



HAL
open science

Nanocylindres supramoléculaires formés par association de polymères à blocs promoteurs de liaisons hydrogène

Sylvain Catrouillet

► **To cite this version:**

Sylvain Catrouillet. Nanocylindres supramoléculaires formés par association de polymères à blocs promoteurs de liaisons hydrogène. Polymères. Le Mans Université, 2014. Français. NNT : 2014LEMA1006 . tel-01142905

HAL Id: tel-01142905

<https://theses.hal.science/tel-01142905>

Submitted on 16 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Sylvain CATROUILLET

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université du Maine
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

*Discipline : Chimie des matériaux
Spécialité : Chimie et physico-chimie des polymères
Unité de recherche : IMMM, UMR CNRS 6283*

Soutenance prévue le 18 novembre 2014

Nanocylindres supramoléculaires formés par association de polymères à blocs promoteurs de liaisons hydrogène

JURY

Rapporteurs : **Sébastien PERRIER**, Professeur, University of Warwick / Monash University
Patrice WOISEL, Professeur, Université Lille1, UMET

Examineurs : **Marie-Pierre KRAFFT**, Directeur de recherches CNRS, Université de Strasbourg, ICS
Frédéric LORTIE, Maître de conférences, INSA Lyon, IMP

Invité : **Laurent BOUTEILLER**, Directeur de recherches, Université Paris 06, UPMC

Directeur de Thèse : **Olivier COLOMBANI**, Maître de conférences, Université du Maine, IMMM

Co-directeur de Thèse : **Erwan NICOL**, Maître de conférences, Université du Maine, IMMM

Remerciements

Je tiens à remercier mes trois encadrants de thèse, Olivier Colombani, Erwan Nicol et Taco Nicolai. Merci, tout d'abord à Olivier d'avoir supporté ma ponctualité pendant mes 2 années à l'IUT puis en stage de master 1 et finalement pendant ces trois années de thèse. Je le remercie pour avoir toujours été présent et à l'écoute, pour ses précieux conseils et ses discussions toujours très intéressantes tant sur le plan professionnel que sur le plan personnel. Merci aussi à Erwan d'avoir toujours été présent et de son engagement dans ce sujet. Merci pour toutes ces discussions et pour sa bonne humeur. Enfin, merci à Taco pour ses conseils et les discussions toujours très « intéressantes » ainsi que pour son énergie et son engagement dans le sujet.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail de thèse. Je remercie particulièrement Madame Marie-Pierre Krafft d'avoir présidé le jury ainsi que pour les questions et les encouragements, Messieurs Sébastien Perrier et Patrice Woisel d'avoir rapporté ce manuscrit de thèse ainsi que pour la discussion très intéressante que leurs questions ont amenées. Je remercie aussi Frédéric Lortie d'avoir examiné ce travail, pour ses questions et aussi d'avoir suivi mon travail tout au long de ces trois années en étant membre de mon comité de suivi de thèse. Enfin je voudrais remercier particulièrement Laurent Bouteiller d'avoir été membre de ce jury de thèse ainsi que pour toutes les discussions que nous avons eu par mail et au téléphone tout au long de la thèse. Ses conseils ont permis de faire avancer le projet et merci pour toutes les expériences et les produits que tu nous as fournis.

Je remercie également Gilles Dujardin d'avoir suivi pendant trois ans mon travail de thèse en tant que membre du comité de suivi de thèse.

Je remercie Fabienne Poncin-Epaillard et Taco Nicolao qui ont dirigé successivement le laboratoire Polymères-Colloïdes et Interface et à Jean-Marc Grenèche, directeur de l'Institut de Molécules et Matériaux du Mans. Je remercie également Danielle Choplin pour son aide et ses conseils dans les démarches administratives.

Un grand merci à Magali Martin et à Boris Jacquette pour avoir réalisé toutes les expériences de chromatographie d'exclusion stérique. Je remercie également Amélie Durand pour les nombreuses RMN qu'elle a réalisées pour moi ainsi que pour les

Remerciements

nombreuses discussions. Merci également à Emmanuelle Mébold pour les expériences de MALDI-TOF, Céline Coadou pour les expériences de DSC. Merci aussi à Cyril Dechancé pour sa disponibilité et Frédérick Niepceron pour les discussions et son travail.

Je tiens à remercier aussi Cédric Lorthioir pour ses expériences de RMN NOESY et du solide. Ainsi que pour ses explications sur ces techniques que je ne connaissais pas. Merci aussi à Olivier Boyron pour les expériences de DSC. Enfin je remercie Frank D'Agosto de nous avoir fourni du PE-NH₂ qui je l'espère permettra au projet de se poursuivre.

Je remercie aussi particulièrement Fabien, Flavien et René-Ponce de m'avoir intégré dans leur équipe et de m'avoir permis de faire toutes ces soirées inoubliables. Maintenant vous avez fait connaissance avec mon boucher ! Je remercie aussi Mamie Céline de m'avoir aussi bien accueilli dans le laboratoire. Merci pour toutes ces discussions et ces bons moments. Merci aussi à Charlène pour tous les très bons moments passés ensemble et toutes ces discussions toujours intéressantes. Je voudrais aussi remercier Anna, Damien et Frédéricko pour toutes les discussions passionnées et votre méthode très personnelle pour décompresser. Merci pour le spectacle !

Je remercie aussi vivement tous les membres de PCI qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à ce que ces trois années se passent bien. Radouane, Julien, Omar et Peggy pour le foot, Fanny pour les conseils et son aide pour les TP. Merci aussi à Gireesh, Tuan, Bach et Achu de m'avoir accompagné dans l'équipe de nuit. Enfin merci à Marie, Pacha, Andrii et aux petits nouveaux Lionel, Malika, Walailuk et Cécile.

Je tiens aussi à remercier les débiles de Mulhouse pour ces week-ends qui m'ont permis de décompresser. Je pense aussi particulièrement à Tau, binôme, JG et Cokinou et à nos escapades à travers l'Europe. L'année prochaine je compte sur vous pour la WRC.

Merci aussi aux membres de la 1S4 qui m'ont toujours soutenu et qui ont toujours été présents. Merci Rémi pour le bad et les parties de Heroes 5 et merci à Seb et J-M pour les vacances et tout le reste. Enfin merci à Chou pour la touche féminine même si, comme tu le sais, t'es pas vraiment une fille pour nous.

Remerciements

Je termine ces remerciements par ma famille, et en particulier mes parents, Michel et Marie-Céline qui m'ont toujours soutenu et sans qui je n'aurais pas pu faire ces longues études. Merci d'avoir été toujours présent et d'avoir toujours eu confiance en moi en m'encourageant à persévérer. Merci aussi à ma sœur Charlotte qui a toujours été présente et m'a soutenu. J'ai appris à tes coté que la persévérance et le travail permettait de surmonter tous les obstacles. Tu as choisi toi aussi de faire un doctorat et je suis sur que tes capacités de travail incroyable et ton intelligence te permettront de réussir. C'est à toi que je dédie cette thèse.

Enfin je termine par une dédicace spéciale à Guigui (alias Arax) et à tous les Cuistots Manchots (Ara, Mani, Batman, Ludov et tous les autres).

Liste des abréviations

PS : polystyrène

PIB : polyisobutylène

2,4-TDI : 2,4-toluènediisocyanate

ITC : Isothermal Titration Calorimetry = titration calorimétrique isotherme

EHA : 2-éthylhexylamine

THF : tetrahydrofurane

DMSO : diméthylsulfoxyde

DMF : diméthylformamide

PMDETA : pentaméthyl-diéthylène-triamine

PRDR : polymérisation radicalaire par désactivation réversible

ATRP : atom transfer radical polymerization

DLS : dynamic light scattering

SLS : static light scattering

RMN ^1H : Résonance magnétique nucléaire du proton

SEC : steric exclusion chromatography

GC : gas chromatography

IR-TF : infrarouge à transformée de fourier

SANS : small angle neutron scattering

MALDI-TOF : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation - time-of-flight mass spectrometry

SCFT : self consistent field theory

R_g : rayon de gyration

R_h : rayon hydrodynamique

q : vecteur d'onde

n : indice de réfraction

M_w : masse molaire moyenne en masse

M_n : masse molaire moyenne en nombre

\mathcal{D} : dispersité

N_{agg} : nombre d'agrégation

DP : degré de polymérisation

N_A : nombre d'Avogadro

Table des matières

Introduction générale.....	1
Bibliographie	7
I) Particules de Janus	8
1) Que sont les particules de Janus ?	8
2) Nanoparticules de Janus par auto-assemblage de copolymères à blocs.....	9
3) Mise en évidence du caractère Janus des particules.....	14
II) Systèmes auto-associés 1D	17
1) Introduction sur la chimie supramoléculaire.....	17
2) Shape persistent macrocycles.....	17
3) Oligopeptides cycliques	20
III) Systèmes uréo-toluène	26
1) Bisurées symétriques sans polymère.....	27
2) Bisurées non-symétriques sans polymère	30
3) Bisurée fonctionnalisée par des bras polymères	30
IV) Conclusion de la bibliographie	31
Méthodes utilisées	37
1) Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)	37
2) Diffusion de la lumière.....	39
Résultats et discussions	49
I) Formation de nanocylindres supramoléculaires décorés de bras polyisobutylène à partir de systèmes auto-associés de type uréotoluène.....	50
1) Introduction	50
2) Résultats	50
3) Conclusion.....	56
4) Publication 1 : Macromolecules (2013), 46, 7911–7919.....	58

5) Supporting information - publication 1	90
II) Etude de bisurées et trisurées décorées de bras polystyrène	101
1) Synthèse et étude en solution des systèmes $S_{14}U_3S_{14}$ et $S_{34}U_3S_{34}$	102
2) Synthèse et étude d'une bisurée fonctionnalisée par un bras PS : U2PS1	109
3) Conclusions et perspectives	120
4) Publication 2 : soumission prévue en octobre 2014 à Macromolecules .	124
5) Supporting information - publication 2	157
III) Synthèse et caractérisation de systèmes uréotoluène non-symétriques à base de polystyrène et de polyisobutylène	172
1) Introduction.....	172
2) Résultats.....	172
3) Conclusion	178
4) Publication 3 : soumission prévue en décembre 2014.....	181
5) Supporting information - publication 3	224
Conclusions	229
Perspectives.....	232
1) Evaluation du caractère Janus.....	232
2) Modification de la nature des bras	236

Introduction générale

Introduction générale

En 1990 Jean-Marie Lehn a défini la chimie supramoléculaire. Celle-ci consiste en l'assemblage de petites molécules par des groupements auto-associatifs grâce à des interactions réversibles de faibles énergies. Les polymères supramoléculaires ainsi obtenus présentent de nouvelles propriétés telles que l'auto-réparation ou la modulation de la taille des objets formés par les conditions extérieures (température, solvant, ...). L'intérêt de la chimie supramoléculaire est qu'un très grand nombre d'architectures qui étaient soit difficiles soit impossibles à créer par la chimie conventionnelle ont pu être conçues. L'objectif de ce travail était d'utiliser la chimie supramoléculaire pour obtenir des nanocylindres supramoléculaires de Janus, i.e. présentant deux faces différentes (Figure 1c).

Les nanoparticules de Janus, qui sont nommées ainsi en référence au dieu romain à deux visages, sont des particules nanométriques qui présentent deux faces qui diffèrent par leur chimie ou par leur polarité. La taille ainsi que l'asymétrie de ces particules leur confèrent des propriétés très intéressantes de stabilisation d'interface, par exemple, ce qui explique le très grand intérêt qu'elles ont suscité depuis leur première description par Pierre-Gilles de Gennes en 1991.¹ Différentes géométries ont déjà été obtenues (Figure 1). Cependant, les nanocylindres de Janus (Figure 1c) n'ont été que très peu étudiés malgré leur très grand potentiel de stabilisation d'interfaces ainsi que la formation possible de superstructures aux propriétés rhéologiques potentiellement intéressantes en solvant sélectif de l'une des deux faces. Ceci s'explique par les difficultés qu'implique leur synthèse.

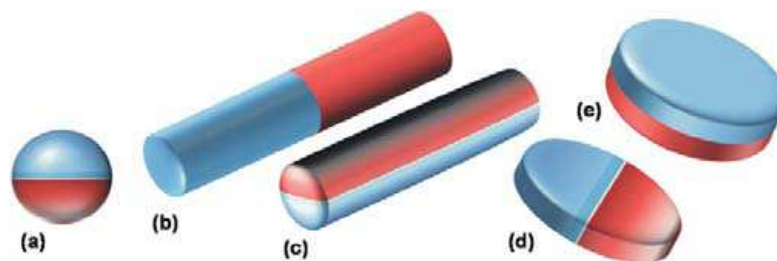


Figure 1 : Représentation de différentes géométries de particules de Janus.²

Première partie : Introduction générale

C'est pourquoi nous avons envisagé d'obtenir ces particules par chimie supramoléculaire, i.e. par auto-assemblage en solution de briques élémentaires relativement simples, dans le but de simplifier et de réduire les étapes de synthèse et d'élaboration de ces particules. L'idée du projet consiste à utiliser des copolymères diblocs dont les deux blocs sont incompatibles et sont connectés par une unité promotrice de liaisons hydrogène. Ces unités ont été choisies car elles devraient mener à un auto-assemblage monodirectionnel des diblocs sous forme de polymères en peignes présentant un squelette non covalent. Ensuite, l'incompatibilité entre les deux blocs polymères de part et d'autres des unités promotrices de liaisons hydrogène devrait mener à une ségrégation de phase et à la révélation d'un caractère Janus (Figure 2).

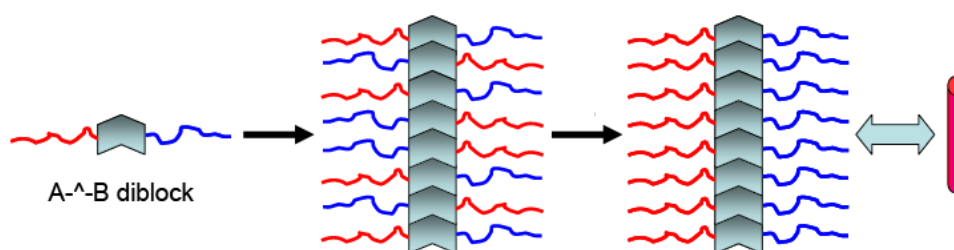


Figure 2 : Schéma de principe de la formation de nanocylindres de Janus par auto-association de polymères diblocs présentant un groupement auto-associatif central.

Ce travail de thèse est présenté en quatre parties. Dans une première partie, une présentation générale de la bibliographie sera réalisée. L'objectif de cette partie est tout d'abord de montrer l'intérêt des particules de Janus et de discuter des méthodes de synthèses qui ont déjà été développées pour obtenir des nanocylindres de Janus. Ensuite, nous nous attarderons sur la voie supramoléculaire pour obtenir des architectures nanocylindriques et plus particulièrement sur les bisurées, unités auto-associatives promotrices de liaisons hydrogène pertinentes pour ce sujet.

La deuxième partie présente les deux principales méthodes utilisées pendant ce travail : la polymérisation radicalaire contrôlée et la diffusion de la lumière.

La troisième partie rassemble et discute les résultats obtenus. Elle est organisée en trois chapitres. Les deux premiers sont consacrés à l'étude de systèmes bisurées et trisurées symétriques décorés par un seul type de polymère. Ces études ont été réalisées afin de déterminer les facteurs contrôlant la formation des architectures

nanocylindriques. Le premier chapitre se concentre sur des bisurées et trisurées décorées par des bras polyisobutylène tandis que le second chapitre se concentre sur des systèmes décorés par des bras polystyrène. Le polyisobutylène et le polystyrène sont des polymères apolaires qui ne perturbent donc pas les liaisons hydrogène permettant l'auto-association. De plus, ils sont incompatibles ce qui est nécessaire pour envisager par la suite des propriétés de Janus. Le troisième chapitre est consacré à des bisurées et trisurées non-symétriques décorées d'un bras polyisobutylène d'un coté et d'un bras polystyrène de l'autre coté dans le but d'obtenir des architectures anisotropes grâce à l'auto-association et des propriétés de Janus par l'incompatibilité des bras polyisobutylène et polystyrène. Les particules ont été synthétisées mais le caractère Janus reste à démontrer. La partie résultats et discussion de ce manuscrit est rédigée sous forme d'articles. Ceux-ci sont introduits en début de chaque chapitre en français afin de préciser la problématique et les résultats clés.

Enfin, une quatrième partie résume les conclusions et perspectives de ce travail en présentant quelques résultats préliminaires.

Références

1. De Gennes, P. G., *Science* **1992**, 256, 495-497.
2. Walther, A.; Muller, A. H. E., *Soft Matter* **2008**, 4 (4), 663-668.

Bibliographie

Bibliographie

Dans un premier temps, quelques généralités sur les particules de Janus sont présentées, leurs intérêts et quelques propriétés des nanocylindres de Janus. L'accent est mis sur les particules de Janus nanométriques à base de polymères. Quelques techniques de synthèse utilisées permettant d'obtenir des cylindres de Janus ainsi que les techniques utilisées pour mettre en évidence les propriétés de Janus de particules sont décrites car ce sont les deux grandes problématiques liées à ces particules. Nous verrons ainsi que les stratégies de synthèse mises en place jusqu'ici pour obtenir des nanocylindres de Janus présentent comme inconvénient d'être difficiles et ne permettent pas d'obtenir de grandes quantités de produit. C'est pourquoi une méthode de synthèse plus simple et novatrice dans le domaine des particules de Janus est proposée : la chimie supramoléculaire.

Dans un second temps, la stratégie de synthèse que nous nous proposons de mettre en place pour obtenir des cylindres de Janus par chimie supramoléculaire sera présentée. Tout d'abord, une présentation de différents systèmes permettant l'auto-association sous forme de cylindres décorés de bras polymères est réalisée. Enfin, le système bisurée, très largement étudié par le groupe de Laurent Bouteiller, est présenté.

I) Particules de Janus

1) *Que sont les particules de Janus ?*

Les particules de Janus sont des objets nano ou micrométriques présentant une asymétrie chimique ou physique qui confère à chaque face des propriétés chimiques et physiques différentes. Ceci leur donne des propriétés très intéressantes de stabilisation d'interfaces en particulier pour former des émulsions dites "de Pickering".¹⁻² Ces émulsions sont stabilisées aux interfaces par des particules de taille nanométrique qui forment une couronne autour des gouttelettes d'huile dans l'eau (ou d'eau dans l'huile) afin d'empêcher leur coalescence. L'intérêt des particules de Janus est que leur nature particulière leur permet de former des émulsions de Pickering, mais elles présentent en plus un caractère amphiphile, c'est-à-dire qu'elles ont deux faces différentes, ce qui les rend d'autant plus efficaces pour la stabilisation des interfaces. Ainsi Walther et al.³ ont pu mettre en œuvre la première polymérisation en émulsion de styrène et d'acrylate de *n*-butyle, stabilisée par des particules de type Janus. L'intérêt de cette expérience a été de montrer la facilité de mise en œuvre de cette émulsion qui se fait spontanément. Lors de la polymérisation, les particules du latex obtenues sont monodisperses et leur taille est contrôlée par la concentration en particules de Janus. De plus, le latex reste stable pendant des années ce qui indique une très faible désorption des particules de Janus de l'interface même dans le cas d'une forte incompatibilité du bloc polystyrène des particules de Janus avec le poly(acrylate de *n*-butyle) polymérisé du latex.

Bien que cela n'ait été que peu étudié, il est aussi possible d'améliorer les propriétés des particules de Janus en modifiant leur géométrie. En effet, la plupart des particules synthétisées jusqu'à maintenant étaient sphériques car ce sont les plus facilement synthétisables.⁴ Cependant, les nanocylindres de Janus ont un fort potentiel car ils permettraient de couvrir de grandes interfaces avec un minimum de produit de par leur taille nanométrique et leur géométrie. Ces cylindres ont toutefois été très peu étudiés car ils sont difficilement synthétisables. Actuellement, seul le groupe de Müller a pu obtenir des nanocylindres de Janus par chimie conventionnelle et étudier leurs propriétés aux interfaces⁵⁻⁶. Pour cela un copolymère tribloc a été synthétisé puis organisé en masse. Le bloc central a ensuite été réticulé. Cette synthèse est décrite en détail dans la suite de ce chapitre. En utilisant un même copolymère tribloc mais en faisant varier la taille du

bloc central, des particules sphériques et en forme de palet ont été obtenues. Les propriétés de stabilisation d'interfaces ont été comparées, grâce à la technique de la goutte pendante, pour le copolymère tribloc à l'origine des différentes géométries. L'importance du caractère « particulière », qui permet donc de stabiliser les interfaces par effet Pickering, a été ainsi mis en évidence. De plus, la comparaison des différentes géométries a mis en avant les nanocylindres comme étant la géométrie permettant la meilleure stabilisation d'interfaces. Ceci est d'autant plus vrai que les cylindres sont longs. Enfin, l'amélioration de la stabilisation des interfaces par des cylindres de Janus par rapport à des cylindres homogènes, a démontré l'importance du caractère Janus. On voit bien que les nanocylindres de Janus allient le caractère de nanoparticules, les propriétés de Janus et la meilleure géométrie pour stabiliser des interfaces. Ceci justifie de tenter d'obtenir de plus grandes quantités de ces particules et peut-être plus aisément afin de poursuivre l'étude de leurs propriétés.

L'asymétrie des particules de Janus permet aussi de viser des matériaux auto-associés complexes et ainsi apporter de nouvelles propriétés inaccessibles aux particules homogènes. Walther et al.⁷ ont ainsi mis en évidence la formation de superassemblages en solvant sélectif qui peuvent présenter des propriétés intéressantes (par exemple, rhéologiques).

Casser la symétrie de particules pour obtenir des propriétés de Janus avec de bons rendements a tout d'abord été difficile. Les progrès récents ont permis le développement d'un très grand nombre de méthodes de synthèse de particules de Janus micrométriques.⁸⁻¹⁰ Cependant, il reste difficile de synthétiser des particules de Janus nanométriques. Une méthodologie générale permettant d'envisager de former des nanoparticules de Janus éventuellement cylindriques est l'auto-assemblage de copolymères à blocs. C'est l'objet de la seconde partie.

2) *Nanoparticules de Janus par auto-assemblage de copolymères à blocs*

Plusieurs techniques permettant d'obtenir des particules de Janus à partir d'auto-assemblages de copolymères à blocs existent. L'une d'entre elle consiste à pré-organiser en masse un copolymère à bloc afin d'obtenir une séparation de phase bien définie des deux blocs incompatibles. Enfin, le système est figé, en le réticulant par exemple, afin de rendre la séparation de phase des deux blocs incompatibles définitive et de donner

une nature particulière au polymère obtenu. Les particules ainsi obtenues sont mises en solution (Figure 3). Cette méthode a été utilisée par le groupe de Müller pour obtenir des nanocylindres de Janus.¹¹ Dans une première étape un copolymère tribloc ABC possédant trois blocs différents est synthétisé et organisé en masse. Une grande diversité de structures peut être formée par nano-ségrégation de phase. Les principaux paramètres définissant la structure obtenue sont l'incompatibilité entre les blocs (χ_{AB} , χ_{BC} , χ_{AC}) et la fraction volumique de chacun des blocs. Deux groupes, Ishizu¹² et Müller/Abetz¹³⁻¹⁴ ont identifié en même temps une structure en masse adaptée afin d'obtenir des particules de Janus. Les deux groupes ont développé des techniques de préparation semblables, c'est pourquoi nous ne décrivons que la méthode développée par le groupe de Müller. Un polymère tribloc poly(styrène)-*b*-poly(butadiène)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) (SBM) a été synthétisé par polymérisation anionique séquentielle. Après purification il a été organisé sous forme de film à partir d'une solution dans le chloroforme. En faisant varier la taille des différents blocs du polymère il est possible d'obtenir différentes morphologies en masse représentées sur la Figure 3. Ainsi, trois morphologies intéressantes ont permis d'obtenir trois architectures différentes de particules de Janus. En faisant varier le degré de polymérisation du bloc polybutadiène il est possible que celui-ci s'organise sous forme de sphères, de cylindres ou de lamelles à l'interface de lamelles de polystyrène et de poly(méthacrylate de méthyle). Ainsi, après réticulation du polybutadiène, par addition de S_2Cl_2 , des nanoparticules de Janus sphériques, cylindriques ou en forme de palet ont pu être obtenues. Cette étape d'organisation en masse sous forme de film du polymère est l'étape cruciale qui limite la production de ces particules. Enfin, après rinçage du film, les particules peuvent être mises en solution par sonication (Figure 3). Des nanocylindres de Janus ont ainsi pu être synthétisés puis étudiés en solution et aux interfaces, comme présenté dans la partie précédente.

