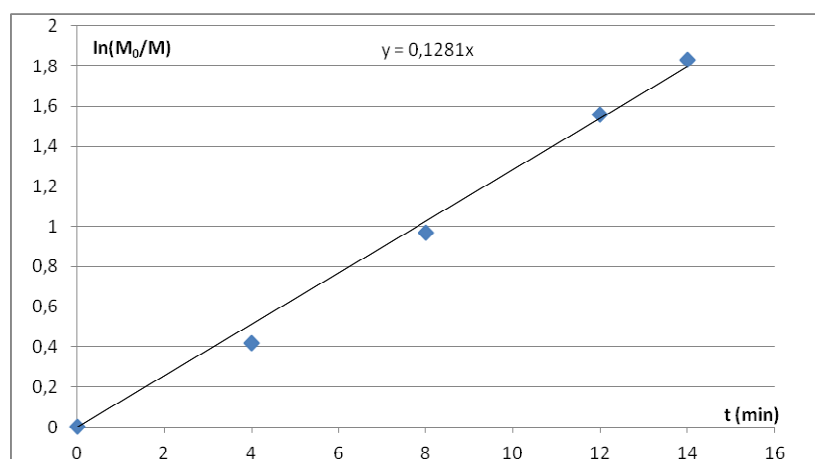


Figure 23 : Plot of $\ln(M_0/M)$ as a function of the time in the ROP of TMC initiated by the Al methyl complex 10. (Conditions: 100 equiv of TMC (vs 10), $[TMC]_0 = 1$ M, dichloromethane, 25 °C).

References

- (1) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stolz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- (2) *Kappa CCD Operation Manual*, B. V. Nonius, Ed.; Delft : The Netherlands, **1997**.
- (3) G.-M. Sheldrick, SHELXL97, *Program for the refinement of Crystal Structures* ; University of Göttingen : Göttingen, Germany, **1997**.
- (4) CDCl₃, 25 °C
- (5) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- (6) A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2114.
- (7) M. Save, M. Schappacher, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889.
- (8) a) I. Palard, M. Schappacher, B. Belloncle, A. Soum, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1511. b) D. Delcroix, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8828.

RESUME DES RESULTATS IMPORTANTS

Chapitre I : Synthèse de complexes d'aluminium supportés par des ligands salen en vue d'un greffage sur support solide pour une utilisation en tant qu'initiateurs de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters/carbonates cycliques	223
Chapitre II: Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux complexes tétracoordinés du groupe 13 présentant une géométrie distordue, supportés par des ligands de type <i>N,O,N</i>	226
Chapitre III: Nouveaux complexes tétracoordinés du groupe 13 supportés par des ligands de type <i>N,O,N</i> pour la ROP contrôlée d'esters/carbonates cycliques	228

Résumé des résultats importants.

Chapitre I : Synthèse de complexes d'aluminium supports par des ligands salen en vue d'un greffage sur support solide pour une utilisation en tant qu'initiateurs de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters/carbonate cycliques.

De nouveaux ligands salen portant des bras fonctionnalisés par des alcools terminaux ont été synthétisés. Les bras ont été protégés afin de permettre la complexation sur l'aluminium ce qui a permis l'obtention de trois complexes (salen)Al (**Fig. 1**).

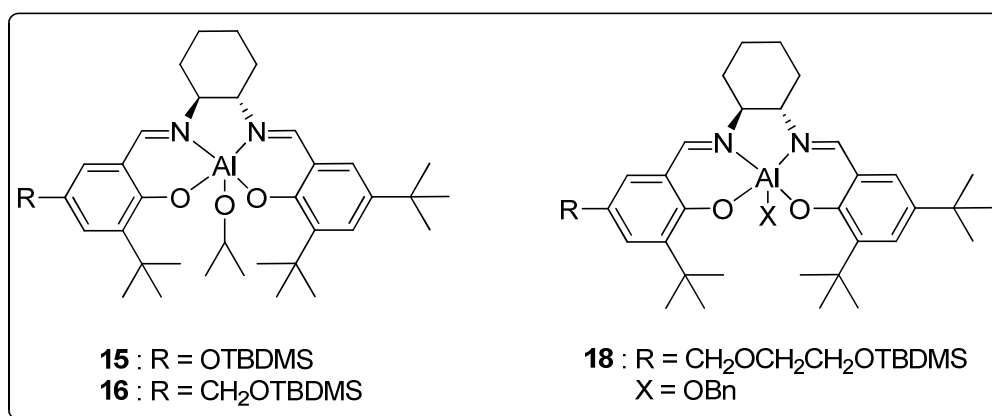


Figure 1 : Complexes (salen)Al portant des bras protégés synthétisés et testés en ROP d'esters/carbonate cycliques (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone, TMC).

