

UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

THÈSE

présentée par

Jérôme ROESER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
de STRASBOURG



SYNTHÈSE DE POLYMÈRES DENDRONISÉS
POUR LA RECONNAISSANCE IONIQUE
ET À PROPRIÉTÉS THERMOSENSIBLES

Soutenue publiquement le 10 décembre 2008 devant la commission d'examen constituée de :

Docteur Françoise ARNAUD-NEU
Docteur Stéphane MÉRY
Docteur Pierre LUTZ
Docteur Anne-Marie CAMINADE
Professeur Daniel TATON
Professeur Mir Wais HOSSEINI

Directeur de Thèse
Directeur de Thèse
Rapporteur interne
Rapporteur externe
Rapporteur externe
Président du jury

UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
de STRASBOURG

par

Jérôme ROESER

SYNTHÈSE DE POLYMÈRES DENDRONISÉS
POUR LA RECONNAISSANCE IONIQUE
ET À PROPRIÉTÉS THERMOSENSIBLES

Soutenue publiquement le 10 décembre 2008 devant la commission d'examen constituée de :

Docteur Françoise ARNAUD-NEU
Docteur Stéphane MÉRY
Docteur Pierre LUTZ
Docteur Anne-Marie CAMINADE
Professeur Daniel TATON
Professeur Mir Wais HOSSEINI

Directeur de Thèse
Directeur de Thèse
Rapporteur interne
Rapporteur externe
Rapporteur externe
Président du jury

A mes Parents,

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Département de Sciences Analytiques (DSA) de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC) et au sein du Groupe des Matériaux Organiques (GMO) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Je tiens à remercier MM. Daniel Huss, directeur de l'IPHC, et Marc Drillon, Directeur de l'IPCMS, pour m'avoir accueilli et permis de préparer cette thèse. Je remercie également MM. Daniel Guillon et Jean-Louis Gallani, respectivement sous-directeur de l'IPCMS et directeur du GMO, de m'avoir accueilli dans leur groupe.

Je remercie les Dr. Françoise Arnaud et Stéphane Méry de la confiance qu'ils m'ont accordée pour mener à bien le sujet de recherche proposé, et pour m'avoir si bien encadré. J'ai appris énormément en travaillant avec vous et le tout dans un climat vraiment agréable. Merci.

J'adresse mes respectueux remerciements à Mme Anne-Marie Caminade, Directrice de Recherche au laboratoire de chimie de coordination de Toulouse, à M. Daniel Taton, Professeur de l'université de Bordeaux I, à M. Mir Wais Hosseini, Professeur de l'université de Strasbourg I, et à M. Pierre Lutz, Directeur de Recherche à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens également à remercier les différentes personnes qui ont collaboré à ce projet et qui m'ont aidé durant ce travail de thèse. Merci au Dr. Benoît Heinrich, à ton contact j'ai appris énormément et je te remercie pour ton travail et ton aide au quotidien qui m'a beaucoup aidé et qui simplifie le travail des thésards du groupe. Merci également pour ton aide pour l'étude de diffusion des rayons X, elle m'a été plus que précieuse. Merci au Dr. Michel Rawiso de l'Institut Charles Sadron (ICS) pour avoir collaboré à ce projet et pour son aide sur les caractérisations par diffusion du rayonnement. Merci au Dr. Patrick Masson, pour ton aide et pour m'avoir tant aidé et enseigné au sujet des polymères. Merci au Dr. Cyril bourgogne, pour ton travail sur la modélisation mais aussi pour ton aide au quotidien et les nombreux échanges hors scientifiques. Merci au Dr. Eric Ennifar qui m'a permis d'effectuer les mesures de transmission. Je remercie le Dr. Alain Rameau du service de GPC de l'ICS pour la caractérisation des polymères par SEC-MALLS ainsi que pour son aide et ses conseils pour

l'exploitation des résultats. Merci également à Catherine Foussat pour sa disponibilité et sa gentillesse. Je ne saurais oublier les fabuleuses techniciennes que je remercie chaleureusement : Laurence Osswald, Emilie Couzigné, Emilie Voirin et Sylvia Michel qui m'ont beaucoup aidé pendant ces trois années de thèse.

Merci de manière plus générale à tous les membres des deux laboratoires pour le bon environnement de travail et la bonne ambiance quotidienne, surtout lors des très agréables pauses café au GMO. J'ai pu trouver au sein des deux équipes des personnes, qui m'ont non seulement beaucoup aidé de part leurs compétences, et dans certains cas avec qui les échanges ont également pris une tournure plus personnelle.

Je tiens à remercier les différentes personnes que j'ai côtoyées au cours de ces trois années passées à l'institut. Je remercie ainsi les différents thésards, post-doc et stagiaires que j'ai rencontré au cours de cette thèse.

Plus particulièrement, merci à toi William, qui par ta grande générosité et ton encore plus grande gentillesse font de toi un collègue vraiment privilégié avec qui je ne vois vraiment pas comment on ne pourrait s'entendre. J'ai eu l'honneur et le grand plaisir de partager le moment le plus important de ta vie, je te souhaite tout le bonheur que tu mérites avec Isa et plein de succès dans ta carrière. Merci à toi Sylvestre, j'ai adoré travailler à tes côtés. Ça fait maintenant une sacrée paire d'années que l'on se connaît et que nous avons vécu de nombreuses aventures ensemble. Je suis vraiment ravi que tu m'ais fait connaître tant de groupes ou de musiques différentes (entre fans inconditionnels de fip, on se comprend..), cet éclectisme au niveau musical résume bien ton caractère ouvert que j'ai su tant apprécié. Merci à toi Jean-Baptiste, ton sens de l'humour toujours de bon ton et tes avis toujours pertinents rendent les discussions avec toi des plus intéressantes. Je garderai le meilleur souvenir de ces années passées dans le même bureau. Merci à toi Alfonso, pour tous ces moments (souvent tard) passés ensemble au labo lors de nos longues synthèses. Ta joie de vivre et ton hyperactivité font de toi quelqu'un de très attachant, à bientôt à Berlin futur collègue...

Merci à toi Morgan, pour ton soutien quotidien lors de nos veillées nocturnes au labo et pour ton formidable sens de l'humour que je ne sais que trop apprécier. Merci aux petit et grand Nico pour les nombreuses et non moins intéressantes pauses ainsi que les soirées mémorables que nous avons passés ensemble. Merci à tous les autres dont la liste est (vraiment) trop longue pour être énumérée ici. Merci enfin à Nicolas Roelly et Nicolas Yèche qui ont contribué à ce travail de thèse au cours de leur stage au laboratoire.

Je tiens finalement à remercier chaleureusement ma famille sans qui je ne serai jamais arrivé où je suis. Merci donc à mes parents pour leur formidable soutien, je mesure les efforts que vous avez du faire pour me permettre de me réaliser pleinement, et j'ai conscience de la chance incroyable que j'ai de vous avoir à mes côtés. Je vous en serai éternellement reconnaissant ! Merci à vous Aurélie et Jean-David pour tout ce que vous avez fait pour moi, on peut vraiment toujours compter sur vous. Merci d'avoir toujours été là pour moi soeurette...! Je vous souhaite tout le bonheur que vous méritez avec votre si joli petite famille (bisous à mes neveux chéris, Thomas et Antoine, qui ont assisté à leur première soutenance de thèse, je vous souhaite d'en faire une un jour aussi...mais, vous avez encore le temps de voir venir, va falloir apprendre à lire d'abord, hé oui!). Enfin merci à toi Julien, je me demande si je dois encore écrire quelque chose pour toi tellement tu me connais par cœur...Mon très cher frero, merci d'être qui tu es, toi qui es mon autre... Tu as toujours été à mes côtés et as toujours su me donner le bon conseil, toujours eu le bon mot, toujours su me faire pleurer de rire ou encore me faire passer les meilleures soirées...Je passe les meilleurs moments avec toi, merci pour tout. Tu as choisi la même voie que moi (bizarrement), alors à toi de jouer maintenant !!

Liste des abréviations

RMN ¹ H	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ¹³ C	Résonance magnétique nucléaire du carbone
CES (ou GPC)	Chromatographie d'exclusion stérique
ATG	Analyse thermogravimétrique
DSC	Analyse enthalpique différentielle
\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre
\overline{M}_w	Masse molaire moyenne en masse
$Ip = \overline{M}_w / \overline{M}_n$	Indice de polymolécularité
\overline{DP}_n	Degré de polymérisation moyen en nombre
\overline{DP}_w	Degré de polymérisation moyen en masse
[M]/[I]	Rapport du nombre total de moles de monomère sur le nombre total de moles d'amorceur
T	Température
Tg	Température de transition vitreuse
Conv.	Conversion
G _n	Génération n
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization)
ROMP	Polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (Ring-Opening Metathesis Polymerization)
RAFT	Polymérisation par addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization)
LCST	Température critique inférieure de solubilité (Lower critical Solution Temperature)
THF	Tétrahydrofurane
Et ₂ O	Diéthyléther
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
CHCl ₃	Chloroforme
DMF	N,N-diméthylformamide
DME	1,2-diméthoxyéthane
AIBN	2,2'-azobis(2-méthylproprionitrile)
DMSO	Diméthylsulfoxyde
MMA	Méthacrylate de méthyle
PS	Polystyrène
PB	Polybutadiène
POE	Polyoxyéthylène
PNIPAAM	Poly-N-isopropylacrylamide
K-Naph, Li-Naph	Naphtalène-potassium, naphtalène-lithium
sec-BuLi	Butyllithium secondaire

Tables Des Matières

POSITIONNEMENT DU SUJET	- 1 -
INTRODUCTION GENERALE	- 5 -
A. Les polymères dendronisés	- 5 -
I. Les polymères dendronisés : une nouvelle architecture dendritique	- 5 -
II. Voies de synthèses	- 7 -
1. La voie de greffage	- 8 -
2. La voie macromonomère	- 9 -
3. Synthèse par voie non covalente	- 10 -
4. Exemples	- 11 -
a. Préparation par greffage	- 11 -
b. Préparation par polymérisation de macromonomères	- 13 -
i. Polymérisation par étapes	- 13 -
ii. Polymérisation en chaîne	- 16 -
iii. Polymérisation « vivante » et « contrôlée »	- 20 -
III. Applications des polymères dendronisés	- 23 -
1. Les particularités des polymères dendronisés	- 23 -
a. Morphologie des polymères dendronisés	- 23 -
b. Commentaire sur les masses molaires	- 26 -
c. Notion de surface	- 27 -
2. Applications	- 28 -
B. La complexation ionique avec des systèmes dendritiques	- 31 -
I. Etude de la complexation ionique dans les systèmes dendritiques et les polymères	- 31 -
1. Polymères dendronisés	- 31 -
2. Dendrimères et polymères hyperramifiés	- 33 -
a. Les ligands phosphorés	- 34 -
b. Les ligands azotés	- 34 -
c. Les ligands soufrés	- 36 -
d. Les ligands macrocycliques	- 37 -
3. Les polymères à chaînes latérales POE	- 38 -
II. Les systèmes connus pour complexer l'argent	- 38 -
C. Les polymères thermosensibles en solution	- 41 -
I. Théorie et description du phénomène	- 41 -
II. Les systèmes connus dans l'eau	- 43 -
1. Le PNIPAAm et le POE	- 43 -
2. Dendrimères et polymères hyperramifiés	- 47 -
3. Polymères dendronisés	- 48 -
D. Bibliographie	- 50 -
PREPARATION DES MATERIAUX	- 55 -
A. Préparation de polymères dendronisés multi-allyliques et fonctionnalisation par des chaînes oxyéthylènes	- 57 -
I. Polymérisation anionique des macromonomères à branches allyles	- 58 -
1. Synthèse des macromonomères	- 60 -
2. Polymérisation anionique vivante	- 62 -
a. Généralités sur la polymérisation anionique vivante	- 62 -
b. Précédents résultats sur la polymérisation des macromonomères à branches allyles	- 66 -
c. Procédure expérimentale	- 67 -
i. Le montage	- 68 -

ii.	Les solvants	- 68 -
iii.	L'amorceur	- 69 -
iv.	Le protocole expérimental	- 69 -
v.	Purification du polymère	- 70 -
d.	Influence de la température et du solvant	- 70 -
e.	Rôle des groupes allyles sur les caractéristiques du polymère	- 75 -
i.	Synthèse des macromonomères	- 76 -
ii.	Polymérisations anionique/radicalaire	- 77 -
iii.	Commentaires	- 79 -
II.	Fonctionnalisation des branches allyles par des chaînes oxyéthylènes	- 82 -
1.	L'addition radicalaire de thiols	- 83 -
a.	Bibliographie	- 83 -
b.	Principe réactionnel	- 84 -
2.	Mise au point des conditions opératoires	- 85 -
a.	Procédure expérimentale	- 85 -
b.	Synthèse des molécules modèles	- 85 -
c.	Synthèse des chaînes oxyéthylènes à terminaison thiol	- 86 -
d.	Fonctionnalisation des molécules modèles	- 87 -
3.	Fonctionnalisation des polymères dendronisés	- 90 -
a.	Caractérisation par RMN	- 93 -
b.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge	- 95 -
c.	Caractérisation par analyse élémentaire	- 96 -
d.	Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique	- 97 -
e.	Commentaire sur l'ensemble des caractérisations	- 98 -
III.	Conclusion	- 100 -
B.	Polymérisation de macromonomères dendritiques à chaînes oxyéthylènes	- 103 -
I.	Synthèse des macromonomères	- 103 -
II.	Polymérisation radicalaire	- 104 -
III.	Conclusion	- 106 -
C.	Caractérisations des propriétés thermiques des polymères dendronisés à chaînes oxyéthylènes	- 108 -
I.	Analyse Thermogravimétrique	- 108 -
II.	Calorimétrie différentielle à balayage	- 109 -
D.	Conclusion	- 113 -
E.	Bibliographie	- 115 -
PROPRIETES DE RECONNAISSANCE IONIQUE DES POLYMERES FONCTIONNALISES		- 117 -
A.	Mise en évidence des propriétés de reconnaissance par extraction biphasique	- 118 -
I.	Principe de l'extraction biphasique	- 118 -
II.	Mode opératoire	- 121 -
III.	Résultats et discussion	- 122 -
B.	Etude de la complexation du cation argent	- 128 -
I.	Microcalorimétrie	- 129 -
1.	Principe	- 129 -
2.	Protocole expérimental	- 131 -
3.	Monomères et polymères bi-dendronisés	- 132 -
a.	Résultats	- 133 -
b.	Discussion	- 136 -
i.	Diagrammes énergétiques	- 138 -
ii.	Influence de divers facteurs	- 139 -
➤	Nature du contre-ion	- 139 -
➤	Compétition avec le sodium	- 140 -
➤	Sélectivité pour l'argent	- 140 -

iii.	Mode de coordination	- 141 -
iv.	Influence du solvant	- 143 -
4.	Monomères et polymères tri-dendronisés	- 145 -
a.	Résultats et discussion	- 145 -
C.	Conclusion	- 146 -
D.	Bibliographie	- 148 -
	COMPORTEMENT DES POLYMERES EN MILIEU AQUEUX	- 149 -
A.	Essais de mise en évidence d'un comportement mésomorphe	- 150 -
I.	Condition d'études	- 150 -
II.	Résultats	- 150 -
B.	Comportement thermosensible en milieu aqueux	- 151 -
I.	Détermination du point de trouble par spectrométrie UV-Visible	- 153 -
II.	Mise en évidence du phénomène d'agrégation par RMN ¹ H	- 159 -
III.	Etude thermodynamique par calorimétrie	- 160 -
C.	Etude de la structure par diffusion de rayons X aux petits angles	- 162 -
I.	Protocole et caractéristiques du polymère étudié	- 163 -
II.	Etude préliminaire de la structure par diffusion des rayons X aux petits angles	- 164 -
D.	Conclusion	- 169 -
E.	Bibliographie	- 171 -
	CONCLUSION GENERALE	- 173 -
	ANNEXES	- 179 -
	Appareils et services	- 179 -
	Synthèse des Dendrons	- 181 -
	Synthèse des Thiols	- 183 -
	Synthèse des monomères	- 185 -
	Synthèse des molécules modèles	- 193 -
	Procédure générale de polymérisation anionique vivante et de fonctionnalisation	- 196 -

Positionnement du sujet

L'élaboration d'architectures macromoléculaires de plus en plus complexes est motivée par le besoin de réaliser des nano-objets de morphologie particulière, des nouveaux matériaux nano-structurés ou encore (multi)fonctionnels pour conduire à la préparation de systèmes modèles ou à propriétés spécifiques. Le développement et l'essor des composés d'architecture dendritique s'inscrit dans cette démarche car ce sont des matériaux originaux qui ouvrent la voie à de nouvelles applications. L'originalité de ces systèmes provient notamment de la multiplicité des sites fonctionnels périphériques, de la présence de cavités internes ainsi que de leur conformation particulière due aux effets d'encombrement stérique.

Les polymères dendronisés constituent une classe particulière des systèmes dendritiques et sont caractérisés par la présence de dendrons sur chaque unité répétitive. L'encombrement stérique généré par la présence de dendrons volumineux sur chaque unité monomère induit un certain degré d'étirement du squelette polymère linéaire. Ces polymères peuvent donc idéalement présenter une anisotropie de forme, ou du moins s'écarter significativement, d'un point de vue topologique, de la forme globulaire d'un polymère linéaire classique pour s'approcher d'une morphologie cylindrique. Cette particularité confère un intérêt grandissant dans l'étude de cette nouvelle architecture dendritique car d'intéressantes propriétés peuvent émaner uniquement de la structure (relation structure-propriétés).

Les polymères dendronisés ont été découverts au début des années 1990. Les études se sont d'abord concentrées sur la mise au point et l'optimisation de la synthèse de ces objets de haut poids moléculaire et à fort encombrement stérique, qui constitue un véritable défi synthétique pour les chimistes. Les différentes stratégies de synthèse étant désormais bien explorées, l'intérêt se dirige plutôt aujourd'hui vers l'élaboration de matériaux fonctionnels et/ou de morphologie particulière pour des applications spécifiques.

C'est dans ce contexte que se situe notre travail de thèse. Nous cherchons à synthétiser des systèmes dendritiques fonctionnalisés en vue d'explorer des propriétés et applications

nouvelles. Plus précisément, l'objectif de cette thèse est de synthétiser des séries de polymères dendronisés hyperfonctionnalisés par des chaînes oxyéthylènes dans le but d'étudier leurs propriétés de reconnaissance ionique et leur comportement en milieu aqueux.

Les poly(oxyéthylène)s linéaires sont des polymères neutres, solubles dans l'eau, non-immunogènes et non toxiques. Leurs analogues non-linéaires sont très intéressants de par leurs nombreuses propriétés et deviennent donc extrêmement populaires dans les applications biomédicales en tant qu'agents pour la libération (contrôlée) de médicaments ou encore le traitement de surface pour des implants biomédicaux. D'autre part ils constituent de bons stabilisants et peuvent être utilisés comme émulsifiants. Par ailleurs, la grande mobilité des chaînes oxyéthylènes associée à leur affinité pour certains ions en font de bons conducteurs ioniques avec des applications dans l'élaboration de batteries à lithium. Ces polymères peuvent ainsi être exploités dans des domaines variés et constituent donc des systèmes très intéressants à étudier, notamment aussi lorsqu'ils sont associés à des parties hydrophobes pour former des polymères amphiphiles.

Les polymères dendronisés offrent la possibilité d'introduire une grande densité de chaînes oxyéthylènes et de localiser ces chaînes sur les branches périphériques de manière à former une enveloppe oxyéthylène plus ou moins dense. Notre choix s'est porté sur la synthèse de polystyrènes porteurs de dendrons de type carbosilanes de première génération. La densité des sites fonctionnels peut alors être ajustée en variant le nombre de dendrons sur les unités styrène de manière à introduire jusqu'à 6 ou 9 branches oxyéthylènes par unité de répétition du polymère.

Deux voies de synthèse sont explorées dans ce travail.

La première consiste à préparer au préalable des séries de polymères dendronisés multi-allyliques de caractéristiques contrôlées en utilisant la technique de polymérisation anionique vivante. Une étape ultérieure de greffage (post-polymérisation) permet de fonctionnaliser les groupes allyles du polymère par de courtes branches oxyéthylènes. Par cette voie de synthèse nous pouvons donc ajuster finement les paramètres des polymères dendronisés en jouant sur la taille des chaînes polymère (polymérisation contrôlée), sur la densité des branches oxyéthylènes greffées (nombre de dendrons par unité monomère) et sur leur longueur (2 ou 3 motifs oxyéthylènes).

La seconde voie de synthèse vise à vérifier si ces polymères dendronisés à branches oxyéthylènes peuvent être obtenus de manière plus rapide, en polymérisant directement des

macromonomères fonctionnalisés par des chaînes à trois motifs oxyéthylènes par voie radicalaire classique.

Les polymères dendronisés fonctionnels sont ensuite explorés du point de vue de leurs propriétés de reconnaissance ionique, d'une part, et de leur comportement thermodynamique dans l'eau, d'autre part. Au commencement de cette thèse, les exemples de polymères dendronisés hydrophiles étaient rares et ce type d'études n'avait pas été entrepris. L'affinité pour certains cations a été étudiée car on pouvait s'attendre à des comportements singuliers compte tenu de la forte densité de chaînes coordinantes en périphérie des polymères. Celle-ci devrait d'ailleurs évoluer en fonction de l'encombrement stérique. Il nous paraissait également intéressant de comparer les propriétés de reconnaissance ionique de nos polymères avec celles d'autres systèmes à chaînes latérales oxyéthylènes.

Le comportement de nos polymères dans l'eau a ensuite été étudié en fonction de différents paramètres, notamment la taille des polymères mais aussi la balance hydrophile/hydrophobe en jouant sur la densité et la longueur des branches oxyéthylènes. Nous avons d'abord vérifié si en milieu concentré, le facteur de forme et le caractère amphiphile était capable d'induire la formation d'organisation supramoléculaire de type mésomorphe lyotrope.

Nous avons ensuite étudié en milieu dilué, les phénomènes de solubilité et d'agrégation thermo-induite de nos polymères afin de préciser les paramètres pertinents qui les régissent et de les comparer à d'autres systèmes classiques. Enfin, nous avons entrepris une étude préliminaire par diffusion de rayons X aux petits angles d'un représentant de nos polymères en milieu dilué dans l'eau et dans le THF, pour mettre en évidence l'anisotropie de forme et en évaluer les paramètres structuraux.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre dresse un état de l'art sur les polymères dendronisés. Il est également décrit des études de complexation ionique sur des systèmes dendritiques, ainsi que des matériaux à propriété thermosensible dans l'eau, basée essentiellement sur la présence de motifs oxyéthylènes.

Le deuxième chapitre présente la synthèse des polymères à chaînes latérales oxyéthylènes. Deux voies de synthèse y sont décrites. La première consiste en la préparation en deux étapes de ces polymères, par préparation de séries de polymères dendronisés multi-allyliques par

polymérisation anionique, suivie de leur fonctionnalisation par des chaînes oxyéthylènes. La seconde consiste à synthétiser des macromonomères porteurs de chaînes oxyéthylènes et de les soumettre à une polymérisation radicalaire classique. Le comportement thermique des polymères en masse est ensuite commenté.

Le troisième chapitre porte sur l'étude des propriétés de reconnaissance ionique des polymères synthétisés. Il décrit les résultats des deux approches utilisées, à savoir des expériences d'extraction biphasiques puis le suivi de la complexation en milieu homogène par microcalorimétrie permettant d'accéder aux caractéristiques thermodynamiques des complexes formés.

Le dernier chapitre examine de manière globale le comportement de ces polymères en milieu aqueux. Nous y détaillons le comportement dans les domaines concentrés et dilués afin de vérifier leurs propriétés d'organisation et de solubilité dans ces deux domaines. Nous y rapportons également une étude préliminaire de la conformation des objets en solution aqueuse diluée.

Introduction Générale

Ce travail de thèse se place dans un contexte multidisciplinaire en raison des différentes propriétés que présentent les polymères synthétisés dans cette étude. Pour la clarté de ce mémoire, nous allons donc aborder dans cette introduction les méthodes de synthèse, les propriétés singulières et les applications possibles des polymères dendronisés. Nous traiterons également des principaux travaux décrivant la complexation ionique par des systèmes dendritiques avant de finalement décrire les polymères sensibles à des effets de température en solution qui constituent les deux principales propriétés étudiées dans ce travail.

A. Les polymères dendronisés

I. Les polymères dendronisés : une nouvelle architecture dendritique

Les polymères dendronisés ont été découverts suite au développement des molécules à architectures dendritiques qui a commencé à la fin des années 1970.¹⁻³ En effet, c'est à cette période que la première synthèse en cascade de molécules que l'on appelle communément aujourd'hui dendrimères a été publiée. Ce type de macromolécule avait déjà été conceptualisé par Flory dans les années 1940.⁴⁻⁶ Les dendrimères sont des macromolécules composées d'un point focal sur lequel sont attachées des molécules de structure arborescente, appelés dendrons. Ces dendrons possèdent des segments linéaires et des points de ramifications qui définissent leur génération (Figure 1). Le fait que ces dendrons soient connectés les uns aux autres par une petite molécule, pratiquement ponctuelle conduit le plus souvent à une importante congestion stérique en périphérie du dendrimère. Cette propriété remarquable de congestion des dendrimères permet de considérer les dendrimères comme des conteneurs ou des boîtes moléculaires^{7, 8} et donc comme des entités possédant une forme sphérique pour lesquelles la notion de surface peut être définie. Depuis leur découverte il y a 30 ans, les macromolécules dendritiques ont ainsi fait l'objet d'importants travaux de recherche d'un

point de vue synthétique, analytique et appliqué.⁹⁻¹³ Des synthèses à l'échelle industrielle ont même été proposées et réalisées.^{2, 14-16}

Les polymères dendronisés n'ont vraiment été étudiés qu'au milieu des années 1990. C'est dans un brevet de Tomalia qu'il est fait mention des premiers polymères dendronisés.¹⁷ Cette nouvelle famille de macromolécules est constituée d'une chaîne polymère linéaire sur laquelle sont greffés des dendrons de manière régulière, c'est à dire sur chaque unité répétitive (Figure 1).¹⁸⁻²¹

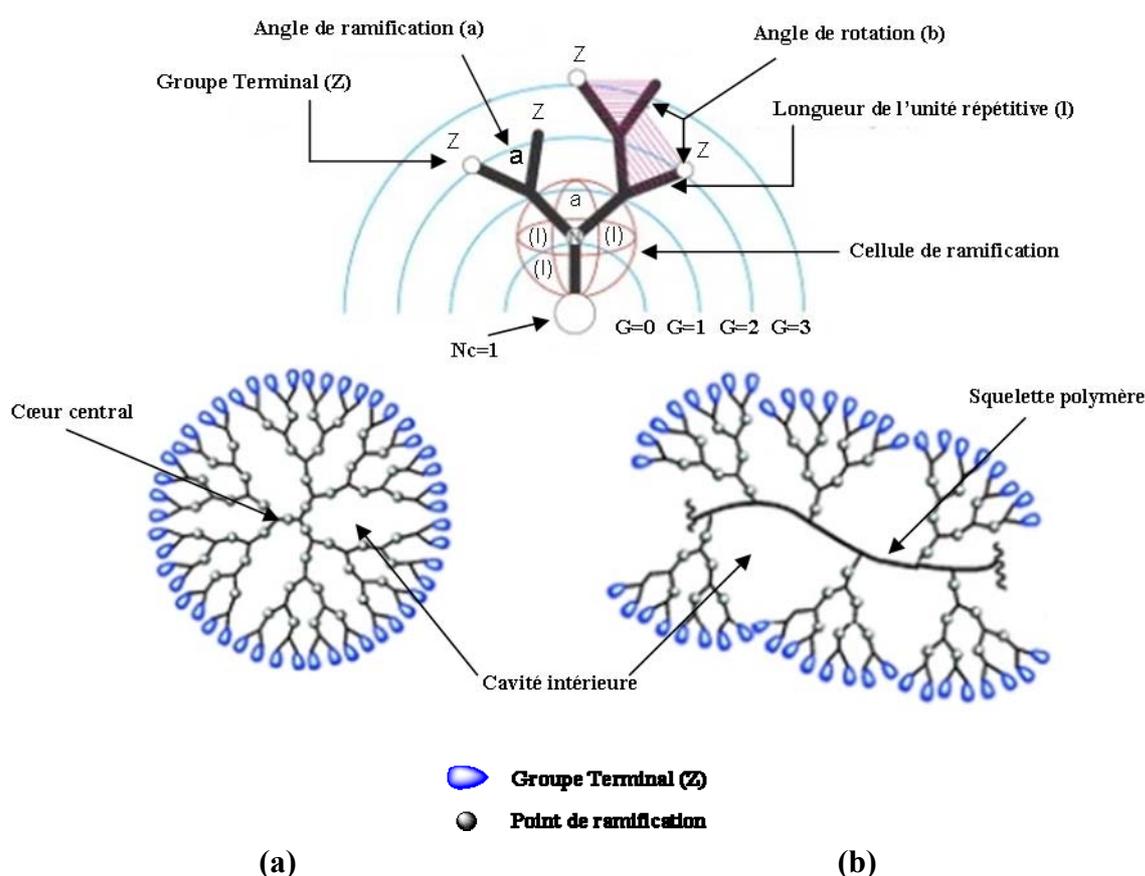


Figure 1. Schéma d'un dendron (haut), d'un dendrimer (a) et d'un polymère dendronisé (b) de 3ème génération.

Ces systèmes ont fait l'objet d'une description plus détaillée dans une publication de 1998.²² Ces polymères dendronisés sont préparés par voie divergente en faisant croître des dendrons de type poly(amidoamine) (PAMAM) par une succession d'additions de Michael de l'amine sur l'acrylate de méthyle suivie d'une amidation avec de l'éthylène diamine sur une chaîne polymère linéaire de type poly(éthylène imine) (PEI).

Plusieurs auteurs ont apporté une contribution majeure dans le domaine des polymères dendronisés :

- i\ En 1992 Hawker et Fréchet, très actifs dans la synthèse de dendrimères, ont reconnu que cette architecture « hybride » entre dendrimères et polymères linéaires pouvait être une cible intéressante et constituer la prochaine étape dans la création de nouvelles architectures moléculaires. Ils ont ainsi greffé une unité styrène sur des polyéthers aromatiques appelés « dendrons de Fréchet » et ont copolymérisé les macromonomères ainsi obtenus avec du styrène.²³
- ii\ Percec et coll. travaillant dans le domaine des cristaux liquides ont mis en évidence le rôle prédominant de la géométrie dans les processus d'auto-assemblage de polymères constitués de chaînes latérales à géométrie conique (« taper-shaped »).²⁴⁻²⁸
- iii\ Enfin Schlüter et coll. ont synthétisé des polymères avec des squelettes conjugués et ont été les premiers à reconnaître l'influence de dendrons sur la conformation du squelette et la forme générale des polymères, conduisant à des objets rigides et de morphologie cylindrique.²⁹

Dans ce contexte le terme de polymères dendronisés fut adopté assez rapidement.

II. Voies de synthèses

Il existe deux stratégies pour préparer les polymères dendronisés de façon covalente :^{20, 21}

- La première consiste à greffer les dendrons sur une chaîne de polymère linéaire préformée (voie du greffage, Figure 2). Le greffage des dendrons peut être effectué en plusieurs étapes successives (greffage divergent ou « graft-from » en anglais) ou en une étape (greffage convergent ou « graft-onto » en anglais).

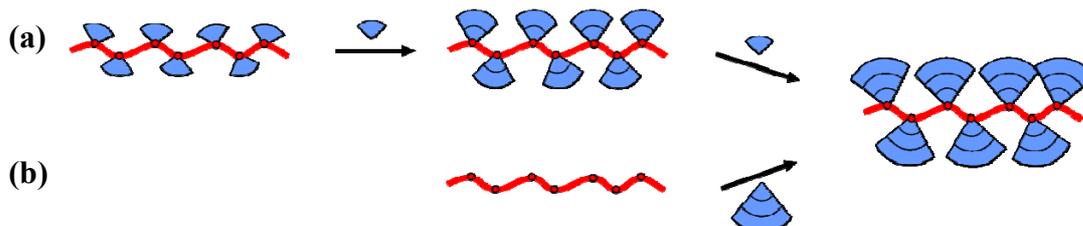


Figure 2. Schéma de synthèse par la voie de greffage : (a) voie de greffage divergente, (b) voie de greffage convergente.

- La seconde stratégie de synthèse des polymères dendronisés consiste à utiliser un monomère (ou un précurseur de polycondensation) porteur du dendron de la taille finale souhaitée, et à le soumettre à une polymérisation en chaîne ou à une polymérisation par étapes par condensation (voie « macromonomère », Figure 3).

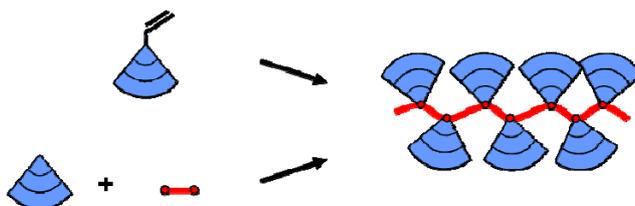


Figure 3. Schéma de synthèse par voie macromonomère.

Nous allons maintenant comparer ces deux voies de synthèse d'un point de vue général, en précisant notamment leurs avantages et leurs limites, puis nous présenterons quelques exemples qui permettront de bien cerner les problèmes associés à chacune de ces voies de synthèse.

1. La voie de greffage

La voie de greffage convergente consiste à greffer un dendron de la génération désirée sur une chaîne polymère linéaire portant des groupes fonctionnels réactifs. Les réactions de fonctionnalisation post-polymérisation sont intrinsèquement difficiles à réaliser avec efficacité en raison de la conformation en pelote des chaînes polymères flexibles qui rend les sites fonctionnels difficilement accessibles. Dans le cas des polymères dendronisés le greffage est encore plus difficile car le point focal réactif des dendrons peut lui-même être confiné à l'intérieur des branches dendritiques. Ainsi cette limitation de diffusion peut seulement être évitée par un dépliage successif de la chaîne polymère. Ce changement de conformation est défavorisé entropiquement et doit donc être compensé par de fortes enthalpies de réaction et/ou de solvation. Un degré de conversion élevé ne pourra donc être atteint qu'avec des réactions de couplage très efficaces. Un autre problème de la synthèse par voie convergente est lié à la polymolécularité des produits de départ qui rend la purification des polymères possédant des défauts structuraux difficiles car ceux-ci ne constitueront qu'une contribution supplémentaire à la polymolécularité globale et ne sont donc pas assez différents pour pouvoir

être différenciés et séparés. Ainsi il n'est pas surprenant que la méthode convergente n'ait pas beaucoup été employée pour la synthèse de polymères dendronisés.

Dans le cas du greffage divergent, les dendrons sont construits par étapes successives, directement sur un squelette polymère préformé typiquement par un protocole combinant successivement des étapes de couplages et de déprotections. Les problèmes rencontrés sont similaires à ceux de la synthèse par voie convergente, en particulier pour les polymères avec des dendrons de génération élevée, où le grand nombre de réactions de couplages simultanées est propice à la formation de défauts dans la structure. Cependant un avantage de cette méthode est la possibilité d'un étirement de la chaîne polymère à mesure de la dendronisation. La voie divergente semble de ce point vue plus aisément réalisable et il existe beaucoup plus d'exemples pour cette voie de synthèse.

2. La voie macromonomère

La seconde stratégie consiste à polymériser un monomère dendritique aussi appelé macromonomère. Ce terme prend en compte la nature oligomérique (dendritique) de ces monomères qui sont déjà des molécules à haute masse molaire.³⁰

L'avantage de cette stratégie de synthèse est que le polymère dendronisé est synthétisé en une seule étape et que les macromolécules ainsi formées possèdent des dendrons identiques sur chaque unité répétitive. L'inconvénient majeur est lié à l'encombrement stérique des monomères qui peut influencer la cinétique des réactions de polymérisation. Les vitesses de polymérisation peuvent devenir très lentes et des réactions parasites peuvent alors entrer en compétition. Cela peut inhiber la croissance des chaînes ou encore engendrer des réactions secondaires menant à des polymères avec de grandes distributions de masses. L'efficacité de la polymérisation et les caractéristiques des polymères obtenus (\overline{DP}_n , polymolécularité) sont alors très dépendantes de la technique de polymérisation choisie, du monomère utilisé et de sa pureté.

La voie macromonomère, à en juger par le nombre de travaux publiés, constitue une approche très performante pour obtenir des polymères dendronisés. De nombreuses techniques de polymérisation ont ainsi été utilisées à cet effet telles que i/ des polymérisations par étapes par condensation, ii/ des polymérisations radicalaires classiques, iii/ des polymérisations vivantes iv/ des polymérisations radicalaires contrôlées.

En résumé, les effets stériques constituent le facteur principal qui limite la synthèse des polymères dendronisés. Pour la voie de synthèse par greffage, la limitation se traduit par le greffage incomplet des dendrons ou l'apparition de défauts dans la structure dendritique. Pour la voie macromonomère, elle se traduit essentiellement par l'obtention d'oligomères de faibles degrés de polymérisation. Ces constats montrent qu'il existe un réel défi pour les chimistes à préparer des polymères dendronisés de masse moléculaire élevée et présentant une structure dendritique parfaite.

3. Synthèse par voie non covalente

Depuis quelques années, la littérature mentionne des polymères dendronisés préparés à partir d'interactions non covalentes. Les exemples traitent de la préparation de polymères dendronisés en attachant par interactions non covalentes des dendrons sur un squelette polymère avec des sites de reconnaissance. D'un point de vue de la stratégie de synthèse cela s'intègre dans la voie de greffage convergente ainsi, pour les raisons mentionnées précédemment, la fonctionnalisation par auto-assemblage doit mettre en œuvre des systèmes à très forte affinité pour complexer les dendrons sur les squelettes polymères. Stoddart et coll.³¹ ont ainsi publié la synthèse de polyacétylènes et de polystyrènes porteurs de macrocycles éthers couronnes de type dibenzo[24]couronne-8 (DB24C8). La fonctionnalisation est effectuée par la complexation de dendrons modifiés au point focal par des motifs dialkylammonium avec les unités éthers couronnes (Figure 4). Cela résulte en la formation de pseudorotaxanes stabilisés par liaisons hydrogènes entre l'ammonium secondaire et les oxygènes de l'éther couronne ainsi que par la contribution d'autres liaisons hydrogènes, d'interactions π - π et d'interactions électrostatiques.

Des polymères de générations 1 à 3 sont formés par mélange stoechiométrique 1:1 dans du CH_2Cl_2 et caractérisés par RMN ^1H , par chromatographie d'exclusion stérique et par diffusion dynamique de la lumière. Les résultats des différentes techniques montrent que le taux de greffage diminue avec l'augmentation de la taille du dendron et que parallèlement le rayon hydrodynamique augmente avec ce même facteur. Les taux de fonctionnalisation obtenus sont importants, compte tenu de la méthode utilisée, ils varient entre 92%, 86% et 70% pour les polyacétylènes de génération 1, 2 et 3 respectivement. La réversibilité de la formation des polymères dendronisés a également été étudiée en jouant sur le pH de la solution. Il a été montré que malgré une légère dégradation, les systèmes étaient quantitativement réversibles

sur plusieurs cycles, permettant ainsi d'ajuster la conformation du squelette par ajout approprié d'une base ou d'un acide.

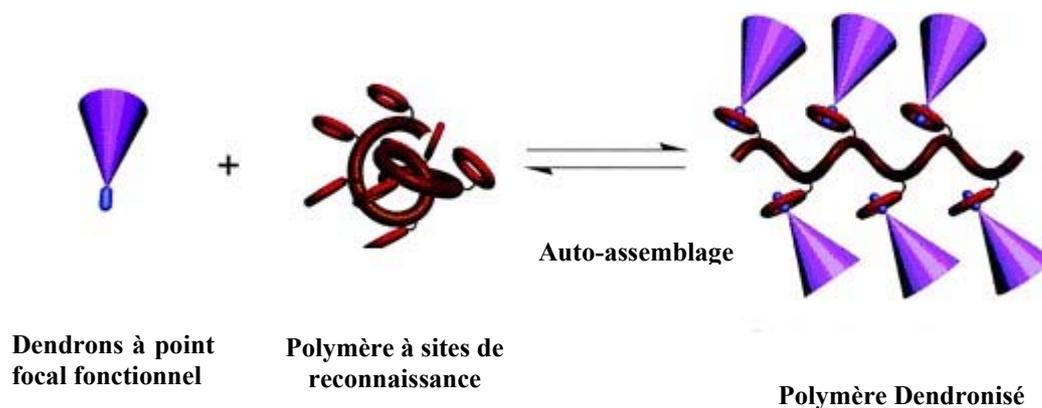


Figure 4. Schéma de la synthèse de polymères dendronisés par complexation d'ammoniums par des éthers couronne.³¹

Jiang et coll.³² ont par ailleurs préparé des polymères dendronisés par liaisons hydrogène entre les groupes pyridine d'un poly(4-vinylpyridine) et des dendrons de Fréchet possédant une fonction acide carboxylique au point focal. La synthèse de polymères de génération 1 à 3 est effectuée par mélange des différents composants dans du chloroforme. Les auteurs ne décrivent cependant que de faibles taux de fonctionnalisation (entre 3 et 30% pour la 3^{ème} génération) et décrivent l'auto-assemblage de ces systèmes en vésicules de différentes morphologies selon le taux de greffage, allant de grandes vésicules à parois fines à de petits globules à parois épaisses en augmentant le taux de fonctionnalisation de 3 à 30%.

4. Exemples

a. Préparation par greffage

Pour la synthèse par la voie par greffage on peut citer les travaux de Fréchet et coll.^{33, 34} qui ont synthétisé par voie divergente des polymères polyhydroxylés de la génération 1 à la génération 5 (Figure 5) à partir de poly(4-hydroxystyrène) de faible polymolécularité ($I_p=1,14$) et de grandes masses molaires ($\overline{M}_w=153$ kDa ; $\overline{DP}_w=1280$). La croissance dendritique est effectuée par une alternance de réactions très efficaces d'estérification et de déprotection. Ces travaux font suite à la préparation du même type de polymères dendronisés mais beaucoup plus petits ($\overline{DP}_w=40$ et 90) pour lesquels des difficultés de synthèse s'étaient manifestées dès la génération 3 en raison de problèmes de solubilité et de réactions

obtenue pour la première génération, la synthèse du polymère de 2^{ème} génération ne se fait qu'avec une conversion de 84% alors que la 3^{ème} génération n'est pas obtenue (Figure 6).

Kim et coll. ont préparé des poly(siloxanes) similaires (Figure 6)³⁶ fonctionnalisés par la même procédure mais possédant des dendrons avec un degré de ramification double à la différence de la ramification triple rapportée précédemment. Similairement à l'exemple précédent, le polymère de 3^{ème} génération n'a pas pu être obtenu bien que l'encombrement stérique lié aux dendrons soit moindre.

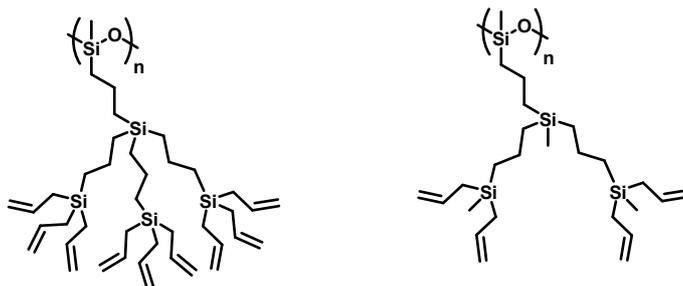


Figure 6. Polysiloxanes dendronisés à branches terminales allyliques préparés par voie divergente.^{35, 36}

b. Préparation par polymérisation de macromonomères

Un nombre conséquent de travaux sur la polymérisation de macromonomères a été publié à ce jour. Une large gamme de monomères et de nombreuses techniques de polymérisation ont été testées avec plus ou moins de succès. Certaines méthodes permettent désormais d'obtenir des polymères à haute masse molaire, spécialement lorsque les polymérisations sont conduites en masse ou en milieu très concentré. Nous allons nous intéresser à quelques exemples traitant des différents types de polymérisation utilisés dans la synthèse de polymères dendronisés.

i. Polymérisation par étapes

La polymérisation par étapes est effectuée en faisant réagir deux groupes fonctionnels A et B par des réactions classiques d'addition ou de condensation. Pour ce faire, des monomères difonctionnels (de type AB) doivent être homopolymérisés, ou alternativement une paire de monomères (de type AA et BB) peut être copolymérisée. La pureté des monomères et leur stoechiométrie sont des facteurs déterminants pour le bon déroulement de la polymérisation. Ces conditions sont difficiles à obtenir dans le cas de monomères dendritiques de fortes masses qui sont souvent difficiles à purifier et pour lesquels une stoechiométrie exacte n'est pas évidente à obtenir en particulier si le co-monomère est de faible masse molaire. L'utilisation de monomères difonctionnels de type AB résolvant les problèmes de

stœchiométrie n'a pas été rapportée dans la littérature pour les polymères dendronisés, sans doute à cause de difficultés de synthèse des dendrons.

Les polymérisations sont souvent lentes et les taux de conversion généralement faibles à cause du fort encombrement stérique. Ainsi les synthèses de polymères dendronisés par cette technique se font souvent sur une longue durée et dans des conditions rigoureuses.

La synthèse de polymères dendronisés par polymérisation par étapes est utilisée notamment pour préparer des polymères à squelettes conjugués dans le but d'étudier leurs propriétés opto-électroniques. Ainsi Aida et coll.³⁷ ont synthétisé des poly(phénylène éthylnylènes) capables de présenter de l'électroluminescence dans le bleu. Ils ont ainsi attaché des dendrons de type poly(benzyléthers) de génération 2 à 4 sur des diéthynylbenzènes (Figure 7). Ils les ont ensuite condensés par un couplage de Sonogashira avec des 1,4-diiodobenzènes. Pour les générations 2 et 3 la réaction s'effectue en deux jours, par contre il leur a fallu un temps de réaction de deux semaines pour pouvoir obtenir le polymère de quatrième génération, ce qui montre bien un effet de diminution de réactivité lié à l'augmentation de taille des dendrons.

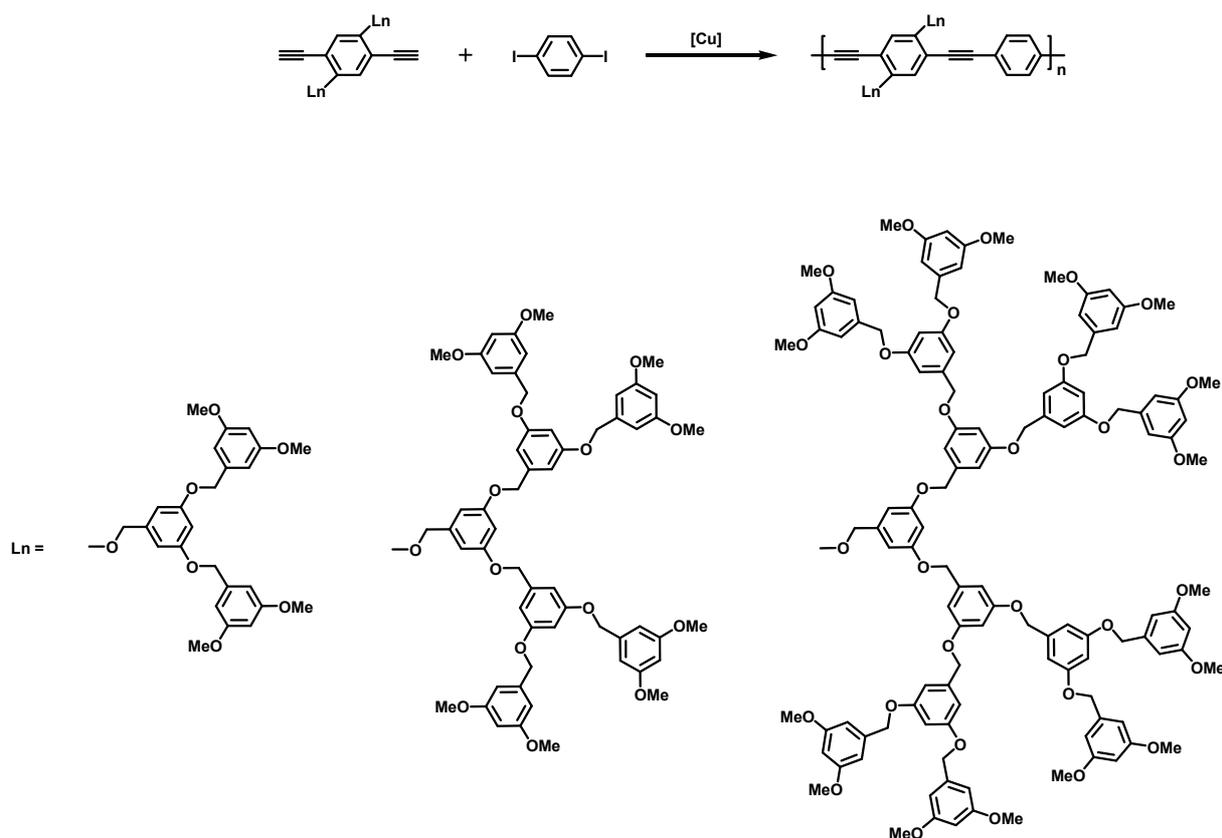


Figure 7. Synthèse de polymères dendronisés de génération 2 à 4 par couplage de Sonogashira.³⁷

Schlüter et coll. ont également effectué un travail remarquable dans la préparation de polymères dendronisés par polymérisation par étapes en s'intéressant notamment à la réaction

de couplage de Suzuki (Figure 8).³⁸ Ils ont également synthétisé des polymères de quatrième génération par cette méthode en montrant l'importance de la stœchiométrie sur le bon déroulement de la synthèse.

Ils ont ainsi développé la synthèse de polyarylènes dendritiques de génération 1 à 4.³⁹⁻⁴¹ Dans un premier temps ils ont pu montrer que la préparation de polymères jusqu'à la génération 4 était possible mais que seulement des oligomères pouvaient être synthétisés. Ils ont alors supposé que la gêne stérique n'était pas l'unique raison de ces faibles conversions mais plutôt que la différence de masse entre le monomère dendronisé et l'ester de l'acide benzodiboronique ($3500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement) rendait difficile l'obtention de conditions stœchiométriques. Ils ont ainsi optimisé la synthèse des macromonomères pour passer à la préparation de produits à l'échelle de 15g au lieu de celle du gramme, préalablement effectuée, obtenant ainsi un meilleur contrôle de la stœchiométrie de la réaction. Les polycondensations ont été ensuite effectuées dans des conditions classiques dans un mélange THF/ NaHCO_3 en présence d'un catalyseur au palladium pendant 3 à 7 jours. Les auteurs ont ainsi établi que, malgré l'encombrement stérique, des polymères de grande taille pouvaient être obtenus ($\overline{M}_w = 639\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en optimisant rigoureusement le rapport molaire entre les deux monomères dans une gamme étroite de composition (1,000/0,095 à 1,000/1,005).

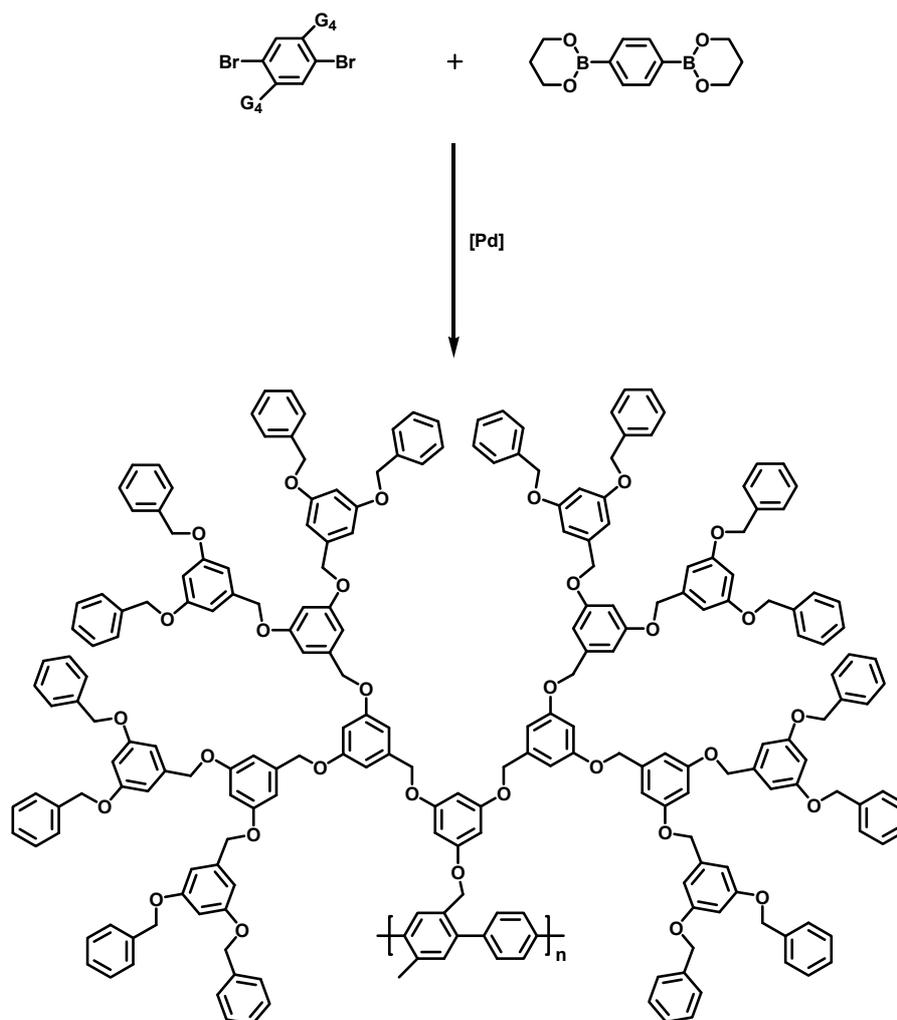


Figure 8. Synthèse de polymère dendronisé de 4^{ème} génération par couplage de Suzuki.³⁸

D'autres auteurs comme Müllen^{42, 43} ou Bao⁴⁴ ont également utilisé d'autres types de couplage pour préparer des polymères à squelettes conjugués, enrobés d'une couche dendritique.

ii. Polymérisation en chaîne

Dans une polymérisation en chaîne, le centre actif (qui peut être un radical, un anion, un cation, etc....) est généré lors d'une étape d'amorçage. La propagation est ensuite assurée par addition de monomères sur le centre actif de la chaîne en croissance. Cependant il existe toujours une possibilité de détruire le centre actif par des réactions de transfert ou de terminaison. Ces réactions secondaires sont statistiques et ont pour conséquence, en général, une augmentation de la distribution en masse des polymères formés (celle-ci est en effet influencée par les taux relatifs des réactions de propagation, de transfert et de terminaison).

Typiquement une polymolécularité de 2 est obtenue dans un procédé radicalaire classique ce qui signifie que même pour les polymères de haute masse molaire, une quantité importante d'oligomères peut être présente.

Une des principales difficultés pour obtenir des polymères de grande masse est liée à la cinétique de la polymérisation, la réaction de propagation devant être rapide en comparaison des réactions de transfert et de terminaison. Concernant les polymères dendronisés, le volume important des parties dendritiques gêne la diffusion des monomères vers le centre actif, ce qui a pour effet de diminuer considérablement la cinétique de propagation. La cinétique de polymérisation devenant plus lente, les réactions de transfert ou de terminaison peuvent devenir significatives.

Le premier polymère dendronisé synthétisé par polymérisation en chaîne a été réalisé par Fréchet et coll, par copolymérisation statistique (radicalaire classique) du styrène avec du styrène dendronisé par des polyéthers.²³

Sur la base de travaux montrant une auto-organisation de dendrons de forme conique en phase mésomorphe cubique,^{45, 46} Percec a mis en évidence un phénomène d'auto-accélération de la cinétique de polymérisation pour des monomères dendritiques de génération 2 porteurs de chaînes latérales en C₁₂ (Figure 9).⁴⁷

En attachant des fonctions méthacrylate et styrène à ces dendrons, les propriétés d'auto-organisation sont maintenues. Cette organisation est à l'origine de l'auto-accélération de la polymérisation car la concentration en groupes polymérisables devient localement importante et induit des vitesses de propagation élevées. Ainsi, en soumettant ces macromonomères à une polymérisation radicalaire en milieu concentré, des polymères avec des degrés de polymérisation et un taux de conversion élevés ont pu être préparés. Un mécanisme basé sur une auto-organisation des monomères en sphères (pour $\overline{DP}_n < 20$) puis en cylindres (pour $\overline{DP}_n > 20$) a été proposée (Figure 10).

De plus, l'encombrement stérique réduit de manière significative le taux de réactions de transfert.

Les résultats obtenus sont impressionnants puisqu'il a été possible de préparer des poly(méthacrylates) dendronisés de masse molaire $\overline{M}_n > 6.10^6$ (avec polymolécularité $I_p \approx 3,3$), ce qui correspond à des \overline{DP}_n environ 300 fois supérieurs à ce que l'on obtiendrait typiquement pour un poly(méthacrylate de méthyle) préparé dans des conditions similaires.

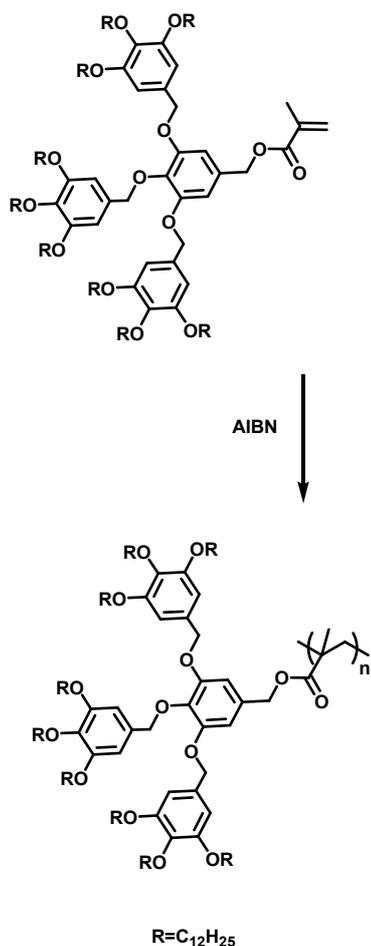


Figure 9. Synthèse de polymères dendronisés de 2^{ème} génération à chaînes latérales coniques.⁴⁷

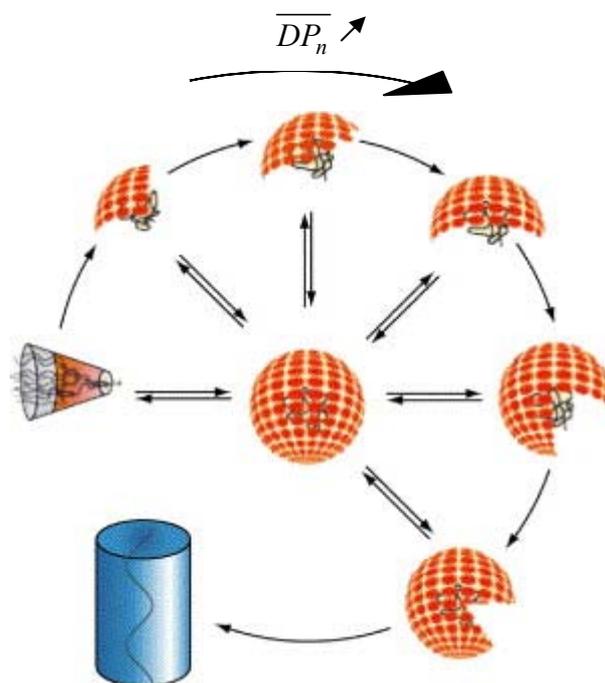


Figure 10. Auto-organisation des polymères en fonction de l'accroissement du degré de polymérisation.

Le résultat de la polymérisation des phénylacétylènes dendronisés de Oikawa et coll.⁴⁸ est également remarquable de par le fort encombrement stérique de la macromolécule dendritique, son caractère conjugué et la présence de groupes potentiellement réactifs de types éthylnyles et triméthylsilyles (Figure 11). Les auteurs ont utilisé une polymérisation catalysée au rhodium qui leur a permis d'obtenir des polymères de grandes masses et de faible polymolécularité ($\overline{M}_w = 2\,500\,000$; $I_p = 1,4$).

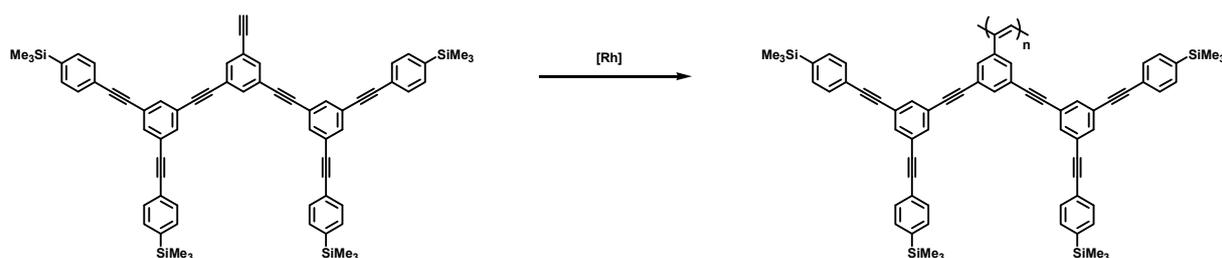


Figure 11. Synthèse de poly(phénylacétylènes) dendronisés par polymérisation catalysée au rhodium.⁴⁸

Schlüter et coll. ont récemment publié la préparation d'une série homologue de polymères allant de la première à la cinquième génération, ce qui constitue aujourd'hui les polymères dendronisés de plus haute génération synthétisés par voie macromonomère.⁴⁹ Les auteurs décrivent la synthèse de macromonomères de type poly(benzylamides) de génération 1 à 5 portant en périphérie des esters protégés par des groupes *t*-butyles permettant de préparer des polymères à surface fonctionnelle (Figure 12). La synthèse des monomères est très efficace et une attention particulière a été portée pour l'obtention d'un grand degré de pureté car il a été montré que cela avait une grande influence sur la polymérisation. Une série homologue de polymères de génération 1 à 4 a pu être obtenue par voie radicalaire dans le DMF amorcée par 0,5-1,5 mol% d'AIBN (azobis-isobutyronitrile). A partir de la seconde génération, il est clairement observé une diminution du degré de polymérisation avec l'augmentation du nombre de génération ($\overline{DP}_n = 2500-5000$ pour G2 ; $\overline{DP}_n = 700-1300$ pour G3 ; $\overline{DP}_n = 10-50$ pour G4). Les tentatives d'homopolymérisation du monomère de cinquième génération n'ont pas abouti. Mais un essai de copolymérisation en présence de 100 équivalents de *p*-méthoxystyrène a cependant pu montrer que le groupe polymérisable peut être « atteint » par d'autres monomères plus petits et plus réactifs.

Une approche intéressante qui a commencé à être développée par ces auteurs concerne la polymérisation dans du dioxyde de carbone supercritique qui permet de repousser la limite du degré de polymérisation. Des essais préliminaires ont d'ailleurs montré que pour le polymère de troisième génération des polymères de masse trois à cinq fois supérieure peuvent être atteintes.⁵⁰

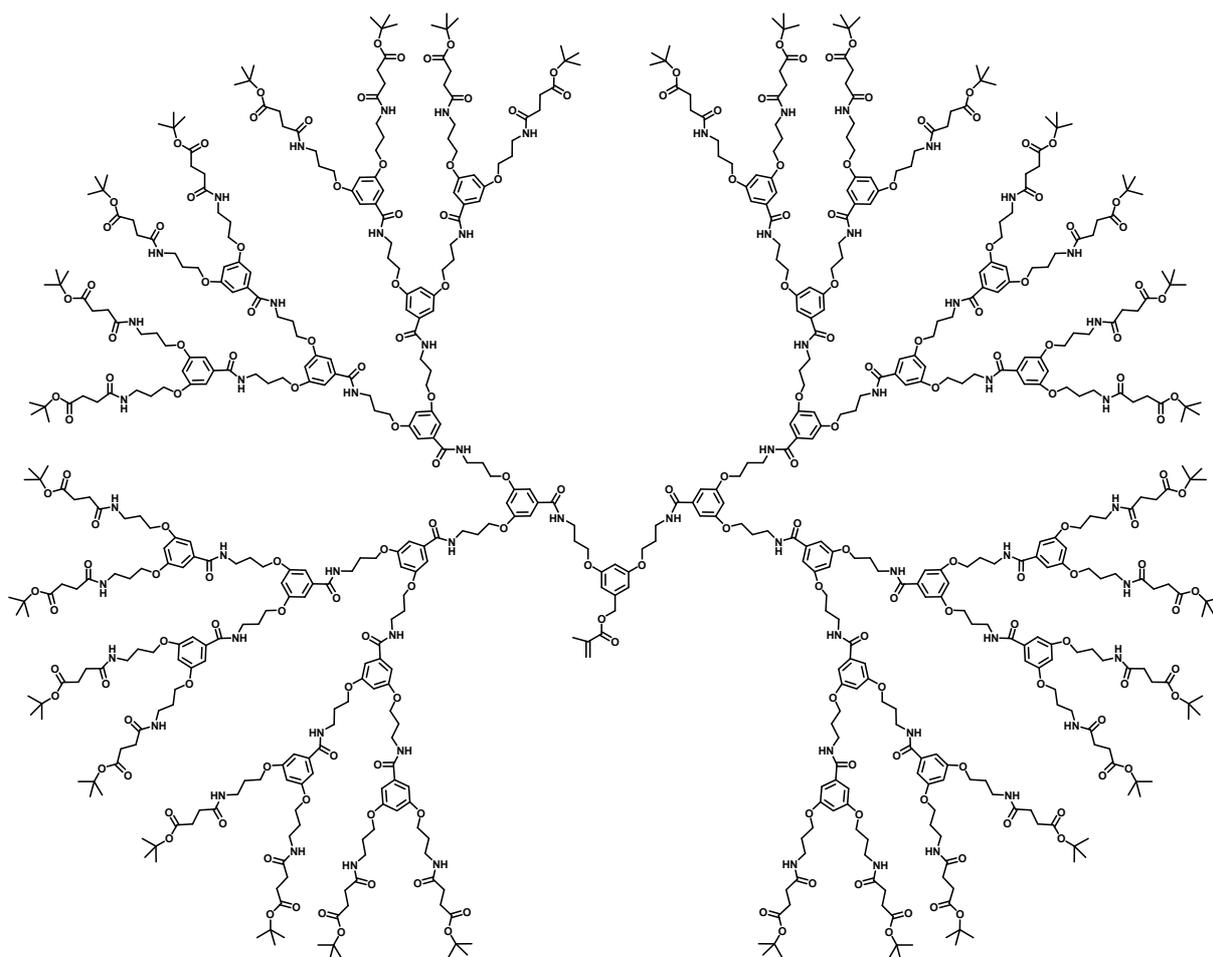


Figure 12. Monomère de 5^{ème} génération synthétisé par Schlüter et coll. qui a pu être copolymérisé en présence de *p*-méthoxystyrène.⁴⁹

iii. Polymérisation « vivante » et « contrôlée »

Comme mentionné précédemment les techniques de polymérisation en chaîne classique conduisent à la formation de polymères avec de grandes distributions en masse. Bien souvent pour les polymères dendronisés, les indices de polymolécularité sont encore plus élevés à cause de modifications de cinétiques (liées à des problèmes de diffusion, de solubilité et d'inhomogénéité) et de réactions de transfert.