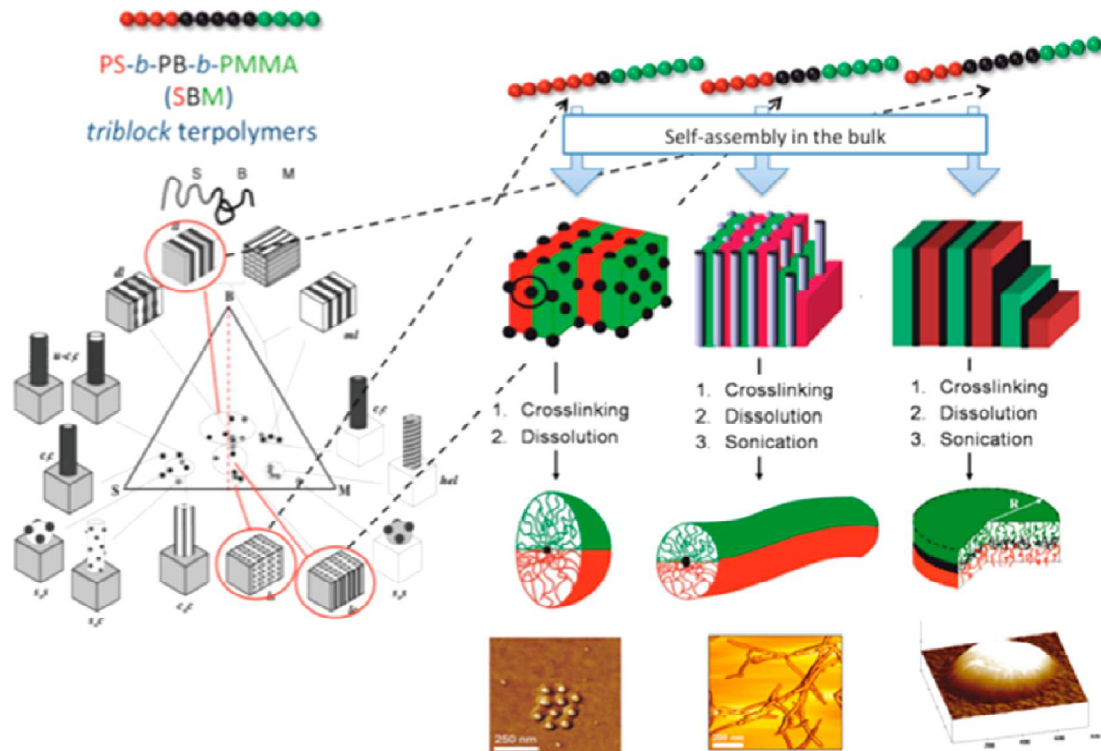


Figure 3 : Diagramme de phase des différentes morphologies d'un polymère tribloc en masse et synthèse de particules de Janus à partir de trois de ces morphologies.

Figure tirée de la ref⁴

Une autre méthode de préparation envisageable pour former des particules de Janus consiste à auto-associer des copolymères à blocs directement en solution. Cette méthode n'a permis jusqu'à maintenant que de former des nanoparticules de Janus sphériques. Cependant, les résultats obtenus nous ont donné des indications intéressantes sur les systèmes supramoléculaires que nous avons utilisé. Les particules obtenues présentent un cœur solvophile entourée d'une couronne solvophile composée de deux polymères différents. Pour obtenir une bonne séparation des deux polymères de la couronne il est nécessaire que les polymères formant la couronne présentent une incompatibilité suffisamment forte pour qu'une séparation de phase des deux polymères de la couronne ait lieu. Deux combinaisons différentes peuvent permettre d'obtenir ce résultat :

- Une première approche consiste à co-assembler deux polymères diblocs (AB et CD) présentant chacun un bloc associatif (B et C ou B et C') et un bloc soluble (A et D), les blocs solubles étant différents pour les deux polymères (Figure 4). Halperin et Potemkin¹⁵⁻¹⁶ ont montré que pour qu'il y ait co-micellisation de

polymères diblocs présentant des propriétés de Janus, il est nécessaire d'introduire des interactions attractives entre les 2 blocs formant le cœur des micelles (B et B' dans un système AB et B'D voir Figure 4b). Ainsi Han et Jiang¹⁷ ont montré par simulation Monte Carlo que dans un système AB et B'D avec les blocs A et D formant la couronne et les blocs B et B' fonctionnalisés afin de former des liaisons hydrogènes, un caractère de Janus pouvait apparaître. Cependant, l'incompatibilité des blocs A et D doit être suffisante pour que le caractère de Janus apparaisse, sans pour autant l'emporter sur la force des liaisons hydrogène ce qui entrainerait la formation de micelles séparées de polymères diblocs AB d'une part et B'D d'autre part.

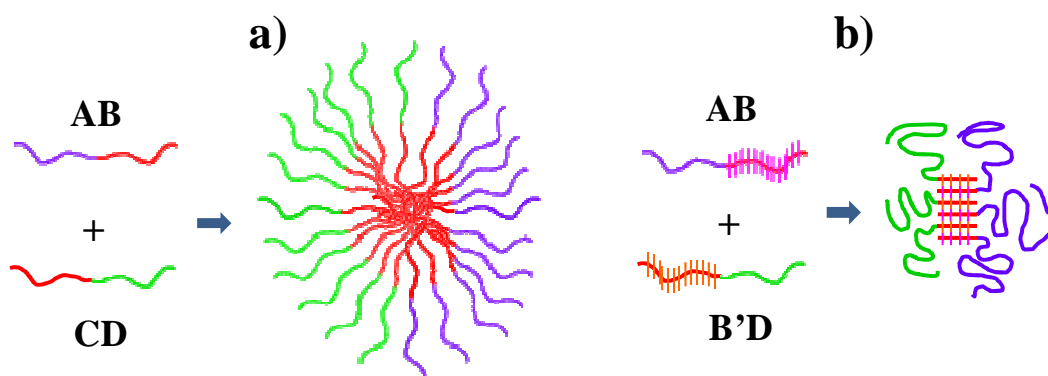


Figure 4 : Représentation schématique des différents types d'association possibles pour un copolymère dibloc.

- Une autre idée consiste à former un tribloc ABC où le cœur est formé par le polymère en mauvais solvant B et la couronne par les blocs A et C. Cependant Charlagonov et al.¹⁸ en utilisant la SCFT (self consistent field theory) ont montré que dans le cas d'un polymère tribloc $A_{100}B_{70}C_{100}$, la séparation de phase débutait pour un paramètre d'interaction χ_{AC} de 0.5 et un caractère Janus des micelles était observé pour $\chi_{AC} = 1$, c'est-à-dire pour un système totalement incompatible. Un paramètre d'interaction $\chi_{AC} = 1$ est inaccessible expérimentalement. Srinivas et al.¹⁹ ont décrit par simulation moléculaire dynamique que pour $0,5 < \chi_{AC} < 1$, le système formera plutôt des micelles « patchy », dont la taille des « patches » augmente avec l'incompatibilité des blocs. Il est intéressant de noter que le gain enthalpique provenant de la réduction de l'interface entre deux « patches » d'une

couronne d'un bloc en un seul « patch » de chaque type est plutôt faible, tandis que la perte entropique dans le cœur et la couronne peut être significative.

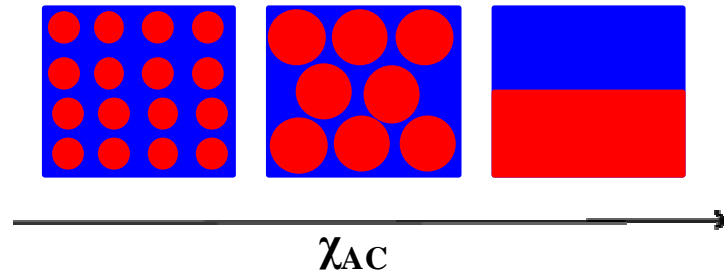


Figure 5 : Représentation schématique de l'augmentation de la taille des patches avec l'incompatibilité

On voit donc que la méthode consistant à auto-associer des copolymères à blocs directement en solution, bien qu'à priori intéressante, reste difficilement applicable pour obtenir des nanoparticules de Janus. De nombreuses expériences mettant en jeu des chimies très différentes ont été menées afin de tenter, par cette méthode, d'obtenir des particules de Janus. La plupart des expériences n'ont permis la formation que de micelles "patchy". Néanmoins, un système développé par Voets et al.²⁰ forçant le coassemblages de deux copolymères de charges opposées (AB+B'C) et présentant une couronne de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et de poly(acrylamide) (PAAm) a permis la formation de nanoparticules sphériques de Janus. La principale différence que présente ce groupement par rapport aux autres systèmes s'auto-associant par interactions solvophobes, est que le cœur est très gonflé par le solvant ce qui permet au système d'être dynamique (il y a échange rapide d'unimères entre les assemblages). De plus, la présence de solvant dans le cœur des micelles diminue la tension interfaciale du cœur avec le solvant et avec la couronne. Ainsi, une réorganisation est peu coûteuse en énergie ce qui rend l'apparition d'un caractère Janus possible. Un autre exemple ayant permis l'apparition de propriétés de Janus est l'expérience menée très récemment par le groupe de Perrier sur un copolymère dibloc de polystyrène (PS) et de poly(acrylate *de n*-butyle) (PBA) séparé par un groupement auto-associatif de type oligopeptide cyclique. Ce système est discuté plus en détails plus loin dans ce chapitre. Le point important ici est que ce système s'auto-assemble grâce à des liaisons hydrogène ce qui

lui permet a priori aussi d'être dynamique et pourrait favoriser l'apparition des propriétés de Janus.

Les différentes études discutées ici montrent qu'il est beaucoup plus difficile que l'on pourrait croire au premier abord d'obtenir des particules de Janus par auto-assemblage de copolymères à blocs. Les seuls succès enregistrés ont nécessité une force attractive entre les copolymères du système qui soit dynamique (liaisons hydrogène ou liaisons ioniques) ou une pré-organisation en masse afin d'obtenir une bonne séparation de phase suivie d'une réticulation qui va figer le système sous forme de particules de Janus. Une autre difficulté liée à l'étude de ces systèmes est la mise en évidence du caractère de Janus de ces différents systèmes.

3) *Mise en évidence du caractère Janus des particules*

Les techniques les plus faciles à mettre en œuvre sont les techniques de microscopies électroniques. Cependant, le caractère Janus des nanoparticules ne peut être mis en évidence que si une différence de contraste suffisante existe entre les deux faces des nanoparticules. Ainsi, Walther et al.^{7, 21-22} ont pu mettre en évidence le caractère Janus de leur système tribloc polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PB-*b*-PMMA), le PB étant réticulé avec du S₂Cl₂ ce qui le fait apparaître sombre tandis que le PS est grisé et le PMMA est blanc.

Si le contraste entre les polymères n'est pas suffisant pour utiliser de la microscopie, la non symétrie chimique des particules peut être mise en évidence par RMN 2D ¹H-¹H NOESY.²⁰ Contrairement à la RMN COSY, qui permet une corrélation ¹H-¹H entre protons corrélés par le biais de liaisons covalentes, dans le cas de la RMN NOESY un temps de mélange (*t*) est ajouté. Ceci permet d'obtenir une corrélation ¹H-¹H, pas simplement transmise par les liaisons covalentes mais dans l'espace. Le spin d'un proton excité peut être transmis à un proton proche dans l'espace à condition de lui laisser suffisamment de temps (d'où le temps de mélange). Plus le temps de mélange est long, plus la distance à laquelle le spin peut être transmis est grande. La distance maximale à laquelle le spin peut être transmis est d'environ 5 Angström (Å).

L'observation d'une corrélation ¹H-¹H entre les deux polymères de la couronne démontre la présence d'une couronne mixte. Néanmoins, l'absence de cette corrélation ne peut pas être utilisée seule pour démontrer une ségrégation de phase de la couronne

et donc un caractère Janus du système. En effet, même une couronne mixte peut ne pas présenter de pics croisés si la transmission de l'excitation entre les protons des deux polymères n'est pas assez efficace. En conséquence, cette technique ne donne des résultats concluants que si un système similaire présentant une couronne mixte peut être utilisé comme système de référence où les pics de corrélation dans l'espace sont observés.^{20, 23}

Une dernière méthode qui pourrait permettre d'indiquer un caractère de Janus des nanocylindres serait leur propriété de super-assemblage en solvant sélectif de l'un des blocs. En effet, Walther et al.⁷ ont montré, pour leurs nano-cylindres de Janus formés à partir d'un polymère tribloc poly(styrène)-*b*-poly(butadiène)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle), l'apparition de superstructures en solvant sélectif de l'une des faces du cylindre. L'apparition de ces super-assemblages dépend de la concentration ce qui mène à l'apparition d'une concentration critique d'agrégation. Ainsi, à faibles concentrations (inférieures à 0.2 g/L), les cylindres restent sous forme d'unimères même en présence d'acétone (solvant sélectif du bloc PS). Une réorganisation interne se met en place avec une rétraction du bloc styrène, tandis que le bloc PMMA vient former un « bouclier » autour du bloc PS et diminue ainsi les contacts avec le solvant. En augmentant la concentration, une concentration critique d'agrégation est atteinte où seule une augmentation du diamètre des objets formés est observée. Ceci s'explique par la formation de faisceaux de deux à quatre cylindres afin de cacher leur bloc PS au solvant. A proximité de la concentration critique, aucune augmentation de la longueur des objets n'est observée. Au dessus de la concentration critique, l'agrégation des cylindres sous forme de faisceaux se poursuit, mais cette fois une croissance des faisceaux est observée avec l'augmentation de la concentration. La formation de super-assemblages de plusieurs cylindres pourrait donc révéler un caractère Janus.

Les différentes études ont montré que les particules de Janus sont difficiles à synthétiser et qu'elles nécessitent dans le cas des copolymères à blocs que l'auto-assemblage des copolymères soit dynamique. De plus, les cylindres de Janus nanométriques ont été peu étudiés car particulièrement difficiles à synthétiser. C'est pourquoi l'idée d'utiliser l'auto-association de polymères diblocs pour obtenir des nanocylindres de Janus est intéressante. En effet, si le système auto-associatif est dynamique et si les polymères utilisés sont suffisamment incompatibles il paraît possible d'obtenir des cylindres de Janus. Dans une seconde partie, les différents

Deuxième partie : Bibliographie

systemes auto-associatifs qui ont été développés jusqu'à maintenant seront décrits afin de déterminer lesquels pourraient répondre à notre problématique.

II) Systèmes auto-associés 1D

1) *Introduction sur la chimie supramoléculaire*

Un très grand nombre de systèmes supramoléculaires a été développé, utilisant différentes interactions faibles et permettant la formation d'architectures diverses. Cependant, parmi tous ces systèmes, nous ne nous concentrerons que sur les systèmes supramoléculaires menant à des assemblages à une dimension décorés de bras polymères, i.e. correspondant à des polymères en brosse dont le squelette est non-covalent. Ces assemblages ressemblent en effet à des cylindres chevelus. Trois systèmes seront ainsi présentés. Le système développé par le groupe de Sigurd Höger appelé "shape persistent macrocycles", permet la formation de cylindres macromoléculaires par des interactions de type π -stacking et par des interactions solvophobes. Les groupes de Hans G. Börner, Markus Biesalski et Sébastien Perrier ont développé un système s'auto-organisant grâce à des oligopeptides cycliques par liaisons hydrogène. Enfin le groupe de Laurent Bouteiller a développé un système s'auto-associant grâce à des groupements de types urées par liaisons hydrogène.

2) *Shape persistent macrocycles*

Ces systèmes s'auto-associent grâce à un groupe central formé d'un macrocycle rigide, constitué de cycles aromatiques, décorés par des bras polymères. Ils s'auto-associent dans des conditions où les bras sont en bon solvant tandis que le cœur est en mauvais solvant. Les interactions solvophobes du cœur ainsi que le π -stacking mènent à des structures à une dimension décorées de bras polymères (Figure 6).

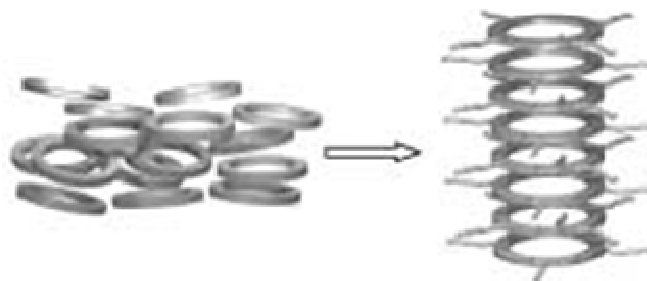


Figure 6 : Auto-association de macrocycles en solvant sélectif de la couronne.

Figure tirée de la ref²⁴

Deuxième partie : Bibliographie

Ainsi, une étude menée par Rosselli et al.²⁵ sur un cœur substitué par deux bras de polystyrène a permis de mettre en évidence la solubilisation sous forme de tubes de ces systèmes. De plus, l'importance de la longueur des bras polymères dans l'apparition de structures tubulaires dans le cyclohexane a été démontrée. Ainsi, si les bras de polystyrène sont trop courts, le caractère solvophile du cœur n'est pas suffisamment contrecarré par la couronne de polystyrène et une suspension est formée qui ne peut pas être mise en solution, même à haute température. Au contraire, lorsque la taille des bras augmente, l'apparition de gels même à faibles concentrations (typiquement 0.5 w%) a été observée. De plus, les solutions formant des gels sont fortement biréfringentes, semblant confirmer l'hypothèse de la formation d'objets anisotropes par auto-association. Afin de confirmer cette hypothèse, une étude en diffusion dynamique de la lumière (DLS) et en diffusion statique de la lumière (SLS) a montré l'apparition d'objets cylindriques d'une longueur de 250 à 1300 nm. Une longueur de persistance de plus de 100 nm a de plus été mise en évidence par la même technique mais aussi par USAXS (ultra small angle X-ray scattering) et SAXS qui ont aussi permis de retrouver les valeurs de diamètres théoriques calculées pour ce système et correspondant à celles obtenues en DLS. Pour obtenir un bon ajustement sur toute la gamme de q pour les expériences de SAXS, il a fallu considérer les objets comme des tubes, donc creux, et non pas comme des cylindres.

Une étude par microscopie électronique à transmission¹⁶ après évaporation rapide du solvant montre des cylindres d'épaisseurs variables déposés sur la surface (Figure 7). De même, en microscopie à force atomique, des faisceaux de deux ou trois cylindres ainsi que des cylindres isolés sont observés. Ces deux techniques ont permis de mesurer un diamètre des cylindres formés d'environ 10 à 15 nm qui correspond bien à ce qui a été mesuré avec les techniques de diffusion des rayonnements et qui concorde avec ce qui a été calculé théoriquement.

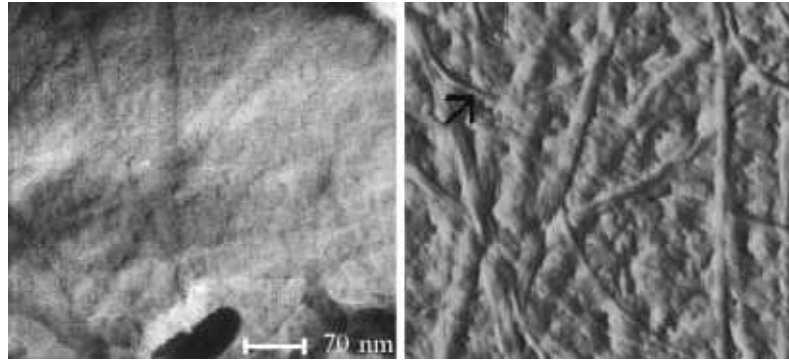


Figure 7 : Observations de macrocycles auto-associés dans le cyclohexane au microscope électronique après dépôt sur une surface. Figure tirée de la ref²⁴

Il est intéressant de noter que, dans le toluène et le cyclohexane chaud, qui sont de bons solvants du cœur, l'association n'a pas lieu. Ainsi, c'est bien une compétition entre le caractère solvophobe du cœur et la « solvophilie » de la couronne polymère qui permet l'auto-association de ce système et la formation de structures cylindriques.

La difficulté liée à l'étude de ces systèmes est leur production. En effet, la synthèse est réalisée en sept étapes²⁶⁻²⁷ qui permet d'obtenir le macrocycle représenté en Figure 8 et qui peut présenter des groupements différents en E, E', I, I', A et A'. Le produit de départ n'est pas commercial et doit aussi être synthétisé en plusieurs étapes. Ceci mène à un rendement de l'ensemble de la réaction largement inférieur à 50%. De plus, au maximum quelques centaines de milligrammes de produits ont été synthétisés. En utilisant un "template" non-symétrique, lors de l'étape de cyclisation, il est possible de synthétiser des macrocycles non-symétriques. Il est donc envisageable de synthétiser des nanocylindres de Janus avec ce système bien que cela n'ait jamais été réalisé.

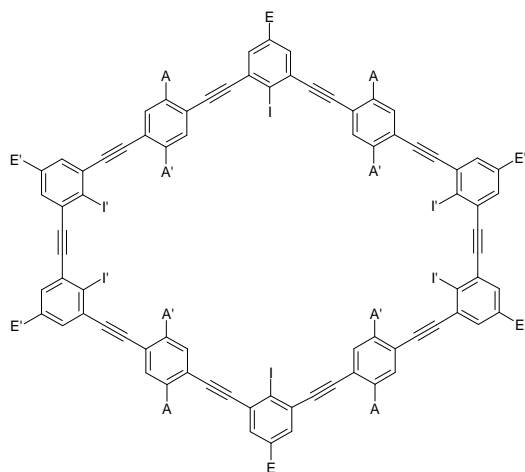


Figure 8 : Représentation schématique d'un macrocycle. Figure adaptée de la ref²⁶.

Ce système permet donc bien l'obtention de structures tubulaires en choisissant correctement le solvant. La substitution des macrocycles par un groupement polymère ne gêne pas la formation des structures tubulaires, à condition que la taille de ceux-ci ne soit pas excessive. De plus, il est intéressant de noter que la synthèse permet d'envisager une substitution non-symétrique du macrocycle. Néanmoins, on voit bien que la synthèse est une étape complexe, à cause du grand nombre d'étapes de synthèse, qui mène à des quantités de produit synthétisé limitées à quelques centaines de milligrammes au maximum.²⁷ L'absence de dynamique dans le système auto-associatif risque aussi d'être un verrou à l'obtention de propriétés de Janus d'après les observations de Voets et al.²⁰ (voir partie I-2).

