

# SYNTHÈSE DE CATALYSEURS RECYCLABLES UTILISÉS DANS DES RÉACTIONS DE COUPLAGE

## MÉTHODES ET PROTOCOLES

LHOTELLIER Pierre-Alexandre, CHEDOTAL Henri, MAY Alexandre

ESPCI Paris - Projet Scientifique en Équipe

### PURIFICATION DE LA 4-VINYLPYRIDINE AVANT POLYMÉRISATION

Le but de cette manipulation est de débarrasser la 4-VP de l'hydroquinone, qui est un inhibiteur de polymérisation. Une chromatographie sur colonne d'alumine  $Al_2O_3$  (SIGMA-ALDRICH) est mise en oeuvre. Au vu de la quantité de vinylpyridine mise en jeu (10 mL), une pipette Pasteur fera office de colonne de chromatographie. Un morceau de coton est placé au fond de la pipette et l'alumine est ajoutée de sorte à remplir environ les deux tiers de celle-ci. Le dispositif expérimental est montré sur la figure 1. Avant purification, la 4-VP est orange pâle, et elle est incolore en sortie de colonne. Une fois purifiée, la 4-VP est immédiatement placée au congélateur pour éviter qu'elle ne polymérise.

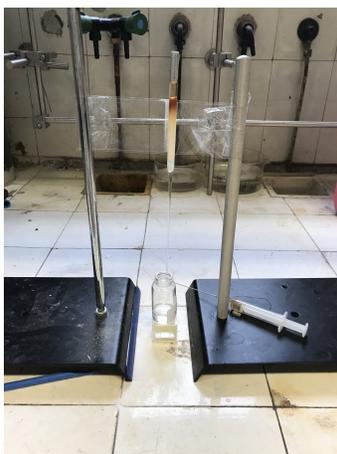


FIGURE 1 – Dispositif expérimental pour la purification de la 4-vinylpyridine

### SYNTHÈSE DU POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE-CO-4-VINYLPYRIDINE)

Trois copolymères réticulés de N-isopropylacrylamide (NIPAM) et de 4-vinylpyridine (4-VP) furent synthétisés, en utilisant le N,N'-méthylène bisacrylamide (MBAAm) comme agent réticulant, et en utilisant trois valeurs de ratios en monomères NIPAM:4-VP : 10:0, 9:1 et 5:5. Tous les produits utilisés proviennent de SIGMA-ALDRICH. Le schéma de synthèse est montré sur la figure 2.

**SYNTHÈSE DU PNIPAM (COPOLYMÈRE 10:0)** - Dans un ballon de 100 mL sont ajoutés 11.3 g de NIPAM (50 mmol) dissous dans 25 mL de MeOH et 0.90 g de MBAAm (6 mmol) dissous dans 10 mL de MeOH. Le milieu réactionnel est dégazé à l'azote pendant environ 45 minutes. La polymérisation est amorcée en ajoutant au milieu réactionnel une solution de 0.35 g d'AIBN (2 mmol) dans 10 mL de toluène dégazé. Le mélange réactionnel est agité et chauffé au reflux à 80 °C pendant 4h sous atmosphère d'azote. Après refroidissement à l'air libre, le polymère blanc obtenu est filtré sur verre fritté et lavé avec 2x50 mL de MeOH et 2x75 mL de diéthyléther, puis placé dans un cristallisateur et mis à sécher pendant une semaine à l'air libre. On récupère alors une masse de **12.9 g de PNIPAM**.

**SYNTHÈSE DU COPOLYMÈRE 5:5** - Dans un ballon de 250 mL sont ajoutés 5.65 g de NIPAM (50 mmol, 47 mol%) dissous dans 10 mL de MeOH, 0.46 g de MBAAm (3 mmol, 6 mol%) dissous dans 10 mL de MeOH et 5.12 mL de 4-VP fraîchement purifiée et diluée dans 60 mL de toluène. Le milieu réactionnel est dégazé à l'azote pendant environ 45 minutes. La polymérisation est amorcée en ajoutant au milieu réactionnel une solution de 0.3 g d'AIBN