Ces complexes ont été testés avec succès en tant qu'initiateurs de ROP de *rac*-lactide, d' ϵ -caprolactone et de TMC en milieu homogène (**Tab. 1-3**). Le complexe **18** est le plus performant, en termes d'activité et de contrôle de polymérisation (contrôle de longueur de chaînes, faible polydispersité). Dans le cas du *rac*-lactide, du PLA modérément isotactique ou hétérotactique a été obtenu, contrairement au PLA purement isotactique-stéréoblock reportés dans la littérature mais formé en utilisant des complexes (salen)Al non fonctionnalisés. L'inversion de stéréosélectivité observée en ROP de *rac*-lactide entre les complexes **16** et **15** et **18** est un des rares exemples de ce type d'inversion, illustrant clairement l'importance du ligand chélatant portant les bras fonctionnalisés sur

la stéréorégularité du PLA formé. Les trois complexes présentent des groupements alkoxydes différents ainsi que des bras de différentes longueurs et nature (OR vs CH₂OR), ce qui peut être crucial pour la nature et le niveau de stéréocontrôle de ces réactions.

Entrée	Catalyseur	Monomère	BnOH	T (°C)	Conv. (%)	$M_{n,theo}^a$	$M_{n,calc}^b$	PDI	P_m^c
1	15	<i>rac</i> -lactide	/	80	< 5	/	/	/	
2	15	<i>rac</i> -lactide	/	100	41	5904	3840	1.13	0.59
3	16	<i>rac</i> -lactide	/	80	10	1440	1295	1.10	
4	16	<i>rac</i> -lactide	/	130	39	5616	2139	1.26	0.31
5	18	<i>rac</i> -lactide	/	80	45	6480	4621	1.12	0.56
6	18^d	<i>rac</i> -lactide	/	80	95	13680	8978	1.09	
7	18	<i>rac</i> -lactide	5	80	16	461	408	1.01	

Conditions de polymérisation : 100 équiv. de monomère, $[Monomère]_0 = 1 M$, Toluène, 17 h . ^a Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [Monomère]_0/[BnOH]_0 \times M_{monomère} \times Conv.$ ^b Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié. ^c Déterminé par ¹H NMR. ^d $[Monomère]_0 = 1 M$, Toluène, 70 h.

Tableau 1 : Résultats pour la ROP de *rac*-lactide initiée par les complexes 15, 16 et 18.

Entrée	Catalyseur	Monomère	BnOH	Conv. (%)	$M_{n,theo}^a$	$M_{n,calc}^b$	PDI
1	15	TMC	/	94	9588	14233	2.30
2	15	TMC	5	100	2040	2588	1.32
3	16	TMC	/	98	9996	14085	2.73
4	16	TMC	5	100	2040	2547	1.44
5	18	TMC	/	98	9996	9633	2.41
6	18	TMC	5	95	1938	1647	1.29

Conditions de polymérisation : 100 équiv. de monomère, $[Monomère]_0 = 1 M$, Toluène, 80 °C, 17 h . ^a Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [Monomère]_0/[BnOH]_0 \times M_{monomère} \times Conv.$ ^b Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié.

Tableau 2 : Résultats pour la ROP d' ϵ -caprolactone initiée par les complexes 15, 16 et 18.

Entrée	Catalyseur	Monomère	BnOH	Conv. (%)	$M_{n,theo}^a$	$M_{n,calc}^b$	PDI
1	15	ϵ -caprolactone	/	98	11172	16325	1.64
2	15	ϵ -caprolactone	5	100	2280	3075	1.41
3	16	ϵ -caprolactone	/	100	11400	12345	1.63
4	16	ϵ -caprolactone	5	100	2280	3351	1.55
5	18	ϵ -caprolactone	/	100	11400	17401	1.48
6	18	ϵ -caprolactone	5	70	1596	1442	1.14

Conditions de polymérisation : 100 équiv. de monomère, $[Monomère]_0 = 1 M$, Toluène, 80 °C, 17 h. ^a Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [Monomère]_0/[BnOH]_0 \times M_{monomère} \times Conv.$ ^b Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié.

Tableau 3 : Résultats pour la ROP du TMC initiée par les complexes 15, 16 et 18.

Les tentatives menées afin de déprotéger les bras de ces complexes n'ont pas abouti aux produits désirés. Cette déprotection est essentielle afin de retrouver des bras fonctionnalisés par des alcools terminaux pour les greffer sur un support solide. Ces entités supportées pourraient alors être testées en ROP du *rac*-lactide en milieu hétérogène, afin de conduire à des stéréocomplexes de PLA, qui sont les PLA présentant les meilleures propriétés thermiques et mécaniques actuellement. L'approche doit être revue, et le greffage des ligands sur un support solide devra précéder la complexation sur l'aluminium (**Fig. 2**).