3) *Oligopeptides cycliques*

Les oligopeptides cycliques présentés ici sont formés de 4, 6, 8, 10 ou 12 aminoacides. Une alternance de chiralité D et L des aminoacides permet d'orienter les liaisons hydrogène perpendiculairement au plan du cycle alternativement vers le haut et vers le bas. En conséquence, un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires se forme menant à une structuration en nanotubes. Il a été montré que les cycles menant aux nanotubes les plus stables sont obtenus avec 8 peptides.²⁸ Les cycles couramment formés sont constitués de 4 acides aminés identiques tels que l'alanine ou la leucine, substitués respectivement par des groupements méthyle ou isobutyle alternés avec

quatre autres acides aminés présentant des fonctions qui peuvent être substituées par des polymères par exemple (Figure 9).

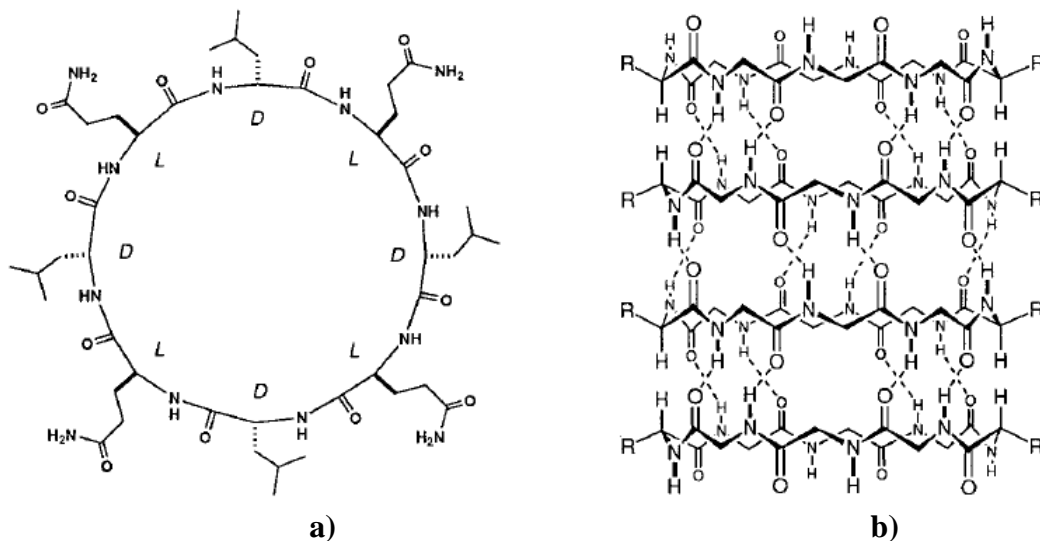


Figure 9 : Représentation schématique a) d'un oligopeptide cyclique à 8 peptides b) d'oligopeptides auto-associés en arrangement anti-parallèle. Figure adaptée de la ref²⁹.

L'avantage de la géométrie cyclique des peptides est qu'aucun défaut n'est permis dans la formation des tubes. En effet, si les peptides étaient linéaires, un décalage d'une unité entre 2 feuillets auto-associés mènerait à une petite diminution du nombre de liaisons pouvant se former, tandis que le moindre défaut dans l'organisation des cycles peptidiques mène à une chute drastique du nombre de liaisons hydrogènes formées. L'auto-association est donc extrêmement coopérative et aucun branchement n'est possible.

Les oligopeptides cycliques sont synthétisés en une succession d'étapes.^{28, 30-31} Tout d'abord un octapeptide linéaire est obtenu par une technique de synthèse peptidique supportée en phase solide. Les aminoacides protégés par un groupement fluorenylmethyloxycarbonyl (Fmoc) sont attachés de manière séquentielle (Figure 10). En fin de réaction l'oligopeptide linéaire est détaché du support solide puis purifié. La déprotection des extrémités de l'oligopeptide est réalisée en solution diluée afin de favoriser la cyclisation. Les peptides cycliques précipitent en s'organisant sous forme de nanotubes. Ainsi, la purification est simplifiée et seule une recristallisation est nécessaire.

Deuxième partie : Bibliographie

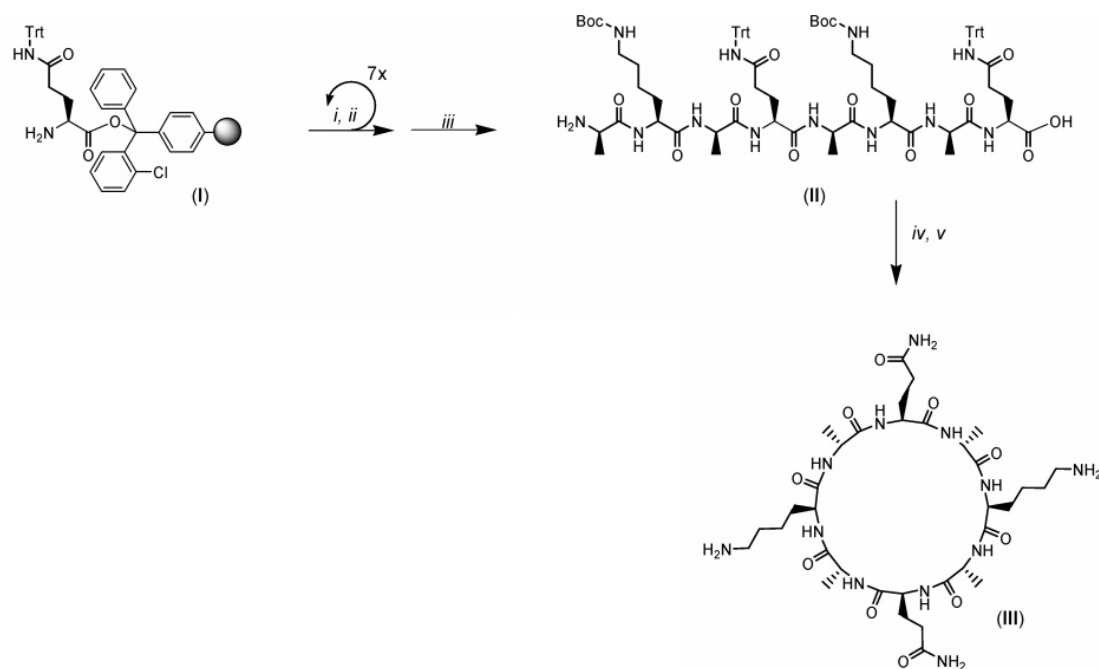


Figure 10 : Synthèse d'un oligopeptide. Figure adaptée de ref²⁹

Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour obtenir des nanocylindres décorés par des bras polymères.

Le groupe de Biesalski^{30, 32} a utilisé la technique de "grafting from" en faisant croître les polymères à partir des nanotubes auto-assemblés possédant des groupements amorceurs de polymérisation par transfert d'atome (ATRP). Trois amorceurs d'ATRP ont été intégrés sur le cycle peptidique. Ensuite, une polymérisation par ATRP de poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) a été réalisée. La polymérisation est contrôlée. L'auto-assemblage reste possible même si le système auto-associatif est substitué par des bras polymères. Cependant, lorsque la taille des bras polymères devient trop grande, une diminution de la longueur des tubes formés de 100-500 nm à 60-100 nm a été observée ; certainement à cause de l'encombrement stérique dû aux chaînes latérales³². Il est possible de pallier cette diminution de la longueur des tubes en utilisant un monomère difonctionnel : l'éthylène glycol diméthacrylate.³³ Une réticulation de la couronne est ainsi obtenue qui renforce les nanotubes et permet d'éviter leur destruction par la répulsion stérique quelle que soit l'épaisseur de la couronne polymère. La dynamique des nanotubes formés est alors toutefois perdue.

Au contraire, les groupes de Börner et de Perrier utilisent la technique du "grafting through" en accrochant les polymères déjà synthétisés sur les oligopeptides cycliques non associés par des réactions de "click chemistry" puis en laissant les oligopeptides décorés de bras polymères s'associer en solution. Le groupe de Börner²⁹ a ainsi connecté deux bras poly(acrylate de *n*-butyle) (P*n*BA) sur des oligopeptides cycliques dissociés (Figure 11) et montré que les oligopeptides fonctionnalisés s'auto-assemblent en solution sous forme de nanotubes.

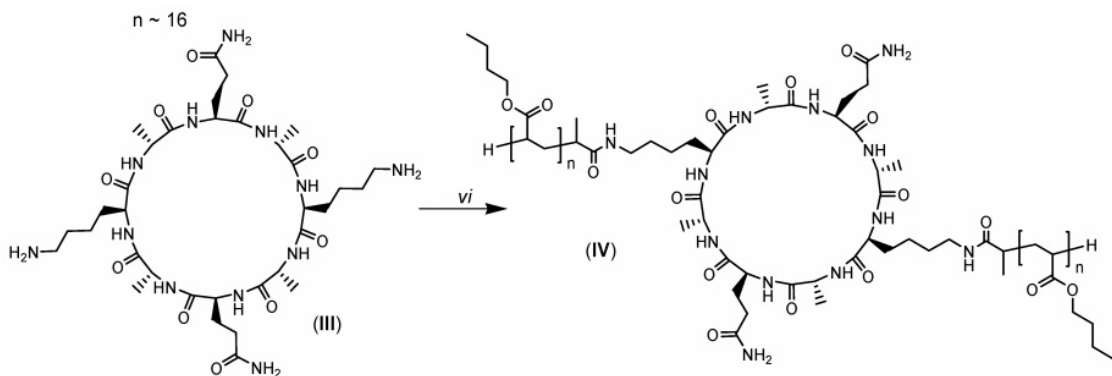


Figure 11 : Synthèse d'un oligopeptide décoré de bras poly(*n*-butylacrylate). Figure adaptée de ref²⁹.

Toujours en utilisant une stratégie de chimie « click » pour accrocher les bras polymères sur les oligopeptides non associés, le groupe de Perrier a mis en évidence la limitation du nombre de bras polymères qu'il est possible d'accrocher. Ainsi, des bras polymères de poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle) (PHEA) ont pu être accrochés sur des oligopeptides cycliques non assemblés possédant 4 sites de fonctionnalisation potentiels par cycle. La réaction n'a pas été totale car la gêne stérique des premiers bras connectés empêchait l'accès des bras PHEA sur les derniers sites libres : il a été montré qu'un maximum de 3 bras peut être accroché à un cycle par cette méthode.³⁴ Plus les bras polymères étaient longs, plus le taux de greffage était faible.³¹ En solvant compétiteur de liaisons hydrogènes, la couronne polymère permet de faire un bouclier protecteur autour des cycles. Ainsi en augmentant la taille des polymères fonctionnalisant le tube, il a été possible d'augmenter dans une certaine mesure la taille des tubes car les liaisons hydrogènes étaient mieux protégées.³⁵ Ceci a permis de former des tubes en solution dans l'eau en les fonctionnalisant par un polymère hydrosoluble, l'acide polyacrylique

Deuxième partie : Bibliographie

(PAA). En jouant sur le pH et donc la répulsion ionique de la couronne de PAA il a été possible de diminuer la taille des tubes formés dans l'eau avec l'augmentation du pH.³⁴

Cette même stratégie d'accroche des bras par chimie « click » sur les oligopeptides non associés a été adaptée par le groupe de Sébastien Perrier pour obtenir un oligopeptide cyclique décoré par deux bras polymères de natures chimiques différentes. L'idée a d'abord été de synthétiser un cycle peptidique composé de huit aminoacides dont deux ont été modifiés afin qu'ils présentent un groupement azoture pour l'un et un groupement alcène en bout de chaîne pour l'autre.³⁶ Par deux réactions différentes et consécutives de chimie "click" il a été possible d'accrocher deux polymères différents sur les cycles peptidiques. Ainsi, par une réaction de cycloaddition alcyne-azoture catalysée par le cuivre(I), un polymère A fonctionnalisé par un alcyne³⁷ a pu être attaché d'un côté du cycle tandis que par une réaction photochimique thiol-ène, un autre polymère B fonctionnalisé par un groupement thiol a pu être attaché de l'autre côté du cycle (Figure 12).

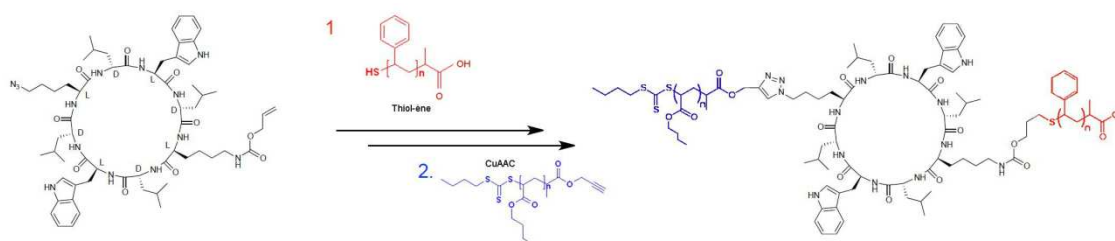


Figure 12 : Synthèse d'un oligopeptide cyclique non-symétrique substitué par un bras poly(acrylate de n-butyle) d'un côté et par du polystyrène de l'autre.³⁶

Dans ce dernier cas, les auteurs ont pu mettre en évidence que non seulement les oligopeptides s'auto-organisaient en solution sous forme de nanotubes comme dans le cas d'oligocyclopeptides décorés de bras polymères identiques, mais qu'en plus des bras polymères suffisamment incompatibles, PnBA et PS, pouvaient conduire à la formation de nanotubes de Janus. Pour mettre en évidence les propriétés de Janus d'un cylindre décoré de bras PnBA et PS incompatibles, les auteurs l'ont comparé à un autre cylindre « témoin » décoré de bras compatibles poly(acrylate de cyclohexyle) (PCHA) et PS. Pour le système témoin, il a été montré que l'incompatibilité calculée entre PCHA et PS est faible ($\chi^*N < 2$). L'étude en DSC de ce système montre une seule température de transition vitreuse intermédiaire entre les températures de transition vitreuse des deux

polymères, confirmant que le PCHA et le PS se mélangent en masse. En conséquence, une corrélation ^1H - ^1H entre les deux polymères PCHA et PS a été mise en évidence en solution par une étude RMN 2D ^1H - ^1H NOESY ; ce qui confirme qu'une couronne mixte s'est formée. Au contraire, l'incompatibilité est forte entre les bras PnBA et les bras PS ($\chi^*N > 2$). Ceci se traduit par deux températures de transition vitreuse distinctes en masse et l'absence de corrélation en RMN 2D ^1H - ^1H NOESY en solution, prouvant l'obtention de nanotubes de Janus dans ce dernier cas. L'intérêt des nanotubes de Janus PS/PnBA dans la formation de macropores dans des bicouches de phospholipides par ségrégation de phase a été mis en évidence sur de grandes vésicules unilamellaires.

III) Systèmes uréo-toluène

Les "shape persistent macrocycles" et les oligopeptides cycliques permettent bien d'obtenir des systèmes auto-associés à une dimension décorés par des polymères. Cependant, de tels groupements associatifs mettent en œuvre des étapes complexes (synthèse supportée d'oligopeptides, cyclisation en milieu très dilué) qui limitent les quantités de produit obtenu et représentent un verrou potentiel à l'élaboration de nanoparticules de Janus en quantités suffisantes pour des applications. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un autre système auto-associatif qui permet d'obtenir des cylindres par auto-association tout en étant plus facilement synthétisable : les bisurées. Une seule étude sur des bisurées fonctionnalisées par des bras polymères avait été réalisée avant le début de ce travail. Par contre, de nombreuses études avaient déjà été publiées avec des bisurées moléculaires, i.e. de faible masse molaire.

Le groupe de Laurent Bouteiller a étudié les urées comme unités promotrices de liaisons hydrogène afin de former des polymères supramoléculaires. L'intérêt de la fonction urée est que les deux hydrogènes portés par les azotes vont former deux liaisons hydrogènes avec l'oxygène d'un autre groupement urée. Ceci mène à un auto-assemblage suivant une seule direction de l'espace (Figure 13). Une fonction urée est facilement synthétisable. Cependant, l'un des inconvénients de ce système est la faible solubilité des groupements urées même dans des solvants organiques peu polaires non compétiteurs de liaisons hydrogènes. Une étude menée par Bouteiller et al.³⁸ a permis de mettre en évidence qu'une urée fonctionnalisée de chaque côté par un groupement éthylhexyle est soluble dans les solvants organiques et forme des polymères supramoléculaires en solvant peu polaire.

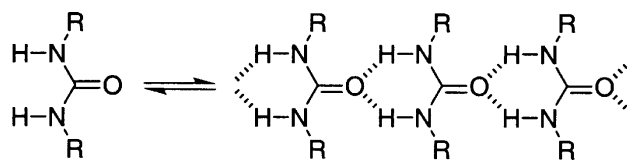


Figure 13 : Formation d'auto-assemblages supramoléculaires par liaisons hydrogène à partir de fonctions urées.³⁸

Les propriétés rhéologiques de ce système ont montré que plus la polarité du solvant était faible, plus les polymères supramoléculaires formés étaient longs. De même,

l'augmentation de la concentration mène à une augmentation de la longueur des objets formés.

Cependant, afin d'augmenter la constante d'association du système, une bisurée, fonctionnalisée elle aussi de chaque côté par des groupements éthylhexyle, a été synthétisée. Le groupement bisurée le plus étudié par Bouteiller et al. est composé de deux fonctions urées séparées par un espaceur rigide tolylène. Les constantes d'association de ce système sont plusieurs ordres de grandeurs plus élevées que celle d'une mono-urée. Ce résultat montre que les liaisons hydrogènes des deux fonctions urées sont coopératives. L'association très forte des bisurées paraît donc adaptée pour mener à bien l'objectif que nous nous sommes fixé. C'est pourquoi une étude bibliographique plus approfondie de ce système a été menée.

1) *Bisurées symétriques sans polymère*

L'un des principaux intérêts de ce système est leur facilité de synthèse. En effet, une bisurée est synthétisée par la réaction d'une amine primaire avec le 2,4-toluènediisocyanate (TDI) (Figure 14).

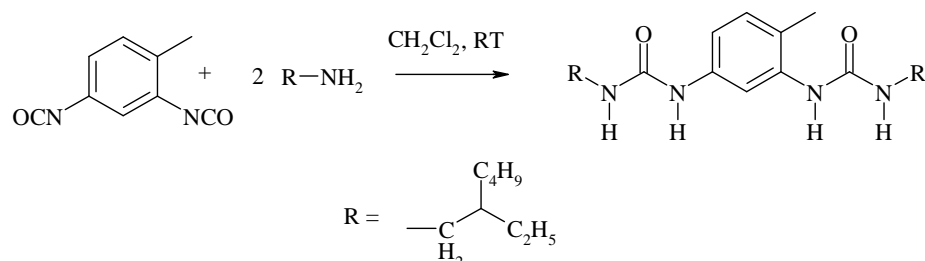


Figure 14 : Synthèse d'une bisurée : EHUT

Bien qu'un grand nombre d'amines différentes aient été testées afin de voir l'influence de la structure des groupements latéraux³⁹, la très grande majorité des bisurées étudiées ne comportaient pas de groupement R de nature polymère. Nous nous intéresserons dans cette partie à ces bisurées de faible masse molaire et en particulier au système qui a été le plus étudié correspondant à une bisurée substituée par deux groupements éthylhexyle (nommé EHUT).

L'association du système a été étudiée par infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).⁴⁰ En effet, la fréquence de la vibration d'élongation des liaisons N-H ($\nu_{\text{N-H}}$) n'est pas la même lorsque l'hydrogène est engagé dans une liaison hydrogène ou lorsqu'il est

libre. Typiquement pour l'EHUT un nombre d'onde de vibration de 3448 cm^{-1} est observé pour le $\nu_{\text{N-H}}$ libre tandis qu'un nombre d'onde de $3300\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ est observé pour $\nu_{\text{N-H}}$ lié. Une analyse quantitative du spectre peut être réalisée en mesurant le coefficient d'extinction molaire obtenu lorsque le système est entièrement dissocié. Il est possible à partir de cette mesure de déterminer la fraction de N-H libres dans le système. En réalisant une étude en concentration il a été possible de déterminer les constantes d'association du système. Un modèle d'association ouvert coopératif à deux constantes K_2 et K telles que $K_2 < K = K_n$, pour $n \geq 2$ décrit le mieux le système. Cette méthode a été un succès dans le cas des mono-urées car à faibles concentrations le système était sous forme d'unimères. Dans le cas des bisurées, elle était applicable dans les solvants suffisamment compétiteurs de liaison hydrogène. Cependant, dans des solvants apolaires tels que le toluène, seule une étude qualitative était possible.

Une autre technique a donc été développée par le groupe de Laurent Bouteiller permettant de déterminer les constantes d'association ainsi que le modèle d'association y compris pour des systèmes très fortement associés comme l'EHUT dans le toluène : la titration calorimétrique isotherme (ITC). C'est une technique utilisée dans le domaine de la biochimie et de la chimie supramoléculaire.⁴¹ Elle permet de mesurer la chaleur dégagée lors de la dissociation d'un polymère supramoléculaire dynamique par dissolution. Appliquée au système EHUT, elle a permis de mettre en évidence que l'auto-association était dynamique. Les constantes d'associations de l'EHUT et d'un certain nombre d'autres systèmes bisurées ont ainsi pu être mesurées y compris dans des solvants apolaires tels que le toluène ou le cyclohexane. Le modèle d'association ouvert coopératif à deux constantes K_2 et K telles que $K_2 < K = K_n$, pour $n \geq 2$ permet aussi de décrire les résultats obtenus par ITC. Enfin, l'évolution avec la concentration du degré de polymérisation ainsi que de la dispersité ont été estimées (Figure 15). Ainsi, le modèle indique que la masse molaire M des assemblages varie comme $C^{0.5}$, i.e. que les assemblages croissent avec la concentration. Ces assemblages sont très polydisperses.

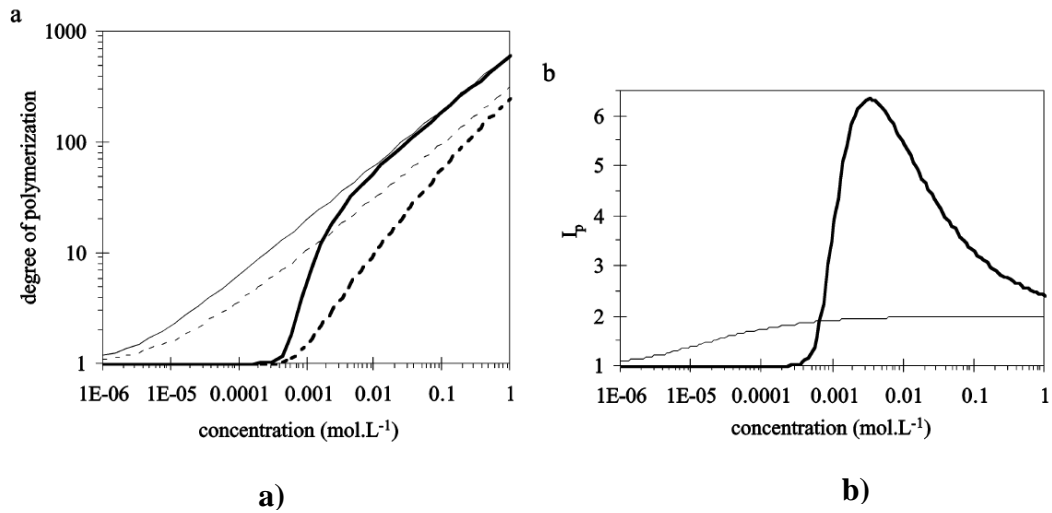


Figure 15 : a) Degré de polymérisation et b) Dispersité en fonction de la concentration calculée avec un modèle coopératif. Figure tirée de la ref³⁹

Le système EHUT existe sous trois formes : unimères, filaments fins et épais qui dépendent des conditions de concentration, de température et du solvant⁴² (Figure 16).