Les techniques de polymérisation vivante permettent par contre un très bon contrôle de la distribution en masse. En effet, des polymères avec une valeur de polymolécularité très voisine de l'unité (typiquement $< 1,1$) sont synthétisés par cette voie. Les raisons sont liées à l'absence de réactions de transfert et de terminaison, et à une cinétique d'amorçage rapide par rapport à la cinétique de propagation. Ainsi en théorie, les chaînes polymères sont amorcées au même moment, croissent à une même vitesse moyenne et la polymérisation se poursuit jusqu'à la consommation totale des monomères (ou par l'apport d'espèces piégeant les sites

actifs). Les masses molaires peuvent donc être ajustées précisément en fonction du rapport entre la quantité de monomères et la quantité d'amorceur.

Les techniques de polymérisation dites « contrôlées » présentent des caractéristiques similaires aux polymérisations vivantes (faible polymolécularité, contrôle des masses) car le centre actif (pouvant subir des réactions de transfert et/ou terminaison) est dans ce cas en équilibre avec une espèce dormante qui ne subit pas de réactions de terminaison ni de transfert. C'est cet équilibre fortement déplacé vers l'espèce dormante qui donne le caractère quasi-vivant à la polymérisation.

Les polymérisations anioniques⁵¹ et cationiques,^{52, 53} pourtant bien connues des polyméristes, ont été très peu utilisées jusqu'à ce jour pour la synthèse de polymères dendronisés, sans doute à cause du grand niveau de pureté requis, de la difficulté de mise en œuvre de ces techniques et de la grande réactivité des sites actifs vis-à-vis d'un grand nombre de fonctions chimiques.

Le seul exemple concluant rapporté en polymérisation anionique a été réalisé au laboratoire sur des polystyrènes dendronisés substitués par des dendrons de type carbosilane terminés par des branches allyles.⁵⁴ Ces travaux sont particulièrement intéressants puisqu'il a été possible d'obtenir un certain contrôle de la polymérisation malgré la présence des branches réactives allyles situées en périphérie des dendrons. La polymérisation effectuée dans des conditions classiques de polymérisation anionique (milieu THF à -78°C, amorçage avec du naphthalène-potassium ou du butyllithium) a permis de préparer de manière contrôlée ($I_p < 1,1$) des polymères avec deux ou trois dendrons par unité monomère. Cependant une saturation du degré de polymérisation a été observée pour ces monomères. La diffusion des monomères vers le centre actif rendue difficile pour des raisons de gêne stérique semble en être la cause. En effet, même avec des temps de polymérisation prolongés, des conversions totales ne sont pas obtenues et les réactions de transfert et de terminaisons entrent en compétition avec la réaction de propagation.

La technique de polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (ROMP pour Ring Opening Metathesis Polymerization) a été utilisée avec succès pour préparer de manière contrôlée des polymères dendronisés.⁵⁵⁻⁶¹ On peut citer les travaux de Percec et coll.⁵⁷ qui ont été les premiers à prouver l'efficacité de cette technique à partir de travaux sur des poly(norbornènes) dendronisés (Figure 13). La polymérisation catalysée par du ruthénium (catalyseur de Grubbs) dans une solution concentrée dans du CH₂Cl₂ se fait avec une bonne conversion et de manière contrôlée compte tenu des faibles polymolécularités obtenues et

l'ajustement possible des masses molaires en fonction du rapport des quantités monomère/amorçeur. Il a été possible de préparer des polymères de masse élevée ($\overline{M}_n > 250\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) qui ont la particularité de s'auto-organiser en différentes phases mésomorphes de type colonnaire selon le degré de polymérisation.

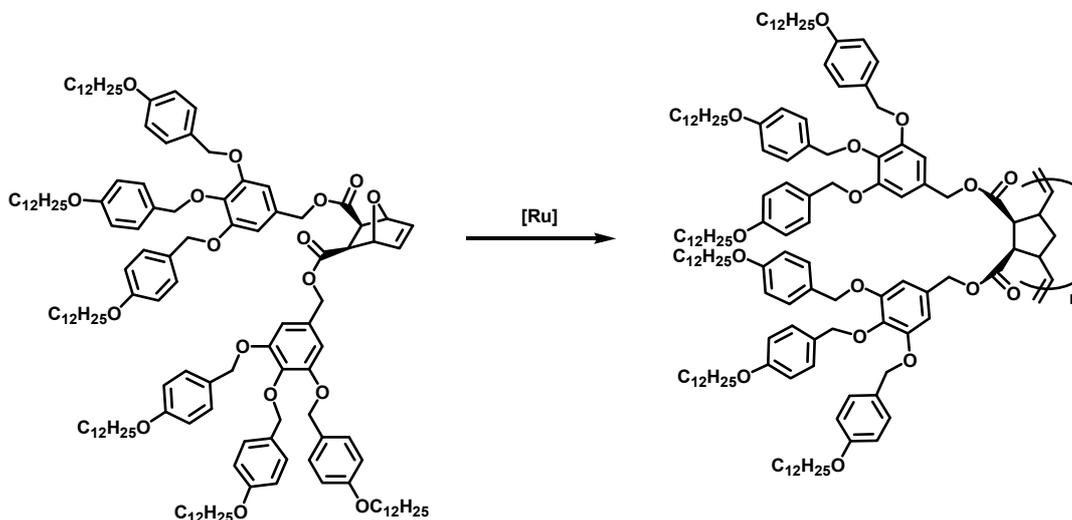


Figure 13. Polynorbornènes dendronisés préparés par ROMP.⁵⁷

Des polymérisations radicalaires contrôlées ont également prouvé leur efficacité depuis peu. Ces techniques présentent l'avantage de pouvoir préparer des polymères avec un bon contrôle des masses et des distributions en masses étroites comme en polymérisation anionique et cationique. Les polymérisations sont beaucoup plus tolérantes envers les impuretés et les groupes fonctionnels, ce qui explique en partie leur intérêt toujours grandissant dans la préparation de polymères de nature et d'architecture spécifiques.

Les deux techniques de polymérisations radicalaires contrôlées les plus courantes sont celles par transfert d'atome (ATRP) et par addition-fragmentation-transfert réversible (RAFT). Ces deux techniques ont d'ailleurs déjà été utilisées pour la polymérisation de poly((méth)acrylates) dendronisés.⁶²⁻⁶⁶

Schlüter fut le premier à préparer des polymères dendronisés par polymérisation radicalaire contrôlée en 2003.⁶² Il a polymérisé des poly(méthacrylates) dendronisés de type poly(benzylamides) de première et deuxième génération. Les résultats montrent un bon contrôle de la polymolécularité ($I_p < 1,3$) mais les masses sont loin d'atteindre celles obtenues par voie radicalaire thermique en l'absence d'amorçeur (degrés de polymérisation beaucoup plus faibles).

Xi et coll. ont également eu recours à cette technique pour synthétiser des copolymères à blocs⁶⁶⁻⁶⁹ avec un bloc poly(méthacrylate) dendronisé par des dendrons de Fréchet et un bloc linéaire poly(oxyéthylène). L'auto-assemblage de ces copolymères amphiphiles a été caractérisé, ce qui a permis de mettre en évidence différents types d'assemblage micellaires en fonction du pourcentage d'eau ajouté dans une solution de THF (qui est un bon solvant pour les deux blocs). En variant la concentration du copolymère, des vésicules ont également pu être obtenues. Il a également été montré la formation de structures en nid d'abeille à taille de pores et régularité contrôlée à partir de ces copolymères, montrant que ce type de surfaces est accessible avec cette famille de polymères.

III. Applications des polymères dendronisés

1. Les particularités des polymères dendronisés

Les caractéristiques et les propriétés des polymères dendronisés proviennent pour la plupart de l'architecture particulière de cette classe de polymères. En effet, d'un point de vue structural ils font partie de la classe des polymères en peigne où des chaînes polymères sont greffées régulièrement et de manière dense sur un squelette polymère principal. Dans le cas des polymères dendronisés, les dents du peigne sont des dendrons. Cette différence avec les polymères en peigne usuels où les chaînes latérales sont généralement linéaires va induire un certain nombre de caractéristiques propres aux polymères dendronisés.

a. Morphologie des polymères dendronisés

D'un point de vue topologique, un polymère linéaire peut être vu comme un objet unidimensionnel avec un rapport d'aspect élevé car sa longueur est grande en comparaison de son diamètre. D'un point de vue moléculaire cette caractéristique peut mener à une conformation fortement étirée. Cependant la conformation globale d'un polymère est dictée par la nature de son squelette, ainsi une longueur de persistance élevée ne peut être obtenue que si une restriction conformationnelle est présente. Celle-ci peut-être induite par la nature chimique du squelette polymère (par exemple s'il est constitué de motifs rigides de type biphényles) ou encore du fait d'interactions particulières (par exemple l'association en double hélice de l'ADN stabilisée par liaisons hydrogène). En l'absence de ces restrictions, un polymère adopte généralement une conformation globulaire sous forme de pelote statistique.

Comme décrit précédemment plusieurs facteurs peuvent influencer le comportement d'un polymère dendronisé, ils peuvent être de nature topologique (congestion stérique des chaînes dendritiques) ou chimique (interactions \square - \square , liaisons hydrogène,...).

Il est clair que d'un point de vue conformationnel, les effets stériques constituent la contribution majoritaire pour ce type de macromolécules. Ainsi en fonction de la structure, du volume et de la densité des dendrons, le squelette polymère peut adopter une conformation plus ou moins étirée et voir sa longueur de persistance considérablement augmentée (Figure 14). Le cas limite de cette augmentation de la longueur de persistance est la formation de macromolécules cylindriques, où la longueur du cylindre est définie par le degré de polymérisation et le diamètre est au maximum de deux fois la taille d'un dendron.

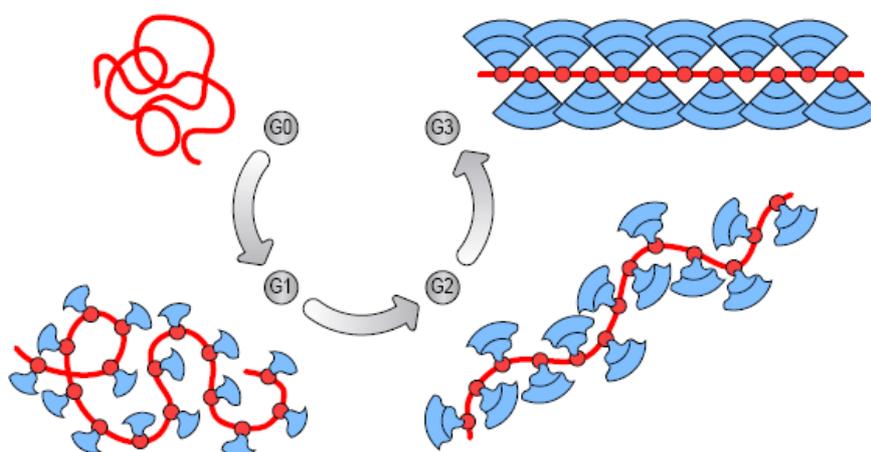


Figure 14. Illustration de l'étirement d'un squelette polymère linéaire par augmentation de la génération des dendrons.

Ce phénomène d'étirement du squelette polymère a fait l'objet d'un certain nombre d'études qui ont notamment permis de mettre en évidence une augmentation de la longueur de persistance avec la dendronisation croissante d'une chaîne polymère.^{34, 35, 70-72} On peut citer les travaux effectués au laboratoire sur des polysiloxanes fonctionnalisés par des dendrons carbosilane étudiés par diffusion des neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering, SANS).³⁵ L'évolution de la conformation des polymères a pu être déterminée en fonction du degré d'arborescence. Ainsi, la dépendance de la masse molaire avec le rayon de gyration ($R_g \propto M^{\nu}$, avec ν augmentant de 0,53 pour G_0 à 0,94 pour G_2) a révélé un changement de conformation très net entre le polymère G_0 très flexible (pelote gaussienne), et le polymère G_2 qui adopte une conformation quasiment de type bâtonnet rigide. Ce résultat a été confirmé par la valeur de la longueur de persistance (ξ), déterminée à partir de la loi de Benoît-Doty, qui augmente considérablement de $\xi = 12 \text{ \AA}$ pour G_0 , à $\xi > 200 \text{ \AA}$ pour G_2 . La valeur de ξ obtenue pour G_2 correspondant à la longueur de contour du polymère ($L_c \approx 220$

À) indique que le polymère G₂ est quasiment totalement étiré. Ce résultat est d'autant plus remarquable dans le cas de polysiloxanes porteurs de dendrons carbosilanes qui sont des systèmes intrinsèquement très flexibles.

Les techniques de microscopie en champ proche ont également été utilisées pour pouvoir visualiser la morphologie cylindrique des polymères dendronisés.⁷³⁻⁷⁸ Il faut cependant garder en mémoire qu'avec cette technique on observe des molécules en interaction avec une surface, les images obtenues ne reflètent donc pas tout à fait le comportement en solution.

La microscopie à force atomique s'avère être un outil idéal pour étudier les polymères dendronisés de grande masse molaire. Cette technique a été beaucoup utilisée par Schlüter et coll. leur permettant de mesurer les masses (et leur distribution) des polymères en étudiant les longueurs de contour (Lc) moyennes des échantillons synthétisés. Les polymères peuvent être visualisés soit sous forme de films soit en tant que molécules individuelles (Figure 15). On peut par cette technique avoir un bon aperçu de la morphologie de ces polymères. De nombreux exemples sont décrits dans la littérature montrant le caractère hautement organisé de certains films de polymères dendronisés ou bien encore la conformation fortement étirée que peut adopter une molécule unique.

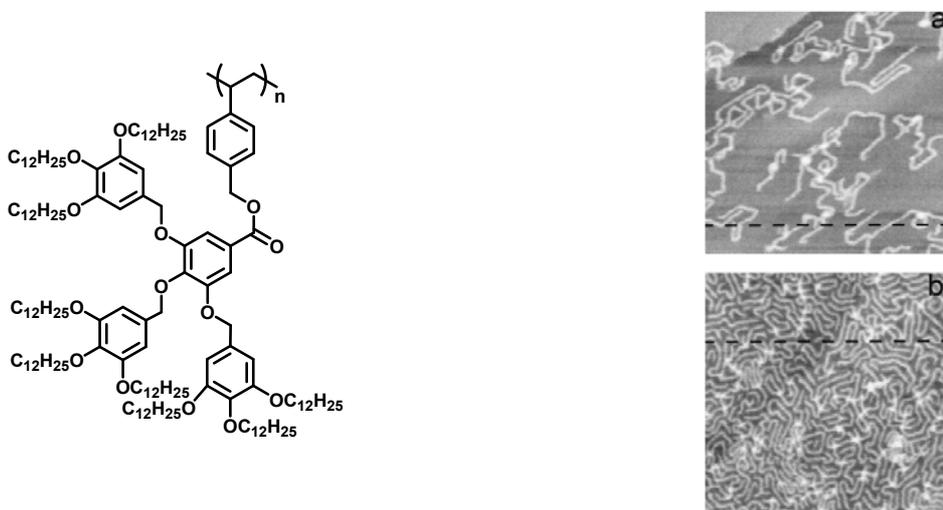


Figure 15. Clichés AFM de molécules uniques (a) et d'un film mince (b) de 14-ABG-PS préparé par dépôt à la tournette sur du graphite (HOPG « Highly Oriented Pyrolytic Graphite ») à partir de solutions à (a) 0.01 mg/ml et (b) 0.1 mg/ml dans du cyclopentane.⁷⁴

b. Commentaire sur les masses molaires

La détermination de la masse molaire des polymères dendronisés peut s'avérer difficile. En effet, la technique communément utilisée est la chromatographie d'exclusion stérique (CES). Cette méthode évalue la masse d'un polymère en fonction de son volume hydrodynamique. Les masses sont ensuite estimées par analogies avec des courbes d'élutions de polymères standards de masses connues et monodisperses (souvent du polystyrène ou du polyméthylméthacrylate avec $1 < I_p < 1,1$). Ainsi comme le volume hydrodynamique, pour une masse donnée, n'est pas le même pour différents polymères, cette analyse ne constitue qu'une estimation.

Concernant les polymères dendronisés, cette estimation est largement faussée puisque leur volume hydrodynamique est très différent de celui des polymères linéaires utilisés lors de la calibration de la chromatographie d'exclusion stérique.

En effet deux principaux facteurs faussent la détermination des masses molaires par estimation du volume hydrodynamique : i./ leur compacité liée à un grand degré de ramification au sein des branches dendritiques ii./ leur conformation en solution qui s'éloigne de la forme globulaire des polymères conventionnels (c.-à-d. une conformation de type pelote statistique) pour s'approcher d'une forme cylindrique. Les deux facteurs influencent de manière opposée la détermination des masses molaires.

Une sous-estimation de la masse est induite par le grand degré de ramifications. Cela rend les polymères extrêmement compacts et ils n'occupent donc pas le même volume qu'un polymère linéaire de la même masse.

La conformation plus étendue en solution des polymères dendronisés comparée à celle des polymères linéaires induit un effet contraire dans l'estimation de la masse. Le rayon hydrodynamique plus important mène à une surestimation de la masse réelle du polymère.

Ainsi il a été montré en utilisant des techniques parallèles de détermination de masses (diffusion de lumière, diffusion des neutrons aux petits angles) que l'estimation des masses par calibration polystyrène sous-estime les masses des polymères dendronisés d'un facteur allant de 2 à 8.⁴⁸ Cette tendance suit celle des polymères ramifiés pour lesquels il est bien établi qu'à masse molaire équivalente leur volume hydrodynamique est plus faible que celui de leurs équivalents linéaires.

Une technique de choix pour déterminer la masse vraie d'un polymère dendronisé est donc l'utilisation d'une chromatographie d'exclusion stérique couplée à un détecteur à diffusion de

lumière. Cela permet de déterminer la masse vraie des polymères en se basant sur la théorie de la diffusion de lumière.

Dans ce cas, l'intensité de la lumière diffusée est directement proportionnelle à la masse molaire du soluté selon la relation :

$$I_i = kc_i \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 M_w$$

- k est une constante d'appareillage
- c est la concentration du soluté
- $\frac{dn}{dc}$ est la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration
- $\overline{M_w}$ est la masse molaire moyenne en masse du soluté

Ainsi en connaissant la concentration et la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration du polymère analysé on peut en connaître de manière absolue la masse molaire moyenne en masse.

c. Notion de surface

Ces polymères de morphologie allongée, enrobés d'une gaine dendritique plus ou moins dense, permettent d'introduire une notion de surface. Ce terme est à prendre avec précaution car il s'agit ici en fait d'une représentation figée d'un phénomène dynamique où les chaînes en périphérie des dendrons sont en moyenne exposées vers l'extérieur de la couche dendritique, définissant ainsi une surface de polymère dendronisé. Elle est à opposer au cœur du polymère constitué par son squelette linéaire. Il y a donc la possibilité d'introduire un grand nombre de fonctionnalités en périphérie d'un polymère dendronisé grâce à la multiplicité des branches des dendrons.

Ainsi, l'introduction de groupes fonctionnels à la périphérie des dendrons, par une modification chimique post-polymérisation par exemple, permet de fonctionnaliser la surface du polymère. Cette fonctionnalisation de surface entraînera nécessairement une modification importante des propriétés des polymères. Dans le cas où les polymères adoptent une morphologie très étirée, cette modification de surface permet d'envisager la préparation de « nanocylindres » à surface fonctionnelle.

2. Applications

La diversité, la nature, la taille et la proportion des groupements chimiques qui peuvent être introduits dans les parties dendritiques ou en périphérie, associés à l'aspect structurel des polymères (morphologie, dimension, volume...) permettent d'envisager de nombreuses applications.

Une application des polymères dendronisés en catalyse homogène⁷⁹⁻⁸² est envisageable car ces matériaux peuvent combiner à la fois les caractéristiques des dendrimères (grande densité de fonctions, coopérativité...) et celles des polymères (séparation aisée des produits de réaction...).

Fréchet et coll.⁷⁹ ont ainsi rapporté une étude de catalyse dans le volume intérieur d'un polymère dendronisé. Le squelette du polymère dendronisé est un copolymère possédant des unités pyrrolidinopyridine (PY) qui sont les sites catalytiques de la réaction d'estérification entre des alcools tertiaires et de l'anhydride pivalique. La présence de dendrons est à double emploi car elle permet d'étirer le squelette polymère pour minimiser l'agrégation des unités PY (néfaste pour la catalyse), ainsi que de créer un microenvironnement à gradient de polarité avec une polarité croissante de la périphérie au squelette. Une nette amélioration de la conversion a été obtenue (40% au lieu de 2% pour une molécule modèle) grâce à ce double effet lié à l'incorporation des sites catalytiques au sein du polymère. Le microenvironnement serait selon les auteurs la raison des meilleurs rendements catalytiques car il permet le confinement des substrats.

D'autres exemples de catalyse ont été rapportés, notamment par van Koten et coll.⁸⁰ qui ont greffé des sites catalytiques métalliques en périphérie de polymères dendronisés en vue de la condensation aldolique de benzaldéhyde avec de l'isocyanate de méthyle. Les résultats ne se montrent dans ce cas pas meilleurs que pour une catalyse avec un équivalent à faible masse molaire.

Un autre aspect intéressant concerne l'électronique moléculaire, où l'individualisation de molécules actives est recherchée. En effet la possibilité de produire des molécules avec une grande longueur de conjugaison, donc une anisotropie de forme, et capable de s'ordonner sur de grandes distances est intéressante dans la conception de matériaux organiques électroluminescents. Le gainage du squelette par les dendrons permet d'éviter aux squelettes

conducteurs de s'agglomérer entre eux et ainsi de conserver les propriétés des molécules individuelles.⁸³⁻⁸⁶

Les polyfluorènes et leurs dérivés sont des polymères conjugués prometteurs pour des applications en optoélectronique grâce à leurs propriétés luminescentes dans le bleu. Tout en conservant une bonne stabilité spectrale des squelettes conjugués, l'encapsulation permet d'éviter le principal inconvénient de ces polymères à savoir les phénomènes d'agglomération qui mènent à la formation d'excimères ou de défauts à l'état solide.^{87, 88}

Cependant les performances d'électroluminescence ne sont pas satisfaisantes en particulier pour les dérivés de grande génération, à cause de problèmes de transport des charges.⁸⁹ En effet, la présence du gainage dendritique permet des piègeages et a donc une influence négative sur le transport de charges. Une alternative a été proposée par Müllen et coll. en développant des polyfluorènes porteurs de dendrons conjugués et en réduisant leur densité en périphérie.^{90, 91}

Des travaux intéressants de Schlüter et Rabe ont montré que la taille importante des polymères dendronisés offrait l'opportunité de manipuler des molécules uniques en utilisant un microscope à force atomique (AFM).

En déposant des polymères dendronisés de troisième génération sur une surface de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG pour Highly Oriented Pyrolytic Graphite), ils ont pu montrer que les polymères pouvaient être déplacés sur la surface avec la pointe du microscope.⁹² Par l'introduction de fonctions azides en périphérie, les auteurs ont également pu connecter deux chaînes polymères entre elles en un point bien précis.^{93, 94} En effet après un rapprochement des deux chaînes par la pointe de l'AFM, un champ UV est appliqué sur l'échantillon causant la décomposition des azides en nitrènes hautement réactifs qui permettent la formation de liaisons covalentes non sélectives intra et intermoléculaires. La preuve de la connexion des deux chaînes est donnée par la manipulation des quatre brins résultants car les liaisons formées au point de contact ne peuvent être rompues même avec une grande contrainte mécanique (Figure 16).

Cet exemple montre qu'il est possible de préparer des assemblages de polymères dendronisés sur des surfaces ou de les modifier par une réaction directement et sélectivement par une pointe AFM.

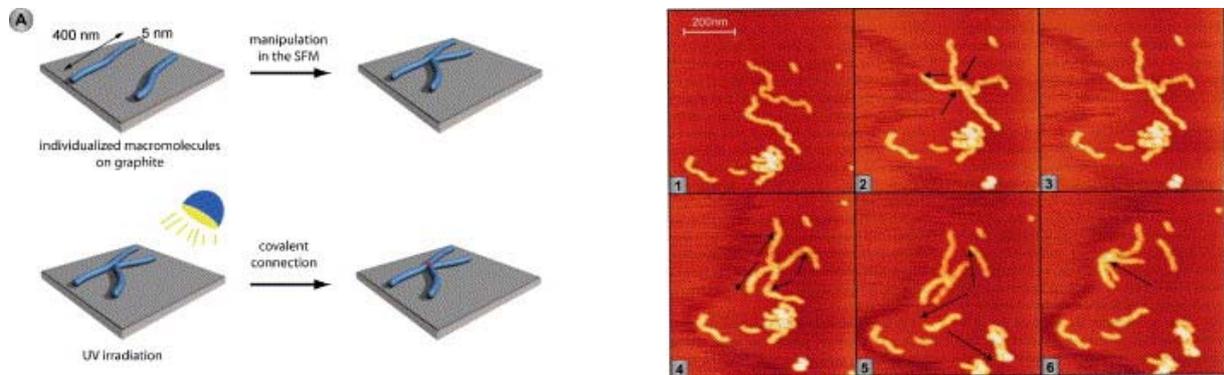


Figure 16. Manipulation de polymères dendronisés sur une surface de HOPG.

D'autres applications dans le domaine biomédical semblent intéressantes comme il l'a déjà été démontré pour les dendrimères.⁹⁵ En effet ces objets définis par une surface et un intérieur possédant des cavités permettent d'envisager leur utilisation comme vecteurs de médicaments (le médicament étant encapsulé dans une poche hydrophobe avec une surface extérieure biocompatible).⁹⁶ Ils peuvent ainsi servir à la libération contrôlée de médicaments.

Une application potentielle concerne la complexation de polymères dendronisés chargés positivement avec des brins d'ADN.^{97, 98} Cette étude effectuée par Schlüter et coll. a montré que des brins d'ADN pouvaient s'enrouler autour de polymères dendronisés de génération 2 et 4 fonctionnalisés par des groupes ammoniums en périphérie. Ce type d'étude permet de faire un pas vers la compréhension de la compactisation de l'ADN dans les cellules eucaryotes et laisse entrevoir des applications dans le domaine de la transfection de gènes.

B. La complexation ionique avec des systèmes dendritiques

I. Etude de la complexation ionique dans les systèmes dendritiques et les polymères

1. Polymères dendronisés

La littérature rassemble peu d'exemples de systèmes hybrides, formés par association de polymères dendronisés et de métaux.

Toutefois, quelques synthèses pouvant être assimilées à des synthèses par voie macromonomère ou par voie de greffage ont été décrites pour l'assemblage de polymères dendronisés par interaction métal-ligand.⁹⁹⁻¹⁰²

Par exemple, Würthner et coll.¹⁰³ ont utilisé le triflate d'argent pour polymériser par un mode de coordination ditopique des diazadibenzopérylènes portant quatre « dendrons de Fréchet » de première et deuxième génération (Figure 17). L'analyse des variations des déplacements chimiques des protons en α de l'atome d'azote en RMN ^1H et l'observation d'une augmentation de la viscosité du milieu confirment la formation du polymère de coordination. Une preuve supplémentaire est donnée par la comparaison des images AFM des monomères dendritiques en présence ou non du sel d'argent montrant que les dendrimères de départ visualisés sous forme de petits objets sphériques s'organisent en longues fibres lors d'ajout du cation métallique.

Par greffage, Kallitsis et coll.¹⁰⁴ ont synthétisé des polyéthers à segments alternés aromatiques/aliphatiques porteurs de deux chaînes latérales terpyridines par unité répétitive et ceci afin de pouvoir effectuer la coordination de dendrons de deuxième génération porteurs de terpyridines complexées avec du trichlorure de ruthénium (Figure 17). La complexation effectuée en milieu réducteur permet de préparer quantitativement, d'après des analyses précises par RMN ^1H et ^{13}C , des polymères fonctionnalisés (deux dendrons par unité répétitive). Comme pour l'exemple précédent, la caractérisation de ces systèmes par chromatographie d'exclusion stérique s'est avérée infructueuse ; cependant un comportement polymère a pu être mis en évidence à partir des mesures de viscosité.

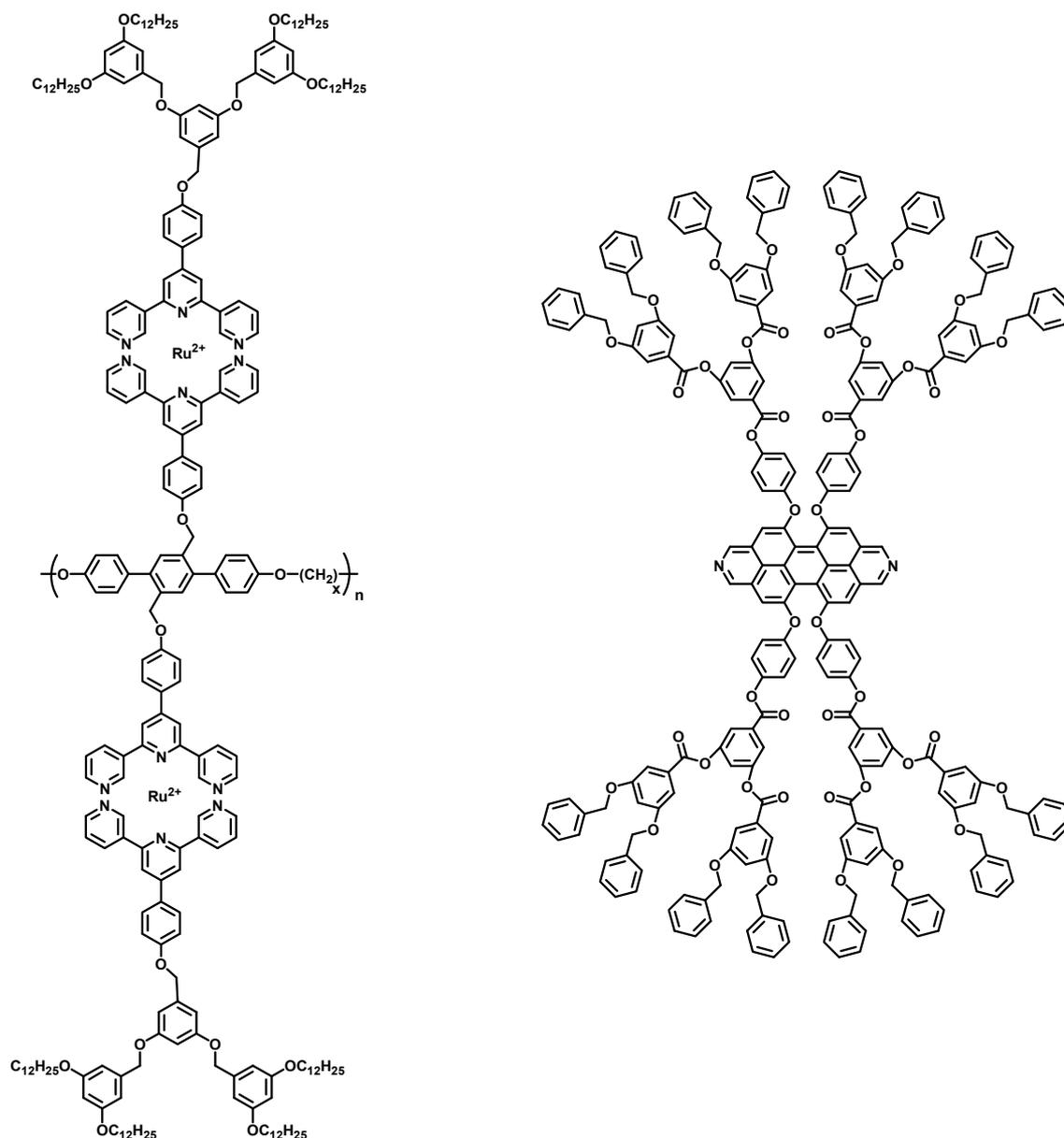


Figure 17. Synthèse de polymères de coordination dendronisés.^{103, 104}

Hormis ces exemples dans lesquels les métaux sont utilisés pour la construction du polymère dendronisé, peu de travaux font état de l'incorporation de métaux dans de tels polymères. Des systèmes ont cependant été préparés en vue d'application pour la catalyse. On peut notamment citer les travaux de van Koten et coll.⁸⁰ qui ont greffé des « métallopinces » (complexe organométallique composé d'un ligand tridentate en forme de pince) au palladium ou au platine sur des polymères dendronisés de deuxième génération en vue de la catalyse d'une condensation aldolique; d'autres travaux ont traité à l'incorporation de ruthénium dans un polymère dendronisé à squelette 2,2'-bis(diphénylphosphine)-1,1'-binaphtyle (BINAP) chiral pour l'hydrogénation énantiosélective de cétones.⁸²

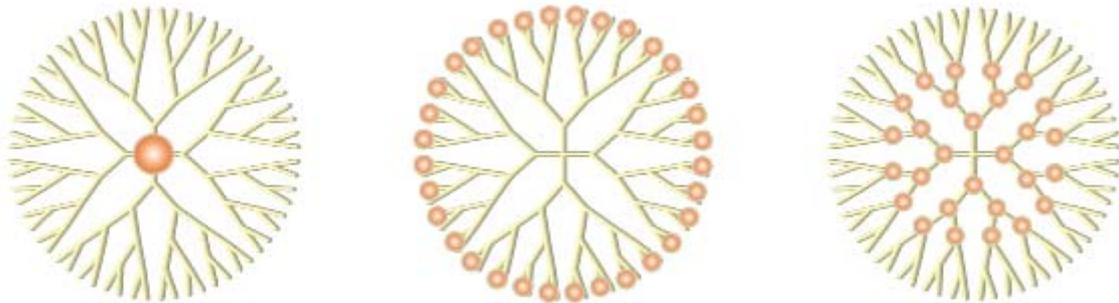
Un autre exemple concerne la complexation du cadmium suivie d'une réduction par du sulfure d'hydrogène (H₂S) menant à la formation de nanoparticules de CdS.¹⁰⁵ Les cations sont complexés par des pyridines incorporées sur le squelette d'un copolymère alterné composé d'anhydride maléique et d'un analogue dendronisé de styrène de deuxième génération.¹⁰⁶ Selon des analyses par microscopie électronique à transmission, le polymère se trouve être particulièrement adapté pour pouvoir organiser les nanoparticules en « colliers » unidimensionnels selon les termes employés par les auteurs.

2. Dendrimères et polymères hyperramifiés

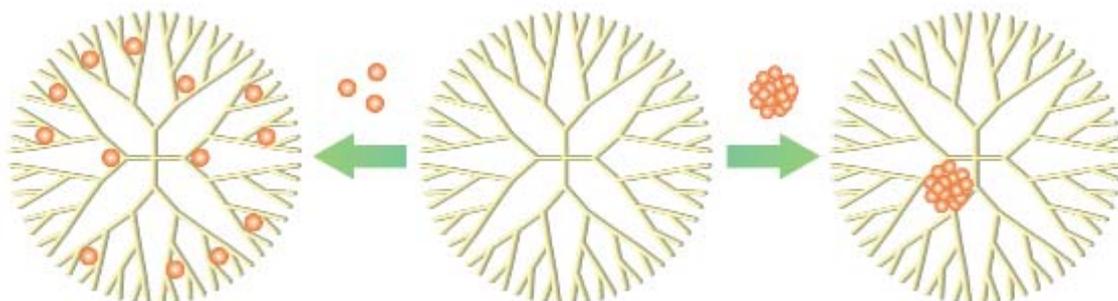
Il existe deux principales méthodes pour incorporer des métaux dans des dendrimères :¹⁰⁷

- soit les métaux sont incorporés de manière précise sur le squelette du dendrimère. On parle alors de métallodendrimères,
- soit les métaux sont complexés à l'intérieur (endo-récepteur) ou à la périphérie (exo-récepteur) de dendrimères possédant des sites de coordination.

Métallodendrimères



Dendrimères à sites de coordination



Nous allons nous intéresser uniquement aux exemples de dendrimères possédant des sites de coordination. La littérature recense plusieurs stratégies, fondées sur la variation de la nature

chimique des sites de coordination. Les premiers travaux traitant de l'incorporation par coordination de métaux au sein d'architectures dendritiques sont apparus au début des années 1990. Le grand nombre de fonctions en périphérie a permis d'introduire des métaux de transition en surface de ces macromolécules ramifiées.¹⁰⁸⁻¹¹⁴ Ces complexes à base de dendrimères ont rapidement montré des applications intéressantes en catalyse¹¹⁰ et en reconnaissance d'anions.¹¹⁴

On peut cataloguer les différents exemples de complexation en fonction de la nature chimique des sites de coordination.

a. Les ligands phosphorés

Une approche intéressante consiste à introduire des phosphines, soit en tant que points de jonction de manière itérative lors de la synthèse des dendrimères, soit en périphérie par une étape de fonctionnalisation ayant lieu après la synthèse du dendrimère.^{115, 116} Sur la base de travaux traitant de complexes de palladium et d'or avec des groupes phosphines situés à la surface de dendrimères,^{117, 118} Majoral et Caminade ont préparé une large gamme de dendrimères phosphorés et étudié leurs propriétés de complexation envers un grand nombre de métaux à différents et bas degrés d'oxydation (W, Fe, Ru, Rh, Pd, Pt, Au).^{119, 120} Ces dendrimères aux propriétés de complexation adaptables ont trouvé principalement des applications en catalyse. Des résultats impressionnants relatent la synthèse et la complexation quantitative (*i.e.* des cations sur chaque site de complexation périphériques) de dendrimères allant jusqu'à la dixième génération.

b. Les ligands azotés

Les dendrimères commerciaux PAMAM (poly(amidoamine)) et PPI (poly(propylèneimine)) ont également été étudiés en vue de leurs propriétés complexantes.¹²¹⁻¹²⁴ Ces dendrimères possèdent respectivement des fonctions amides et amines tertiaires au sein même de leur cavité qui peuvent se lier par coordination avec des métaux de différentes natures. Les techniques d'études varient entre la spectrophotométrie UV-Visible, la fluorescence, la spectrométrie de masse, la spectroscopie d'absorption atomique ou encore la voltampérométrie cyclique. Les PAMAM se trouvent être de bon chélateurs de métaux de transition et particulièrement le cuivre. Des études ont été effectuées notamment en faisant varier le pH d'une solution de PAMAM. Il a été montré que le taux de cuivre complexé

diminuait avec le pH puisque le nombre de sites azotés protonés augmente. Crooks a pu mettre en évidence que le nombre de cations que pouvait complexer une génération donnée de PAMAM correspondait à la moitié du nombre total de sites de coordination.¹²⁵ Ainsi un très grand nombre de métaux peuvent être introduits à la fois en surface et en périphérie de ces dendrimères commerciaux.

L'introduction de métaux dans les dendrimères a été étudiée en vue d'application dans des systèmes luminescents.^{126, 127} Dans ce cas, des unités absorbantes et émettrices de lumière sont incorporées au sein de la structure et la complexation de métaux va avoir pour conséquence une modification de ces propriétés. Cela conduit à rendre ces dendrimères sensibles à la présence de certains métaux et ils peuvent alors être utilisés en tant que détecteurs ou collecteurs d'énergie lumineuse. Ainsi, le plus souvent des dérivés du naphthalène ont été greffés en périphérie de dendrimères à sites de coordinations azotés permettant l'amplification¹²⁸⁻¹³⁰ ou le piégeage¹²⁷ de l'intensité d'émission en réponse à la complexation.

Yamamoto et coll. ont effectué des travaux remarquables sur la complexation par étapes de métaux par des dendrimères constitués de phénylazométhane.¹³¹⁻¹³⁵ En effet, en suivant par spectroscopie UV-Visible la complexation de sels d'étain, ces auteurs ont pu observer l'apparition de plusieurs points isobestiques sur la courbe de titrage. Sachant qu'un point isobestique correspond à la présence de deux espèces en équilibre, ce résultat démontre la formation de plusieurs complexes différents par addition d'étain.¹³⁶ Pour le dendrimère de 4^{ème} génération par exemple, des points isobestiques distincts apparaissent successivement et respectivement lors d'ajouts de 2 équivalents, de 3 à 6 équivalents, de 7 à 14 équivalents, et enfin de 15 à 30 équivalents de métaux (Figure 18). Ces valeurs correspondent aux nombres d'imines présentes dans les couches successives dendritiques en partant du cœur vers la périphérie, traduisant une complexation par étapes du cœur du dendrimère vers la périphérie. Le même phénomène est observé pour les dendrimères de deuxième et troisième générations qui présentent, respectivement, 2 et 3 points isobestiques lors d'addition d'étain à des rapports correspondants aux nombres de sites coordinants pour chaque génération. La complexation couche par couche est attribuée à la différence de basicité entre les imines, celles se trouvant à proximité du cœur étant les plus basiques. Cette discrimination des sites coordinants est possible de par la structure rigide du dendrimère composé d'un système complètement □-

conjugué tandis que dans les systèmes flexibles à liaison \square les changements de conformation liés à l'agitation thermique ne permettent pas une discrimination aussi précise.

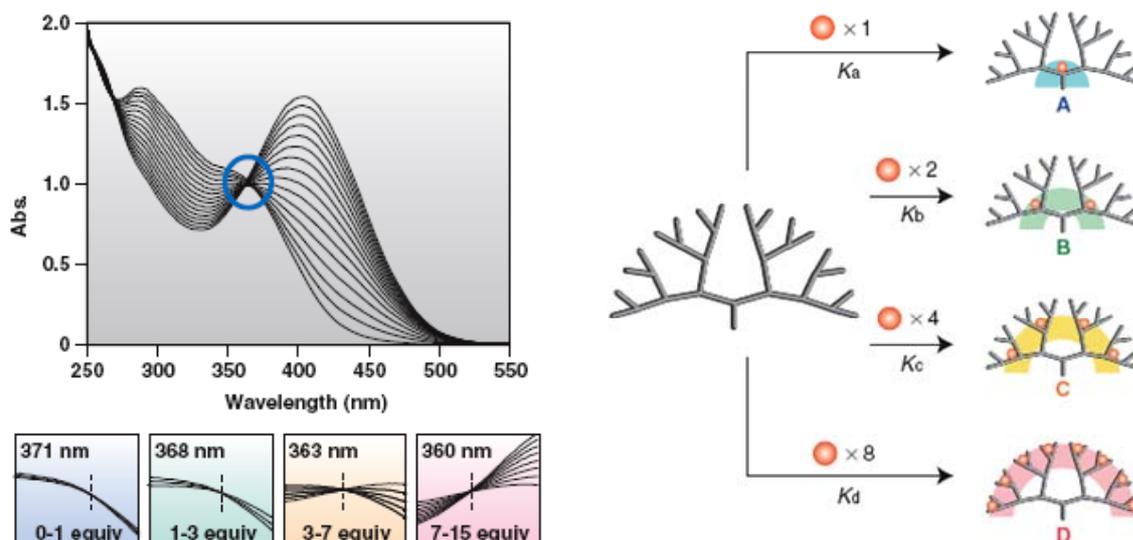


Figure 18. A gauche les changements spectraux observés par spectroscopie UV-Vis en réponse à l'ajout de SnCl_2 à une solution de dendrons de phénylazométhine de 4^{ème} génération et les agrandissements des différents points isobestiques successifs observés. A droite la modélisation des équilibres de coordination successifs basés sur un dendron de 4^{ème} génération.¹³¹

Les auteurs ont par ailleurs pu montrer que la complexation par couches successives s'appliquait à un grand nombre de métaux.

Des applications sont proposées pour la conception de diodes électroluminescentes, pour celle de catalyseurs à transfert multiple d'électrons ou encore pour le stockage réversible de fer.¹³¹

c. Les ligands soufrés

Quelques exemples traitent de la complexation de dendrimères porteurs de groupes soufrés en surface.^{137, 138} Ainsi la fonctionnalisation par des thiols ou des dithiocarbamates peut mener à la complexation de rhodium ou encore de ruthénium.

De nombreuses architectures différentes ont été synthétisées pour étudier la coordination de métaux soit dans les cavités internes, soit en périphérie des dendrimères. Les techniques d'études de ces interactions sont également très différentes selon les exemples traités. La plus courante est le titrage par spectroscopie UV-Visible, mais d'autres techniques comme la RMN ^1H ou ^{31}P , l'ultrafiltration suivie de dosage par spectroscopie d'absorption atomique, la voltampérométrie cyclique ou encore la spectroscopie de masse par la technique MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) ont également été utilisées.

Cependant le plus grand nombre d'études concerne l'utilisation de dendrimères à sites de coordination en tant que « templates » pour la synthèse de nanoparticules. Une fois complexés, les cations sont réduits dans une seconde étape pour former les agrégats métalliques. Les premiers travaux ont été publiés simultanément par les groupes de Tomalia et de Crooks.^{139, 140} Depuis, de nombreux travaux décrivent l'utilisation de dendrimères pour synthétiser des nanoparticules de différentes compositions et de différentes tailles.¹⁴¹⁻¹⁴⁸ Les travaux de Crooks en la matière sont remarquables tout particulièrement pour le contrôle de la taille des nanoparticules et cela avec divers métaux de transition.

C'est le cas également des polymères hyperramifiés pour lesquels de nombreuses études traitent de l'encapsulation de métaux au sein des branches. Ces systèmes sont généralement étudiés pour préparer des nanoparticules métalliques par réduction, en particulier des nanoparticules d'argent ou d'or, qui sont de loin les métaux les plus souvent utilisés dans ce but.

d. Les ligands macrocycliques

Une autre stratégie consiste à incorporer des sites de coordination macrocycliques en périphérie des dendrimères. Ainsi des éthers couronnes et leurs analogues hétéroatomiques ont été intégrés en périphérie de dendrimères pour exploiter leurs propriétés de complexation.¹⁴⁹⁻¹⁵³ Ce procédé présente l'avantage de cibler la complexation selon la nature du macrocycle utilisé. Ainsi des dendrimères fonctionnalisés par des analogues d'éthers couronnes ont montré de bonnes propriétés de complexation pour le césium. Sur d'autres systèmes,¹⁵⁰ des ligands macrocycliques azotés de type 1,3,7-triazacyclononane incorporés à la périphérie de dendrimères ont présenté de bonnes propriétés de complexation envers des cations cuivre et nickel.

3. Les polymères à chaînes latérales POE

Les polymères à chaînes latérales poly(oxyéthylène) (POE) ont également des propriétés de complexation.¹⁵⁴ Usuellement ce sont surtout des sels alcalins qui sont étudiés pour doper les polymères en vue d'applications en tant que conducteurs d'ions.¹⁵⁵⁻¹⁶⁰ Les chaînes POE présentent une grande densité de sites de coordination pour les ions lithium, rendant ce matériau intéressant pour la conductivité ionique, notamment pour la réalisation de batteries. La conductivité augmente avec la longueur des chaînes latérales, avec le degré de ramification et/ou avec la distance moyenne entre les chaînes latérales. Des polymères greffés avec différentes architectures et différents squelettes polymères ont été étudiés dans ce but. Il a été montré qu'en augmentant le nombre de motifs oxyéthylène (OE) dans les chaînes latérales, la conductivité pouvait atteindre des valeurs allant jusqu'à 10^{-3} S.cm⁻¹.¹⁵⁵

II. Les systèmes connus pour complexer l'argent

De nombreux systèmes sont connus pour complexer l'argent. La théorie HSAB (Hard-Soft Acid-Base) de Pearson prédit de manière qualitative les interactions entre acides et bases de Lewis.¹⁶¹ Selon cette théorie, des complexes se forment préférentiellement entre acides et bases dures d'une part, et entre acides et bases molles d'autre part. Les acides et les bases qui ont une petite taille, une faible polarisabilité et qui sont fortement électronégatifs et difficiles à oxyder sont répertoriés comme « durs ». Au contraire les acides et bases « mous » sont faiblement électronégatifs, ont une taille importante, sont facilement polarisables et aisément oxydables.

Le cation argent se classe dans les acides mous puisqu'il possède une faible électronégativité et une forte polarisabilité. Il formera donc préférentiellement des complexes avec des groupes chimiques contenant des atomes mous comme le soufre (thiols, thiolates, thioéthers) et le phosphore (phosphines, phosphites, ...) ou des atomes « intermédiaires » comme notamment l'azote (amines secondaires et tertiaires).

Ainsi de nombreux systèmes organiques contenant des structures à bases de ces hétéroatomes sont connus pour complexer l'argent.

L'introduction d'hétéroatomes ayant un caractère mou ou intermédiaire au sein de polyéthers macrocycliques permet une modification des propriétés de complexation pour former des complexes plus stables avec des cations qui selon la théorie HSAB ont un caractère plus mou.

L'étude menée par Frensdorff¹⁶² sur des polyéthers macrocycliques a par exemple pu montrer l'influence de la présence d'hétéroatomes de soufre et d'azote sur la complexation de potassium et d'argent. Les constantes d'association reportées dans le diagramme suivant illustrent bien les variations que peuvent induire l'insertion d'atomes de soufre (mous) ou d'azote (intermédiaires) sur la stabilité des complexes formés dans l'eau avec du potassium ou de l'argent.

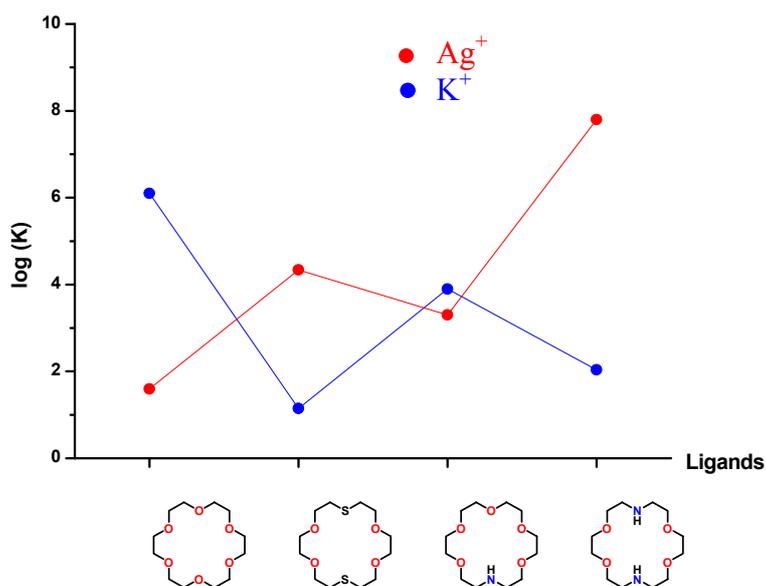


Figure 19. Effet de la présence d'hétéroatomes de soufre (mous) et d'azote (intermédiaire) sur la complexation dans l'eau de potassium et d'argent par des polyéthers macrocycliques dérivés du 18C6.¹⁶²

La présence des atomes de soufre et d'azote inverse la sélectivité de complexation vers la formation du complexe avec l'argent quand ceux-ci représentent un tiers des atomes coordinants du cycle.

Ainsi de nombreux exemples de ligands complexant l'argent sont synthétisés en incorporant des polyéthers macrocycliques dont quelques atomes d'oxygène sont substitués par des atomes de soufre¹⁶³⁻¹⁶⁵ ou d'azote.

Des indications sur le mode de coordination des atomes d'argent sont données lorsque les produits peuvent être cristallisés en présence du cation. Cela est souvent le cas pour des dérivés de calixarènes ou des dérivés d'éthers couronnes pour lesquels des structures cristallines sont obtenues par diffraction de rayons X sur monocristaux. Dans la plupart des

cas il est suggéré une coordination de l'argent avec deux atomes de soufre et deux atomes d'oxygène.^{166, 167}

Les cations argent sont également connus pour avoir une bonne affinité pour les systèmes aromatiques ainsi que pour les groupements insaturés. En effet, des exemples de stabilisation de cations d'argent par interactions avec des systèmes aromatiques sont décrits dans la littérature comme notamment les cavités de calixarènes. Dans ce cas des interactions avec les liaisons π -aromatiques des cycles aromatiques permettent de stabiliser la formation de complexes avec l'argent.^{165, 168-170}

Cette affinité pour les groupements insaturés est par ailleurs mise à profit pour le transport facilité et la séparation d'oléfines de paraffines. Pour ce type d'applications des polymères de différentes natures chimiques sont utilisés en tant que ligand pour l'argent. Les polyélectrolytes ainsi formés sont incorporés au sein de membranes où le transport d'oléfines est favorisé par rapport à celui de paraffines grâce à l'affinité de l'argent pour les systèmes insaturés.¹⁷¹

C. Les polymères thermosensibles en solution

I. Théorie et description du phénomène

Dans des conditions normales de pression, quelques polymères alors qu'ils sont en solution dans un solvant approprié, présentent une solubilité inverse par élévation de température, c'est à dire que la solution initiale monophasique conduit à un mélange biphasique. Un tel comportement surprenant est contraire à celui de la plupart des polymères (et des molécules) en présence de solvant. Sans aucun doute le plus populaire de ces polymères est le poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) qui présente ce comportement en milieu aqueux et qui peut donc être caractérisé par une température inférieure critique de solution (Lower Critical Solution Temperature ou LCST en anglais). L'allure typique du diagramme de phase d'un système à LCST est présentée ci-dessous. La LCST est définie comme le minimum de la courbe de démixtion, elle est donc associée à une fraction volumique en polymère précise, ϕ_{LCST} . La température de transition à une fraction volumique en polymère quelconque, ϕ , est appelée point de trouble. Dans la littérature, LCST et point de trouble sont souvent confondus (Figure 20).

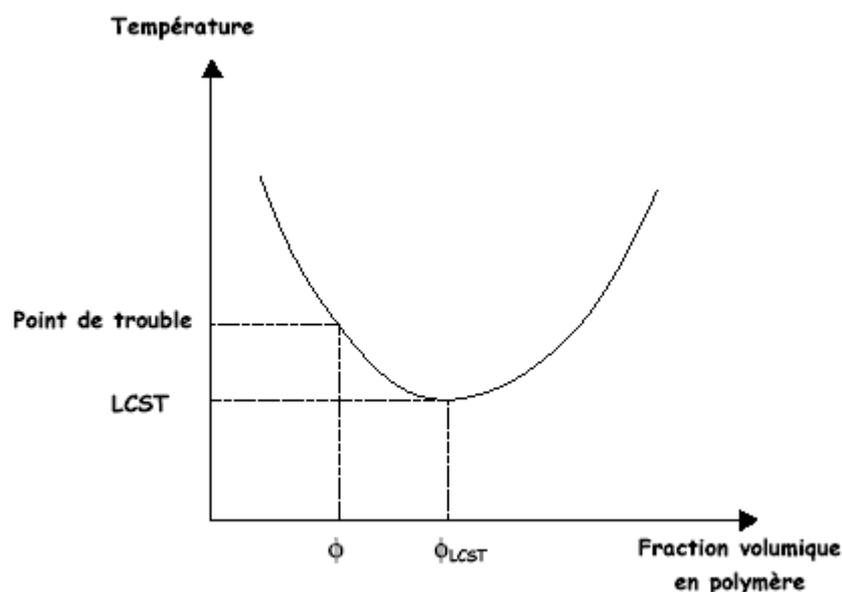


Figure 20. Diagramme de phase théorique d'un polymère à LCST.

Les polymères thermosensibles en solution ont ainsi attiré l'attention dans un premier temps d'un point de vue purement théorique avant d'être étudiés pour leur utilisation dans de nombreuses applications prometteuses. En effet, les polymères thermosensibles en milieu

aqueux sont potentiellement utilisables dans le milieu biomédical pour l'élaboration de surfaces bioactives « intelligentes », pour la « bioséparation » ou encore pour la libération contrôlée de médicaments induite par hyperthermie. Ils peuvent également être intéressants en tant que détecteurs, actionneurs ou encore utilisés dans des procédés de séparation chromatographique.

Le comportement d'un polymère en solution est le reflet des interactions monomère-monomère, monomère-solvant et solvant-solvant. Dans le cas de l'eau, les interactions solvant-solvant sont particulièrement fortes et originales et se manifestent dans une structure partiellement ordonnée. La réponse d'un polymère thermosensible en solution aqueuse a une origine à la fois enthalpique et entropique.¹⁷² Aux températures inférieures à la LCST, la solubilité dans l'eau est attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre la partie polaire et les molécules d'eau. Cette interaction conduit à un terme d'enthalpie exothermique. Cependant, les molécules d'eau, ne pouvant pas créer de liaisons hydrogène avec les groupements apolaires, doivent se réorienter autour d'eux. Il y a alors formation d'une structure figée de type cage appelée clathrate. Ce phénomène connu sous le nom d'effet hydrophobe impose une diminution de l'entropie de mélange. Aux températures inférieures à la LCST, c'est donc l'enthalpie de mélange fortement négative qui va l'emporter sur la réduction de l'entropie et permettre la solubilité des polymères dans l'eau. Lorsque la température est élevée au-delà de la LCST, la séparation de phase résulte alors de deux effets menant à une énergie libre de mélange positive :

- la désolvatation autour des groupements hydrophobes.
- la rupture ou l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements polaires.

En conséquence le terme entropique domine le terme enthalpique exothermique responsable de la dissolution à basse température et est à l'origine de la séparation de phase.

La contribution respective de chacun des deux effets à la séparation de phase à la LCST est encore débattue et de nombreux modèles ont été décrits dans la littérature pour élaborer une théorie sur la force motrice de la transition, à savoir si elle est liée uniquement à un effet hydrophobe, aux liaisons hydrogène ou aux deux effets simultanément.¹⁷³⁻¹⁷⁶

Si la concentration est suffisante l'effondrement du polymère sur lui-même s'accompagne d'une agrégation interpolymère se traduisant, d'un point de vue macroscopique, par l'apparition d'un trouble dans la solution. Ainsi une manière de suivre et de déterminer la température critique de solubilité est de mesurer la transmittance en fonction de la

température. En effet dans la partie du diagramme de phase où le polymère est dans un bon solvant la transmittance est de 100% (dans le domaine du visible si la macromolécule individuelle n'absorbe pas) alors qu'au cours de la démixtion une diminution de la transmittance a lieu lorsque les particules formées sont assez grandes pour diffuser la lumière. Un grand nombre de polymères thermosensibles sont caractérisés par cette technique. Cependant d'autres techniques comme la diffusion de lumière, la spectroscopie RMN du proton ou des études de viscosité sont également fréquemment utilisées.

II. Les systèmes connus dans l'eau

1. Le PNIPAAM et le POE

Il existe un certain nombre de polymères présentant une LCST dans l'eau. Du fait de leur biocompatibilité, le poly(oxyéthylène) ($>100^{\circ}\text{C}$) et le PNIPAAM (32°C) sont des polymères très étudiés pour leurs propriétés thermosensibles en milieux aqueux. Le PNIPAAM reste sans doute le plus étudié au regard des applications biomédicales, la principale raison n'étant pas vraiment sa température de transition proche de celle du corps humain (il existe d'autres polymères à LCST ayant une température de transition très voisine de 37°C), mais plutôt parce qu'il reste relativement insensible aux conditions environnementales. En effet, de faibles variations de pH, de concentration ou d'environnement chimique n'affectent que très peu son comportement.¹⁷²

Une stratégie pour obtenir de nouveaux polymères thermosensibles consiste à introduire des motifs thermosensibles dans des architectures plus complexes, comme celles des copolymères. On trouve dans la littérature de nombreux travaux qui traitent ainsi de l'incorporation d'unités PNIPAAM dans des copolymères à squelette linéaire¹⁷⁷⁻¹⁸¹ et également de plus en plus fréquemment dans des architectures ramifiées.¹⁸²⁻¹⁸⁵

Le PNIPAAM possède néanmoins un inconvénient majeur au regard des applications, car si au chauffage la transition est rapide et s'effectue sur une faible gamme de température, au refroidissement une hystérèse est souvent observée, la transition globale a lieu alors dans un domaine de température relativement large. Ce comportement a été décrit par Wu et coll. en étudiant, par diffusion de lumière, des PNIPAAM de faible polymolécularité en conditions diluées.¹⁸⁶ Ils ont ainsi pu décrire expérimentalement pour la première fois la transition pelote-globule et démontrer que celle-ci implique quatre états différents et

thermodynamiquement stables. L'hystérèse au refroidissement est liée à la formation de structures intra-chaînes, sans doute par des liaisons hydrogène dans l'état globule.

Il est donc important de développer des polymères capables de fournir des réponses rapides au cours des deux cycles de variation de température, c'est à dire des systèmes présentant un profil thermique global plus uniforme. Dans ce but les systèmes avec des motifs oxyéthylènes (OE) semblent mieux adaptés. En effet, il a pu être montré que l'incorporation de motifs oligo(oxyéthylène) (OOE) permet d'avoir une réponse au refroidissement plus rapide et que l'on pouvait ainsi limiter les phénomènes d'hystérèse lors de la solubilisation des polymères (Figure 21).^{187, 188} Cette meilleure réversibilité est attribuée au fait que, contrairement au PNIPAAm, les interactions polymère-polymère dans l'état « effondré » ne sont pas dues à des liaisons hydrogène mais à des interactions plus faibles de type van der Waals car les motifs OE ne sont pas de forts donneurs d'hydrogène.

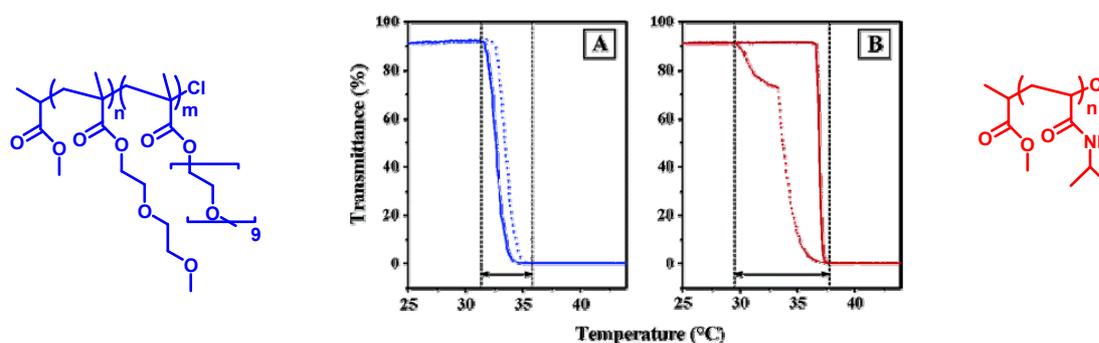


Figure 21. Comparaison de la démixtion du PNIPAAm (rouge) et d'un copolymère à bloc à chaînes latérales POE (bleu). La transition se fait de manière moins abrupte au chauffage (traits pleins) pour le copolymère à chaînes POE mais l'hystérèse au refroidissement (traits pointillés) est beaucoup plus faible en comparaison avec le PNIPAAm.¹⁸⁸

Le POE est une macromolécule non ionique, soluble dans l'eau, non toxique, non immunogène et constitue donc le polymère synthétique le plus utilisé pour les applications biomédicales.¹⁸⁹ Jusqu'à présent les POE linéaires sont principalement utilisés dans ce genre d'applications, mais plusieurs études tendent à montrer que leurs analogues non linéaires (polymères en brosse, en étoile, en peigne) présentent de nombreux avantages (multiplicité des fonctions OH libres, morphologie plus compacte, diminution de la tendance à la cristallisation.) tout en conservant leur compatibilité biologiques.¹⁹⁰⁻¹⁹⁷ Ces nouveaux types d'architecture semblent donc promis à devenir de plus en plus populaires en termes d'applications dans un futur proche.

De nombreux travaux ont été effectués sur des systèmes avec des chaînes latérales portant des motifs OE. On peut citer les travaux d'Ishizone et coll. qui ont préparé par polymérisation anionique vivante des PMMA portant des chaînes courtes allant de 1 à 4 unités OE.^{197, 198} Tandis que les polymères portant un seul motif OE ne sont pas assez hydrophiles pour entraîner une solubilité dans l'eau, les polymères portant au minimum deux unités OE deviennent solubles en milieu aqueux avec des propriétés thermosensibles.

La température seuil de solubilité augmente ensuite en fonction du nombre de motifs OE en périphérie du polymère (de 2 à 4 motifs). Cette augmentation est un effet attendu car il correspond à une augmentation du caractère hydrophile global du polymère et conduit donc à une meilleure solubilité dans l'eau de ce dernier. Les auteurs ont également pu montrer un effet important lié à la nature des groupes en fin de chaîne, en effet une chute de 20°C de la température de démixtion est observée en remplaçant le groupement méthoxy par le groupement éthoxy légèrement plus hydrophobe.

Ainsi une corrélation graphique de la température de démixtion (Figure 22) a pu être établie en fonction du nombre d'unités OE latérales. En préparant des copolymères statistiques de deux monomères portant $m = 2$ et 3 unités OE en quantité équivalente ($m_{\text{moyen}} \approx 2,5$), les auteurs ont pu montrer la validité de leur prédiction graphique car la température de démixtion observée correspond à celle prédite graphiquement pour un polymère ayant 2,5 motifs OE. Cette observation permet ainsi d'ajuster la température de démixtion en fonction de la composition du copolymère.