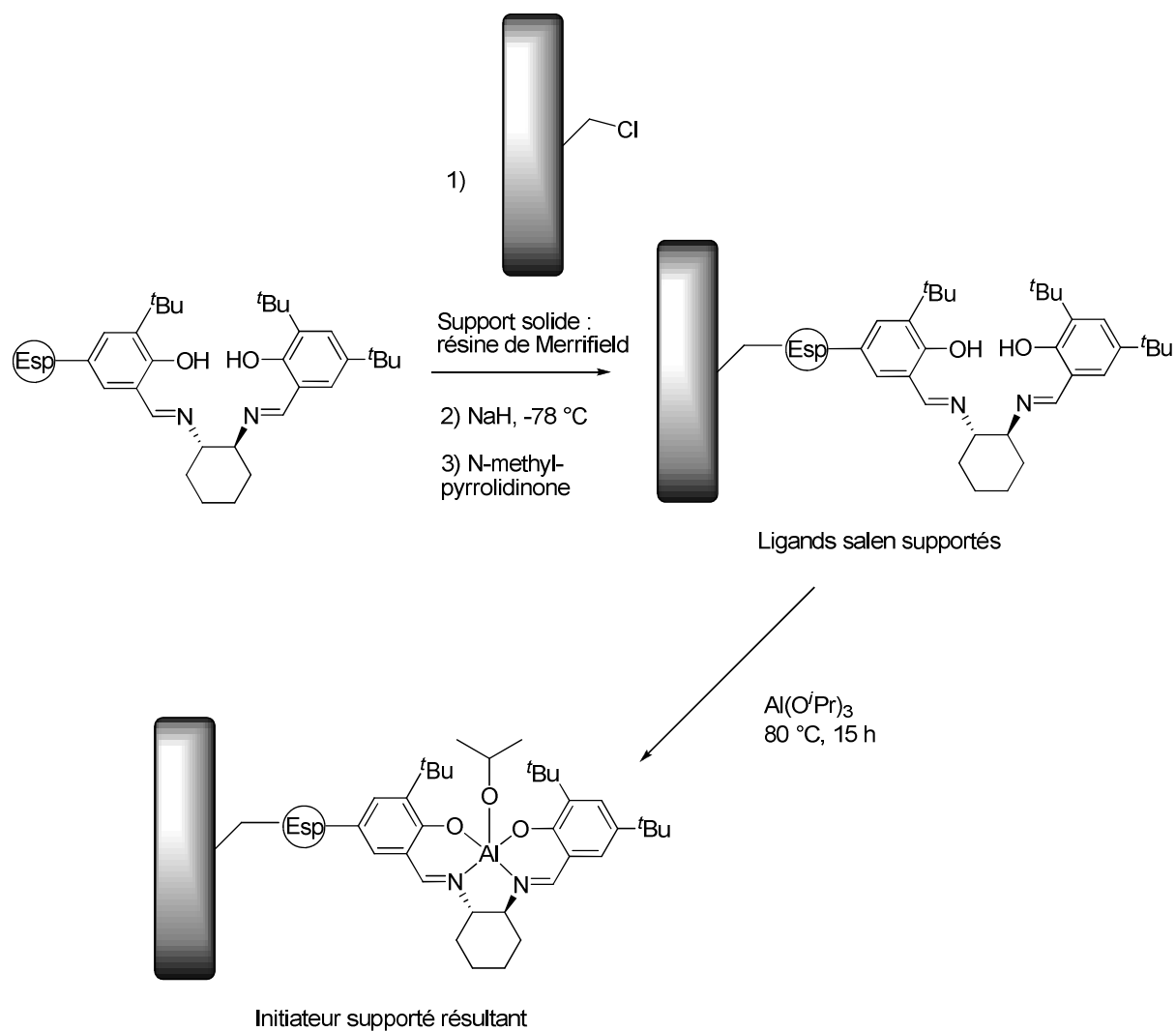


Figure 2 : Nouvelle méthodologie envisagée pour la synthèse de catalyseurs (salen)Al supports, en prenant l'exemple d'une résine de Merrifield en tant que support solide.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation structural de nouveaux complexes tétracoordinés du groupe 13 présentant une géométrie distordue, supportés par des ligands de type N,O,N .

La deuxième partie de cette thèse a concerné la synthèse de nouveaux complexes d'aluminium et de gallium tétracoordinés (**Fig. 3**) qui ont ensuite été utilisés en ROP d'esters et de carbonates cycliques.