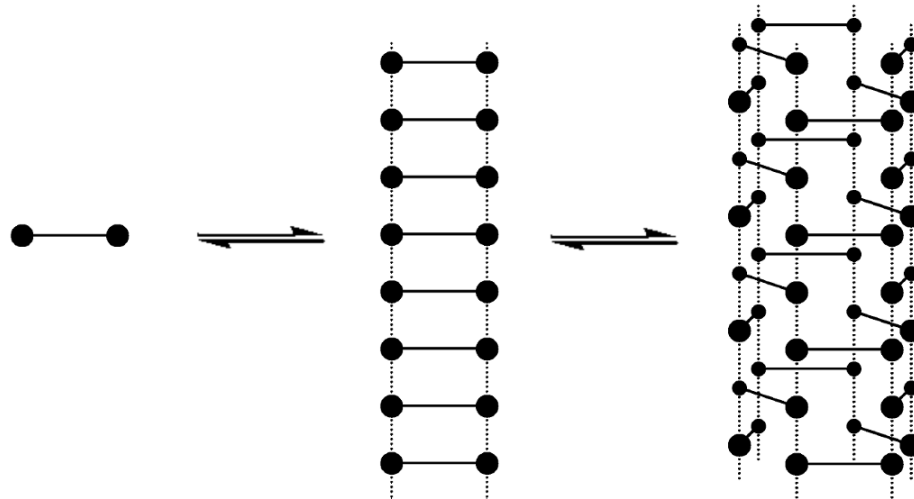


Figure 16 : Représentation schématique des trois structures possibles de l'EHUT selon le solvant et la concentration.⁴³

2) *Bisurées non-symétriques sans polymère*

Une étude réalisée par Colombani et al.⁴⁴ a montré qu'il est possible de substituer de manière non symétrique le TDI afin d'obtenir des bisurées non-symétriques. Pour cela une amine aromatique diluée est ajoutée lentement dans une solution concentrée de TDI en large excès. L'addition sélective de l'amine aromatique sur une seule fonction isocyanate est possible car une fois qu'une fonction isocyanate du 2,4-TDI a réagi, l'électrophilie de la seconde est diminuée par effet mésomère donneur de la fonction urée.⁴⁵⁻⁴⁶ En choisissant correctement le solvant il est possible de faire précipiter le mono-adduit et ainsi de le récupérer par filtration (Figure 17). Sa fonction isocyanate restante peut alors réagir dans un second temps avec une amine différente pour mener à une bisurée non-symétrique.

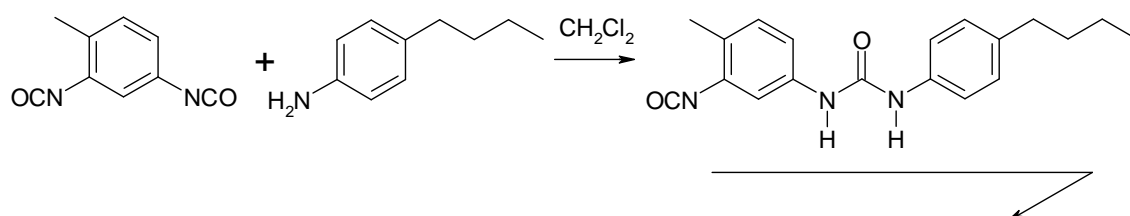


Figure 17 : Synthèse de bisurée non-symétrique décrite par Colombani et al.⁴⁴

3) *Bisurée fonctionnalisée par des bras polymères*

Pensec et al.⁴⁷ ont réalisé la synthèse d'une bisurée fonctionnalisée par deux bras polyisobutylène (PIBUT) (Figure 18).

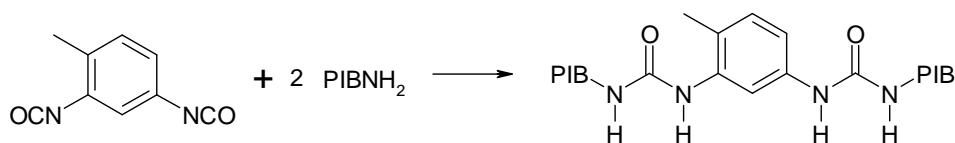


Figure 18 : Synthèse d'une bisurée fonctionnalisée par deux bras de polyisobutylène

Ce système a été caractérisé en utilisant tout d'abord la diffusion de neutrons aux petits angles qui a mis en évidence des objets de taille limitée à faible concentration (10 g/L). Un modèle utilisant un facteur de forme de polymère en peigne a permis d'ajuster correctement les données en considérant une agrégation d'environ 10 unimères. Par

FTIR il a été possible de montrer que seuls les filaments fins étaient formés par ce système et ce quel que soit le solvant. En outre, des constantes d'association plus faibles ont été déterminées pour PIBUT que pour EHUT. Ces résultats indiquent que PIBUT s'associe moins fortement que l'EHUT, probablement à cause de la gêne stérique induite par les bras polymères latéraux. Malgré tout, l'application du modèle coopératif décrit plus haut pour le système EHUT suggère une croissance des objets à forte concentration et donc la possibilité d'obtenir finalement de très longs assemblages supramoléculaires en forme de polymères en brosse.

IV) Conclusion de la bibliographie

En conclusion, l'intérêt des nanocylindres de Janus comme stabilisants d'interface, entre autre, a été mis en évidence au cours de cette étude bibliographique. Avant le début de ce travail de thèse, la seule stratégie publiée permettant d'obtenir des nanocylindres de Janus était celle décrite par le groupe de Müller. Cette stratégie avait pour défaut d'être difficilement adaptable à des synthèses en grosses quantités à cause de l'étape d'organisation en phase solide des polymères triblocs. C'est pourquoi une stratégie mettant en jeu la voie supramoléculaire nous a paru pertinente pour ce travail de thèse.

Comme nous l'avons vu, l'utilisation de la chimie supramoléculaire à travers les différents systèmes "shape persistant macrocycles", oligopeptides cycliques ou bisurées, permet l'obtention de nanocylindres auto-assemblés décorés de bras polymères. Parmi ces systèmes, nous avons décidé de nous concentrer sur les bisurées dont la synthèse semble plus accessible. Les études déjà publiées sur ces molécules laissent en effet penser qu'il est possible de synthétiser des bisurées décorées de deux bras polymères différents qui devraient s'auto-assembler en solution sous forme de polymères en brosse supramoléculaires, au moins à fortes concentrations. Une ségrégation de phase des deux bras polymères différents peut ensuite induire la formation de cylindres de Janus.

Ajoutons qu'au cours de ce travail de thèse, le groupe de Perrier a décrit la synthèse de nanocylindres de Janus en utilisant un système auto-associatif de type oligopeptidique ce qui renforce l'idée que la stratégie « supramoléculaire » appliquée dans cette thèse était pertinente.

Références

1. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., *Langmuir* **2000**, *16* (6), 2539-2547.
2. Pickering, S. U., *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1907**, *91* (0), 2001-2021.
3. Walther, A.; Hoffmann, M.; Müller, A. H. E., *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (4), 711-714.
4. Walther, A.; Müller, A. H. E., *Chemical Reviews* **2013**, *113* (7), 5194-5261.
5. Ruhland, T. M.; Gröschel, A. H.; Walther, A.; Müller, A. H. E., *Langmuir* **2011**, *27* (16), 9807-9814.
6. Ruhland, T. M.; Gröschel, A. H.; Ballard, N.; Skelhon, T. S.; Walther, A.; Müller, A. H. E.; Bon, S. A. F., *Langmuir* **2013**, *29* (5), 1388-1394.
7. Walther, A.; Drechsler, M.; Rosenfeldt, S.; Harnau, L.; Ballauff, M.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (13), 4720-4728.
8. Takei, H.; Shimizu, N., *Langmuir* **1997**, *13* (7), 1865-1868.
9. Liu, L.; Ren, M.; Yang, W., *Langmuir* **2009**, *25* (18), 11048-11053.
10. Ling, X. Y.; Phang, I. Y.; Acikgoz, C.; Yilmaz, M. D.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J.; Huskens, J., *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (41), 7677-7682.
11. Liu; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Macromolecules* **2003**, *36* (21), 7894-7898.
12. Saito, R.; Fujita, A.; Ichimura, A.; Ishizu, K., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (11), 2091-2097.
13. Abetz, V.; Goldacker, T., *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21* (1), 16-34.
14. Erhardt, R.; Böker, A.; Zettl, H.; Kaya, H.; Pyckhout-Hintzen, W.; Krausch, G.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Macromolecules* **2001**, *34* (4), 1069-1075.
15. Halperin, A., *Journal de physique* **1988**, *49* (1), 131-137.
16. Palyulin, V. V.; Potemkin, I. I., *Macromolecules* **2008**, *41* (12), 4459-4463.
17. Han, Y.; Jiang, W., *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (10), 2167-2172.
18. Charlaganov, M.; Borisov, O. V.; Leermakers, F. A. M., *Macromolecules* **2008**, *41* (10), 3668-3677.
19. Srinivas, G.; Pitera, J. W., *Nano Letters* **2008**, *8* (2), 611-618.
20. Voets, I. K.; de Keizer, A.; de Waard, P.; Frederik, P. M.; Bomans, P. H. H.; Schmalz, H.; Walther, A.; King, S. M.; Leermakers, F. A. M.; Cohen Stuart, M. A., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (40), 6673-6676.
21. Walther, A.; André, X.; Drechsler, M.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (19), 6187-6198.
22. Erhardt, R.; Zhang, M.; Böker, A.; Zettl, H.; Abetz, C.; Frederik, P.; Krausch, G.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (11), 3260-3267.
23. Danial, M.; My-Nhi Tran, C.; Young, P. G.; Perrier, S.; Jolliffe, K. A., *Nat Commun* **2013**, *4*.
24. Höger, S., *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10* (6), 1320-1329.
25. Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häußler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V.; Höger, S., *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (17), 3137-3141.
26. Zhang, W.; Moore, J. S., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (27), 4416-4439.

27. Höger, S.; Meckenstock, A.-D.; Pellen, H., *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62 (14), 4556-4557.
28. Hartgerink, J. D.; Granja, J. R.; Milligan, R. A.; Ghadiri, M. R., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118 (1), 43-50.
29. ten Cate, M. G. J.; Severin, N.; Börner, H. G., *Macromolecules* **2006**, 39 (23), 7831-7838.
30. Couet, J.; Samuel, J. D. J. S.; Kopyshv, A.; Santer, S.; Biesalski, M., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44 (21), 3297-3301.
31. Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Australian Journal of Chemistry* **2010**, 63 (8), 1169-1172.
32. Couet, J.; Biesalski, M., *Macromolecules* **2006**, 39 (21), 7258-7268.
33. Gokhale, R.; Couet, J.; Biesalski, M., *physica status solidi (a)* **2010**, 207 (4), 878-883.
34. Chapman, R.; Warr, G. G.; Perrier, S.; Jolliffe, K. A., *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19 (6), 1955-1961.
35. Chapman, R.; Koh, M. L.; Warr, G. G.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Chemical Science* **2013**, 4 (6), 2581-2589.
36. Danial, M.; Tran, C. M. N.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (22), 8018-8026.
37. Poon, C. K.; Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Polymer Chemistry* **2012**, 3 (7), 1820-1826.
38. Boileau, S.; Bouteiller, L.; Laupretre, F.; Lortie, F., *New Journal of Chemistry* **2000**, 24 (11), 845-848.
39. Simic, V.; Bouteiller, L.; Jalabert, M., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (43), 13148-13154.
40. Lortie, F.; Boileau, S.; Bouteiller, L.; Chassenieux, C.; Lauprêtre, F., *Macromolecules* **2005**, 38 (12), 5283-5287.
41. Arnaud, A.; Bouteiller, L., *Langmuir* **2004**, 20 (16), 6858-6863.
42. Bellot, M.; Bouteiller, L., *Langmuir* **2008**, 24 (24), 14176-14182.
43. Bouteiller, L.; Colombani, O.; Lortie, F.; Terech, P., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (24), 8893-8898.
44. Colombani, O.; Bouteiller, L., *New Journal of Chemistry* **2004**, 28 (11), 1373-1382.
45. Bartelink, C. F.; De Pooter, M.; Grünbauer, H. J. M.; Beginn, U.; Möller, M., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38 (14), 2555-2565.
46. Grepinet, B.; Pla, F.; Hobbes, P.; Swaels, P.; Monge, T., *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 75 (5), 705-712.
47. Pensec, S.; Nouvel, N.; Guilleman, A.; Creton, C.; Boué, F.; Bouteiller, L., *Macromolecules* **2010**, 43 (5), 2529-2534.

Méthodes utilisées

Méthodes utilisées

Au cours de ce travail de thèse, deux techniques ont été particulièrement utilisées : la polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP qui a permis de synthétiser des polymères d'architecture, fonctionnalité, masse molaire et dispersité définies, et la diffusion de la lumière qui a permis de caractériser les auto-assemblages formés en solution. Une description plus poussée de ces deux techniques a donc paru pertinente et est détaillée dans cette partie.

1) *Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)*

Parmi les différents types de polymérisations qui existent, deux ont été particulièrement utilisées dans l'industrie. La polymérisation radicalaire conventionnelle présente l'avantage d'être facilement mise en œuvre mais elle ne permet pas d'avoir un contrôle de la dispersité du polymère obtenu. En effet, les réactions de terminaison irréversibles ont lieu tout au long de la polymérisation et la structure du polymère final n'est pas maîtrisée. Au contraire, la polymérisation anionique a pour avantage d'avoir un caractère vivant ; ce qui signifie qu'il n'y a pas de réactions de terminaison ni de transfert. De plus, les différentes chaînes croissent à la même vitesse ce qui a pour autre intérêt de permettre de viser un degré de polymérisation précis et d'obtenir des dispersités très faibles. La polymérisation anionique est cependant difficile à mettre en œuvre car elle requiert des conditions drastiques d'absence d'eau et de dioxygène entre autres.

La polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) cherche à combiner les avantages de ces deux techniques afin d'obtenir des polymères de composition et d'architecture contrôlées sans contraintes expérimentales drastiques. Il existe plusieurs types de PRDR mais nous ne nous intéresserons ici qu'à la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP). Le principe est basé sur l'établissement d'un équilibre réversible entre une forme active (chaîne en croissance) et une forme dormante, par ajout d'un agent de contrôle. Comme la forme dormante du polymère est largement prédominante dans cet équilibre, seule une petite quantité d'unités monomères est ajoutée à une chaîne active avant que celle-ci ne devienne dormante à nouveau. La faible concentration en radicaux, ainsi qu'un amorçage rapide par rapport à la propagation sont responsables de la faible dispersité

Matériel et méthodes

(chaines de longueurs uniformes). Ce procédé diminue également les terminaisons irréversibles ainsi que les réactions de transfert qui deviennent négligeables jusqu'à des taux de conversion en monomère de 50% environ, en règle générale.¹⁻³

Dans le cas de l'ATRP, l'agent de contrôle est un halogénure de métal de transition complexé, souvent du cuivre ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{ligand}$), qui joue le rôle d'agent de terminaison réversible. Celui-ci est capable de passer de manière réversible du degré d'oxydation $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{ligand}$ à celui de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{ligand}$ par échange (oxydation/réduction) d'un halogène X, avec la chaîne en croissance. La croissance des chaînes et le contrôle de la concentration en radicaux libres suivent le mécanisme détaillé en Figure 19 :

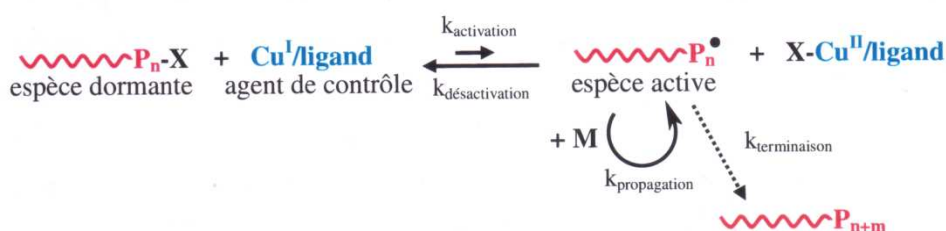


Figure 19 : Mécanisme de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)

Expérimentalement, le contrôle de la polymérisation est vérifié en réalisant un suivi cinétique ainsi qu'en traçant l'évolution des masses molaires moyennes en nombre avec la conversion. Trois critères doivent être remplis :

- l'évolution du rapport entre la concentration initiale en monomères ($[\text{M}]_0$) et celle au cours du temps ($[\text{M}]_t$), représentées en échelle semi-logarithmique $\left(\ln \left(\frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]_t} \right) = f(t) \right)$ en fonction du temps, doit être linéaire. Ceci signifie alors que la polymérisation suit une cinétique d'ordre 1 par rapport au monomère et que la concentration en centres actifs est constante dans le temps. Dans le cas où toutes les chaînes sont créées au début de la polymérisation comme en ATRP, une concentration constante en radicaux implique que les réactions de terminaisons sont négligeables.

- l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) en fonction du taux de conversion ($\rho = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0}$) doit être linéaire s'il n'y a ni transfert ni terminaison irréversible par recombinaison. Elle suit l'évolution théorique suivante :

$$DP_{th} = [M]/[I] \times \rho$$

- la dispersité $\mathcal{D} = \left(M_w/M_n \right)$ doit diminuer quand le taux de conversion augmente et est en règle générale inférieure à 1.4.

Dans le cas d'une polymérisation présentant un caractère pseudo-vivant, quasiment toutes les extrémités de chaînes présentent la même fonctionnalité. L'halogène terminal (Br ou Cl) peut donc être modifié par des réactions simples de chimie organique afin d'obtenir, par exemple, une fonctionnalité terminale de type amine.⁴⁻⁵ Nous verrons l'intérêt d'une telle possibilité dans les chapitres suivants. Il est aussi possible de profiter de cet halogène terminal pour utiliser le polymère fonctionnel obtenu comme macroamorceur dans une seconde polymérisation ATRP et ainsi synthétiser des copolymères à blocs. La meilleure preuve que la réaction a un caractère pseudo-vivant reste d'ailleurs le fait que les bouts de chaîne conservent cet halogène terminal.

2) *Diffusion de la lumière*

La diffusion de la lumière est une technique expérimentale qui permet de déterminer :

- en diffusion statique de la lumière, la masse molaire des particules, les interactions attractives ou répulsives qui existent entre les particules ainsi que leur taille grâce au rayon de giration (R_g). Celui-ci représente la moyenne quadratique des distances au centre de masse de l'objet. Le rayon de giration correspond au rayon d'une sphère théorique qui aurait le même moment d'inertie que l'objet considéré.

- en diffusion dynamique de la lumière, les interactions entre les particules et leur taille grâce au rayon hydrodynamique (R_h). Le rayon hydrodynamique correspond au rayon d'une sphère théorique qui aurait le même coefficient de diffusion que l'objet considéré.

a) Principe

Lorsqu'une onde plane monochromatique (laser) rencontre une petite particule, cette particule diffuse la lumière reçue dans toutes les directions de l'espace (diffusion de Rayleigh). L'intensité diffusée par toutes les particules situées dans la fenêtre d'observation est alors collectée par un détecteur situé à un angle θ par rapport à la direction du faisceau incident (Figure 20).

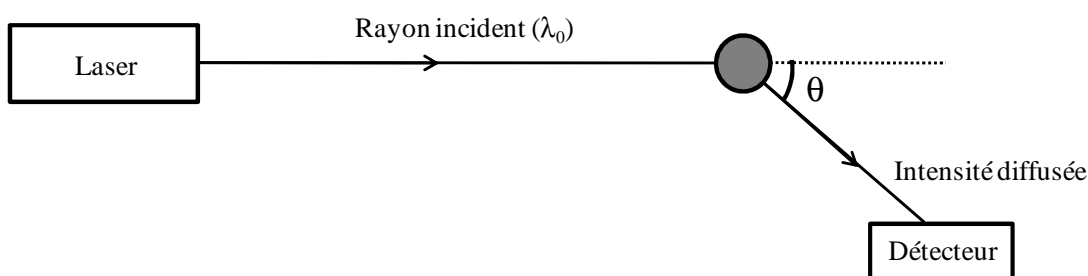


Figure 20 : Schéma de principe de la technique de diffusion de la lumière

Le vecteur d'onde (q) peut être défini comme étant :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$$

avec n l'indice de réfraction du milieu diffusant (solvant), λ_0 la longueur d'onde du rayon incident dans le vide et θ l'angle d'observation. L'inverse du vecteur d'onde, q^{-1} (en m), est proportionnel à la taille de la fenêtre d'observation. Ainsi, plus l'angle d'observation est grand, plus le vecteur d'onde est grand et plus la taille de la fenêtre d'observation est petite.

b) Diffusion statique de la lumière

La diffusion statique de la lumière ne considère que la moyenne de l'intensité diffusée (I_θ) au cours du temps, en fonction de l'angle d'observation. Cette intensité est corrigée par l'intensité diffusée par le solvant (I_s) de manière à ne considérer que la contribution des particules à l'intensité diffusée et normalisée par l'intensité diffusée par une référence, le toluène ($I_{\theta\text{-tol}}$). Cette normalisation par le toluène permet de s'affranchir

d'une mesure précise, toujours difficile, du volume diffusant qui varie en fonction de l'indice de réfraction du milieu. Ainsi, en tenant compte de la variation des volumes d'observation due à la différence d'indice de réfraction (n) entre le solvant et la référence, l'expression suivante du rapport de Rayleigh de la solution (R_θ) est obtenue :

$$R_\theta = \frac{I_\theta - I_s}{I_{\theta-tol}} R_{\theta-tol} \left(\frac{n_s}{n_{tol}} \right)^2$$

où $R_{\theta-tol}$ vaut $1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$, $n_{tol} = 1.496$ et $n_s = 1.426$ pour le cyclohexane.

En milieu dilué, le rapport de Rayleigh est proportionnel à la concentration massique (C) en particules, à leur masse molaire moyenne en masse (M_w) et au facteur de structure ($S(q)$) :

$$R_\theta = K \times C \times M_w \times S(q)$$

avec $S(q)$ qui dépend du vecteur d'onde et K une constante :

$$K = \frac{4\pi^2 n_s^2}{\lambda_0^4 \times N_a} \times \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2$$

où N_a est le nombre d'Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et $\frac{\partial n}{\partial C}$ l'incrément d'indice de réfraction du polymère dans le solvant. Lorsque les particules sont petites de sorte que leur rayon de giration (R_g) vérifie $q \cdot R_g < 1$, la masse molaire apparente des particules (M_a) et R_g peuvent être déterminés à partir de l'approximation de Zimm⁶ :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2C \right) \times \left(1 + \frac{q^2 \times R_g^2}{3} \right) = \frac{1}{M_a} \times \left(1 + \frac{q^2 \times R_g^2}{3} \right)$$

A_2 est le second coefficient du Viriel et traduit les interactions entre particules diffusantes. A des concentrations relativement élevées les interactions (A_2) ne sont pas négligeables. Il n'est alors pas possible de déterminer la masse molaire en masse vraie. C'est une masse molaire apparente (M_a) qui est déterminée en extrapolant à angle nul. Si A_2 est positif, les interactions sont répulsives tandis que si A_2 est négatif, les interactions sont attractives. A faibles concentrations, les interactions sont négligeables et il est possible de déterminer la masse molaire en masse vraie ($M_w = M_a$) en extrapolant à angle nul.

L'extrapolation à angle nul (q tendant vers zéro) permet aussi de déterminer le rayon de giration en traçant KC/R_θ en fonction de q^2 si les particules sont suffisamment petites ($q.R_g < 1$). Ce rayon de giration est aussi une valeur apparente à concentration finie et correspond au véritable rayon de giration de la particule à concentration tendant vers zéro. C'est une valeur moyenne en z , i.e. pondérée par l'intensité diffusée. Compte-tenu de la précision des mesures de diffusion de la lumière, une valeur de R_g n'est considérée fiable que si elle est supérieure à 20 nm. Pour les particules très grandes ($q.R_g > 1$ sur toute la gamme d'observation de q), l'approximation de Zimm n'est plus applicable. Dans ce cas, la dépendance en q de R_θ/KC donne des informations sur la forme des particules.⁷ En particulier une dépendance en q^{-1} sur l'ensemble de la gamme d'observation de q indique que les particules ont une forme de bâtonnets.