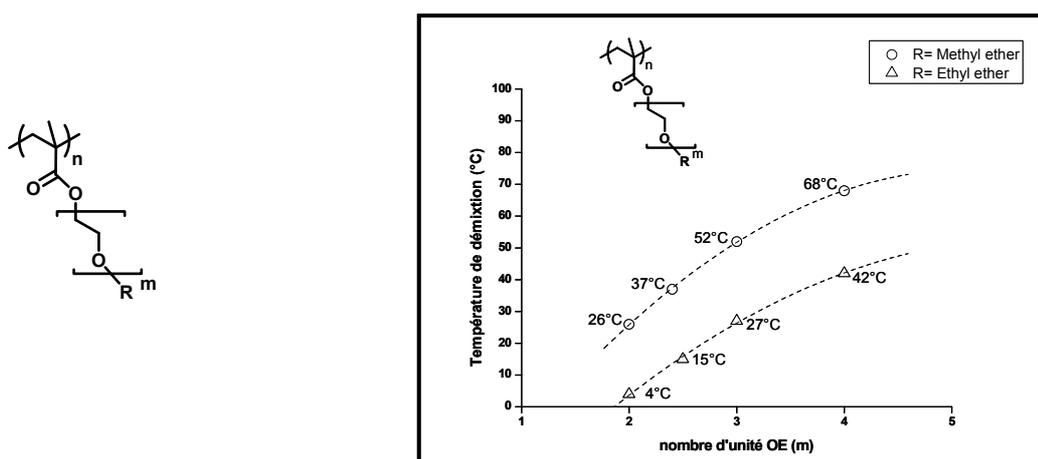


Figure 22. Influence du groupement en fin de chaîne et de la longueur des chaînes latérales sur la LCST de polyméthacrylates à motifs latéraux oxyéthylène.¹⁹⁸

On peut également citer les travaux de Lutz et coll. qui ont copolymérisé de manière statistique par polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) des méthacrylates portant des chaînes courtes avec 2 motifs OE (PMEO₂MA) et des méthacrylates à chaînes plus longues (8/9 motifs OE, POEGMA).¹⁸⁷ En se basant sur les propriétés thermosensibles des homopolymères correspondant PMEO₂MA et POEGMA possédant un point de trouble de 26°C et de 90°C respectivement, ils se proposent d'augmenter le point de trouble du PMEO₂MA en introduisant un certain pourcentage d'OEGMA comme Kitano et coll. l'avait suggéré auparavant.¹⁹⁹ Ils ont ainsi pu montrer qu'un ajustement de la température de transition pouvait être effectué très précisément en fonction du pourcentage d'unité OEGMA dans le copolymère. Ainsi les auteurs ont pu montrer que, dans la gamme de 0 à 30% étudiée, la température de point de trouble peut être ajustée très précisément au degré près : elle augmente linéairement de 1°C par pourcent d'OEGMA introduit (Figure 23).

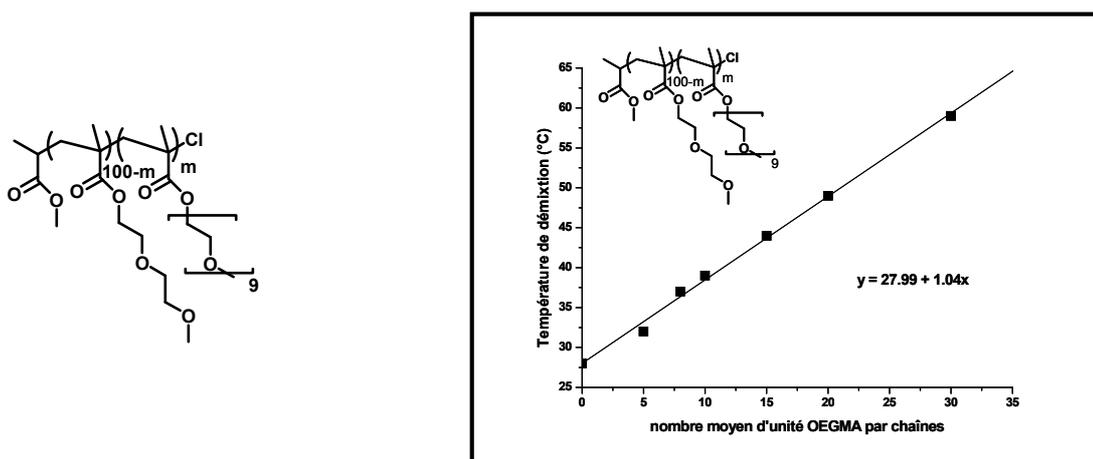


Figure 23. Influence du rapport de comonomères sur la LCST de copolymères à blocs à chaînes latérales POE.¹⁸⁷

D'autres facteurs peuvent avoir une influence sur la température de point de trouble d'un polymère comme la densité de chaînes greffées ou encore la longueur de squelette polymère dans le régime oligomère.

Des exemples sur des polystyrènes modifiés par des chaînes courtes OOE²⁰⁰ (Figure 24) ayant une température de point de trouble ont également été publiés. La préparation de copolymères à blocs a notamment été décrite. Les auteurs ont pu montrer que la température de démixtion de ces copolymères est proche d'une valeur théorique (CP_{cal}) calculée à partir des points de

troubles des homopolymères (CP_1 et CP_2) correspondants et de la taille des différents blocs (\overline{DP}_1 et \overline{DP}_2) selon la relation suivante :

$$CP_{cal} = \frac{DP_1}{DP_1 + DP_2} CP_1 + \frac{DP_2}{DP_1 + DP_2} CP_2$$

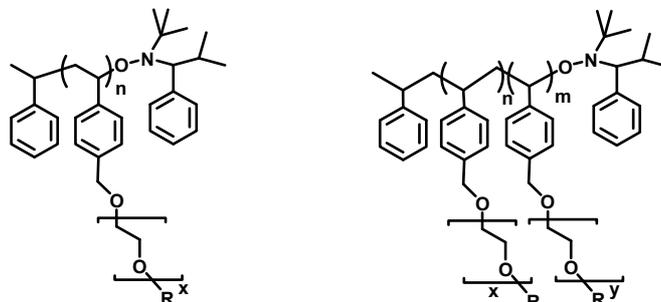


Figure 24. Homopolymères et copolymères à blocs de polystyrènes à chaînes latérales OE.²⁰⁰

2. Dendrimères et polymères hyperramifiés

Dans le cadre du développement de nouvelles architectures possédant des parties thermosensibles, certains travaux font mention de macromolécules thermosensibles à base de dendrimères ou de polymères hyperramifiés. Dans la plupart des cas, ces propriétés sont obtenues en greffant des unités thermosensibles bien connues (PNIPAAm) en périphérie de ces macromolécules afin de leur apporter le comportement thermosensible.²⁰¹⁻²¹⁰ Il a cependant été décrit des systèmes où le caractère thermosensible provient d'un ajustement de la balance hydrophile/hydrophobe.²¹¹⁻²¹⁴ Pour certains dendrimères dont l'hydrophilie augmente avec le nombre de générations, il est à noter que la température de transition de phase diminue.^{203, 206} C'est un effet surprenant qui a été justifié par la structure dense des dendrimères qui faciliterait le phénomène de désorption de l'eau et qui tendrait à montrer une influence des effets stériques sur la LCST. Sur des dendrimères PAMAM, des groupements isobutyramide périphériques ont permis de rendre les dendrimères sensibles à la température à partir de la 2^{ème} génération ; la LCST diminue en augmentant la génération (environ 15°C par génération) bien que le caractère hydrophile augmente avec le nombre de générations. En comparant avec des dendrimères de type poly(propylèneimine) (PPI), qui pour la même génération ont des structures plus compactes, ces auteurs ont observé le même effet à savoir que (pour une même génération) les dendrimères PPI ont une température de démixtion plus faible, montrant ainsi que les dendrimères plus compacts ont une température de transition plus basse.

3. Polymères dendronisés

Concernant les polymères dendronisés, très peu de travaux ont été menés sur des systèmes thermosensibles ; Hietala et coll. ont brièvement mentionné l'existence d'un point de trouble pour des polymères dendronisés de première génération de type poly(hydroxyéthyl méthacrylate) porteurs de groupes hydroxyle en périphérie.²¹⁵ Les premiers travaux sur des polymères dendronisés thermosensibles en milieu aqueux n'ont été publiés qu'en 2007 par Schlüter et coll. ; ces travaux ont porté sur des copolymères à blocs où un bloc PNIPAAm est associé à un polyméthacrylate dendronisé porteur de 2 ou 4 fonctions ammonium en périphérie (de 1^{ère} et de 2^{ème} génération respectivement) (Figure 25).¹⁷⁷

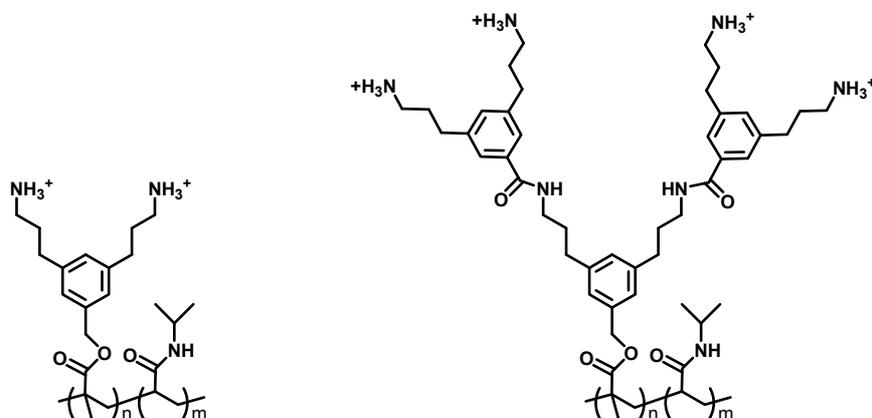


Figure 25. Copolymères à blocs constitués d'un bloc dendronisé et d'un bloc thermosensible (PNIPAAm).¹⁷⁷

Les auteurs ont étudié l'influence de la taille des différents blocs sur la température d'agrégation des copolymères et ont observé (dans le cas du bloc dendronisé de 1^{ère} génération) des caractéristiques similaires à ceux du PNIPAAm pur (pour un bloc de PNIPAAm suffisamment grand). Par contre, un processus d'agrégation plus complexe est observé en augmentant la fraction de la partie dendronisée. Pour les copolymères possédant des blocs de deuxième génération, la transition s'effectue à une température plus élevée, sur une gamme de température plus large et s'accompagne d'une transmittance résiduelle importante.

Enfin plus récemment, Schlüter et coll. ont publié la synthèse de polymères dendronisés de type PMMA à partir de dérivés d'acide gallique fortement substitués par des chaînes OOEt (Figure 26)^{216, 217} La synthèse de ces macromonomères par voie radicalaire classique a permis d'obtenir des polymères de génération 1 et 2 de très haute masse molaire ($500\,000 < \overline{M}_w < 2\,000\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

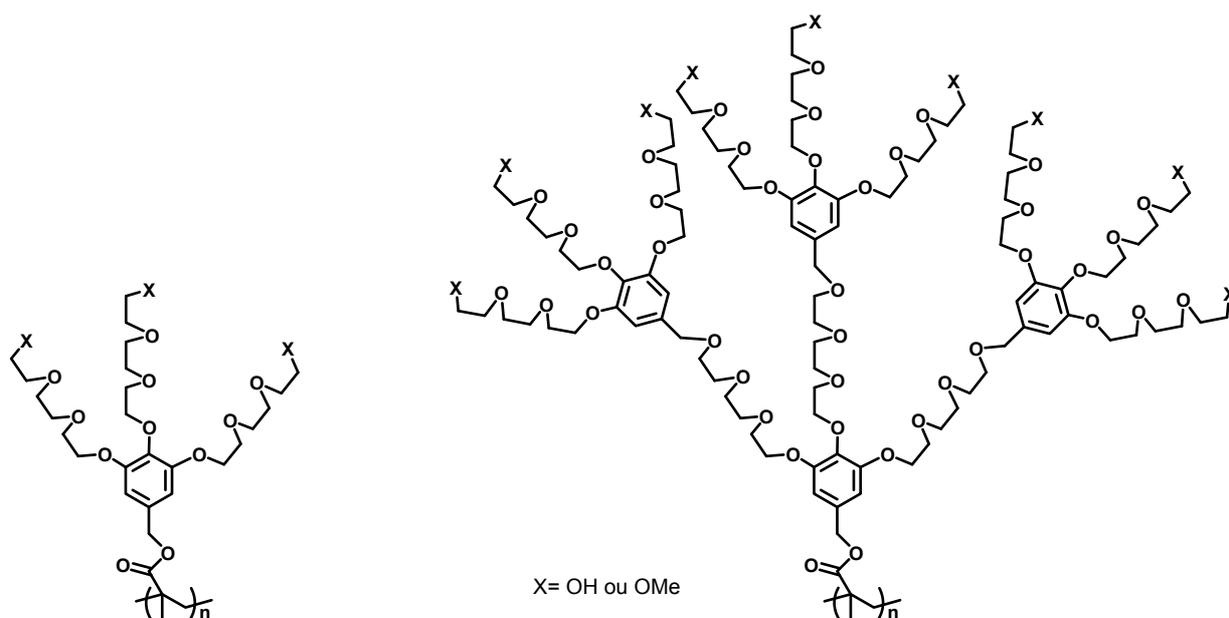


Figure 26. Polymères dendronisés thermosensibles constitués de motifs OE.²¹⁶

Ces auteurs ont pu observer que les polymères portant en périphérie des groupements méthoxy présentaient une LCST dans l'eau au-dessus de 60°C alors que ceux possédant des groupements hydroxyles sont totalement solubles dans l'eau. Cela montre encore une fois la grande influence des groupements de fin de chaîne sur le comportement d'un polymère en solution. La démixtion de ces polymères s'effectue sur une faible gamme de température et au refroidissement, une très faible hystérèse (0,5°C) est observée ; les auteurs attribuent ce comportement à la très grande compacité des chaînes autour du squelette polymère. Pour ces systèmes, le phénomène de séparation de phase est peu affecté par la masse molaire ou par la concentration. Un autre point important à noter est que ces polymères ont une très grande masse molaire, les agrégats formés sont ainsi de taille assez importante pour pouvoir être observés directement par microscopie optique.

D. Bibliographie

- (1) Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis*. **1978**, 155-159.
- (2) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polymer Journal*. **1985**, *17*, 117-132.
- (3) Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004.
- (4) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3091-3096.
- (5) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3096-3100.
- (6) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083-3090.
- (7) Jansen, J. F. G. A.; de Brabander-van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *Science*. **1994**, *266*, 1226-1229.
- (8) Jansen, J. F. G. A.; Meijer, E. W.; de Brabander-van den Berg, E. M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4417-4418.
- (9) Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendrimers and Dendrons-Concepts, Synthesis, Applications*; Wiley-VCH, 2001.
- (10) Bosman, A.; Janssen, H.; Meijer, E. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665-1688.
- (11) Smith, D. K.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1353-1361.
- (12) Frey, H.; Lach, C.; Lorenz, K. *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 279-293.
- (13) Gorman, C. *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 295-309.
- (14) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules*. **1986**, *19*, 2466-2468.
- (15) Wörner, C.; Müllhaupt, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1306-1308.
- (16) Berg, E. M. M. D. B. D. D. B. D.; Meijer, E. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1308-1311.
- (17) Tomalia, D. A.; Kirchoff, P. M. **1987**, US Patent 4694064.
- (18) Fréchet, J. M. J.; Tomalia, D. A. *Dendrimers and other Dendritic Polymers*; Wiley-VCH, 2001.
- (19) Frauenrath, H. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 325-384.
- (20) Schlüter, A. D.; Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 864-883.
- (21) Zhang, A.; Shu, L.; Bo, Z.; Schlüter, A. D. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 328-339.
- (22) Yin, R.; Zhu, Y.; Tomalia, D.; Ibuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2678-2679.
- (23) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *Polymer*. **1992**, *33*, 1507-1511.
- (24) Percec, V.; Heck, J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Sci.* **1991**, *29*, 591-597.
- (25) Percec, V.; Heck, J.; Ungar, G. *Macromolecules*. **1991**, *24*, 4957-4962.
- (26) Percec, V.; Lee, M.; Heck, J.; Blackwell, H. E.; Ungar, G.; Alvarez-Castillo, A. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 931-938.
- (27) Percec, V.; Heck, J.; Lee, M.; Ungar, G.; Alvarez-Castillo, A. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1033-1039.
- (28) Percec, V.; Heck, J.; Tomazos, D.; Falkenberg, F.; Blackwell, H.; Ungar, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1993**, 2799-2811.
- (29) Freudenberger, R.; Claussen, W.; Schlüter, A. -.; Wallmeier, H. *Polymer*. **1994**, *35*, 4496-4501.
- (30) Schlüter, A. D. *Comptes Rendus Chimie*. **2003**, *6*, 843-851.
- (31) Leung, K.; Mendes, P.; Magonov, S.; Northrop, B.; Kim, S.; Patel, K.; Flood, A.; Tseng, H.; Stoddart, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10707-10715.
- (32) Xie, D.; Jiang, M.; Zhang, G.; Chen, D. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3346-3353.
- (33) Grayson, S.; Frechet, J. *Macromolecules*. **2001**, *34*, 6542-6544.
- (34) Yoshida, M.; Fresco, Z.; Ohnishi, S.; Frechet, J. *Macromolecules*. **2005**, *38*, 334-344.
- (35) Ouali, N.; Méry, S.; Skoulios, A.; Noirez, L. *Macromolecules*. **2000**, *33*, 6185-6193.
- (36) Kim, C.; Kang, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2000**, *38*, 724-729.
- (37) Sato, T.; Jiang, D.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10658-10659.
- (38) Schlüter, A. D. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2001**, *39*, 1533-1556.
- (39) Claussen, W.; Schulte, N.; Schlüter, A. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 89-94.
- (40) Bo, Z.; Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3235-3241.
- (41) Bo, Z.; Schlüter, A. D. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 21-25.
- (42) Setayesh, S.; Grimsdale, A.; Weil, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K.; Meghdadi, F.; List, E.; Leising, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 946-953.
- (43) Pogantsch, A.; Wenzl, F. P.; List, E.; Leising, G.; Grimsdale, A.; Müllen, K. *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 1061-1064.
- (44) Bao, Z.; Amundson, K.; Lovinger, A. *Macromolecules*. **1998**, *31*, 8647-8649.
- (45) Balagurusamy, V.; Ungar, G.; Percec, V.; Johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539-1555.
- (46) Hudson, S. D.; Jung, H.; Percec, V.; Cho, W.; Johansson, G.; Ungar, G.; Balagurusamy, V. S. *Science*. **1997**, *278*, 449-452.
- (47) Percec, V.; Ahn, C.; Barboiu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12978-12979.
- (48) Kaneko, T.; Horie, T.; Asano, M.; Aoki, T.; Oikawa, E. *Macromolecules*. **1997**, *30*, 3118-3121.
- (49) Kasemi, E.; Schlüter, A. D. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1313-1320.

- (50) Kasëmi, E.; Zhuang, W.; Costa, I.; Storti, G.; Morbidelli, M.; Rabe, J. P.; Walde, P.; Schlüter, A. D. *Communication par Affiche; International Dendrimer Symposium 5; Toulouse*. **2007**, P 101.
- (51) Yeardley, D.; Ungar, G.; Percec, V.; Holerca, M.; Johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1684-1689.
- (52) Percec, V.; Heck, J.; Lee, M.; Ungar, G.; Alvarez-Castillo, A. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1033-1039.
- (53) Percec, V.; Heck, J.; Lee, M.; Ungar, G.; Alvarez-Castillo, A. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1033-1039.
- (54) Moingeon, F.; Masson, P.; Méry, S. *Macromolecules*. **2007**, *40*, 55-64.
- (55) Percec, V.; Schlueter, D.; Ronda, J.; Johansson, G.; Ungar, G.; Zhou, J. *Macromolecules*. **1996**, *29*, 1464-1472.
- (56) Stewart, G.; Fox, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 860-863.
- (57) Percec, V.; Schlueter, D. *Macromolecules*. **1997**, *30*, 5783-5790.
- (58) Percec, V.; Holerca, M. *Biomacromolecules*. **2000**, *1*, 6-16.
- (59) Buchowicz, W.; Holerca, M.; Percec, V. *Macromolecules*. **2001**, *34*, 3842-3848.
- (60) Liu, Z.; Zhu, L.; Shen, Z.; Zhou, W.; Cheng, S.; Percec, V.; Ungar, G. *Macromolecules*. **2002**, *35*, 9426-9433.
- (61) Nystrom, A.; Malkoch, M.; Furo, I.; Nystrom, D.; Unal, K.; Antoni, P.; Vamvounis, G.; Hawker, C.; Wooley, K.; Malmstrom, E.; Hult, A. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 7241-7249.
- (62) Zhang, A.; Zhang, B.; Wächtersbach, E.; Schmidt, M.; Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6083-6092.
- (63) Malkoch, M.; Carlmark, A.; Woldegiorgis, A.; Hult, A.; Malmstrom, E. *Macromolecules*. **2004**, *37*, 322-329.
- (64) Carlmark, A.; Malmstrom, E. *Macromolecules*. **2004**, *37*, 7491-7496.
- (65) Nyström, A.; Hult, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2005**, *43*, 3852-3867.
- (66) Zhang, A.; Wei, L.; Schlüter, A. D. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 799-803.
- (67) Cheng, C.; Tang, R.; Zhao, Y.; Xi, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2733-2737.
- (68) Cheng, C.; Tian, Y.; Shi, Y.; Tang, R.; Xi, F. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1266-1272.
- (69) Cheng, C.; Tang, R.; Xi, F. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2005**, *43*, 2291-2297.
- (70) Forster, S.; Neubert, I.; Schluter, A.; Lindner, P. *Macromolecules*. **1999**, *32*, 4043-4049.
- (71) Connolly, R.; Bellesia, G.; Timoshenko, E.; Kuznetsov, Y.; Elli, S.; Ganazzoli, F. *Macromolecules*. **2005**, *38*, 5288-5299.
- (72) Welch, P.; Welch, C. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1922-1927.
- (73) Percec, V.; Ahn, C.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P.; Moller, M.; Sheiko, S. S. *Nature*. **1998**, *391*, 161-164.
- (74) Prokhorova, S. A.; Sheiko, S. S.; Möller, M.; Ahn, C.; Percec, V. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 359-366.
- (75) Prokhorova, S.; Sheiko, S.; Ahn, C.; Percec, V.; Moller, M. *Macromolecules*. **1999**, *32*, 2653-2660.
- (76) Ecker, C.; Severin, N.; Shu, L.; Schluter, A.; Rabe, J. *Macromolecules*. **2004**, *37*, 2484-2489.
- (77) Lee, C.; Frechet, J. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 476-481.
- (78) Kasemi, E.; Zhuang, W.; Rabe, J.; Fischer, K.; Schmidt, M.; Colussi, M.; Keul, H.; Yi, D.; Colfen, H.; Schluter, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5091-5099.
- (79) Liang, C. O.; Helms, B.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2003**, 2524-2525.
- (80) Suijkerbuijk, B.; Shu, L.; KleinGebink, R.; Schluter, A.; vanKoten, G. *Organometallics*. **2003**, *22*, 4175-4177.
- (81) Hu, Q.; Sun, C.; Monaghan, C. E. *Tet. Lett.* **2002**, *43*, 927-930.
- (82) Deng, G.; Yi, B.; Huang, Y.; Tang, W.; He, Y.; Fan, Q. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2004**, *346*, 1440-1444.
- (83) Li, W.; Jiang, D.; Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2943-2947.
- (84) Tang, R.; Tan, Z.; Cheng, C.; Li, Y.; Xi, F. *Polymer*. **2005**, *46*, 5341-5350.
- (85) Liu, Z.; He, Y.; Wang, Z.; Feng, Y.; Fan, Q. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2008**, *46*, 886-896.
- (86) Zhu, B.; Han, Y.; Sun, M.; Bo, Z. *Macromolecules*. **2007**, *40*, 4494-4500.
- (87) Marsitzky, D.; Vestberg, R.; Blainey, P.; Tang, B.; Hawker, C.; Carter, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6965-6972.
- (88) Chou, C.; Shu, C. *Macromolecules*. **2002**, *35*, 9673-9677.
- (89) Fu, Y.; Li, Y.; Li, J.; Yan, S.; Bo, Z. *Macromolecules*. **2004**, *37*, 6395-6400.
- (90) Pogantsch, A.; Wenzl, F. P.; List, E.; Leising, G.; Grimsdale, A.; Müllen, K. *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 1061-1064.
- (91) Setayesh, S.; Grimsdale, A.; Weil, T.; Enkelmann, V.; Mullen, K.; Meghdadi, F.; List, E.; Leising, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 946-953.
- (92) Shu, L.; Schlüter, A. D.; Ecker, C.; Severin, N.; Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4666-4669.
- (93) Barner, J.; Mallwitz, F.; Shu, L.; Schlüter, A. D.; Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1932-1935.
- (94) Al-Hellani, R.; Barner, J.; Rabe, J. P.; Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6542-6551.
- (95) Gillies, E. R.; Fréchet, J. M. J. *Drug Discovery Today*. **2005**, *10*, 35-43.
- (96) Lee, C.; Yoshida, M.; Frechet, J.; Dy, E.; Szoka, F. *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 535-541.
- (97) Gossel, I.; Shu, L.; Schluter, A.; Rabe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6860-6865.
- (98) Böttcher, C.; Schade, B.; Ecker, C.; Rabe, J. P.; Shu, L.; Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2923-2928.
- (99) Dobrawa, R.; Würthner, F. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2005**, *43*, 4981-4995.
- (100) Lehn, J. *Polymer International*. **2002**, *51*, 825-839.
- (101) Schubert, U. S.; Eschbaumer, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892-2926.
- (102) Brunsveld, L.; Folmer, B.; Meijer, E.; Sijbesma, R. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071-4098.

- (103) Würthner, F.; Stepanenko, V.; Sautter, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1939-1942.
- (104) Kallitsis, J. K.; Andreopoulou, A. K. *European Journal of Organic Chemistry.* **2005**, *2005*, 4448-4458.
- (105) Zhang, Y.; Chen, Y.; Niu, H.; Gao, M. *Small.* **2006**, *2*, 1314-1319.
- (106) Zhang, Y.; Huang, J.; Chen, Y. *Macromolecules.* **2005**, *38*, 5069-5077.
- (107) Stoddart, F. J.; Welton, T. *Polyhedron.* **1999**, *18*, 3575-3591.
- (108) Moors, R.; Vögtle, F. *Chemische Berichte.* **1993**, *126*, 2133-2135.
- (109) Ottaviani, M. F.; Bossmann, S.; Turro, N. J.; Tomalia, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 661-671.
- (110) Knapen, J. W. J.; van der Made, A. W.; de Wilde, J. C.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Wijkens, P.; Grove, D. M.; van Koten, G. *Nature.* **1994**, *372*, 659-663.
- (111) Liao, Y.; Moss, J. R. *Organometallics.* **1995**, *14*, 2130-2132.
- (112) Cuadrado, I.; Moran, M.; Casado, C.; Alonso, B.; Lobete, F.; Garcia, B.; Ibisate, M.; Losada, J. *Organometallics.* **1996**, *15*, 5278-5280.
- (113) Shu, C.; Shen, H. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 47-52.
- (114) Valerio, C.; Fillaut, J.; Ruiz, J.; Guittard, J.; Blais, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2588-2589.
- (115) Miedaner, A.; Curtis, C. J.; Barkley, R. M.; DuBois, D. L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5482-5490.
- (116) Herring, A. M.; Steffey, B. D.; Miedaner, A.; Wander, S. A.; DuBois, D. L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1100-1109.
- (117) Lange, P.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Inorganica Chimica Acta.* **1995**, *235*, 263-272.
- (118) Lange, P.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 637-642.
- (119) Slany, M.; Bardaji, M.; Caminade, A.; Chaudret, B.; Majoral, J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1939-1945.
- (120) Caminade, A.; Laurent, R.; Chaudret, B.; Majoral, J. P. *Coordination Chemistry Reviews.* **1998**, *178-180*, 793-821.
- (121) Kulczynska, A.; Frost, T.; Margerum, L. *Macromolecules.* **2006**, *39*, 7372-7377.
- (122) Vassilev, K.; Ford, W. T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* **1999**, *37*, 2727-2736.
- (123) Diallo, M.; Balogh, L.; Shafagati, A.; Johnson, J.; Goddard, I.; Tomalia, D. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 820-824.
- (124) Diallo, M.; Christie, S.; Swaminathan, P.; Balogh, L.; Shi, X.; Um, W.; Papelis, C.; Goddard, W.; Johnson, J. *Langmuir.* **2004**, *20*, 2640-2651.
- (125) Zhou, L.; Russell, D.; Zhao, M.; Crooks, R. *Macromolecules.* **2001**, *34*, 3567-3573.
- (126) Balzani, V.; Vögtle, F. *Comptes Rendus Chimie.* **2003**, *6*, 867-872.
- (127) Balzani, V.; Bergamini, G.; Ceroni, P.; Vögtle, F. *Coordination Chemistry Reviews.* **2007**, *251*, 525-535.
- (128) Kawakami, J.; Isobe, T.; Sasaki, Y.; Ito, S.; Nagaki, M.; Kitahara, H. *Analytical Sciences.* **2005**, *21*, 729-730.
- (129) Grabchev, I.; Chovelon, J.; Qian, X. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 337-340.
- (130) Grabchev, I.; Soumillion, J.; Muls, B.; Ivanova, G. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 1032-1037.
- (131) Yamamoto, K.; Imaoka, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* **2006**, *79*, 511-526.
- (132) Yamamoto, K.; Higuchi, M.; Shiki, S.; Tsuruta, M.; Chiba, H. *Nature.* **2002**, *415*, 509-511.
- (133) Imaoka, T.; Tanaka, R.; Arimoto, S.; Sakai, M.; Fujii, M.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13896-13905.
- (134) Kimoto, A.; Cho, J.; Higuchi, M.; Yamamoto, K. *Macromolecular Symposia.* **2004**, *209*, 51-66.
- (135) Higuchi, M.; Hayashi, A.; Kurth, D. G. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* **2006**, *6*, 1533-1551.
- (136) Schmidt, E.; Zhang, H.; Chang, C.; Babcock, G.; Oertling, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2954-2961.
- (137) Camerano, J. A.; Casado, M. A.; Ciriano, M. A.; Tejel, C.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2005**, 3092-3100.
- (138) McCubbin, Q.; Stoddart, F.; Welton, T.; White, A.; Williams, D. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3753-3758.
- (139) Balogh, L.; Tomalia, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355-7356.
- (140) Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877-4878.
- (141) Ottaviani, M.; Valluzzi, R.; Balogh, L. *Macromolecules.* **2002**, *35*, 5105-5115.
- (142) Esumi, K.; Isono, R.; Yoshimura, T. *Langmuir.* **2004**, *20*, 237-243.
- (143) Esumi, K.; Suzuki, A.; Yamahira, A.; Torigoe, K. *Langmuir.* **2000**, *16*, 2604-2608.
- (144) Balogh, L.; Valluzzi, R.; Laverdure, K. S.; Gido, S. P.; Hagnauer, G. L.; Tomalia, D. A. *Journal of Nanoparticle Research.* **1999**, *1*, 353-368.
- (145) Scott, R.; Wilson, O.; Crooks, R. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 692-704.
- (146) Oh, S.; Kim, Y.; Ye, H.; Crooks, R. *Langmuir.* **2003**, *19*, 10420-10425.
- (147) Crooks, R.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181-190.
- (148) Chechik, V.; Zhao, M.; Crooks, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4910-4911.
- (149) Nagasaki, T.; Kimura, O.; Ukon, M.; Arimori, S.; Hamachi, I.; Shinkai, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1994**, 75-81.
- (150) Beer, P. D.; Gao, D. *Chem. Commun.* **2000**, 443-444.
- (151) Alivertis, D.; Theodorou, V.; Paraskevopoulos, G.; Skobridis, K. *Tet. Lett.* **2007**, *48*, 4091-4095.
- (152) Stephan, H.; Spies, H.; Johannsen, B.; Gloe, K.; Gorka, M.; Vögtle, F. *European Journal of Inorganic Chemistry.* **2001**, *2001*, 2957-2963.

- (153) Derf, F. L.; Levillain, E.; Trippé, G.; Gorgues, A.; Sallé, M.; Sebastian, R.; Caminade, A.; Majoral, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 224-227.
- (154) Neugebauer, D. *Polymer International*. **2007**, *56*, 1469-1498.
- (155) Zhang, Y.; Costantini, N.; Mierzwa, M.; Pakula, T.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. *Polymer*. **2004**, *45*, 6333-6339.
- (156) Sun, X.; Kerr, J.; Reeder, C.; Liu, G.; Han, Y. *Macromolecules*. **2004**, *37*, 5133-5135.
- (157) Higa, M.; Fujino, Y.; Koumoto, T.; Kitani, R.; Egashira, S. *Electrochimica Acta*. **2005**, *50*, 3832-3837.
- (158) Adebahr, J.; Gavelin, P.; Jannasch, P.; Ostrovskii, D.; Wesslen, B.; Jacobsson, P. *Solid State Ionics*. **2000**, *135*, 149-154.
- (159) Xie, H.; Cui, M.; Guo, J. *European Polymer Journal*. **1997**, *33*, 1537-1542.
- (160) Lauter, U.; Meyer, W.; Wegner, G. *Macromolecules*. **1997**, *30*, 2092-2101.
- (161) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- (162) Frensdorff, H. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600-606.
- (163) Michel, S.; Barrett, A.; Hoffman, B. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 814-820.
- (164) Zong, Z.; Dong, S.; Hu, Y.; Xu, Y.; Liu, W. *European Polymer Journal*. **1998**, *34*, 761-766.
- (165) Lee, J.; Kwon, J.; Park, C.; Lee, J.; Sim, W.; Kim, J.; Seo, J.; Yoon, I.; Jung, J.; Lee, S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 493-496.
- (166) Song, M. R.; Lee, J.; Lee, S. Y.; Seo, J.; Park, K.; Lee, S. S. *Inorganic Chemistry Communications*. **2006**, *9*, 75-78.
- (167) Sibert, J. W.; Lange, S. J.; Hoffman, B. M.; Williams, D. J.; Barrett, A. G. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2300-2305.
- (168) Ushakov, E.; Kuz'mina, L.; Vedernikov, A.; Kapichnikova, M.; Howard, J.; Wörner, M.; Braun, A.; Alfimov, M.; Gromov, S. *Russ. Chem. Bull.* **2006**, *55*, 94-100.
- (169) Singh, P.; Kumar, S. *Tetrahedron*. **2006**, *62*, 6379-6387.
- (170) Emond, S.; Debroy, P.; Rathore, R. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 389-392.
- (171) Pinnau, I.; Toy, L. G. *Journal of Membrane Science*. **2001**, *184*, 39-48.
- (172) Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163-249.
- (173) Dormidontova, E. *Macromolecules*. **2002**, *35*, 987-1001.
- (174) Smith, G.; Bedrov, D. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 3095-3097.
- (175) Paricaud, P.; Galindo, A.; Jackson, G. *Molecular Physics*. **2003**, *101*, 2575 - 2600.
- (176) Ashbaugh, H.; Paulaitis, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5531-5537.
- (177) Cheng, C.; Schmidt, M.; Zhang, A.; Schluter, A. *Macromolecules*. **2007**, *40*, 220-227.
- (178) Convertine, A.; Lokitz, B.; Vasileva, Y.; Myrick, L.; Scales, C.; Lowe, A.; McCormick, C. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 1724-1730.
- (179) Xiao, X.; Fu, Y.; Zhou, I.; Bo, Z.; Li, L.; Chan, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1003-1009.
- (180) Li, Y.; Lokitz, B. S.; McCormick, C. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5792-5795.
- (181) Zhang, X.; Li, J.; Li, W.; Zhang, A. *Biomacromolecules*. **2007**, *8*, 3557-3567.
- (182) Li, C.; Gunari, N.; Fischer, K.; Janshoff, A.; Schmidt, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1101-1104.
- (183) Gunari, N.; Schmidt, M.; Janshoff, A. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 2219-2224.
- (184) Plummer, R.; Hill, D.; Whittaker, A. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 8379-8388.
- (185) Lin, H.; Cheng, Y. *Macromolecules*. **2001**, *34*, 3710-3715.
- (186) Wang, X.; Qiu, X.; Wu, C. *Macromolecules*. **1998**, *31*, 2972-2976.
- (187) Lutz, J.; Hoth, A. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 893-896.
- (188) Lutz, J.; Akdemir, O.; Hoth, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13046-13047.
- (189) Duncan, R. *Nat Rev Drug Discov.* **2003**, *2*, 347-360.
- (190) Tao, L.; Mantovani, G.; Lecolley, F.; Haddleton, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13220-13221.
- (191) Popescu, D. ; Lems, R.; Rossi, N. A. A.; Yeoh, C.; Loos, J.; Holder, S. J.; Bouten, C. V. C.; Sommerdijk, N. A. J. M. *Adv. Mat.* **2005**, *17*, 2324-2329.
- (192) Lele, B.; Murata, H.; Matyjaszewski, K.; Russell, A. *Biomacromolecules*. **2005**, *6*, 3380-3387.
- (193) Oyane, A.; Ishizone, T.; Uchida, M.; Furukawa, K.; Ushida, T.; H. Yokoyama *Adv. Mat.* **2005**, *17*, 2329-2332.
- (194) Ma, H.; Hyun, J.; Stiller, P.; Chilkoti, A. *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 338-341.
- (195) Rein, D.; Lamps, J. P.; Rempp, P.; Lutz, P.; Papanagopoulos, D.; Tsitsilianis, C. *Acta Polymerica*. **1993**, *44*, 225-229.
- (196) Knischka, R.; Lutz, P.; Sunder, A.; Mulhaupt, R.; Frey, H. *Macromolecules*. **2000**, *33*, 315-320.
- (197) Rele, S. M.; Cui, W.; Wang, L.; Hou, S.; Barr-Zarse, G.; Tatton, D.; Gnanou, Y.; Esko, J. D.; Chaikof, E. L. *Journal of the American Chemical Society*. **2005**, *127*, 10132-10133.
- (198) Han, S.; Hagiwara, M.; Ishizone, T. *Macromolecules*. **2003**, *36*, 8312-8319.
- (199) Ishizone, T.; Seki, A.; Hagiwara, M.; Han, S.; Yokoyama, H.; Oyane, A.; Deffieux, A.; Carlotti, S. *Macromolecules*. **2008**, *41*, 2963-2967.
- (200) Kitano, H.; Hirabayashi, T.; Gemmei-Ide, M.; Kyogoku, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1651-1659.

- (201) Zhao, B.; Li, D.; Hua, F.; Green, D. *Macromolecules*. **2005**, *38*, 9509-9517.
- (202) Kimura, M.; Kato, M.; Muto, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H. *Macromolecules*. **2000**, *33*, 1117-1119.
- (203) Kojima, C.; Haba, Y.; Fukui, T.; Kono, K.; Takagishi, T. *Macromolecules*. **2003**, *36*, 2183-2186.
- (204) Haba, Y.; Harada, A.; Takagishi, T.; Kono, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12760-12761.
- (205) You, Y. -.; Hong, C.; Pan, C.; Wang, P. *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 1953-1957.
- (206) Wan, D.; Fu, Q.; Huang, J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2005**, *43*, 5652-5660.
- (207) Haba, Y.; Kojima, C.; Harada, A.; Kono, K. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 7451-7453.
- (208) Haba, Y.; Kojima, C.; Harada, A.; Kono, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 234-237.
- (209) Zhou, Y.; Yan, D.; Dong, W.; Tian, Y. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 1262-1270.
- (210) Chang, D. W.; Dai, L. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 364-371.
- (211) Liu, H.; Chen, Y.; Shen, Z. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2007**, *45*, 1177-1184.
- (212) Parrott, M.; Marchington, E.; Valliant, J.; Adronov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12081-12089.
- (213) Aathimanikandan, S.; Savariar, E.; Thayumanavan, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14922-14929.
- (214) Jia, Z.; Chen, H.; Zhu, X.; Yan, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8144-8145.
- (215) Hao Chen, Z. *J. Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1637-1645.
- (216) Hietala, S.; Nyström, A.; Tenhu, H.; Hult, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2006**, *44*, 3674-3683.
- (217) Li, W.; Zhang, A.; Feldman, K.; Walde, P.; Schlüter, A. D. *Macromolecules*. **2008**, *41*, 3659-3667.
- (218) Li, W.; Zhang, A.; Schluter, A. *Macromolecules*. **2008**, *41*, 43-49.

Chapitre 2

Préparation des Matériaux

Ce chapitre de thèse est consacré à la synthèse des matériaux : des polystyrènes dendronisés, porteurs de courtes chaînes oxyéthylènes (OE) à l'extrémité des branches dendritiques. Deux voies de synthèse ont été utilisées pour préparer ces polymères dendronisés hyperfonctionnalisés par des chaînes OE. La première voie de synthèse consiste à polymériser par voie anionique vivante des macromonomères dendritiques porteurs de branches terminales allyles, puis à effectuer un greffage post-polymérisation des chaînes OE. La seconde voie de synthèse consiste à polymériser par voie radicalaire classique des macromonomères dendritiques déjà fonctionnalisés par les chaînes OE.

Ce chapitre comporte quatre parties distinctes. Les deux premières décrivent la préparation des polymères hyperfonctionnalisés par des chaînes OE, selon les deux voies de synthèse précitées. La troisième partie rassemble les résultats de la caractérisation des propriétés thermiques des polymères obtenus. Enfin, la dernière partie apporte une conclusion sur les deux modes de synthèse utilisées pour la préparation des polymères dendronisés à surface OE.

La première partie de ce chapitre traite ainsi de la synthèse des macromonomères dendritiques qui sont des styrènes porteurs de deux ou trois dendrons carbosilanes de première génération et terminés par des branches allyles. Les macromonomères comportent 6 ou 9 branches allyles en périphérie. Ces branches allyles offrent la possibilité de modifier dans une seconde étape la périphérie des polymères par de nombreux types de groupements chimiques et en particulier par des chaînes OE. Ces macromonomères dendritiques à branches terminales allyles sont polymérisés par voie anionique vivante. Ces travaux sont brièvement présentés dans ce chapitre car ils ont déjà été décrits dans la thèse de Firmin Moingeon, soutenue en 2006 à l'IPCMS.^{1, 2} Après le rappel des principaux résultats antérieurs, nous présentons et commentons les différents essais de polymérisation réalisés dans le cadre de cette thèse. Nous discutons plus particulièrement de l'influence de deux paramètres pertinents : la température

et la nature du solvant de polymérisation. Une discussion sur l'influence des groupes allyles sur la polymérisation anionique est également apportée à partir d'une comparaison avec un macromonomère analogue où les branches allyles ont été remplacées par des branches saturées hexyles.

La fonctionnalisation des branches allyles par des chaînes OE est ensuite abordée. Nous avons fait le choix de l'utilisation de l'addition radicalaire de thiols pour greffer les chaînes OE. Ces chaînes sont de courtes tailles et sont composées de deux ou trois segments OE. Nous discuterons de l'efficacité de la réaction de fonctionnalisation en fonction du mode opératoire utilisé et en fonction des caractéristiques du polymère, *i.e.* le degré de polymérisation (\overline{DP}_n) et le nombre de branches allyles par unité de répétition du polymère (6 ou 9).

La seconde partie traite de la préparation directe des polymères dendronisés à chaînes OE. Cette partie décrit ainsi la synthèse des macromonomères dendritiques déjà fonctionnalisés par des chaînes oxyéthylènes (trois segments OE/chaînes), puis leur polymérisation par voie radicalaire classique. Les essais de polymérisation ont été réalisés sur un seul type de macromonomère, comportant 6 chaînes OE.

Dans la troisième partie de ce chapitre est présenté le comportement thermique des polymères, mis en évidence à partir de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry en anglais). Les propriétés des polymères à chaînes OE sont discutées et comparées à celles de leurs homologues à chaînes allyles.

Enfin la conclusion permet de résumer et comparer les avantages et les inconvénients des deux modes de synthèse utilisés pour préparer ces nouveaux polymères dendronisés hyperfonctionnalisés par des chaînes OE.

A. Préparation de polymères dendronisés multi-allyliques et fonctionnalisation par des chaînes oxyéthylènes

Dans la première partie de ce chapitre nous nous attachons à décrire la première voie de synthèse utilisée au cours de ces travaux de thèse pour obtenir des polymères dendronisés porteurs de chaînes courtes OE. La stratégie choisie est illustrée par le schéma global ci-dessous (Figure 27). Dans un premier temps, des polymères dendronisés de première génération porteurs de 6 à 9 branches allyles sont synthétisés par voie anionique vivante. La présence des groupes allyliques permet dans un second temps de fonctionnaliser, par addition radicalaire de thiols, la « surface » des polymères dendronisés par de courtes chaînes OE.

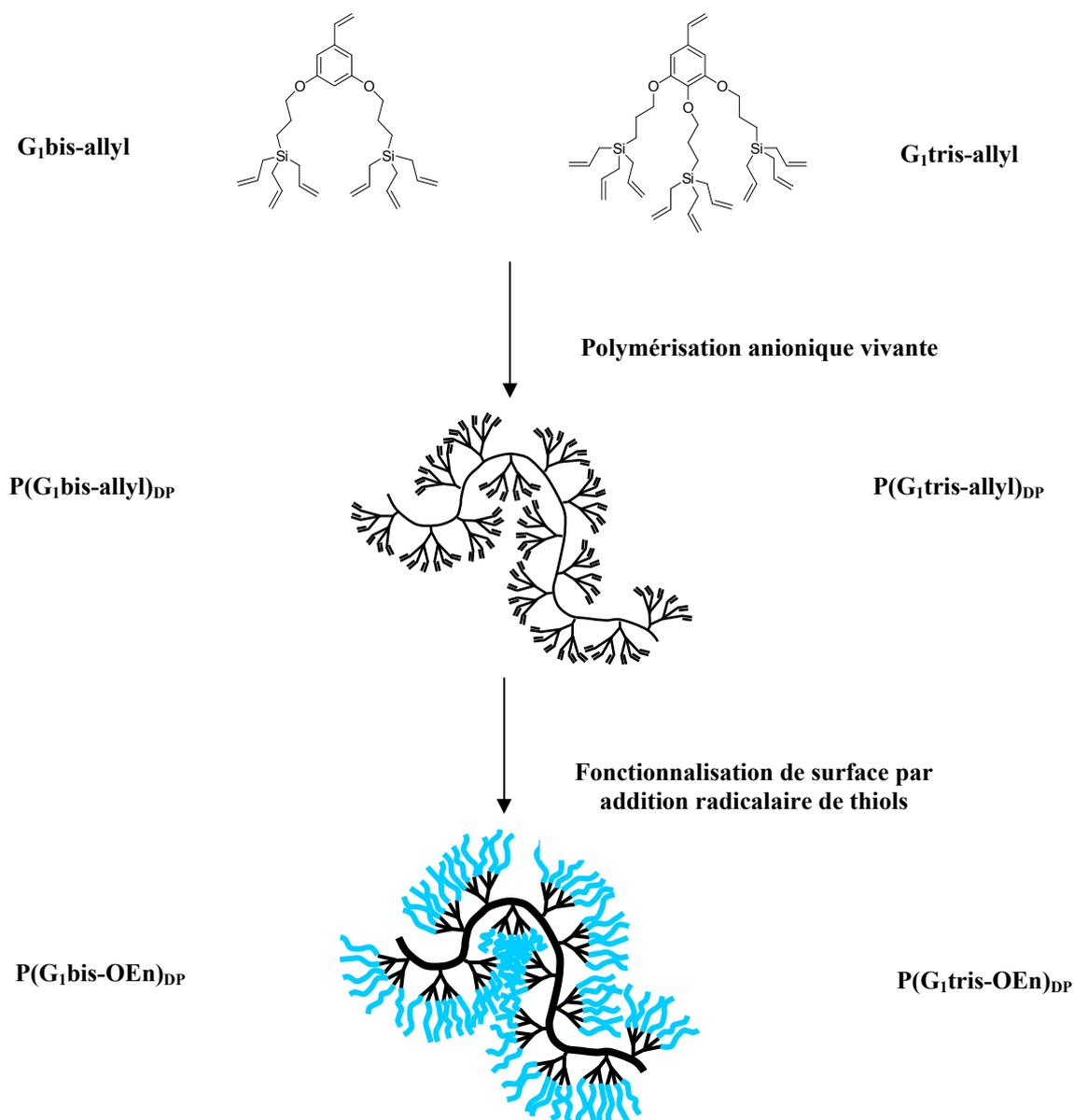


Figure 27. Schéma de synthèse des polymères dendronisés porteurs de courtes chaînes oxyéthylènes accompagné de la nomenclature utilisée dans le texte pour la désignation des différents produits (DP : degré de polymérisation ; n : nombre de segments OE par chaîne).

I. Polymérisation anionique des macromonomères à branches allyles

Cette partie décrit la synthèse des polymères dendronisés à branches allyles terminales. Dans le but de préparer des polymères dendronisés structurellement bien définis nous avons opté pour la préparation de ces polymères par voie macromonomère en utilisant la technique de polymérisation anionique vivante.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la voie macromonomère assure la présence de dendrons sur toutes les unités de répétitions du polymère et permet en théorie, que les parties dendritiques des polymères soient exemptes de défauts structuraux. Pour la technique de polymérisation, le choix s'est porté sur la voie anionique vivante pour chercher à obtenir un contrôle des caractéristiques du polymère, *i.e.* la taille des chaînes (\overline{DP}_n) ainsi que la distribution en masse (indice de polymolécularité, I_p).

L'enjeu consiste donc à préparer, avec le meilleur contrôle possible, des polymères bien définis porteurs de groupes fonctionnels allyles en périphérie qui sont ensuite mis à profit dans une étape de fonctionnalisation par des chaînes OE (Figure 28).

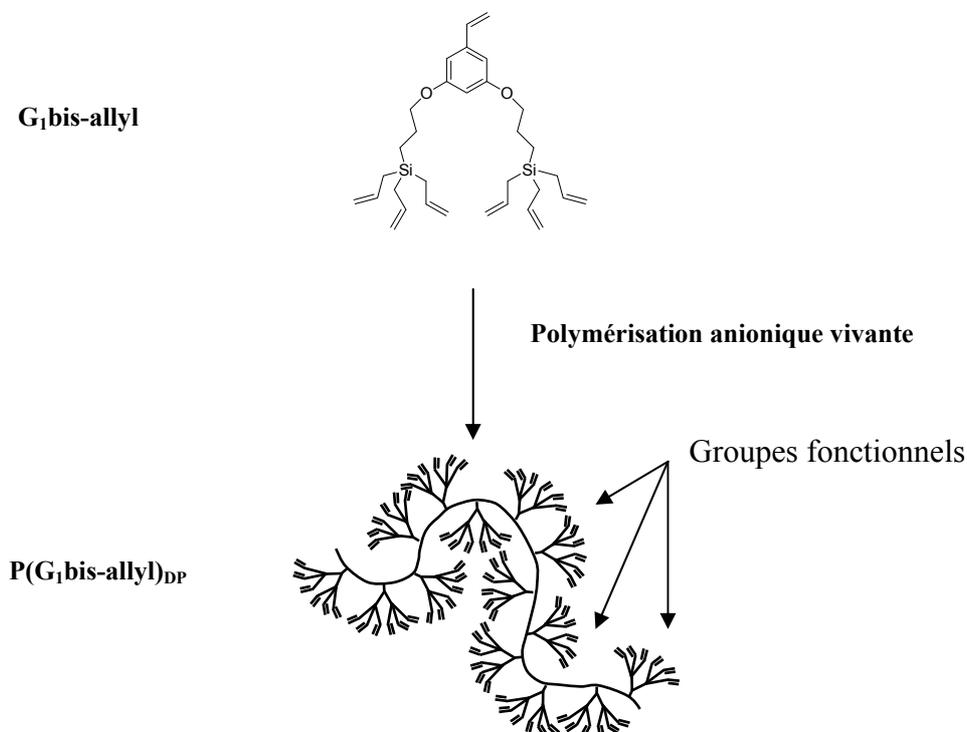


Figure 28. Représentation schématique d'un polymère dendronisé à branches terminales allyles.

Dans un premier temps nous allons décrire la synthèse des macromonomères à branches terminales allyles. Nous discuterons ensuite de la polymérisation anionique de ces macromonomères. Après un rappel sur les généralités et les caractéristiques de cette technique de polymérisation vivante nous rappellerons les principaux résultats de l'étude réalisée au laboratoire sur la polymérisation des monomères à branches allyles. Cette étude avait notamment pour but d'explorer l'influence de différents facteurs sur la polymérisation de ces macromonomères dendritiques.^{1,2}

Nous décrivons alors les essais de polymérisation menés dans le cadre de cette thèse.

Ces essais ont trois objectifs :

- confirmer que les macromonomères dendronisés à branches allyles peuvent être polymérisés par voie anionique pour conduire à des polymères de taille suffisamment élevées ($\overline{DP}_n \sim 25$) et présentant une faible polymolécularité ($I_p < 1.2$).
- préciser l'influence de la température en milieu THF et l'influence de la substitution du solvant THF par le 1,2-diméthoxyéthane (DME). La variation de la température en milieu THF a pour but de vérifier dans quelle mesure il est possible de repousser les limites du degré de polymérisation des polymères. L'utilisation du DME comme solvant est basée sur son pouvoir dissociant plus important que le THF. Il s'agit ici de vérifier un résultat préliminaire de polymérisation dans ce solvant qui montre une amélioration de la conversion et l'obtention de polymères de \overline{DP}_n plus élevés qu'en milieu THF.
- Préparer des quantités importantes de séries (6 ou 9 branches allyles, différents \overline{DP}_n) de polymères dendronisés multiallyliques pour la fonctionnalisation ultérieure par des chaînes OE.

Enfin, dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons également à l'influence des groupes allyles sur la polymérisation des macromonomères dendritiques par le biais d'une comparaison avec des macromonomères dendritiques analogues pour lesquels des chaînes latérales saturées remplacent les groupements allyles. Nous décrivons dans cette partie la synthèse des monomères à chaînes latérales hexyles avant d'évoquer les caractéristiques des polymères obtenus par polymérisation anionique et radicalaire classique montrant l'influence très différente des groupes allyles pour ces deux techniques distinctes.

1. Synthèse des macromonomères

Les macromonomères (G₁bis-allyl) sont des styrènes porteurs de deux dendrons de première génération. Cette architecture de monomère permet, dès la première génération, d'introduire un encombrement stérique important et de disposer d'une grande densité de branches réactives allyles à proximité du squelette polymère.

La voie de synthèse du macromonomère a été choisie pour permettre la préparation de macromonomère en grande quantité et de bonne pureté, qui sont des conditions nécessaires pour la mise en œuvre de la polymérisation anionique. Cette synthèse s'effectue en plusieurs étapes. Elle débute par la préparation des dendrons carbosilane, obtenu par alkylation du 3-bromopropyltrichlorosilane par le bromure d'allylmagnésium (Figure 29).^{1, 2} Notons que la réalisation de génération supérieure est possible à partir du dendron G₁-allyl, en utilisant la séquence de réactions hydrosilylation/alkylation avec les réactifs HSiCl₃ et AllylMgBr.³⁻⁵

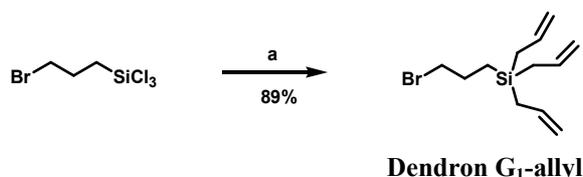


Figure 29. Schéma de synthèse du dendron carbosilane de première génération à chaînes terminales allyles. a). AllylMgBr, Et₂O, T. amb.

Le styrène dendronisé G₁bis-allyl est ensuite obtenu en quatre étapes (les modes opératoires sont présentés en Annexe) à partir de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (Figure 30). Les dendrons G₁-allyl sont tout d'abord introduits sur le dihydroxybenzoate par étherification de Williamson. Le benzoate **1a** est ensuite réduit en alcool benzylique par du LiAlH₄ avant d'être oxydé de manière douce avec du dioxyde de manganèse (MnO₂) pour conduire au benzaldéhyde **1c**. Une réaction de Wittig permet finalement d'obtenir le macromonomère styrénique correspondant. La synthèse a été choisie de manière à ce qu'une grande quantité de monomère de départ puisse être préparée (à l'échelle de 15g) tout en obtenant un grand degré de pureté.

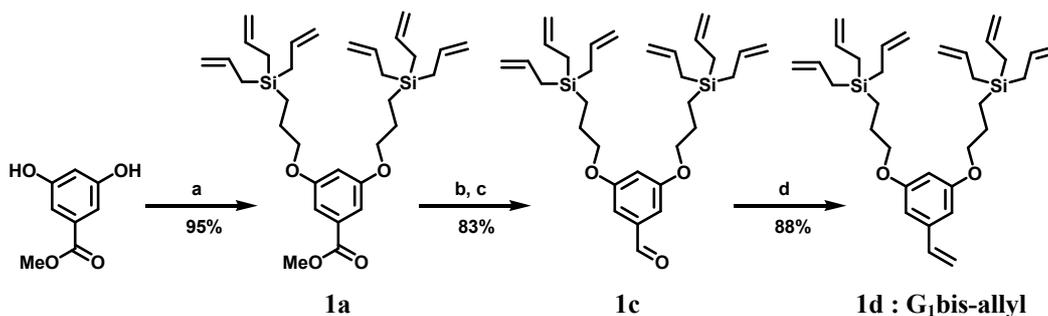


Figure 30. Schéma de synthèse du macromonomère G₁bis-allyl a) DMF, K₂CO₃, Dendron G₁-allyl, 50 °C; b) THF, LiAlH₄, 0 °C; c) MnO₂, CH₂Cl₂, T. amb. ; d) THF, MeP(Ph)₃Br, *t*-BuOK, 0 °C.

Une attention toute particulière a été portée à la purification des monomères synthétisés. En effet, la technique de polymérisation anionique est très sensible à la présence d'impuretés, notamment de nature protique. Généralement, les monomères sont purifiés par distillation, en présence d'un desséchant. Dans notre cas, les deux monomères G₁bis-allyl et G₁tris-allyl ne peuvent pas être distillés dans les conditions matérielles du laboratoire. Il est également impossible d'effectuer une purification par recristallisation car les monomères se présentent sous forme d'une huile visqueuse à température ambiante. La purification de ces deux monomères s'effectue donc de la manière suivante :

- Après la dernière étape de synthèse (réaction de Wittig), deux chromatographies sur silice successives sont effectuées dans un mélange de solvants diéthyléther–cyclohexane de grande qualité. Les monomères sont ensuite conservés au congélateur.
- Juste avant la polymérisation, une procédure de lyophilisation (« freeze-drying ») est effectuée : après avoir mis le monomère en solution dans le toluène, le système est gelé puis branché sur une pompe à vide jusqu'à sublimation totale du toluène. Cette procédure est reproduite deux fois de suite. Le monomère est alors solubilisé sous atmosphère d'argon dans le solvant utilisé pour la polymérisation.

2. Polymérisation anionique vivante

a. Généralités sur la polymérisation anionique vivante

La polymérisation anionique^{6, 7} est une polymérisation en chaîne pour laquelle le centre actif, est le plus souvent un carbanion associé à un contre-ion métallique. La polymérisation anionique est qualifiée de vivante car elle peut se dérouler dans des conditions telles que les réactions de désactivation et de transfert ne se produisent pas spontanément. Le processus ne comporte alors que deux étapes : la réaction d'amorçage et la réaction de propagation.

Les caractéristiques d'une telle polymérisation sont le contrôle de la masse molaire, une faible polymolécularité des polymères obtenus, la possibilité de préparer des copolymères à blocs et de fonctionnaliser l'extrémité active. Ainsi, en théorie :

- (i) La masse molaire moyenne en nombre est contrôlée par la stœchiométrie de la réaction et le degré de conversion. Dans le cas d'un amorceur monofonctionnel, une chaîne de polymère est formée par chaque molécule d'amorceur. Ainsi, à conversion totale, le degré de polymérisation attendu peut être calculée par le ratio [monomère]/[amorceur].
- (ii) Si la propagation est rapide par rapport à l'amorçage, il est possible de préparer des polymères ayant une très faible polymolécularité ($I_p < 1,1$). La distribution des masses molaires suit donc une distribution de Poisson.
- (iii) Il est possible de préparer des copolymères à blocs. En effet, quand tout le monomère a été consommé et tant qu'on ne désactive pas les carbanions, l'extrémité du polymère reste active. Une nouvelle addition de monomère (identique ou pas) peut conduire, suivant les conditions expérimentales, à l'amorçage et à la polymérisation de ce deuxième monomère.
- (iv) Du fait de l'absence de réaction de terminaison spontanée, les polymères vivants peuvent être fonctionnalisés en bout de chaîne par action de composés électrophiles adéquats (CO_2 , époxydes, halogénures d'alkyles, esters, nitriles, anhydrides).

L'amorçage de la polymérisation procède généralement par addition nucléophile. Il est d'autant plus efficace que le carbanion formé est stable. En fonction de la nature du monomère utilisé, un amorceur plus ou moins réactif sera nécessaire. Ainsi, les monomères polaires (par exemple le méthacrylate de méthyle) nécessitent des amorceurs plus doux que les autres monomères (styrène, isoprène, etc.) car ils sont plus réactifs par effet électro-attracteur du groupe carbonyle, mais aussi parce le groupe carbonyle est lui-même sensible à l'attaque d'un carbanion. Dans le cas de la polymérisation du styrène, des composés organométalliques de type alkylolithium, comme le *sec*-BuLi, sont généralement employés, en solvant polaire ou apolaire. L'amorçage et la propagation de la polymérisation anionique du styrène avec le *sec*-BuLi sont représentés sur la Figure 31.

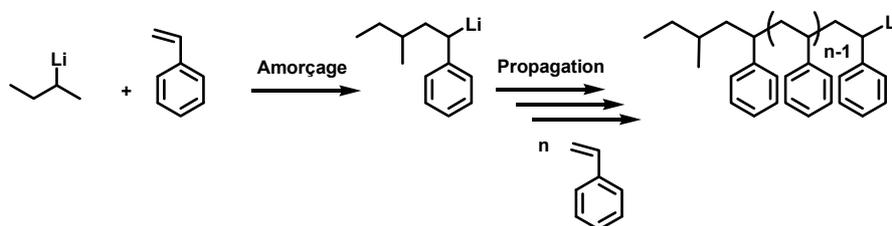


Figure 31. Polymérisation anionique du styrène amorcée par du *sec*-BuLi.

La polymérisation anionique du styrène peut également être effectuée selon un amorçage par transfert électronique, en utilisant un autre amorceur, de type radical-anion. En général, il s'agit du naphthalène associé à un métal alcalin (K, Na). Dans le THF, qui est un solvant de constante diélectrique élevée, cet équilibre est totalement déplacé vers la formation du radical-anion. Ce dernier réagit alors sur le styrène par transfert électronique et donne naissance au radical-anion styryle. Le radical-anion se dimérise rapidement pour former le dicarbanion et la propagation se produit alors aux deux extrémités du dianion styryle (Figure 32).

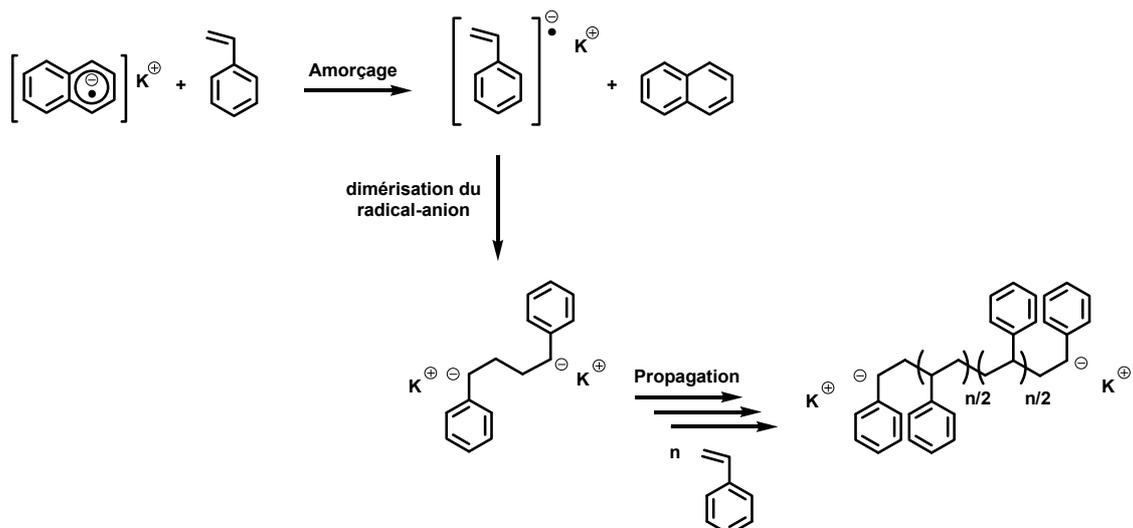


Figure 32. Polymérisation anionique du styrène amorcée par du naphthalène-potassium.

Lorsque tout le monomère a réagi, les polymères « vivants » sont désactivés par l'addition d'alcool, par exemple (Figure 33).

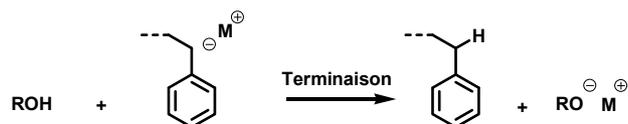


Figure 33. Terminaison de la polymérisation anionique du styrène

En polymérisation anionique, les centres actifs peuvent se trouver sous trois formes : des liaisons carbone-métal pratiquement covalentes, des paires d'ions plus ou moins séparées par le solvant, ou des ions libres. Suivant les conditions expérimentales, ces espèces peuvent co-exister dans le milieu réactionnel. Elles sont alors en équilibre les unes par rapport aux autres avec des vitesses d'échange très élevées par rapport à la vitesse de croissance des chaînes. Cela n'implique donc aucun élargissement de la distribution des masses molaires au sein de l'échantillon formé et la polymolécularité n'en est pas affectée.

Les solvants polaires déplacent l'équilibre vers les ions libres, ces derniers étant de loin les espèces les plus actives. En solvant apolaire par contre, la liaison carbone-métal a un caractère assez nettement covalent, du fait de leur faible constante diélectrique et leur faible pouvoir solvatant. Les vitesses de polymérisation sont donc très sensibles à la nature du solvant. On voit sur le Tableau 1 l'influence très prononcée du solvant sur la constante de vitesse de

propagation (k_p^{app}) pour la polymérisation du styrène amorcée par le naphthalène-sodium (3.10^{-3} M à 25 °C).⁶ La polymérisation est d'autant plus rapide que le solvant est polaire.

Tableau 1. Influence du solvant dans la polymérisation anionique du styrène par du naphthalène-potassium.