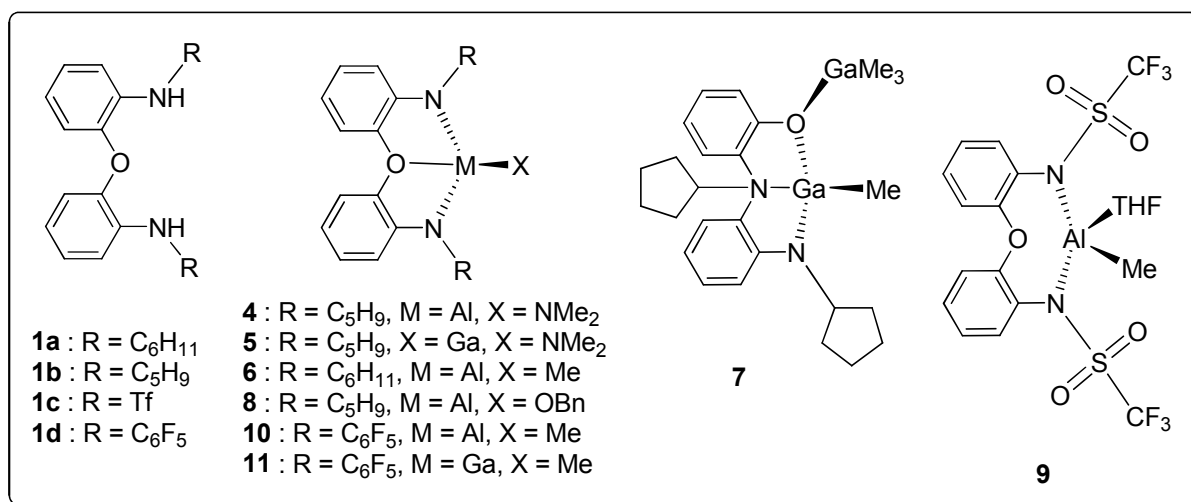


Figure 3 : Ligand *N,O,N* synthétisés et complexes d'aluminium et de gallium supportés par ces ligands.

Exceptés pour deux complexes d'aluminium et de gallium méthyle, ils consistent tous en une espèce métallique tétracoordinée, effectivement $\eta^3(N,O,N)$ -chélatée par le ligand diamido-amino, forçant le métal en une géométrie trigonale-monopyramidale (tmp) distordue. Cette géométrie contrainte augmente la réactivité des complexes formés, ce qui est intéressant en catalyse. Les données à l'état solide de ces composés montrent la présence d'un site vacant apical, idéalement disposé pour la coordination au centre métallique acide de Lewis. D'un point de vue structural, l'espèce Ga amido représente le premier exemple de composé de gallium tétracoordiné adoptant une géométrie tmp caractérisé par rayons-X (Fig. 4).

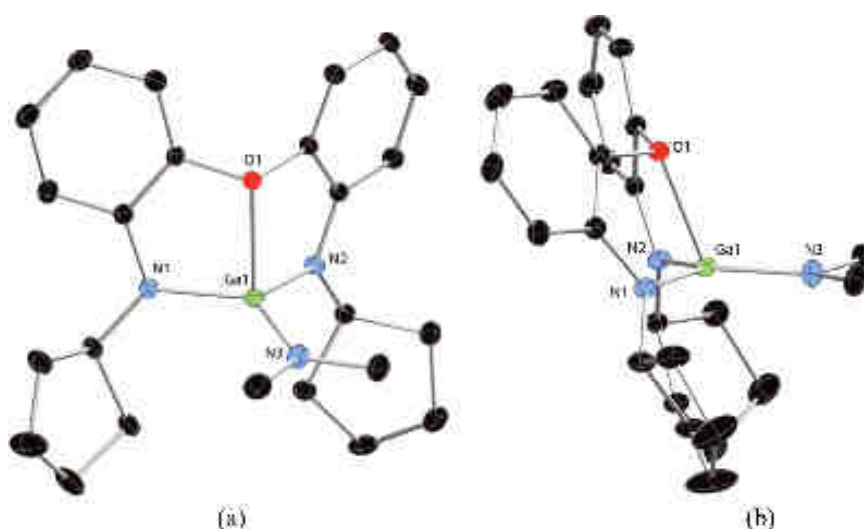


Figure 4 : Structure moléculaire du complexe Ga amido 5. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour des raisons de clareté : (a) vue de face ; (b) vue de profil.

Chapitre III : Nouveaux complexes tétracoordinés du groupe 13 supportés par des ligands de type N,O,N pour la ROP contrôlée d'esters/carbonate cycliques.

Entrée	Catalyseur	<i>rac</i> -lactide ^a	BnOH ^a	t (h) ^b	Conv. (%) ^c	$M_{n, theo}$ ^d	$M_{n, calc}$ ^e	PDI ^f	P_m ^g
1	4^h	100	/	1	45	6480	14250	3.10	/
2	4^h	100	/	3	80	11520	12360	1.66	/
3	4ⁱ	100	5	17	92	2650	2690	1.15	0.70
4	5^h	100	/	1	100	14400	12390	1.12	/
5	5^j	100	/	5	31	4464	3773	1.09	0.70
6	5^j	100	/	17	75	10800	8230	1.11	/
7	6^k	100	/	15	0	/	/	/	/
8	6^l	100	1	15	95	13680	8067	1.30	/
9	6^l	20	/	7	40	1152	2608	1.30	/
10	6^l	20	1	7	93	2678	1677	1.20	/
11	8^h	100	/	1	42	6048	6218	1.25	0.62
12	8^h	100	/	2	61	8784	7750	1.32	0.62
13	8^h	100	/	3	79	11376	7949	1.23	0.62
14	10^l	100	1	15	98	14400	15586	1.19	/
15	10^l	100	5	15	98	2822	2970	1.22	/
16	11^k	100	5	15	0	/	/	/	/
17	11^l	100	5	15	0	/	/	/	/

$[rac\text{-lactide}]_0 = 1M$. ^a équiv. versus initiateur. ^b temps de réaction. ^c Conversion du monomère. ^d Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [rac\text{-lactide}]_0/[BnOH]_0 \times M_{TMC} \times conv.$ ^e Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié (0.58). ^f Mesuré par GPC dans le THF (30 °C). ^g Déterminé par ¹H NMR. ^h Toluène, 80 °C. ⁱ Toluène, 60 °C. ^j Dichlorométhane, 40 °C. ^k Dichlorométhane, 25 °C. ^l Toluène, 90 °C.