Dans le cas particulier de systèmes auto-associés leur nombre d'agrégation moyen en masse peut être déterminé comme étant égal à :

$$N_{agg} = \frac{Mw_{agrégat}}{Mw_{unimère}}$$

c) Diffusion dynamique de la lumière

En diffusion dynamique de la lumière, ce sont les fluctuations temporelles de l'intensité diffusée qui sont analysées. En effet, le détecteur reçoit la somme des contributions de chaque particule, il y a donc des interférences. L'agitation brownienne des molécules en solution modifie en permanence les interférences et donc l'intensité reçue par le détecteur dans le temps. Ces fluctuations d'intensités contiennent des informations sur la vitesse à laquelle se déplacent les particules. L'information sur la dynamique des particules est obtenue par une fonction d'auto-corrélation du tracé de l'intensité enregistré pendant l'expérience. Expérimentalement, la fonction d'auto-corrélation de l'intensité déterminée à un angle est de la forme :

$$G_2(t) = \langle I(0).I(t) \rangle$$

Après normalisation, on définit :

$$g_2(t) = \frac{G_2(t)}{\langle I(t) \rangle^2}$$

Lorsque la distribution des fluctuations de l'intensité est gaussienne autour de sa valeur moyenne, la fonction d'auto-corrélation de l'intensité ($g_2(t)$) est liée à la fonction d'auto-corrélation du champ électrique ($g_1(t)$), par la relation de Siegert :

$$g_2(t) = 1 + a \times [g_1(t)]^2$$

où a est une constante comprise en 0 et 1 selon les caractéristiques de l'appareil utilisé. La fonction d'auto-corrélation du champ électrique est directement reliée à la relaxation des particules. Dans le cas où la relaxation de la fonction d'auto-corrélation n'est liée qu'à la diffusion de particules et si ces particules sont monodisperses, $g_1(t)$ est une simple exponentielle :

$$g_1(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \text{ avec } \frac{1}{\tau} = D_c \times q^2$$

où τ est le temps de relaxation des particules et D_c le coefficient de diffusion coopératif, à une valeur de vecteur d'onde donnée. Lorsque $q \rightarrow 0$ et $C \rightarrow 0$, D_c représente le coefficient d'autodiffusion des particules (D_0). Ainsi, il est possible de déduire le rayon hydrodynamique (R_h) des particules grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{k \times T}{6 \times \pi \times \eta_s \times D_0}$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température absolue et η_s la viscosité du solvant. La diffusion dynamique de la lumière permet donc d'accéder au rayon hydrodynamique des particules. Le rayon hydrodynamique d'une particule correspond au rayon d'une sphère dure dont le coefficient de diffusion est égal à celui de la particule. Quand la concentration en particules augmente, le coefficient de diffusion coopératif est également fonction des interactions entre les particules s'exprimant comme un développement du Viriel, où k_D (second coefficient du Viriel dynamique) est fonction de A_2 :

$$D_c = D_0 \times (1 + k_D \times C + \dots)$$

Enfin, lorsque les particules sont polydisperses ou s'il existe plusieurs populations de particules, les fonctions d'auto-corrélation du champ électrique sont décrites par une distribution de temps de relaxation :

$$g_1(t) = \int_0^{\infty} A(\tau) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot d\tau$$

$A(\tau)$ correspond à la proportion de particules de temps de relaxation τ . En milieu dilué, on accède à un rayon hydrodynamique moyen en z dans le cas de particules polydisperses.

d) Traitement des données de dynamique

Nous venons de voir que $g_1(t)$ pouvait s'écrire sous la forme d'une somme pondérée d'exponentielles décroissantes qui tient compte de la contribution de chacune des espèces en présence. Le traitement des données consiste alors à extraire de $g_1(t)$ ou de $g_2(t)$ une distribution de temps de relaxation. Deux méthodes d'ajustement sont couramment utilisées lorsque le système ne présente qu'une seule population : REPES et GAUSS. Ces deux ajustements permettent d'accéder à la fois à l'amplitude de diffusion ($A(\tau)$) et au temps de relaxation (τ) de chaque population. Ces programmes effectuent la transformée de Laplace inverse de la fonction $g_2(t)$:

$$g_2(t) - 1 = \beta \left[\int A(\tau) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot d\tau \right]^2$$

Le principe de REPES consiste à corrélérer $g_1(t)$ et $g_2(t)$ avec une somme d'exponentielles présentant des temps de relaxation répartis régulièrement sur une échelle logarithmique. C'est un programme de routine très puissant mais complexe car la distribution obtenue possède de nombreux pics discrets qui ne reflètent pas nécessairement la distribution des différentes populations de particules en solution. Toutefois, à l'aide d'un lissage il est possible de diminuer le nombre de pics pour retrouver une distribution continue.

Dans notre cas, nous avons essentiellement analysé $g_1(t)$ comme étant la somme d'une distribution symétrique log-normal. La distribution log-normal est gaussienne en échelle logarithmique et s'écrit de la façon suivante :

$$A(\tau_{GAUSS}) = \left(\frac{1}{\beta \times \tau \times \sqrt{\pi}} \right) \times \exp\left(-\ln^2(\tau/\tau_0)/\beta^2\right)$$

où β détermine la largeur de la distribution.

Références

1. Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4015-4039.
2. Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **1994**, *27* (3), 638-644.
3. Matyjaszewski, K.; Xia, J., *Chemical Reviews* **2001**, *101* (9), 2921-2990.
4. Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Gaynor, S. G., *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18* (12), 1057-1066.
5. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K., *Progress in Polymer Science* **2001**, *26* (3), 337-377.
6. Brown, W., *Light Scattering: Principles and Development*. Clarendon Press: Oxford, U.K.: Oxford, 1996.
7. Higgins, J. S. B., H. C., *Polymers and Neutron Scattering*. Clarendon Press: Oxford, U.K.: Oxford, 1994.

Résultats et discussions

Résultats et discussions

L'objectif de ce travail de thèse était d'obtenir des nanocylindres de Janus par auto-assemblage. Cette partie divisée en trois chapitres présente l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse. Au début de chaque chapitre, un avant-propos présentera la problématique, résumera la démarche adoptée et présentera les résultats majeurs et les perspectives. Le détail des résultats est présenté sous forme d'articles parus ou à paraître. Pour certains chapitres des résultats dont la publication n'est pas prévue mais qui restent pertinents vis-à-vis de ce travail de thèse seront présentés en plus dans l'avant propos.

Le caractère Janus des objets que nous cherchons à obtenir nécessite l'utilisation de polymères de natures différentes. Ainsi, l'auto-association de plusieurs systèmes de types uréotoluène (bisurées et trisurées) décorés de bras polyisobutylène a été étudiée dans l'optique de former des nanocylindres supramoléculaires et de comprendre les facteurs influençant la longueur des nanocylindres formés. Cette étude fait l'objet du premier chapitre.

La synthèse et la caractérisation de trisurées décorées de bras polystyrène est décrite dans le chapitre suivant. L'objectif de cette étude était de déterminer l'influence de la nature des bras polymères décorant le système auto-associatif ainsi que l'influence de la longueur de ces bras sur l'auto-association. Le polymère choisi a été le polystyrène pour son incompatibilité avec le polyisobutylène ainsi que pour son caractère peu polaire qui devait perturber le moins possible les liaisons hydrogènes permettant l'auto-association.

Enfin, la synthèse d'une bisurée et d'une trisurée toutes deux non symétriques décorées d'un côté par un bras polyisobutylène et de l'autre côté par un bras polystyrène est décrite dans le dernier chapitre. L'auto-association en solution de ces deux systèmes non symétriques est décrite. Des expériences préliminaires ont aussi été réalisées pour évaluer le caractère Janus ou non des assemblages formés.

I) Formation de nanocylindres supramoléculaires décorés de bras polyisobutylène à partir de systèmes auto-associés de type uréotoluène.

1) Introduction

Lors de l'étude bibliographique, nous avons vu que les systèmes uréotoluène, particulièrement les bisurées, étaient adaptés à la formation d'objets auto-associés extrêmement anisotropes. Cependant, ces systèmes étaient pour la plupart décorés de petits groupements latéraux. Seuls Pensec et al.¹ se sont intéressés à une bisurée décorée de bras polyisobutylène appelée PIBUT dans l'article original et U2PIB2 dans notre travail (Figure 21). Pensec et al. ont montré qu'U2PIB2 s'auto-associe en solution dans le toluène. Les expériences de « small angle neutron scattering » (SANS, diffusion de neutrons aux petits angles) ont montré que le système forme des agrégats courts (nombre d'agrégation (N_{agg}) = 8.5) à une concentration de 11 g/L dans le toluène. Cependant, un modèle d'association compatible avec des expériences d'ITC prédisait une croissance des objets avec la concentration et donc finalement l'obtention de polymères en brosses supramoléculaires très longs à des concentrations suffisamment élevées. Afin d'en apprendre plus sur ce polymère et de savoir si les bisurées permettaient effectivement d'obtenir de longues brosses supramoléculaires en solution, une étude en diffusion de la lumière sur ce système a été réalisée dans le cyclohexane. Rappelons en effet que la diffusion de la lumière permet d'obtenir des informations sur la masse molaire en masse des objets formés ainsi que sur leur taille et leur forme. Nous avons en outre considéré plusieurs facteurs pouvant influencer l'auto-association tels que la température, le solvant, la densité de greffage (nombre de bras polymère par molécule) et la force des liaisons hydrogènes. L'objectif était de déterminer quel serait le système le plus adapté pour obtenir des polymères en brosse auto-associés très longs.

2) Résultats

Lors de cette étude trois molécules différentes ont été étudiées (Figure 21). U2PIB2 est une bisurée décorée par deux bras polyisobutylène dont l'auto-association a déjà été étudiée par Pensec et al. par d'autres techniques que la diffusion de la lumière. U2PIB1

est une bisurée fonctionnalisée par un bras polyisobutylène ce qui permet d'étudier l'effet de la diminution de la densité de greffage le long du squelette supramoléculaire sur l'auto-association. U3PIB2 est une trisurée fonctionnalisée par deux bras polyisobutylène qui permet de mettre en évidence l'influence de la force des liaisons hydrogène sur l'association. U3PIB2 possède en effet trois fonctions urées et est capable de former 6 liaisons hydrogène par molécule, alors qu'U2PIB2 ne peut former que quatre liaisons hydrogène par molécule. La synthèse de ces 3 molécules a été réalisée par l'équipe de Laurent Bouteiller selon le schéma décrit en Figure 21 et est détaillée dans la publication 1.

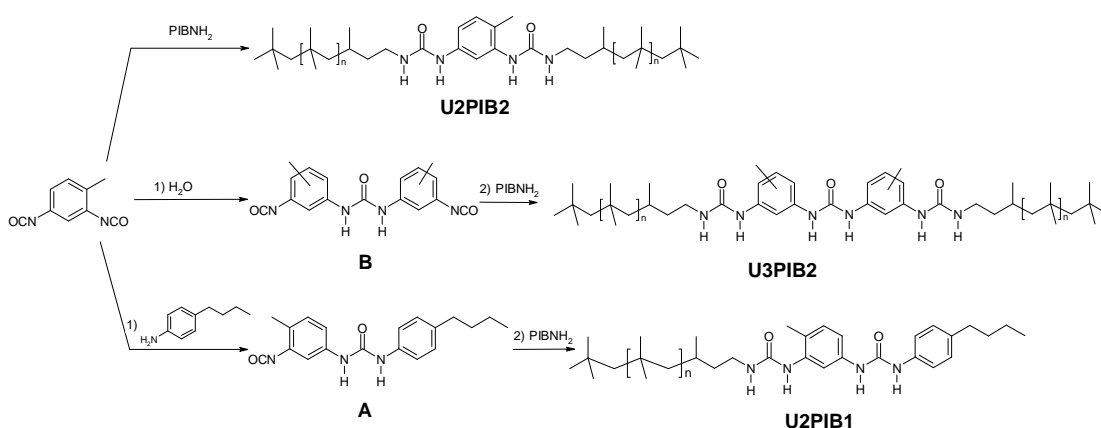


Figure 21 : Schéma réactionnel conduisant aux trois molécules étudiées : U2PIB2, U2PIB1 et U3PIB2.

a) Etude de l'auto-association de U2PIB2 en solution dans le cyclohexane.

L'étude de l'auto-association du système U2PIB2 en solution dans le cyclohexane a été menée en utilisant la technique de la diffusion de la lumière. Aucune dépendance angulaire de la masse molaire n'a été observée ($R_g < 20\text{nm}$), indiquant que les objets formés sont petits (Figure 22). De plus, aucune dépendance de la masse molaire avec la concentration pour U2PIB2 n'a été observée. La masse molaire moyenne en masse des objets en solution a été estimée à $M_w = 42\ 000\ \text{g/mol}$. Les unimères de U2PIB2 ($M_w = 3900\ \text{g/mol}$) ayant une masse molaire beaucoup plus faible que celle observée ici, la diffusion de lumière a permis de conclure que U2PIB2 s'auto-assemble en objets de

nombre d'agrégation constant dans le cyclohexane ($N_{agg} = M_w(\text{agrégats})/M_w(\text{U2PIB2}) = 11$).

Ce nombre d'agrégation est en adéquation avec ce qui a été obtenu précédemment en SANS dans le toluène à 11 g/L ($N_{agg} = 8.5$). Cependant l'absence de croissance des objets avec la concentration est en opposition avec le modèle d'association ouverte utilisé précédemment pour ajuster les données d'ITC. Les résultats de diffusion de lumière ont donc permis de réviser le modèle précédent. En effet, les données d'ITC ont pu être ajustées par un nouveau modèle compatible avec une limitation de l'association à un nombre d'agrégation de 11. Ainsi, la conclusion précédente sur ce modèle a aussi été modifiée. Le système U2PIB2 est bien associé en solution dans le cyclohexane. Cependant, les objets formés sont limités à un nombre d'agrégation de 11 quelle que soit la concentration. Il n'est donc pas adapté pour former des objets anisotropes de grandes dimensions.

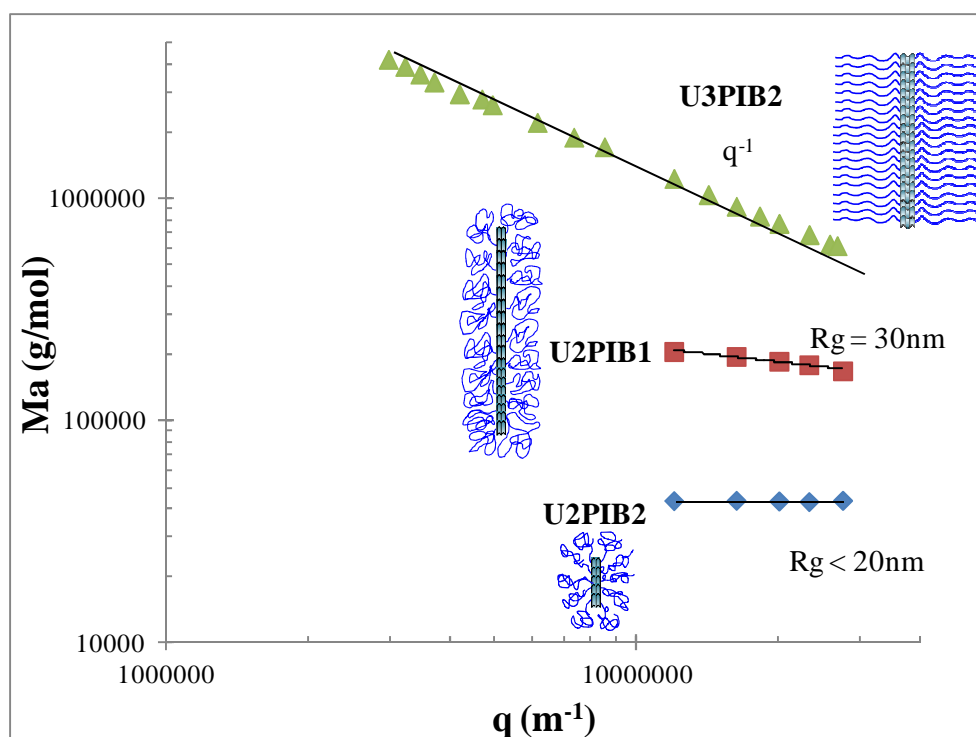


Figure 22 : Evolution de la masse molaire apparente (M_a) pour \blacklozenge U2PIB2 à 5 g/L, \blacksquare U2PIB1 à 5g/L et \blacktriangle U3PIB2 à 0.014 g/L en solution dans le cyclohexane en fonction du vecteur d'onde q .

Deux stimuli extérieurs ont été appliqués afin de moduler la taille des objets formés par U2PIB2. Dans un premier temps, la température a été variée, sans effet notable. Ensuite, de l'éthanol a été ajouté afin de modifier les propriétés de compétiteur de liaisons hydrogène du solvant, résultant en une diminution progressive de la masse molaire des assemblages supramoléculaires avec l'augmentation de la proportion d'éthanol dans la solution. L'éthanol permet donc de moduler la taille des objets, mais seulement en les raccourcissant ; ce qui n'est pas utile pour les applications visées. Cependant, il est intéressant de noter que cette expérience montre que l'auto-association est bien due aux liaisons hydrogènes du système bisurée.

Wang et al.² ont proposé un modèle décrivant l'auto-association sous forme d'assemblages linéaires de polymères présentant un groupement auto-associatif qui peut s'appliquer à notre système. Pour que l'assemblage atteigne de grands nombres d'agrégation, les chaînes latérales doivent s'étirer ; ce qui réduit leur entropie conformationnelle. L'existence de « coiffes hémisphériques » aux bouts des cylindres diminue la perte d'entropie conformationnelle car les chaînes sont moins étirées aux bouts des cylindres qu'en leur milieu. Deux cas limites sont attendus :

- Dans un premier cas limite, les interactions entre les groupes auto-associatifs sont suffisamment fortes pour surmonter la perte d'entropie conformationnelle. Dans ce cas, la formation de longs cylindres auto-associés est prédite.

- Dans un second cas limite, la répulsion stérique, due à la longueur des bras latéraux ou à leur densité de greffage, mène à une diminution du nombre d'agrégation afin d'augmenter le nombre de bouts de cylindres. Une absence de dépendance en concentration de la taille des objets formés est attendue. Ce modèle permet donc d'expliquer le faible nombre d'agrégation du système U2PIB2 et le fait que cette molécule ne forme pas des assemblages de plus en plus longs quand la concentration augmente. Il permet aussi d'envisager une augmentation de ce nombre d'agrégation en diminuant la gêne stérique due aux bras polymères ou en augmentant la force des liaisons hydrogène.

Suivant la première de ces deux possibilités, l'auto-association d'une bisurée présentant un seul bras de polyisobutylène (U2PIB1) a été étudiée dans le cyclohexane par diffusion de la lumière (Figure 22). U2PIB1 ne présente pas non plus d'augmentation significative de la masse molaire des objets avec la concentration.

Cependant, un nombre d'agrégation $N_{agg} = 100$, supérieur d'un ordre de grandeur à celui de U2PIB2, a été observé. Malheureusement, bien qu'U2PIB1 forme des objets anisotropes, il n'est pas vraiment adapté pour former des particules de Janus car le système auto-associé n'est décoré que par un bras polymère.

b) Effet d'une unité promotrice de liaisons hydrogène plus fortes.

Afin de pouvoir envisager obtenir des propriétés de Janus, il est nécessaire que le système auto-associatif soit décoré par deux bras polymères. D'après le modèle de Wang, une autre possibilité pour obtenir des objets plus longs consiste à augmenter la force des liaisons hydrogène afin de surmonter la perte d'entropie conformationnelle due à l'étirement des bras latéraux dans l'auto-assemblage. C'est ce qui a été réalisé en étudiant le système U3PIB2. Celui-ci présente un groupement auto-associatif trisuré (trois fonctions urées) décoré par deux bras polyisobutylène. L'étude en diffusion de la lumière de l'auto-association d'U3PIB2 en solution dans le cyclohexane révèle une dépendance angulaire en q^{-1} de M_a sur toute la gamme de q (de 0.003 nm^{-1} à 0.03 nm^{-1}) pour des solutions à 0.08 et 0.14 g/L. Ceci indique la formation de structures d'U3PIB2 auto-associées très grandes et monodimensionnelles, dont la longueur de persistance est supérieure à la plus grande échelle d'observation accessible par la diffusion de lumière soit environ 300 nm.

La masse molaire par unité de longueur M_{lin} a été déduite des données obtenues aux plus faibles concentrations. En considérant une distance entre les unités urées de 0.46 nm,³ il est possible de calculer la masse molaire entre deux unités trisurées de 2300 g/mol. Cette valeur est inférieure à la masse molaire de l'unimère ($M_w = 3250 \text{ g/mol}$). Cependant, elle est du bon ordre de grandeur pour confirmer la formation de structures monodimensionnelles présentant une molécule d'U3PIB2 dans la section transversale (filaments fins décrits dans l'étude bibliographique).

Des expériences de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées en collaboration avec Nicolas Delorme (UMR6283) afin de visualiser les longs cylindres formés par U3PIB2. Une solution d'U3PIB2 a été préparée à 0,01 g/L dans le cyclohexane puis une goutte a été déposée sur un substrat de type wafer de silicium et évaporée à l'air. Il a été observé que la structure des objets déposés dépendait fortement de la nature du substrat ; ce qui implique une réorganisation probable des objets au

moment du dépôt sur la surface. Les structures observées sont donc à considérer de façon qualitative uniquement. Toutefois, des structures plutôt fibrillaires ont toujours été visualisées, confirmant une organisation à une dimension. Sur un wafer de silicium silanisé partiellement dans le but de le rendre plus hydrophobe, des objets isolés ont été observés. Ils présentent en très grande majorité une très forte anisotropie et des longueurs qui peuvent aller jusqu'au micromètre (Figure 23). L'absence de rigidité des cylindres observés ainsi que la superposition des cylindres formés peuvent être dues à des changements structurels lors de l'évaporation du solvant ou lors de l'adsorption à la surface. C'est pourquoi ces résultats n'ont pas été analysés quantitativement ni publiés. Il pourrait être intéressant de trouver une technique permettant d'observer ces structures sans les perturber en utilisant par exemple de la cryoTEM directement en solution ou à l'aide de supports qui ne perturbent pas l'auto-association lors du dépôt et de l'évaporation.

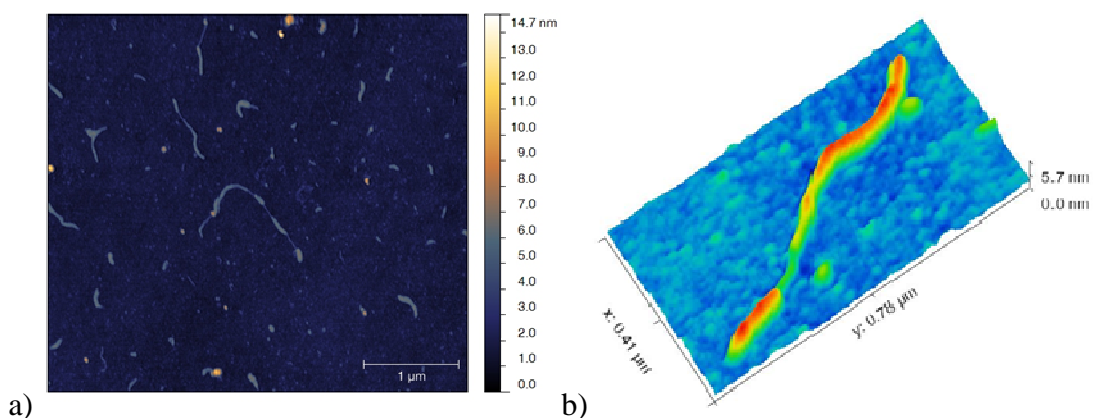


Figure 23 : a) image AFM topographique ($5 \times 5 \mu\text{m}$) en mode contact-intermittent dans l'air du système auto-associé U3PIB2 après déposition et évaporation d'une solution diluée de U3PIB2 dans le cyclohexane sur un substrat de wafer de silicium hydrophobiquement modifié b) image AFM topographique tridimensionnelle d'une structure seule. On observe nettement sur cette image que plusieurs filaments sont empilés.