Solvant	k_p^{app} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
Benzène	2
Dioxane	5
THF	550
DME	3800

La température joue également un rôle très important. La variation de la constante d'équilibre de dissociation des paires d'ions en ions libres avec la température est donnée par loi d'action de masses :

$$\ln(K) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Dans cette relation, ΔH est négatif. Ainsi, en solvant polaire, une diminution de la température entraîne, en général, une augmentation de la concentration en ions libres et donc une augmentation de la vitesse de propagation. En milieu apolaire, la dissociation en ions libres est quasi-inexistante, la température a donc une influence très limitée.

La polymérisation anionique vivante présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients qui sont liés à l'extrême sensibilité des centres actifs carbanioniques.

En effet, les carbanions sont très sensibles à de nombreuses fonctions chimiques et notamment aux espèces protiques (même à l'état de trace). Cela rend la polymérisation anionique difficile à mettre en œuvre puisque des conditions drastiques doivent être employées. Ainsi les solvants de polymérisation doivent être distillés en présence de desséchant et sous atmosphère inerte afin d'éliminer la moindre trace d'impureté (notamment d'eau et d'oxygène) et les monomères doivent être de la même manière extrêmement purs.

D'autre part, les fonctions chimiques inertes aux carbanions étant très limitées, la polymérisation de monomères porteurs de groupes fonctionnels n'est pas courante. Le groupe allyle fait d'ailleurs partie des quelques fonctions chimiques qui présentent une stabilité relative par rapport aux carbanions. Des polymères porteurs de groupes fonctionnels sensibles

peuvent cependant être préparés dans certains cas par voie anionique, en protégeant préalablement ces groupes sensibles avant la polymérisation.

b. Précédents résultats sur la polymérisation des macromonomères à branches allyles

Les conditions de polymérisation anionique de macromonomères dendritiques à branches allyles ont été mises au point au laboratoire au cours d'un précédent travail de thèse.^{1, 2} Ce travail a apporté la preuve qu'il était possible de polymériser par voie anionique des monomères caractérisés à la fois par un fort encombrement stérique et porteurs de groupes fonctionnels allyles. Des polymères présentant une distribution en masse monomodale et un faible indice de polymolécularité ($I_p < 1,2$) ont été obtenus.

Cette étude a aussi montré que la croissance des polymères est limitée par les effets stériques : Au delà d'une certaine taille, la vitesse de propagation chute considérablement au point de montrer une saturation apparente du \overline{DP}_n . Dans les conditions classiques de polymérisation en milieu polaire (THF, -78 °C), cette limitation apparaît pour des valeurs de \overline{DP}_n voisines de 30 pour le monomère G₁bis-allyl et voisines de 10 pour le monomère plus volumineux G₁tris-allyl. Plusieurs paramètres de polymérisation ont été explorés (température, temps de réaction, nature du solvant, nature du contre-ion) qui ont montré leur influence sur le contrôle des caractéristiques des polymères formés d'une part, et sur les valeurs des \overline{DP}_n obtenus d'autre part. Les principaux résultats de cette étude sont récapitulés ci-après:

- Le temps : des essais de polymérisation prolongé jusqu'à 5h ont montré que le temps de polymérisation a peu d'influence sur les caractéristiques des polymères. Ni la masse, ni la polymolécularité n'augmentent de manière significative en prolongeant le temps de polymérisation. L'observation d'une disparition progressive de la couleur rouge caractéristique du (di)carbanion styryle témoigne en revanche d'une désactivation des sites actifs.
- La température : une augmentation de la température de polymérisation permet d'augmenter les degrés de polymérisation. En effet, des \overline{DP}_n de 26, 33 et 40 sont obtenus respectivement pour des températures de -95, -78 et -60 °C. Cette augmentation en masse s'accompagne cependant d'une légère augmentation de la polymolécularité.

- L'amorçeur et le contre-ion : les amorçeurs bifonctionnels (K-Naph/Li-Naph) permettent d'obtenir des masses plus importantes en comparaison à un amorçeur monofonctionnel (*s*-BuLi). Le contre-ion influence également les résultats de polymérisation puisque des polymères de plus haut \overline{DP}_n mais avec une distribution en masse plus importante sont obtenus lorsque le lithium est utilisé à la place du potassium.
- Le solvant : les résultats varient en fonction du solvant utilisé pour la polymérisation. Un essai dans le 1,2-diméthoxyéthane (DME) a ainsi pu conduire pour la première fois à une conversion totale. Des degrés de polymérisation plus importants que dans le THF sont obtenus tout en gardant une distribution de masse monomodale et symétrique. La cinétique de propagation plus rapide, un paramètre d'interaction différent et une température plus élevée peuvent expliquer les résultats obtenus.

c. Procédure expérimentale

La polymérisation anionique des macromonomères dendritiques est réalisée dans un premier temps en utilisant les conditions mises au point au laboratoire et décrite dans la thèse de Firmin Moingeon.² Seuls les monomères bi-dendronisés ont été polymérisés. Les polymérisations sont effectuées en milieu polaire à basse température, en présence de l'amorçeur naphthalène-potassium. L'influence de quelques paramètres sur les conditions de polymérisation a été à nouveau testée. Il s'agit de la nature du solvant (THF et DME) et de la température (de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

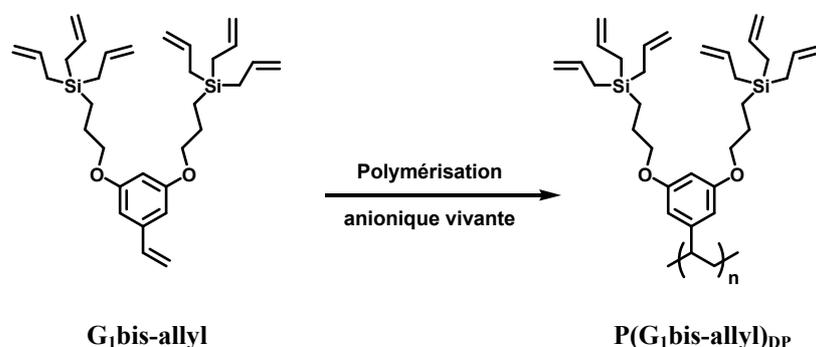


Figure 34. Schéma de polymérisation du monomère $\text{G}_1\text{bis-allyl}$

i. Le montage

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la mise en œuvre d'une polymérisation anionique vivante nécessite de prendre un certain nombre de précautions du fait de la grande réactivité du carbanion.

Tout d'abord un montage spécifique et entièrement dédié à ces polymérisations doit être utilisé (Figure 35). Il se compose d'un ballon hexacol, d'un Schlenk pour l'ajout du solvant de polymérisation ainsi que d'un Schlenk pour l'ajout du monomère. Les entrées restantes sont utilisées pour connecter le montage à la rampe à vide et pour l'introduction de l'amorçeur ou l'ajout de monomères supplémentaires dans le cas de la préparation de copolymères à blocs.

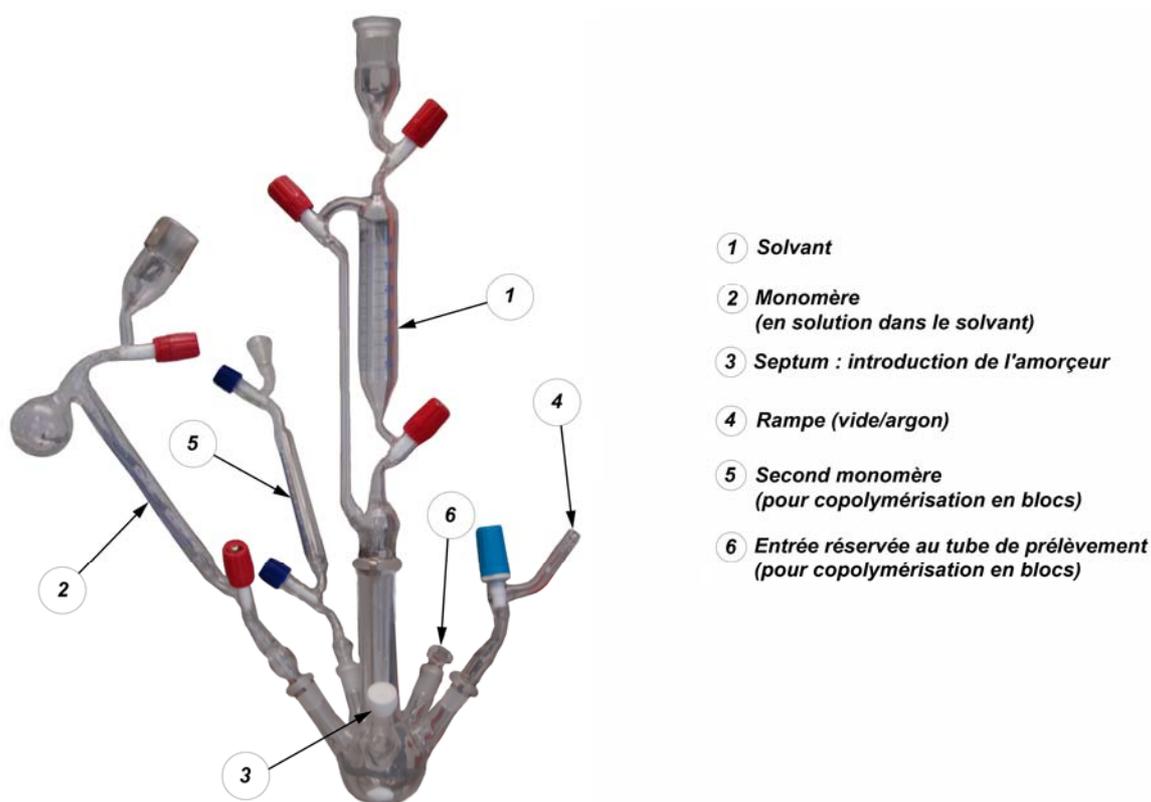


Figure 35. Montage de polymérisation (et copolymérisation en blocs).

ii. Les solvants

Les solvants utilisés en polymérisation anionique vivante doivent être exempts de la moindre impureté protique. Pour cela une attention particulière est portée à leur purification. Le THF et la DME sont distillés deux fois sur Na/benzophénone. Une couleur violette caractéristique du dianion de la benzophénone apparaît (bleu si radical-anion de la benzophénone) prouvant le caractère anhydre du solvant. Le toluène utilisé pour la lyophilisation est distillé une

première fois sur Na/benzophénone puis une seconde fois sur polystyryllithium. Les solvants sont ensuite stockés sous argon et à l'abri de la lumière.

iii. L'amorceur

Parmi les différents amorceurs testés, le naphthalène-potassium (K-Naph) a montré sa grande efficacité pour la polymérisation anionique des macromonomères dendritiques à chaînes allyles. Celui-ci est préparé par réaction de potassium solide fraîchement découpé avec un léger excès de naphthalène (1,1 éq.) dans du THF anhydre. La solution de THF vire immédiatement au vert foncé, couleur caractéristique du complexe à transfert de charge du radical anion formé. L'amorceur est dosé peu avant la polymérisation par de l'acétanilide dans du THF.

iv. Le protocole expérimental

La préparation des polymères se déroule selon un mode opératoire similaire dans tous les cas, les différents essais varient selon la quantité d'amorceur, la nature du solvant ou encore la température de polymérisation.

Après la lyophilisation du macromonomère, la polymérisation s'effectue selon le protocole suivant :

- Avant la polymérisation le montage est soigneusement purgé en effectuant des cycles vide/Ar et en le passant à la flamme du chalumeau afin d'éliminer les dernières traces d'eau.
- le solvant de polymérisation est introduit à température ambiante, son volume correspond à une concentration finale en monomère de 10 % massique.
- les dernières impuretés sont neutralisées avec quelques gouttes de solution d'amorceur jusqu'à obtention d'un léger reflet vert dans le milieu.
- la température est ajustée à la valeur souhaitée sous forte agitation de manière à éliminer toutes les impuretés résiduelles sur les parois de la verrerie.
- Si le reflet vert persiste et qu'aucune fuite n'est détectée dans le montage, la quantité désirée d'amorceur est ajoutée à l'aide d'une seringue. La solution prend la couleur caractéristique vert foncée de l'amorceur.

- Le monomère en solution dans du THF ($0,5 \text{ g.mL}^{-1}$) est introduit en dernier. L'amorçage peut alors avoir lieu et la formation de l'espèce propageante est visualisée par l'apparition d'une couleur rouge caractéristique du dianion.

La polymérisation est laissée pendant le temps désiré, généralement 1h. La persistance de la couleur rouge (témoin de l'absence de désactivation significative) est contrôlée tout ou long de la réaction. La polymérisation est alors arrêtée par l'ajout de 0,5mL de méthanol préalablement dégazé. La couleur rouge disparaît immédiatement et la solution devient incolore, confirmant la terminaison de la réaction.

v. Purification du polymère

Le polymère se présentant sous la forme d'une huile (même à basse température), il ne peut pas être récupéré par la technique classique de précipitation. Il est donc isolé par chromatographie d'exclusion stérique préparative. En pratique, le mélange réactionnel est concentré puis introduit sur une colonne de chromatographie ouverte avec élution par gravité (gel BioBeads SX1 de BioRad, donné pour un domaine de séparation de masse entre 600 et 14000 g.mol^{-1} , élution par le THF). La fraction de monomère résiduelle peut ainsi être aisément séparée du polymère formé. Le polymère est ensuite séché en étuve sous vide à $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit.

d. Influence de la température et du solvant

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons entrepris plusieurs essais de polymérisation anionique en solvant polaire, en variant plusieurs paramètres comme le solvant (THF ou DME ; $\epsilon = 7,6$ et $7,2$ respectivement), la température (de $-78 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$) et le rapport [monomère]/[amorçeur].

Le résultat de ces essais et les caractéristiques des polymères obtenus sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Résultats de la polymérisation du monomère G₁bis-allyl amorcée par du naphthalène-potassium.

Entrée	Référence	$\frac{[M]_0}{[I]_0}$ ^a	solvant	Température (°C)	temps (min)	conversion (%)	\overline{M}_n ^b (CES)	\overline{M}_n ^c (DDL)	\overline{DP}_n ^d	Ip ^e
1	Jr058	20	THF	-78	60	90	6700	13900	26	1,1 ₄
2	Jr073	36	THF	-60	60	78	9100	19400	37	1,1 ₃
3	Jr074	36	THF	-50	60	74	8300	17900	33	1,3 ₀
4	Jr077	40	DME	-60	60	100	11300	25500	48	1,4 ₉
5	Jr083	60	DME	-60	60	99	13500	29600	57	1,6 ₃
6	Jr084	80	DME	-60	60	98	18000	42500	81	1,8 ₉

^a Rapport de concentration [monomère]/[amorçeur] multiplié par 2 (amorçeur bifonctionnel). ^b Mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) calibrée avec le polystyrène. ^c Calculé à partir de \overline{M}_w mesurée par diffusion de lumière (DDL) multi-angles et Ip mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (CES) calibrée avec le polystyrène ($\overline{M}_n = \overline{M}_w / Ip$). ^d Degré de polymérisation moyen en nombre calculé par le rapport entre \overline{M}_n (DDL) et la masse molaire d'un monomère. ^e Indice de polymolécularité calculé à partir des données CES calibrées avec le polystyrène.

Pour tous ces essais, un changement de couleur survient lorsque la solution de monomère est additionnée à la solution d'amorçeur : la couleur du mélange passe du vert-noir au rouge intense. Cette couleur persiste en intensité jusqu'à la terminaison de la réaction provoquée par l'ajout de méthanol. Cette observation témoigne de la présence de carbanion potassium jusqu'à la fin de la réaction (cf Figure 32). Ces polymères présentent des caractéristiques similaires à celles des polymères obtenus dans la précédente étude. On retrouve une conversion incomplète des monomères avec une saturation apparente du degré de polymérisation dans le THF à -78 °C. Des distributions de masses monomodales, symétriques et très étroites, de type Poisson, sont également observées comme le démontre la courbe issue de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (Figure 36). Ainsi, en admettant un amorçage quantitatif ($DP_{exp} \sim DP_{théo}$), cette allure de courbe témoigne d'un amorçage rapide et d'une propagation uniforme.

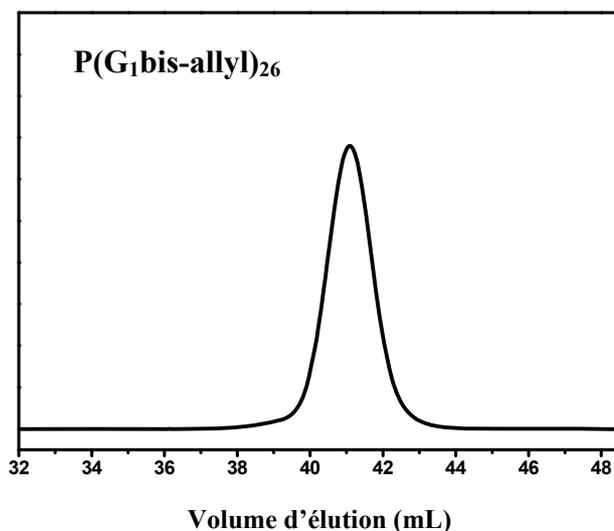


Figure 36. Chromatogramme d'exclusion stérique du P(G₁bis-allyl)₂₆ obtenu dans le THF à -78 °C (Tableau 2, entrée 1).

Si nous nous intéressons aux trois essais de polymérisation réalisés dans le THF (Tableau 2, entrées 1, 2, 3) nous pouvons commenter l'effet de la température sur la polymolécularité ainsi que sur la taille des polymères obtenus.

Nous observons que la polymolécularité des polymères est peu influencée par l'élévation de la température. L'effet de la température sur la distribution en masse semble être relativement faible jusqu'à la température de -50 °C. En effet, les essais réalisés à -78 °C et à -60 °C (Tableau 2, entrées 1 et 2) ont des polymolécularités proches de 1,1 caractéristiques d'une polymérisation anionique classique. En augmentant la température de polymérisation à -50 °C (Tableau 2, entrée 3) la polymolécularité a tendance à augmenter légèrement ($I_p \sim 1,3$).

L'effet de la température sur les masses des polymères est plus marqué (Figure 36). Nous notons que la limitation des degrés de polymérisation peut être dépassée car des masses plus élevées sont obtenues en augmentant la température. A -60 °C nous obtenons les masses les plus élevées ($\overline{M}_n = 19400 \text{ g.mol}^{-1}$) pour la polymérisation dans le THF, en comparaison avec les masses obtenues à -78 °C ($\overline{M}_n = 13900 \text{ g.mol}^{-1}$), tout en conservant une faible distribution en masse. A -50 °C les masses des polymères atteignent étonnamment des masses légèrement plus faibles qu'à -60 °C bien que la température soit plus élevée ($\overline{M}_n = 17900 \text{ g.mol}^{-1}$). Ce résultat peut s'expliquer par l'apparition de réactions de transfert favorisées par l'augmentation de la température. En effet, si la température influence la réaction de propagation, il en est de même pour les réactions de transfert et de terminaison. Une élévation

de la température peut permettre de surmonter l'énergie d'activation des réactions de terminaison.

Dans le cas de réactions de terminaison inter-polymères, des polymères de masses plus élevées et des distributions en masse plus élevées sont obtenus. Une autre alternative est la réaction de transfert intra-chaîne qui affecte peu la distribution en masses mais qui a une influence sur les masses des polymères car des centres actifs sont désactivés en cours de polymérisation et des chaînes plus courtes sont formées. L'observation de la courbe de chromatographie d'exclusion stérique de l'essai à -50 °C permet de déceler un léger épaulement du pic vers les grandes masses, signe de réaction de terminaison inter-chaînes. La très forte densité de groupes allyles sur le polymère, et a fortiori dans l'environnement immédiat du carbanion situé en bout de chaîne, rend d'autant plus probable les risques de désactivation de ce dernier par un processus intra-chaîne. La formation de polymères de masses plus faibles avec une légère augmentation de la polymolécularité peut donc s'expliquer par des réactions de terminaison intra-chaîne plus significatives pour cette température de polymérisation plus élevée.

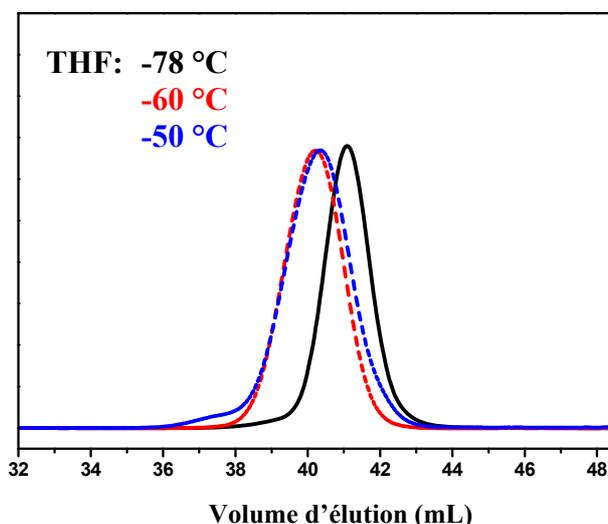


Figure 37. Chromatogramme d'exclusion stérique montrant l'influence de la température sur la polymérisation du G₁bis-allyl dans le THF (Tableau 2, entrées 1, 2, 3).

L'influence du solvant de polymérisation avait déjà été envisagée dans le travail de thèse précédent. Un essai de polymérisation dans un autre solvant polaire, le DME a été réalisé dans le but de dépasser les valeurs de \overline{DP}_n limites observées dans le THF. Le DME est connu pour avoir un pouvoir coordinant des ions alcalins plus important que le THF : la fraction de paires d'ions séparés par le solvant y est « très élevée ». ⁸ Szwarc et coll. ont montré que cette

propriété a une grande influence sur la constante apparente de propagation associée à la polymérisation anionique du styrène.⁹ Par des études cinétiques et de conductivité, ils ont montré que la vitesse de polymérisation du styrène était d'un ordre de grandeur plus élevé que dans le THF (dans des conditions similaires de température, de concentration et de contre-ion). Le diagramme de la Figure 38 illustre les cinétiques de propagation en fonction de différents solvants du styrène avec le sodium comme contre-ion.

La comparaison de deux essais effectués dans le THF d'une part, et dans le DME d'autre part (Tableau 2, entrées 2 et 4) dans des conditions similaires (-60 °C, rapport [monomère]/[amorçeur] ~ 40) nous donne l'influence directe du solvant sur les résultats de polymérisation des monomères bi-dendronisés à branches allyles terminales (Figure 38). On constate que dans le DME une conversion totale ainsi que des masses plus importantes sont obtenues ($\overline{M}_n = 25500 \text{ g.mol}^{-1}$ dans le DME pour $\overline{M}_n = 19400 \text{ g.mol}^{-1}$ dans le THF) avec néanmoins des indices de polymolécularité légèrement plus importants ($I_p \sim 1,5$ par rapport à $\sim 1,1$). La différence de réactivité dans le DME par rapport au THF peut s'expliquer par la constante de propagation plus élevée mais également par un paramètre d'interaction polymère-solvant différent. Un contrôle de la polymolécularité pourrait être envisagé en diminuant la température de la polymérisation en deçà de -60 °C. Cela n'est cependant pas réalisable dans le DME pur du fait de sa température de cristallisation à -58 °C, mais par exemple dans un mélange DME/THF.

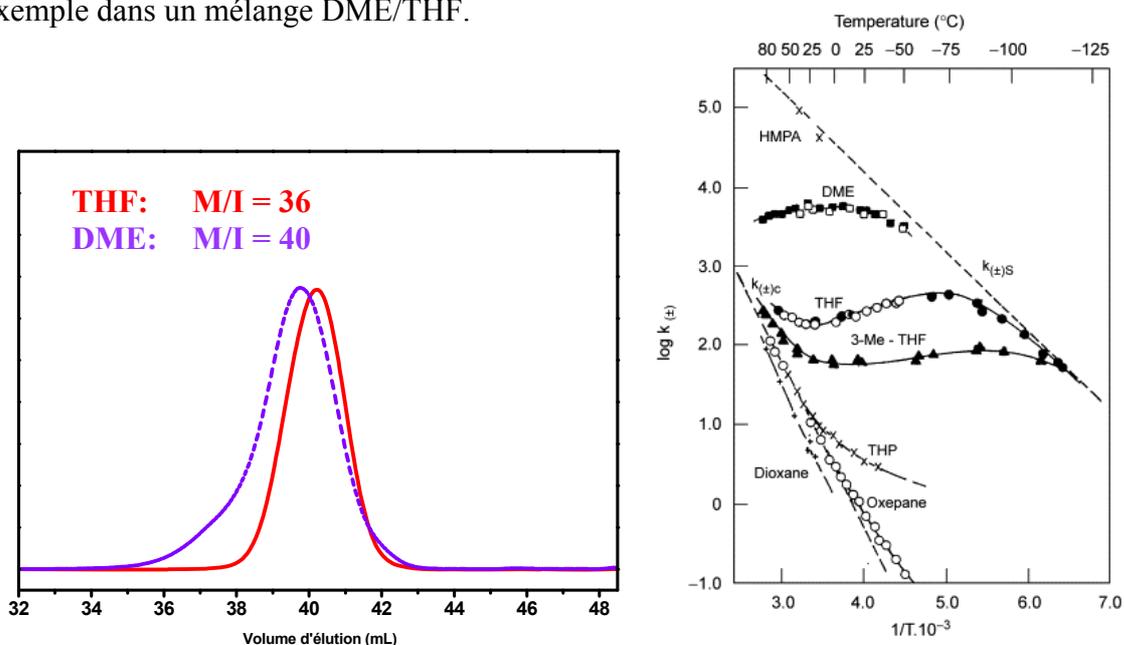


Figure 38. Chromatogramme d'exclusion stérique montrant l'influence du solvant sur la polymérisation du G_1 bis-allyl à -60 °C (Tableau 2, entrées 2 et 4). Diagramme d'Arrhenius du taux de propagation de la paire d'ions dans la polymérisation de styrène avec un contre-ion sodium dans différents solvants.^{10, 11}

En solvant DME, nous avons également entrepris des essais de polymérisation en augmentant le rapport [monomère]/[amorceur] (M/I) afin de vérifier s'il était possible de maintenir une conversion totale et d'obtenir ainsi des polymères de \overline{DP}_n plus élevés.

Les essais réalisés (Tableau 2, entrées 4, 5, 6) montrent que c'est effectivement le cas. Une conversion totale est obtenue pour les trois essais et jusqu'à la valeur maximum de M/I=80. L'augmentation des masses des polymères dendronisés est clairement visible puisqu'elles augmentent selon $\overline{M}_n=25500, 29600$ et 42500 g.mol^{-1} pour des valeurs de rapport respectivement de M/I= 40, 60 et 80 (Tableau 2, entrées 4, 5, 6). En parallèle à cette augmentation de masses, on observe une très nette augmentation de la polymolécularité ; les valeurs de I_p se rapprochent de celle correspondant à une distribution de type Flory (typiquement proche de 2) car en augmentant les rapports de M/I = 40, 60 et 80, les valeurs des indices des polymolécularités passent de $I_p = 1,5$ à $1,6$ puis $1,9$. Cette évolution témoigne d'un nombre de réactions de terminaisons, probablement interchaînes, plus importantes que dans le THF. Celles-ci semblent apparemment être liées à la plus grande réactivité des centres actifs dans ce solvant.

e. Rôle des groupes allyles sur les caractéristiques du polymère

Comme nous venons de le voir, la polymérisation du macromonomère dendritique dans le THF subit une limitation des degrés de polymérisation pour des longueurs de chaînes relativement faibles. Plusieurs hypothèses sont envisageables quant à l'origine de ce phénomène.

Il peut notamment s'agir d'une diminution de la vitesse de la polymérisation liée à une diffusion difficile des monomères vers les centres actifs dès que le système atteint un domaine de masse critique. L'augmentation de l'encombrement stérique, à mesure que le degré de polymérisation augmente, entraîne donc une baisse de réactivité du système. La faible conversion peut aussi s'expliquer par l'apparition de réactions de transfert ou de terminaison. La très forte densité de groupes allyles sur le polymère, et a fortiori dans l'environnement immédiat du carbanion situé en bout de chaîne, rend d'autant plus probable les risques de désactivation de ce dernier.

Dans le but de préciser l'influence des branches allyles sur les éventuelles réactions de transfert, nous avons ainsi entrepris la synthèse d'un second macromonomère dendronisé portant des chaînes latérales saturées, afin de comparer les résultats de polymérisation avec les macromonomères à branches terminales allyles. Nous souhaitons de cette manière, découpler le rôle des effets stériques de la présence de groupements allyliques sur la polymérisation de nos macromonomères

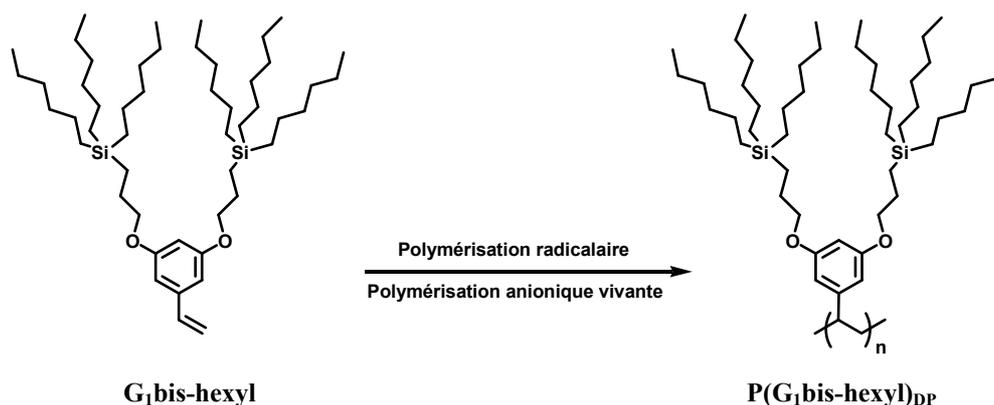


Figure 39. Schéma de polymérisation du monomère $\text{G}_1\text{bis-hexyl}$, par voie radicalaire classique ou anionique.

i. Synthèse des macromonomères

La synthèse des macromonomères dendritiques à chaînes latérales saturées ($\text{G}_1\text{bis-hexyl}$) a été effectuée de manière similaire à la préparation de leurs homologues allyliques. La seule différence réside dans la préparation des dendrons de départ.

La préparation du dendron $\text{G}_1\text{-hexyl}$ commence par une réaction d'hydrosilylation de l'allyloxytriméthylsilane (alcool allylique préalablement protégé par un groupe triméthylsilyle) par le trihexylsilane en présence de catalyseur de Karstedt (catalyseur à base de platine). Le rendement de cette réaction est peu élevé ($\approx 45\%$) du fait de la gêne stérique autour de la fonction silane (Si-H) mais aussi à cause de la formation parasite de produit d'isomérisation de la double liaison. Le clivage du groupe protecteur triméthylsilyle est assuré par l'ajout d'acide trifluoroacétique afin d'obtenir l'alcool correspondant. Ces dendrons peuvent être introduit directement sur le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle par réaction de Mitsunobu ou après tosylation par réaction de Williamson classique. La préparation du monomère $\text{G}_1\text{bis-hexyl}$ est ensuite effectuée par transformation du benzoate de méthyle en styrène, selon un mode opératoire identique au $\text{G}_1\text{bis-allyl}$ (cf chapitre I.1) (Figure 40).

Les monomères sont obtenus avec de bons rendements et les mêmes précautions sont prises pour la purification finale. Cette dernière est effectuée par deux chromatographies successives dans un mélange de solvants diéthyléther–cyclohexane, suivie par des lyophilisations juste avant la polymérisation.

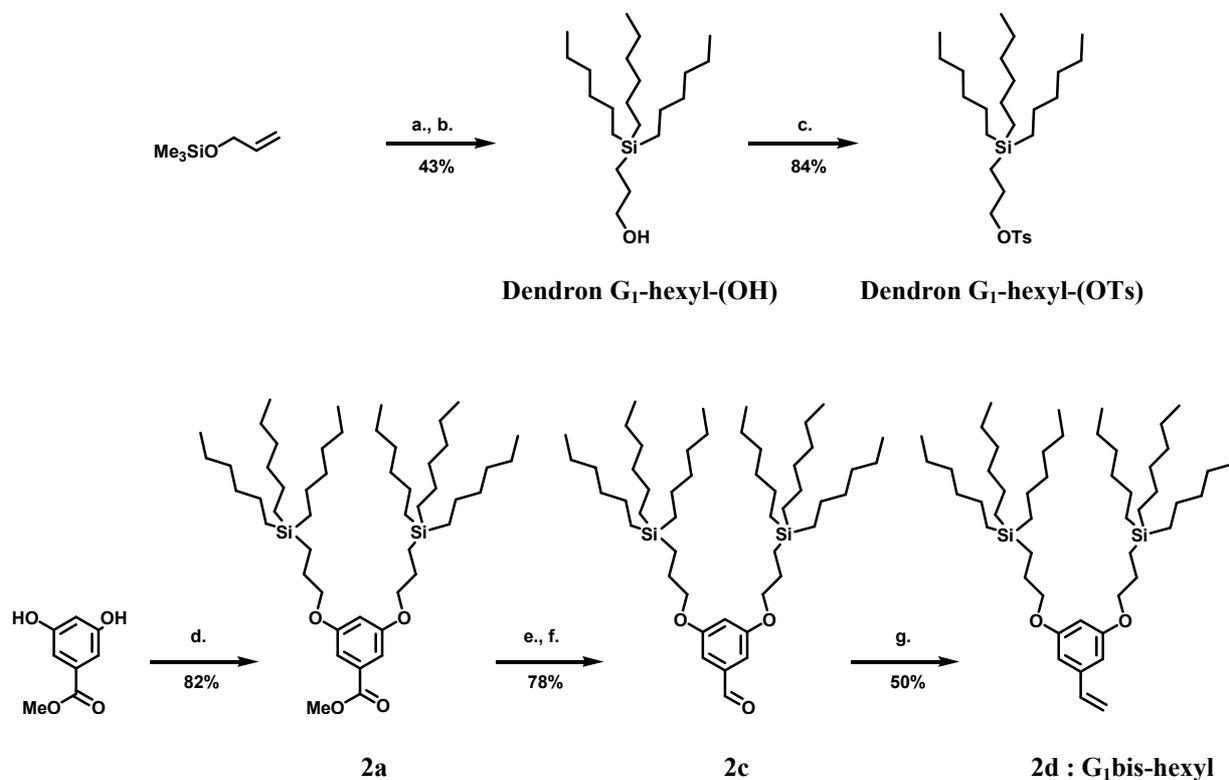


Figure 40. Schémas de synthèse du dendron G₁-hexyl et du macromonomère G₁bis-hexyl
a) trihexylsilane, catalyseur de Karstedt, 30 °C ; b) TFA/H₂O ; c) TsCl, pyridine, CH₂Cl₂, 0 °C d) DMF, K₂CO₃, Dendron G₁-hexyl, 50 °C; e) THF, LiAlH₄, 0 °C; f) MnO₂, CH₂Cl₂, T.amb.; g) THF, MeP(Ph)₃Br, *t*-BuOK, 0 °C..

ii. Polymérisations anionique/radicalaire

Le macromonomère G₁bis-hexyl a été polymérisé à la fois par polymérisation anionique vivante en milieu polaire (THF et DME) et par polymérisation radicalaire classique dans le toluène en présence d'AIBN (azobis-isobutyronitrile). Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec le monomère à branches allyles correspondant G₁bis-allyl polymérisé dans les mêmes conditions. Les caractéristiques des polymères synthétisés sont regroupées dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 3. Résultats de polymérisation du monomère G₁bis-hexyl en polymérisation anionique amorcée par du naphthalène-potassium et conduite en solvant polaire pendant 1h à -60 °C. Les résultats de polymérisation du monomère G₁bis-allyl dans des conditions similaires sont donnés en indication (gris)

Entrée	Référence	Monomère	$\frac{[M]_0}{[I]_0}$ ^a	Solvant	Conversion (%)	\overline{M}_n ^b (CES)	\overline{M}_n ^c (DDL)	\overline{DP}_n ^d	Ip ^e
1	nr018	G ₁ bis-hexyl	20	THF	64	11500	27000	35	1,0 ₇
2	jr073	G ₁ bis-allyl	18	THF	78	9100	19400	37	1,1 ₃
3	jr104	G ₁ bis-hexyl	40	DME	57	- ^f	- ^f	- ^f	- ^f
4	jr084	G ₁ bis-allyl	40	DME	98	18000	42500	81	1,8 ₉

^a rapport de concentration [monomère]/[amorceur] multiplié par 2. ^b Mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) calibrée avec le polystyrène. ^c Calculé à partir de \overline{M}_w mesurée par diffusion de lumière (DDL) multi-angles et Ip mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (CES) calibrée avec le polystyrène ($\overline{M}_n = \overline{M}_w / \text{Ip}$). ^d Degré de polymérisation moyen en nombre calculé par le rapport entre \overline{M}_n (DDL) et la masse molaire d'un monomère. ^e Indice de polymolécularité calculé à partir des données CES calibrées avec le polystyrène. ^f allure multimodale des pics obtenus par CES.

Tableau 4. Résultats de polymérisation du monomère G₁bis-hexyl en polymérisation radicalaire conduite pendant 48h à 60 °C. Les résultats de polymérisation du monomère G₁bis-allyl dans des conditions similaires sont donnés en indication (gris)

Entrée	Référence	AIBN	Solvant	Conversion (%)	\overline{M}_n ^a (CES)	\overline{M}_n ^b (DDL)	\overline{DP}_n ^c	Ip ^d
1	nr015	2 % mol.	Toluène	63	17600	43800	95	1,7 ₀
2	fm107	2 % mol.	Toluène	76	76700	950000	1824	4,3 ₀

^a Mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) calibrée avec le polystyrène. ^b Calculé à partir de \overline{M}_w mesurée par diffusion de lumière (DDL) multi-angles et Ip mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (CES) calibrée avec le polystyrène ($\overline{M}_n = \overline{M}_w / \text{Ip}$). ^c Degré de polymérisation moyen en nombre calculé par le rapport entre \overline{M}_n (DDL) et la masse molaire d'un monomère. ^d Indice de polymolécularité calculé à partir des données CES calibrées avec le polystyrène.

Les essais comparatifs effectués sur les monomères allyliques sont mis en indication. Les courbes de chromatographie d'exclusion stérique des polymérisations radicalaires et anioniques sont données dans la Figure 41.

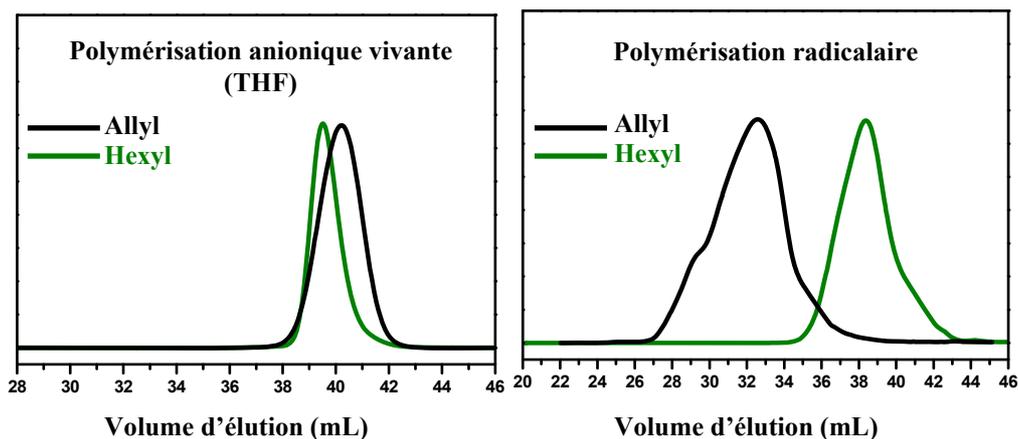


Figure 41. Chromatogrammes d'exclusion stérique des polymères à branches hexyles (PG_1 bis-hexyl) (vert) obtenus par voie radicalaire classique (droite) et par voie anionique dans le THF (gauche). Les courbes de polymères allyliques (PG_1 bis-allyl) (noir) synthétisés dans des conditions similaires sont données en comparaison.

iii. Commentaires

La polymérisation anionique du macromonomère G_1 bis-hexyl dans le THF nous donne une information importante sur l'influence des groupes allyles sur la limitation du degré de polymérisation dans ce solvant.

Quel que soit le type de branches allyles ou hexyles, les caractéristiques des polymères sont similaires. En utilisant des conditions de polymérisation identiques ($M/I \sim 20$, 1 heure à $-60^\circ C$ dans le THF), la conversion reste incomplète et conduit dans les deux cas à des polymères de $\overline{DP}_n \sim 35$, avec une faible polymolécularité $I_p \sim 1,1$. La limitation du degré de polymérisation intervient donc pour des valeurs de \overline{DP}_n similaires. Ce résultat conforte ainsi l'hypothèse d'une diminution de la cinétique de propagation liée à la difficulté de diffusion des monomères vers les centres actifs vraisemblablement par des effets stériques.

Un essai dans le DME a également été entrepris ; cependant le polymère s'avère ne pas être soluble dans les conditions expérimentales utilisées. En effet, en fin de polymérisation un système biphasique est observé. Un agglomérat de polymère vivant (avec sa couleur rouge

caractéristique) gonflé de solvant a été observé au sein de la solution de DME incolore. En laissant la température du milieu se réchauffer, la solution devient peu à peu homogène, le polymère devient totalement soluble et la couleur rouge/orange diffuse dans tout le mélange réactionnel. Ce phénomène est réversible car en abaissant la température, le polymère démixe à nouveau du reste de la solution. Cela traduit un équilibre de solubilité en fonction de la température. Les résultats de l'analyse par CES indiquent une distribution en masse multimodale qui doit être liée à ces problèmes de solubilité à la température de polymérisation effectuée.

Pour la polymérisation radicalaire les résultats de polymérisation pour les deux systèmes sont en revanche très différents.

Les deux systèmes polymérisent par voie radicalaire mais le polymère allyle est le siège de nombreuses réactions de couplages comme en témoigne le chromatogramme d'exclusion stérique. L'allure de la courbe est multimodale et large, traduisant une distribution en masse importante ($I_p \sim 4,3$). L'allure du chromatogramme est différente pour le polymère porteur de chaînes hexyles. Sa distribution en masse est moins hétérogène et la valeur de la polymolécularité associée ($I_p \sim 1,7$) est « faible » pour une polymérisation radicalaire classique.

Les masses obtenues pour les polymères à branches hexyles nous donne une bonne indication sur l'influence de l'encombrement stérique sur la cinétique de polymérisation des macromonomères dendritiques. Un degré de polymérisation proche de 100 ($\overline{DP}_n = 95$) est obtenu alors que la polymérisation de styrène dans des conditions similaires mène à des degrés de polymérisation proches de 600. Cette différence notable traduit bien l'effet de l'encombrement stérique sur la diminution de la diffusion des monomères et donc sur la diminution de la cinétique de propagation.

Pour conclure sur le rôle des branches allyles, les résultats de la polymérisation du monomère G₁bis-hexyl par les deux techniques de polymérisation (radicalaire et anionique vivante) ont permis de mettre en évidence l'influence majeure des effets stériques qui constituent un facteur limitant dans la quête de degrés de polymérisation élevés. La présence de dendrons volumineux limite l'accès au centre actif situé au bout de la chaîne macromoléculaire. Les monomères diffusent mal au sein de la macromolécule en croissance, ce qui limite la vitesse de polymérisation.

En ce qui concerne la polymérisation anionique, les réactions de transferts que l'on suspectait dans la polymérisation du monomère G₁bis-allyl, ne semblent pas aussi significatives. Les polymérisations des deux monomères G₁bis-allyl et G₁bis-hexyl ont conduit à des caractéristiques très similaires. Cela nous permet de penser que la limitation « apparente » du \overline{DP}_n dans ces systèmes doit surtout être attribuée aux effets stériques et non aux réactions de terminaisons intra-chaînes. Ces résultats nous permettent encore de montrer que dans le cas de la polymérisation anionique de ces macromonomères, les effets stériques influencent fortement la propagation et conduisent à des polymères de \overline{DP}_n plus faibles (dans notre cas $\overline{DP}_n \sim 35$, après 1 heure de réaction à -60 °C dans le THF).

Dans le cas de la polymérisation radicalaire classique, on montre que le monomère G₁bis-hexyl peut être polymérisé sans problème par cette technique, alors que son homologue porteur de branches allyles conduit à de nombreuses réactions de transfert. Cette polymérisation radicalaire permet de montrer également que le caractère dendritique de ce monomère styrénique ralentit considérablement sa polymérisation (k_p plus faible), pour conduire à des \overline{DP}_n nettement plus faibles et dans notre cas grossièrement un ordre de grandeur inférieur à ce que l'on obtient typiquement pour le styrène.

II. Fonctionnalisation des branches allyles par des chaînes oxyéthylènes

Dans la partie précédente de ce chapitre consacrée à la préparation de polymères dendronisés à courtes chaînes OE, nous avons décrit la première étape, *i.e* la synthèse de polymères dendronisés à branches terminales allyles par polymérisation anionique vivante. Cette seconde partie de ce chapitre de thèse est maintenant consacrée à la fonctionnalisation des branches allyles terminales des polymères dendronisés que nous avons obtenus par l'addition radicalaire de mercaptans ; les composés que nous avons choisi comporte en plus d'une fonction thiol terminale, de courtes chaînes oxyéthylènes (Figure 42).

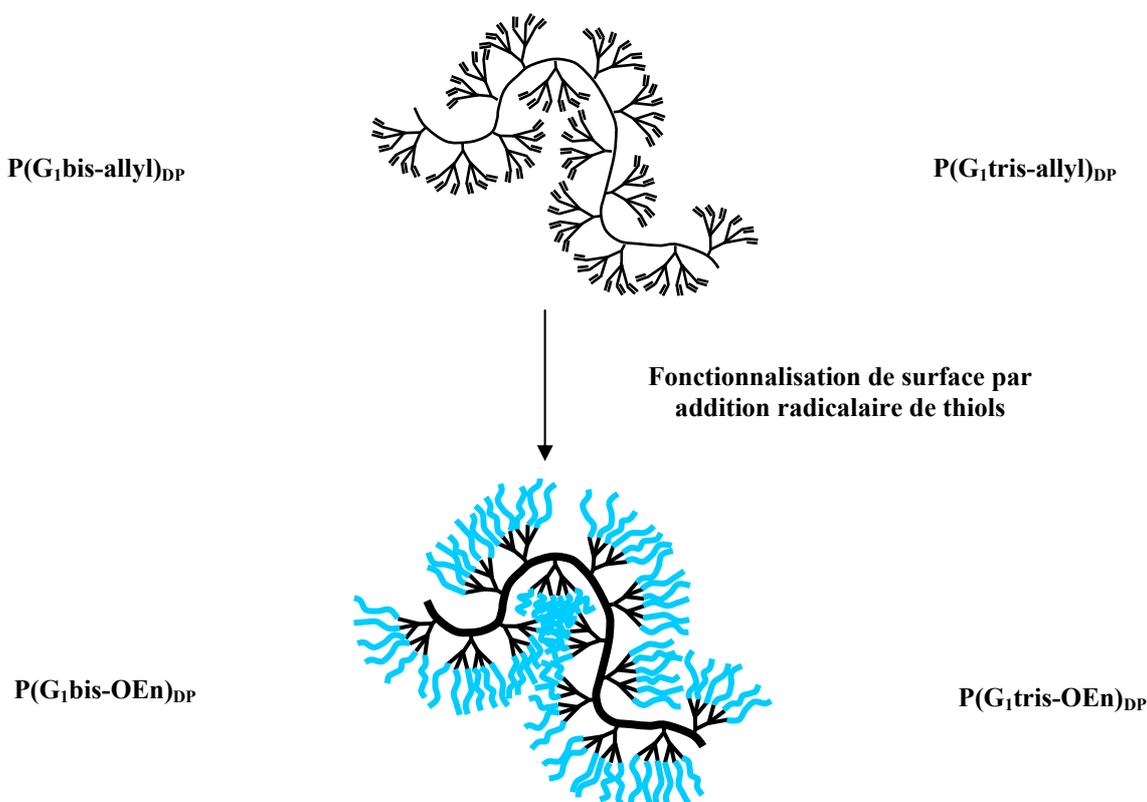


Figure 42. Schéma de la fonctionnalisation de surface par des motifs OE.

Nous commencerons par un bref rappel bibliographique sur l'addition radicalaire de thiols pour fonctionnaliser des polymères à base d'oléfines. Nous verrons que cette technique a déjà prouvé son efficacité et son adaptabilité pour la fonctionnalisation de 1,2-polybutadiènes par différents types de groupements chimiques. Nous rappellerons ensuite le principe réactionnel de cette méthode en soulignant les principaux produits secondaires pouvant se former lors de l'étape de greffage.

Des fonctionnalisations ont été effectuées dans un premier temps sur une molécule modèle de faible masse molaire, un analogue des monomères porteurs d'une fonction méthyle ester à la

place du groupe styrène. Ces essais ont été réalisés dans le but de mettre au point les meilleures conditions de réaction afin de les appliquer dans un second temps aux polymères. La seconde partie de l'étude de la fonctionnalisation par addition radicalaire de thiols traite de la modification des polymères allyliques par ces mêmes motifs OE. Nous discuterons du greffage sur des polymères bi-dendronisés dont la synthèse est décrite dans la partie précédente, mais également sur des polymères tri-dendronisés qui étaient disponibles au laboratoire.

Enfin nous chercherons à caractériser l'efficacité de la modification de ces polymères allyliques par l'utilisation de techniques de caractérisation différentes et complémentaires. Nous préciserons alors l'influence des différentes caractéristiques des polymères (degré de polymérisation, densité des chaînes allyles, longueur des motifs OE) sur l'efficacité de l'addition radicalaire.

1. L'addition radicalaire de thiols

a. Bibliographie

L'addition radicalaire de ω -mercaptans est connue pour la modification chimique de polymères à base d'oléfines.¹²⁻²⁵ De nombreux travaux sont notamment publiés sur des 1,2-polybutadiènes (PB). Cette réaction s'est montrée très efficace pour pouvoir greffer un grand nombre de groupes chimiques différents. Les groupements qui ont pu être greffés sur des homopolymères de PB (ou incorporés au sein de copolymères statistiques ou à blocs constitués de PB) incluent des alcanes,¹² des alcanes perfluorés,^{13, 14} des alcoxysilanes¹⁵, des alcools,¹⁶⁻¹⁸ des amines,¹⁹⁻²¹ des acides carboxyliques²²⁻²⁴ ou encore des phosphonates.²⁵ La méthode s'avère aussi très efficace pour modifier des polyènes de structure dendritique par exemple. On peut ainsi citer les travaux de Frey et coll. qui ont pu greffer de manière quasi quantitative des chaînes perfluorées sur des dendrimères de type carbosilane de troisième génération porteurs de branches allyles périphériques.²⁶ Des travaux au laboratoire ont également montré que la perfluorination de polymères dendronisés à branches terminales allyles pouvait être obtenue de manière quantitative.²⁷ L'utilisation de la spectroscopie de masse a d'ailleurs permis de montrer le caractère remarquable de cette fonctionnalisation puisqu'il a été possible de mettre en évidence aussi bien les polymères entièrement fonctionnalisés que des polymères présentant seulement quelques greffons manquants sur l'ensemble des sites fonctionnalisables.

b. Principe réactionnel

L'addition radicalaire de thiols sur des oléfines (surtout les α -oléfines) est une réaction très efficace qui s'effectue de manière hautement régiosélective, de type anti-Markovnikov. Le radical thiol est le plus souvent généré par un amorceur radicalaire tel que l'AIBN. L'addition du radical thiol sur la double liaison conduit à un thioéther et à la formation d'un radical alkyle. La propagation du radical s'effectue ensuite par transfert d'hydrogène d'une molécule de thiol vers ce radical alkyle (Figure 43, voie a). Ce processus, qui correspond à la voie de synthèse désirée peut cependant être accompagné d'une réaction parasite. En raison de la proximité des doubles liaisons, on peut assister au transfert d'un hydrogène non plus d'un thiol, mais d'une double liaison voisine vers le radical thiol pour conduire à la formation soit d'un silacyclohexane (cycle à six) (Figure 43, voie b) ou d'un silacyclopentane (cycle à cinq) (Figure 43, voie c). Ces réactions parasites montrent ainsi que l'on peut avoir un greffage incomplet de chaînes thiol, même avec une conversion totale des doubles liaisons. La formation du sila-cyclohexane ou -cyclopentane n'est d'ailleurs pas clairement identifiée si l'on se réfère aux exemples traités dans la littérature, notamment pour la description de la fonctionnalisation de 1,2-polybutadiènes.²⁸

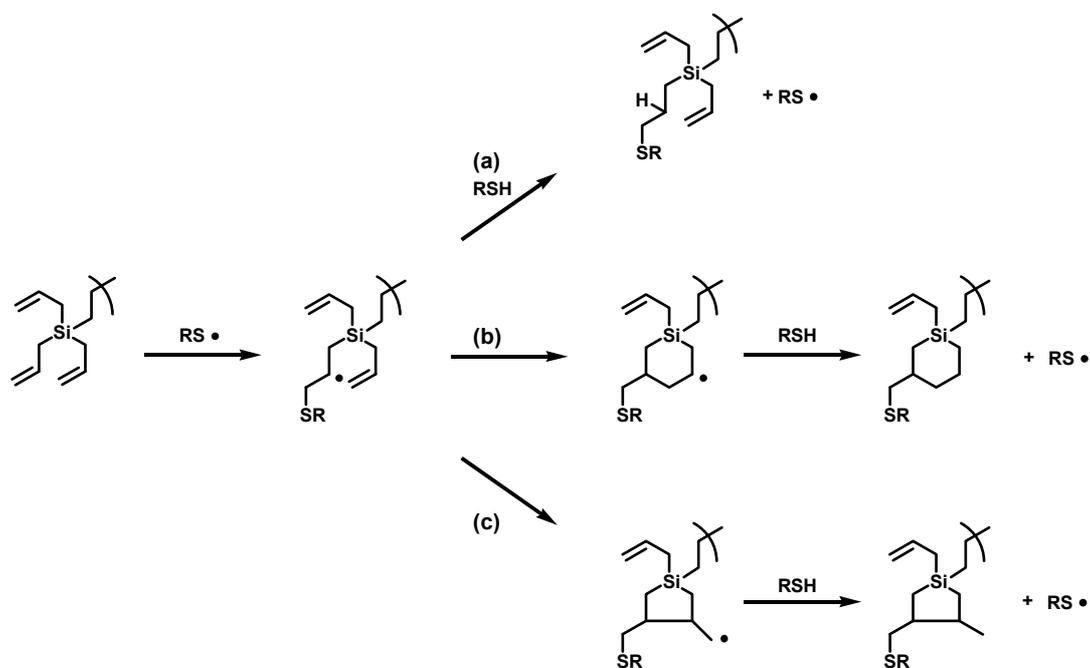


Figure 43. Mécanisme de l'addition radicalaire de thiols sur un groupe allyl d'un dendron (a) et réaction parasite de transfert du radical sur une double liaison voisine (b et c).

2. Mise au point des conditions opératoires

Nous avons dans un premier temps cherché à optimiser les conditions expérimentales de synthèse en effectuant des essais de greffage sur une molécule modèle (un analogue du monomère G₁bis-allyl, porteur d'un groupe méthyle ester à la place de la double liaison styrénique (composé **1b**, figure 17). A partir de ces essais sur cette molécule modèle, nous avons pu isoler et analyser (notamment par RMN) les produits de la réaction. Les essais de greffage ont été réalisés à partir d'une chaîne thiol, le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanethiol (OE₂) synthétisée au laboratoire, en présence de l'amorceur radicalaire AIBN, et conduisent à la formation du monomère modèle G₁bis-OE₂. La synthèse de la molécule modèle porteur de chaînes à trois motifs oxyéthylènes (G₁bis-OE₃) a également été réalisée, à partir de 2-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy]éthanethiol (OE₃) synthétisé au laboratoire, en se basant sur les conditions mises au point pour son homologue à deux motifs OE. Pour établir les meilleures conditions de synthèse, nous nous sommes naturellement basés sur les travaux de Frey et coll (25), et d'autres travaux récemment réalisés au laboratoire qui ont donnés de bons résultats de greffage, notamment dans le cas de chaînes perfluorées.^{2, 27}

a. Procédure expérimentale

Toutes les réactions de fonctionnalisation se déroulent selon le même protocole expérimental. Les expériences sont réalisées sous vide dans des tubes scellés. Les différents réactifs sont introduits dans un tube à étranglement puis du toluène (qui est un bon solvant à la fois pour le polymère, le monomère et les chaînes OE) est ajouté pour solubiliser le tout. La solution est ensuite dégazée au minimum trois fois avant que le tube ne soit scellé sous vide. La solution est finalement placée dans un bain préchauffé à la température désirée et la réaction est laissée sous agitation pendant un temps déterminé. Les différents produits sont séparés par colonne de chromatographie et analysés par RMN ¹H et ¹³C afin de déterminer la nature des produits secondaires formés.

b. Synthèse des molécules modèles

Les molécules modèles G₁bis-OE₂ et G₁-bisOE₃ (Figure 44) sont obtenues à partir du composé **1b** par addition radicalaire de thiols oxyéthylénés dans le toluène en présence de l'amorceur de radicaux AIBN. Ce sont des analogues des monomères bi-dendronisés portant

en une fonction méthyl ester à la place de la double liaison styrénique. La synthèse de cette molécule est décrite en annexe.

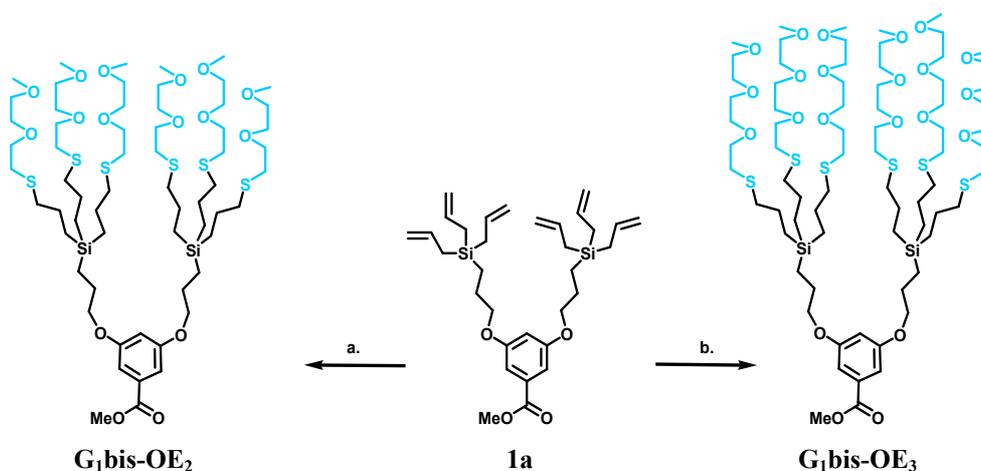


Figure 44. Schéma de fonctionnalisation d'un analogue du monomère G_1 -bis-allyl par des chaînes thiols à segments oxyéthylènes (OE_2 ou OE_3). a) OE_2 -(SH), Toluène, AIBN ; b) OE_3 -(SH), Toluène, AIBN.

c. Synthèse des chaînes oxyéthylènes à terminaison thiol

Les chaînes oxyéthylènes OE_2 et OE_3 sont synthétisées par transformation en trois étapes du groupe hydroxyle en thiol. Les alcools commerciaux de départ sont d'abord tosylés, puis soumis à une addition nucléophile de thiourée, suivie d'une étape d'hydrolyse basique. (Figure 45). La synthèse, déjà décrite dans la littérature,²⁹ est présentée en annexe.

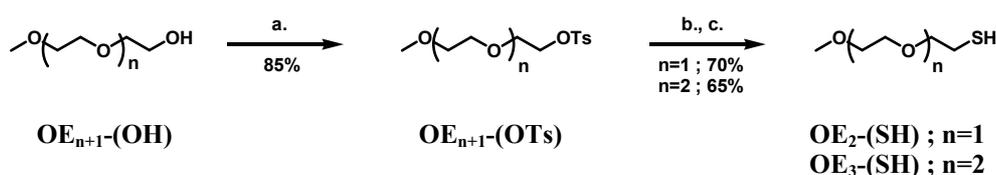


Figure 45. Synthèse des chaînes thiols à segments oxyéthylènes OE_2 et OE_3 . a) TsCl , NaOH , THF , $0\text{ }^\circ\text{C}$; b) thiourée, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, reflux ; c) NaOH , reflux.

La conversion d'alcools en thiols se fait généralement par l'intermédiaire de dérivés bromés, mais il a été montré que pour les composés oxyéthylénés cette voie de synthèse conduit à la formation de nombreux produits secondaires avec un rendement global très faible ($R=11\%$).²⁹ La voie de synthèse passant par le dérivé tosylé pour l'obtention de thiols hydrophiles se trouve en revanche être plus appropriée. En effet leur purification est relativement aisée car

peu de produits secondaires sont formés. Le dérivé tosylé est ainsi obtenu avec un rendement de 85 % après purification par une simple étape d'extraction/évaporation de solvant. L'utilisation de la thiourée comme nucléophile suivie d'une hydrolyse permet d'obtenir les thiols désirés après purification par distillation sous vide. Le rendement global de la synthèse des dérivés thiols est ainsi de 60 % pour les chaînes OE₂ et de 55 % pour les chaînes OE₃.

d. Fonctionnalisation des molécules modèles

Afin de mettre au point les conditions de fonctionnalisation des polymères dendronisés, nous avons dans un premier temps étudié le greffage de chaînes OE sur des analogues de monomères porteurs de deux dendrons à branches terminales allyles.

L'avantage de ces essais préliminaires sur des analogues de monomères est que les produits secondaires formés au cours de la réaction peuvent être isolés et analysés alors que cela n'est pas le cas pour les polymères pour lesquels les réactions secondaires conduisent simplement à des polymères moins bien définis et difficiles à analyser.

Pour les conditions de la réaction de greffage, nous nous sommes basés sur les travaux de Frey²⁶ ainsi que les travaux récemment effectués au laboratoire²⁷ pour synthétiser le monomère G₁bis-OE₂ (cf. Figure 44). Les trois essais réalisés sont reportés dans le Tableau 5.

Tableau 5. Conditions de synthèse pour la fonctionnalisation de molécules modèles à branches terminales allyliques (G₁bis-allyl) par une chaîne thiol à deux segments oxyéthylènes (OE₂).

entrée	Référence	m (mg)	OE ₂ (nbre éq.)	AIBN (% molaire)	Toluène (mL)	[C] (g.mL ⁻¹)	T° (°C)	Tps (h)	sous-produit (%)
1	JR037	206	1,5	2,7	1,8	0,11	70	24	19
2	JR040	204	2	2,7	1	0,20	70	24	12
3	JR041	183	2	2,7	1	0,18	50	72	< 5

Le premier essai de fonctionnalisation a été effectué en présence de 1,5 équivalents de thiols par branche allyle en chauffant à 70 °C pendant 24 heures.

Nous arrivons à former et à isoler le produit totalement fonctionnalisé par l'utilisation de ces conditions de synthèse avec un rendement de ~80 %. L'obtention de G₁bis-OE₂ est confirmée à la fois par RMN ¹H et ¹³C (Figure 46) ; en effet nous constatons la disparition totale des pics caractéristiques des protons allyles de départ vers 4,8 et 5,8 ppm (134 et 114 ppm en RMN ¹³C) et l'apparition des pics caractéristiques des chaînes oxyéthylènes : ces derniers apparaissent dans la région autour de 3,5-3,7 ppm (69-72 ppm en RMN ¹³C) pour les protons

méthylènes des éthers CH_2-O-CH_2 , à 3,4 ppm (59 ppm en RMN ^{13}C) pour les protons des groupements méthoxy et à 2,6 et 2,7 ppm (36 et 31 ppm en RMN ^{13}C) pour les méthylènes des thioéthers CH_2-S-CH_2 . D'autre part, l'intensité relative de l'ensemble des pics est en accord (à la précision de la technique) avec une substitution totale des groupes allyles par les chaînes oxyéthylénées, signifiant qu'il s'agit bien de la molécule modèle G_1 bis-OE $_2$ avec 6 chaînes OE.

La caractérisation par analyse élémentaire (dosage du Si, S, C et H) semble également et à première vue conforme avec une fonctionnalisation quantitative.

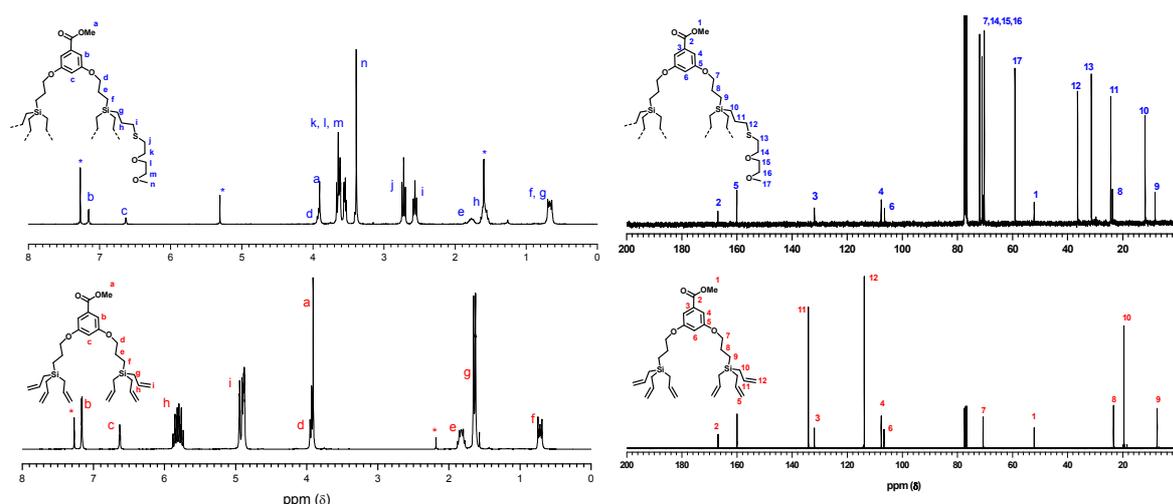


Figure 46. Spectres RMN 1H et ^{13}C des molécules modèles allyliques de départ (bas) et fonctionnalisés par des chaînes OE $_2$ (haut).

Cependant, la synthèse de ce composé (entrée 1) s'accompagne d'un pourcentage important (~20 %) d'un produit secondaire (un composé fortement majoritaire). Nous avons donc isolé ce produit afin de déterminer sa structure par RMN. L'analyse par RMN 1H nous donne dans un premier temps plusieurs indications majeures (Figure 46).