Tableau 4 : Résultats pour la ROP de *rac*-lactide initiée par les complexes 4, 5, 6, 8, 10 et 11.

Les complexes décrits dans le chapitre II ont été testés en ROP d'esters/carbonate cycliques (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone et TMC, **Tab. 4-6**), en utilisant de nombreuses conditions expérimentales. Les performances relatives des dérivés de l'aluminium et du gallium (portant différents substituants, groupements initiateurs) ont été comparées.

Ainsi, le composé Ga-NMe₂ montre une meilleure activité et un meilleur contrôle en ROP de *rac*-lactide que son homologue Al-NMe₂ (sans ajout d'alcool) et conduit à un PLA non trans-estérifié. Ceci est dû à la formation possible d'un chélate plus ou moins stable entre le lactide et le centre métallique (**Fig. 5**). Étant donné sa plus forte acidité de Lewis, le chélate est plus stable pour le dérivé d'Al, d'où une moindre activité en ROP du lactide.

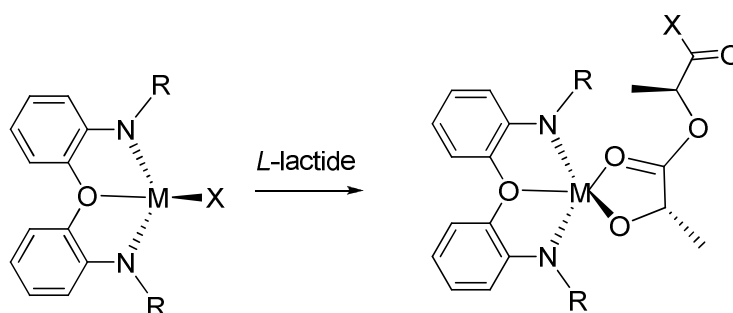


Figure 5 : Formation d'un chélate de métal-lactate par insertion du L-lactide dans une liaison M-X.

Il est remarquable que l'espèce (*N,O,N*-C₆F₅)Al-Me **10** montre une activité plus faible que l'espèce (*N,O,N*-C₆H₁₁)Al-Me **6**, ce qui peut être expliqué par les interactions entre les fluors en ortho sur les groupements C₆F₅ et le centre métallique, qui limitent la coordination du monomère.

Cependant, le composé Al-NMe₂ possède une meilleure activité en ROP d' ϵ -caprolactone que le composé GaNMe₂, étant donné qu'aucun chélate ne peut se former dans ce cas. Le composé le plus acide de Lewis est donc celui qui a la meilleure activité. Le haut degré de contrôle de longueur de chaîne du complexe Al-NMe₂ en ROP d' ϵ -caprolactone a été exploité afin d'accéder à des copolymères PCL/PEG bien définis.

L'aluminium et le gallium peuvent jouer un rôle complémentaire. En effet, le gallium montre une meilleure activité et un meilleur contrôle en ROP de *rac*-lactide, alors que l'aluminium montre une meilleure activité et un meilleur contrôle en ROP d' ϵ -caprolactone. Ces résultats illustrent le rôle

clé de l'acidité de Lewis qui est très important pour initier une ROP. Cependant, une acidité trop importante peut être nuisible dans certains cas.

Entrée	Catalyseur	ϵ -caprolactone ^a	BnOH ^a	t (h) ^b	Conv. (%) ^c	$M_{n, theo}$ ^d	$M_{n, calc}$ ^e	PDI ^f
1	4^g	100	10	1	45	459	584	1.11
2	4^g	100	5	10 min	100	2280	2261	1.26
3	4^g	100	5 ^h	3	100	7283	6353	1.13
4	4^g	600	5	3	100	13697	14356	1.29
5	4^g	1000	5	30 min	15	3420	2858	1.19
6	5^g	100	5	10 min	41	936	687	1.15
7	5^g	600	5	3	95	13012	12507	1.05
8	6^g	100	/	15	39	5616	23247	1.63
9	6ⁱ	100	1	15	82	9348	9285	1.12
10	6ⁱ	20	/	7	98	2280	4532	1.39
11	6^g	100	5	15	15	432	499	1.09
12	6ⁱ	100	5	15	71	2044	1996	1.18
13	10^g	100	/	17	3	342	/	/
14	10^g	100	5	10 min	46	1050	576	1.06
15	10^g	100	5	30 min	95	2166	2446	1.40
16	11^g	100	5	10 min	0	/	/	/

$[\epsilon\text{-caprolactone}]_0 = 1M$. ^a équiv. versus initiateur. ^b Temps de réaction. ^c Conversion du monomère. ^d Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [\text{rac-lactide}]_0 / [\text{BnOH}]_0 \times M_{TMC} \times \text{conv.}$ ^e Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié (0.56). ^f Mesuré par GPC dans le THF (30 °C). ^g Dichlorométhane, 25 °C. ^h mPEG-5000 au lieu de BnOH. ⁱ Toluène, 90 °C.