Il est intéressant de noter que ces structures à une dimension n'ont pas été observées lors de l'analyse AFM des systèmes U2PIB2 et U2PIB1 déposés depuis une solution dans le cyclohexane.

3) *Conclusion*

Cette étude a permis de montrer que, contrairement à ce qui était attendu, il n'est pas possible de former des objets anisotropes très longs avec le système U2PIB2 car aucune croissance avec la concentration des agrégats n'a été observée. Différents paramètres ont été étudiés pour moduler la taille des objets. Ainsi, l'utilisation d'un motif trisurée, développant des liaisons hydrogène beaucoup plus fortes que les bisurées, a permis de former des structures supramoléculaires monodimensionnelles très longues compatibles avec l'objectif visé dans cette thèse.

Les trois systèmes auto-associatifs étudiés suivent le modèle développé par Wang indiquant que l'auto-association dépend de la compétition entre la gêne stérique des bras polymères et la force des liaisons hydrogène. Dans le cas des systèmes U2PIB2 et U2PIB1, les liaisons hydrogènes ne sont pas suffisamment fortes pour compenser la pénalité énergétique due à l'étirement des bras polymères lors de l'auto-association. Il y a donc formation de structures auto-associées courtes. Le système U3PIB2, qui forme de long cylindres auto-associés, suit le cas limite de forte agrégation : la force des liaisons hydrogène est suffisante pour compenser la pénalité énergétique due à l'étirement des bras polymères.

Pour tous les systèmes, une seule longueur de bras a été étudiée car la synthèse a été réalisée à partir d'un PIB-NH₂ commercial n'offrant qu'une seule longueur de chaîne PIB. De plus, dans l'optique d'obtenir des particules de Janus, il est nécessaire de fonctionnaliser le cœur auto-associatif par deux bras polymères différents. Il était donc essentiel d'étudier l'influence de la nature des bras polymères (longueur et structure chimique) sur l'auto-association ; ce qui a été l'objet du chapitre suivant.

Références

1. Pensec, S.; Nouvel, N.; Guilleman, A.; Creton, C.; Boué, F.; Bouteiller, L., *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2529-2534.
2. Wang, Z.-G.; Safran, S. A., *Journal of Chemical Physics* **1988**, *89* (8), 5323-5328.
3. Pérez-Folch, J.; Subirana, J. A.; Aymami, J., *J Chem Crystallogr* **1997**, *27* (6), 367-369.

4) *Publication 1 : Macromolecules (2013), 46, 7911–7919.*

Competition Between Steric Hindrance and Hydrogen Bonding in the Formation of Supramolecular Bottle Brush Polymers

Sylvain Catrouillet^a, Cécile Fonteneau^b, Laurent Bouteiller^b, Nicolas Delorme^a, Erwan Nicol^a, Taco Nicolai^a, Sandrine Pensec^b and Olivier Colombani^{a,}*

^a LUNAM Université, Université du Maine, IMMM – UMR CNRS 6283, Université du Maine, av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France.

^b UPMC Univ Paris 6, UMR 7610, Chimie des Polymères, 75005 Paris, France, and CNRS, UMR 7610, Chimie des Polymères, 75005 Paris, France

KEYWORDS. Self-assembly, urea, supramolecular, bottle-brush, nanotubes.

ABSTRACT.

The formation of supramolecular bottle-brush polymers consisting of a non covalent backbone assembled through directional hydrogen bonds and of poly(isobutylene) (PIB) side-chains was investigated in cyclohexane by light scattering. Two limiting cases were observed depending on the balance between the favorable formation of hydrogen bonds and the unfavorable stretching of the PIB chains within the supramolecular bottle-brushes, in agreement with a theoretical model developed by Wang et al. On one hand, a bisurea self-assembling unit able to form four cooperative hydrogen bonds per

molecule formed relatively short supramolecular bottle-brushes, the length of which could be varied by modifying steric hindrance or by using solvent mixtures. On the other hand, supramolecular bottle-brush polymers exhibiting persistent lengths of more than 300 nm could be obtained by using trisureas that are able to form six hydrogen bonds per molecule. Their easy synthesis and the fact that it is possible to control their self-assembly into long supramolecular bottle-brush polymers make polymer-decorated bisureas and trisureas an attractive alternative to cyclopeptides and shape-persistent rings for the creation of supramolecular nanostructures.

Introduction

Supramolecular polymers are polymer-like architectures resulting from the non covalent directional self-assembly of small molecules.¹⁻⁴ When the non covalent interactions are not too strong, the self-assembly remains reversible and structures are obtained under thermodynamic equilibrium. The strength of the interactions can be tuned in solution by changing temperature, concentration or solvent nature, which facilitates the elaboration of self-healing⁵ or stimuli responsive materials⁶⁻⁹. Moreover, self-assembly may lead to the formation of complex architectures from much simpler molecular building blocks, thus avoiding painstaking synthetic procedures.¹⁰⁻¹²

In particular, covalent bottle-brush polymers are not easy to obtain by conventional synthetic methods.¹³⁻¹⁵ The design of bottle-brush polymers using non covalent interactions has therefore recently been the subject of growing interest. Many reports focused on the design of bottle-brush polymers consisting of a covalent backbone bearing side-chains connected through non covalent interactions.¹⁶⁻¹⁷ More recently, examples of supramolecular bottle-brush polymers where the backbone itself is formed

through directional non covalent interactions have been reported.¹⁸⁻³⁶ In these examples, the non covalent growth of the backbone is mainly promoted by the self-assembly of shape persistent macrocycles through π -stacking^{29-32, 34-35} or by the self-assembly of cyclic oligopeptides through hydrogen bonding^{18-28, 33}. Tian et al.³⁶ studied self-assembling units consisting of a π -conjugated part decorated by hydrogen bonding linear oligopeptides.

Wang et al.³⁷ proposed a model for the self-assembly of polymers bearing associating head groups able to self-assemble into linear arrays, which may apply to bottle-brush polymers consisting of a supramolecular backbone. Self-assembly is determined by the competition between the favorable decrease of the free energy of the system due to attractive interactions between the head groups and a non favorable increase of the free energy due to a loss of translational entropy when the unimers gather into a micelle. In addition, for high aggregation numbers the chains need to stretch which reduces their conformational entropy. This effect is stronger for cylindrical than for spherical aggregates and therefore two limiting cases are observed depending on the balance between the loss of conformational entropy due to chain stretching and the free energy gain due to self-assembly. In one limiting case where the interaction between the associating groups is sufficiently strong to overcome the loss of conformational entropy, large rod-like aggregates are predicted to form. The existence of caps at the end of the cylinders reduces some of the loss of conformational entropy because the chains are less stretched in the caps than in the middle of the cylinders. As a consequence, when the steric hindrance increases (longer side-arms, higher grafting density) the model predicts a decrease of the aggregation number of the bottle-brushes. This prediction has actually been observed experimentally for cyclic oligopeptides bearing one to four polymeric side-arms of various lengths.^{20-21, 25, 27} In these examples, Atomic Force Microscopy

(AFM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) have been used to characterize the dried structures after solvent-casting on surfaces. A more recent example confirmed the results observed in the dried state directly in solution using a combination of light and neutron scattering.²³ It is also worth noting that supramolecular bottle-brushes formed by the self-assembly of cyclic oligopeptides decorated with poly(acrylic acid) side-arms became shorter at higher pH because electrostatic repulsion between the charged poly(sodium acrylate) chains increased.²⁴ Finally, the length of amyloid fibrils has been reduced by attaching poly(oxyethylene) side-chains onto them through ionic interactions.³⁸

The second limiting case predicted by Wang et al. is observed when the interaction between the associating groups cannot fully balance the loss of conformational entropy due to chain stretching. In this case, only small star-like aggregates can be formed. Moreover, their aggregation number depends only weakly on the polymer concentration. To our knowledge, this second limiting case has not been observed experimentally.

The present paper focuses on bisurea self-assembling units decorated by poly(isobutylene) (PIB) side chains. Bisureas, consisting of two urea molecules connected by an aromatic ring, are very promising candidates for the design of supramolecular bottle-brushes. First, their synthesis³⁹ is much simpler than that of cyclic oligopeptides⁴⁰⁻⁴¹ or shape persistent macrocycles.⁴² Moreover, a low molar mass bisurea substituted by two non polymeric 2-ethylhexyl side chains (U2PIB0, see Figure 1) has been shown to self-assemble into one-dimensional structures through hydrogen bonds.⁴³⁻⁴⁵ U2PIB0 molecules exchange rapidly within the supramolecular assemblies according to rheology⁴⁶⁻⁴⁷ and isothermal titration calorimetry⁴⁸⁻⁴⁹, thus leading to one-dimensional structures under thermodynamic equilibrium. Moreover, U2PIB0

molecules self-assemble following a cooperative open-association model.⁴⁸⁻⁵⁰ This model predicts in solution the growth of the supramolecular assemblies with increasing concentration and the formation of very long supramolecular polymers at higher concentrations, which was confirmed experimentally by rheology^{46, 51}, static light scattering⁵²⁻⁵⁴ and Scanning Tunneling Microscopy.⁵⁵ Preliminary results have recently been obtained both in solution⁵⁶ and in the bulk⁵⁷ for U2PIB2 (Figure 1), a bisurea bearing two poly(isobutylene) side chains. It was shown by small angle neutron scattering in toluene at 11 g/L that U2PIB2 self-assembled into small objects exhibiting a weight average aggregation number of 8.5. However, although the model of open association which applies for U2PIB0 predicts that U2PIB2 should eventually form very long supramolecular bottle-brushes at high concentrations, such concentrations were not investigated. Moreover, according to the theory of Wang et al. described above, U2PIB2 may never be able to form long structures if the hydrogen bonds between bisurea units are not strong enough to overcome the stretching penalty of the PIB side-chains.

In order to know whether it is possible to form long supramolecular bottle-brushes using bisurea-based molecules, the self-assembly of U2PIB2 and of two related molecules was investigated directly in solution using light scattering. The two limiting cases predicted by Wang et al. were actually observed depending on the strength of the hydrogen bonds or the steric hindrance of the PIB side chains. It will be shown that U2PIB2 does not form very long supramolecular bottle-brush polymers, because the growth is inhibited beyond a critical length. Structures exhibiting persistent lengths of more than 300 nm were however obtained by replacing bisureas with trisureas (see Figure 1). We believe this new family of supramolecular bottle-brush polymers to be very promising for future applications due to its ease of preparation.

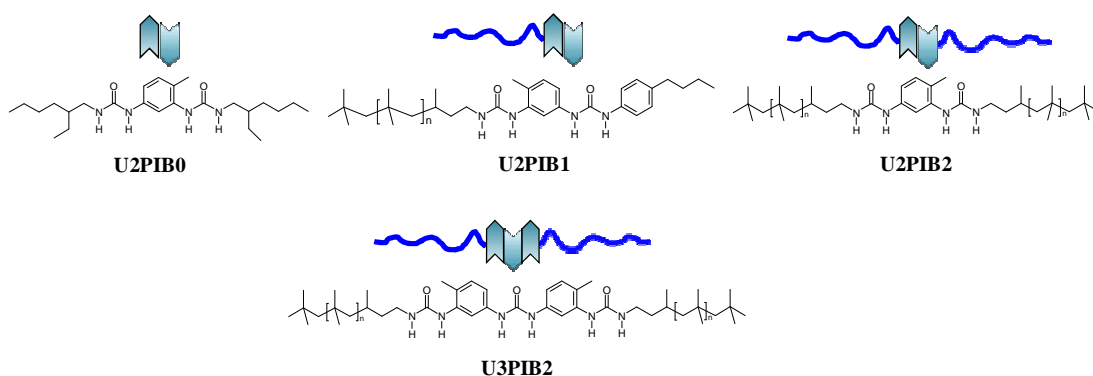


Figure 1. Schematic representation and chemical structures of U_xPIB_y molecules consisting of $x = 2$ or 3 hydrogen bonding units (urea functions) decorated with $y = 0, 1$ or 2 poly(isobutylene) side-chains. Note that U2PIB0 and U2PIB2 have respectively been called EHUT⁵⁰ and PIBUT⁵⁶⁻⁵⁷ in previous references.

Materials and Methods

Materials. Analytical grade solvents were used in all cases. THF and ether were dried over calcium hydride and distilled. 2,4-Toluene diisocyanate (98%, Aldrich), triethylamine (99%, Aldrich) and silica gel (column chromatography grade, Aldrich) were used as received. 4-*n*Butylaniline (Aldrich) was distilled before use. The amino-functional poly(isobutylene) (PIB-NH₂, Kerocom PIBA, ~60%w/w solution in hydrocarbons) was kindly supplied by BASF.

Chemical Characterization.

¹H NMR spectra were recorded on Brüker AC200 (200MHz), Brüker AC400 (400 MHz) or Brüker AC500 (500 MHz) spectrometers at 20°C.

The SEC analyses were performed on a system equipped with a flow refractive index detector (RID10A from Shimadzu) and a miniDAWN TREOS Light Scattering (LS) detector from Wyatt operating at three scattering angles (49°, 90°, 131°) and at a

wavelength of 658 nm. The samples were analyzed in THF at room temperature using a flow rate of 1 mL.min⁻¹ with a Prominence HPLC system from Shimadzu. Polymers were generally injected at a concentration of ~ 7 mg.mL⁻¹ in THF after filtration through a 0.2 µm pore-size membrane. Separation was performed with a guard column (5 µm, 50 x 7.5 mm) connected to a PLgel Mixed-D column (5µm, 300 x 7.5mm) and a PLgel “individual pore size” column (5 µm, 50 x 7.5 mm). The average molar masses (number-average molar mass M_n and weight-average molar mass M_w) and the dispersity ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) were derived for all samples from the LS detector using a specific refractive index increment $dn/dc = 0.11$ mL/g for U2PIB2 and U3PIB2 and $dn/dc = 0.12$ mL/g for U2PIB1. The dn/dc values in THF were estimated from the integrated refractive index (RI)-signal knowing the polymer concentration. The values were in very good agreement with those reported in the literature for pure PIB in THF⁵⁸: $dn/dc \sim 0.11$ mL/g.

Synthesis.

U2PIB2. The bisurea U2PIB2 was obtained by reacting an excess of PIB-NH₂ (Kerocom PIBA) with 2,4-toluenediisocyanate. The synthesis was performed in solution at room temperature under nitrogen. After purification by precipitation, the structure and purity of the product were confirmed by ¹H NMR spectroscopy and size exclusion chromatography (SEC) in THF. The degree of polymerization, calculated from ¹H NMR signals, was found to be 54 (i.e., $n = 27$, $M_n = 3500$ g.mol⁻¹). SEC in THF was in good agreement with the ¹H NMR results: $M_n = 3300$ g/mol, $M_w = 3900$ g/mol, $\mathcal{D} = 1.18$. Details of the synthesis and characterization have previously been published.⁵⁶

U2PIB1. A mono-isocyanate/mono-urea, **A** see Figure 2, was first synthesized from a one-step selective reaction between 4-*n*-butyl aniline and one isocyanate function of

2,4-toluene diisocyanate. Details of the synthesis have previously been published (see product **2** in ref.⁵⁹). **A** (2.24g, 6.9 mmol) was added at 0°C and under nitrogen to a stirred solution of PIB-NH₂ (Kerocom PIBA) (10 mL corresponding to ~ 4.5 mmol – the molar amount of –NH₂ functions is not very accurate because the concentration of PIB-NH₂ in Kerocom PIBA is not precisely known. PIB-NH₂ was however the limiting reagent.) in dry THF (125 mL) and triethylamine (1.8 mL, 12.9 mmol). The reaction mixture was stirred for two hours at room temperature. 30 mL silica were added and the mixture was stirred for two hours in order to remove **A** molecules in excess by reaction with silica. After removal of the silica by filtration and concentration of the solution, the polymer was precipitated in ethyl acetate (250 mL). The solid product was separated, diluted in a minimum of THF and precipitated again in ethyl acetate. The precipitate was filtered off and dried under vacuum yielding 2.93 g of a white solid.

¹H NMR (200MHz, CDCl₃/d₆-DMSO): δ (ppm) = 8.11 (s, 1H, Ar-NH), 7.98 (s, 1H, Ar-NH), 7.64 (d, 1H, Ar-H), 7.30-7.22 (dd, 1H, Ar-NH, d, 2H, Ar-H), 7.12 (s, 1H, Ar-NH), 7.00-6.96 (d, 2H, Ar-H), 6.91 (d, 1H, Ar-H), 5.61 (s, 1H, CH₂-NH), 3.13 (m, 2H, C H₂-NH), 2.44 (m, 2H, H₂-Ar), 2.01 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.6-0.7 (m, 222H, -CH(CH₃)-CH₂, -C(CH₃)₂-CH₂)_n and C(CH₃)₃-CH₂). The degree of polymerization, calculated from ¹H NMR signals, was found to be 25 (i.e., n = 25, M_n = 1850 g.mol⁻¹). SEC in THF was in good agreement with the ¹H NMR results: M_n = 2000 g/mol, M_w = 2450 g/mol, Đ = 1.2.

U3PIB2. First, a diisocyanate/mono-urea, **B** see Figure 2, was synthesized by partial hydrolysis of 2,4-toluenediisocyanate (TDI) with water as follows.⁶⁰ Water (21.6 mmol, 0.39 mL) in anhydrous ether (150 mL) was added dropwise under argon and at room temperature to a stirred solution of 2,4-toluenediisocyanate (49.8 mmol, 7.11 mL) in anhydrous ether (45 mL). The solution was stirred overnight and a white precipitate was

observed. The precipitate was filtered, rinsed with anhydrous ether and dried under vacuum, yielding 4.4 g of **B**.

U3PIB2 was then obtained by reacting **B** (13.6 mmol, 4.38g) in anhydrous THF (140 mL) with PIB-NH₂ (83 g in hydrocarbons) under argon for 24h. After precipitation in ethyl acetate, a white rubbery solid was obtained (30g).

¹H NMR (200MHz, CDCl₃/d₆-DMSO) δ (ppm) : 8.3 (m, Ar-NH-CO), 7.5 (Ar-H), 7.20 (m, Ar-H), 7.0 (m, Ar-H), 6.8 (Ar-NH-CO), 5.56 (s, CH₂-NH), 2.99 (m, CH₂-NH), 1.97 (s, Ar-CH₃), 0.5-1.5 (m, -CH(CH₃)-CH₂, -C(CH₃)₂-CH₂)_n and C(CH₃)₃-CH₂-). Integration of the ¹H NMR signals was not trustworthy for U3PIB2 which partially self-assembled even in this solvent mixture. No DP_n could therefore be determined by ¹H NMR. The structure of the polymer was thus confirmed in this case by MALDI TOF-MS.

MALDI-TOF (dithranol, Na⁺): M_{exp(for n=12)} = 1305.397 g/mol, M_{th(for n=12)} = 1305.143 g/mol. Note that only the smallest chains could be detected by MALDI TOF-MS so that M_{exp(for n = 12)} does not correspond to the number-average molecular weight of the polymer, but to the molecular weight of one of the most intense signals.

¹³C NMR (50MHz, CDCl₃/d₆-DMSO) δ (ppm) : 156.2 (Ar-NH-CO-NH-CH₂), 122.8 (Ar-CH₃), 153.5 (Ar-NH-CO-NH-Ph), 138.2 (Ar-NH), 138.0 (Ar-NH), 130.6 (Ar-H), 114.2 (Ar-H), 112.8 (Ar-H), 58.7 (-C(CH₃)₂-CH₂)_n, 57.2 (CH₂-CH(CH₃)-CH₂), 37.1 (-C(CH₃)₂-CH₂)_n, 34.8 (N-CH₂-CH₂), 31.7 (-C(CH₃)₃), 31.6 (-C(CH₃)₃), 30.4 (-C(CH₃)₂-CH₂)_n, 25.7 (CH₂-CH(CH₃)-CH₂), 22.0 (CH₂-CH(CH₃)-CH₂), 16.6 (Ar-CH₃).

SEC in THF: M_n = 3000 g/mol, M_w = 3250 g/mol, Đ = 1.07.

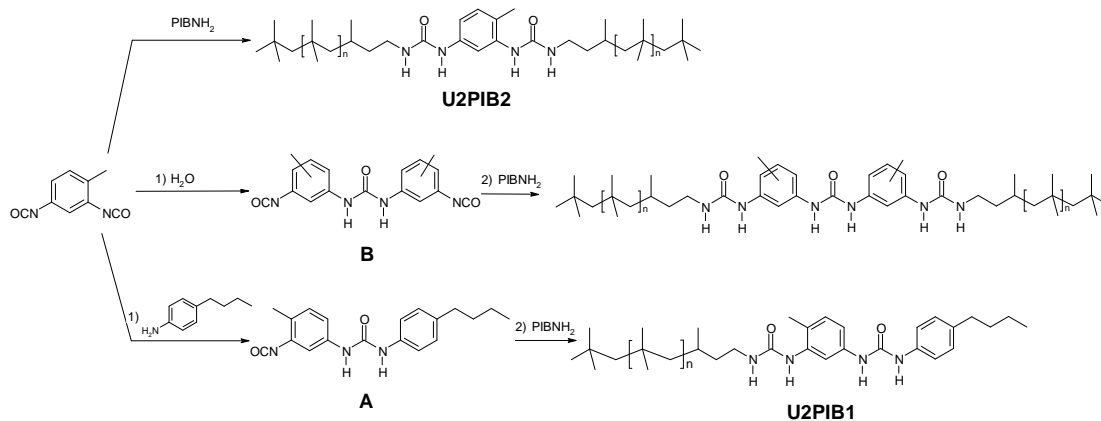


Figure 2. Reaction scheme of the three compounds studied: U2PIB2, U2PIB1 and U3PIB2.

Preparation of the solutions.

Stock polymer solutions in cyclohexane were prepared at 10 or 100 g/L by direct dissolution of the polymer at room temperature. When solvent mixtures were used and whenever possible, the mixture was prepared first and then used both to dissolve and to dilute the polymer in order to avoid risks of compositional drift. The polymer dissolved spontaneously and stable solutions were obtained within 2-24 h depending on the solvent composition, concentration and polymer. The solutions were then filtered through 0.2 μm pore size Acrodisc filters. Dilutions were obtained by adding filtered solvents (0.2 μm) and stirring for a few minutes. The solutions thus prepared could be measured directly and remained stable for weeks after their preparation. Solutions directly prepared at 10 g/L gave the same results as solutions diluted to 10 g/L from a stock solution at 100 g/L.