L'absence de pics dans la région caractéristique des groupements allyles (4,8 et 5,8 ppm) nous permet de conclure que les branches allyles ont été converties de manière quantitative. De plus, l'analyse des intégrations des pics correspondant aux protons des chaînes OE greffées par rapport celle des pics des protons a et d, utilisés comme référence, nous indique que ce composé correspond à un monomère substitué de manière incomplète : seules 5 chaînes sont présentes au lieu des 6 attendues. Ainsi le produit secondaire majoritaire dans ces conditions de fonctionnalisation semble être formé selon les voies b) ou c) décrites dans la Figure 43. Il semble donc s'agir d'un monomère fonctionnalisé par 5 chaînes OE et composé d'un silacyclohexane ou d'un silacyclopentane issu du transfert d'hydrogène d'un groupe allyle voisin sur un radical alkyle.

Il semble que la formation du cycle à 6 (silacyclohexane) soit la plus probable, comme le démontre le spectre obtenu par RMN ^{13}C avec la présence de plusieurs pics supplémentaires dans la région des aliphatiques qui semblent correspondre aux protons des groupes méthylènes du silacyclohexane. Le spectre ^{13}C découplé du proton permet d'exclure la présence d'un groupement méthyle qui serait caractéristique de la présence d'un silacyclopentane (Figure 47).

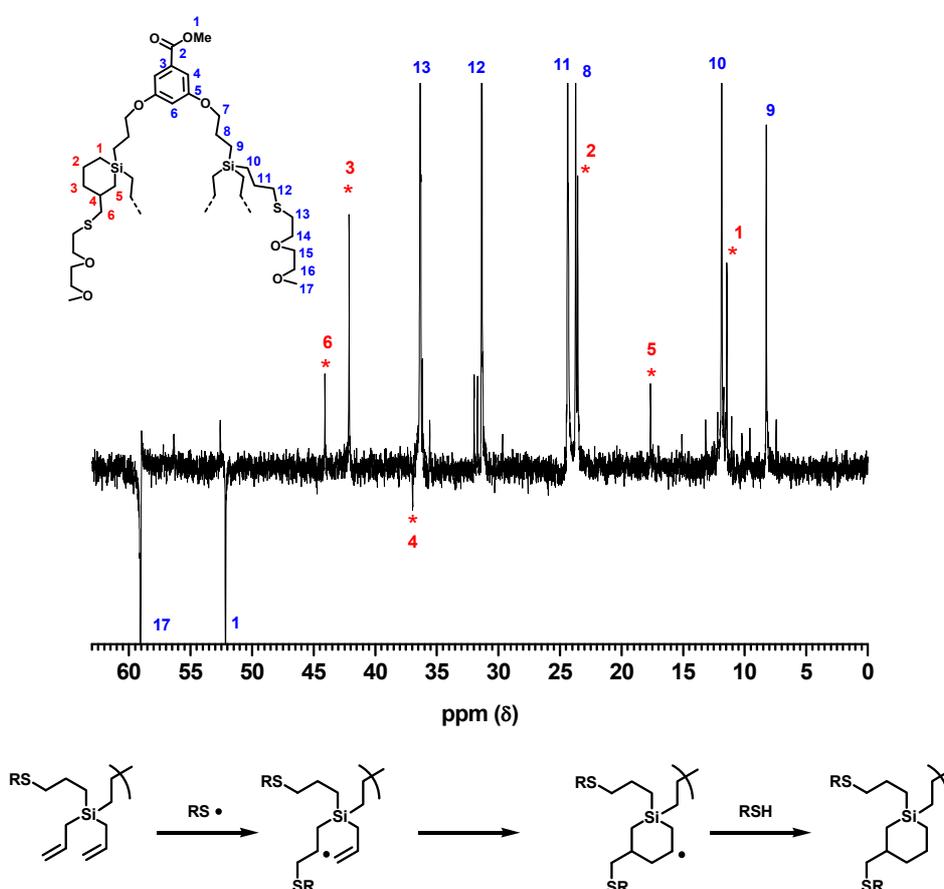


Figure 47. (haut) Spectre RMN ^{13}C DEPT (découplé du ^1H) du produit parasite majoritaire lors du greffage des chaînes thiols à 2 segments OE sur un analogue de monomère bi-dendronisé à branches terminales allyles (1b). (bas) mécanisme de formation du silacyclohexane présent dans le produit secondaire.

Ces différents spectres semblent indiquer que le produit secondaire majoritaire est un monomère fonctionnalisé de manière incomplète (5 chaînes sur 6) et composé d'un silacyclohexane issu du transfert d'hydrogène d'un allyle voisin sur un radical alkyle.

Afin de minimiser la formation de produits secondaires nous avons donc choisi d'augmenter à la fois l'excès et la concentration du thiol dans le mélange (afin de favoriser statistiquement le transfert d'hydrogène sur le radical alkyle d'une chaîne thiol). Nous avons ainsi utilisé un excès de 2 équivalents de thiols par fonction allyle tout en diminuant le volume de solvant. Dans les mêmes conditions de température et de temps de réaction que pour le premier essai nous réduisons la formation de produit secondaire à ~12 %. Le produit secondaire formé est similaire à celui précédemment identifié.

Les conditions optimales sont finalement obtenues en diminuant la température de chauffage (donc la vitesse de formation des radicaux) et en augmentant le temps de réaction à 72 heures. Dans ces conditions, la formation de produit secondaire n'est plus détectée par chromatographie sur couche mince, ni décelée par spectroscopie RMN.

Les conditions de synthèse mises au point sont alors appliquées pour le greffage des chaînes à 3 motifs oxyéthylènes. La caractérisation des produits par RMN ¹H et par analyse élémentaire (dosage de la teneur en silicium et en soufre) témoigne du bon déroulement de la fonctionnalisation par les deux types de chaînes thiols OE et de l'absence de réaction secondaire significative (Tableau 6).

Tableau 6. Caractérisation des monomères bi-dendronisés fonctionnalisés par des chaînes courtes oxyéthylènes (OE₂ et OE₃). Conditions opératoires : 0,2 g.mL⁻¹ de composé allyle dans le toluène en tube scellé sous vide, 2 eq. de thiol, 2,7 %mol. AIBN, 72h de réaction à 50 °C.

Entrée	Référence	Composé de départ	Chaîne thiol	RMN ¹ H ^a		Analyse élémentaire ^b	
				% Allyles	% OE	% Si)	% S
1	JR064	G ₁ bis-allyl	OE ₂	> 95	> 95	101	97
2	JR123	G ₁ bis-allyl	OE ₃	> 95	> 95	100	93

a) taux de fonctionnalisation déterminé par RMN ¹H, par rapport aux groupements allyles résiduels et par rapport aux protons méthylène à proximité des éthers et thioéthers (± 5 %).

b) Taux de fonctionnalisation déterminé à partir de l'analyse élémentaire par dosage de la teneur en silicium et en soufre (%Si : ± 5 % ; %S : ± 5 %).

3. Fonctionnalisation des polymères dendronisés

Dans cette partie nous allons décrire la fonctionnalisation des polymères à branches terminales allyles par les chaînes thiols OE₂ et OE₃ dont la synthèse a été décrite précédemment. Les polymères de départ sont des P(G₁bis-allyl) et des P(G₁tris-allyl), c'est à dire comportant respectivement 2 ou 3 dendrons carbosilane par unité monomère (6 ou 9 branches allyles disponibles par unité monomère). Les polymères P(G₁bis-allyl) sont issus de

la synthèse que nous avons décrite précédemment (cf A.I.3) tandis que les P(G₁tris-allyl) de départ mentionnés dans ce chapitre étaient disponibles au laboratoire.

La fonctionnalisation des polymères se fait donc par addition radicalaire de thiols, en reprenant les conditions de synthèse mises au point avec les composés modèles. Le mode opératoire retenu est le suivant :

- réaction menée en tube scellé et sous vide après trois cycles de dégazage
- 0,2 g.mL⁻¹ de polymère allyle dans du toluène fraîchement distillé.
- 2 équivalents de thiols par fonction allyle.
- 2,7 mol % d'AIBN par fonction allyle, introduit en solution dans du toluène à l'aide d'une seringue.
- chauffage à 50 °C pendant 72 heures.

La différence avec le mode opératoire mis en place pour les monomères réside dans la purification des produits. Dans le cas des polymères, lors de l'arrêt de la réaction, les polymères sont repris dans du THF et sont séparés des composés de faible masse molaire par une chromatographie d'exclusion stérique préparative sur colonne ouverte (gel BioBeads SX1 de BioRad, donné pour un domaine de séparation entre 600 et 14000 g.mol⁻¹, élution par gravité avec du THF). La fraction de thiol résiduel peut ainsi être aisément séparée des polymères fonctionnalisés. Les polymères sont ensuite séchés à l'étuve sous vide à la température de 50 °C pendant 48 heures.

Les schémas de fonctionnalisation sont représentés dans la Figure 48 et la Figure 49 et les modes opératoires détaillés sont donnés en annexe.

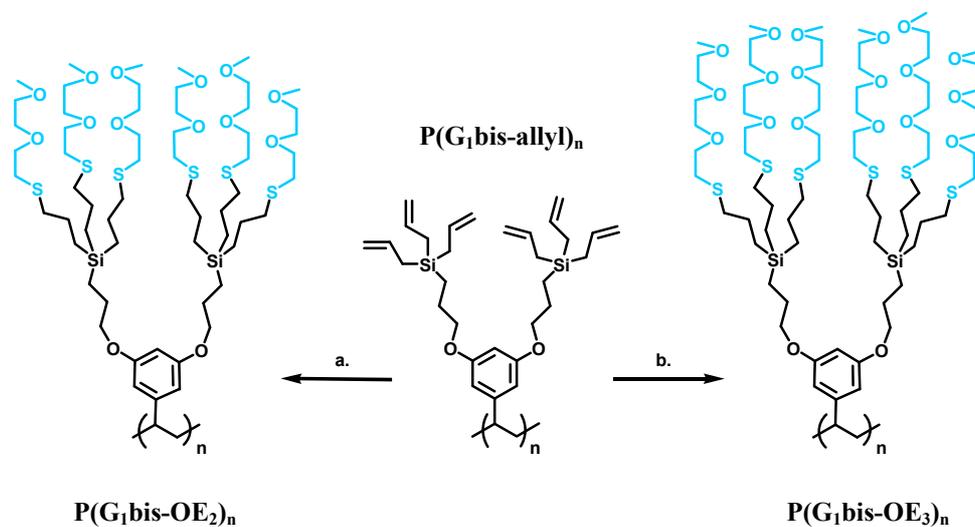


Figure 48. Schéma de fonctionnalisation d'un polymère bi-dendronisé à branches allyles par des chaînes thiols à motifs oxyéthylènes. a) OE₂-(SH), Toluène, AIBN, 50 °C ; b) OE₃-(SH), Toluène, AIBN, 50 °C

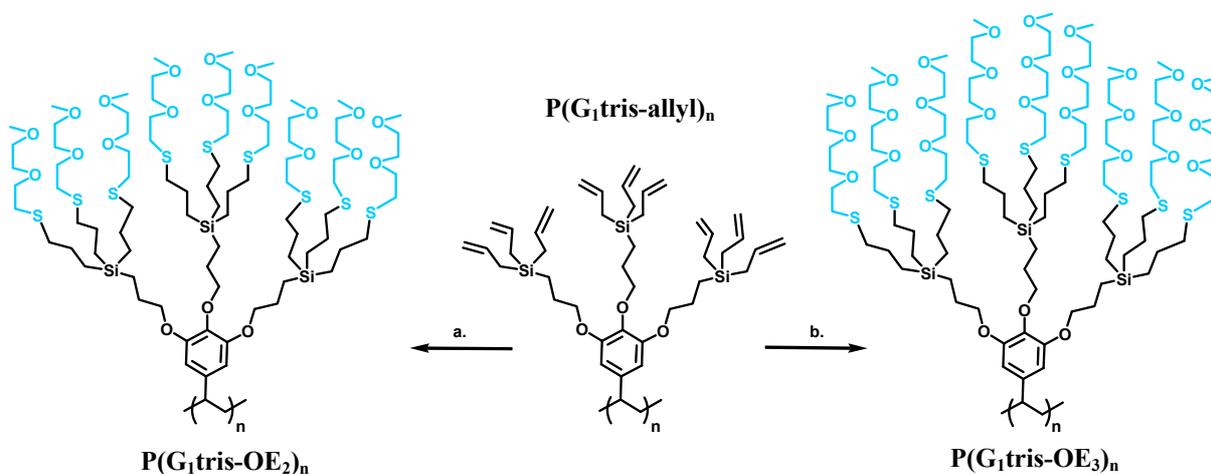


Figure 49. Schéma de fonctionnalisation d'un polymère tri-dendronisé à branches allyles par des chaînes thiols à motifs oxyéthylènes. a) OE₂-(SH), Toluène, AIBN, 50 °C ; b) OE₃-(SH), Toluène, AIBN, 50 °C

Nous allons maintenant commenter l'efficacité de fonctionnalisation des polymères bi- et tri-dendronisés par des chaînes courtes oxyéthylènes (OE₂ et OE₃) à partir de résultats issus de différentes techniques de caractérisation.

Quatre méthodes distinctes et complémentaires ont été employées pour caractériser les polymères dendronisés. La RMN ¹H tout d'abord, permet de déterminer le taux de conversion

des groupements allyles et nous donne une première indication sur l'efficacité de la réaction d'addition. Comme nous l'avons mentionné précédemment il faut distinguer la conversion des groupements allyles et le taux de fonctionnalisation réel, puisqu'une fonctionnalisation incomplète peut avoir lieu malgré la conversion totale des allyles. La qualité de la fonctionnalisation est également évaluée par d'autres techniques comme la spectroscopie infrarouge, le dosage des atomes de silicium et de soufre par analyse élémentaire ainsi que la chromatographie d'exclusion stérique. Nous terminerons par un commentaire dans lequel nous résumerons les résultats de la fonctionnalisation et indiquerons les mesures les plus pertinentes. Nous évoquerons également les tendances générales et les facteurs qui influencent la réaction de fonctionnalisation comme le degré de polymérisation (\overline{DP}_n), la densité des groupes allyles (dendrons bis/tris). Les différentes données des caractérisations sont regroupées dans un tableau récapitulatif en fin de cette partie (Tableau 7).

La masse molaire élevée des polymères et leur hétérogénéité en masse rendent la caractérisation fine des polymères particulièrement délicate. Cela est d'autant plus vrai lorsque l'on cherche à déterminer la présence de produits secondaires minoritaires comme c'est le cas pour l'addition radicalaire de thiols. En RMN ^1H par exemple, l'évaluation du taux de fonctionnalisation à partir de l'analyse des intégrations est souvent difficile, compte tenu de la largeur des pics et du fait que ces pics peuvent se chevaucher ou être intégrés au sein de massifs plus importants reliés à d'autres protons. L'utilisation de plusieurs techniques s'avère donc indispensable pour caractériser la structure de ces macromolécules complexes.

La spectrométrie de masse s'est révélée être une technique inadaptée pour l'analyse des polymères dendronisés à chaînes OE. Malgré les nombreux essais (mode MALDI) et l'utilisation de différentes techniques de préparation d'échantillons et de mode d'ionisation, il s'avère que l'ionisation de nos polymères s'opère très mal et qu'il est difficile de distinguer les pics d'ionisation du bruit de fond. La présence des chaînes OE est vraisemblablement responsable de cette difficulté d'analyse, puisque les polymères de départ ou hyperfonctionnalisés par des chaînes perfluorées donnent des spectres de masses clairs et riches d'enseignement.^{2, 27}

a. Caractérisation par RMN

Le suivi de la fonctionnalisation des polymères dendronisés par RMN ^1H nous donne des indications importantes (Figure 50). De manière similaire à la fonctionnalisation des

monomères nous observons, pour les polymères bi- et tri-dendronisés, la disparition totale des pics correspondants aux protons des groupes allyles à 4,8 et 5,8 ppm dans la majorité des cas. Dans certains cas cependant une petite fraction des groupements allyles reste présente (6 % maximum). Cette conversion incomplète est observée pour les polymères de plus hauts \overline{DP}_n , fonctionnalisés par des chaînes OE₃. Nous pouvons déterminer, à la précision de la RMN, que la conversion des allyles est cependant supérieure à 95 %.

Nous visualisons également, comme lors de la fonctionnalisation des monomères, l'apparition des nouveaux pics correspondant aux protons des chaînes greffées : dans la région située entre 3,5 et 3,7 ppm apparaissent les signaux des protons méthylènes se situant au voisinage des ponts éthers (CH₂-O-CH₂), à 3,4 ppm apparaissent les protons des groupements méthoxy (-OCH₃) et à 2,6 et 2,7 ppm apparaissent les deux triplets des méthylènes situés de part et d'autre des ponts thioéthers (CH₂-S-CH₂).

Le taux de greffage est difficile à déterminer par cette technique. La raison majeure est qu'il n'y a pas, dans le spectre du polymère fonctionnalisé de pic(s) isolé(s) et suffisamment intense(s) pour servir de référence dans l'évaluation du taux de fonctionnalisation (cas des protons **a**, **a'**, **b** et **c**). D'autre part, les polymères sont caractérisés par des temps de relaxation longs et peu homogènes. En conséquence les pics sont typiquement larges (et se chevauchent, comme dans le cas des protons **d** et **e**) et les intégrations deviennent peu précises.

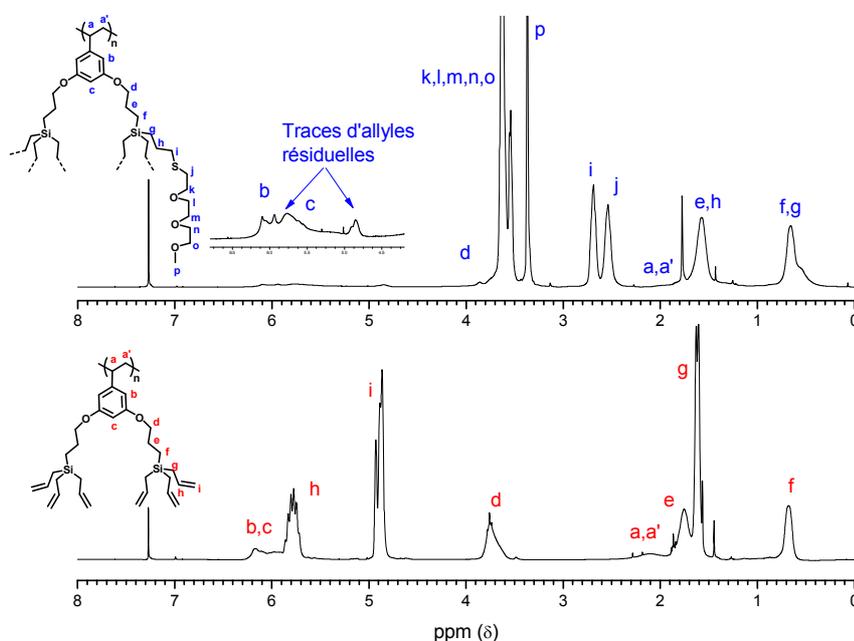


Figure 50. Spectres RMN-¹H du P(G₁bis-OE₃)₂₆ (haut) et du polymère de départ P(G₁bis-allyl)₂₆ (bas) dans le CDCl₃.

Pour les mêmes raisons, la présence de réactions secondaires est également difficile à évaluer. On peut voir apparaître pour certains polymères de plus haut \overline{DP}_n des pics supplémentaires dans la région des méthylènes au voisinage des ponts thioéthers. Ces pics semblent être la signature de réactions secondaires en très faible proportion. Cependant, la nature de ces réactions peut difficilement être déterminée par RMN du fait de la mauvaise définition des pics et de leur chevauchement. Si l'on considère la formation éventuelle de cycles (Figure 50), la formation de silocyclohexane est surtout envisageable à la vue des résultats sur les molécules modèles et compte tenu de l'absence de signal au voisinage de 1 ppm (proton méthylène) caractéristique de silacyclopentane.

b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'analyse des bandes de vibrations dans le domaine des infrarouges nous donne également des informations sur la structure du composé fonctionnalisé.

Par analyse infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) nous constatons la disparition de la bande de vibration de la double liaison C=C à la fréquence $\nu=1630\text{ cm}^{-1}$ ainsi que de celles des élongations C-H insaturés caractéristiques des groupes allyles à $\nu=3080$ et 3060 cm^{-1} (Figure 51). Nous observons l'apparition d'une bande d'élongation C-O aliphatique à $\nu=1100\text{ cm}^{-1}$ confirmant l'incorporation de motifs OE sur les polymères.

La détermination d'un taux de greffage est difficilement réalisable par cette technique d'analyse. Nous pouvons cependant confirmer qualitativement par cette méthode que le greffage est quasi-quantitatif.

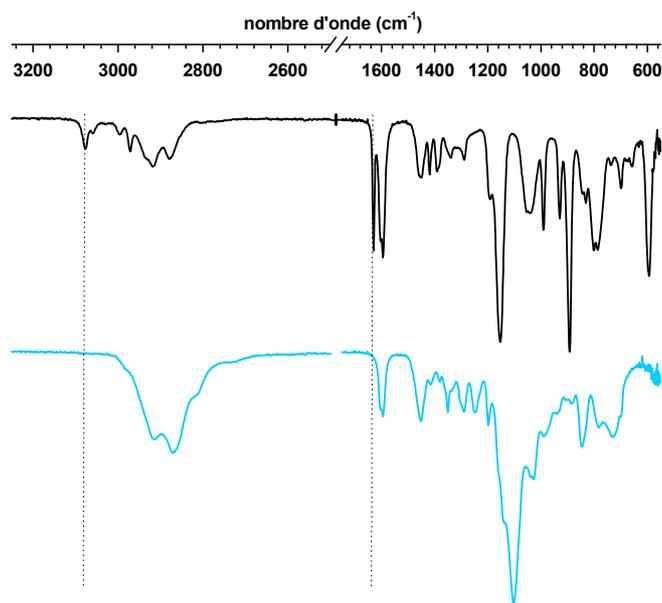


Figure 51. Spectre FT-IR du P(G₁bis-OE₃)₂₆ (bleu) et du polyG₁bis-allyl (noir).

c. Caractérisation par analyse élémentaire

Le dosage par analyse élémentaire a prouvé son efficacité pour évaluer le taux de fonctionnalisation lors de réaction de greffages par addition radicalaire de thiols. Schlaad et coll. ont ainsi mis en évidence, par dosage des atomes de soufre, une fonctionnalisation incomplète (~80 %) des 1,2-polybutadiènes par addition radicalaire de thiols malgré une conversion totale des groupements allyles.^{30, 31} Notons que dans leur cas aussi, la spectroscopie RMN a montré ses limites pour déterminer le taux de greffage (les signaux relatifs aux protons des chaînes greffées se superposent aux protons des polymères de départ)

Dans notre cas, nous avons utilisé une approche identique pour évaluer la fonctionnalisation de nos polymères porteurs de dendrons carbosilanes. Outre le pourcentage relatif des atomes de soufre qui est directement fonction du taux de greffage, nous pouvons également suivre le taux de silicium qui est le seul élément constituant les polymères de départ qui ne se trouve pas dans la composition des chaînes greffées (référence interne). L'ensemble de nos polymères a ainsi été caractérisé par analyse des éléments soufre et silicium. Pour les différents polymères et les 2 types de chaînes greffées, les taux de fonctionnalisation obtenus par dosage des éléments soufre et silicium conduisent à des taux de fonctionnalisation très élevés et homogènes. (Cf. Tableau 7). Le dosage du silicium semble cependant donner des résultats plus précis. Avec l'élément silicium, le taux de fonctionnalisation se situe dans une gamme beaucoup plus étroite ($f \sim 90-100\%$) qu'avec l'élément soufre ($f \sim 90-115\%$). Le

silicium semble donc être l'élément le plus pertinent à doser pour estimer le taux de greffage par analyse élémentaire.

Ces résultats démontrent l'efficacité de la réaction de fonctionnalisation par addition radicalaire de thiols, tout particulièrement sur nos macromolécules très encombrées qui possèdent jusqu'à ~500 groupes allyles pour les \overline{DP}_n les plus grands.

d. Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (CES) nous permet de suivre l'augmentation de masse liée au greffage des chaînes oxyéthylènes et de relever la présence éventuelle de réactions de couplages. Comme le montrent les chromatogrammes donnés en exemple sur la Figure 52, on observe un déplacement du pic vers les plus faibles volumes d'élution, témoignant d'un volume hydrodynamique plus grand pour le polymère greffé que pour le polymère de départ. En outre, l'allure du pic est préservée sans apparition d'épaule ou d'élargissement, ce qui montre l'absence de réactions de couplage inter-polymères significatives dans le processus du greffage. Les polymères greffés présentent des indices de polymolécularité faibles, typiquement de l'ordre de $I_p \sim 1,2$.

Lorsque l'on tente d'étudier les polymères de grandes masses, c'est-à-dire à partir des degrés de polymérisation supérieurs à 50, des problèmes de solubilité et de formation d'agrégats apparaissent dans le THF qui rendent difficiles l'analyse des polymères par cette technique. Cette tendance à la formation d'agrégats est bien connue dans les systèmes POE. Elle témoigne de la forte affinité des motifs OE entre eux et de leur tendance à cristalliser.³² Pour conclure sur l'analyse par CES, les polymères de plus faibles masses qui ont pu être analysés par cette technique ne présentent pas de défauts de greffage significatifs de type couplages inter-polymères.

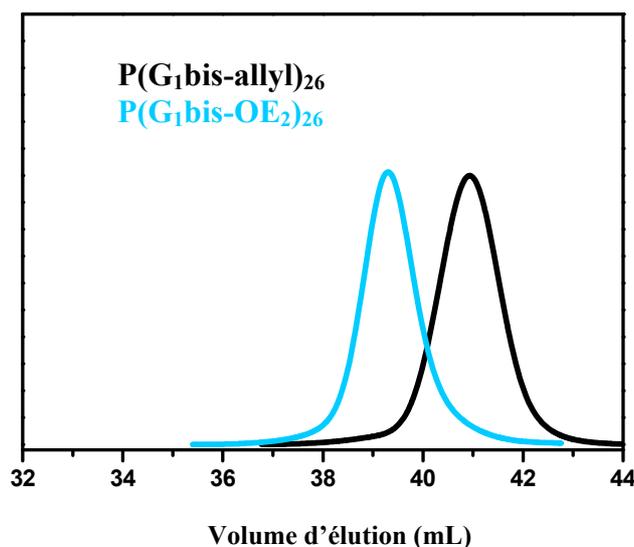


Figure 52. Chromatogramme de P(G₁bis-OE₂)₂₆ (bleu) et du P(G₁bis-allyl)₂₆ de départ (noir).

Les principaux résultats de caractérisation des polymères dendronisés à motifs OE sont regroupés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Résultats de la fonctionnalisation de différents P(G₁bis-allyl) par des chaînes à 2 ou 3 motifs oxyéthylènes.

Entrées	Référence	Polymère	RMN ¹ H ^a	Analyse élémentaire ^b		CES ^c Ip
			% Allyles	% Si (±5 %)	% S (±5 %)	
1	JR169	P(G ₁ bis-OE ₂) ₁₂	/	94	92	1,12
2	JR170	P(G ₁ bis-OE ₂) ₂₆	/	94	116	1,20
3	JR162	P(G ₁ bis-OE ₂) ₃₇	/	98	115	1,23
4	JR156	P(G ₁ bis-OE ₂) ₅₆	/	93	101	1,82
5	JR157	P(G ₁ bis-OE ₂) ₈₂	/	93	104	2,85
6	JR069	P(G ₁ bis-OE ₃) ₁₂	/	99	95	1,10
7	JR070	P(G ₁ bis-OE ₃) ₂₆	< 6	98	93	1,16
8	JR147	P(G ₁ bis-OE ₃) ₅₆	< 4	95	102	1,90
9	JR146	P(G ₁ bis-OE ₃) ₈₂	< 2	91	104	large
10	JR163	P(G ₁ tris-OE ₂) ₀₆	/	97	110	1,08
11	JR164	P(G ₁ tris-OE ₃) ₀₆	/	94	111	1,20

^a Pourcentage de fonction allyle résiduelle déterminé par RMN ¹H. Absence de chiffre : non détecté. ^b Taux de fonctionnalisation déterminé par dosage des éléments Si et S. ^c Indice de polymolécularité calculé à partir des données CES calibrées avec le polystyrène.

e. Commentaire sur l'ensemble des caractérisations

La fonctionnalisation des polymères a été caractérisée par différentes techniques complémentaires : la RMN ¹H et ¹³C, la spectrométrie infrarouge, l'analyse élémentaire et la

chromatographie d'exclusion stérique. Les résultats nous montrent que les taux de greffages sont homogènes pour tous les polymères étudiés et traduisent une grande efficacité de la réaction de fonctionnalisation. La technique la plus pertinente pour déterminer le taux de chaînes incorporées semble être l'analyse élémentaire et tout particulièrement le dosage de l'élément silicium. Le taux de fonctionnalisation est évalué entre 90 et 100 % selon le polymère, avec une incertitude estimée à 5 %. On peut déjà souligner la qualité de la réaction de greffage, compte tenu de l'encombrement stérique très important du système macromoléculaire. L'analyse des polymères par RMN s'avère être une technique difficile et peu précise du fait de l'élargissement et du chevauchement des pics. Par RMN, on peut cependant estimer rapidement le taux de conversion des groupements allyle qui est dans tous les cas supérieur à 90 %. La nature des éventuelles réactions secondaires de type intramoléculaire est difficile à déterminer. En effet, la formation d'espèce cycliques (probablement de type silacyclohexane) au sein de la structure de nos polymères est envisageable ; cependant la résolution de la RMN ne permet pas d'estimer l'étendue de ce type de réaction secondaire pour des taux inférieurs à 5 %. L'analyse par spectroscopie infrarouge permet de confirmer qualitativement l'incorporation des motifs OE ainsi que la conversion a priori quantitative des groupements allyles. Enfin par chromatographie d'exclusion stérique, la conservation de l'allure des pics et des valeurs de polymolécularité après greffage tend à montrer l'absence de réactions de couplage inter-polymères lors de la fonctionnalisation.

A première vue, la qualité de la fonctionnalisation ne semble pas dépendre de la taille du système polymère. En effet, dans la gamme des \overline{DP}_n explorés ($\overline{DP}_n \sim 12-82$), on obtient des taux de greffage similaires, quelle que soit la taille des polymères utilisés. La qualité de la fonctionnalisation ne semble pas dépendre non plus de manière significative de la densité des groupes allyles (6 à 9 par unités monomères), puisque le greffage des polymères P(G₁bis-allyl) et P(G₁tris-allyl) conduit à une fonctionnalisation quasi-totale dans les deux cas. En première approche, ce résultat est étonnant car on doit s'attendre à une limitation de la réaction de greffage due aux effets stériques. Cependant il faut garder à l'esprit que la fonctionnalisation sur les systèmes les plus encombrés a été effectuée sur des oligomères P(G₁tris-allyl) ($\overline{DP}_n \sim 6$) pour lesquels les effets stériques sont artificiellement réduits par les très faibles valeurs de \overline{DP}_n .

III. Conclusion

Comme nous venons de le voir, la synthèse des polymères dendronisés à branches OE, basée sur le mode de préparation en deux étapes, est très efficace.

La première partie est dédiée à la polymérisation anionique des macromonomères dendritiques à branches allyles terminales.

Les premiers travaux nous ont d'abord permis de confirmer les résultats obtenus précédemment au laboratoire.

La synthèse de polymères dendronisés à branches terminales allyles est possible avec un très bon contrôle de la polymolécularité ($I_p < 1,2$) à -78 °C dans le THF. Du fait des effets stériques, un net ralentissement de la croissance du polymère est observé qui se traduit par une saturation apparente du degré de polymérisation qui apparaît pour des valeurs de $\overline{DP}_n \sim 25-30$.

Dans le but de repousser les valeurs des \overline{DP}_n limites, nous avons cherché à préciser l'influence de deux paramètres pertinents sur la polymérisation anionique des macromonomères allyliques : l'augmentation de la température en milieu THF et la substitution du solvant THF par le DME (1,2-diméthoxyéthane).

L'augmentation de la température de polymérisation ($T = -78, -60$ et -50 °C) dans le THF nous permet ainsi de dégager plusieurs tendances :

- l'augmentation de la température ne permet pas d'obtenir des conversions complètes des monomères lorsque des masses importantes sont visées.
- L'augmentation de la température permet d'augmenter les masses des polymères. Cependant, cette augmentation reste faible car elle ne conduit qu'à des $\overline{DP}_n \sim 35$ pour les températures de -60 et -50 °C.
- la température a peu d'influence sur la polymolécularité. En effet, les indices de polymolécularité restent relativement homogènes pour les différentes températures étudiées (de -78 à -50 °C) et restent inférieures à des valeurs de 1,3.
- l'allure des chromatogrammes indique l'apparition de réactions de terminaison (couplages inter-polymères) lorsque la température augmente. Toutefois, ces réactions de couplages restent faibles compte tenu des faibles valeurs de polymolécularité obtenues, même à -50 °C ($I_p \sim 1,3$)

Le solvant de polymérisation a une influence importante sur la polymérisation des monomères. La substitution du THF par le DME (à -60 °C) permet d'obtenir pour la première fois des conversions totales en polymère (ou bien : des conversions totales du monomère). Les masses des polymères sont plus élevées puisqu'elles ne sont maintenant plus limitées par la conversion mais par le rapport [monomère]/[amorçeur]. Il est ainsi possible d'obtenir facilement des degrés de polymérisation de l'ordre de $\overline{DP}_n \sim 80$ (à -60 °C). L'amélioration de la propagation avec le solvant DME est attribuée à son meilleur pouvoir coordinant pour les ions potassium ainsi qu'à son meilleur paramètre d'interaction polymère-solvant. Cependant, ce gain en masse moléculaire des polymères se paye par une distribution en masse plus importante : en effet l'augmentation des masses s'accompagne d'une nette augmentation de la polymolécularité. La tendance se vérifie lorsque l'on modifie le rapport [monomère]/[amorçeur] pour obtenir des polymères de taille plus importante puisque la polymolécularité augmente systématiquement et se rapproche de valeurs typiques d'une distribution de type Flory (*i.e.* proche de 2).

Sachant que les fonctions allyles peuvent réagir dans certaines conditions avec des carbanions, il nous a paru également important de préciser l'influence des branches allyles sur la polymérisation anionique de nos macromonomères. Dans ce but, nous avons synthétisé et polymérisé par voie anionique une macromolécule modèle, dans laquelle les branches allyles ont été remplacées par des branches hexyles (totalement inertes). Les essais ont montré des résultats totalement similaires pour les deux types de chaînes hexyles et allyles (conversion incomplète, saturation apparente des degrés de polymérisation). Ces résultats mettent clairement en évidence que les groupes allyles n'ont pas d'influence significative sur la polymérisation anionique des macromonomères. Ils montrent aussi que c'est l'encombrement stérique des macromonomères qui doit être le facteur déterminant dans la propagation des polymères.

La seconde partie est consacrée à la fonctionnalisation des polymères à branches allyles par une réaction d'addition radicalaire de thiols

Cette partie traite de la fonctionnalisation des molécules modèles et des polymères. Les essais sur les molécules modèles ont permis de mettre au point les conditions de réactions de greffage. Ils ont aussi permis de mettre en évidence, parmi les produits secondaires, d'un produit majoritaire : un silacyclohexane, dont la formation est devenue négligeable suite à l'optimisation des conditions opératoires.

La fonctionnalisation des polymères par les chaînes OE s'est révélée très efficace. Quels que soient les polymères de départ, la fonctionnalisation se caractérise par des taux de greffage supérieurs à 90 %. L'emploi de plusieurs techniques de caractérisation complémentaires a été nécessaire pour caractériser au mieux la fonctionnalisation. Nous avons eu recours au dosage de l'élément silicium et à la spectroscopie RMN ^1H pour évaluer le taux de fonctionnalisation. Ces techniques montrent des taux de greffage homogènes et quasi-quantitatifs. En outre, la chromatographie d'exclusion stérique témoigne de l'absence significative de réactions de transfert lors de cette opération de greffage.

B. Polymérisation de macromonomères dendritiques à chaînes oxyéthylènes

Dans la partie précédente nous avons montré que les polymères dendronisés à surface OE pouvaient être préparés en 2 étapes, par polymérisation (anionique) de macromonomères dendronisés à branches terminales allyles, suivie d'un greffage des chaînes OE sur les branches allyles. Dans la partie qui va suivre, nous allons vérifier si ces polymères dendronisés peuvent également être préparés de manière directe, c'est-à-dire par polymérisation des macromonomères fonctionnalisés par des chaînes OE. Pour cette voie directe, nous avons choisi la polymérisation radicalaire classique, plus rapide et moins délicate à mettre en œuvre que la polymérisation anionique et pour laquelle les monomères ne présentent pas *a priori*, d'incompatibilité chimique. Quelques essais seulement ont été réalisés. Ils se sont limités à un macromonomère bi-dendronisé, porteur de chaînes à 3 motifs OE (G_1 bis-OE₃). La synthèse du macromonomère et le résultat des essais de polymérisation sont décrits ci-après.

I. Synthèse des macromonomères

Le macromonomère G_1 bis-OE₃ est synthétisé en suivant le même protocole que celui utilisé pour le monomère G_1 bis-allyl. La seule différence est l'étape supplémentaire de greffage des chaînes OE sur l'intermédiaire **1a**, comme indiqué sur le schéma de la Figure 53. Ce greffage est effectué par addition radicalaire des chaînes 2-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy]éthanethiol (OE₃) sur les 6 branches allyles disponibles du dérivé benzoate. Le macromonomère est obtenu avec un rendement global assez faible (47 %) du fait de la séparation difficile des composés très polaires. La synthèse de ce macromonomère est décrite en annexe.

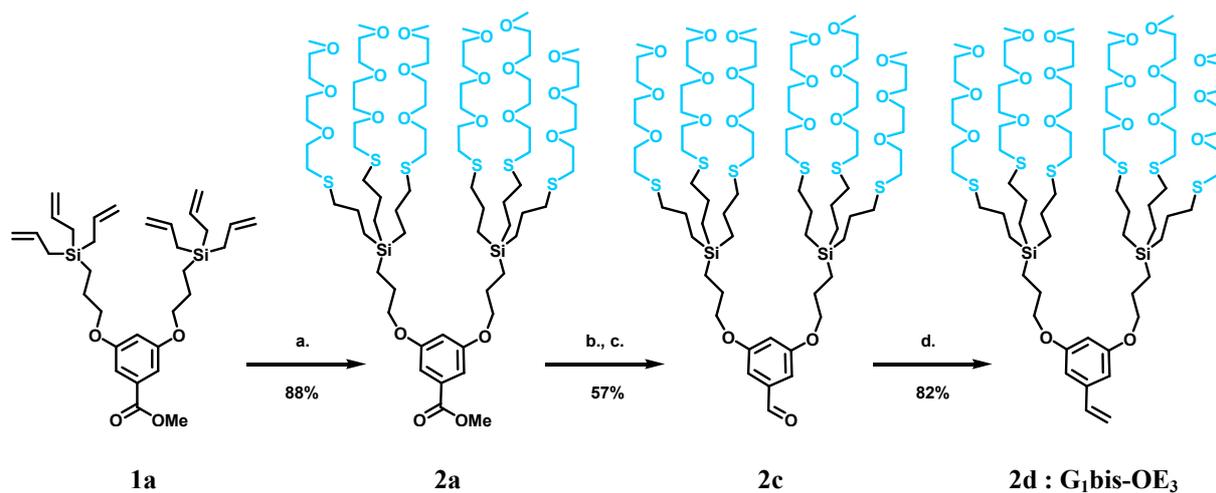


Figure 53. Schéma de synthèse du macromonomère $G_1\text{bis-OE}_3$. a) Toluène, OE_3 , AIBN, 50 °C ; b) THF, LiAlH_4 , 0 °C ; c) Et_2O , MnO_2 , T.amb. ; d) THF, $\text{MeP(Ph)}_3\text{Br}$, $t\text{-BuOK}$, 0 °C.

II. Polymérisation radicalaire

Le macromonomère fonctionnalisé par les chaînes OE ($G_1\text{bis-EO}_3$) précédemment synthétisé a été soumis à quelques essais de polymérisation radicalaire classique. Basés sur un mode opératoire identique, ces essais diffèrent seulement par le taux d'amorceur et la concentration massique en monomère.

Le monomère est introduit dans un Schlenk avec la quantité d'amorceur (AIBN) (et de solvant) souhaitée. Le mélange réactionnel est dégazé 3 fois consécutivement avant d'être placé sous atmosphère inerte. Le Schlenk est ensuite placé dans un bain préchauffé à 60 °C et agité pendant 24 heures. En fin de réaction, le brut de réaction est analysé par RMN ^1H pour déterminer le taux de conversion. Lorsque le cas se présente, la séparation du polymère est effectué par passage sur une colonne ouverte d'exclusion stérique (gel Bio-Rad SX1) avec une élution par gravité avec du THF. Les différentes conditions expérimentales sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8. Conditions expérimentales de la polymérisation radicalaire des macromonomères dendritiques G₁bis-OE₃.

Entrée	Référence	AIBN	solvant	T (°C)	temps (min)	conversion ^a (%)
1	JR137	1,5 % mol.	50 % mass. (DMF)	60	24h	< 5
2	JR149	0,5 % mass.	/ ^b	60	24h	< 5
3	JR139	1 % mass.	/ ^b	60	24h	80

^a déterminé par RMN ¹H. ^b polymérisation en masse.

Le premier essai a été réalisé en milieu concentré dans du DMF (Tableau 8, entrée 1) selon une procédure de polymérisation radicalaire décrite par Schlüter et coll. pour la synthèse de leur polymères dendronisés en milieu très concentré.^{33, 34} Un mélange de 50 % en masse du monomère dans le DMF a donc été préparé en présence de 1,5 % molaire d'amorçeur. Au bout de 24h aucune formation significative de polymère n'est décelée. L'analyse du brut de réaction par RMN ¹H indique un spectre identique au monomère de départ qui témoigne d'une conversion non significative des groupes polymérisables.

Un essai de polymérisation en masse a donc été entrepris (Tableau 8, entrée 2). Pour cette tentative de polymérisation, l'utilisation de 0,5 % massique d'amorçeur (~5 % molaire) ne permet pas non plus de déceler la formation significative de polymères après 24h de réaction. La viscosité du milieu réactionnel ne semble pas avoir évolué et l'analyse du brut par RMN ¹H nous confirme que la conversion des monomères est négligeable (< 5 %).

Le comportement est différent pour le test de polymérisation effectué en masse, en présence de 1 % massique (~10 % molaire) d'AIBN (Tableau 8, entrée 3). Pour cet essai, une augmentation de la viscosité du milieu conduisant à une prise en masse du système est observée après 3 heures de réaction. L'analyse des intégrations du spectre RMN ¹H du brut de réaction après 24h de polymérisation permet d'établir que la conversion des monomères est de 80 %. Le passage du brut de polymérisation sur une colonne ouverte d'exclusion stérique permet de récupérer la totalité (80 %) des polymères formés.

Bien que le système soit soluble et forme une solution homogène dans le THF, l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique du polymère formé témoigne de la formation d'agrégats. Ces derniers sont clairement mis en évidence par une détection par diffusion de lumière. Ces agrégats peuvent avoir deux origines. Ils peuvent s'expliquer par des phénomènes de pontages inter-polymères de nature chimique (irréversibles), ou des

phénomènes d'interactions d'ordre physique (réversibles) telle que la cristallisation partielle des motifs OE entre eux. Une analyse chromatographique (CES) de la solution de polymère à plus haute température ne permet pas de réduire ces de ces agglomérats puisque les courbes d'élution restent identiques. Ce comportement semble donc privilégier l'hypothèse de la présence de pontages chimiques provenant de réactions de couplages inter-chaînes lors de la polymérisation.

Il est bon de préciser ici que l'apparition de réactions secondaires n'est finalement pas étonnante compte tenu de la quantité importante de radicaux introduite dans ce dernier essai, qui correspond à des taux de l'ordre de 3 à 10 fois ce qui est couramment utilisé pour la polymérisation de monomères classiques.

III. Conclusion

Les macromonomères à chaînes latérales OE₃ polymérisent *a priori* très difficilement par voie radicalaire classique.

Les quelques essais réalisés ont montré qu'une quantité importante d'amorceur doit être employée pour amorcer le processus de polymérisation. Cependant, cette augmentation du taux de radicaux n'améliore pas réellement la polymérisation puisqu'elle semble plutôt favoriser les réactions de transfert.

Plusieurs hypothèses sont envisageables quant à l'explication de ce comportement. La capacité des macromonomères à polymériser peut être affectée par plusieurs facteurs comme décrit précédemment :³⁵

- la faible concentration des sites polymérisables due à la masse importante des monomères peut induire des rendements de polymérisation très faibles, et ce particulièrement si l'on considère que la durée de vie des radicaux est faible en polymérisation radicalaire classique.
- la congestion stérique apportée par la présence des dendrons diminue l'accessibilité aux sites polymérisables, influençant ainsi la réactivité intrinsèque des monomères.
- la présence des groupes fonctionnels augmente naturellement la probabilité des réactions de transfert.

Ces tous premiers résultats montrent que la polymérisation des macromonomères dendritiques à branches OE par voie radicalaire s'avère délicate. La voie de synthèse directe de ces macromolécules nécessite une étude approfondie pour établir les meilleures conditions de polymérisation et s'affranchir des éventuelles réactions de transferts parasites. Plusieurs pistes sont envisagées. On peut citer notamment l'utilisation de solvants différents, tel que le CO₂ supercritique qui a récemment permis d'améliorer nettement les conditions de polymérisation de macromonomères dendritiques.³⁶ Il est également possible de considérer le remplacement du site polymérisable styrène par un méthacrylate (ou acrylate), qui semble être plus adapté pour la polymérisation radicalaire classique des macromonomères à chaînes OE.³⁷ Une alternative consiste à envisager l'utilisation d'autres techniques de polymérisation, telles que la polymérisation radicalaire contrôlée ou anionique.

C. Caractérisations des propriétés thermiques des polymères dendronisés à chaînes oxyéthylènes

Dans la dernière partie de ce chapitre nous allons discuter des propriétés thermiques des polymères dendronisés fonctionnalisés par des motifs courts oxyéthylènes.

Nous évoquerons tout d'abord le domaine de stabilité des polymères fonctionnalisés déterminé à partir de la mesure de la perte de masse en fonction de la température par analyse thermogravimétrique.

Puis nous nous intéresserons aux propriétés physiques des polymères en masse. Nous présenterons les résultats des mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry en anglais) qui permet de déterminer les différents événements thermiques des polymères synthétisés. Nous allons discuter des propriétés thermiques des polymères fonctionnalisés au travers de la comparaison avec leurs homologues à branches terminales allyles. Nous préciserons alors si les polymères fonctionnalisés présentent un caractère purement amorphe comme les polymères de départ ou si au contraire, l'introduction des motifs OE induit une cristallisation partielle des chaînes polymères ou encore une organisation supramoléculaire de type cristal liquide. Enfin, nous étudierons l'influence de la présence des chaînes latérales sur la « rigidité » des polymères en comparant les températures de transition vitreuses mesurées avec celles des polymères allyliques de départ.

I. Analyse Thermogravimétrique

Les polymères fonctionnalisés ont fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique dans le but d'évaluer leur stabilité thermique (Figure 54). Cette analyse indique que les polymères à plus courtes chaînes OE sont les moins stables. l'échantillon P(G₁bis-OE₂) est stable thermiquement sous air jusqu'à environ 190 °C (perte de masse inférieure à 2 %) tandis que le P(G₁bis-OE₃) est stable jusqu'à une température de 250 °C environ. A titre de comparaison, le polymère de départ P(G₁bis-allyl) commence à se dégrader à une température légèrement supérieure à 280 °C, dans les mêmes conditions.¹

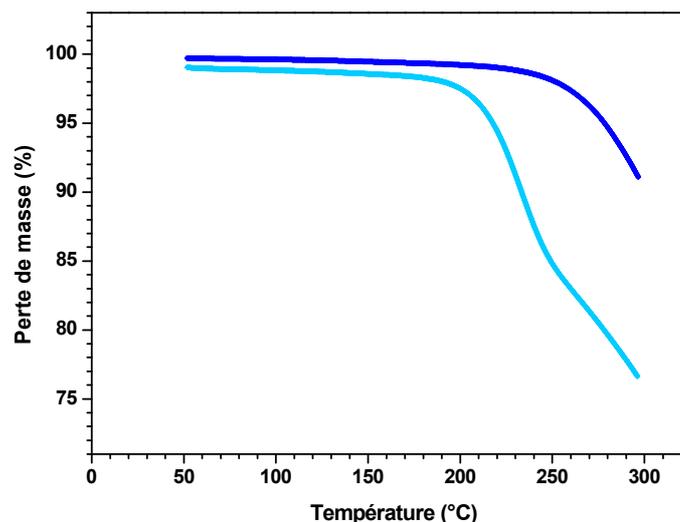


Figure 54. Thermogrammes ATG des polymères P(G₁bis-OE₂) (bleu clair) et P(G₁bis-OE₃) (bleu foncé).

II. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée pour étudier le comportement thermique des polymères fonctionnalisés P(G₁bis-OE_n) et P(G₁tris-OE_n), dans le but notamment de les comparer à leurs homologues de départ à branches allyles P(G₁bis-allyl) et P(G₁tris-allyl). Les différents polymères sont soumis à des cycles de chauffage et de refroidissement à différentes vitesses, dans une gamme de températures allant de -150 à +50 °C.

Pour commencer avec les polymères de départ, les P(G₁bis-allyl) et P(G₁tris-allyl) ne présentent qu'un seul évènement thermique dans la large gamme de température étudiée (Figure 55). Cet évènement qui se déroule à basse température correspond à une transition vitreuse (ou T_g pour « glass transition »). Les systèmes dendritiques à branches allyles montrent un comportement purement amorphe avec une transition vitreuse allant de -85 °C pour les monomères (« $\overline{DP}_n = 1$ ») jusqu'à atteindre un plateau à -30 °C pour les polymères bis-dendronisés P(G₁bis-allyl) de $\overline{DP}_n > 20$. Pour les P(G₁tris-allyl), seul le régime oligomère est observé. Leur T_g apparaissent néanmoins à des valeurs légèrement inférieures à celles des P(G₁bis-allyl) (Figure 55).

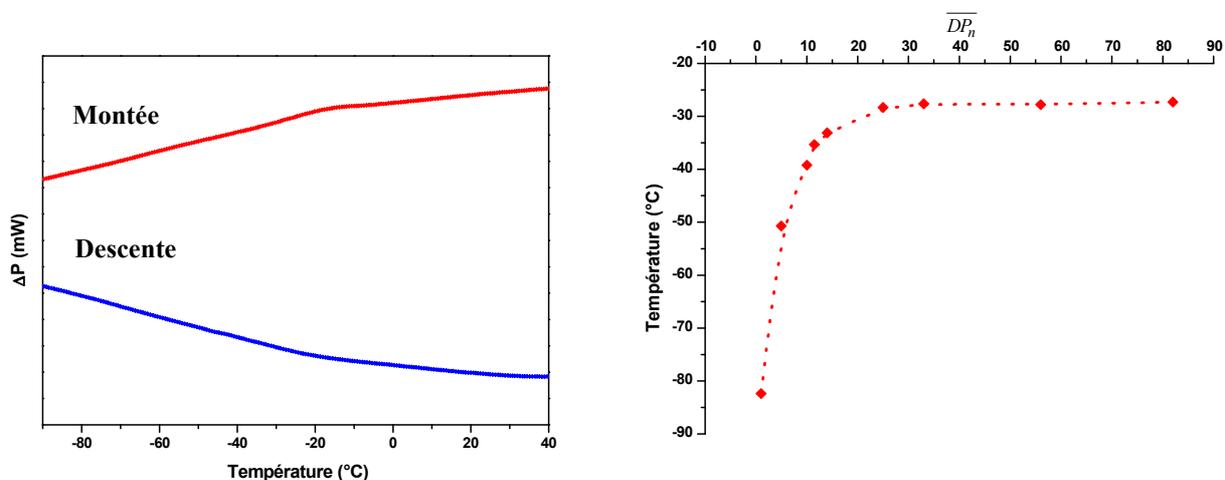


Figure 55. Thermogramme DSC d'un $P(G_1\text{bis-allyl})_{26}$ effectué à une vitesse de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et évolution des T_g des $P(G_1\text{bis-allyl})$ en fonction du \overline{DP}_n .

Les polymères à chaînes latérales OE $P(G_1\text{bis-OE}_n)$ et $P(G_1\text{tris-OE}_n)$ présentent eux-aussi une température de transition vitreuse très nette, à basse température (Figure 56). A la différence de leurs homologues à branches allyles cependant, cette température est indépendante du système. Les valeurs de T_g observées sont très homogènes pour tous les polymères synthétisés lors de cette étude et se situent aux alentours de $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (Tableau 9). En étudiant le comportement thermique des monomères greffés nous constatons que ceux-ci présentent également une transition vitreuse pour des températures identiques. Ainsi le fait que nous observons un comportement similaire pour les monomères et les polymères, indépendamment du \overline{DP}_n , de la taille des chaînes latérales (OE_2 ou OE_3) et de leur densité (bi- ou tri-dendronisé) est à première vue étonnant. Cette constance dans la valeur du T_g semble indiquer que cette transition provient uniquement des greffons OE. La variation de capacité calorifique (ΔC_p) associée à cette transition vitreuse (entre $0,9$ et $1,5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) conforte cette hypothèse, puisque l'ordre de grandeur de cette valeur est beaucoup plus élevée que celle relevée dans les polymères de départ ($\sim 0,2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

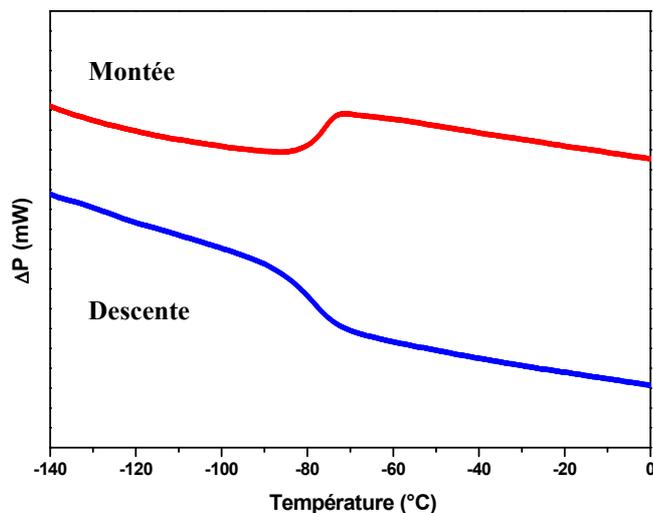


Figure 56. Thermogramme DSC d'un $P(G_1\text{bis-OE}_3)_{26}$ effectué à une vitesse de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Si la T_g observée au voisinage de $-80\text{ }^\circ\text{C}$ est à relier aux seuls segments OE, on devrait alors être capable d'observer sur les polymères à branches OE une seconde T_g relative au squelette polymère et à son cœur dendritique interne. Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures fines en DSC en effectuant des cycles de chauffage modulés en température. Cette technique permet d'augmenter de manière importante la sensibilité des mesures en amplifiant les processus réversibles, comme l'est une transition vitreuse, par rapport aux processus irréversibles.

Comme nous le pressentions, les thermogrammes enregistrés en mode modulé nous montrent bien la présence d'un massif (excès de ΔC_p) à des températures supérieures à $T_g \sim -80\text{ }^\circ\text{C}$. Ce massif apparaît cependant dans une gamme de température très large (typiquement entre -60 et $+20\text{ }^\circ\text{C}$) qui rend son analyse quantitative difficile. Notons que le macromonomère à branche OE ne présente pas de variation de ΔC_p dans cette gamme de température (Figure 57). Pour conclure sur la présence des deux températures de transition vitreuse, il semble donc que la valeur du T_g observée au voisinage de $T_g \sim -80\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde bien aux segments OE et que la seconde variation du ΔC_p observée à des températures supérieures correspondent au T_g de la partie centrale des polymères. Il est en revanche difficile de déterminer une valeur de variation de capacité calorifique dans ce cas puisque le phénomène est difficile à distinguer du bruit de fond.

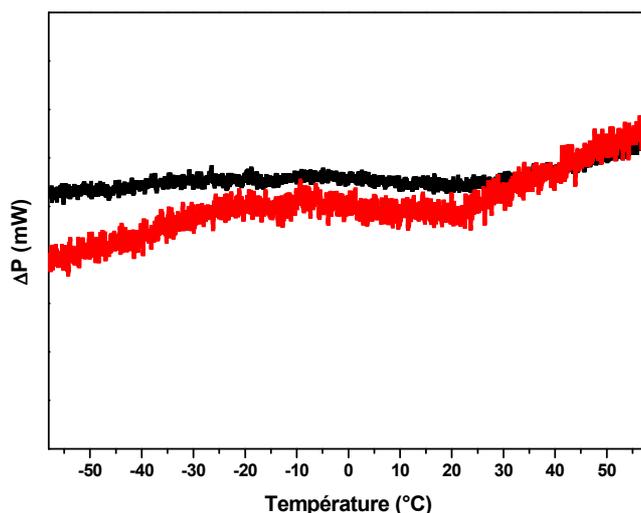


Figure 57. Thermogramme DSC d'un cycle de chauffage effectué en modulation de température (± 1.08 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) à une vitesse de $0,2$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ du polymère $\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_3)_{12}$ (rouge) et du monomère $\text{G}_1\text{bis-OE}_3$ (noir).

Pour finir sur le comportement thermique des polymères, il est important de noter que les polymères fonctionnalisés par des motifs OE ne présentent pas de cristallisation, comme cela est fréquemment observé pour des (co)polymères greffés à chaînes latérales OE.³⁷ L'absence de pic de cristallisation est expliquée par la longueur trop faible des greffons OE.

Tableau 9. Température de transitions vitreuses (T_g) avec la variation de capacité calorifique associée (ΔC_p) pour les polymères dendronisés à chaînes latérales OE. ^a monomère.

Entrées	Référence	Polymère	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔC_p ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
1	JR159	$\text{G}_1\text{bis-OE}_2$ ^a	-79	1,0
2	JR169	$\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_2)_{12}$	-77	1,2
3	JR170	$\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_2)_{26}$	-77	1,4
4	JR162	$\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_2)_{37}$	-77	1,0
5	JR156	$\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_2)_{56}$	-78	0,9
6	JR157	$\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_2)_{82}$	-77	1,3
7	JR152	$\text{G}_1\text{bis-OE}_3$ ^a	-79	1,5
8	JR069	$\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_3)_{12}$	-79	1,2
9	JR070	$\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_3)_{26}$	-79	1,2
10	JR147	$\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_3)_{82}$	-77	1,3
11	JR146	$\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_3)_{56}$	-68	1,2
12	JR132	$\text{G}_1\text{tris-OE}_3$ ^a	-78	1,1
13	JR163	$\text{P}(\text{G}_1\text{tris-OE}_2)_{06}$	-78	1,3
14	JR164	$\text{P}(\text{G}_1\text{tris-OE}_3)_{06}$	-78	1,3

D. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit l'emploi de deux voies de synthèse distinctes pour la préparation de polymères dendronisés hyperfonctionnalisés par des motifs oxyéthylènes. La première voie de synthèse consiste à polymériser par voie anionique vivante des macromonomères dendritiques porteurs de branches terminales allyles, puis à effectuer un greffage post-polymérisation par addition radicalaire de mercaptans à segments OE. La seconde voie de synthèse consiste à polymériser par voie radicalaire classique des macromonomères dendritiques déjà fonctionnalisés par les chaînes OE.

La première voie de synthèse des polymères dendronisés à branches OE (en deux étapes) a conduit aux meilleurs résultats. La première étape de polymérisation anionique de macromonomère à branches allyles a tout d'abord permis de préparer différentes séries de polymères à surface allyle fonctionnalisable. L'optimisation de conditions de polymérisation, en particulier l'utilisation du solvant 1,2-diméthoxyéthane a permis de s'affranchir de la saturation du degré de polymérisation dans le régime oligomère que l'on observe en milieu THF. Il a ainsi été possible d'atteindre des conversions totales en monomère conduisant à des polymères de degré de polymérisation élevés ($\overline{DP}_n \sim 80$). Nous avons montré que cette amélioration de la propagation s'accompagne de réactions de terminaison conduisant à une légère augmentation de la distribution en masse des polymères. Des essais de polymérisation anionique effectués sur des macromonomères possédant des branches, non plus allyles mais hexyles, semblent montrer que les branches allyles ne sont pas responsables *a priori* de ces réactions de terminaison.

La seconde étape de la synthèse qui consiste en la fonctionnalisation des branches allyles des polymères par des chaînes OE s'est révélée également très efficace. Cette fonctionnalisation est effectuée par addition radicalaire des chaînes OE terminées par une fonction thiol. L'optimisation de la réaction de greffage à partir d'essais sur une molécule modèle a permis de définir les conditions opératoires qui conduisent à des conversions quasi-quantitatives et qui empêchent la formation parasite, en particulier, de silacyclohexane. La combinaison de différentes techniques d'analyses (en particulier par RMN et par dosage de l'élément silicium) mettent en évidence pour l'ensemble des polymères, des taux de fonctionnalisation de 95 % minimum et l'absence de défauts significatifs de greffage. En outre, la chromatographie d'exclusion stérique montre que la fonctionnalisation ne s'accompagne pas de réaction de couplages inter-polymères.

La seconde voie de synthèse (voie directe, en une étape) des polymères dendronisés à branches OE s'est révélée peu concluante et nécessite des études complémentaires d'optimisation. Cette voie de synthèse consiste à polymériser directement des macromonomères à branches OE. Pour des raisons de commodités, la polymérisation radicalaire classique a été choisie. Les quelques essais réalisés en milieu très concentré, mettent en évidence la difficulté de polymérisation de ces macromonomères et l'importance de l'utilisation d'un taux d'amorceur élevé. L'augmentation du taux d'amorceur s'accompagne cependant, et très nettement, de réactions de couplages inter-polymères.

Ces résultats préliminaires montrent bien que la voie de synthèse directe des macromonomères à branches OE nécessite un travail d'optimisation pour définir le type de polymérisation adéquat et les meilleures conditions opératoires.

Les polymères fonctionnalisés par les chaînes OE ont fait l'objet d'une caractérisation de leurs propriétés thermiques. La calorimétrie différentielle à balayage montre que l'ensemble des polymères présente un caractère purement amorphe avec un comportement thermique relativement original. En effet deux événements thermiques sont observés à des températures relativement basses ; le premier correspond aux transitions des segments OE (c'est-à-dire « l'enveloppe » de la macromolécule) et le second est à relier à la partie centrale du polymère. La transition vitreuse liée aux motifs OE se situent aux environs de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour tous les polymères tandis que la transition vitreuse de la partie centrale du polymère est moins marquée et s'étale sur une large gamme de température allant de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pour conclure sur ce chapitre, nous avons préparé des polymères dendronisés possédant une forte densité de chaînes oxyéthylènes en périphérie. Ces polymères constituent une classe importante de matériaux du fait de leurs propriétés originales et grâce à leurs applications potentielles. Dans les chapitres suivants nous allons nous focaliser plus particulièrement sur deux propriétés de ce type de macromolécules qui sont leur comportement envers les cations métalliques, d'une part, et leurs propriétés en solution aqueuse, d'autre part.

E. Bibliographie

- (1) Moingeon, F.; Masson, P.; Méry, S. *Macromolecules*. **2007**, *40*, 55-64.
- (2) Moingeon, F. *Synthèse de polymères dendronisés par polymérisation anionique vivante et fonctionnalisation de leur surface*. **2006**, Thèse de doctorat, Strasbourg.
- (3) Ahmad, I.; Falck-Pedersen, M. L.; Undheim, K. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2001**, *625*, 160-172.
- (4) Heerbeek, R. V.; Reek, J. N.; Kamer, P. C.; van Leeuwen, P. W. *Tet. Lett.* **1999**, *40*, 7127-7130.
- (5) Ouali, N.; Méry, S.; Skoulios, A.; Noirez, L. *Macromolecules*. **2000**, *33*, 6185-6193.
- (6) Odian, G. *La Polymérisation-Principes et Applications*. **1994**, Polytechnica, traduction de la 3ème édition de "Principle of polymerization".
- (7) Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization-Principles and Practical Applications*. **1996**, Marcel Dekker, New-York.
- (8) Esch, T. E. H.; Smid, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 307-318.
- (9) Shimomura, T.; Smid, J.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5743-5749.
- (10) Böhm, L.; Chmelř, M.; Löhr, G.; Schmitt, B.; Schulz, G. *Advances in Polymer Science*. **1972**, 1-45.
- (11) Schmitt, B.; Schulz, G. *European Polymer Journal*. **1975**, *11*, 119-130.
- (12) Serniuk, G. E.; Banes, F. W.; Swaney, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1804-1808.
- (13) Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Nouiri, M. *European Polymer Journal*. **1990**, *26*, 877-882.
- (14) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Nouiri, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **1993**, *31*, 2069-2080.
- (15) Schapman, F.; Couvercelle, J. P.; Bunel, C. *Polymer*. **1998**, *39*, 4955-4962.
- (16) Kularatne, K. W. S.; Scott, G. *European Polymer Journal*. **1979**, *15*, 827-832.
- (17) Ajiboye, O.; Scott, G. *Polymer Degradation and Stability*. **1982**, *4*, 397-413.
- (18) Boutevin, G.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Joubert, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1655-1666.
- (19) Ajiboye, O.; Scott, G. *Polymer Degradation and Stability*. **1982**, *4*, 397-413.
- (20) Herczynska, L.; Lestel, L.; Boileau, S.; Chojnowski, J.; Polowinski, S. *European Polymer Journal*. **1999**, *35*, 1115-1122.
- (21) Ceausescu, E.; Bittman, S.; Fieroiu, V.; Badea, E. G.; Gruber, E.; Ciupitoiu, A.; Apostol, V. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. **1985**, *22*, 525 - 539.
- (22) Cunneen, J. I.; Shipley, F. W. *Journal of Polymer Science*. **1959**, *36*, 77-90.
- (23) Romani, F.; Passaglia, E.; Aglietto, M.; Ruggeri, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 524-530.
- (24) Ciardelli, F.; Aglietto, M.; Passaglia, E.; Picchioni, F. *Polymers for Advanced Technologies*. **2000**, *11*, 371-376.
- (25) Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Moulédous, G. *Polymer Bulletin*. **1998**, *41*, 145-151.
- (26) Lorenz, K.; Frey, H.; Stuhn, B.; Mulhaupt, R. *Macromolecules*. **1997**, *30*, 6860-6868.
- (27) Moingeon, F.; Roeser, J.; Masson, P.; Arnaud, F.; Méry, S. *Chem. Commun.* **2008**, 1341-1343.
- (28) David, R.; Kornfield, J. *Macromolecules*. **2008**, *41*, 1151-1161.
- (29) Snow, A.; Foos, E. *Synthesis*. **2003**, 509-512.
- (30) Justynska, J.; Hordyjewicz, Z.; Schlaad, H. *Polymer*. **2005**, *46*, 12057-12064.
- (31) You, L.; Schlaad, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13336-13337.
- (32) Rameau, A. *Communication privée*. Institut Charles Sadron, Strasbourg.
- (33) Li, W.; Zhang, A.; Feldman, K.; Walde, P.; Schlüter, A. D. *Macromolecules*. **2008**, *41*, 3659-3667.
- (34) Li, W.; Zhang, A.; Schlüter, A. *Macromolecules*. **2008**, *41*, 43-49.
- (35) Ederle, Y.; Isel, F.; Grutke, S.; Lutz, P. *J. Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 197-206.
- (36) Kasëmi, E.; Zhuang, W.; Costa, I.; Storti, G.; Morbidelli, M.; Rabe, J. P.; Walde, P.; Schlüter, A. D. *Communication par Affiche; International Dendrimer Symposium 5; Toulouse*. **2007**, P 101.
- (37) Neugebauer, D. *Polymer International*. **2007**, *56*, 1469-1498.

