

Synthèse et Etude de la Stabilité et de la Réactivité d'Acétals Acylés - Application aux Matériaux Organiques Recyclables de Type CAN

Directeur de thèse : Dr. Eric Leclerc (Dept D1) – Co-Encadrant : Dr. Vincent Ladmiral (Dept D2)

Date de démarrage : Octobre 2022

Contact : Dr. Eric Leclerc / eric.leclerc@enscm.fr / +33 4 48 79 20 09

Les acétals acylés (AcAc), ou héli-acetal esters, sont une classe de composés mal connus et sous-utilisés, décrits essentiellement sous leur forme oxygénée ($X = O$). Les AcAc furent en effet longtemps négligés du fait de leur plus faible stabilité hydrolytique et leur plus grande réactivité vis-à-vis des nucléophiles. Ils peuvent également se dissocier thermiquement ou par action d'un acide. Ces propriétés les ont longtemps cantonnés à une utilisation comme protection temporaire d'acide ou comme amorces de polymérisation cationique. Une étude approfondie de ces fonctions, tant du point de vue de la synthèse que de la stabilité et de la réactivité,¹ est donc largement souhaitée, avec en point de mire l'utilisation de réaction d'échanges d'acides pour la préparation de réseaux covalents adaptables (**CAN** – polymères organiques réticulés possédant *de facto* la résistance mécanique et chimique des "thermodurs" mais dont ils diffèrent par leur recyclabilité, due à la présence de fonctions réactives échangeables à haute température).

Objectifs :

Le projet a pour but d'étudier la synthèse, la réactivité et la stabilité d'une large famille d'AcAc ($X = O$ ou S), afin de mieux comprendre cette fonctionnalité (approche moléculaire, D1) et, *in fine*, de sélectionner les paramètres structuraux les plus adaptés à une application dans le domaine des CAN (approche macromoléculaire, D2).²

Méthodologie et approche :

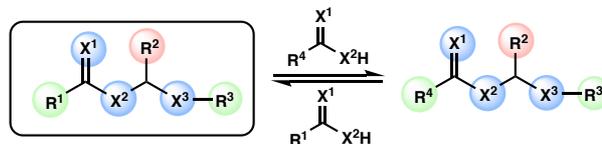
Afin de déterminer les paramètres gouvernant la réactivité des AcAc, une famille de composés comprenant divers substituants (R^{1-3}) et hétéroatomes ($X^{1-3} = O, S$) sera préparée. Il est notamment attendu que des substituants R^2 électroattracteurs et des atomes de soufre stabilisent la structure, ce qui a été confirmé par des résultats préliminaires ($R^2 = CF_3$ ou $X^3 = S$). Une étude cinétique et thermodynamique de leur stabilité hydrolytique et thermique, de leur réactivité vis-à-vis de nucléophiles et notamment vis-à-vis de réactions d'échanges avec d'autres (thio)acides,³ sera entreprise. Les meilleurs candidats pour la réalisation de CAN seront implémentés dans des réactions de polymérisation et les propriétés de ces matériaux analysées, ces dernières tâches étant supervisées par le partenaire du D2. Une étude générale de la synthèse et des propriétés des AcAc, ainsi que la découverte éventuelle d'une nouvelle fonction échangeable dans le domaine des CANs, peut donner lieu aussi bien à des publications de haut niveau qu'à des pistes de développements dans le domaine des polymères recyclables et remodelables.

Profil du Candidat :

Chimiste organicien titulaire d'un M2 ou d'un diplôme d'ingénieur ayant une bonne expérience en laboratoire ainsi qu'une connaissance des techniques séparatives, chromatographiques et analytiques. Un savoir-faire rédactionnel, notamment en anglais, est souhaitable. Des compétences en chimie des matériaux organiques (polymères) sont bien sûr bienvenues mais pas du tout indispensables.

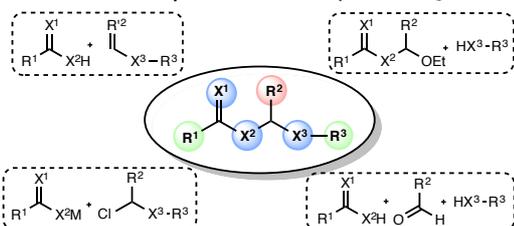
$R^2 = CH_3, CF_3, CO_2Et, \dots$
Modulation de la stabilité thermique et hydrolytique de l'AcAc

$X^1, X^2, X^3 = O$ or S
Modulation de l'échangeabilité de l'AcAc



Polymerisation via formation de l'AcAc ou via des fonctions présentes sur les groupes R^1 et R^3 d'un monomère de type AcAc

Réaction d'échanges Réseaux Covalents Adaptables



- (a) Moriguchi et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 4334. (b) Otsuka et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 9059.
- Boucher, D.; Madsen, J.; Yu, L.; Huang, Q.; Caussé, N.; Pébère, N.; Ladmiral, V.; Negrell, C. *Macromolecules*, 2021, 54 (14), 6772 - 6779.
- Boucher, D.; Madsen, J.; Caussé, N.; Pébère, N.; Ladmiral, V.; Negrell, C. *Reactions*, 2020, 1, 89 - 101.