Light scattering. Light scattering measurements were done using an ALV-CGS3 system operating with a vertically polarized laser with wavelength $\lambda=632$ nm. The measurements were done at 20°C over a range of scattering wave vectors

($q=4\pi n \cdot \sin(\theta/2)/\lambda$, with θ the angle of observation and n the refractive index of the solvent) varying from $4.8 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ to $2.8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Dynamic Light Scattering (DLS). The normalized electric field autocorrelation functions ($g_1(t)$) obtained by dynamic light scattering (DLS) measurements were analysed in terms of a relaxation time (τ) distribution:

$$g_1(t) = \int A(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau$$

In all solutions we observed only one q^2 -dependent relaxation mode, which was caused by cooperative diffusion of the solute. This relaxation mode could be well described by a log normal distribution of relaxation times (τ). The apparent diffusion coefficient D was calculated from the average relaxation rate of this relaxation mode as $D=\langle\tau^{-1}\rangle/q^2$. D is related to the apparent hydrodynamic radius, R_a , of the solute:

$$R_a = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (\text{equation 1})$$

with k Boltzmann's constant, T the absolute temperature and η the viscosity of the solvent. When the particles are small compared to q^{-1} and the solutions are sufficiently dilute so that interactions can be neglected R_a is equal to the z-average hydrodynamic radius, R_h . In that case the relaxation time distribution can be transformed in a distribution of the hydrodynamic radii weighted by the scattering intensity, $A(R_h)$, using equation 1.

Static Light Scattering (SLS). The Rayleigh ratio, R_θ , of the solution was determined following equation (2).

$$R_\theta = \frac{I_{\text{solution}}(\theta) - I_{\text{solvent}}(\theta)}{I_{\text{toluene}}(\theta)} \cdot \left(\frac{n_{\text{solvent}}}{n_{\text{toluene}}} \right)^2 \cdot R_{\text{toluene}} \quad (\text{equation 2})$$

with I_{solution} , I_{solvent} , I_{toluene} the average intensities scattered respectively by the solution, the solvent and the reference (toluene), $n_{\text{solvent}} = 1.426$ (cyclohexane) and $n_{\text{toluene}} = 1.496$ the respective refractive indexes of the solvent and of toluene and $R_{\text{toluene}} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ the Rayleigh ratio of toluene for a wavelength $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. For cyclohexane solutions containing small amounts of ethanol, n_{solvent} was taken equal to $n_{\text{cyclohexane}}$.

At a given concentration C , R_{θ} is related to the apparent weight average molecular weight of the scatterers, M_a , and to the structure factor, $S(q)$, which depends on the scattering wave vector according to equations (3) and (4).⁶¹ Note that the apparent molecular weight M_a corresponds to the true molecular weight M_w only in very dilute solutions where the interactions between the scatterers can be neglected. At higher concentration, interactions cause M_a to differ strongly from M_w .⁶²

$$R_{\theta} = K \cdot C \cdot M_a \cdot S(q) \quad (\text{equation 3})$$

with C the polymer concentration in g/L and K a constant:

$$K = \frac{4\pi^2 n_{\text{solvent}}^2}{\lambda^4 N_a} \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \quad (\text{equation 4})$$

where N_a is Avogadro's number.

For U2PIB2 and U2PIB1, the scatterers were small, so that their apparent radius of gyration R_g verified $q \cdot R_g < 1$. In this case, equation (3) could be approximated to equation (5) corresponding to the Zimm approximation.⁶² Plotting KC/R_{θ} as a function of q^2 for each concentration yielded the apparent radius of gyration R_g of the scatterers as well as their apparent molecular weight extrapolated to zero angle, M_a . Representative plots are shown for U2PIB2 and U2PIB1 in Supporting Information. The angular dependence was actually negligible within experimental error for U2PIB2

so that R_g could not be determined accurately. This indicated that $R_g < 20$ nm for U2PIB2. For U2PIB1, accurate determination of R_g was possible since $R_g > 20$ nm and $q.R_g < 1$.

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_a \cdot S(q)} = \frac{1}{M_a} \cdot \left(1 + \frac{q^2 \cdot R_g^2}{3} \right) \quad (\text{equation 5})$$

For U3PIB2, the scatterers were very large ($q.R_g > 1$ over the whole q -range investigated) so that the Zimm approximation (equation 5) was no more applicable. In this case, the q -dependency of R_θ/KC gives an information about the shape of the scatterers.⁶³ For the lowest concentrations investigated for U3PIB2, R_θ/KC was proportional to q^{-1} over the whole q -range, indicating that this molecule self-assembled into rod-like objects with a persistent length larger than 300 nm.⁶³⁻⁶⁴ For these low concentrations, the molecular weight per unit of length, M_{lin} , could be determined from the log-log plot of R_θ/KC as a function of q according to equation (6).

$$\frac{R_\theta}{KC} = M_{lin} \cdot \pi \cdot q^{-1} \quad (\text{equation 6})$$

Differential Refractometry. Measurements were performed on an OptiLab rEX from Wyatt Technology Corporation ($\lambda_0=632\text{nm}$). The refractive index was measured in cyclohexane at various concentrations of U2PIB2 ranging from 1 to 5 g/L. In cyclohexane, $\partial n/\partial C = 0.10 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, which is in agreement with the value found in the literature for PIB in this solvent.⁵⁸ Consequently, the same values were used for the refractive index increment of U2PIB1 and U3PIB2 whose structure is close to that of U2PIB2.

Isothermal Titration Calorimetry (ITC). Heats of dissociation were measured using a MicroCal VP-ITC titration microcalorimeter. The sample cell (1.435 mL) was filled with pure solvent. A relatively concentrated U2PIB2 solution in the same solvent was placed in a 295 μ L continuously stirred (310 rpm) syringe. Aliquots of the solution were automatically injected into the sample cell, until the syringe was empty.⁴⁸⁻⁴⁹

Results

Self-assembly of U2PIB2 in cyclohexane. First, the self-assembly of U2PIB2 was studied at 20 °C by static and dynamic light scattering in cyclohexane, a non polar solvent where hydrogen bonds are favored. In this solvent, only one diffusive mode of relaxation was observed by dynamic light scattering (DLS) down to 2 g/L. A broad concentration range (2-100 g/L) was studied in order to investigate the influence of the concentration on the self-assembly of U2PIB2. The scattering intensity was too low for accurate measurement below 2 g/L, but isothermal titration microcalorimetry (ITC) in cyclohexane revealed that the self-assembly of U2PIB2 started at 0.04 g/L or even below (See Supporting Information).

Figure 3 shows the concentration dependence of M_a and R_a obtained from light scattering measurements as explained in the Materials and Methods section. M_a and R_a are apparent values which correspond to the molar mass, M_w , and the hydrodynamic radius, R_h , of the solute only when interactions between the scatterers can be neglected, that is in the dilute regime. A variation of M_a and R_a with increasing concentration may be due to a change of M_w and R_h and/or to interactions between the scatterers.

For all concentrations investigated, the scattering intensity did not depend on the scattering wave vector, indicating that the aggregates were small ($R_g < 20$ nm). M_a was almost constant between 2 and 10 g/L and then decreased strongly with further increase

of the concentration. The decrease is caused by repulsive, excluded volume, interactions between the scatterers. Therefore the values of M_a above 10 g/L do not represent the true molar mass of the solute and are not further discussed here.

In the concentration range from 2 to 10 g/L M_a represents the true molar mass of the aggregates which does not depend significantly on the concentration: $M_w = 42\,000$ g/mol. U2PIB2 unimers ($M_w = 3900$ g/mol) thus self-assembled in cyclohexane into small objects of which the aggregation number remained constant ($N_{agg} = M_w(\text{aggregates})/M_w(\text{U2PIB2}) = 11$) at least in the concentration range 2-10 g/L. This aggregation number is in good agreement with the value of 8.5 determined previously by small angle neutron scattering (SANS)⁵⁶ at 11 g/L in toluene, a solvent whose polarity is slightly higher than that of cyclohexane, see Figure 3.

DLS confirmed that the self-assembled structures did not grow significantly between 2 and 10 g/L as the hydrodynamic radius was constant within experimental error and equal to $R_h = 5$ nm (Figure 4). The distribution of hydrodynamic radii derived from the fit, as explained in the materials and methods section, showed that the aggregates were polydisperse, see Figure S4 in the Supporting Information. Note that R_a did not decrease as strongly as M_a with increasing concentration above 10 g/L. This can be explained by the fact that, contrary to the apparent molecular weight, the apparent hydrodynamic radius is influenced both by the excluded volume interactions and by an increase of the friction coefficient with increasing concentration.⁶⁵ The latter leads to an increase of R_a and compensates the decrease caused by excluded volume interactions.

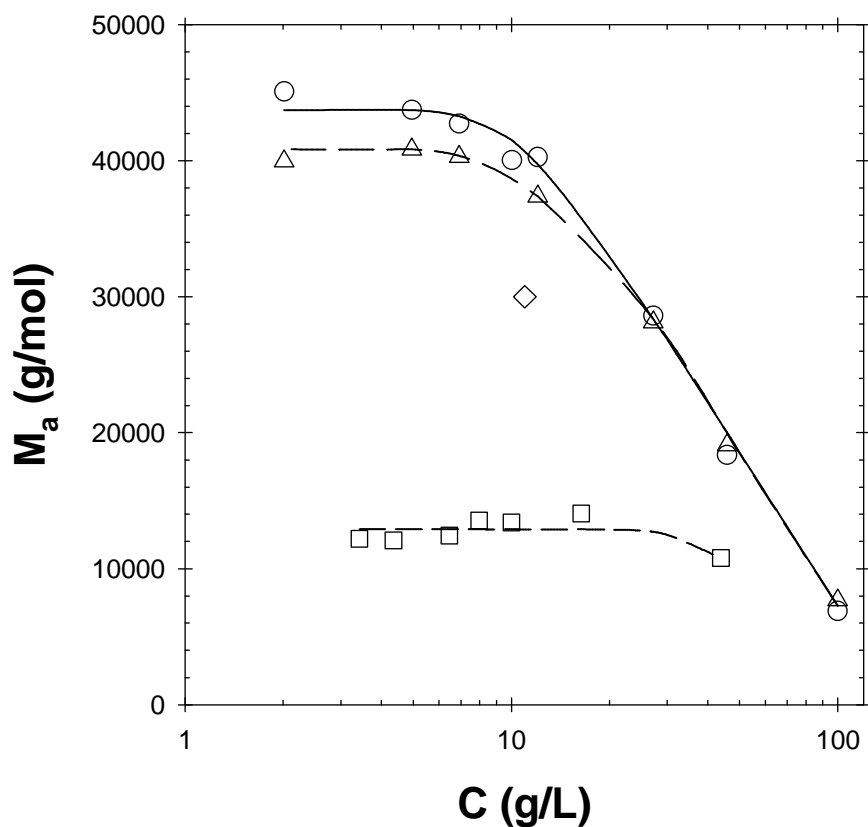


Figure 3. Evolution of the apparent molar mass M_a of U2PIB2 as a function of the polymer concentration obtained by light scattering (\circ) at 20°C or (\triangle) at 60 °C in cyclohexane and (\square) at 20 °C in the presence of 0.25% of ethanol. The diamond (\diamond) corresponds to previous data obtained by Small Angle Neutron Scattering in toluene- d_8 at room temperature.⁵⁶ The lines are guides to the eyes.

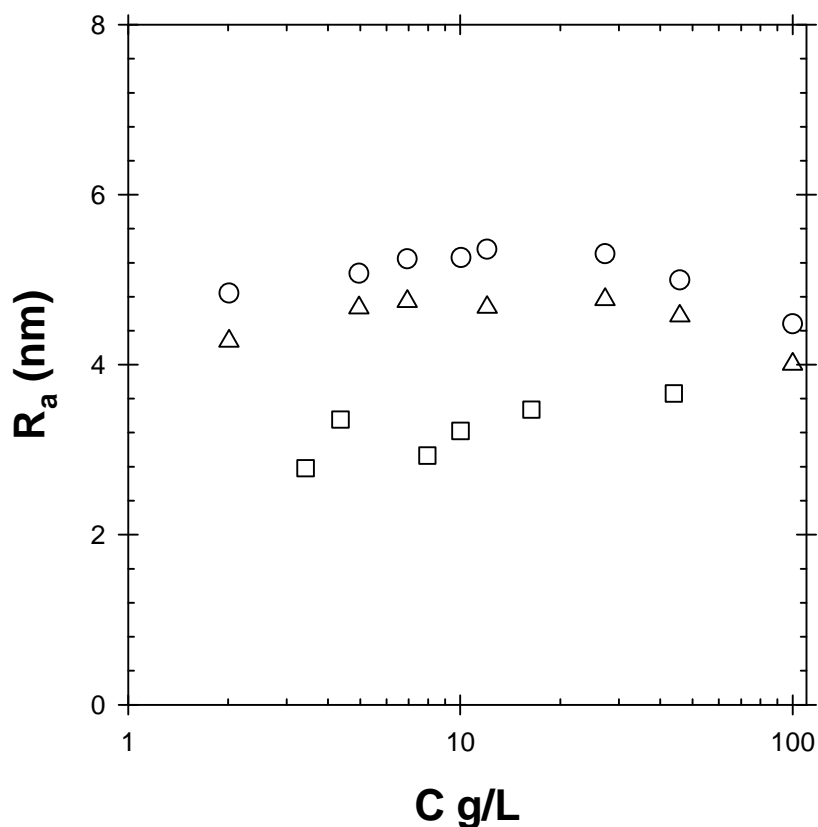


Figure 4. Evolution of the apparent hydrodynamic radius, R_a , with concentration of U2PIB2 (○) at 20°C or (△) at 60°C in cyclohexane and (□) at 20°C in the presence of 0.25% of ethanol.

Isothermal titration microcalorimetry (ITC) of U2PIB2 in cyclohexane (see Supporting Information) revealed that U2PIB2 dissociated at lower concentrations proving that the aggregated structures were formed at thermodynamic equilibrium. This observation excludes the possibility that the molecular weight of U2PIB2 assemblies remained constant between 2 and 10 g/L because they were kinetically frozen. We conclude that U2PIB2 forms structures under thermodynamic equilibrium which self-assemble according to a limited association scenario.

An open-association model was previously proposed to account for the self-assembly of U2PIB2 in solution.⁵⁶ This model fitted nicely with the ITC data obtained for U2PIB2 in chloroform⁵⁶ and toluene (see Supporting Information). It moreover seemed relevant considering the fact that U2PIB2 consists of the same hydrogen bonding part as U2PIB0 (Figure 1) that self-assembles via an open-association model as mentioned in the introduction. However, in view of the present light scattering experiments, it was attempted to fit the ITC results also according to a limited association scenario (see Supporting Information). Provided that a cooperative model⁵⁰ was chosen, for which dimerization is not as favorable as subsequent oligomerization, both a limited and an open association models could fit the ITC data. It can thus be concluded that ITC and LS results are consistent with a limited association scenario. Unfortunately, this also means that ITC cannot be used to distinguish an open from a limited association scenario. ITC should therefore be used with great care when attempting to predict the evolution of the molecular weight of supramolecular assemblies as a function of the concentration unless the open nature of the association can be proven with another technique.

These results indicate that U2PIB2 follows the low-aggregation limiting case described in the model proposed by Wang et al. that was discussed in the introduction. The strength of the hydrogen bonds is, for this system, not sufficient to overcome the stretching penalty required to form very long bottle-brushes. In the following, the steric hindrance and the strength of the hydrogen bonds were altered in order to tune the length of the self-assembled structures.

Effect of the steric hindrance and of the strength of the hydrogen bonds.

Effect of the temperature. Solutions of U2PIB2 in cyclohexane, previously studied at 20°C, were analyzed again at 60°C in order to decrease the strength of the hydrogen bonds. The effect of the temperature was very weak: only a 10% decrease of the molecular weight and the hydrodynamic radius were observed assuming that the temperature dependence of dn/dc is negligible (Figures 3 and 4). A similar insensitivity to the temperature was also reported by Chapman et al.²³ for cyclic oligopeptides decorated with poly(*n*-butyl acrylate) side-chains.

Effect of the solvent. In order to vary gradually the hydrogen bond competing ability of the solvent, 0-2 wt% ethanol was added to cyclohexane (Figures 5, 6). With 2 wt% ethanol, the supramolecular structures formed by U2PIB2 were fully disrupted as the measured molecular weight was 4000 g/mol, corresponding to that of U2PIB2 unimers determined by SEC ($M_w = 3900$ g/mol). Since ethanol is a non solvent of poly(isobutylene) but a strong hydrogen bond competitor, this confirmed that the self-assembly of U2PIB2 in cyclohexane was driven by hydrogen bonding. More subtle variation of the ethanol content in the cyclohexane/ethanol mixtures resulted in a continuous decrease of the molecular weight (Figure 5) and of the hydrodynamic radius (Figure 6) with increasing ethanol content. Moreover, there was no significant effect of the U2PIB2 concentration on the molecular weight, at least within the range 2-8 g/L, for all ethanol contents. This tendency was confirmed by studying more systematically the effect of the polymer concentration for 0.25/99.75 %wt ethanol/cyclohexane mixtures (Figures 3 and 4), indicating that the true molecular weight is equal to the apparent one and that it hardly varies with the concentration within this concentration range.

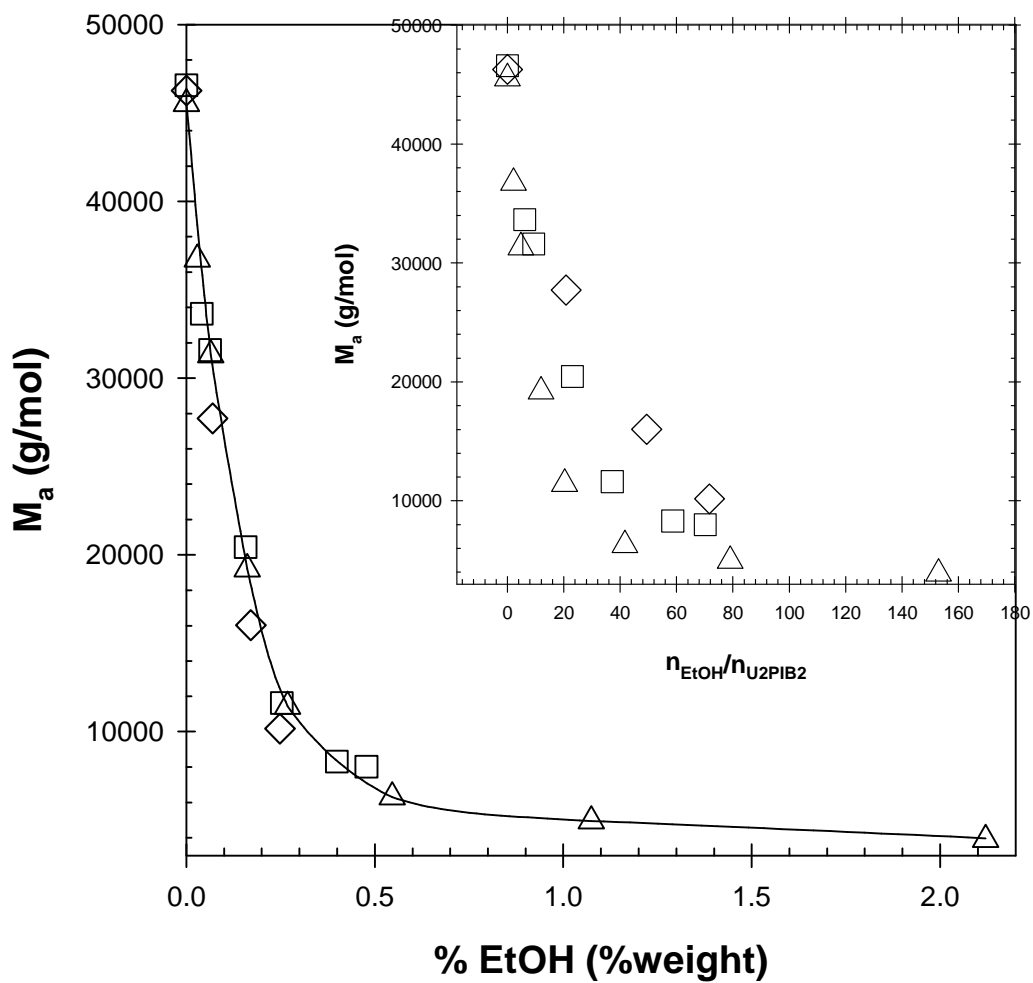


Figure 5. Evolution of the apparent molecular weight, M_a , of U2PIB2 supramolecular assemblies in ethanol/cyclohexane mixtures as a function of the ethanol content and for U2PIB2 concentrations of (◇) 2 g/L, (□) 4 g/L and (△) 8 g/L (-) Guide to the eyes. Insert: same data represented as a function of the ethanol/U2PIB2 molar ratio.

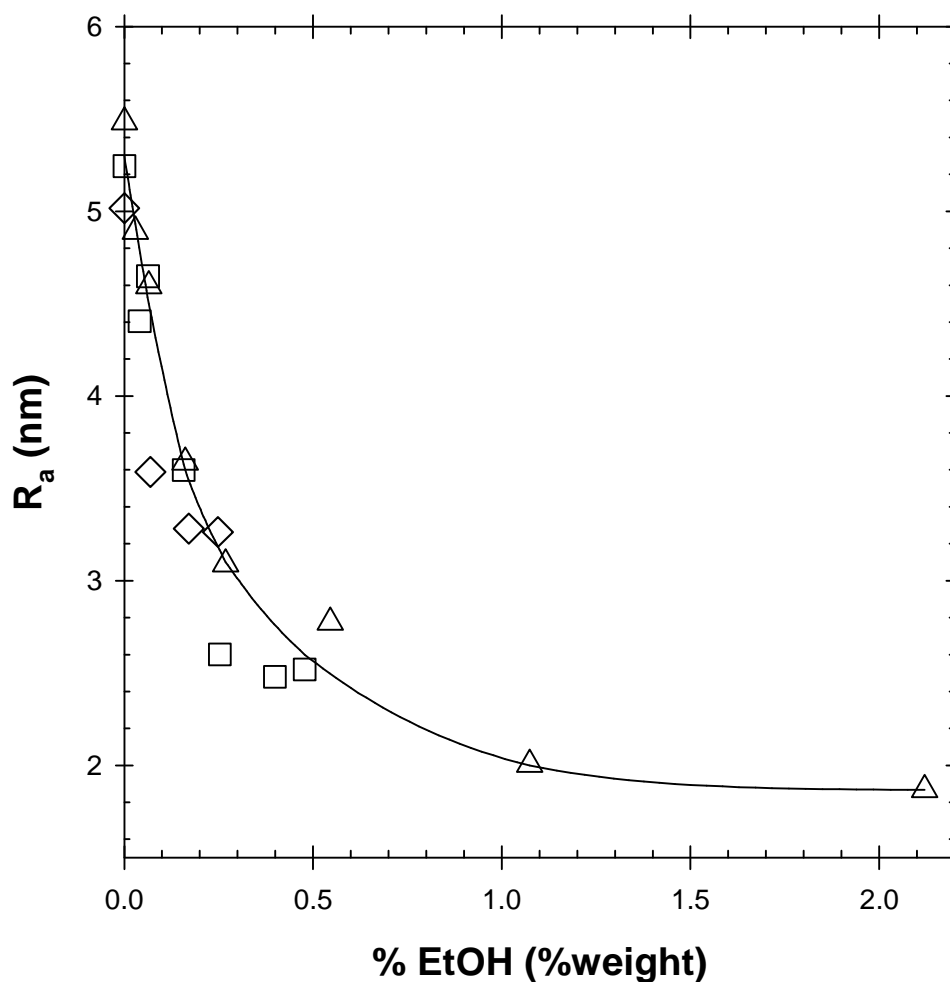


Figure 6. Evolution of the apparent hydrodynamic radius, R_a , of U2PIB2 supramolecular assemblies in ethanol/cyclohexane mixtures as a function of the ethanol content and for U2PIB2 concentrations of (◇) 2 g/L, (□) 4 g/L and (△) 8 g/L (-) Guide to the eyes.