Chapitre 3

Propriétés de reconnaissance ionique des polymères fonctionnalisés

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés de reconnaissance ionique des polymères dendronisés porteurs de courtes chaînes oxyéthylènes. Deux approches différentes ont été menées dans le but de caractériser ces propriétés. La première consiste à sonder de manière rapide l'affinité des polymères envers une large gamme de cations métalliques en procédant à des mesures d'extraction biphasique. La seconde consiste à étudier la complexation de ces cations en milieu homogène. Cette étude doit permettre de déterminer l'origine de la stabilité des complexes formés, en accédant aux paramètres thermodynamiques liés à la coordination des cations présentant une affinité pour les polymères à chaînes latérales OE.

Ce chapitre comporte trois parties distinctes.

La première partie traite des études d'extraction liquide-liquide de picrates métalliques par les polymères à chaînes oxyéthylènes synthétisés et les monomères correspondants. Nous allons par cette méthode tenter de déterminer si la forte densité de sites coordinants à l'extrémité des branches dendritiques permet d'obtenir une sélectivité pour un type défini de cations. Nous présenterons l'affinité de ces composés envers une grande variété de cations métalliques comme les alcalins et les alcalino-terreux ou encore certains cations représentatifs des lanthanides et des actinides qui ont des caractéristiques d'ions « durs » mais également le comportement envers des ions à caractère plus « mou » comme les métaux de transition. Nous discuterons alors de la forte sélectivité pour l'extraction de l'argent et notamment nous

examinerons l'influence de différents paramètres comme le nombre de chaînes terminales (6 ou 9), la longueur des chaînes latérales (2 ou 3 motifs OE) ou encore la taille des polymères (influence du \overline{DP}_n).

La seconde partie de ce chapitre concerne l'étude des propriétés de complexation de ces macromolécules dendritiques vis-à-vis du cation argent par microcalorimétrie. Le principe de la méthode sera rappelé ainsi que les différents paramètres thermodynamiques accessibles par cette technique. Nous discuterons des résultats en comparant les stœchiométries des complexes formés et leurs constantes de stabilité en fonction des caractéristiques des polymères, *i.e.* le degré de polymérisation (\overline{DP}_n), le nombre de chaînes coordinantes (6 ou 9) et la longueur des chaînes oxyéthylènes (2 ou 3 motifs OE). Nous examinerons également l'origine de la stabilisation des complexes formés (stabilisation enthalpique ou entropique) avant d'aborder l'influence de différents paramètres comme le solvant ou la nature du contre-ion sur les propriétés de complexation.

La dernière partie établit un bilan des propriétés de sélectivité des polymères dendronisés hyperfonctionnalisés par des chaînes courtes OE pour l'argent ainsi que des caractéristiques thermodynamiques des complexes formés.

A. Mise en évidence des propriétés de reconnaissance par extraction biphasique

La technique d'extraction biphasique constitue une méthode relativement rapide à mettre en œuvre et efficace pour mettre en évidence les propriétés de reconnaissance des polymères à chaînes courtes oxyéthylènes vis-à-vis de sels métalliques. En effet, celles-ci peuvent être indirectement estimées en étudiant les équilibres d'extraction de ces systèmes car elles sont fortement corrélées avec les propriétés d'extraction. Il faut cependant noter que les propriétés d'extraction d'un ligand ne dépendent pas uniquement des interactions entre ce dernier et le cation étudié mais également de la lipophilie du système, c'est-à-dire des coefficients de distribution, entre la phase organique et la phase aqueuse, des différentes espèces initialement présentes et formées au cours du processus.

I. Principe de l'extraction biphasique

L'extraction d'un cation M^{n+} et de son contre-ion A^- , d'une phase aqueuse vers une phase organique contenant un ligand L neutre, peut se décrire par les équilibres globaux suivants :¹

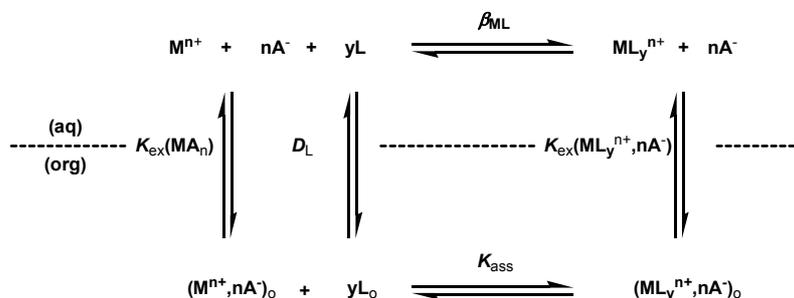
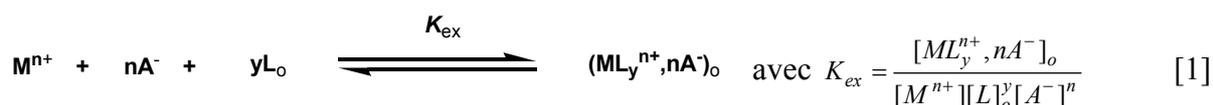


Figure 58. Schéma des différents équilibres mis en jeu lors de l'extraction biphasique d'un sel métallique d'une phase aqueuse vers une phase organique par un ligand neutre.

Les termes suivis de l'indice « o » se réfèrent aux espèces et à leur concentration dans la phase organique. Le schéma de la Figure 58 met bien en évidence les deux processus de formation du complexe, l'un dans la phase aqueuse et l'autre dans la phase organique. Ces deux processus sont en compétition et dépendent considérablement du pouvoir complexant du ligand dans chaque phase et de sa lipophilie.^{2, 3} Pour des volumes égaux de la phase aqueuse et de la phase organique, le bilan des différents équilibres représentés dans la Figure 58 correspond à l'équilibre d'extraction global caractérisé par la constante K_{ex} :



où (ML_y^{n+}, nA^-) représente la paire d'ions formée par le cation complexe ML_y^{n+} et le contre-ion A^- en phase organique et K_{ex} représente la constante d'extraction du complexe ligand-sel métallique. Cet équilibre est donc le résultat des équilibres suivants :

➤ distribution du ligand entre les deux phases :



où D_L est la constante de distribution (ou de partage) du ligand entre la phase aqueuse et la phase organique.

➤ complexation en phase aqueuse :



où β_{ML} est la constante de stabilité du complexe cation-ligand en phase aqueuse.

- extraction du complexe de la phase aqueuse à la phase organique sous forme de paire d'ions :



où $K_{ex}((ML_y^{n+}, nA^-)_o)$ est la constante de distribution du complexe entre la phase aqueuse et la phase organique.

- distribution de la paire d'ions entre les deux phases :



où $K_{ex}(MA_n)$ est la constante de distribution de la paire d'ions entre la phase aqueuse et la phase organique.

- complexation de la paire d'ions par le ligand en phase organique :



où K_{ass} est la constante d'association du complexe dans la phase organique.

Les expressions des différentes constantes mettent en jeu des activités, soit encore le produit « concentration x coefficient d'activité », intervenant aussi bien en phase organique qu'en phase aqueuse. Ces coefficients d'activité sont le reflet des écarts à l'idéalité dans chaque phase. Dans notre travail, en phase aqueuse, ils peuvent être considérés comme constants parce que les solutions sont très diluées. On considère la phase organique comme idéale et les coefficients d'activité tous égaux à 1.

Lorsque le ligand est insoluble dans l'eau et que le diluant organique est assez polaire pour permettre une dissociation appréciable de la paire d'ions, l'équilibre global d'extraction peut

être décrit par les équilibres [5] et [6]. Dans ce cas, la constante d'extraction a pour expression :

$$K_{ex} = K_{ex}(MA_n)K_{ass} \quad [7]$$

Les valeurs de K_{ex} et $K_{ex}(MA_n)$ sont accessibles expérimentalement et on peut ainsi déterminer la constante d'association K_{ass} .⁴ Cette méthode, connue généralement sous le nom de « méthode de Cram », permet d'estimer et de comparer les propriétés complexantes de ligands insolubles dans l'eau et dans les solvants dissociants en général utilisés dans les études de complexation.

Lorsque le diluant organique est peu polaire, la distribution de la paire d'ions entre les deux phases peut être négligée. La constante d'équilibre d'extraction K_{ex} est donc définie par la combinaison des équilibres [2], [3] et [4] :⁵

$$K_{ex} = D_L^{-1} \beta_{ML} K_{ex}(ML_y^{n+}, nA^-) \quad [8]$$

D'après cette relation il est évident qu'une valeur élevée de K_{ex} caractéristique du pouvoir extractant élevé du ligand, résulte d'une valeur élevée de la constante de stabilité du complexe formé dans l'eau et/ou d'un bilan favorable entre la lipophilie du ligand et du complexe, elle-même liée à leur conformation en solution.^{6, 7} D'une façon générale, l'extractant idéal forme un complexe stable avec le cation à extraire : il est hydrophile mais son complexe est beaucoup plus liposoluble. Dans le cas de ligands neutres, la lipophilie de l'anion joue aussi un rôle très important : Bunce et coll.⁸ ont montré que le processus d'extraction est lié à l'énergie libre de transfert de l'anion entre les deux phases. L'anion picrate est fréquemment utilisé dans les études d'extraction, non seulement parce qu'il est facilement détectable par spectrophotométrie UV-visible ($\epsilon = 14416$ à $\lambda_{max} = 355$ nm), mais surtout du fait que, grâce à sa lipophilie élevée, son extraction dans la phase organique est favorisée thermodynamiquement.

II. Mode opératoire

Les expériences d'extraction biphasique sont effectuées selon la méthode de Pedersen,⁹ classiquement utilisée au laboratoire. A 5 mL d'une solution aqueuse de picrate métallique de concentration $2,5 \cdot 10^{-4}$ M placés dans un tube à extraction, sont ajoutés 5 mL d'une solution de ligand de concentration $2,5 \cdot 10^{-4}$ M dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2). Un tube de référence est préparé de la même manière en ajoutant 5 mL de dichlorométhane à la solution aqueuse de picrate afin de déterminer la fraction de picrate métallique qui pourrait être solubilisée dans la

phase organique. Les tubes sont ensuite agités à 2000 tours.min⁻¹ mécaniquement à l'aide d'un vortex pendant 10 minutes puis magnétiquement pendant 20 minutes dans un bain thermostaté à 20°C.

Après décantation pendant 20 minutes, le pourcentage d'extraction est ensuite déterminé par spectrophotométrie UV-Visible en mesurant l'absorption à 355 nm des picrates résiduels dans la phase aqueuse. Le pourcentage de cation extrait en phase organique (%E) est alors simplement déterminé par rapport à l'absorption de l'expérience à blanc (sans ligand en phase organique) selon la relation:

$$\%E = 100 \frac{(A_0 - A)}{A_0}$$

où A_0 et A représentent les taux d'absorption de la phase aqueuse après extraction en l'absence ou en présence d'extractant dans la phase organique.

Note : pour les polymères la concentration est ramenée à la concentration en monomères.

III. Résultats et discussion

D'un point de vue structurel, les polymères dendronisés à courts motifs OE en terminaison des branches dendritiques peuvent être comparés à des copolymères en brosse greffés avec des motifs oxyéthylènes. Comme mentionné précédemment, les polymères de ce type, qui ont un pourcentage en masse de motifs oxyéthylènes important et donc une grande densité de sites coordinants, sont connus pour avoir une bonne affinité pour les ions alcalins.¹⁰ Ces propriétés de reconnaissance sont liées à l'affinité des atomes d'oxygène des motifs oxyéthylènes pour des ions « durs » (Li^+ , Na^+ , K^+ , ...) comme le prédit la théorie HSAB.¹¹ La grande mobilité des chaînes oxyéthylènes fournit dans le même temps de bonnes propriétés de conductivité et rend ces polymères attractifs en tant que matériaux conducteurs d'ions.

Les polymères étudiés étant constitués d'un grand pourcentage en masse de motifs oxyéthylènes peuvent donc posséder des affinités similaires à ce type de polymères greffés.

Cependant la présence d'atomes de soufre, liée à la synthèse par addition radicalaire de thiol, peut modifier cette affinité. En effet, les atomes de soufre se classent dans la catégorie des bases molles et ont donc, contrairement aux atomes d'oxygène, peu d'affinité pour les cations « durs ». Ils interagissent de préférence avec des acides « mous » comme certains cations des métaux lourds et de transition (Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , ...). Ainsi comme les chaînes latérales

sont courtes, et que le rapport soufre/oxygène au niveau des chaînes coordinantes est de 1/3 ou 1/4 selon les cas, les atomes de soufre peuvent véritablement influencer les propriétés de complexation. La présence combinée des atomes d'oxygène et de soufre peut ainsi engendrer des comportements intéressants en présence de sels métalliques. D'autres facteurs peuvent avoir une influence sur les propriétés de reconnaissance comme notamment l'organisation des sites coordinants ou encore la taille des cavités accessibles par les cations. Tous ces facteurs peuvent être à l'origine de propriétés de reconnaissance et de sélectivité ionique.

Les premières mesures ont été effectuées sur un polymère de petite taille, à savoir le P(G₁bis-OE₃)₁₂. Les valeurs des pourcentages d'extraction de différents picrates métalliques sont reportées dans le Tableau 10:

Tableau 10. Pourcentages d'extraction (%E) de divers picrates par un polymère à chaînes courtes oxyéthylènes: P(G₁bis-OE₃)₁₂.

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺		
2	≤ 1	2	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1		
Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
≤ 1	≤ 1	≤ 1	3	2	2	84 ± 2	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Al ³⁺	Y ²⁺	Sn ²⁺	Ce ³⁺	Eu ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Gd ³⁺	Yb ³⁺	Th ⁴⁺
≤ 1	≤ 1	3	≤ 1	4	≤ 1	≤ 1	4	≤ 1	3

On constate d'emblée que seul le cation argent est extrait (%E = 84) de la phase aqueuse vers la phase organique par le polymère P(G₁bis-OE₃)₁₂. Pour les autres cations, les pourcentages

d'extraction ne sont pas significatifs (%E < 4). Ce résultat met en évidence la sélectivité d'extraction très importante vis-à-vis du cation argent comme le montre la Figure 59.

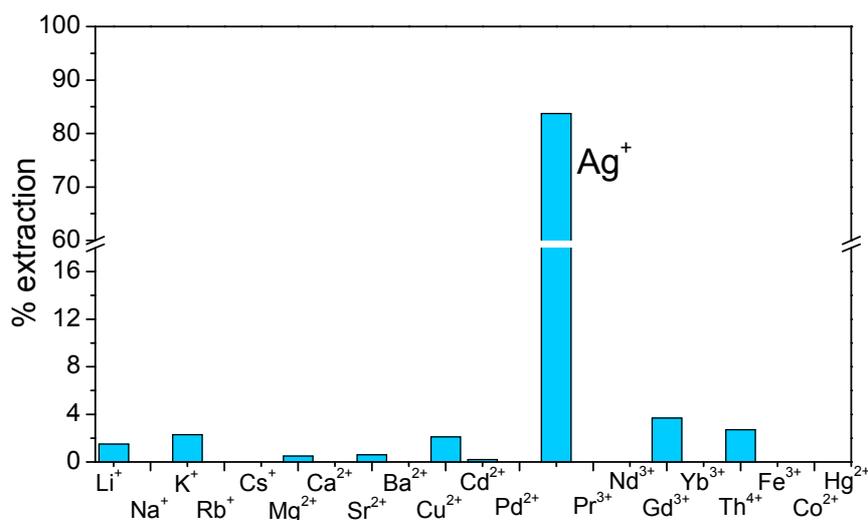


Figure 59. Pourcentages d'extraction de divers picrates métalliques par le P(G₁bis-OE₃)₁₂.

Contrairement aux polymères non linéaires greffés à motifs oxyéthylènes, ce polymère ne présente aucune affinité significative pour les cations alcalins et alcalino-terreux (Li⁺, Na⁺, K⁺,...). La présence des atomes de soufre semble donc être déterminante sur les propriétés d'extraction de ce polymère, car ils n'ont pas d'affinité pour les ions « durs » et interagissent préférentiellement avec des ions « mous ».

Les systèmes à hétéroatomes mixtes contenant du soufre et de l'oxygène sont connus pour extraire des cations « mous » comme l'argent. Des travaux dans la littérature décrivent ce type de comportement. En effet les picrates d'argent sont extraits efficacement notamment par des ligands à base d'oxathiaéthers couronnes ou encore de thiacalixarènes.¹²⁻¹⁴ Ce qui est plus rare est la sélectivité aussi importante pour l'argent. Les systèmes complexant l'argent extraient souvent en même temps des cations qui ont des caractéristiques similaires comme par exemple le mercure, le cadmium, le palladium ou le plomb. De rares exemples font état d'une telle sélectivité.^{12, 15-18}

La faible longueur des chaînes latérales et la faible préorganisation de ce polymère doivent également influencer ses propriétés de reconnaissance ionique. En effet, il est reconnu que la préorganisation macrocyclique joue un rôle prédominant dans la complexation des alcalins par des polyéthers.¹⁹

A la vue de ces résultats, nous avons donc testé les différents polymères synthétisés pour vérifier, d'une part si cette sélectivité pour l'argent est préservée et, d'autre part, si les

propriétés d'extraction vis-à-vis de l'argent varient selon des facteurs tels que le degré de polymérisation, la longueur des chaînes latérales ou encore la densité de chaînes greffés. Nous avons donc déterminé les pourcentages d'extraction de picrates d'ions alcalins et alcalino-terreux ainsi que de picrates de cations lourds ou de transition (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}).

Les pourcentages d'extraction des picrates d'argent pour les différents polymères et monomères synthétisés sont reportés dans le Tableau 11 et le Tableau 12.

Tableau 11. Pourcentages d'extraction (%E) de picrates d'argent par les monomères et les polymères bi-dendronisés.

	Monomère	$\overline{DP}_n=12$	$\overline{DP}_n=26$	$\overline{DP}_n=56$	$\overline{DP}_n=82$
G ₁ bis-OE ₂	63 ±1	72 ±1	85 ±2	85 ±3	85 ±1
G ₁ bis-OE ₃	74 ±2	84 ±2	85 ±1	83 ±4	79 ±3

Tableau 12. Pourcentages d'extraction (%E) de picrates d'argent par les monomères et polymères tri-dendronisés.

G ₁ tris-OE ₂	P(G ₁ tris-OE ₂) ₀₆	G ₁ tris-OE ₃	P(G ₁ tris-OE ₃) ₀₆
88±1	85 ±1	89±1	87 ±1

On constate que les polymères peuvent extraire plus efficacement les picrates d'argent (%E~85) que les monomères pour lesquels les pourcentages d'extraction sont de 63% (G₁bis-

OE₂) et 74% (G₁bis-OE₃). Au sein des polymères les chaînes latérales sont contraintes à une gêne stérique liée au volume des monomères voisins. Les sites coordinants se retrouvent donc plus proches les uns des autres, ce qui semble favoriser l'extraction.

Les pourcentages d'extraction les plus forts se situent aux alentours de 85% pour les polymères bi-dendronisés ayant les degrés de polymérisation les plus importants. On peut observer que cette valeur est atteinte pour un degré de polymérisation de 12 pour les polymères P(G₁bis-OE₃) et de 26 pour les polymères P(G₁bis-OE₂) (cf. Figure 60). L'extraction maximum est donc obtenue pour des masses plus faibles lorsque le polymère est fonctionnalisé par les chaînes plus longues. Cela est sans doute lié à un encombrement stérique légèrement plus important pour ces polymères.

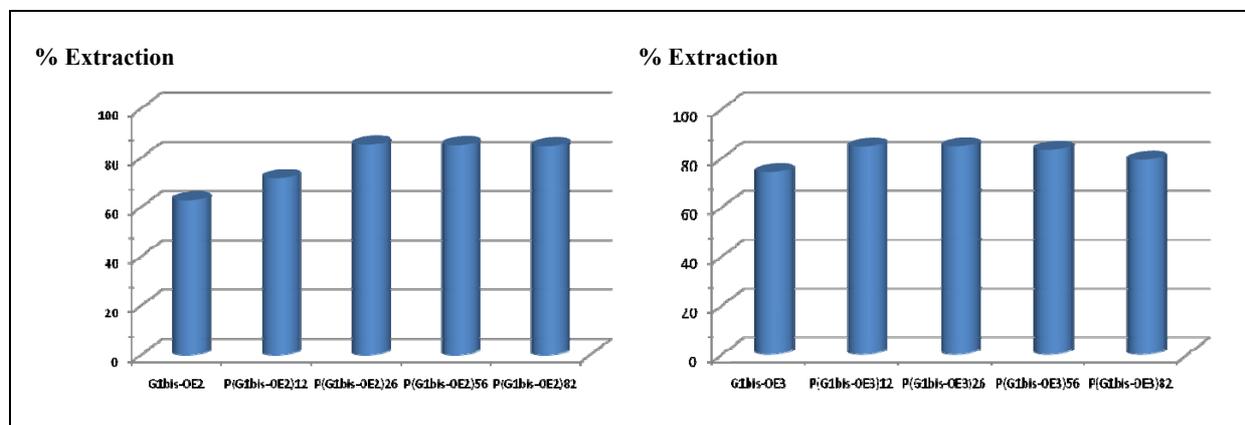


Figure 60. Pourcentages d'extraction de l'argent en fonction du degré de polymérisation par les polymères bi-dendronisés fonctionnalisés par des chaînes à 2 motifs (gauche) et 3 motifs (droite) oxyéthylènes.

Concernant les polymères tri-dendronisés, bien que leurs degrés de polymérisation soient très faibles, les pourcentages d'extraction sont du même ordre de grandeur (%E ~ 85) que pour les polymères bi-dendronisés de plus grande taille. Cela dénote donc le caractère fortement encombré de ces polymères même pour des longueurs de chaînes très faibles. Les pourcentages d'extraction des monomères analogues sont du même ordre de grandeur (%E = 88 et 87), ce qui se démarque du comportement des monomères bi-dendronisés. La présence d'un plus grand nombre de sites coordinants est sans doute la raison de cette meilleure efficacité d'extraction.

D'autre part, nous observons que la longueur et la densité des chaînes latérales ne modifient pas la sélectivité des polymères étudiés pour l'argent. En effet, aucune extraction significative de cations alcalins ou alcalino-terreux n'a pu être observée pour tous les produits étudiés. La sélectivité par rapport à d'autres cations « mous », qui sont fréquemment extraits par des

ligands en parallèle avec l'argent, est également conservée comme l'illustre le graphique de la Figure 61.

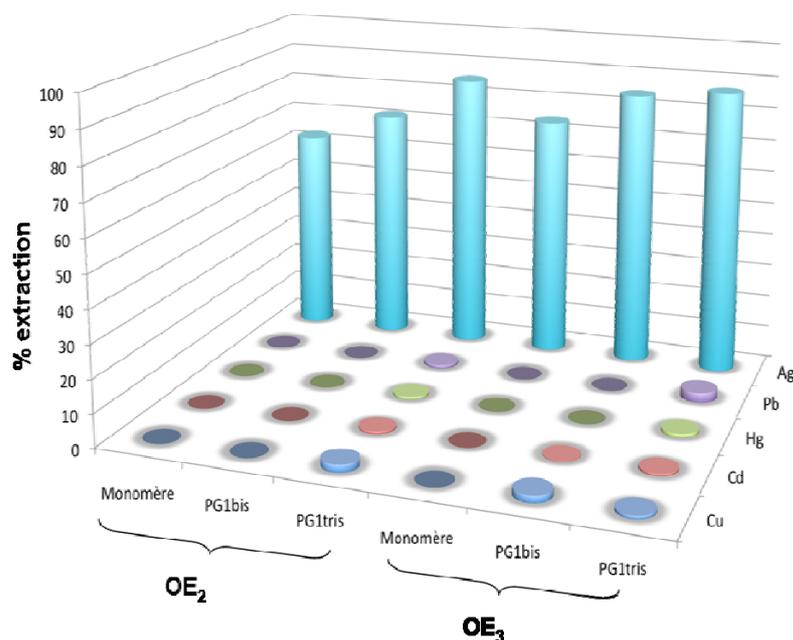


Figure 61. Extraction de picrates de métaux lourds et de transition pour différents monomères et polymères dendronisés fonctionnalisés par des motifs oxyéthylènes.

Cette deuxième série de mesures met ainsi en évidence une sélectivité identique pour les différents polymères synthétisés. La longueur des chaînes latérales n'a donc pas d'influence sur les propriétés de sélectivité des polymères pour l'argent.

Il est aussi intéressant de noter que les affinités sont similaires à la fois pour les monomères et les polymères. Cela tend à prouver que les propriétés d'extraction sélective proviennent de la structure et de la nature des dendrons fonctionnalisés et non pas d'une quelconque organisation liée à la polymérisation de ces monomères.

Nous avons donc pu mettre en évidence la forte affinité de nos polymères dendronisés porteurs de chaînes courtes oxyéthylène à l'extrémité des branches dendritiques pour le cation argent. Les raisons de cette sélectivité sont liées à deux facteurs distincts. Le premier de ces facteurs est la présence d'atomes de soufre au sein des chaînes latérales qui sont à l'origine de la coordination privilégiée du cation argent et des forts taux d'extraction observés pour ce cation. La faible affinité de ces atomes pour les ions à caractère « dur » semble être à l'origine de la sélectivité par rapport aux cations alcalins et alcalino-terreux.

Le second facteur est lié à la faible longueur des chaînes oxyéthylènes ainsi qu'à leur faible organisation qui explique également que ces polymères ne présentent pas d'affinité pour les cations alcalins. La proportion d'atomes d'oxygène semble être trop faible pour pouvoir favoriser ces interactions.

Dans le but de mieux comprendre la formation des complexes nous allons traiter dans la prochaine partie de ce chapitre de la complexation de l'argent en milieu homogène par nos polymères dendronisés fonctionnalisés. Cette étude vise à déterminer les différents paramètres caractérisant l'interaction de l'argent avec ces ligands. Nous pourrions donc déterminer la stœchiométrie et la stabilité des complexes formés à partir de titrages par microcalorimétrie. Cette technique nous permettra également d'obtenir des informations sur l'origine enthalpique ou entropique de la stabilisation des complexes.

B. Etude de la complexation du cation argent

L'étude de l'extraction biphasique a permis de mettre en évidence une très forte sélectivité des polymères à chaînes latérales OE pour le picrate d'argent qui semble être liée à la présence d'atomes de soufre dans les chaînes greffées. Nous allons donc dans cette deuxième partie nous intéresser aux caractéristiques de la complexation de l'argent en milieu homogène par les polymères fonctionnalisés. Le méthanol a été choisi comme solvant car il est dissociant ($\epsilon \sim 33$) et permet de solubiliser tous les polymères étudiés ainsi que les sels métalliques.

Afin d'étudier de manière plus précise ces interactions, plusieurs méthodes d'études sont envisageables. Une méthode couramment utilisée est le titrage spectrophotométrique. Cette technique présente l'avantage d'être simplement accessible, aisée à mettre en oeuvre et surtout d'être peu consommatrice de produit. L'interprétation des absorbances par modélisation permet d'accéder aux constantes de stabilité et aux spectres électroniques des différentes espèces.

Bien que nos polymères, à base de polystyrène, absorbent dans l'UV, le suivi de la complexation par spectrophotométrie s'est révélé infructueux. Cela est lié au fait que les sites complexants sont éloignés de la partie aromatique du polymère. La complexation des cations n'affecte donc pas les propriétés d'absorption de nos polymères et aucun point isobestique n'est visible lors du titrage.

L'autre méthode de choix dans le cas de la complexation de l'argent est la potentiométrie à l'aide d'une électrode d'argent. Cette méthode n'ayant pas conduit à des résultats fiables, nous avons donc choisi d'utiliser une troisième méthode, la microcalorimétrie de titrage isotherme, pour étudier les complexes formés en milieu homogène dans le méthanol. Nous allons dans un premier temps décrire le principe de cette méthode et l'appareillage utilisé ainsi que ses caractéristiques principales. Nous détaillerons ensuite la procédure expérimentale que nous avons mise en œuvre ainsi que les étapes permettant d'avoir accès aux différents paramètres thermodynamiques (variation des enthalpies libres de complexation ou constantes de stabilité, variation des enthalpies et des entropies de complexation) correspondant aux complexes formés.

I. Microcalorimétrie

La microcalorimétrie est une méthode basée sur la mesure de flux de chaleurs et permet d'accéder à un certain nombre de paramètres thermodynamiques. La stœchiométrie des complexes formés et leur stabilité peuvent être déterminées en modélisant le titrage d'une solution de ligand par un cation (ou inversement). Un des atouts de cette méthode est que l'enthalpie de complexation (ΔH) est également accessible. Ces différentes informations permettent ainsi d'avoir accès indirectement, par calcul, à l'enthalpie libre (ΔG) du système et à la variation d'entropie (ΔS) liée à l'équilibre mis en jeu.

Elle présente de plus l'avantage d'étudier des systèmes qui ne peuvent pas être étudiés par des techniques de spectrométrie classiques comme notamment la spectrophotométrie UV-Visible. Nous avons donc eu recours à cette technique pour tenter de mieux définir les interactions de nos systèmes avec le cation argent.

1. Principe

La calorimétrie se base sur le fait que tout procédé chimique libère ou absorbe une certaine quantité d'énergie. Le titrage calorimétrique isotherme (ou ITC pour Isothermal titration Calorimetry) constitue une des méthodes de mesure de chaleur en calorimétrie. Les mesures se font au sein d'un cylindre de mesure maintenu à température constante par un bain thermostaté lors d'ajouts successifs d'une solution titrante (par exemple une solution de métal) à une solution à titrer (par exemple une solution de ligand).

La quantité totale de chaleur échangée (Q) au cours d'un titrage est donnée par la relation :

$$Q = C_s \times \Delta T$$

où C_s est la capacité thermique du cylindre de mesure et ΔT correspond à la variation de température du début à la fin du titrage.

La valeur Q correspond aux effets thermiques liés à la complexation (Q_{cplx}) mais également à d'autres effets thermiques d'ordre chimique (Q_c) ou non (Q_{nc}). Les effets non chimiques proviennent principalement de l'agitation mécanique de la solution ainsi qu'à des chaleurs échangées par radiation, convection ou conduction. Les effets chimiques sont causés par la dilution du titrant ainsi que par la solvation, l'hydrolyse ou encore la formation de paires d'ions. Ainsi l'effet thermique Q_{cplx} lié purement à la réaction de complexation est donné par la relation :

$$Q_{\text{cplx}} = Q - (Q_{\text{nc}} + Q_c)$$

Pour la formation d'un seul complexe la relation entre Q_{cplx} et ΔH_c est la suivante :

$$Q_{\text{cplx},p} = \Delta H_c \times \Delta_{\text{np}}$$

où Δ_{np} est le nombre de moles de complexe formé à un point p du titrage.

En connaissant la constante de stabilité β , il est possible de calculer l'entropie (ΔS_c) de la réaction de complexation à l'aide de la relation d'énergie libre de Gibbs :

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c \quad \text{où } \Delta G_c = -RT \ln \beta$$

Pour notre étude nous avons utilisé le TAM (Thermal Activity Monitor) Thermometric. Il peut détecter et quantifier des phénomènes exothermiques ou endothermiques produisant des fractions d'un microwatt (une différence de température inférieure à 10^{-6} °C est détectable).

Les mesures sont effectuées dans des ampoules placées dans un cylindre de mesure maintenu à une température constante (précision : $\pm 2.10^{-4}$ °C) à l'aide d'un thermostat à eau. Une ampoule de référence est placée en parallèle dans un autre cylindre de mesure. Le flux de chaleur est détecté par une paire de thermopiles à effet Peltier situées de part et d'autre du cylindre de mesure. Les détecteurs de l'ampoule de mesure et de référence sont placés en série et en opposition, de manière à ce que le signal détecté représente la différence de flux de chaleur entre les deux cylindres.

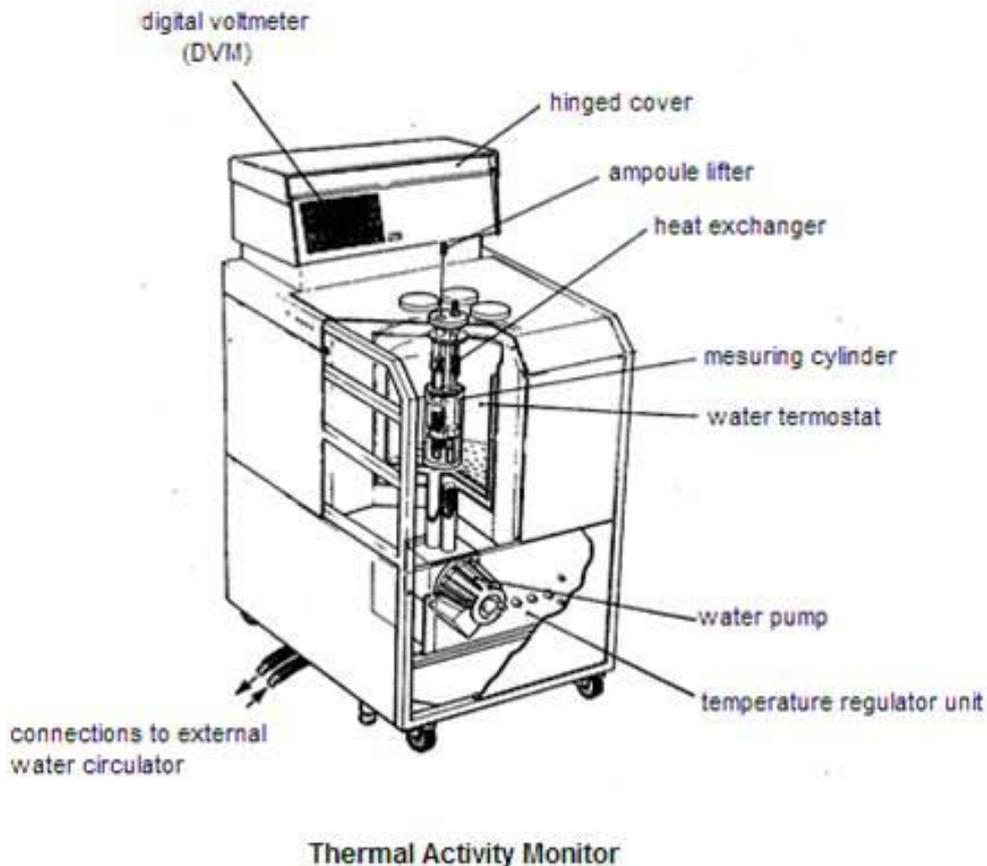


Figure 62. Schéma du Thermal Activity Monitor (TAM).

A chaque injection, la différence d'énergie enregistrée par rapport à la cellule de référence est mesurée et enregistrée sous forme d'un thermogramme donnant la puissance en fonction du temps. La surface de chacun des pics est intégrée et portée sur le graphique de la variation de chaleur par quantité de matière en fonction du rapport molaire dans la cellule. L'ensemble des points obtenu est appelé « isotherme d'interaction ».

L'énergie de dilution est évaluée en effectuant une mesure à blanc (*i.e* sans soluté dans l'ampoule). Lorsqu'ils sont significatifs, les isothermes des blancs doivent être soustraites des isothermes des échantillons.

2. Protocole expérimental

Avant chaque expérience, le microcalorimètre est systématiquement calibré par deux types de méthodes : statique et dynamique. Le calibrage statique permet, à partir d'une résistance électrique connue située dans la zone de mesure, d'étalonner l'appareil en quantité de chaleur. Le calibrage dynamique, programmé avant le début des injections, est basé sur le traitement mathématique du pic de chaleur mesuré. Par traitement du signal, il est possible à l'issue du calibrage de calculer à partir du signal brut, la chaleur globale dégagée avant que le système ne soit revenu à l'équilibre thermique. L'utilisation de ce calibrage dynamique permet un gain de temps important sur l'analyse sans altérer la validité des mesures calorimétriques.

Les titrages sont effectués dans des ampoules de mesure dans lesquelles sont insérés 2,5 mL de solution de ligand dans le méthanol (10^{-4} à 10^{-3} mol.L⁻¹). La solution de sel d'argent, le tétrafluoroborate d'argent (AgBF₄), de concentration comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} M est injectée par ajouts de 15µL à l'aide d'une microseringue. Cette solution est, au préalable, dosée par potentiométrie en présence de NaCl. Au cours du titrage l'homogénéité dans l'ampoule est assurée par une agitation à 80 tours.min⁻¹.

L'ensemble des titrages est effectué à 25°C et les conditions expérimentales, notamment le rapport final entre la quantité de cations et la quantité de ligand, sont optimisées pour avoir un nombre maximal de points expérimentaux dans le domaine de complexation.

L'intervalle de temps entre chaque injection doit permettre d'atteindre l'équilibre thermodynamique dans le système. Cet équilibre est atteint lorsque la courbe revient à la ligne de base correspondant à une énergie libérée nulle. Dans notre cas une injection toute les 11 minutes est effectuée ce qui nous permet de nous assurer du retour à l'équilibre thermique.

Le traitement des données est effectué par le logiciel de modélisation DIGITAM version 4.1 fourni avec le microcalorimètre. Celui-ci calcule l'aire des pics de chaleur et, à l'aide des conditions expérimentales, modélise l'isotherme d'interaction. Le choix du meilleur modèle, basé sur une analyse statistique des résultats, permet d'accéder à la stœchiométrie des complexes formés, à leurs constantes de stabilité ainsi qu'aux enthalpies de complexation.

La réponse du calorimètre est périodiquement contrôlée en mesurant la chaleur dégagée par une réaction connue, la complexation du chlorure de rubidium par le 18C6 dans le méthanol.²⁰

3. Monomères et polymères bi-dendronisés

a. Résultats

On constate que l'ajout de AgBF_4 à une solution de polymère ou de monomère provoque une libération de chaleur visualisée par l'apparition de pics exothermiques. Les thermogrammes typiques obtenus lors du titrage d'un polymère de $\overline{DP}_n=12$ et d'un monomère fonctionnalisés avec des chaînes à deux motifs oxyéthylènes sont donnés à titre d'exemple dans la Figure 63. Les thermogrammes du bas de la Figure 63 représentant l'effet de la dilution de AgBF_4 dans le méthanol pour ces deux expériences sont donnés à titre de comparaison. Nous remarquons que l'ajout du sel d'argent dans du méthanol n'induit qu'un faible effet exothermique. Ainsi l'effet de la dilution de la solution d'argent est très faible et le dégagement de chaleur observé lors du titrage d'un ligand est principalement lié à la complexation de l'argent par ce ligand.

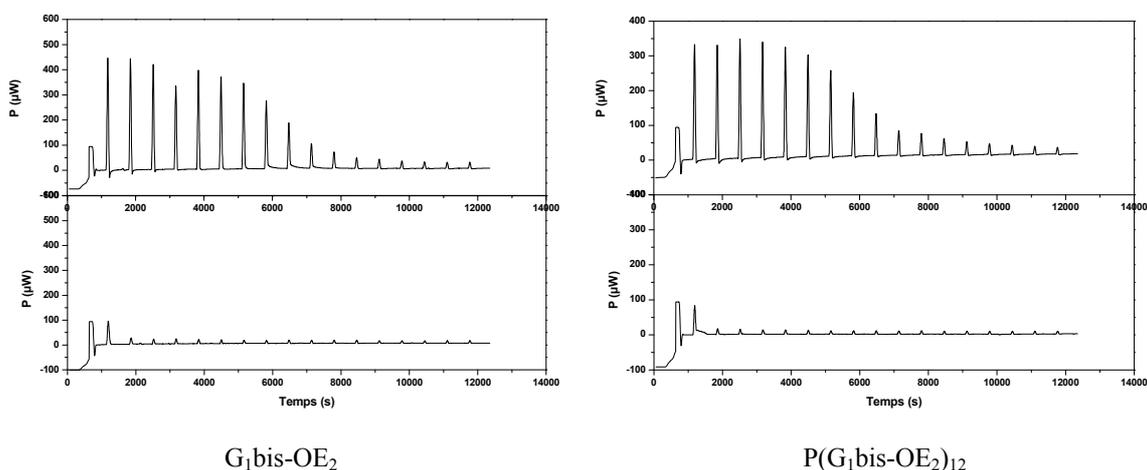


Figure 63. Thermogrammes correspondant au titrage d'un monomère dendritique $\text{G}_1\text{bis-OE}_2$ et d'un polymère dendronisé $\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_2)_{12}$ (haut) par Ag^+ et à la dilution associée (bas).

Ces données brutes qui représentent une puissance (en μW) en fonction du temps ont été traitées par le logiciel de modélisation DIGITAM qui calcule l'aire de chaque pic et, connaissant les conditions de concentration, calcule la variation de chaleur par quantité de matière ainsi que la chaleur cumulée totale en fonction du rapport de concentration en argent et en ligand (rapporté à l'unité monomère) (Figure 64).

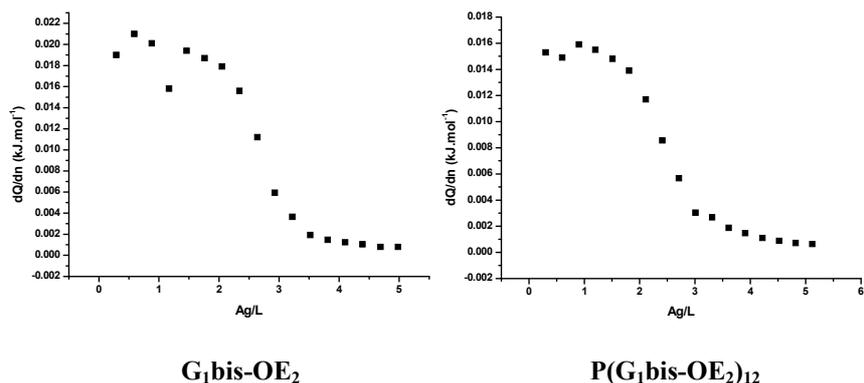


Figure 64. Isothermes d'interaction de l'argent avec le monomère $G_1\text{bis-OE}_2$ et le polymère $P(G_1\text{bis-OE}_2)_{12}$.

Les constantes de stabilité et les enthalpies de complexation sont alors modélisées en imposant des stoechiométries différentes. La Figure 65 représente à titre d'exemple les courbes expérimentales de la chaleur cumulée lors du titrage du polymère $P(G_1\text{bis-OE}_2)_{12}$ ainsi que les courbes recalculées en supposant la formation d'un complexe ML (a), M_2L (b) et M_3L (c). Le meilleur modèle correspond dans ce cas à la formation d'un complexe M_2L .ⁱ

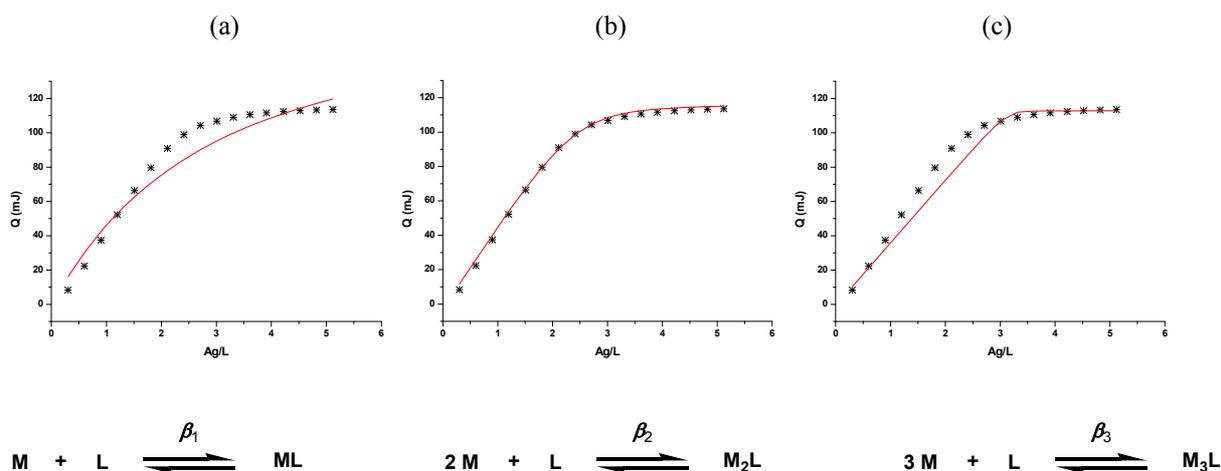


Figure 65. Variations expérimentales (astérisques) et calculées (ligne rouge) de la chaleur de complexation dans le méthanol à 25°C de l'argent par le polymère $P(G_1\text{bis-OE}_2)_{12}$ en fonction du rapport molaire argent/unité monomère pour trois stoechiométries différentes (ML , M_2L et M_3L). (les équilibres correspondants sont indiqués en-dessous).

ⁱ M correspond au cation Ag^+

L correspond à une unité monomère dendritique (deux ou trois dendrons)

b. Discussion

Les constantes de stabilité sont du même ordre de grandeur pour les différents polymères étudiés. Elles se situent aux alentours de 8 unités logarithmiques ce qui, pour une constante relative à la coordination de deux cations, indique une bonne stabilité des complexes formés. A notre connaissance, les seuls complexes de l'argent avec des thioéthers couronnes, de stœchiométrie 2:1 (Ag :L) ont été mis en évidence dans l'acétone, leur stabilité se situant autour de 7 unités logarithmiques.²¹ Dans le méthanol, l'argent forme en général des complexes 1:1 avec ce type de ligands. Leurs constantes de stabilité se situent entre 4 et 5 unités logarithmiques.^{13, 22}

Les constantes de stabilité globales proches de 8 unités logarithmiques que nous avons trouvées dans le méthanol pour les complexes « binucléaires » de l'argent avec les polymères bi-dendronisés sont donc cohérentes avec les données de la littérature.

On observe de manière générale des constantes de stabilité légèrement plus élevées avec les polymères qu'avec les monomères. Pour le monomère greffé avec des chaînes à deux segments OE, la constante de stabilité est de l'ordre de 7,7 unités logarithmiques alors que pour les polymères correspondants, les valeurs varient entre 8,1 et 9,1 unités logarithmiques. Concernant le monomère à trois segments OE la constante de stabilité du complexe avec le cation argent est de 7,3 unités logarithmiques tandis que pour les polymères correspondants, les valeurs varient entre 7,7 et 8,6 unités logarithmiques.

La variation des constantes de stabilité en fonction du degré de polymérisation est reportée dans le graphique de la Figure 67.

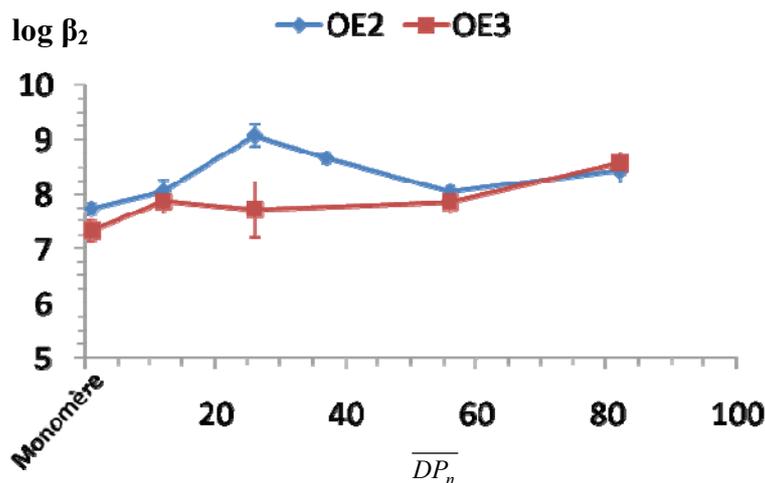


Figure 67. Variation des constantes de stabilité ($\log \beta_2$) en fonction du degré de polymérisation et de la longueur des chaînes latérales oxyéthylènes pour les polymères et les monomères bi-dendronisés.

On constate que la stabilité des complexes des polymères avec l'argent augmente en fonction du nombre d'unités répétitives pour les polymères avec les segments OE₃. Celles-ci varient entre 7,7 et 7,9 unités logarithmiques pour les polymères de petites tailles et atteignent une valeur de 8,6 unités logarithmique pour le polymère de plus grande taille. En ce qui concerne les polymères à chaînes plus courtes, un comportement différent est observé. Une forte augmentation de la constante de stabilité est observée pour les polymères de degré de polymérisation 26 et 37 alors que les constantes de stabilité des complexes de l'argent avec les autres polymères oscillent entre 8,1 et 8,4 unités logarithmiques.

La taille des polymères a donc une influence relativement modérée sur la stabilité des complexes formés avec le cation argent. La tendance est à une augmentation de la stabilité avec la taille des polymères. Ces constantes restent néanmoins du même ordre de grandeur pour les différents composés synthétisés.

La longueur des chaînes oxyéthylènes a aussi une influence : la stabilité des complexes formés avec les polymères portant des chaînes courtes est, à l'exception du polymère de plus grande masse, plus forte que celle des polymères portant les chaînes avec un motif oxyéthylène supplémentaire. La différence du nombre d'atomes d'oxygène, qui ont peu d'affinité pour l'argent, doit jouer sur la stabilité des complexes formés. La présence d'un nombre plus important d'atomes d'oxygène pour les chaînes OE₃ doit être à l'origine de la stabilité plus faible des complexes formés.

i. Diagrammes énergétiques

Les résultats du Tableau 13 sont représentés dans la Figure 68 sous forme de diagrammes énergétiques permettant de visualiser les apports enthalpiques ($-\Delta H_2$) et entropiques ($T\Delta S_2$) à la stabilité globale ($-\Delta G_2$). Ils sont construits de telle sorte que toutes les contributions favorables apparaissent positivement.

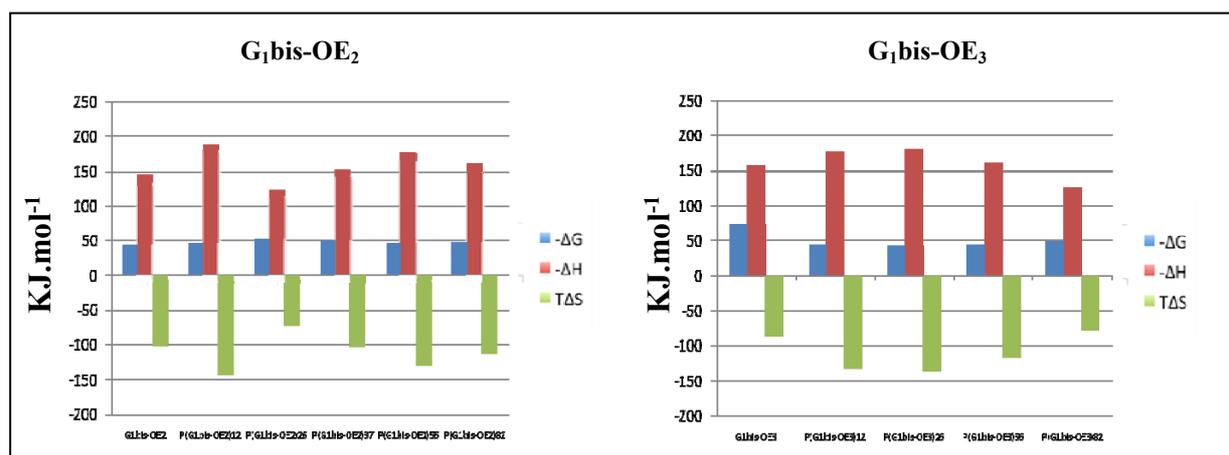


Figure 68. Diagrammes d'énergie de la complexation de l'argent par les monomères et les polymères bi-dendronisés en fonction du degré de polymérisation et de la longueur des chaînes latérales.

On observe une très forte contribution positive donc favorable provenant du facteur enthalpique ($-\Delta H$) ; c'est donc ce paramètre qui est la force motrice de la complexation de l'argent par les polymères. Cette forte stabilisation du complexe par l'enthalpie est liée à la forte affinité des cations argent pour les atomes de soufre à caractère « mou ». Les termes enthalpiques sont particulièrement élevés variant entre des valeurs de -120 kJ.mol^{-1} à -190 kJ.mol^{-1} . Des valeurs d'enthalpies de réaction de complexation de l'argent dans le méthanol pour des ligands comportant des atomes de soufre et d'oxygène sont relativement rares, surtout pour des complexes de stœchiométrie 2 : 1 ($\text{Ag} : \text{L}$). Des données expérimentales sur la formation de complexes 1 : 1 de l'argent dans l'eau avec des oxathiaéthers couronnes indiquent des enthalpies de complexation de l'ordre de -60 à -70 kJ.mol^{-1} .^{17, 23} Or l'effet du solvant est important et dans le méthanol les enthalpies de complexation de l'argent sont généralement plus fortes que dans l'eau.^{22, 23} Il n'est donc pas surprenant que des enthalpies de cet ordre de grandeur soient mesurées pour la formation de complexes de stœchiométrie 2 : 1 dans le méthanol.

Le facteur entropique est au contraire fortement défavorable à la complexation de l'argent par ces ligands. Cela traduit une forte réorganisation du système liée à l'incorporation de l'argent

au sein des chaînes latérales. Cela peut être lié au faible degré d'organisation des chaînes latérales polymères qui ne doivent pas être en conformation favorable pour la complexation des cations. La coordination des cations semblent être accompagnée d'une réorganisation des chaînes latérales et d'une diminution de l'espace conformationnel de manière à rapprocher les sites de coordination. Cette réorganisation se paye en termes d'entropie ce qui explique que cette contribution soit fortement négative.

ii. Influence de divers facteurs

Des titrages ont été réalisés avec le monomère G₁bis-OE₃ en faisant varier d'autres paramètres tels que la nature du contre-ion du sel d'argent ou la présence d'un cation en compétition pendant le processus de complexation de l'argent. Des titrages avec d'autres cations ont également été menés afin de vérifier la sélectivité observée pour l'argent au cours des expériences d'extraction.

➤ Nature du contre-ion

L'influence du contre-ion a été étudiée en effectuant des titrages avec du nitrate d'argent (AgNO₃) au lieu du tétrafluoroborate d'argent. Les paramètres de complexation sont reportés dans le Tableau 14.

Tableau 14. Influence du contre-ion sur les paramètres thermodynamiques de complexation de l'argent avec un monomère bi-dendronisé (G₁bis-OE₃).

Cation	$\log \beta_2$	$-\Delta G_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta H_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$T\Delta S_2$ (kJ.mol ⁻¹)
AgNO ₃	6,8 ± 0,3	39 ± 2	183 ± 5	-143 ± 7
AgBF ₄	7,3 ± 0,2	42 ± 1	166 ± 35	-124 ± 35

Ces expériences nous montrent que le contre-ion ne joue pas de rôle déterminant dans la complexation de l'argent par les polymères. En effet, les constantes de stabilité (6,8 ± 0,3 et 7,3 ± 0,2) ainsi que les enthalpies de complexation (183 ± 5 et 166 ± 35) obtenues respectivement en présence de AgNO₃ et de AgBF₄ sont du même ordre de grandeur.

➤ Compétition avec le sodium

Dans le but de vérifier si d'autres cations ont une influence sur les propriétés de complexation de ces polymères, nous avons mis en œuvre plusieurs titrages pour tenter de vérifier leur sélectivité. Ainsi une expérience de complexation de AgBF_4 a été effectuée en présence d'un grand excès de tétrafluoroborate de sodium ($3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, soit 100 éq.). L'isotherme d'interaction montre que la présence de sodium n'influe pas sur les propriétés de complexation du monomère.

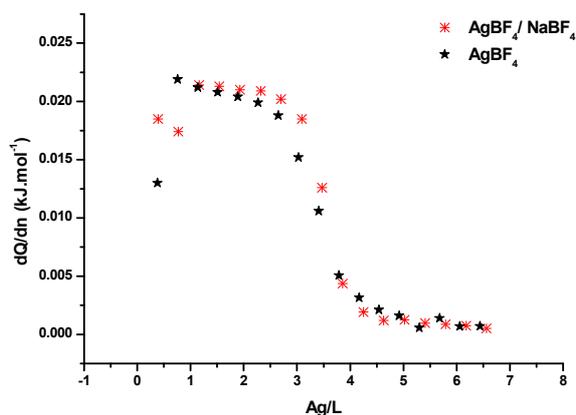


Figure 69. Influence de la présence de sodium en compétition avec l'argent sur les isothermes d'interaction de l'argent avec le monomère $G_1\text{bis-OE}_3$.

➤ Sélectivité pour l'argent

Une série de mesures a été entreprise visant à prouver la sélectivité de nos polymères pour l'argent. Ainsi des titrages calorimétriques ont été effectués en présence d'un autre cation « mou », le cadmium mais aussi en présence de cations alcalins ou alcalino-terreux, connus pour être complexés par des motifs oxyéthylènes. Pour cela des mesures ont été effectuées dans des conditions similaires, c'est-à-dire dans le méthanol à 25 °C. Les thermogrammes caractéristiques et les effets de dilution sont donnés à titre d'exemples dans la Figure 70. Après correction des effets de dilution, les chaleurs de complexation se sont avérées non significatives. Ces mesures, bien que non exhaustives, confirment de manière indirecte la sélectivité pour l'argent observée au cours des expériences d'extraction biphasique.

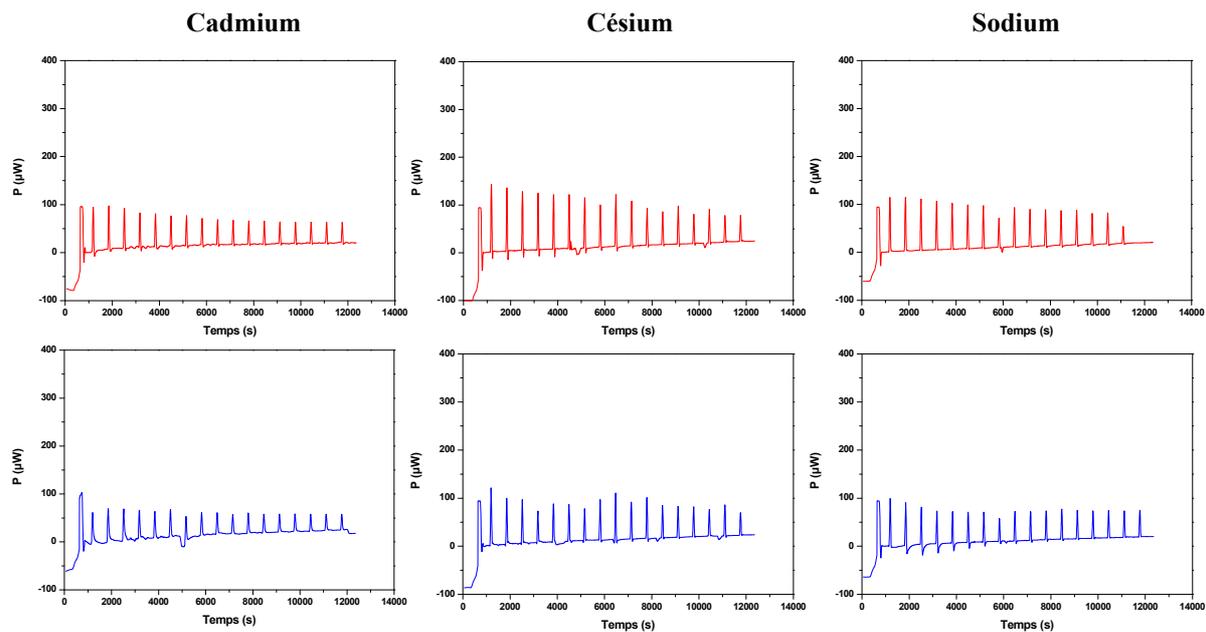


Figure 70. Thermogrammes correspondant à la chaleur totale (rouge) dégagée par le titrage du monomère G_1 bis-OE₃ par le cadmium, le césium et le sodium. Les chaleurs de dilution associées (bleu) sont données pour comparaison.

iii. Mode de coordination

Nous avons cherché à élucider le mode de coordination des cations argent au sein des complexes.

Une technique répandue pour vérifier la structure d'un complexe métal-ligand est la diffraction de rayons X sur monocristaux. Or dans notre cas, les polymères et les monomères présentent un caractère amorphe et ne peuvent donc pas être cristallisés.

Des études sur des systèmes mixtes comportant des hétéroatomes de soufre et d'oxygène peuvent nous donner, par analogie, des indications sur le mode de coordination de l'argent au sein de nos systèmes.^{12, 21, 24-27} Les modes de coordination les plus souvent observés pour les complexes de l'argent avec des ligands comportant des atomes de soufre sont de type bi ou tétradentate. Cependant d'autres géométries de complexes avec des nombres de coordination différents ont également été décrites.²⁴ Il ressort de ces différents exemples que la coordination de l'argent se fait préférentiellement par les atomes de soufre avec des longueurs de liaisons situées entre 2,5 et 2,8 Å.^{21, 24, 26} D'autres éléments peuvent stabiliser la formation des complexes de l'argent dans des systèmes mixtes comme une liaison par des atomes d'oxygène ou d'azote^{25, 27} ou encore des interactions π ¹² dans le cas où le nombre d'atomes de soufre est faible. Dans notre cas, il semble judicieux de penser que la coordination d'un cation

se fait par la liaison avec 3 atomes de soufre et éventuellement une stabilisation supplémentaire par une liaison avec un atome d'oxygène.

La variation des déplacements chimiques en spectroscopie RMN ^1H sur nos systèmes tend à prouver cette hypothèse basée sur la comparaison avec des systèmes complexant à structures similaires. En effet, en comparant les spectres du monomère $\text{G}_1\text{bis-OE}_3$ en solution dans le méthanol deutéré, seul ou en présence de deux équivalents de AgBF_4 , on note une variation significative des déplacements chimiques de massifs bien précis Figure 71.

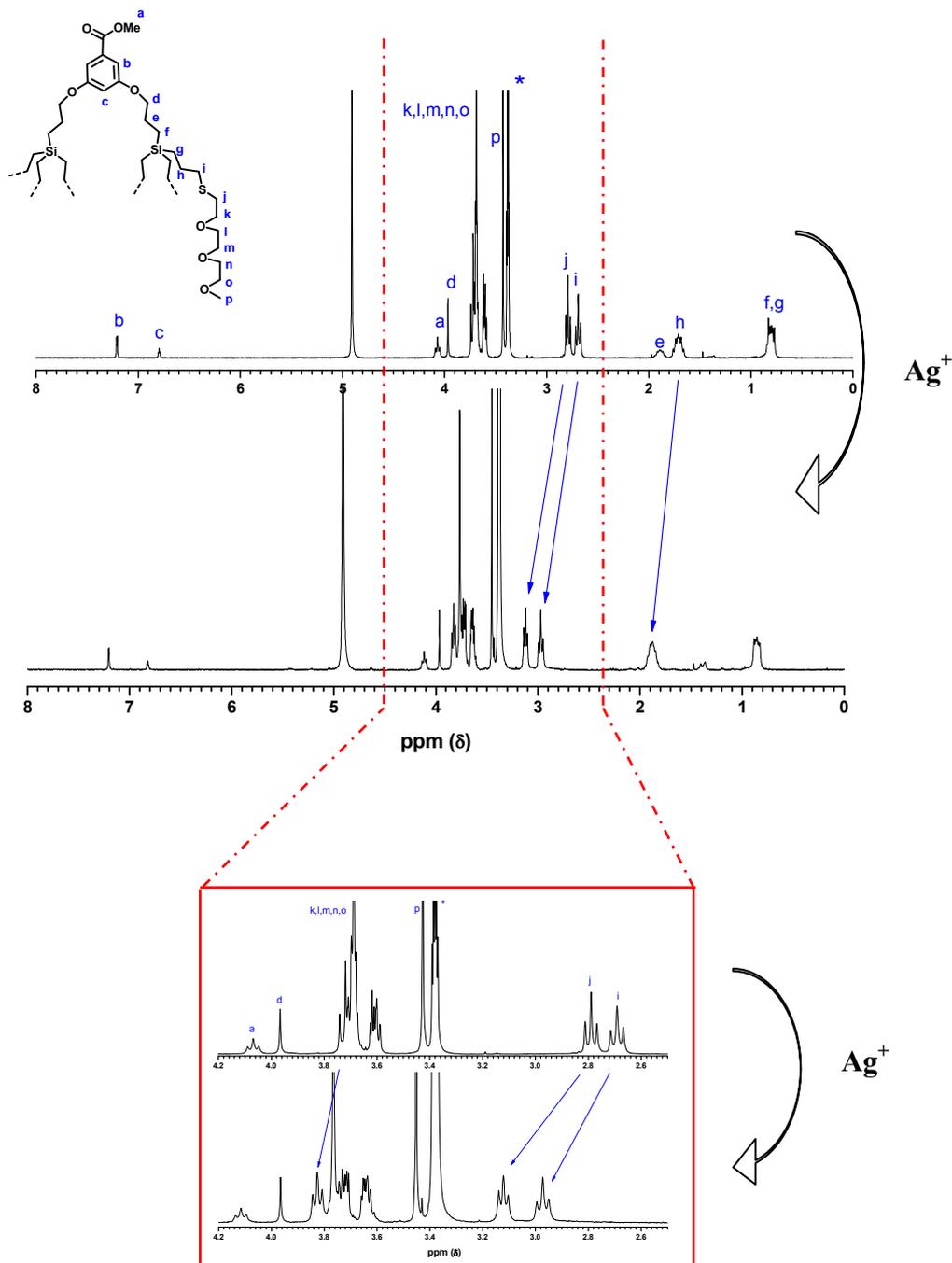


Figure 71. Variations spectrales en RMN ^1H liées à l'ajout de 2 équivalents d'argent à une solution de monomère bi-dendronisé ($\text{G}_1\text{bis-OE}_3$) dans du méthanol deutéré.