Tableau 5 : Résultats pour la ROP d' ϵ -caprolactone initiée par les complexes 4, 5, 6, 10 and 11.

Entrée	Catalyseur	TMC ^a	BnOH ^a	t (min) ^b	Conv. (%) ^c	M _{n, theo} ^d	M _{n, calc} ^e	PDI ^f
1	4	100	0	10 ^g	100	10200	23521	2.29
2	4	100	5	5	90	1940	1514	1.12
3	4	300	3	30 ^g	100	10200	9492	1.18
4	4	600	3	30 ^g	100	20400	20678	1.12
5	4	1100	10	30 ^g	100	11220	11973	1.04
6	4	3000 ^h	30	30	70	7140	8120	1.08
7	5	100	5	5	19	388	442	1.03
8	5	100	5	30	98	1999	2257	1.15
9	5	300	3	180	65	6630	9590	1.21
10	5	600	3	300	75	15300	22426	1.35
11	6	100	5	10 ^g	100	2040	2704	1.13
12	6	100	5	1	60	1224	956	1.15
13	6	600	3	30	32	6534	12826	1.47
14	8	100	5	30 ^g	100	2040	1613	1.21
15	8	300	3	30 ^g	100	14521	12778	1.26
16	8	600	3	30 ^g	100	29478	25941	1.32
17	10	100	5	8	62	1266	1108	1.12
18	10	300	3	15	51	5207	1558	1.33
19	10	600	3	15	29	5922	1858	1.17
20	10	600	3	30	42	10006	3050	1.21
21	11	100	5	8	0	0	/	/
22	11	100	5	30	4	/	/	/

Conditions de polymérisation : [TMC]₀ = 1M, dichlorométhane, température ambiante. ^a equiv. versus initiateur. ^b

Temps de réaction. ^c Conversion du monomère. ^d Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [TMC]_0/[BnOH]_0 \times M_{TMC} \times conv.$ ^e

Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé par le facteur correctif approprié (0.57,

0.76 ou 0.88). ^f Mesuré par GPC dans le THF (30 °C). ^g Le temps de réaction n'est pas optimisé. ^h [TMC]₀ = 2 M.

Tableau 6 : Résultats pour la ROP de TMC initiée par les complexes 4, 5, 6, 8, 10 and 11.

Enfin, lorsque le dérivé Al-NMe₂ est combiné à une source d'alcool comme l'alcool benzylique, ce système polymérise le TMC à température ambiante de manière contrôlée pour conduire à un PTMC monodisperse. Les autres complexes montrent une plus faible activité et/ou un plus faible contrôle, excepté le complexe (N,O,N-C₆H₁₁)Al-Me qui est plus actif que le complexe Al-NMe₂ (pour de faibles quantités de monomère uniquement).

Là encore, le haut degré de contrôle de longueur de chaîne du polymère permis par le complexe Al-NMe₂ en ROP de TMC a été exploité afin d'accéder à des copolymères amphiphiles PTMC/PEG bien définis (**Tab. 7**). De tels initiateurs pourraient être utilisés pour la préparation de nombreux biomatériaux copolymères monodisperses, de longueurs contrôlées.

Entrée	Catalyseur	TMC ^a	m-PEG-OH ^a	M _{n, theo} ^b	M _{n, obs(GPC)} ^c	M _{n, corr} ^d	PDI ^e
1	4	100	5	7040	10979	6627	1.08
2	4	200	5	9080	11739	9278	1.20
3	4	400	5	13160	15328	13525	1.09
4	4	600	5	17240	25418	19020	1.11

Conditions de polymérisation : [TMC]₀ = 1M, CH₂Cl₂, température ambiante, 30 min. Toutes les conversions sont quantitatives après 30 min (le temps de réaction n'est pas optimisé). ^a Quantité en equiv. versus initiateur **4**.

^b Calculé en utilisant $M_{n,theo} = [TMC]_0/[mPEG-OH]_0 \times MTMC + 5000$. ^c Mesuré par GPC en utilisant des standards PS dans le THF (30 °C). ^d Mesuré par GPC dans le THF (30 °C) en utilisant des standards PS et corrigé en appliquant le facteur correctif approprié X ($X_1 = 0.61$ pour m-PEG(5000) et $X_2 = 0.57$ ou 0.88 pour PTMC) en utilisant $M_{n,corr} = M_{n,obs(GPC)} \times X_1 \times$ (fraction de mPEG dans PTMC-PEG basé sur les expériences ¹H NMR) + $M_{n,obs(GPC)} \times X_2 \times$ (fraction de PTMC dans PTMC-PEG basé sur les expériences ¹H NMR). ^f Mesuré par GPC dans le THF (30 °C).

Tableau 7 : Résultats pour la ROP de TMC initiée par le système 4/mPEG-OH.