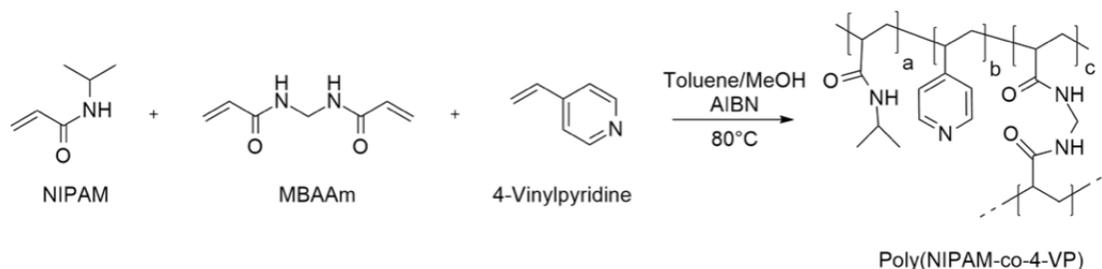


FIGURE 2 – Schéma de synthèse du poly(NIPAM-co-4-VP)

(2 mmol, 4 mol%) dans 10 mL de toluène dégazé. Le mélange réactionnel est agité et chauffé au reflux à 80 °C pendant 48h sous atmosphère d'azote. Après refroidissement à l'air libre, le polymère jaune pâle obtenu est filtré sur verre fritté et lavé avec 2x50 mL de MeOH et 2x75 mL de diéthyléther, puis placé dans un cristallisateur et mis à sécher pendant une semaine à l'air libre. On récupère alors une masse de **15.45 g de poly(NIPAM-co-4-VP) 5:5**.

**SYNTHÈSE DU COPOLYMÈRE 9:1** - Dans un ballon de 250 mL sont ajoutés 10.17 g de NIPAM (90 mmol, 87 mol%) dissous dans 20 mL de MeOH, 0.46 g de MBAAm (3 mmol, 6 mol%) dissous dans 10 mL de MeOH et 1.02 mL de 4-VP fraîchement purifiée et diluée dans 15 mL de toluène. Le milieu réactionnel est dégazé à l'azote pendant environ 45 minutes. La polymérisation est amorcée en ajoutant une solution de 0.16 g d'AIBN (1 mmol, 2 mol%) dans 5 mL de toluène dégazé. Le mélange réactionnel est agité et chauffé au reflux à 80 °C pendant 24h sous atmosphère d'azote. Après refroidissement à l'air libre, le polymère jaune pâle obtenu est filtré sur verre fritté et lavé avec 2x50 mL de MeOH et 2x75 mL de diéthyléther, puis placé dans un cristallisateur et mis à sécher pendant trois jours à l'air libre. On récupère alors une masse de **11.9 g de poly(NIPAM-co-4-VP) 9:1**.

## MESURE DE LA LCST ET DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE DES POLYMÈRES PAR DSC

**MESURE DE LA LCST** - Au préalable, on prépare une solution à 1% en masse de polymère à analyser dans l'eau distillée et on ajoute environ 10  $\mu$ L de cette solution dans une capsule hermétique que l'on place dans l'appareil de DSC. On implémente ensuite la procédure suivante (de type "aller-retour-aller") : isotherme à 20 °C, gradient à +5 °C/min jusqu'à 60 °C, isotherme à 60 °C, gradient à -5 °C/min jusqu'à 20 °C, isotherme à 20 °C, gradient à +5 °C/min jusqu'à 60 °C.

**MESURE DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE  $T_g$**  - Dans une capsule hermétique, on ajoute une masse donnée du polymère à analyser et on place la capsule dans l'appareil de DSC. On implémente ensuite la procédure suivante (de type "aller-retour-aller") : isotherme à 50 °C, gradient à +5 °C/min jusqu'à 200 °C, isotherme à 200 °C, gradient à -5 °C/min jusqu'à 50 °C, isotherme à 50 °C, gradient à +5 °C/min jusqu'à 200 °C.

## GREFFAGE DES NANOPARTICULES DE Pd(0) SUR LES COPOLYMÈRES

Cette procédure ne fut réalisée que pour le copolymère poly(N-isopropylacrylamide-co-4-vinylpyridine) 5:5. Tous les produits utilisés proviennent de SIGMA-ALDRICH. Le schéma réactionnel est donné sur la figure 3.

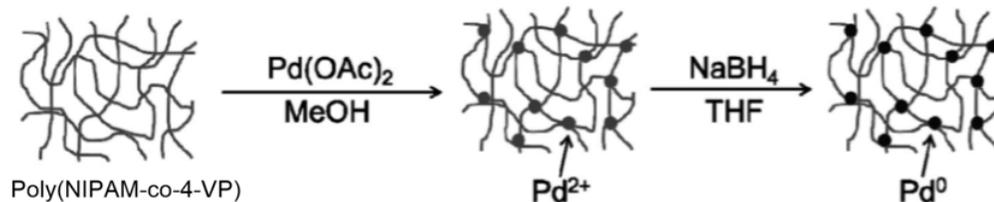


FIGURE 3 – Schéma réactionnel du greffage des nanoparticules de palladium(0) sur le poly(NIPAM-co-4-VP)