On observe que les massifs les plus affectés par la présence de l'argent sont ceux correspondant aux méthylènes en α et β de l'atome de soufre (protons i, j et h). Un triplet correspondant à un méthylène des motifs oxyéthylènes subit également un important déblindage lors de l'ajout d'argent à la solution de monomère. Les protons impliqués ne peuvent cependant pas être définis avec précision mais il semble raisonnable de penser que ce sont les protons les plus proches des atomes de soufre (proton k) qui subissent de manière plus marquée le déblindage lié à la présence du cation.

iv. Influence du solvant

Afin d'examiner l'influence du solvant sur les propriétés complexantes des polymères étudiés, des titrages microcalorimétriques ont été effectués dans l'eau dans des conditions similaires à celles utilisées dans le méthanol. Les paramètres thermodynamiques de complexation sont données dans le Tableau 15 pour les deux polymères P(G₁bis-OE₃)₂₆ et P(G₁bis-OE₃)₅₆ solubles dans ce milieu.

Tableau 15. Paramètres thermodynamiques de complexation de l'argent par des polymères bi-dendronisés de degré de polymérisation différents (respectivement 26 et 56) dans l'eau et dans le méthanol à 25°C.

Ligand	Solvant	log β_2	$-\Delta G_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta H_2$ (kJ.mol ⁻¹)	T ΔS_2 (kJ.mol ⁻¹)
P(G ₁ bis-OE ₃) ₂₆	H ₂ O	8,5 ± 0,2	49,1 ± 0,8	140 ± 21	-90 ± 22
	MeOH	7,7 ± 0,5	44,5 ± 3,0	181 ± 32	-136 ± 35
P(G ₁ bis-OE ₃) ₅₆	H ₂ O	7,6 ± 0,5	43,8 ± 2,6	172 ± 30	-128 ± 33
	MeOH	7,9 ± 0,2	45,3 ± 1,2	161 ± 7	-116 ± 9

Il est connu que le solvant joue un rôle important dans la complexation d'un cation. En effet celle-ci peut être vue comme une compétition avec la solvataion de ce cation dans un solvant donné.

L'eau, plus polaire que le méthanol, est un meilleur solvant du cation, par interactions charge/dipôle, et éventuellement du ligand, par formation de liaisons hydrogène. Dans l'eau, la désolvataion du cation préalable à la coordination par le ligand est plus énergétique et donc moins favorable. En conséquence les complexes dans l'eau doivent être moins stables que dans le méthanol et c'est ce qui est généralement observé.¹

L'examen des résultats du Tableau 15 montre que la stœchiométrie 2:1 (Ag: L) est conservée dans l'eau. La substitution du méthanol par de l'eau n'influence donc pas ce paramètre. Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, les constantes de stabilité des complexes ne sont pas significativement plus faibles dans l'eau que dans le méthanol. Avec le polymère de \overline{DP}_n 56 les stabilités sont du même ordre de grandeur dans les deux milieux compte tenu de la précision des mesures ($\log \beta_2$ de 7,6 et 7,9 dans l'eau et dans le méthanol, respectivement). Avec le polymère de \overline{DP}_n 26, la stabilité du complexe dans l'eau est très légèrement supérieure ($\log \beta_2 = 8,5$) à celle déterminée dans le méthanol ($\log \beta_2 = 7,7$).

Si on s'intéresse au polymère P(G₁bis-OE₃)₂₆ et à l'origine de la stabilité des complexes dans les deux milieux (Figure 72), des différences significatives sont observées : le terme enthalpique est plus élevé dans le méthanol ($-\Delta H_2 = 181 \text{ kJ mol}^{-1}$) que dans l'eau ($-\Delta H_2 = 140 \text{ kJ mol}^{-1}$). Par contre le terme entropique est plus négatif dans le méthanol ($T\Delta S_2 = -136 \text{ kJ mol}^{-1}$) que dans l'eau ($T\Delta S_2 = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$). Conformément aux prévisions basées sur les propriétés solvatantes des solvants, ces résultats traduisent bien une interaction cation-ligand plus forte dans le méthanol. Le terme entropique moins favorable dans le méthanol que dans l'eau s'explique par une moindre désolvatation du cation dans le méthanol.

Le fait que dans le cas du polymère P(G₁bis-OE₃)₅₆ cette contribution soit du même ordre de grandeur dans les deux solvants pourrait s'expliquer par une désolvatation partielle du cation lors de la complexation dans l'eau.

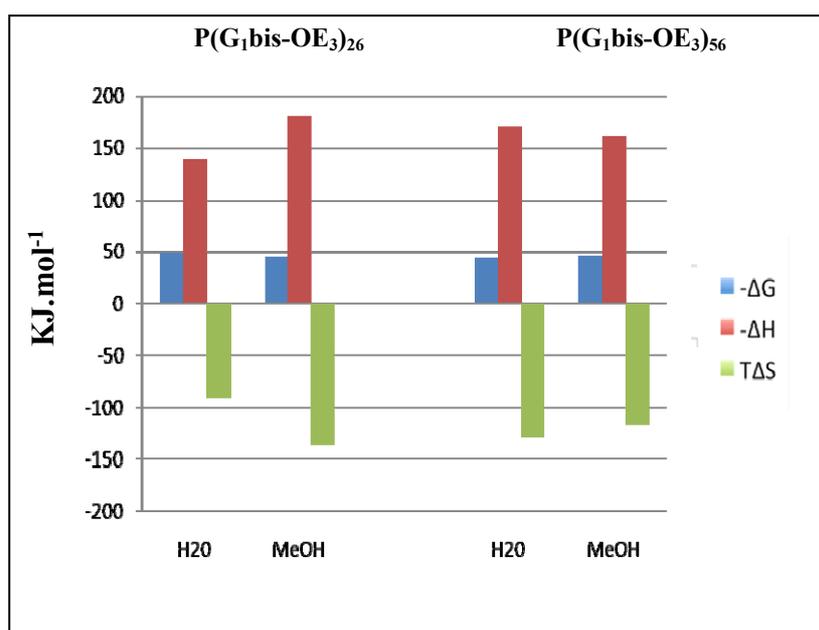


Figure 72. Diagrammes d'énergie de la complexation de l'argent dans l'eau et dans le méthanol par des polymères bi-dendronisé en fonction du degré de polymérisation.

4. Monomères et polymères tri-dendronisés

a. Résultats et discussion

Le comportement des monomères et des polymères tri-dendronisés diffère de celui de leurs homologues bi-dendronisés.

En effet, les complexes formés avec les monomères et les polymères tri-dendronisés sont de stoechiométries différentes : 3:1 (Ag: L) avec les monomères et 2: 1 avec les polymères. Les valeurs des paramètres thermodynamiques de complexation correspondants sont reportées dans le Tableau 16.

Tableau 16. Paramètres thermodynamiques de complexation de l'argent par les polymères et les monomères tri-dendronisés dans le méthanol à 25°C.

Ligand	Complexe ^a (Ag : L)	log β_2	log β_3	$-\Delta G_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta H_2$ (kJ.mol ⁻¹)	T ΔS_2 (kJ.mol ⁻¹)
G ₁ tris-OE ₂	3:1		11,6 ±0,1	67,1 ±0,6	215 ±1	-147 ±2
G ₁ tris-OE ₃	3:1		11,2 ±0,1	64,6 ±0,6	252 ±13	-188 ±13
P(G ₁ tris-OE ₂) ₀₆	2:1	7,7 ±0,5		44,4 ±2,4	223 ±9	-178 ±11
P(G ₁ tris-OE ₃) ₀₆	2:1	7,1 ±0,5		41,0 ±2,4	257 ±15	-216 ±17

^a L correspond à une unité monomère (porteur ici de trois dendrons)

Le fait que les monomères tri-dendronisés peuvent complexer un nombre plus important de cations que les monomères bi-dendronisés est certainement lié à la présence d'un plus grand nombre de sites de coordination.

Comme les polymères bi-dendronisés, les polymères tri-dendronisés forment des complexes de stoechiométrie 2 : 1 (Ag : L). Ceci traduit certainement un effet lié à la forte densité des chaînes autour du squelette polymère. La polymérisation réduit donc la fraction de volume libre pour la complexation et la coordination de trois cations par unité monomère n'est plus favorisée. Les constantes de stabilité sont du même ordre de grandeur que pour les polymères bi-dendronisés avec des valeurs de log β_2 respectivement égales à 7,7 et 7,1 pour les polymères porteurs de chaînes à 2 et 3 segments oxyéthylènes. Les polymères à chaînes latérales plus longues ont une stabilité légèrement inférieure à celles de leurs homologues comportant deux segments oxyéthylènes. Ceci confirme la tendance déjà observée pour les polymères bi-dendronisés.

La stabilisation des complexes a pour origine la forte variation enthalpique au cours de la complexation, le terme entropique étant négatif et donc défavorable. L'origine de la stabilité est donc la même que pour les polymères bi-dendronisés comme l'illustrent les diagrammes de stabilité de la Figure 73.

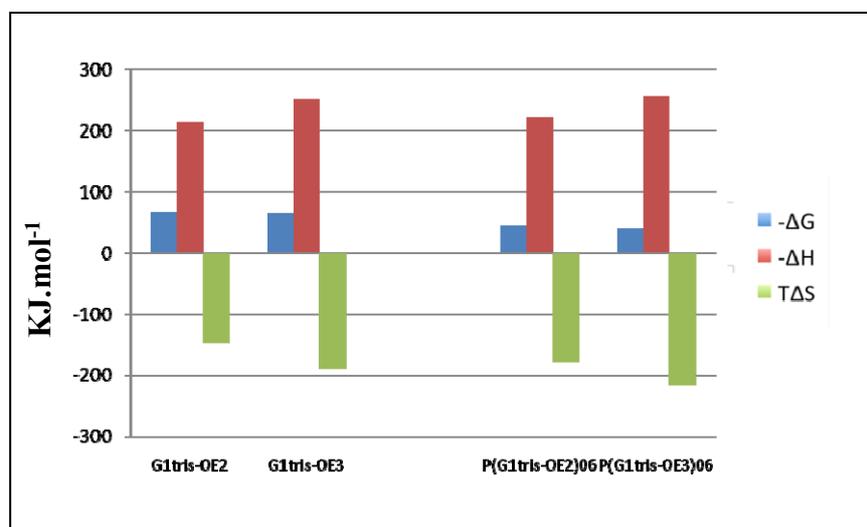


Figure 73. Diagrammes d'énergie de la complexation de l'argent par les monomères et les polymères tri-dendronisés en fonction de la longueur des chaînes latérales.

On observe que l'augmentation de la longueur des chaînes mène à un terme entropique plus défavorable dans les deux cas mais que cette contribution est compensée par un gain enthalpique.

C. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons cherché à établir les propriétés de reconnaissance ionique des polymères dendronisés fonctionnalisés par des courtes chaînes oxyéthylènes.

Les expériences d'extraction ionique ont permis de sonder une large gamme de cations différents dans le but de vérifier les affinités de ces polymères. Cette méthode a mis en évidence leur forte sélectivité vis-à-vis du cation argent. En effet, de tous les cations étudiés, l'argent est le seul qui soit extrait de manière significative (%E ~ 85) par les polymères. Cette propriété remarquable de reconnaissance sélective semble être liée à la présence des atomes de soufre au sein des chaînes latérales, qui ont une forte affinité pour les ions à caractère « mou » comme l'argent et qui, en revanche, ont très peu d'affinité pour les ions à caractère « dur », expliquant le peu d'affinité pour les cations alcalins et alcalino-terreux. D'autre part,

le comportement similaire entre les polymères et les monomères indique que ces propriétés ne sont pas, ou très peu, liées à un quelconque effet de densification des chaînes au sein des polymères mais plutôt à la structure des dendrons fonctionnalisés.

Une étude de complexation en milieu homogène dans le méthanol et dans l'eau a ensuite permis d'accéder à des informations plus détaillées sur la nature et la stabilité des complexes formés entre les polymères et l'argent. La microcalorimétrie de titrage isotherme a été employée dans ce but. Nous avons pu démontrer la formation de polymères complexant un nombre important de cations puisque l'incorporation de deux cations par unité monomère est la modélisation la plus probable d'après les titrages effectués pour les polymères bi- et tri-dendronisés. Les constantes de stabilité des complexes de cette stœchiométrie sont de l'ordre de 8 unités logarithmiques ce qui se trouve dans une gamme attendue pour la stabilité dans le méthanol de complexes « binucléaires » avec de l'argent par des ligands contenant des hétéroatomes de soufre et d'oxygène. Les complexes formés par ces polymères sont donc relativement stables.

D'autre part les titrages par microcalorimétrie permettent d'accéder aux enthalpies de complexation et indirectement aux entropies correspondantes. La détermination de ces paramètres dans le cas de la complexation de l'argent par les polymères dendronisés a mis en évidence que celle-ci a pour force motrice une très forte enthalpie de complexation. C'est donc la forte affinité des atomes de soufre pour l'argent qui est à l'origine de la stabilisation des complexes formés.

D. Bibliographie

- (1) Cox, B. G.; Schneider, H. *Coordination and transport properties of macrocyclic compounds in solution*. **1992**, Elsevier, 197-218.
- (2) Buncel, E.; Shin, H. S.; Bannard, R. A. B.; Purdon, J. G.; Cox, B. G. *Talanta*. **1984**, *31*, 585-592.
- (3) Cox, B. G.; Buncel, E.; Shin, H. S.; Bannard, R. A. B.; Purdon, J. *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 920-925.
- (4) Lein, G. M.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 448-455.
- (5) Frensdorff, H. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4684-4688.
- (6) Takeda, Y.; Goto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 190.
- (7) Takeda, Y.; Tanaka, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 733.
- (8) Buncel, E.; Shin, H. S.; Bannard, R. A. B.; Purdon, J. G. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 926-930.
- (9) Pedersen, C. J. *Fed. Proc. Amer. Soc. Exp. Biol.* **1968**, *27*, 1305.
- (10) Neugebauer, D. *Polymer International*. **2007**, *56*, 1469-1498.
- (11) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- (12) Lee, J.; Kwon, J.; Park, C.; Lee, J.; Sim, W.; Kim, J.; Seo, J.; Yoon, I.; Jung, J.; Lee, S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 493-496.
- (13) Bouhroum, S.; Arnaud-Neu, F.; Asfari, Z.; Vicens, J. *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 1544-1548.
- (14) Zaghibani, A.; Fontàs, C.; Hidalgo, M.; Tayeb, R.; Dhahbi, M.; Vocanson, F.; Lamartine, R.; Seta, P. *Materials Science and Engineering: C*. **2008**, *28*, 985-989.
- (15) Diefenbach, D.; Cannon, A. M.; Stromburg, B. E.; Olmeijer, D. L.; Allcock, H. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 650-661.
- (16) Song, M. R.; Lee, J.; Lee, S. Y.; Seo, J.; Park, K.; Lee, S. S. *Inorganic Chemistry Communications*. **2006**, *9*, 75-78.
- (17) Wu, G.; Jiang, W.; Lamb, J. D.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6538-6541.
- (18) Paek, K.; Yoon, J.; Suh, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. **2001**, 916-922.
- (19) Cram, D. J. *Science*. **1988**, *240*, 760-767.
- (20) Arnaud-Neu, F.; Delgado, R.; Chaves, S. *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 71-102.
- (21) Tsuchiya, T.; Shimizu, T.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6632-6637.
- (22) Izatt, R. M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J. S.; Bruening, R. L. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721-2085.
- (23) Izatt, R. M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J. S.; Bruening, R. L. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2529-2586.
- (24) De Groot, B.; Loeb, S. J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3103-3105.
- (25) Sibert, J. W.; Lange, S. J.; Hoffman, B. M.; Williams, D. J.; Barrett, A. G. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2300-2305.
- (26) Tsuchiya, T.; Shimizu, T.; Kamigata, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11534-11538.
- (27) Song, M. R.; Lee, J.; Lee, S. Y.; Seo, J.; Park, K.; Lee, S. S. *Inorganic Chemistry Communications*. **2006**, *9*, 75-78.

Chapitre 4

Comportement des polymères en milieu aqueux

Ce dernier chapitre du travail de thèse est consacré au comportement des polymères dendronisés à chaînes latérales oxyéthylènes en milieu aqueux. Les propriétés dans les domaines très concentrés et dilués ont été étudiées distinctement. La première étude vise à déterminer si, dans les domaines de concentrations élevées, les systèmes polymère-eau très riches en polymères présentent des phénomènes d'auto-organisation. La deuxième étude consiste à caractériser les propriétés de solubilité en milieu dilué des différentes séries de polymères synthétisés. Enfin, des mesures préliminaires de diffusion du rayonnement en solution aqueuse diluée sont présentées et ont pour but de caractériser la structure des objets isolés dans le domaine de solubilité.

La première partie traite de l'étude par microscopie optique polarisant des polymères en milieu concentré pour tenter de mettre en évidence un caractère mésomorphe des polymères. Des phénomènes d'organisation de type cristal liquide peuvent en effet apparaître du fait du caractère amphiphile des polymères (balance hydrophile/hydrophobe), d'une part et de l'éventuelle anisotropie de forme des macromolécules induite par la forte densité des chaînes OE greffées d'autre part.

La deuxième partie traite des caractéristiques de solubilité des polymères fonctionnalisés en fonction de la température et de la balance hydrophile/hydrophobe des différents composés. Nous étudions tout particulièrement l'influence de la densité et de la longueur des chaînes OE sur le comportement des polymères en milieu aqueux dilué. Ces paramètres modifient le caractère hydrophile des polymères et sont supposés influencer leur comportement en régime dilué.

La troisième partie de ce chapitre décrit les résultats préliminaires de diffusion des rayons X aux petits angles en solution diluée d'un polymère bi-dendronisé fonctionnalisé par des branches oxyéthylène. L'interprétation des différents domaines de la courbe de diffusion dans l'eau et le THF deutérés nous permet de préciser la forme de ces objets polymères et de comparer avec le modèle structural de morphologie cylindrique.

Enfin une conclusion permet de résumer les comportements observés de ces nouveaux polymères dendronisés hyperfonctionnalisés par des chaînes OE en milieu aqueux et de donner les perspectives d'études de ces systèmes.

A. Essais de mise en évidence d'un comportement mésomorphe

I. Condition d'études

Nous avons dans un premier temps étudié le comportement de nos polymères en milieu très concentré afin de mettre en évidence une éventuelle organisation mésomorphe de type lyotrope. L'étude d'un composé mésomorphe commence habituellement par la mise en évidence de sa biréfringence par observation au microscope optique polarisant. Cette technique d'analyse permet de mettre rapidement en évidence un comportement mésomorphe et bien souvent d'identifier la nature de la mésophase. Lorsque l'échantillon est placé sur une platine chauffante, il est alors possible de déterminer le domaine de stabilité thermique de la mésophase. Une succession de phases de nature différente peut avoir lieu sur un même composé en fonction de la température, ou encore de la concentration en solution. Lorsqu'un comportement mésomorphe est mis en évidence, des techniques complémentaires d'études (par diffraction des rayons X et par calorimétrie, notamment) peuvent ensuite être effectuées pour confirmer le mésomorphisme et caractériser dans le détail les organisations.

En pratique, l'observation au microscope optique polarisant consiste à examiner entre deux polariseurs croisés un film de polymère en solution dans une cellule de verre. La texture observée est caractéristique du type et de la symétrie de l'organisation moléculaire.

II. Résultats

Le domaine d'étude couvre à la fois les polymères bi- et tri-dendronisés, porteurs de chaînes OE₂ et OE₃, et de \overline{DP}_n variables. La gamme de concentration examinée varie de 50 à 95% en masse. Dans cette gamme de concentration, aucune texture caractéristique d'une organisation mésomorphe n'a pu être mise en évidence pour les différents polymères synthétisés. Ce résultat montre clairement que les polymères dendronisés à chaînes OE ne présentent pas d'organisation supramoléculaire de type cristal liquide dans l'eau. Deux paramètres peuvent expliquer cette absence d'organisation. Tout d'abord le degré de polymérisation des polymères ne doit pas être suffisant pour induire une anisotropie de forme marquée. Ensuite, la très forte densité de chaînes OE doit envelopper la macromolécule d'une couronne hydrophile qui doit masquer le caractère hydrophobe interne et réduire ainsi le caractère amphiphile de la macromolécule.

Une perspective évidente consiste à vérifier si des polymères de plus haut \overline{DP}_n , d'une part et à plus faible taux de greffage d'autre part, sont capables de donner lieu à des organisations mésomorphes.

B. Comportement thermosensible en milieu aqueux

Les polymères à base de macromonomères POE présentent habituellement des propriétés de solubilité intéressantes en milieux aqueux.¹ Celles-ci dépendent généralement des unités monomères, à savoir de la nature de l'unité polymérisable, de la longueur des chaînes latérales et de la nature des groupes terminaux. Les polymères d'architecture ramifiée à base de POE peuvent ainsi être totalement insolubles, solubles dans toute la gamme de 0 à 100 °C ou seulement sur une partie de la gamme de température, auquel cas on dit qu'ils ont un comportement thermosensible. Les systèmes les plus représentatifs de ce comportement original sont les poly(méthacrylates) greffés par des motifs oligo(oxyéthylène) qui, en fonction du nombre n de segments OE latéraux, sont soit insolubles dans l'eau (n < 2), soit totalement solubles dans l'eau (n ≥ 10) ou présentent une température inverse de solubilité (2 ≤ n < 10).² Les propriétés en solution aqueuse de ces polymacromonomères sont donc conditionnées par la proportion entre les parties hydrophiles et les parties hydrophobes au sein du polymère (balance hydrophile/hydrophobe).

Les polymères synthétisés dans cette étude sont de nature amphiphile car nous avons greffé des chaînes courtes hydrophiles en périphérie d'un polymère de départ totalement hydrophobe. Dans notre cas, la balance hydrophile /hydrophobe de ces polymères dendronisés peut être ajustée en fonction de la longueur des segments OE ou encore de la densité de chaînes par unité répétitive comme l'illustre la Figure 74.

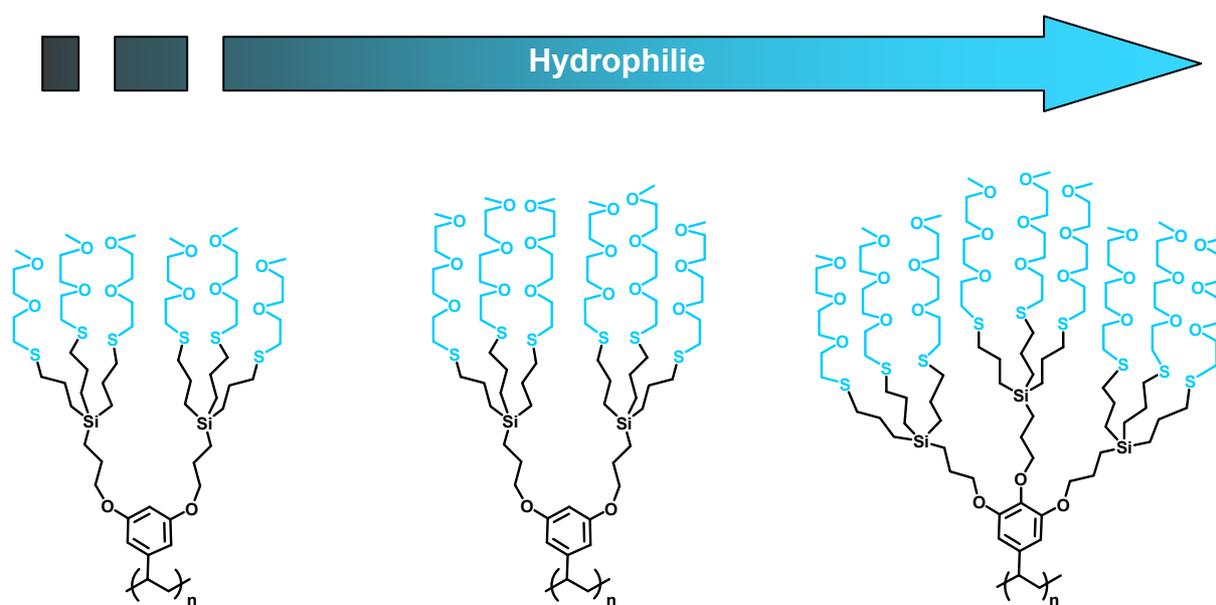


Figure 74. Structure des polymères dendronisés fonctionnalisés. Les parties hydrophobes et hydrophiles sont indiquées respectivement en noir et en bleu.

Le comportement de ces polymères en milieu aqueux varie significativement en fonction des deux paramètres mentionnés précédemment. Les trois polymères représentés sur la Figure 74 se comportent de manière différente en milieu aqueux. En effet, les polymères bi-dendronisés avec deux segments OE ne sont pas solubles dans l'eau, les polymères tri-dendronisés sont solubles dans l'eau dans la totalité de la gamme de température (0-100 °C) alors que les polymères bi-dendronisés fonctionnalisés avec trois segments OE possèdent une température critique inférieure de solubilité.

Il semble donc que pour les $P(G_1\text{bis-OE}_3)$, la balance hydrophile/hydrophobe permette d'observer un comportement thermosensible en milieu aqueux, visualisé par l'apparition d'un point de trouble au chauffage. Ce point de trouble témoigne d'une démixtion du polymère de la phase aqueuse et classe ce polymère dans les systèmes à LCST (cf chapitre 1 A-I). Les photographies prises à des températures inférieures et supérieures au seuil de démixtion d'une solution aqueuse d'un de ces polymères permettent de visualiser ce phénomène (Figure 75).

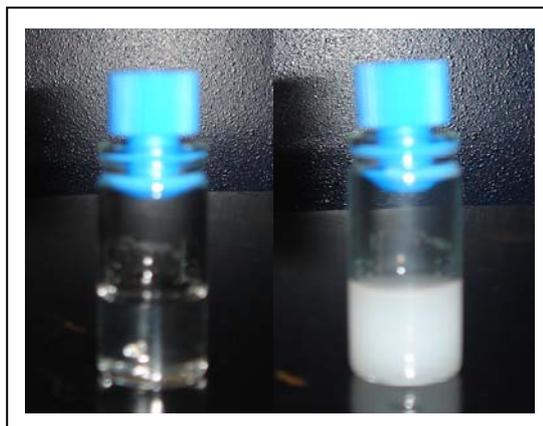


Figure 75. Solution aqueuse du polymère P(G₁bis-OE₃) à 3 g.L⁻¹ à une température inférieure (gauche) et une température supérieure (droite) à la température de démixtion.

I. Détermination du point de trouble par spectrométrie UV-Visible

L'existence d'une LCST de ces polymères dans l'eau est une conséquence de leur caractère amphiphile. Pour des faibles températures (*i.e.* en dessous de la température de démixtion) les interactions polymère-solvant favorables à la solubilisation du polymère compensent les interactions hydrophobes défavorables : le polymère est soluble. Au-delà de la température seuil de solubilité, cet équilibre est rompu et les interactions polymère-polymère deviennent thermodynamiquement favorisées par comparaison aux interactions polymère-solvant. En conséquence les polymères s'effondrent sur eux-mêmes, formant un système biphasique composé d'agrégats en solution. Si ceux-ci sont de taille assez importante, ils diffusent la lumière et provoquent l'apparition du point de trouble observé macroscopiquement.

Une méthode pratique et fréquemment utilisée pour caractériser de tels systèmes, appelée « méthode du point de trouble », est la mesure de la transmission en fonction de la température par spectrophotométrie UV-visible.

Nous avons déterminé les températures de transition des différents polymères P(G₁bis-OE₃) dans des conditions classiquement utilisées pour la caractérisation de polymères thermosensibles en milieu aqueux. Nous avons mesuré la transmission à une longueur d'onde de 500 nm à l'aide d'un spectrophotomètre régulé en température par un bain d'eau thermostaté par effet Peltier.ⁱⁱ La transmission est mesurée toute les minutes au cours de cycles de chauffage et de refroidissement effectués à une vitesse de 1°C.min⁻¹.

ⁱⁱ Mesures effectuées en collaboration avec Eric Ennifar à l'Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire (équipe Architecture et Réactivité de l'ARN).

L'évolution de la transmission en fonction de la température de ces polymères durant un cycle de chauffage et de refroidissement est représentée dans la Figure 76. Les différents résultats sont rassemblés dans le Tableau 17.

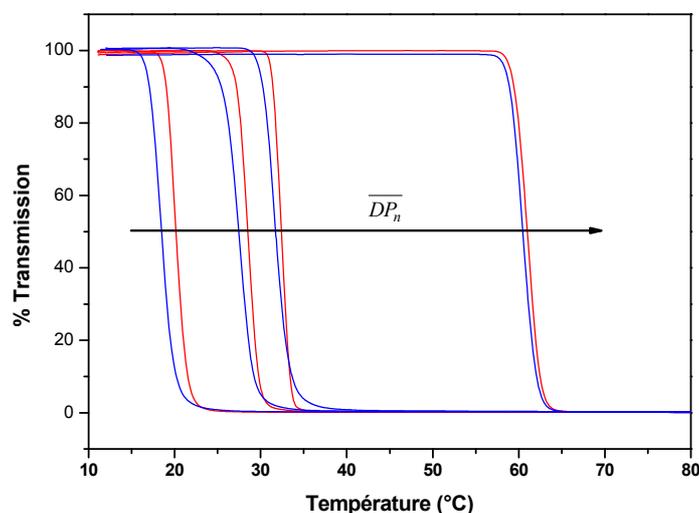


Figure 76. Evolution de la transmission en fonction de la température des P(G₁bis-OE₃) mesurée à 500 nm à une vitesse de 1°C.min⁻¹. (en rouge : cycle de chauffage ; en bleu : cycle de refroidissement)

Tableau 17. Températures de point de trouble des polymères à branches OE₃ à une concentration de 3 g.L⁻¹ dans l'eau.

Entrée	Référence	Polymère	$\Delta T_{\text{chauffage}}^a$ (°C)	$\Delta T_{\text{global}}^b$ (°C)	Hystérèse ^c (°C)	$T_{\text{démixtion}}^d$ (°C)
1	JR069	P(G ₁ bis-OE ₃) ₁₂	5	8	2	21
2	JR171	P(G ₁ bis-OE ₃) ₂₆	5	8	1,5	28
3	JR147	P(G ₁ bis-OE ₃) ₅₆	4	7	1	32
4	JR146	P(G ₁ bis-OE ₃) ₈₂	6	6	0,5	61

^a différence de température entre la valeur de transmittance la plus élevée et la valeur de transmittance la plus faible au cours du cycle de chauffage

^b différence de température entre la valeur de transmittance la plus élevée et la valeur de transmittance la plus faible au cours du cycle global de chauffage et de refroidissement

^c intervalle de température maximum de la transition pour une même valeur de transmittance au chauffage et au refroidissement

^d point d'inflexion au cours du cycle de chauffage.

L'examen de la figure 3 nous montre une diminution abrupte de la transmittance, correspondant à la démixtion des polymères de la phase aqueuse, au cours du cycle de chauffage. Celle-ci varie de manière significative en fonction du degré de polymérisation des polymères. Durant le cycle de refroidissement, le système polymère-eau retourne à son état homogène initial de manière tout aussi abrupte dans un domaine de température proche de la zone de démixtion.

Il est dans un premier temps intéressant de noter le faible intervalle de température de la transition. Focalisons nous d'abord sur la phase de chauffage. Le processus de séparation de phase au chauffage intervient sur des intervalles de température de 4 à 6 °C qui varient selon le polymère. Ces valeurs sont similaires à celles publiées par Lutz et coll.³ pour des polyméthacrylates à courtes chaînes latérales OE (de 3 à 5 °C), mais sont plus larges que pour le PNIPAAm (le plus étudié des polymères présentant une LCST dans l'eau) qui subit une démixtion totale sur une gamme de température inférieure à 2 °C.⁴

Lorsque l'on s'intéresse au processus global correspondant à la démixtion et à la solubilisation des polymères (au chauffage et refroidissement), l'intervalle de la transition est naturellement plus large (de 6 à 8 °C). Comme nous l'observons par les mesures de transmission, la courbe de transition au refroidissement est décalée par rapport à la courbe de démixtion traduisant un léger retard au refroidissement. On note donc la présence d'une faible hystérèse ; celle-ci est typiquement observée entre les transitions de démixtion et de solubilisation pour ce genre de polymères.

Dans notre cas, l'hystérèse entre la transition au chauffage et au refroidissement est particulièrement faible et varie entre 0,5 et 2 °C selon la taille des polymères. Nous pouvons noter qu'elle diminue en augmentant la masse des polymères. Cette observation peut être due à un effet de densification des chaînes latérales lié à une congestion stérique plus importante en augmentant la taille des chaînes polymère. En effet, dans le régime oligomère les parties dendritiques volumineuses « profitent » des bouts de chaînes du polymère pour relaxer et réduire leurs contraintes stériques et donc à mesure que le \overline{DP}_n augmente ces contraintes deviennent plus marquées. La solubilisation et la démixtion concerne alors un nombre moins important de molécules d'eau, rendant la transition plus rapide. Des mesures complémentaires sont cependant nécessaires pour pouvoir confirmer cette hypothèse. L'hystérèse observée pour le polymère de plus grande taille (0,5 °C) est de l'ordre de grandeur des faibles valeurs décrites par Schlüter et coll. pour des polymères dendronisés thermosensibles de grandes masses.⁵

Une caractéristique importante des systèmes à base de segments OE par rapport au PNIPAAm est qu'ils présentent une plus faible hystérèse entre les cycles de chauffage et de refroidissement. Ce phénomène s'explique en termes de configuration des polymères dans l'état agrégé qui est complètement différent de celle observée pour le PNIPAAm. Pour ce dernier, une stabilisation inter-polymère par liaisons hydrogène a lieu (entre les protons de la

fonction amide et l'oxygène du groupe carbonyle). Ainsi, au refroidissement, une énergie supplémentaire doit être fournie pour rompre ces interactions qui sont à l'origine de l'hystérèse entre les transitions au chauffage et au refroidissement. Dans le cas des polymères à chaînes latérales OE, la cinétique de solubilisation est plus rapide car il n'y a pas de stabilisation par liaisons hydrogène de l'état agrégé. Cet état de fait a été décrit dans de récents travaux qui décrivent l'influence de l'incorporation d'oxyéthylène sur les cinétiques de transition.⁶

Intéressons nous maintenant aux valeurs de la température de démixtion. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 76, la température de démixtion se trouve elle aussi fortement influencée par la taille des chaînes polymères. Cette température augmente très nettement lorsque les masses molaires deviennent plus importantes. Ce comportement est surprenant car inverse à celui couramment observé pour les polymères thermosensibles. De manière générale, la température de point de trouble est peu influencée par la taille des chaînes polymères. En effet, le PNIPAAm et les polyméthacrylates à chaîne latérales OE sont relativement insensibles à des variations de masses molaires, même pour des degrés de polymérisation relativement faibles.⁷ Cependant lorsqu'une dépendance est observée, la température de transition a tendance à diminuer légèrement quand les masses augmentent. Cela est expliqué par un effet de densification qui facilite la déshydratation de la partie hydrophile.^{8,9}

Des travaux récemment publiés dans la littérature¹⁰⁻¹² décrivent une dépendance entre la la température de point de trouble et les masses molaires, similaire à nos observations. Cet effet est attribué à la présence de groupes ou de chaînes hydrophobes (de taille constante) aux deux extrémités de chaînes polymères de longueur variable. Le degré d'hydrophilie des polymères augmente donc lorsque le \overline{DP}_n augmente.

Ces systèmes ne peuvent cependant pas être comparés aux nôtres pour lesquels la balance hydrophile/hydrophobe reste constante quelle que soit la longueur des polymères. Tout au plus une très légère augmentation de l'hydrophobie doit apparaître avec l'augmentation du \overline{DP}_n par une réduction de la densité des chaînes OE due aux effets de relaxation aux extrémités des polymères.

Pour nos polymères, l'élévation de la température de démixtion avec l'augmentation du \overline{DP}_n peut être expliquée par plusieurs phénomènes. On peut d'abord envisager une contribution des domaines d'instabilité dans le diagramme de phase. On peut ainsi observer une dépendance en masse suite à une évolution de la largeur des domaines d'instabilité en fonction de la taille des polymères. On peut également envisager une contribution de la polymolécularité lorsque le \overline{DP}_n augmente. En effet la polymolécularité peut déplacer la valeur de la fraction volumique à laquelle apparaît la LCST vers le domaine de concentrations élevées comme cela a déjà été décrit.⁷ En pratique, cela a pour effet de décaler le diagramme de phase du système polymère-eau vers ces grandes concentrations.

Un autre effet sur la température de démixtion semble être lié à la dilution des chaînes polymères. En effet, l'augmentation du \overline{DP}_n (en régime dilué et à concentration massique constante) correspond à une dilution des macromolécules, à laquelle la température de démixtion doit être très sensible. Sur la Figure 77 est représentée en parallèle l'évolution de la température de démixtion en fonction du \overline{DP}_n et de la concentration molaire en macromolécules. Ce diagramme montre l'élévation de la température de démixtion avec la dilution des macromolécules. Il illustre bien que le phénomène d'agrégation est fortement lié à la concentration : il évolue comme le carré du nombre de macromolécules en présence.

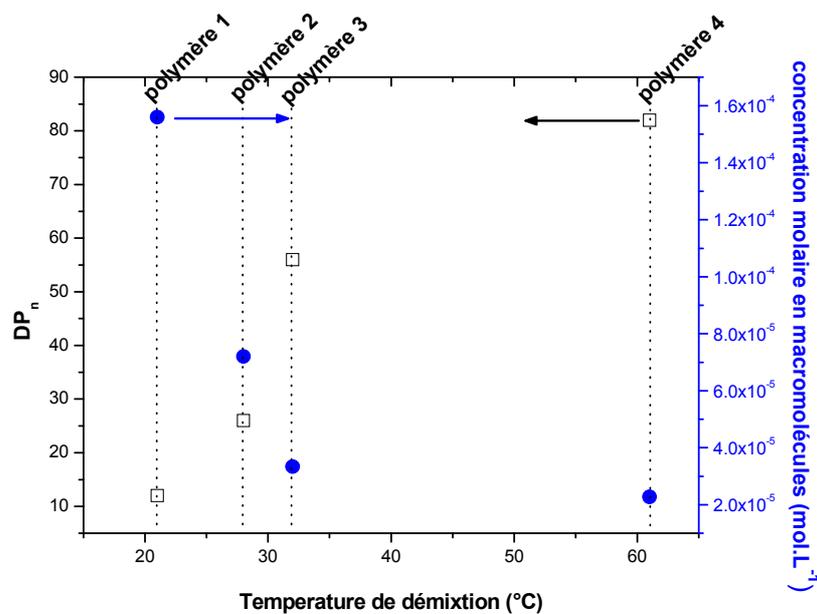


Figure 77. Evolution de la température de démixtion en fonction du \overline{DP}_n et de la concentration molaire des macromolécules.

Afin de confirmer l'influence de la concentration sur le phénomène de démixtion, nous avons mesuré la température du point de trouble, pour un représentant de nos polymères, le P(G₁bis-OE₃)₅₆ dans une gamme de concentrations allant de 1 à 10 g.L⁻¹ (de 1,11.10⁻⁵ mol.L⁻¹ à 11,1.10⁻⁵ mol.L⁻¹).

La Figure 78 illustre clairement la diminution de la température de démixtion avec l'augmentation de la concentration. Les différents résultats sont rassemblés dans le Tableau 18.

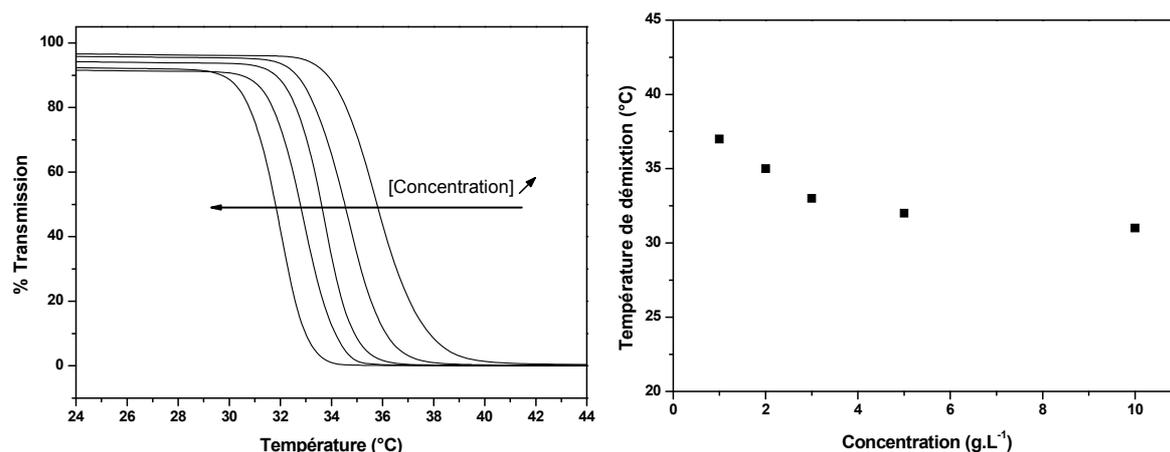


Figure 78. Evolution de la transmission en fonction de la température et évolution du point de trouble en fonction de la température pour le polymère P(G₁bis-OE₃)₅₆ pour différentes concentrations (1, 2, 3, 5 et 10 g.L⁻¹).

Tableau 18. Influence de la concentration sur la température de démixtion de P(G₁bis-OE₃)₅₆.

Entrée	Référence	Polymère	Concentration (g.L ⁻¹)	Concentration (mol.L ⁻¹)	$\Delta T_{\text{chauffage}}$ (°C)	Hystérèse (°C)	T _{démixtion} (°C)
1	JR147	P(G ₁ bis-OE ₃) ₅₆	1	1,11 10 ⁻⁵	6	1	37
2	JR147	P(G ₁ bis-OE ₃) ₅₆	2	2,22 10 ⁻⁵	6	1	35
3	JR147	P(G ₁ bis-OE ₃) ₅₆	3	3,34 10 ⁻⁵	4	1	33
4	JR147	P(G ₁ bis-OE ₃) ₅₆	5	5,57 10 ⁻⁵	4	1	32
5	JR147	P(G ₁ bis-OE ₃) ₅₆	10	11,1 10 ⁻⁵	4	1	31

Pour la gamme de concentration allant de 1 à 10 g.L⁻¹, la diminution de la température est de 6 °C. Dans ce domaine de concentrations, la température de démixtion varie peu avec la concentration. Cependant les PMMA à chaînes latérales OE se montrent encore moins sensibles à des variations de concentration du même ordre.³

Il est intéressant de noter que l'hystérèse entre le cycle de chauffage et de refroidissement reste faible et constante. En effet elle est de 1 °C pour toutes les concentrations mesurées,

signifiant que le processus de solubilisation est peu influencé par ces variations de concentrations.

La faible diminution de la température pour ce polymère dénote que la dilution des macromolécules n'est pas l'unique phénomène intervenant dans la dépendance des \overline{DP}_n sur la température de démixtion et que d'autres facteurs sont également à l'origine de cette observation.

En diminuant la fraction volumique de polymère (Φ) la température de démixtion augmente. Cela signifie que nous nous trouvons dans le domaine de concentration du diagramme de phase inférieur à celui de la LCST ($\Phi < \Phi_{LCST}$, cf. Figure 79), qui est par définition la fraction volumique du point de trouble le plus bas du diagramme.

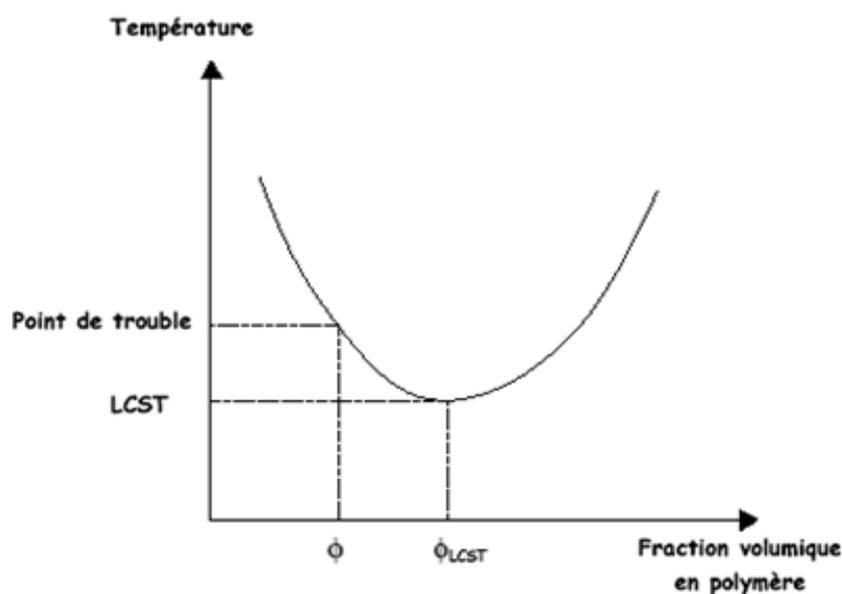


Figure 79. Diagramme de phase théorique d'un polymère à LCST.

II. Mise en évidence du phénomène d'agrégation par RMN ^1H

Une étude de la transition de phase a été effectuée par spectroscopie RMN ^1H à température variable. Nous avons préparé une solution à 40 g.L^{-1} de $\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_3)_{12}$ dans de l'eau deutérée et mesuré des spectres en fonction de la température. La Figure 80 représente les spectres enregistrés entre 10 et 35 °C.

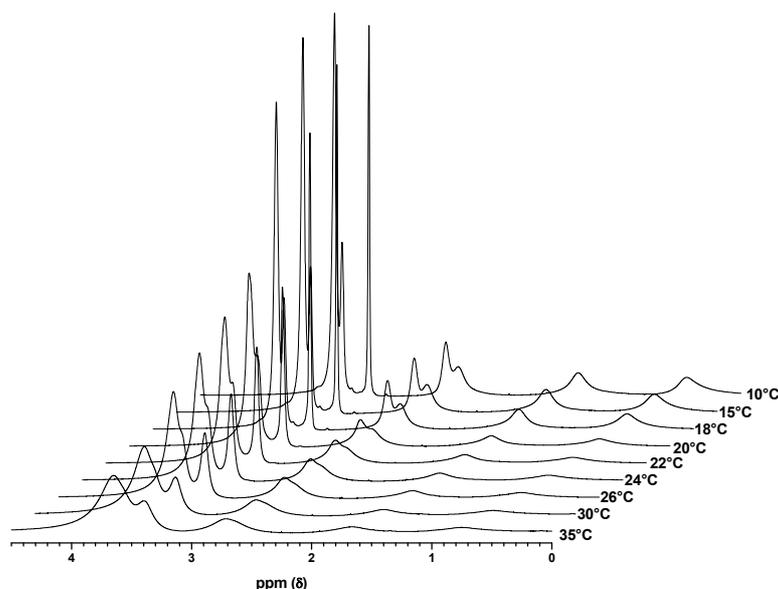


Figure 80. Spectres RMN ^1H à température variable de $\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_3)_{12}$ dans de l'eau deutérée.

Les spectres RMN obtenus permettent de visualiser le phénomène d'agrégation des polymères qui apparaît avec l'augmentation de la température. En élevant la température, l'ensemble des pics deviennent ainsi plus larges et diminuent en intensité. Cette observation témoigne de la déshydratation des chaînes latérales OE suivie d'une agrégation des polymères. En effet, l'élargissement et la diminution d'intensité traduisent plusieurs effets comme une diminution de la mobilité des chaînes polymères ou encore une contribution liée à la présence d'agrégats. Le processus commence à 18 °C et s'étend jusqu'à 35 °C. Cependant une nette variation est observée dans l'allure des pics entre 20 et 22 °C ce qui concorde bien avec la température de transition (21°C) déterminée préalablement par les mesures de transmission.

III. Etude thermodynamique par calorimétrie

Sachant que la démixtion/solubilisation d'un polymère dans l'eau s'accompagne d'une variation de chaleur, nous avons cherché à caractériser cette transition pour ces polymères par calorimétrie différentielle à balayage. Notons que la démixtion est un phénomène endothermique notamment associé à la rupture des liaisons hydrogène ainsi qu'à la désolvatation des polymères ^{4, 12}.

Nous avons effectué des mesures de flux de chaleur en utilisant des creusets en inox qui présentent l'avantage d'être parfaitement hermétiques. Nous avons mesuré le comportement thermique des solutions sur un intervalle de température allant de 10 à 90 °C avec une rampe de température de 2 °C.min⁻¹. Afin d'augmenter la sensibilité des mesures nous avons étudié

des échantillons de concentration plus importante (de 1 à 10 % massique). Le comportement thermique en milieu aqueux des polymères à chaînes latérales OE₃ P(G₁bis-OE₃) de différents \overline{DP}_n est représenté sur la Figure 81.

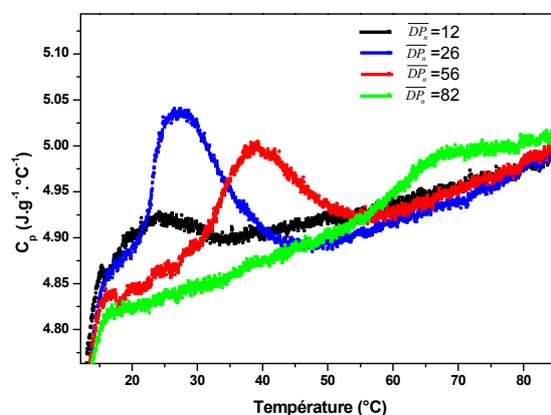


Figure 81. Comportement thermique des P(G₁bis-OE₃) en fonction du degré de polymérisation à une concentration de 10 % massique (100 g.L⁻¹).

Tableau 19. Propriétés thermiques des solutions aqueuses des polymères P(G₁bis-OE₃).

Entrée	Référence	Polymères	ΔH^a (J.g ⁻¹)	T ^b (°C)
1	JR069	P(G ₁ bis-OE ₃) ₁₂	0,4	24
2	JR171	P(G ₁ bis-OE ₃) ₂₆	1,5	34
3	JR147	P(G ₁ bis-OE ₃) ₅₆	1,2	38
4	JR146	P(G ₁ bis-OE ₃) ₈₂	0,4	67

^a Variation d'enthalpie de la transition ^b Température correspondant au maximum du pic endothermique.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 81, chaque thermogramme présente un pic correspondant à une variation de chaleur (endotherme). Ces endothermes apparaissent sur des domaines de température relativement larges puisque nous observons par cette technique l'ensemble du processus de démixtion alors que les mesures de transmission n'indiquent que la gamme de température correspondant au début de la formation d'agrégats de la taille de la longueur d'onde de la lumière d'analyse. Les deux mesures ne correspondent donc pas au même phénomène physique.

Nous observons une tendance similaire à celle observée par les mesures de transmission, à savoir une nette dépendance de la température avec la taille des chaînes polymères.

C. Etude de la structure par diffusion de rayons X aux petits angles

Dans les parties précédentes nous avons vu que nos polymères dendronisés à chaînes OE ne présentent pas de phénomènes d'auto-organisation de type cristal liquide, à l'inverse d'autres systèmes analogues synthétisés au laboratoire, où les chaînes OE sont remplacées par des chaînes perfluorées ou par des motifs siloxanes.^{13, 14} Ces polymères dendronisés à enveloppe perfluorée ou siloxane s'auto-organisent en masse, pour donner lieu à des mésophases de type colonnaire. L'analyse des paramètres structuraux obtenus par combinaison de la diffraction des rayons X et de la dilatométrie avait permis de montrer que la chaîne polymère est quasi-étirée et entourée par une coque formée par les groupes terminaux, cette coque se repliant en calottes en bout de chaîne polymère. L'organisation colonnaire résulte alors de l'association de ces objets en chapelets et de ces chapelets, en un réseau bidimensionnel hexagonal.

Dans le cas de nos composés, une telle auto-organisation n'a pas pu être mise en évidence, ni en masse, ni en présence de solvant. Cette différence de propriétés peut être le résultat du moindre degré de congestion du dendrimère se traduisant par une moindre rigidification du polymère, du fait des greffons beaucoup moins volumineux que dans le cas des travaux antérieurs. Toutefois, le caractère amphipathique des chaînes oligo-oxyéthylène est très différent de celui des chaînes fluorées ou siloxanes et il n'est pas certain que l'accroissement du degré de congestion eût suffi à lui-seul, à induire une organisation liquide-cristalline.

Si nos composés ne présentent pas d'auto-organisation en masse, ils sont en revanche solubles dans l'eau et dans les solvants organiques, ce qui ouvre la voie à la caractérisation de la structure des objets isolés, par diffusion du rayonnement en solution diluée. Dans cet objectif, deux projets ont été déposés pour des campagnes de mesures de diffusion des rayons X et des neutrons, à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) et au LLB (Laboratoire Léon Brillouin), respectivement. Les deux projets ont été acceptés et les campagnes de mesures sont prévues pour janvier-février 2009. Entre-temps, des mesures préliminaires par diffusion des rayons X ont été entreprises à l'Institut Charles Sadron (ICS) de Strasbourg, en collaboration avec M. Rawiso et B. Heinrich, pour commencer à caractériser la structure des polymères en solution diluée. Le protocole de ces expériences et les principaux résultats sont présentés ci-après.

I. Protocole et caractéristiques du polymère étudié

En pratique, les expériences ont été menées sur le diffractomètre NanoStar de Bruker-AXS, monté sur un générateur à tube scellé. Le faisceau ponctuel $\text{CuK}\alpha$ est monochromatisé et parallélisé avec deux miroirs multicouches paraboliques croisés. Toute la ligne, de la cupule d'entrée au puits, est sous vide primaire. La température de l'échantillon, contenu dans une cuve scellée d'épaisseur 1 mm avec fenêtres de mica, est contrôlée avec un four développé au laboratoire. La détection est réalisée avec un détecteur à gaz HiStar de Bruker-AXS. Dans la configuration utilisée pour réaliser nos mesures, la distance échantillon-détecteur est de 1 mètre.

Deux échantillons du même polymère et à la même concentration de 1% dans l'eau deutérée (D_2O) et dans le THF deutéré (TDF) ont été mesurés sur cette ligne de diffusion à la même température de 15°C. Il n'a pas été possible de réaliser de mesures au-delà de la LCST, car le polymère précipite et sédimente pendant les expériences, qui nécessitent des durées d'acquisition pouvant dépasser la journée sur le montage de l'ICS.

Le polymère étudié est le $\text{P}(\text{G}_1\text{bis-OE}_3)_{26}$ (JR070). Il présente les caractéristiques suivantes :

- $\overline{DP}_n = 26$
- $I_p = 1,10$
- Taux de greffage : 98%
- Volume du motif monomère : $V_{\text{motif}} = 2240 \text{ \AA}^3$

Celui-ci se calcule à partir de mesures dilatométriques effectuées sur le polymère dendronisé de départ (travaux réalisés antérieurement lors de la thèse de Firmin Moingeon), de mesures du volume moléculaire partiel des greffons (calculé à partir de la densité de petites molécules) et du taux de greffage, avec une précision comprise entre 1 et 2 %.

Il en résulte le volume du polymère moyen en nombre suivant :

$$V_n = \overline{DP}_n \times V_{\text{motif}} + 2 \times V_{\text{terminaisons}} = 58200 \text{ \AA}^3$$

Le volume du polymère moyen en masse, qui est celui « vu » en diffusion des rayons X, est donc le suivant :

$$V = V_w = I_p \times V_n = 64,1.10^3 \text{ \AA}^3$$

II. Etude préliminaire de la structure par diffusion des rayons X aux petits angles

Les deux courbes de diffusion des rayons X réalisées à 15°C pour les solutions à 1% du polymère JR070 en solution dans D₂O et TDF, respectivement, sont présentées dans la Figure 82, après avoir été renormalisées au facteur de forme $G(q) = V \times P(q)$ avec l'invariant de Porod, V représentant le volume sec de l'objet.^{15, 16}

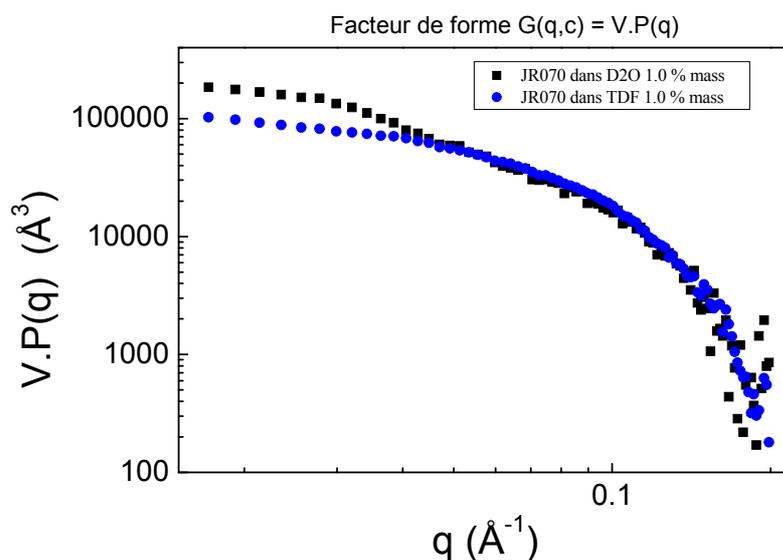


Figure 82. Courbes de diffusion dans D₂O et TDF après renormalisation avec l'invariant de Porod.

On constate que les domaines intermédiaires et asymptotiques ($qR_g > 1$, R_g étant le rayon de giration de l'objet) des courbes de diffusion dans D₂O et TDF se superposent, indiquant que le volume et la forme des objets sont indépendants de la nature du solvant. Ce résultat est conforme à nos attentes : d'une part, il est peu probable que les solvants choisis présentent suffisamment d'affinité avec les chaînes oxyéthylène pour s'insérer entre les greffons et gonfler l'enveloppe OE du polymère. D'autre part le système est suffisamment proche de la congestion pour interdire le repliement du polymère et la forte incorporation de solvant associée. En revanche, les deux courbes s'écartent considérablement dans le domaine de Guinier ($qR_g < 1$), les amplitudes plus élevées du facteur de forme pour la solution aqueuse révèlent la formation d'agrégats, ou la présence d'agrégats plus gros en milieu aqueux qu'en milieu TDF.

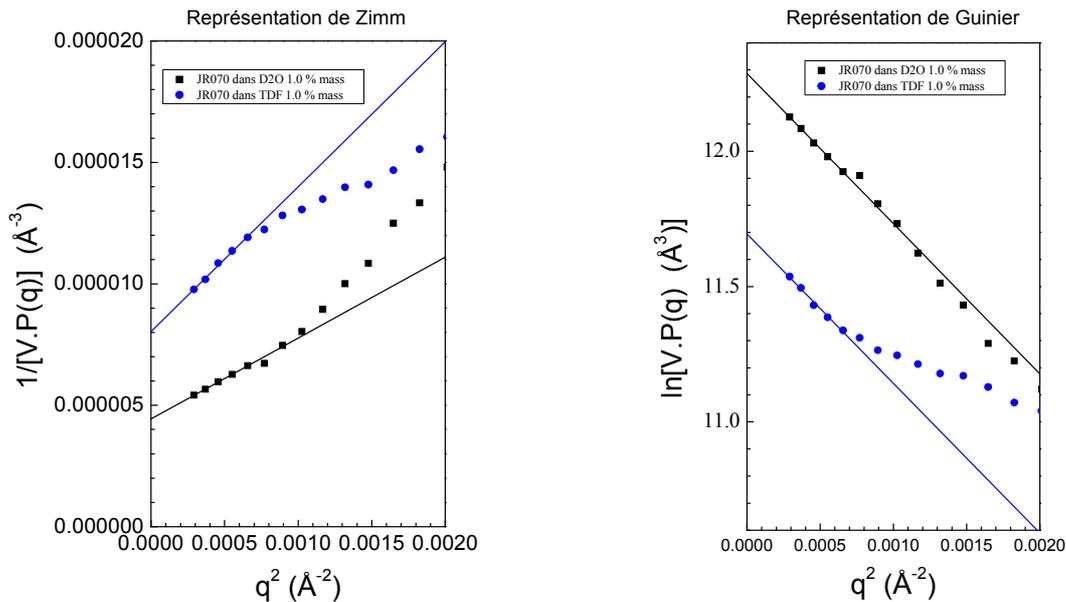


Figure 83. Représentations de Zimm et de Guinier du facteur de forme dans le domaine de Guinier.

Dans les représentations de Zimm et de Guinier de l'intensité diffusée dans le domaine de Guinier, l'ordonnée à l'origine est reliée au volume de l'objet diffusant et la pente, à son rayon de giration. Le volume de l'objet diffusant déduit des 2 représentations est voisin de $3,5 \times V_w$ dans le cas de la solution dans D_2O et de $1,9 \times V_w$ dans le cas de la solution dans TDF (Figure 83). Le rayon de giration dans le domaine de Guinier dépend du volume, mais aussi de la forme et du rapport d'aspect de l'objet diffusant. Cependant, les deux représentations donnent exactement la même valeur du rayon de giration pour les 2 solutions, soit 47 \AA pour la représentation de Zimm et 41 \AA pour celle de Guinier, ce qui est incohérent avec l'écart dans les ordonnées à l'origine. En fait, vu qu'il est établi qu'il y a formation d'agrégats, il suffit qu'il y ait la présence de quelques gros agrégats pour que l'approximation de Guinier ($qRg < 1$) cesse d'être valable, retirant tout sens physique aux deux représentations.

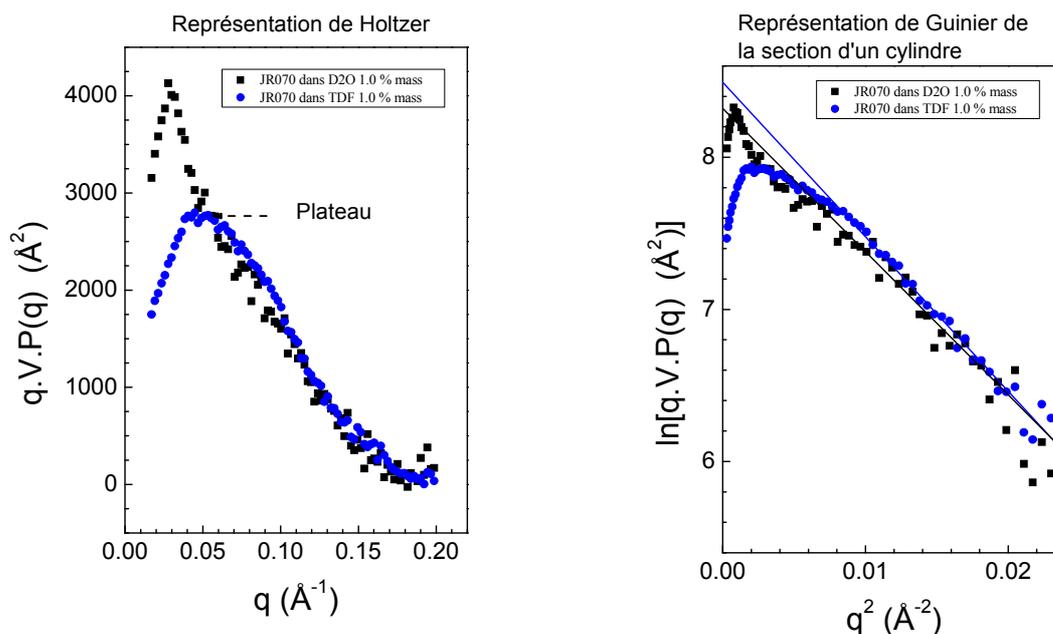


Figure 84. Représentations de Holtzer et de Guinier de la section du cylindre, pour la variation du facteur de forme dans le domaine intermédiaire.

Dans le domaine intermédiaire et pour un objet cylindrique, la représentation de Holtzer permet de mettre en évidence le domaine de dépendance en $1/q$ du facteur de forme caractéristique de la section du cylindre, qui précède le domaine de décroissance exponentielle lié à la section du cylindre (approximation de Guinier de la section). Comme le rapport d'aspect de nos polymères n'est pas très différent de l'unité on s'attend à un plateau de Holtzer de faible extension. C'est bien ce qui est observé dans le cas de la solution dans TDF : de l'ordonnée de ce plateau, on déduit un diamètre de cylindre de 33 \AA (Figure 84). Le fait que ce plateau n'existe pas pour la solution aqueuse est très probablement dû à la contribution résiduelle des hétérogénéités liées aux agrégats. Quoiqu'il en soit les deux courbes se superposent à plus grand q et un diamètre de cylindre de 40 \AA est déduit de la décroissance du terme de section en représentation de Guinier. La déviation par rapport à la linéarité observée au début du régime intermédiaire montre bien que la valeur déduite du plateau de Holtzer est faussée, vraisemblablement en raison du faible rapport d'aspect et peut-être aussi de la contribution des agrégats.

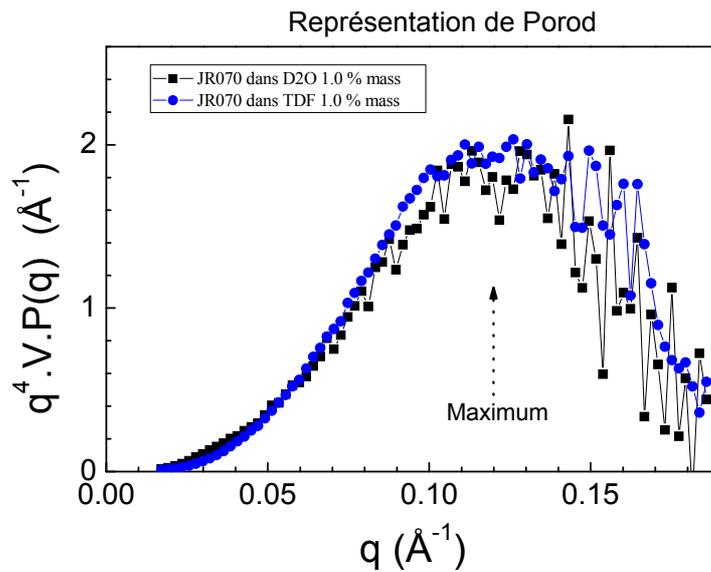


Figure 85. Représentations de Porod du facteur de forme dans le domaine asymptotique.