Il serait intéressant de tester des analogues supportés (sur un support solide) des complexes décrits ci-dessus en ROP d'esters/carbonate cycliques. Cette approche pourrait améliorer les propriétés des polymères obtenus (baisse de la polydispersité, augmentation du point de fusion). Afin d'accéder à ces analogues supportés, le ligand doit être modifié, de sorte à pouvoir être greffé sur support solide (résine de Merrifield ou silice). La figure 6 montre trois possibilités pouvant permettre l'introduction

des groupements phénol sur le ligand (pour greffage sur support solide). Une fois greffés, les analogues aux complexes décrits ci-dessus pourront être testés en ROP hétérogène d'esters/carbonates cycliques.

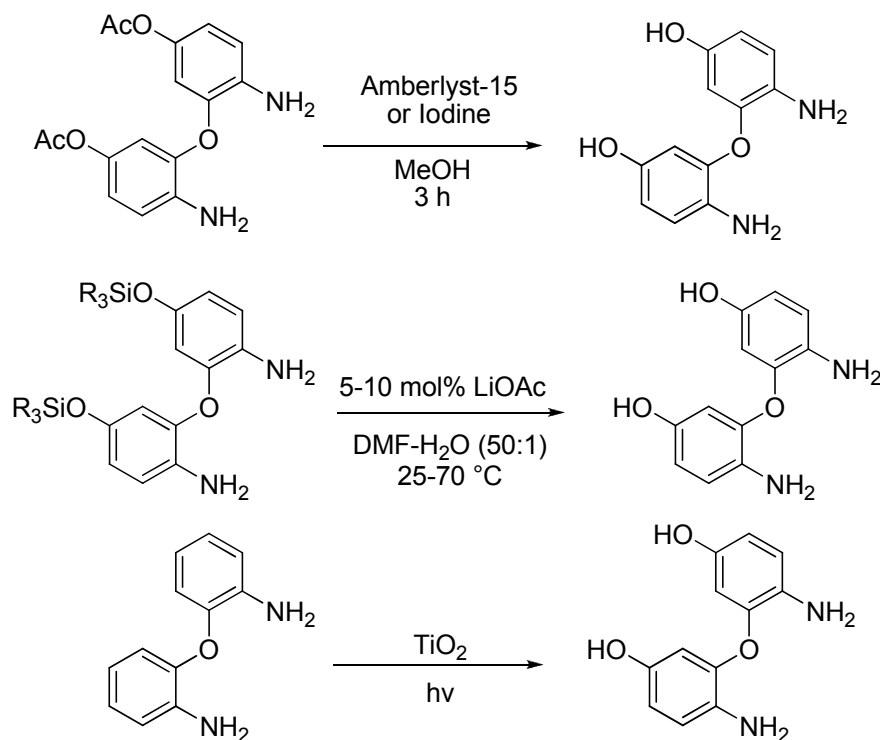


Figure 6 : Modifications du ligand *N,O,N* envisagées en vue d'un greffage sur support solide.

De plus, ces complexes d'Al et de Ga contraints fixes sur des ligands de type *N,O,N* pourraient également être testés en tant que catalyseurs de nouvelles réactions fondamentales, comme, par exemple, la réaction d'hydroamination intermoléculaire, pour laquelle le complexe Ga-amido **5** a déjà été utilisé avec succès (**Fig. 7**). Cette réaction un un procédé à économie d'atomes largement étudié pour la formation d'imines et d'énamines à partir d'alcynes et d'amines primaires. Cependant, malgré l'utilisation de nombreux catalyseurs métalliques permettant de promouvoir cette réaction, aucun catalyseur du groupe 13 n'avait été reporté lorsque l'étude sur le complexe Ga-amido **5** a été entamée. Les études dans ce domaine se sont jusque là restreintes à une poignée de réactions d'hydroamination d'alcènes intramoléculaires promues par des catalyseurs à base d'aluminium dans des conditions très dures.

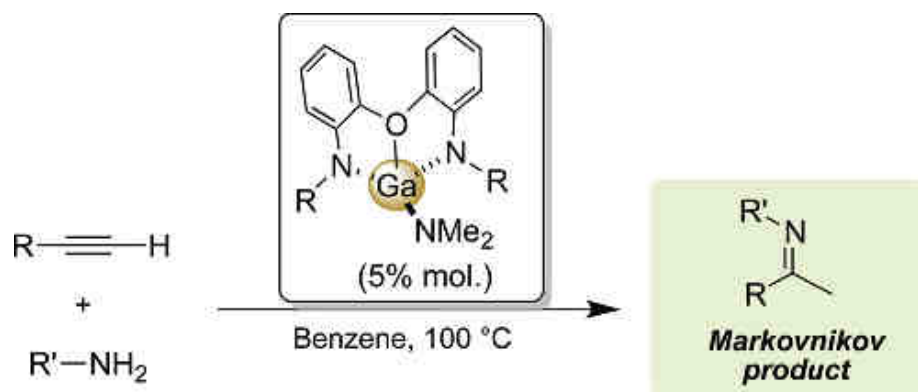


Figure 7 : Hydroamination intermoléculaire stéréosélective promue par le complexe Ga-amido 5.