Dans 40 mL de MeOH, on ajoute 200 mg du copolymère non purifié. On agite la solution jusqu'à dissolution complète du polymère. On ajoute ensuite 20 mg de Pd(OAc)<sub>2</sub>. Le mélange réactionnel est agité pendant 48h, et devient jaune au fil de la réaction. Le produit obtenu est ensuite filtré sur membrane millipore en nylon à 0.20  $\mu\text{m}$ , lavé avec 2x40 mL de MeOH et laissé sécher à l'air pendant une semaine. La masse de produit après séchage est de **110 mg**. La totalité du polymère greffé Pd(II) est placée en suspension dans 40 mL de THF. Les nanoparticules de Pd(0) sont générées en ajoutant 20 mg de NaBH<sub>4</sub> à cette solution, ce dernier jouant le rôle d'agent réducteur. Après ajout de 20 mL de MeOH pour retirer le NaBH<sub>4</sub> résiduel, le copolymère greffé Pd(0) est isolé du mélange réactionnel par filtration Büchner, puis lavé avec 2x20 mL de MeOH et 2x20 mL de THF. Celui-ci est sous forme d'une poudre de couleur jaune-marron. On récupère alors une masse de **82.3 mg de poly(NIPAM-co-VP) 5:5 greffé Pd(0)**.

### RÉACTION DE SUZUKI CATALYSÉE PAR LE POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE-CO-4-VINYLPYRIDINE) GREFFÉ Pd(0)

Cette procédure ne fut réalisée que pour le copolymère poly(N-isopropylacrylamide-co-4-vinylpyridine) 5:5. Tous les produits utilisés proviennent de SIGMA-ALDRICH. Le schéma réactionnel est donné sur la figure 4.

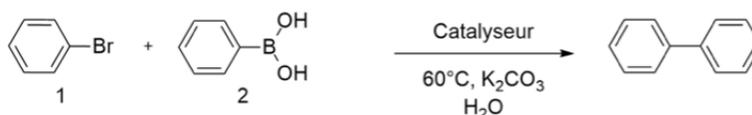


FIGURE 4 – Schéma réactionnel de la réaction de Suzuki. Le catalyseur utilisé est le poly(NIPAM-co-4-VP) greffé Pd(0).

Dans un ballon de 50 mL sont ajoutés 157 mg de bromobenzène (1 mmol, 1 eq.), 190 mg d'acide phénylboronique (1.5 mmol, 1.5 eq.), 414 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 mmol, 3 eq.), 2 mL d'eau et 20 mg du catalyseur poly(NIPAM-co-4-VP) greffé Pd(0) (1 mmol%). Le mélange réactionnel est agité et chauffé à 60 °C pendant 1 heure. Après ajout de 10 mL d'eau au ballon, la phase aqueuse est extraite 3 fois avec 30 mL d'AcOEt. Les phases organiques sont réunies et le tout est séché sur MgSO<sub>4</sub>, filtré et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif.

### PURIFICATION DES POLYMÈRES PAR DIALYSE

La dialyse a pour but de débarrasser, par osmose, les polymères synthétisés des résidus de solvant organique et de monomères qu'ils pourraient contenir. On prépare une solution à 1% en masse du polymère à analyser en dissolvant 5g dudit polymère dans 500 mL d'eau distillée. On transfère l'ensemble de la solution dans des boudins de dialyse (autant que nécessaire), que l'on place dans une éprouvette de 2L remplie d'eau ultra pure (les boudins sont découpés de sorte que leur longueur soit égale à celle de l'éprouvette). Les caractéristiques des boudins utilisés sont données sur la figure 5. La dialyse dure une semaine, pendant laquelle l'eau de l'éprouvette est changée tous les deux jours. Au bout d'une semaine, on distingue deux phases dans les boudins : l'une opaque blanche en bas, et l'autre transparente incolore en haut. Le contenu des boudins est transféré dans une ampoule à décanter et les deux phases sont séparées et récupérées. Le polymère se trouve dans la phase opaque. Cette phase est donc chauffée au delà de la LCST du polymère (80 °C) afin de le faire précipiter. Le polymère est finalement récupéré par filtration sous vide sur verre frité. **Après dialyse, on récupère : 900 mg de PNIPAM, 3,08 g de poly(NIPAM-co-4-VP) 9:1 et 1,57 g de poly(NIPAM-co-4-VP) 5:5.**



FIGURE 5 – Caractéristiques des boudins de dialyse utilisés