Dans le domaine asymptotique, le facteur de forme décroît en $1/q^4$ avec un facteur de proportionnalité $2 \square S/V$, S et V représentant la surface et le volume de l'objet diffusant. Se superposent à cette variation les oscillations caractéristiques de la section du cylindre. Quoique bruitée, la première de ces oscillations est clairement visible dans la représentation de Porod de la Figure 85. Aux incertitudes près, les courbes associées aux solutions dans D_2O et TDF se superposent, confirmant l'absence d'influence du solvant sur la surface de l'objet et donc sur le volume et la forme de cet objet diffusant. De la position du maximum de l'oscillation visible sur le cliché, on déduit un diamètre du cylindre de 40 \AA , en parfait accord avec la valeur déterminée dans le régime intermédiaire.

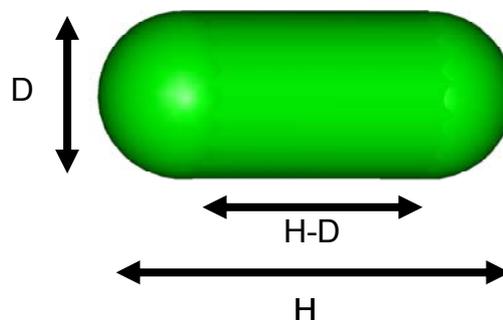


Figure 86. Modèle structural du polymère dendronisé : cylindre de hauteur H et de section D , terminé par deux hémisphères de diamètre D .

Avec une seule oscillation, il est un peu délicat de mesurer l'ordonnée du plateau de Porod. Néanmoins, on peut estimer que cette valeur est de l'ordre de l'unité. En reprenant le modèle développé antérieurement¹³ pour des polymères dendronisés analogues présentant une auto-organisation mésomorphe, la hauteur H peut être calculée à partir du volume du dendrimère et du diamètre D déterminé à partir des domaines intermédiaire et asymptotique.¹³ Le calcul donne une hauteur H de 64 Å, une surface de 8080 Å² et un facteur $2 \square S/V$ de 0,79 Å⁻¹, en accord avec l'ordre de grandeur de l'ordonnée du plateau de Porod.

Pour conclure, cette étude préliminaire par diffusion de rayons X aux petits angles a permis d'étudier la structure de nos polymères dendronisés à branches OE en solution dans l'eau et le THF deutérés. La superposition des courbes de diffusion dans les domaines intermédiaire et asymptotique indiquent que le volume et la forme des dendrimères sont identiques, ce qui permet d'écarter les phénomènes de gonflement liés à la présence de solvant. Ces mesures aux grands vecteurs de diffusion q sont compatibles avec le modèle structural proposé, consistant en un cylindre terminé par des hémisphères. La mesure de la section du cylindre dans le même domaine de q et la connaissance du volume moléculaire, obtenu par une autre méthode, ont permis de définir entièrement notre modèle.

Aucune information structurale sur les objets isolés ne peut être tirée des mesures aux bas angles, car il y a clairement formation d'agrégats dans le cas de la solution dans D₂O et très probablement pour celle dans TDF, de sorte que l'approximation de Guinier n'est pas valable dans le domaine de vecteurs de diffusion exploré par le NanoStar.

Des études complémentaires à haut flux par diffusion des rayons X (à l'ESRF, Grenoble) et de neutrons (au LLB à Saclay) permettront de caractériser plus encore la structure de nos polymères dendronisés. Nous nous intéresserons tout particulièrement à suivre l'évolution de la conformation des polymères en fonction de la température et de l'ajout d'ions argent.

D. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit le comportement en milieu aqueux des polymères dendronisés hyperfonctionnalisés par des motifs oxyéthylènes dans les domaines concentrés et dilués.

La première partie a permis de montrer que les différents polymères synthétisés ne présentent pas d'organisation supramoléculaire de type cristal-liquide dans les domaines de concentrations élevées. L'absence de biréfringence par observation au microscope optique polarisant dans les domaines de concentration de 50 à 95 % en masse montre en effet que ces polymères ne présentent pas de phase mésomorphes de type lyotrope. Une anisotropie de forme pas suffisamment marquée (par un rapport diamètre/longueur trop faible) peut expliquer cette absence d'organisation. La forte densité de chaînes OE englobant la partie hydrophobe doit également y contribuer en atténuant le caractère amphiphile de la macromolécule.

La seconde partie consacrée au comportement de ces polymères en milieu aqueux dilué a mis en évidence l'influence de la densité et de la longueur des segments OE sur la solubilité des macromolécules. Nous observons que les polymères tri-dendronisés, qui ont la densité de chaînes hydrophiles la plus forte, sont totalement solubles dans l'eau. Pour les polymères bi-dendronisés en revanche, des comportements différents sont mis en évidence. Les chaînes latérales composées de deux segments OE ne suffisent pas à contrebalancer l'effet hydrophobe du squelette polystyrène rendant les différents polymères $P(G_{1bis-OE_2})$ insolubles dans l'eau. Les polymères greffés par des chaînes à trois segments OE, deviennent par contre solubles mais leur miscibilité est fonction de la température : ils subissent une démixtion au chauffage et présentent donc une LCST en milieu aqueux.

L'étude du comportement thermosensible de cette série de polymères par des mesures de point de trouble a mis en évidence un comportement thermique homogène pour tous les polymères étudiés. Les transitions de phases s'effectuent sur une faible gamme de température (entre 6 et 8°C) et avec une très faible hystérèse (entre 0,5 et 2°C) lors des cycles de chauffage et de refroidissement. Une très nette influence de la masse moléculaire sur la température de démixtion a également été mise en évidence. En effet, on observe une augmentation de la température de démixtion avec la masse moléculaire des polymères, ce qui dénote un comportement inverse de celui généralement décrit. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène, comme une augmentation des domaines d'instabilité en fonction de

la taille des polymères, un effet de la polymolécularité qui peut décaler les diagrammes de phases vers les plus grandes concentrations, ou encore un effet de la dilution des macromolécules.

Les études par RMN ^1H ainsi que par calorimétrie différentielle à balayage concordent bien avec les mesures de transmission par spectrophotométrie. Ces techniques permettent de visualiser le phénomène de démixtion dans sa globalité et révèlent que celle-ci se déroule sur une large gamme de température.

La dernière partie de ce chapitre décrit les premiers résultats de diffusion de rayons X aux petits angles. Des mesures réalisées dans l'eau et le THF deutérés ont permis d'étudier la structure d'un polymère bi-dendronisé fonctionnalisé par des segments OE_3 . La superposition des courbes de diffusion dans les domaines intermédiaires et asymptotiques permettent d'écarter les phénomènes de gonflement liés à la présence de solvant. Les interprétations des grands vecteurs de diffusion q permettent de valider le modèle structural proposé, consistant en un cylindre terminé par des hémisphères. Les diamètres de section du cylindre ($\sim 40 \text{ \AA}$) et de hauteur ($\sim 65 \text{ \AA}$) nous indiquent un rapport d'aspect proche de l'unité comme on pouvait raisonnablement s'y attendre, compte tenu du faible degré de polymérisation du polymère étudié ($\overline{DP}_n = 26$).

E. Bibliographie

- (1) Neugebauer, D. *Polymer International*. **2007**, *56*, 1469-1498.
- (2) Lutz, J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2008**, *46*, 3459-3470.
- (3) Lutz, J.; Akdemir, O.; Hoth, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13046-13047.
- (4) Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163-249.
- (5) Li, W.; Zhang, A.; Feldman, K.; Walde, P.; Schlüter, A. D. *Macromolecules*. **2008**, *41*, 3659-3667.
- (6) VanDurme, K.; VanAssche, G.; Aseyev, V.; Raula, J.; Tenhu, H.; VanMele, B. *Macromolecules*. **2007**, *40*, 3765-3772.
- (7) Siow, K. S.; Delmas, G.; Patterson, D. *Macromolecules*. **1972**, *5*, 29-34.
- (8) Han, S.; Hagiwara, M.; Ishizone, T. *Macromolecules*. **2003**, *36*, 8312-8319.
- (9) Haba, Y.; Harada, A.; Takagishi, T.; Kono, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12760-12761.
- (10) Hua, F.; Jiang, X.; Li, D.; Zhao, B. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2006**, *44*, 2454-2467.
- (11) Jiang, X.; Zhao, B. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2007**, *45*, 3707-3721.
- (12) Kujawa, P.; Segui, F.; Shaban, S.; Diab, C.; Okada, Y.; Tanaka, F.; Winnik, F. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 341-348.
- (13) Moingeon, F. *Synthèse de polymères dendronisés par polymérisation anionique vivante et fonctionnalisation de leur surface*. **2006**, Thèse de doctorat, Strasbourg.
- (14) Moingeon, F.; Roeser, J.; Masson, P.; Arnaud, F.; Méry, S. *Chem. Commun.* **2008**, 1341-1343.
- (15) Schmidt, R.; Schmutz, M.; Mathis, A.; Decher, G.; Rawiso, M.; Mesini, P. *Langmuir*. **2002**, *18*, 7167-7173.
- (16) Porod, G. *Small Angle X-ray Scattering*. **1982**, O. Glatter and O. Kratky Eds., Academic Press, page 17.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était double. Dans un premier temps il s'agissait de préparer des séries de polystyrènes dendronisés porteurs en périphérie de courtes branches oxyéthylènes (OE). Pour cela, deux voies de synthèse ont été testées. Nous avons également fait varier des paramètres structuraux comme la longueur de la chaîne polymère, la densité des branches oxyéthylènes (6 ou 9 par unités monomère) et leur longueur (2 ou 3 segments OE). Dans un second temps, nous avons cherché à caractériser les propriétés de ces macromolécules à enveloppe oxyéthylène. Nous voulions étudier les propriétés de complexation ionique de ces systèmes et préciser notamment l'influence de la densité des chaînes coordinantes OE. Nous souhaitions également étudier le comportement en milieu aqueux, en nous intéressant tout particulièrement aux phénomènes d'auto-organisation de type cristal liquide et aux variations de la solubilité en fonction de la température et du caractère amphiphile des macromolécules. Enfin, par des études préliminaires par diffusion des rayons X nous espérons pouvoir mettre en évidence l'anisotropie de forme de ces macromolécules induite par les effets d'encombrement stérique.

S'agissant de la préparation de ces polymères, deux voies de synthèse distinctes ont été utilisées. La première, en deux étapes, a conduit aux meilleurs résultats. L'étape de polymérisation anionique de macromonomères à branches allyles a tout d'abord permis de préparer différentes séries de polymères à surface fonctionnalisable. L'optimisation des conditions de polymérisation, en particulier le remplacement du THF généralement utilisé comme solvant par du 1,2-diméthoxyéthane, a permis d'atteindre des degrés de polymérisation élevés ($DP \sim 80$), avec cependant une légère augmentation de la distribution en masse des polymères. La fonctionnalisation des branches allyles par des chaînes OE, effectuée par addition radicalaire de chaînes OE terminées par une fonction thiol, s'est révélée également très efficace. L'optimisation des conditions opératoires a permis dans tous les cas d'atteindre des taux de fonctionnalisation de 95% minimum et d'assurer l'absence de défauts significatifs de greffage, sans réaction de couplages inter-polymères. L'addition radicalaire de thiols, très efficace et sélective, s'effectue dans des conditions douces. Compatible avec un

grand nombre de groupements chimiques, elle constitue donc un outil puissant pour moduler les propriétés de macromolécules.

La seconde voie de synthèse, en une étape, par polymérisation radicalaire classique s'est révélée peu concluante et nécessite encore d'être optimisée. Les essais réalisés en milieu très concentré mettent en évidence la difficulté de polymérisation des macromonomères et la nécessité d'utiliser des taux d'amorceur élevés, qui s'accompagnent de réactions de couplages inter-polymères.

Les propriétés thermiques des polymères synthétisés ont été caractérisées par analyse enthalpique différentielle. Cette technique a permis de montrer le caractère purement amorphe de ces composés et d'observer deux événements thermiques à des températures relativement basses. Le premier, correspondant aux transitions des segments OE constituant l'enveloppe de la macromolécule, se situe aux environs de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le second, lié à la partie centrale du polymère est moins marqué et s'étend sur une large gamme de température, de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Des expériences d'extraction liquide-liquide ont permis tout d'abord de tester l'affinité de ces polymères vis-à-vis d'une large gamme de cations métalliques et de montrer que l'argent est le seul cation métallique extrait de manière significative (%E \sim 85). Le comportement similaire des polymères et des monomères suggère que cette propriété est certainement liée à la présence sur les chaînes latérales d'atomes de soufre, présentant une forte affinité pour les ions à caractère « mou » comme l'argent et non (ou très peu) à un effet de densification des chaînes au sein des polymères. La microcalorimétrie de titrage isotherme a ensuite permis de confirmer la sélectivité de ces composés et d'accéder à des informations plus détaillées sur la nature et la stabilité des complexes de l'argent. Nous avons pu montrer avec les polymères bi- et tri-dendronisés la formation d'espèces incorporant deux cations par unité monomère, dont les constantes de stabilité sont de l'ordre de 8 unités logarithmiques. Les résultats montrent que le terme enthalpique est fortement prédominant dans la stabilisation des complexes dont l'origine est bien la forte affinité des atomes de soufre pour l'argent.

Enfin, le comportement en milieu aqueux de ces polymères amphiphiles a été étudié dans une gamme étendue de concentrations. Aucune organisation supramoléculaire de type cristal-liquide n'a pu être mise en évidence pour les différents polymères synthétisés dans les

domaines de concentrations élevées variant de 50 à 95 % en masse. Cette absence d'organisation peut s'expliquer par une anisotropie de forme peu marquée ainsi que par la forte densité de chaînes OE autour de la partie hydrophobe, atténuant le caractère amphiphile de la macromolécule. En milieu dilué, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la densité et de la longueur des segments OE sur la solubilité des macromolécules. Les polymères tri-dendronisés, de densité de chaînes hydrophiles la plus forte, se sont avérés être totalement solubles dans l'eau. Les polymères bi-dendronisés, en revanche, ont un comportement différent en fonction de la longueur des chaînes latérales. La présence de deux segments OE sur ces chaînes ne suffit pas à contrebalancer l'effet hydrophobe du squelette polystyrène rendant les polymères insolubles dans l'eau. Avec un segment supplémentaire, les polymères présentent une LCST. L'étude du comportement thermosensible de cette série de polymères a révélé la nature homogène des transitions dans une faible gamme de température avec une faible hystérèse. Un tel comportement est bien décrit pour les polymères à base de POE présentant une LCST. Cette étude a également mis en évidence une très nette augmentation de la température de démixtion avec la masse moléculaire des polymères, contrairement à ce qui est généralement observé. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène, à savoir une augmentation des domaines d'instabilité en fonction de la taille des polymères, un effet de la polymolécularité qui peut décaler les diagrammes de phases vers les plus grandes concentrations, ou encore un effet de la dilution des macromolécules.

Des résultats préliminaires de diffusion de rayons X aux petits angles d'un polymère bi-dendronisé fonctionnalisé par trois segments OE ont enfin permis de valider le modèle structural proposé, consistant en un cylindre terminé par des hémisphères. Les dimensions du cylindre (diamètres de section ~ 40 Å et hauteur ~ 65 Å), obtenus à partir des grands vecteurs de diffusion q , indiquent un rapport d'aspect proche de l'unité comme on pouvait s'y attendre, compte tenu du faible degré de polymérisation du polymère étudié ($\overline{DP}_n = 26$).

A l'issue de ce travail de thèse, plusieurs perspectives peuvent être envisagées.

En ce qui concerne la préparation des polymères, une optimisation de la voie de synthèse en deux étapes semble difficile puisque l'essentiel des paramètres a déjà été exploré pour la première étape de polymérisation anionique (l'étape limitante) et que des greffages quasi-quantitatifs sont déjà atteints pour la seconde étape. En revanche plusieurs options sont envisageables pour obtenir des polymères de grandes masses par préparation directe. Des

approches prometteuses seraient la polymérisation radicalaire en milieu CO₂ supercritique ou encore la polymérisation par métathèse, cette dernière ayant déjà prouvé son efficacité pour la polymérisation de systèmes fortement encombrés.

S'agissant des propriétés de reconnaissance ionique, une étude plus approfondie à partir de molécules modèles permettrait de mieux comprendre l'origine de la sélectivité pour le cation argent. Une étude systématique en faisant varier différents paramètres structuraux (présence et localisation des ponts thioéther, rôle des atomes de silicium, degré de ramification du dendron...) est ainsi envisageable pour préciser les facteurs influençant les propriétés de reconnaissance ionique de ces polymères.

Enfin, la compréhension de la structure et de la morphologie de ces nano-objets à enveloppe oxyéthylène ainsi que leur évolution en fonction de paramètres chimiques et environnementaux passe par l'étude par diffusion du rayonnement en solution diluée. Ce type d'études sera réalisé au début de l'année 2009 par deux campagnes de mesures de diffusion des rayons X et des neutrons, à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) et au LLB (Laboratoire Léon Brillouin), respectivement. Ces mesures devraient contribuer à la compréhension des mécanismes d'agrégation et de changements de conformation liés à la présence d'une LCST dans l'eau. Les expériences qui vont être effectuées permettront l'étude d'un même échantillon en solution dans D₂O en fonction de la température. Cette étude permettra de suivre la cinétique de l'agrégation, jusqu'au voisinage de la LCST, lorsque les agrégats deviennent de taille infinie, et peut-être au-delà si des informations sur la structure interne des flocs encore en suspension peuvent être tirés de l'intensité diffusée.

La complexation sélective des cations argent en solution pourra également faire l'objet d'une étude plus poussée par diffusion du rayonnement. Ces mesures devraient nous renseigner sur l'effet du dopage des polymères par de l'argent et permettre notamment de suivre l'évolution de la structure des macromolécules lors de la complexation, qui doit induire un gonflement et une rigidification des polymères.

Une application de nos systèmes serait de tenter de combiner les propriétés de démixtion et de complexation de nos polymères mises en évidence par ces travaux de thèse. En effet, on peut imaginer d'établir un protocole de récupération de l'ion argent basé sur l'affinité des macromolécules pour l'ion argent et la formation d'agrégats thermostimulée. On peut ainsi envisager un cycle de récupération basé sur i/ l'extraction sélective de l'argent (à T < LCST),

ii/ l'isolement du polymère chargé sous la forme agrégée (à $T > LCST$), puis iii/ la séparation de l'élément argent et la régénération du polymère qui peut être effectuée de plusieurs manières : par osmose, par réduction de l'argent ou par précipitation de sels par exemple.

Annexes

Appareils et services

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE 300 (300 MHz). La référence interne correspond au pic du solvant non deutéré (CHCl_3 : 7,27 ppm en RMN ^1H et 77,0 ppm en RMN ^{13}C ; MeOH : 3,31 ppm en RMN ^1H ; H_2O : 4,79 ppm en RMN ^1H).

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service analytique de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

La détermination des masses molaires a été effectuée dans le THF, avec un chromatographe Waters muni de cinq colonnes PLGel 10 μm Mixed B. Trois moyens de détection ont été utilisés : un réfractomètre différentiel (SHIMADZU RID-10A), un spectromètre UV (SHIMADZU SPD-10A) (deux longueurs d'onde utilisées : $\lambda = 254 \text{ nm}$ et $\lambda = 280 \text{ nm}$) et un détecteur à diffusion de lumière multi-angles MALLS (Wyatt DAWN DSP) (longueur d'onde du laser : $\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Les deux premiers détecteurs (Réfractomètre Différentiel et spectromètre UV) sont étalonnés avec des échantillons de polystyrène.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre FT-IR Digilab Excalibur FTS 3000.

Les mesures de thermogravimétrie ont été effectuées sur un appareil TA Instruments SDTQ600. La perte de masse est évaluée par chauffage sous air, à une vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, jusqu'à $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les observations au microscope optique polarisant ont été effectuées à l'aide du modèle Ortoplan de Leitz-Wetzlar équipé d'une platine chauffante reliée à une unité de commande FP80 de Mettler.

Les thermogrammes de calorimétrie différentielle de balayage ont été enregistrés sur un appareil TA Instruments Q1000, muni d'un système de refroidissement LNCS (Liquid Nitrogen Cool System) permettant de faire des mesures à basse température jusqu'à $-150 \text{ }^\circ\text{C}$. Les composés à étudier (environ 5 mg) sont placés dans des creusets en aluminium d'une capacité de 10 μL . Les mesures ont été effectuées sous balayage d'azote, à des vitesses de

chauffage et de refroidissement de 5 et 2 °C.min⁻¹. Les mesures avec modulation de température ont été effectuées sous balayage d'azote à des vitesses de chauffage de 0,1 °C.min⁻¹ et une modulation de ±0.11 °C toutes les 40 secondes. Les solutions aqueuses (~30 µL) sont placées dans des creusets en inox hermétiques d'une capacité de 80 µL. Les mesures sont effectuées sous balayage d'azote, à des vitesses de chauffage et de refroidissement de 2 °C.min⁻¹.

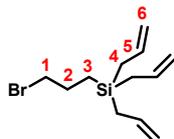
Les mesures de transmission en solution aqueuse ont été réalisées sur un appareil Uvikon XL doté d'un thermostat régulé par effet Peltier. Le pourcentage de transmission à 500 nm est relevé toutes les minutes au cours de cycle de chauffage et de refroidissement effectués à une vitesse de 1 °C.min⁻¹.

Les mesures de diffusion ont été effectuées sur un diffractomètre NanoStar de Bruker-AXS, monté sur un générateur à tube scellé. Le faisceau ponctuel CuK α est monochromatisé et parallélisé avec deux miroirs multicouches paraboliques croisés. Toute la ligne, de la cupule d'entrée au puits, est sous vide primaire. La température de l'échantillon, contenu dans une cuve scellée d'épaisseur 1 mm avec fenêtres de mica, est contrôlée avec un four développé au laboratoire. La détection est réalisée avec un détecteur à gaz HiStar de Bruker-AXS. Dans la configuration utilisée pour réaliser nos mesures, la distance échantillon-détecteur est de 1 mètre.

Le gel de silice Si 60 (40-63 µm) commercialisé par Merck a été utilisé pour les colonnes de chromatographie sur silice ; le gel Bio-Beads S-X1 commercialisé par Bio-Rad, ayant un domaine de séparation de masses de 600 à 14000 g.mol⁻¹, a été utilisé pour les colonnes de chromatographies par exclusion stérique ; des gels de silice de type 60 F254 sur feuillets d'aluminium commercialisé par Merck ont été utilisés pour les chromatographies sur couche mince ; tous les solvants anhydres ont été obtenus par distillation sous argon sur un desséchant approprié (Et₂O et THF sur sodium/benzophénone ; CH₂Cl₂ sur P₂O₅). Les autres solvants anhydres sont commerciaux (DMF, éthanol absolu, méthanol absolu, toluène). Tous les produits et réactifs commerciaux ont été utilisés sans traitement préalable (sauf indication contraire).

Synthèse des Dendrons

Composé : Dendron G₁-allyl



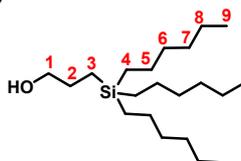
3-bromopropyltriallylsilane :

La synthèse de ce composé est effectuée intégralement sous atmosphère d'argon. Une solution de bromure d'allyle (38 mL ; 0,44 mol) dans Et₂O (150 mL) est ajoutée goutte à goutte à une suspension de tournures de Mg (24,3 g ; 1,23 mol) dans Et₂O (100 mL), à un débit suffisant pour maintenir la solution à reflux très modéré (durée de l'addition : 3 h). Après avoir été refluée pendant 1 h supplémentaire à 50 °C, cette solution est transférée et filtrée sous argon par une canule de transfert dans un tricol de 1 L. Le 3-bromopropyl-trichlorosilane (12 mL ; 75,1 mmol) y est alors ajouté goutte à goutte (ce composé est préalablement distillé sous argon en présence de quinoléine). La solution est agitée à température ambiante pendant 5 h. La solution est ensuite hydrolysée en la versant lentement dans un mélange eau-glace/ 10% NH₄Cl. La phase organique est extraite par de l'Et₂O (3 fois), lavée à l'eau (3 fois), séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. Un liquide légèrement jaune-pâle est obtenu ; après purification par chromatographie sur colonne de silice (cyclohexane), un liquide incolore (18,3 g soit R = 89 %) est obtenu. Ce produit peut également être purifié par distillation sous vide (T_{éb} = 70°C, 8 mbar).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 5,80 (6H, m, H₅) ; 4,90 (12H, m, H₆) ; 3,37 (2H, t, J = 7 Hz, H₁) ; 1,88 (2H, m, H₂) ; 1,61 (6H, m, H₄) ; 0,72 (2H, m, H₃).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 133,8 / 113,9 / 36,7 / 27,3 / 19,4 / 10,7.

Composé : Dendron G₁-hexyl-(OH)

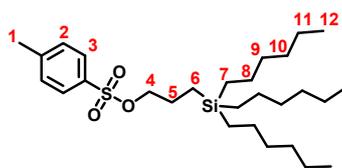


3-hydroxypropyltrihexylsilane :

A un mélange de trihexylsilane (16,4 g ; 57,7 mmol) et d'allyloxytriméthylsilane (9,02 g ; 69,3 mmol) dans un monocol de 50 mL est ajouté le catalyseur de Karstedt à base de platine (778 ppm, 1,36 mL, 3,3 % [Pt], 2,3.10⁻⁵ M). Un ballon d'oxygène est ajouté au montage. Le mélange est agité à 30 °C pendant 3 jours. 10 mL d'un mélange 1/1 TFA/H₂O est ensuite ajouté. La phase organique est reprise dans Et₂O et lavée (3 fois) à l'eau et par une solution saturée de NaHCO₃ pour ajuster à pH neutre. Le brut est séché sur MgSO₄, puis évaporé à sec pour conduire à une huile jaune. Après chromatographie sur colonne de silice (cyclohexane/Et₂O : 9/1), une huile incolore (8,471g, soit R=43 %) est obtenue.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 3,60 (2H, q, J₁ = 8 Hz, J₂ = 8 Hz, H₁) ; 1,55 (2H, m, H₂) ; 1,28 (24H, m, H_{5,6,7,8}) ; 0,89 (9H, m, H₉) ; 0,50 (8H, m, H_{3,4}).

Composé : Dendron G₁-hexyl-(OTs)



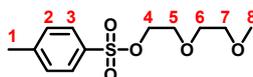
3-tosyloxypropyltriethylsilane :

A une solution de 3-hydroxypropyltriethylsilane (3,02 g, 8,85 mmol) solubilisé dans 10 mL de CH₂Cl₂ sec est ajouté 1,07 mL (13,27 mmol) de pyridine séchée préalablement sur KOH. La solution est refroidie à 0 °C et le chlorure de tosyloxy (2,11g, 11,06 mmol) solubilisé dans 10 mL de CH₂Cl₂ sec est ajouté au milieu. Le mélange est agité pendant deux heures à 0 °C puis laissé revenir à température ambiante. Pendant la nuit un précipité blanc s'est formé. Le mélange est repris dans Et₂O, lavé (3 fois) avec de l'eau, séché sur MgSO₄, puis évaporé à sec pour conduire à un liquide incolore. Après chromatographie sur colonne de silice (cyclohexane/CH₂Cl₂ 9/1), une huile incolore (3,68 g, soit R=84 %) est obtenue.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,80 (2H, d, J = 8 Hz, H₂) ; 7,35 (2H, d, J = 8 Hz, H₃) ; 3,97 (2H, t, J = 7 Hz, H₄) ; 2,45 (3H, s, H₁) ; 1,57 (2H, m, H₅) ; 1,32 (24H, m, H_{8,9,10,11}) ; 0,89 (9H, m, H₁₂) ; 0,42 (8H, m, H_{6,7}).

Synthèse des Thiols

Composé : OE₂-(OTs)

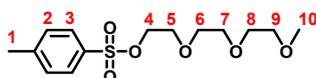


Dérivé tosylate du 2-(2-methoxy-ethoxy)-ethanol:

Dans un tricol de 250 mL purgé par 3 cycles Vide-Argon une solution de NaOH (9,6 g ; 0,24 mol ; 1,5 éq.) dans de l'eau distillée (50 mL) et du 2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethanol distillé (19,3 g ; 0,16 mol ; 1 éq.) dans 40 mL de THF anhydre sont introduits et refroidis à l'aide d'un bain de glace. Une solution de chlorure de *p*-toluènesulfonyl (29,3 g ; 0,16 mol ; 1 éq.) dans 40 mL de THF anhydre est ensuite ajoutée par goutte à goutte rapide (durée d'ajout de 10 mn) et le mélange est laissé se réchauffer doucement à température ambiante pendant 1 nuit. La phase organique est ensuite extraite avec 3 fois 50 mL d'Et₂O, lavée avec 3 fois 50 mL d'eau distillée et séchée sur MgSO₄. 35,7 g de liquide incolore sont obtenus après évaporation à sec avec un rendement de 85 %.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,80 (2H, d, J = 8 Hz, H₃) ; 7,35 (2H, d, J = 8 Hz, H₂) ; 4,17 (2H, t, J = 5 Hz, H₄) ; 3,69 ; 3,59 ; 3,49 (6H, 3m, H₅₋₇) ; 3,35 (3H, s, H₈) ; 2,45 (3H, s, H₁).

Composé : OE₃-(OTs)

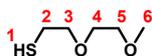


Dérivé tosylate du 2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethanol:

Dans un tricol de 250 mL purgé par 3 cycles Vide-Argon une solution de NaOH (5,7 g ; 0,14 mol ; 1,8 éq.) dans de l'eau distillée (20 mL) et du 2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethanol distillé (13,2 g ; 80 mmol ; 1 éq.) dans 30 mL de THF anhydre sont introduits et refroidis à l'aide d'un bain de glace. Une solution de chlorure de *p*-toluènesulfonyl (15,3 g ; 80 mmol ; 1 éq.) dans 30 mL de THF anhydre est ensuite ajoutée par goutte à goutte rapide (durée d'ajout de 15 mn) et le mélange est laissé se réchauffer doucement à température ambiante pendant 1 nuit. La phase organique est ensuite extraite avec 3 fois 30 mL d'Et₂O, lavée avec 2 fois 50 mL d'eau distillée et séchée sur MgSO₄. 23,6 g de liquide incolore sont obtenus après évaporation à sec avec un rendement de 92 %.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,80 (2H, d, J = 8 Hz, H₃) ; 7,35 (2H, d, J = 8 Hz, H₂) ; 4,16 (2H, t, J = 5 Hz, H₄) ; 3,62 (10H, m, H₅₋₉) ; 3,38 (3H, s, H₁₀) ; 2,45 (3H, s, H₁).

Composé : OE₂-(SH)



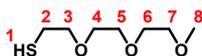
2-(2-methoxy-ethoxy)-ethanethiol :

Dans un monocol de 500 mL 34,8 g (127 mmol) de OE₂-(OTs) et 9,8 g (129 mmol) de thiourée sont solubilisés dans un mélange EtOH/H₂O (70 mL/50 mL respectivement) et porté à reflux. 87 mL d'une solution aqueuse de NaOH (7,0 g, 175 mmol) est ajoutée après 3h et la solution est laissée reflué pendant 12 h supplémentaires. Le brut est alors neutralisé avec du HCl concentré. La phase organique est ensuite extraite avec 4 fois 50 mL de CH₂Cl₂ et séchée sur MgSO₄. Une distillation sous vide (T_{éb}=43 °C, 8 mbar) permet d'isoler 12,2 g d'un liquide incolore avec un rendement de 71 %.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 3,51 (6H, m, H₃₋₅) ; 3,39 (3H, s, H₆) ; 2,71 (q, J₁ = 8 Hz, J₂ = 8 Hz, H₂) ; 1,57 (1H, t, J = 8 Hz, H₁).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 72,9 / 71,7 / 70,1 / 58,9 / 24,1.

Composé : OE₃-(SH)



2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethanethiol :

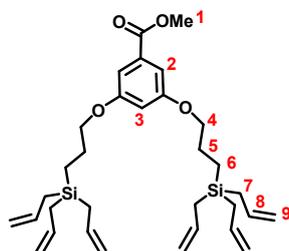
Dans un monocol de 250 mL 23,6 g (74,1 mmol) de OE₃-(OTs) et 5,6 g (74,1 mmol) de thiourée sont solubilisés dans un mélange EtOH/H₂O (45 mL/30 mL respectivement) et porté à reflux. 20 mL d'une solution aqueuse de NaOH (3,6 g, 89 mmol) est ajoutée après 3h et la solution est laissée reflué pendant 12 h supplémentaires. Le brut est alors neutralisé avec du HCl concentré. La phase organique est ensuite extraite avec 3 fois 20 mL de CH₂Cl₂ et séchée sur MgSO₄. Une distillation sous vide (T_{éb}=85 °C, 8 mbar) permet d'isoler 8,7 g d'un liquide incolore avec un rendement de 65 %.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 3,56 (10H, m, H₃₋₇) ; 3,39 (3H, s, H₈) ; 2,71 (q, J₁ = 8 Hz, J₂ = 8 Hz, H₂) ; 1,56 (1H, t, J = 8 Hz, H₁).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 72,8 / 72,0 / 70,5 / 70,4 / 59,0 / 24,2.

Synthèse des monomères

Composé : 1a



3,5-bis(3-triallylsilanyl-propyloxy)benzoate de méthyle :

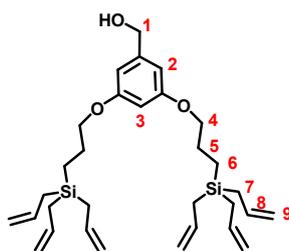
Un mélange de DMF (80 mL), de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (6,8 g ; 40 mmol), de **Dendron G₁-allyl** (25,5 g ; 93 mmol) et de K₂CO₃ (24,8 g ; 179 mmol) est chauffé à 50 °C pendant 12 h. Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur Celite et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est repris dans CH₂Cl₂ et la solution est lavée à l'eau (3 fois), séchée sur MgSO₄ puis évaporée à sec pour conduire à une huile brune. Après chromatographie sur colonne de silice (cyclohexane/CH₂Cl₂ 1/3), une huile incolore (21,0 g soit R = 95 %) est obtenue.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,16 (2H, d, J = 2 Hz, H₂) ; 6,63 (1H, t, J = 2 Hz, H₃) ; 5,80 (6H, m, H₈) ; 4,90 (12H, m, H₉) ; 3,93 (4H, t, J = 7Hz, H₄) ; 3,91 (3H, s, H₁) ; 1,85 (4H, m, H₅) ; 1,64 (12H, m, H₇) ; 0,72 (4H, m, H₆).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 166,9 / 159,9 / 134,1 / 131,8 / 113,8 / 107,6 / 106,6 / 70,6 / 52,1 / 23,2 / 19,4 / 7,4.

Analyse élémentaire : Th. C % 69,51 H % 8,75 Si % 10,16
Exp. C % 69,19 H % 8,78 Si % 10,02

Composé: 1b



Alcool 3,5-bis(3-triallylsilanyl-propyloxy)benzylique :

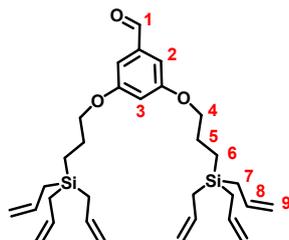
Le composé **1a** (20,8 g ; 37,6 mmol) est solubilisé dans 100 mL de THF ; une solution (37,6 mL ; 37,6 mmol) de LiAlH₄ dans le THF (1M) est alors lentement additionnée à 0 °C. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté à température ambiante et agité pendant une nuit. Une solution saturée en NH₄Cl (5 mL) est alors ajoutée pour terminer la réaction. Le mélange réactionnel est filtré sur Celite, le filtrat est séché sur MgSO₄ et évaporé à sec. Après chromatographie sur silice (CH₂Cl₂) une huile incolore (18,5 g soit R = 94 %) est obtenue.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 6,51 (2H, d, J = 2 Hz, H₂) ; 6,37 (1H, t, J = 2 Hz, H₃) ; 5,80 (6H, m, H₈) ; 4,90 (12H, m, H₉) ; 4,63 (2H, d, J = 6 Hz, H₁) ; 3,90 (4H, t, J = 7Hz, H₄) ; 1,82 (4H, m, H₅) ; 1,63 (12H, m, H₇) ; 0,70 (4H, m, H₆).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 160,3 / 143,2 / 134,1 / 113,8 / 105,0 / 100,5 / 70,4 / 65,4 / 23,3 / 19,5 / 7,5.

Analyse élémentaire : Th. C % 70,74 H % 9,22 Si % 10,70
Exp. C % 70,42 H % 9,20 Si % 10,76

Composé 1c :



3,5-bis(3-triallylsilanyl-propyloxy)benzaldehyde:

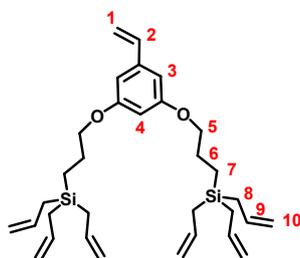
Un mélange de CH₂Cl₂ (200 mL), de **1b** (19 g ; 36,2 mmol) et de MnO₂ (71 g ; 816 mmol) est agité à température ambiante pendant 24 h. Une quantité massique équivalente (71 g) de MgSO₄ est alors ajoutée ; le mélange est alors filtré sur Celite, séché sur MgSO₄ puis évaporé à sec. Après chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/cyclohexane 1/1) une huile incolore (16,7 g soit R = 88 %) est obtenue.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 9,90 (1H, s, H₁) ; 6,99 (2H, d, J = 2 Hz, H₂) ; 6,69 (1H, t, J = 2 Hz, H₃) ; 5,80 (6H, m, H₈) ; 4,90 (12H, m, H₉) ; 3,95 (4H, t, J = 7 Hz, H₄) ; 1,83 (4H, m, H₅) ; 1,64 (12H, m, H₇) ; 0,72 (4H, m, H₆).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 191,9 / 160,5 / 138,3 / 134,0 / 113,8 / 107,9 / 107,5 / 70,7 / 23,2 / 9,4 / 7,4.

Analyse élémentaire : Th. C % 71,21 H % 9,19 Si % 10,74
Exp. C % 70,53 H % 8,88 Si % 10,78

Composé : 1d



3,5-bis(3-triallylsilanyl-propyloxy)styrène (G₁bis-allyl):

Une solution de *t*-BuOK (1,9 g ; 16,9 mmol) et de bromure de méthyltriphenylphosphonium (6,0 g ; 16,9 mmol) dans le THF (150 mL) est réalisée. Le composé **1c** (8 g ; 15,3 mmol), en solution dans 20 mL de THF, est alors lentement additionné à cette solution à 0 °C. Le

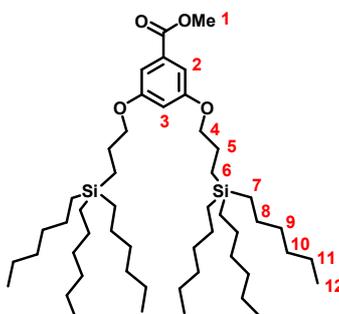
mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. 2 mL d'eau sont ajoutés pour neutraliser le *t*-BuOK résiduel. Le solvant est évaporé à sec, le brut est repris dans du CH₂Cl₂, séché sur MgSO₄ puis évaporé à sec. Après deux chromatographies successives (CH₂Cl₂/cyclohexane 3/7 puis Et₂O/éther de pétrole/NEt₃ 1/30/1,5) une huile incolore (6,6 g soit R = 83 %) est obtenue.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 6,63 (1H, dd, ³J_{trans} = 18 Hz et ³J_{cis} = 11 Hz, H₂) ; 6,55 (2H, d, J = 2 Hz, H₃) ; 6,36 (1H, t, J = 2 Hz, H₄) ; 5,85 (6H, m, H₉) ; 5,70 (1H, dd, ³J_{trans} = 18 Hz et ²J_{gem} = 1 Hz, H_{1trans}) ; 5,24 (1H, dd, ³J_{cis} = 11 Hz et ²J_{gem} = 1 Hz, H_{1cis}) ; 4,95 (12H, m, H₁₀) ; 3,90 (4H, t, J = 7 Hz, H₅) ; 1,83 (4H, m, H₆) ; 1,64 (12H, m, H₈) ; 0,72 (4H, m, H₇).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 160,2 / 139,4 / 136,8 / 134,1 / 114,1 / 113,8 / 104,8 / 100,9 / 70,4 / 23,3 / 19,5 / 7,5.

Analyse élémentaire : Th. C % 73,78 H % 9,28 Si % 10,78
Exp. C % 74,06 H % 9,72 Si % 10,73

Composé : 2a

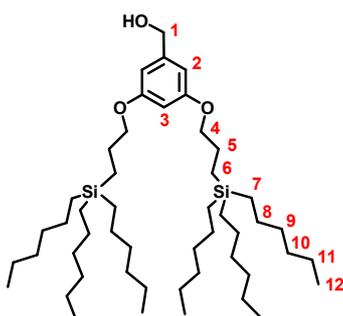


3,5-bis(3-hexylsilanyl-propyloxy)benzoate de méthyle :

A une solution de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (1,43 g ; 8,51 mmol) dans 20 mL de DMF est ajouté du **Dendron G₁-hexyl-(OTs)** (9,73g ; 19,6 mmol), puis K₂CO₃ (5,3 g ; 38,3 mmol). Le mélange est chauffé à 50 °C pendant 24 h. La solution est ensuite filtrée sur Celite et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est repris dans du CH₂Cl₂ et la solution est lavée à l'eau (3 fois), séchée sur MgSO₄ puis évaporée à sec pour conduire à une huile légèrement jaune. Après chromatographie sur colonne de silice (cyclohexane) une huile incolore (5,7g soit R=82 %) est obtenue.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,16 (2H, d, J = 2 Hz, H₂) ; 6,64 (1H, t, J = 2 Hz, H₃) ; 3,93 (4H, t, H₄) ; 3,90 (3H, s, H₁) ; 1,77 (4H, m, H₅) ; 1,28 (48H, m, H_{8,9,10,11}) ; 0,87 (18H, m, H₁₂) ; 0,50 (16H, m, H_{6,7}).

Composé : 2b

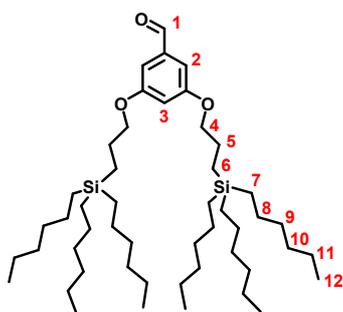


Alcool 3,5-bis(3-hexylsilyl-propyloxy)benzylique:

Le composé **2a** (7,58 g ; 9,3 mmol) est solubilisé dans 30 mL de THF fraîchement distillé ; une solution (9,3 mL ; 9,3 mmol) de LiAlH_4 dans le THF (1M) est alors lentement additionnée à 0 °C. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté à température ambiante et agité pendant une nuit. Une solution saturée en NH_4Cl (5 mL) est alors ajoutée pour terminer la réaction. Le mélange réactionnel est filtré sur Celite, le filtrat est séché sur MgSO_4 et évaporé à sec. Une chromatographie sur colonne de silice (éluant CH_2Cl_2) permet d'éliminer les traces du dérivé ester qui n'a pas réagi. Une huile incolore (6,9 g, 8,75 mmol) est obtenue. Rendement : 94 %.

RMN ^1H (CDCl_3 -300 MHz) : $\delta = 6,51$ (2H, d, $J = 2$ Hz, H_2) ; $6,38$ (1H, t, $J = 2$ Hz, H_3) ; $4,62$ (2H, d, $J = 6$ Hz, H_1) ; $3,90$ (4H, t, $J = 7$ Hz, H_4) ; $1,77$ (4H, m, H_5) ; $1,28$ (48H, m, $\text{H}_{8,9,10,11}$) ; $0,88$ (18H, m, H_{12}) ; $0,58$ (16H, m, $\text{H}_{6,7}$).

Composé : 2c

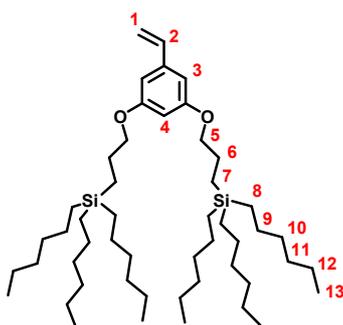


3,5-bis(3-hexylsilyl-propyloxy)benzaldéhyde :

Un mélange de CH_2Cl_2 (50 mL), de **2b** (6,9 g ; 8,74 mmol) et de MnO_2 (16,7 g ; 193 mmol) est agité à température ambiante pendant 24 h. Une quantité massique équivalente (17g) de MgSO_4 est alors ajoutée ; le mélange est alors filtré sur Celite, séché sur MgSO_4 puis évaporé à sec. Après chromatographie sur colonne de silice (CH_2Cl_2 /cyclohexane 2/8) une huile incolore (5,7 g, soit R=83 %) est obtenue.

RMN ^1H (CDCl_3 -300 MHz) : $\delta = 9,89$ (1H, s, H_1) ; $6,99$ (2H, t, $J = 2$ Hz, H_2) ; $6,69$ (1H, d, $J = 2$ Hz, H_3) ; $3,90$ (4H, t, $J = 7$ Hz, H_4) ; $1,77$ (4H, m, H_5) ; $1,28$ (48H, m, $\text{H}_{8,9,10,11}$) ; $0,88$ (18H, m, H_{12}) ; $0,58$ (16H, m, $\text{H}_{6,7}$).

Composé : 2d



3,5-bis(3-hexylsilylpropoxy)styrène :

Une solution de *t*-BuOK (0,9 g ; 8 mmol) et de bromure de méthyltriphenylphosphonium (2,84 g ; 8 mmol) dans le THF (80 mL) est réalisée. Le composé **2c** (5,7 g, 7,23 mmol), en solution dans 40 mL de THF, est alors lentement additionné à cette solution à 0 °C. Le mélange est ensuite agité à température ambiante toute la nuit. 2 mL d'eau sont alors ajoutés pour neutraliser le *t*-BuOK résiduel. Le mélange est ensuite filtré sur fritté puis le solvant est évaporé à sec. Après deux chromatographies sur colonne de silice (CH₂Cl₂ puis Et₂O/éther de pétrole 1/60) une huile incolore (2,85g, soit R = 50 %) est obtenue.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 6,64 (1H, dd, ³J_{trans} = 18 Hz et ³J_{cis} = 11 Hz, H₂) ; 6,55 (2H, d, J = 2 Hz, H₃) ; 6,38 (1H, t, J = 2 Hz, H₄) ; 5,72 (1H, dd, ³J_{trans} = 18 Hz et ²J_{gem} = 1 Hz, H_{1trans}) ; 5,23 (1H, dd, ³J_{cis} = 11 Hz et ²J_{gem} = 1 Hz, H_{1cis}) ; 3,90 (4H, t, J = 7 Hz, H₅) ; 1,77 (4H, m, H₆) ; 1,28 (48H, m, H_{9,10,11,12}) ; 0,88 (18H, m, H₁₃) ; 0,58 (16H, m, H_{7,8}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 160,3 / 139,4 / 137 / 113,9 / 104,8 / 100,9 / 70,9 / 33,6 / 31,5 / 23,9 / 23,8 / 22,6 / 14,1 / 12,4 / 8,3.

Analyse élémentaire : Théor. C % 76,46 H % 12,32
Exp. C % 76,05 H % 12,50

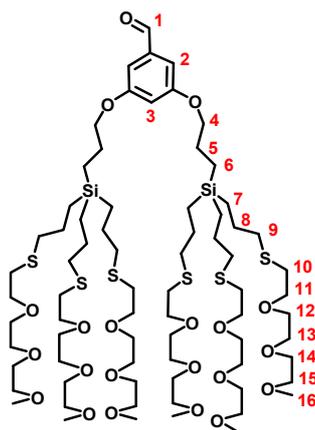
Alcool 3,5-Bis-{3-[tris-(3-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethylsulfanyl}-propylsilanyl)-propyloxy]-benzylique :

Le composé **3a** (2,78 g ; 37,6 mmol) est solubilisé dans 30 mL de THF anhydre; une solution (1,7 mL ; 1,7 mmol) de LiAlH₄ dans le THF (1M) est alors lentement additionnée à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit. Une solution saturée en NH₄Cl (quelques gouttes) est alors ajoutée pour terminer la réaction. Le mélange réactionnel est filtré sur Celite, le filtrat est séché sur MgSO₄ et évaporé à sec. Une chromatographie sur colonne de silice (Et₂O/Acétone 8/2) permet d'isoler 2,24 g d'huile incolore avec un rendement de 82%.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 6,51 (2H, d, J = 2 Hz, H₂) ; 6,34 (1H, t, J = 2 Hz, H₃) ; 4,62 (2H, s, H₁) ; 3,89 (4H, t, J = 7 Hz, H₄) ; 3,58 (60H, m, H₁₁₋₁₅) ; 3,39 (18H, s, H₁₆) ; 2,71 (12H, t, J = 7 Hz, H₉) ; 2,56 (12H, t, J = 7 Hz, H₁₀) ; 1,76 (4H, m, H₅) ; 1,58 (12H, m, H₈) ; 0,62 (16H, m, H_{6,7}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 160,3 / 143,7 / 105,0 / 100,3 / 71,9 / 71,0 / 70,6 / 70,5 / 70,4 / 70,3 / 65,1 / 59,0 / 36,4 / 31,4 / 24,4 / 23,7 / 11,9 / 8,2.

Composé : 3c



3,5-Bis-{3-[tris-(3-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethylsulfanyl}-propylsilanyl)-propyloxy]-benzaldéhyde :

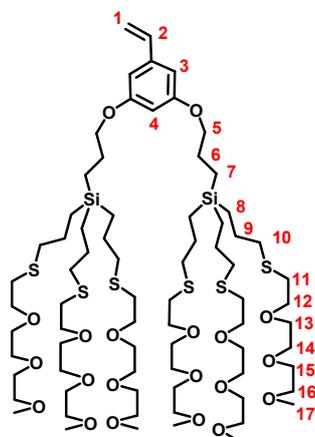
Le composé **3b** (2,24 g ; 1,39 mmol) est solubilisé dans 60 mL d'Et₂O, 2,46 g de MnO₂ (28,3mmol) est ajouté et le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit. Une quantité massique équivalente (2 g) de MgSO₄ est alors ajouté ; le mélange est filtré sur Celite, séché sur MgSO₄ puis évaporé à sec. Une chromatographie sur colonne de silice (Et₂O/Acétone 8/2) permet d'isoler 1,53g d'huile incolore avec un rendement de 68%.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 9,91 (1H, s, H₁) ; 6,99 (2H, d, J = 2 Hz, H₂) ; 6,69 (1H, t, J = 2 Hz, H₃) ; 3,94 (4H, t, J = 7 Hz, H₄) ; 3,60 (60H, m, H₁₁₋₁₅) ; 3,39 (18H, s, H₁₆) ; 2,71 (12H, t, J = 7 Hz, H₉) ; 2,57 (12H, t, J=7 Hz, H₁₀) ; 1,79 (4H, m, H₅) ; 1,59 (12H, m, H₈) ; 0,68 (16H, m, H_{6,7}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 192,0 / 160,7 / 138,3 / 107,9 / 107,6 / 71,9 / 71,0 / 70,9 / 70,6 / 70,5 / 70,3 / 59,0 / 36,4 / 31,5 / 24,4 / 23,7 / 11,9 / 8,2.

Analyse élémentaire : Théor. C% 54,65 H % 8,92 S % 11,99 Si% 3,50
 Exp. C% 54,60 H % 9,07 S % 9,36 Si% 3,98

Composé : 3d



3,5-Bis- {3-[tris-(3- {2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethylsulfanyl}-propylsilyl)-propylpyloxy]-styryène :

Une solution de *t*-BuOK (1,06 g ; 9,5 mmol) et de bromure de méthyltriphenylphosphonium (3,565 g ; 9,5 mmol) dans le THF (30 mL) est réalisée. Le composé **3c** (1,53 g ; 0,95 mmol), en solution dans 30 mL de THF, est alors lentement additionné à cette solution. Le mélange est ensuite agité à température ambiante toute la nuit. 2 mL d'eau sont alors ajoutés pour neutraliser le *t*-BuOK résiduel. Le solvant est évaporé à sec, repris dans du CH₂Cl₂, séché sur MgSO₄ puis évaporé à sec. Une chromatographie sur colonne de silice (Et₂O/Acétone 8/2) permet d'isoler 1,302g d'une huile incolore avec un rendement de 85%.

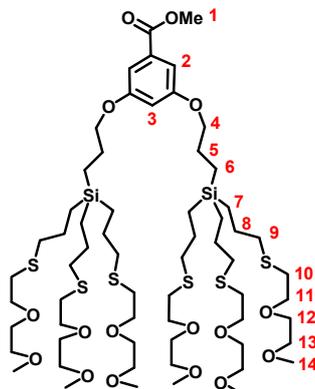
RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 6,62 (1H, dd, ³J_{trans} = 18 Hz et ³J_{cis} = 11 Hz, H₂) ; 6,54 (2H, d, J = 2 Hz, H₃) ; 6,35 (1H, t, J = 2 Hz, H₄) ; 5,71 (1H, dd, ³J_{trans} = 18 Hz et ²J_{gem} = 1 Hz, H_{1trans}) ; 5,23 (1H, dd, ³J_{cis} = 11 Hz et ²J_{gem} = 1 Hz, H_{1cis}) ; 3,88 (4H, t, J = 7 Hz, H₅) ; 3,59 (60H, m, H₁₂₋₁₆) ; 3,38 (18H, s, H₁₇) ; 2,70 (12H, t, J = 7 Hz, H₁₀) ; 2,55 (12H, t, J = 7 Hz, H₁₁) ; 1,75 (4H, m, H₆) ; 1,57 (12H, m, H₉) ; 0,66 (16H, m, H_{7,8}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 160,3 / 139,5 / 136,9 / 114,1 / 104,8 / 100,8 / 71,9 / 71,0 / 70,6 / 70,5 / 70,3 / 59,0 / 36,4 / 31,4 / 24,4 / 23,8 / 11,9 / 8,3.

Analyse élémentaire : Théor. C % 55,46 H % 9,06 S % 12,01 Si % 3,51
 Exp. C % 55,46 H % 8,95 S % 11,92 Si % 3,26

Synthèse des molécules modèles

Composé: G1bis-OE₂



3,5-Bis-{3-[tris-3-{2-(2-methoxy-ethoxy)-ethylsulfanyl}-propylsilanyl]-propyloxy}-benzoate de méthyle :

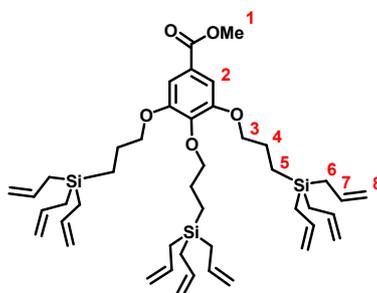
Dans un tube à étranglement sont insérés 367 mg (0,66 mmol) de **1a**, 1,10 g (8,07 mmol, 2 éq. par fonction allyle) de **OE₂-(SH)** et 17,2 mg (0,10 mmol, 2,7% par fonction allyle) d'AIBN en solution dans 2,0 mL de toluène. La solution est dégazée trois fois avant que le tube ne soit scellé sous vide. Le tube est placé dans un bain préchauffé à 50 °C et la solution est chauffée sous agitation pendant 3 jours. Le brut est évaporé à sec et est purifié par chromatographie sur colonne de silice (Et₂O/Acétone 8/2) pour obtenir 900 mg d'une huile incolore avec un rendement quantitatif.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,15 (2H, d, J = 2 Hz, H₂) ; 6,63 (1H, t, J = 2 Hz, H₃) ; 3,92 (4H, t, J = 7 Hz, H₄) ; 3,91 (3H, s, H₁) ; 3,60 (36H, m, H₁₁₋₁₃) ; 3,39 (18H, s, H₁₄) ; 2,73 (12H, t, J = 7 Hz, H₉) ; 2,57 (12H, t, J = 7 Hz, H₁₀) ; 1,77 (4H, m, H₅) ; 1,58 (12H, m, H₈) ; 0,67 (16H, m, H_{6,7}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 166,9 / 160,0 / 131,8 / 107,6 / 106,4 / 71,9 / 71,0 / 70,8 / 70,2 / 59,1 / 52,1 / 36,4 / 31,4 / 24,4 / 23,7 / 11,9 / 8,2.

Analyse élémentaire : Théor. C % 54,35 H % 8,83 S % 14,04 Si % 3,44
Exp. C % 54,35 H % 8,97 S % 10,90 Si % 3,43

Composé : **4a**



3,4,5-tris(3-triallylsilanyl-propyloxy)benzoate de méthyle :

Un mélange de DMF (45 mL), de 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle (2,1 g ; 11,3 mmol), de **Dendron G₁-allyl** (11,9 g ; 43,6 mmol) et de K₂CO₃ (10,3 g ; 74,6 mmol) est chauffé à 50

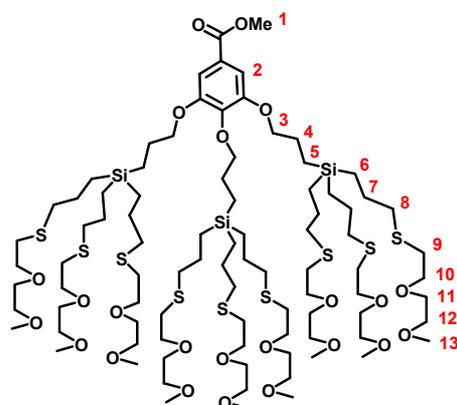
°C pendant 48 h. Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur Celite et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est repris dans CH₂Cl₂ et la solution est lavée à l'eau (3 fois), séchée sur MgSO₄ puis évaporée à sec pour conduire à une huile brune. Après chromatographie sur colonne de silice (cyclohexane/CH₂Cl₂ 1/3), une huile incolore (6,8 g soit R = 79 %) est obtenue.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,25 (2H, s, H₂) ; 5,80 (9H, m, H₇) ; 4,90 (18H, m, H₈) ; 4,00 et 3,98 (6H, 2t, H_{3,3'}) ; 3,90 (3H, s, H₁) ; 1,85 (6H, m, H₄) ; 1,64 et 1,62 (18H, m, H₆) ; 0,70 (6H, m, H₅).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 166,8 / 152,5 / 142,0 (C₄Ar) / 124,7 (C₁Ar) / 108,0 / 75,8 et 71,6 / 52,1 / 24,2 et 23,3 / 19,4 et 7,4.

Analyse élémentaire	Th.	C % 69,42	H % 9,00	Si % 11,07
	Exp.	C % 69,17	H % 9,07	Si % 11,19

Composé: G₁tris-OE₂



3,4,5-Tris- $\{3\text{-[tris-3-\{2-(2-methoxy-ethoxy)-ethylsulfanyl\}-propylsilanyl]-propyloxy\}$ -benzoate de méthyle :

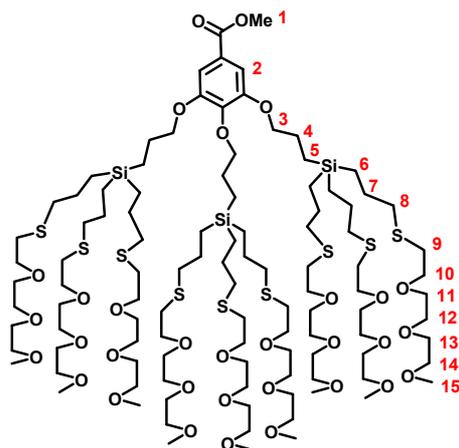
Dans un tube à étranglement sont insérés 210 mg (0,29 mmol) de **4a**, 1,05 g (7,77 mmol, 2 éq. par fonction allyle) de **OE₂-(SH)** et 11,5 mg (0,07 mmol, 2,7% par fonction allyle) d'AIBN en solution dans 1 mL de toluène. La solution est dégazée trois fois avant que le tube ne soit scellé sous vide. Le tube est placé dans un bain préchauffé à 50 °C et la solution est chauffée sous agitation pendant 3 jours. Le brut est évaporé à sec et est purifié par chromatographie sur colonne de silice (Et₂O/Acétone 7/3) pour obtenir 387 mg d'une huile incolore avec un rendement de 68 %.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,23 (2H, s, H₂) ; 4,00 (2H, t, J = 7 Hz, H₃) ; 3,96 (4H, t, J = 7 Hz, H₃) ; 3,89 (3H, s, H₁) ; 3,60 (54H, m, H₁₀₋₁₄) ; 3,37 (27H, s, H₁₅) ; 2,70 (18H, m, H₈) ; 2,54 (18H, m, H₉) ; 1,74 (6H, m, H₄) ; 1,57 (18H, m, H₇) ; 0,65 (24H, m, H_{5,6}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 166,7 / 152,4 / 142,0 / 124,6 / 108,3 / 71,9 / 71,0 / 70,2 / 70,1 / 59,0 / 52,1 / 36,4 / 31,4 / 24,4 / 23,6 / 11,9 / 8,1.

Analyse élémentaire	Th.	C % 53,79	H % 8,93	S % 14,52
	Exp.	C % 53,40	H % 9,01	S % 13,56

Composé : G₁tris-OE₃



3,4,5-Tris-{3-[tris-3-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethylsulfanyl}-propylsilyl]-propyloxy}-benzoate de méthyle:

Dans un tube à étranglement sont insérés 1,195 g (1,57 mmol) de **4a**, 5,09 g (28,25 mmol, 2 éq. par fonction allyle) de **OE₃-(SH)** et 62,6 mg (0,38 mmol, 2,7% par fonction allyle) d'AIBN en solution dans 6 mL de toluène. La solution est dégazée trois fois avant que le tube ne soit scellé sous vide. Le tube est placé dans un bain préchauffé à 50 °C et la solution est chauffée sous agitation pendant 3 jours. Le brut est évaporé à sec et est purifié par chromatographie sur colonne de silice (Et₂O/Acétone 7/3) pour obtenir 3,74 g d'une huile incolore avec un rendement de 91 %.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,24 (2H, s, H₂) ; 4,04 (2H, t, J = 7 Hz, H_{3'}) ; 4,00 (4H, t, J = 7 Hz, H₃) ; 3,90 (3H, s, H₁) ; 3,60 (90H, m, H₁₀₋₁₄) ; 3,41 (9H, s, H_{15'}) ; 3,39 (18H, s, H₁₅) ; 2,71 (18H, m, H_{8,8'}) ; 2,56 (18H, m, H_{9,9'}) ; 1,76 (6H, m, H₄) ; 1,58 (18H, m, H₇) ; 0,67 (24H, m, H_{5,6}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75MHz) : δ = 166,6 / 152,4 / 142,0 / 124,6 / 108,3 / 71,9 / 71,8 / 70,9 / 70,5 / 70,4 / 70,2 / 59,0 / 52,1 / 36,4 / 31,4 / 24,4 / 23,6 / 11,9 / 8,1.

Analyse élémentaire : Théor.	C% 53,91	H% 8,96	S% 12,11	Si% 3,53
Exp.	C% 53,91	H% 9,07	S% 11,65	Si% 3,19

Procédure générale de polymérisation anionique vivante et de fonctionnalisation

Les modes opératoires des polymérisations et des fonctionnalisations des polymères sont décrits dans le Chapitre 2. Nous récapitulons ici les résultats des analyses élémentaires effectués sur les différentes séries de polymères fonctionnalisés.

		Analyses élémentaires				
		\overline{DP}_n	%C	%H	%S	%Si
PG ₁ bis-OE ₂	Théorique		55.65	9.04	14.38	4.20
	jr169	12	55.11	9.10	13.10	4.62
	jr170	26	55.38	9.05	16.53	4.57
	jr162	37	55.01	9.01	16.30	4.36
	jr156	56	54.74	9.04	14.32	4.67
	jr157	82	54.85	9.11	14.71	4.69
PG ₁ bis-OE ₃	Théorique		55.46	9.06	12.01	3.51
	jr069	12	55.52	9.26	11.64	3.60
	jr070	26	55.76	9.22	11.63	3.62
	jr147	56	55.21	9.18	12.15	3.90
	jr146	82	53.38	8.92	11.97	4.19
PG ₁ tris-OE ₂	Théorique		54.89	9.11	14.65	4.28
jr163	06	54.33	9.32	15.85	4.53	
PG ₁ tris-OE ₃	Théorique		54.65	9.09	12.27	3.58
jr164	06	54.51	9.06	13.53	4.07	

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur la synthèse de polymères dendronisés fonctionnels porteurs de courtes chaînes oxyéthylènes. Leur préparation est effectuée en deux étapes : la polymérisation anionique vivante de macromonomères dendritiques à chaînes terminales allyles (*i.e.* des styrènes porteurs de 2 ou 3 dendrons carbosilane de 1^{ère} génération), suivie du greffage des chaînes oxyéthylènes *via* une addition radicalaire de thiol. Des taux de fonctionnalisation quasi-quantitatifs ont été obtenus, permettant d'incorporer jusqu'à 6 ou 9 chaînes oxyéthylènes par unité répétitive.

L'étude des propriétés d'extraction et de complexation montre une remarquable sélectivité pour l'ion argent, avec une association privilégiée d'un cation par dendron. Par ailleurs, selon le degré d'hydrophilie, contrôlé par la densité des motifs oxyéthylènes greffés, la solubilité des polymères en milieu aqueux peut être ajustée jusqu'à l'apparition d'un comportement inverse de solubilité en fonction de la température.

Summary :

The aim of this work consists in the synthesis of surface-functionalized dendronized polymers with oxyethylene chains of short length. These materials are prepared in two steps, by living anionic polymerization of macromonomers with allyl terminal chains (*i.e.* styrene bearing 2 or 3 carbosilane dendrons of first generation), followed by a functionalization step with oxyethylene chains *via* a radical addition of thiol. Almost quantitative functionalization could be achieved, yielding polymers with up to 6 or 9 oxyethylene chains per repeat unit.

The extraction and complexation studies show a remarkable selectivity toward silver cation, with a preferred association of one cation per dendron. According to the degree of hydrophilicity, as controlled by the density of the grafted oxyethylene chains, it is possible to adjust the solubility of the polymers in water up to the appearance of a lower critical solution temperature (LCST).

Mots-clés :

Polymères dendronisés, polymérisation anionique vivante, addition radicalaire de thiols, macromonomères, LCST, reconnaissance ionique, sélectivité, complexation, argent.