Ces complexes d'Al et de Ga contraints fixés sur des ligands de type *N,O,N* pourraient également être utilisés pour la synthèse de copolymères alternés (ϵ -CL/TMC) possédant des propriétés élastomères grâce à la copolymérisation d' ϵ -caprolactone (partie cristalline) et de TMC (partie amorphe) (**Fig. 8**).

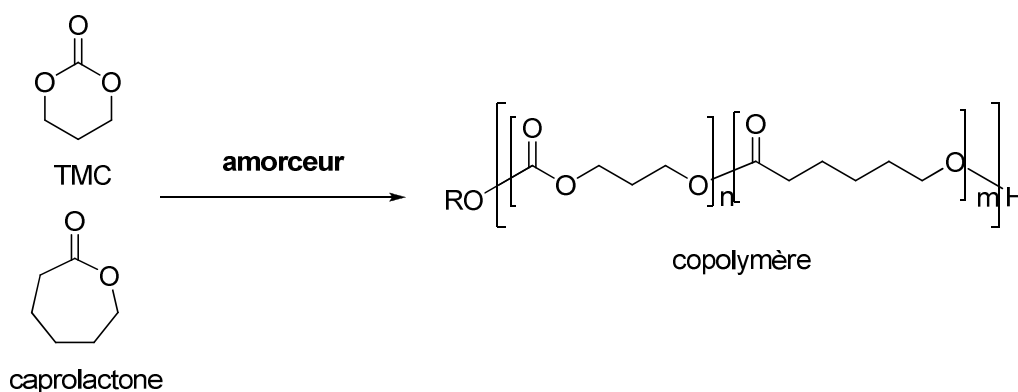


Figure 8 : Synthèse d'un copolymère alterné ϵ -CL/TMC par ROP promue par un amorceur métallique bien défini.

Pour finir, des modifications pourront également être effectuées sur les complexes de type *N,O,N*. En effet, le centre métallique pourrait être modifié (complexation sur l'indium), ainsi que les substituants *N-R* (introduction de substituants électroattractifs n'interagissant pas avec le centre métallique) ou l'atome central du ligand (remplacer O par S ou N), dans le but d'augmenter les performances catalytiques pour la ROP d'esters/carbonates cycliques.



Frédéric HILD



Synthèse de polyesters et polycarbonates : polymérisation en milieu homogène en vue d'une utilisation en milieu hétérogène permettant le recyclage de l'initiateur de polymérisation.

De nouveaux ligands salen portant des bras fonctionnalisés alcools ainsi que des ligands de type *N,O,N* ont été synthétisés par des procédures simples en utilisant des réactifs simples, et complexés sur des métaux du group 13 (Al, Ga). Certains de ces complexes *N,O,N* consistent en une espèce Al ou Ga effectivement $\eta^3(N,O,N)$ -chélatée par le ligand diamido-amino dianionique, forçant le métal à adopter une géométrie trigonale-monopyramidale distordue. Cette géométrie imposée rend ces composés plus réactifs que leurs analogues tétraédriques, ce qui est intéressant en catalyse. Les données de ces composés à l'état solide indiquent la présence d'un site vacant apical, idéalement disposé pour la coordination au centre métallique acide de Lewis. Tous les complexes ont été testés avec succès en ROP homogène du *rac*-lactide, de l' ϵ -caprolactone et du TMC, conduisant de manière contrôlée à des plastiques biodégradables, tels que des PLAs enrichis en isotactique ou hétérotactiques, des PCLs et PTMCs. Le greffage de ces complexes sur support solide pourrait permettre une ROP hétérogène du *rac*-lactide, de l' ϵ -caprolactone et du TMC. Cette approche pourra permettre d'accéder à des stéréocomplexes de PLA, qui sont les PLAs les plus résistants à l'heure actuelle, et de recycler le catalyseur.

Mots-clés : chimie organométallique – polymérisation par ouverture de cycle – polymères biodégradables – métaux du groupe 13

Novel salen ligands bearing terminal alcohol functionalized arms and *N,O,N* type ligands have been readily synthesized according to simple procedures, using simple reagent, and complexed onto group 13 metal centers (Al, Ga). Some of the synthesized *N,O,N*-supported complexes consist of four coordinate Al or Ga species effectively $\eta^3(N,O,N)$ -chelated by the dianionic diamido-amino ligand, forcing the metal center to adopt a distorted trigonal-monopyramidal geometry. This particular destabilized geometry allows these catalysts to exhibit an increased reactivity compared to their tetrahedral analogues, which is of interest in catalysis. Importantly, the solid-state data of these compounds indicate the presence of an apical vacant site ideally disposed for coordination to the Lewis acid metal center. All the complexes have been successfully tested as initiators in the homogeneous ROP of *rac*-lactide, ϵ -caprolactone and TMC, yielding biodegradable materials, such as isotactic- and heterotactic-enriched PLAs, PCLs and PTMCs in a controlled manner. Subsequent grafting of these complexes may allow the heterogeneous ROP of *rac*-lactide, ϵ -caprolactone and TMC. This approach may allow catalyst recycling and access to PLA stereocomplexes, these being the most resistant PLAs to date.

Key words : organometallic chemistry – ring-opening polymerization – biodegradable polymers – group 13 metals