Notice that ethanol does not act as a strong chain stopper. Indeed, if ethanol were a strong chain stopper, a low ethanol/U2PIB2 molar ratio would significantly reduce the size of the assemblies and this ratio would be expected to rule the apparent molecular weight, independently of the polymer concentration, which is not the case (Insert figure 5).^{51, 53-54, 66} Addition of ethanol simply enhances the hydrogen bond competing ability

of the solvent mixture, which results in a gradual decrease of the molecular weight of the supramolecular assemblies.⁶⁷⁻⁶⁸

Effect of the grafting density (number of arms per bisurea unit). A bisurea bearing only one PIB arm, U2PIB1, (Figure 1) was synthesized and its self-assembly in cyclohexane was studied by light scattering. U2PIB1 also self-assembled in cyclohexane (Figure 7). The apparent molecular weight could not be measured with sufficient accuracy below 0.5 g/L. M_a was almost constant between 0.5 and 5 g/L, but as for U2PIB2, excluded volume interactions caused the apparent molecular weight to decrease at higher concentrations. Here, M_a started to deviate strongly from M_w at a lower concentration than in the case of U2PIB2 because U2PIB1 forms larger assemblies which interact significantly at lower concentrations. In the case of U2PIB1 solutions, the scattered light intensity depended significantly on the scattering wave vector in the accessible range, from which a radius of gyration $R_g = 30$ nm could be deduced that was independent of the polymer concentration for $C < 5$ g/L (see Supporting Information). A very slight increase of M_a and R_a with the concentration indicating limited growth of the assemblies between 0.5 and 5 g/L cannot be excluded. However, this increase is much weaker than the growth predicted for an open association scenario: $M_w \propto C^\alpha$ with $\alpha \geq 0.5$.^{54, 69} In first approximation, it may be concluded that $M_w = 230\,000$ g/mol remains constant between 0.5 and 5 g/L for U2PIB1 assemblies, corresponding to an aggregation number $N_{agg} = 100$. As might be expected, the hydrodynamic radius was also larger for U2PIB1 than for U2PIB2: $R_h \sim 11.5$ nm. Also for this system the distribution of hydrodynamic radii derived from the fit showed that the aggregates were polydisperse, see Figure S4 in the Supporting Information.

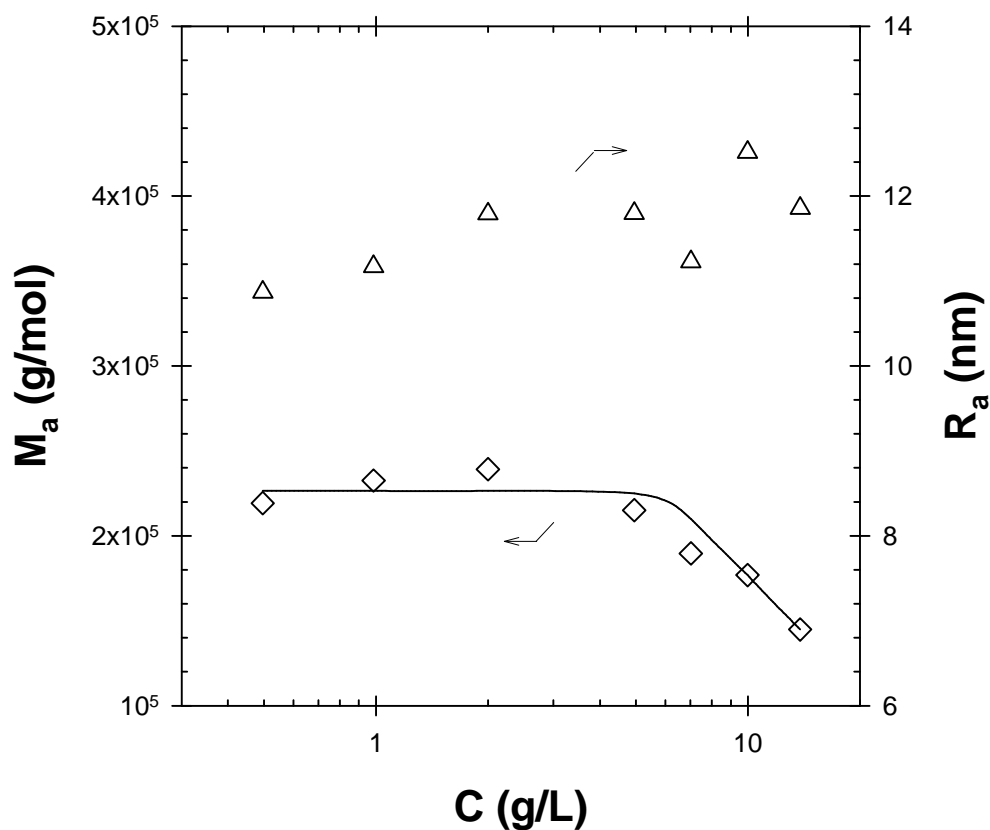


Figure 7. Evolution of the apparent molar mass M_a (◇) and the apparent hydrodynamic radius R_a (△) of U2PIB1 in cyclohexane as a function of the polymer concentration obtained by light scattering at 20°C. The solid line is a guide to the eye.

Effect of stronger hydrogen bonding units. It was previously reported that bisureas self-assemble orders of magnitude more strongly than monoureas.^{39, 43} It is therefore expected that the association of trisureas is much stronger than that of bisureas. In order to investigate the effect of the association strength, U3PIB2 (Figure 1), consisting of three urea functions in the associating unit and bearing two PIB chains, was synthesized and characterized. It is to be noted that U3PIB0, consisting of the same associating unit

connected to two non polymeric 2-ethylhexyl side-chains was also synthesized but could not be studied because of its insolubility in common non polar solvents.

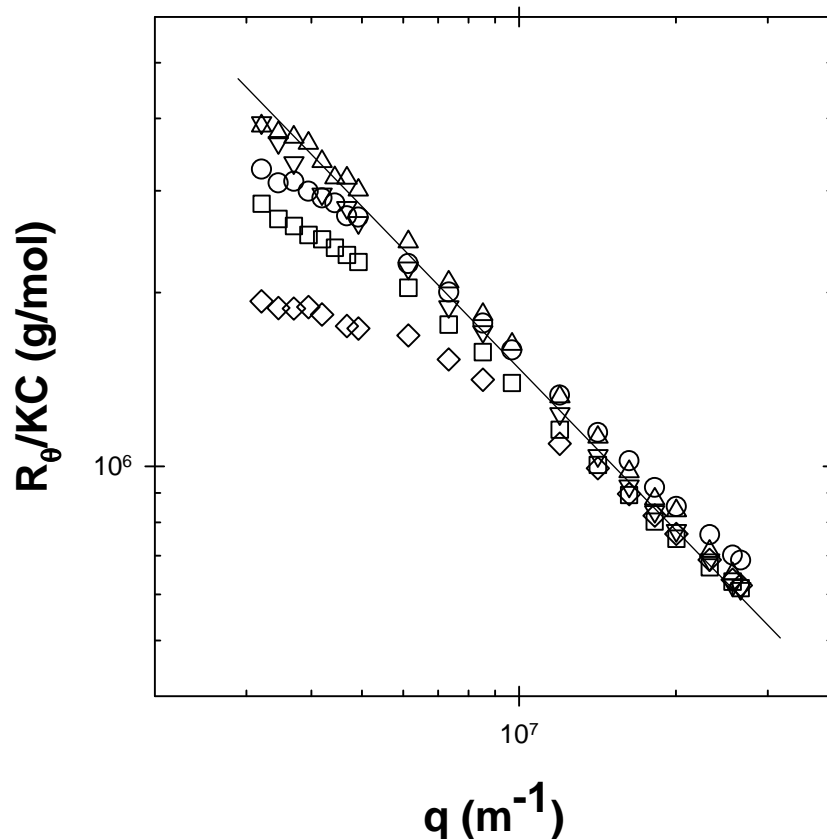


Figure 8. Evolution of R_{θ}/KC of U3PIB2 in cyclohexane as a function of the scattering wave vector q and for different polymer concentrations: (Δ) 0.08 g/L, (∇) 0.14 g/L, (\circ) 0.68 g/L, (\square) 1.34 g/L and (\diamond) 3.41 g/L. The solid line has slope -1.

A q^{-1} dependence of R_{θ}/KC was observed over the whole q -range (0.003 nm^{-1} to 0.03 nm^{-1}) for U3PIB2 solutions at 0.08 and 0.14 g/L. This indicated that U3PIB2 self-assembled into very large structures ($q \cdot R_g > 1$, see Materials and Methods) exhibiting a cylindrical morphology with a persistence length larger than 300 nm (Figure 8). At higher U3PIB2 concentrations, a plateau appeared at the lowest q -values due to the overlapping of the cylinders. This plateau appeared at higher q and corresponded to

lower M_a with increasing concentration, indicating that the system became more homogeneous. From the data obtained at the lowest concentrations, the molecular weight per unit of length, M_{lin} , could be deduced (see Materials and Methods). Assuming a distance between hydrogen bonded urea-units of 0.46 nm,⁷⁰ the molecular weight between two hydrogen bonding units was calculated to be 2300 g/mol. This value is somewhat lower than the molecular weight of one U3PIB2 unimer ($M_w = 3250$ g/mol). Nevertheless, we may conclude that U3PIB2 formed monodimensional structures consisting of one molecule in the cross-section as do U2PIB2 in toluene⁵⁶ or U2PIB0 in chloroform,⁴⁴ and that these structures were extremely long compared to those formed by U2PIB2.

Discussion

On one hand, U2PIB1 and U2PIB2 form rather small supramolecular structures (in terms of M_w , R_h and R_g) which hardly grow with increasing polymer concentration. These polymers clearly self-assemble according to the low-aggregation number limit described by Wang et al., as mentioned in the introduction. In this case, the strength of the hydrogen bonding is not sufficient to compensate for the conformational entropic penalty of stretching of the side chains. It is nevertheless possible to tune the aggregation of these systems to some extent. Decreasing the strength of the hydrogen bonds by adding a small amount of ethanol to U2PIB2 solutions in cyclohexane indeed leads to even lower aggregation numbers than in pure cyclohexane. On the contrary, decreasing the degree of grafting by removing one PIB arm per repeating unit from U2PIB2 to U2PIB1 leads to longer bottle-brush polymers.

On the other hand, the q^{-1} dependence of R_θ/KC for U3PIB2 indicates that these molecules self-assemble into very long supramolecular bottle-brushes according to the

high aggregation number limiting case predicted by Wang et al.'s model. The strength of the hydrogen bonds formed in cyclohexane between U3PIB2 molecules could not be evaluated by ITC or Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy because the amount of non associated NH groups was negligible. However, it is clear from the light scattering results that their strength must be sufficient to overcome the conformational entropic penalty of stretching of the PIB side-arms so that very long and rigid supramolecular bottle-brushes are formed.

The two limiting cases predicted by Wang et al. could therefore be observed by modifying the chemical structure of the hydrogen bonding unit in these systems. Note also that Wang et al.'s model explains why U2PIB0 with short 2-ethyl hexyl side chains forms very long rod-like aggregates^{46, 51-55} contrary to U2PIB2: there is virtually no conformational entropic penalty for the association of U2PIB0 into long cylinders.

It would have been tempting to interpret the light scattering data more quantitatively. The self-assembled structures can be modeled in first approximation as consisting of a cylinder of height h and diameter d end-capped at both ends with spherical caps of diameter d (Figure 9).³⁷ The pertinence of this model was supported by previous small angle neutron scattering (SANS) experiments in toluene,⁵⁶ which showed that U2PIB2 forms very small supramolecular bottle-brush polymers consisting of an array of self-assembled bisurea units with dangling PIB side chains. The values of d and h could in principle be deduced from the molecular weight M_w and the hydrodynamic radius R_h . Indeed, the distance between two hydrogen bonded ureas is known from crystallographic measurements⁷⁰, allowing to calculate h , whereas the expression of the hydrodynamic radius as a function of d and h for the kind of morphologies represented on Figure 9 as been reported in ref.⁶⁵ However, the aggregates formed by U2PIB2 and

U2PIB1 are polydisperse as mentioned above so that M_w , which is a weight-average, and R_h , which is a z-average, cannot be compared quantitatively. Calculating reliable values of d and h was thus not possible in our case since it would have required precise knowledge of the size distribution of the aggregates which was not available.

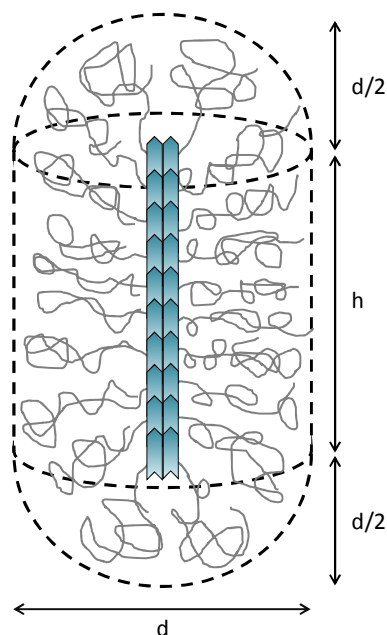


Figure 9. Proposed structure of the supramolecular bottle-brush polymers formed by U2PIB2 and U2PIB1. Note that U2PIB1 actually bears only one PIB arm per bisurea unit.

Conclusion

This paper focused on the self-assembly of bisurea and trisurea molecules, consisting respectively of two or three urea units separated by rigid aromatic rings and functionalized by PIB side-chains, into supramolecular bottle-brushes with a non covalent backbone. The results are in very good qualitative agreement with the two limiting cases predicted by a theory developed by Wang et al.³⁷ indicating that self-

assembly depended on the competition between steric hindrance and the strength of the hydrogen bonds.

For U2PIB2 and U2PIB1, the hydrogen bonds between bisureas are not sufficiently strong to compensate the conformational entropic penalty of the PIB side-arms and only rather short structures are formed. Decreasing the number of PIB arms per bisurea from U2PIB2 to U2PIB1 nevertheless increased the aggregation number of the resulting structures by one order of magnitude.

Trisureas seem on the contrary to be very promising building blocks for the preparation of bottle-brush polymers with a supramolecular backbone. Their synthesis is straightforward and they self-assemble sufficiently strongly to allow the formation of very long supramolecular bottle-brushes with a persistence length larger than 300 nm.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. a) Isothermal Titration Calorimetry of U2PIB2 in cyclohexane, toluene and chloroform and fits of the data according to a closed or an open association scenario. b) Representative distributions of R_h for U2PIB2 and U2PIB1. c) Determination of R_a and R_g – representative plots for U2PIB2 and U2PIB1 in cyclohexane. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

email: olivier.colombani@univ-lemans.fr

Tel: +33 2 43 83 33 15 / Fax: +33 2 43 83 35 58

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding Sources

This work has been funded by the Agence Nationale de la Recherche in the frameworks ANR-2011-JS08-006-01 and ANR-10-BLAN-0801.

Notes

Any additional relevant notes should be placed here.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank Magali Martin and Christophe Chassenieux for their help with the SEC analyses and A. Lange and BASF company for the gift of a Kerocom PIBA sample.

REFERENCES

1. Bouteiller, L., *Advances in Polymer Science* **2007**, *207*, 79.
2. Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P., *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 4071-4097.
3. Ciferri, A., *Supramolecular Polymers*. Marcel Decker: New York, 2005.
4. De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5687-5754.
5. Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L., *Nature* **2008**, *451*, 977.
6. Burnworth, M.; Tang, L.; Kumpfer, J. R.; Duncan, A. J.; Beyer, F. L.; Fiore, G. L.; Rowan, S. J.; Weder, C., *Nature* **2011**, *472*, 334-338.
7. Cantekin, S.; Eikelder, H. M. M. t.; Markvoort, A. J.; Veld, M. A. J.; Korevaar, P. A.; Green, M. M.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W., *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (26), 6426-6431.
8. Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I., *Science* **2012**, *335*, 813-817.
9. Helmich, F.; Lee, C. C.; Nieuwenhuizen, M. M. L.; Gielen, J. C.; Christianen, P. C. M.; Larsen, A.; Fytas, G.; Leclere, P. E. L. G.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 3939-3942.
10. Park, T.; Zimmerman, S. C., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13986-13987.
11. Corbin, P. S.; Lawless, L. J.; Li, Z.; Ma, Y.; Witmer, M. J.; Zimmerman, S. C., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, 5099-5104.

12. Percec, V.; Dulcey, A. E.; Balagurusamy, V. S. K.; Miura, Y.; Smidrkal, J.; Peterca, M.; Nummelin, S.; Edlund, U.; Hudson, S. D.; Heiney, P. A.; Duan, H.; Magonov, S. N.; Vinogradov, S. A., *Nature* **2004**, *430*, 764-768.
13. Zhang, M.; Müller, A. H. E., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 3461-3481.
14. Sheiko, S. S.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K., *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 759-785.
15. Feng, C.; Li, Y.; Yang, D.; Hu, J.; Zhang, X.; Huang, X., *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 1282-1295.
16. Brinke, G. T.; Ikkala, O., *The Chemical Record* **2004**, *4*, 219-230.
17. Weck, M., *Polymer International* **2007**, *56*, 453-460.
18. Cate, M. G. J. t.; Severin, N.; Börner, H. G., *Macromolecules* **2006**, *39*, 7831-7838.
19. Chapman, R.; Danial, M.; Koh, M. L.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 6023-6041.
20. Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Australian Journal of Chemistry* **2010**, *63*, 1169-1172.
21. Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1956-1963.
22. Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Advanced Materials* **2013**, *25*, 1170-1172.
23. Chapman, R.; Koh, M. L.; Warr, G. G.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Chemical Science* **Accepted 2013**, DOI: 10.1039/c0xx00000x.
24. Chapman, R.; Warr, G. G.; Perrier, S.; Jolliffe, K. A., *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 1955 - 1961.
25. Couet, J.; Biesalski, M., *Macromolecules* **2006**, *39*, 7258-7268.
26. Couet, J.; Biesalski, M., *Soft Matter* **2006**, *2*, 1005-1014.
27. Couet, J.; Biesalski, M., *Small* **2008**, *4* (7), 1008-1016.
28. Couet, J.; Jeyaprakash, J. D.; Samuel, S.; Kopyshv, A.; Santer, S.; Biesalski, M., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 3297 -3301.
29. Dingenouts, N.; Klyatskaya, S.; Rosenfeldt, S.; Ballauff, M.; Höger, S., *Macromolecules* **2009**, *42*, 5900-5902.
30. Fritzsche, M.; Jester, S.-S.; Höger, S.; Klaus, C.; Dingenouts, N.; Linder, P.; Drechsler, M.; Rosenfeldt, S., *Macromolecules* **2010**, *43*, 8379-8388.
31. Höger, S., *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 1320-1329.
32. Höger, S.; Bonrad, K.; Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häussler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V., *Macromolecular Symposia* **2002**, *177*, 185-191.
33. Loschonsky, S.; Couet, J.; Biesalski, M., *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, *29*, 309-315.
34. Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Lieser, G.; Höger, a. S., *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 3481-3491.
35. Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häussler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V.; Höger, S., *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (17), 3137-3141.
36. Tian, L.; Szilluweit, R.; Marty, R.; Bertschi, L.; Zerson, M.; Spitzner, E.-C.; Magerled, R.; Frauenrath, H., *Chemical Science* **2012**, *3*, 1512-1521.
37. Wang, Z.-G.; Safran, S. A., *Journal of Chemical Physics* **1988**, *89* (8), 5323-5328.
38. Rühls, P. A.; Adamcik, J.; Bolisetty, S.; Sanchez-Ferrer, A.; Mezzenga, R., *Soft Matter* **2011**, *7*, 3571-3579.

39. Lortie, F.; Boileau, S.; Bouteiller, L.; Chassenieux, C.; Demé, B.; Ducouret, G.; Jalabert, M.; Lauprêtre, F.; Terech, P., *Langmuir* **2002**, *18*, 7218-7222.
40. Rovero, P.; Quartara, L.; Fabbri, G., *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 2639-2642.
41. Ghadiri, M. R.; Granja, J. R.; Milligan, R. A.; McRee, D. E.; Khazanovich, N., *Nature* **1993**, *366*, 324-327.
42. Höger, S., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 2685-2698.
43. Boileau, S.; Bouteiller, L.; Lauprêtre, F.; Lortie, F., *New Journal of Chemistry* **2000**, *24*, 845.
44. Bouteiller, L.; Colombani, O.; Lortie, F.; Terech, P., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8893-8898.
45. Pinault, T.; Isare, B.; Bouteiller, L., *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 816-819.
46. Ducouret, G.; Chassenieux, C.; Martins, S.; Lequeux, F.; Bouteiller, L., *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *310*, 624-629.
47. Shikata, T.; Nishida, T.; Isare, B.; Linares, M.; Lazzaroni, R.; Bouteiller, L., *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 8459-8465.
48. Arnaud, A.; Bouteiller, L., *Langmuir* **2004**, *20*, 6858-6863.
49. Bellot, M.; Bouteiller, L., *Langmuir* **2008**, *24*, 14176-14182.
50. Simic, V.; Bouteiller, L.; Jalabert, M., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 13148-13154.
51. Pinault, T.; Cannizzo, C.; Andrioletti, B.; Ducouret, G.; Lequeux, F.; Bouteiller, L., *Langmuir* **2009**, *25* (15), 8404-8407.
52. van der Gucht, J.; Besseling, N. A. M.; Knoben, W.; Bouteiller, L.; Stuart, M. A. C., *Physical Review E* **2003**, *67*, 051106.
53. Knoben, W.; Besseling, N. A. M.; Stuart, M. A. C., *Macromolecules* **2006**, *39*, 2643-2653.
54. Lortie, F.; Boileau, S.; Bouteiller, L.; Chassenieux, C.; Lauprêtre, F., *Macromolecules* **2005**, *38*, 5283-5287.
55. Vonau, F.; Aubel, D.; Bouteiller, L.; Reiter, G.; Simon, L., *Physical Review Letters* **2007**, *99* (8), 086103.
56. Pensec, S.; Nouvel, N.; Guilleman, A.; Creton, C.; Boué, F.; Bouteiller, L., *Macromolecules* **2010**, *43*, 2529-2534.
57. Courtois, J.; Baroudi, I.; Nouvel, N.; Degrandi, E.; Pensec, S.; Ducouret, G.; Chanéac, C.; Bouteiller, L.; Creton, C., *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 1803-1811.
58. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*. Academic press: London, New York, 1972.
59. Colombani, O.; Bouteiller, L., *New Journal of Chemistry* **2004**, *28*, 1373-1382.
60. Pelley, R. L. US 2,757,184, 1956.
61. Brown, W., *Light Scattering. Principles and Development*. Clarendon Press: Oxford ed.; 1996.
62. Brown, W., *Light Scattering. Principles and Development*. Clarendon Press: Oxford, 1996.
63. Higgins, J. S.; Benoit, H. C., *Polymers and Neutron Scattering*. Clarendon Press: Oxford, 1994.
64. Berret, J.-F., Rheology of Wormlike Micelles: Equilibrium Properties and Shear Banding Transitions. In *Molecular Gels*, Weiss, R. G.; Terech, P., Eds. Springer: Netherlands, 2006; pp 667-720.
65. Brown, W., *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*. Clarendon Press: Oxford, 1993.

66. Knob, W.; Besseling, N. A. M.; Bouteiller, L.; Stuart, M. A. C., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 2390-2398.
67. Buurma, N. J.; Cook, J. L.; Hunter, C. A.; Low, C. M. R.; Vinter, J. G., *Chemical Science* **2010**, *1*, 242–246.
68. Francisco, K. R.; Dreiss, C. c. A.; Bouteiller, L.; Sabadini, E., *Langmuir* **2012**, *28*, 14531–14539.
69. Zhao, D.; Moore, J. S., *Organic & Biomolecular Chemistry* **2003**, *1*, 3471-3491.
70. Perez-Folch, J.; Subirana, J. A.; Aymami, J. J., *Journal of Chemical Crystallography* **1997**, *27*, 367-369.

5) *Supporting information - publication 1*

Competition Between Steric Hindrance and Hydrogen Bonding in the Formation of Supramolecular Bottle Brush Polymers

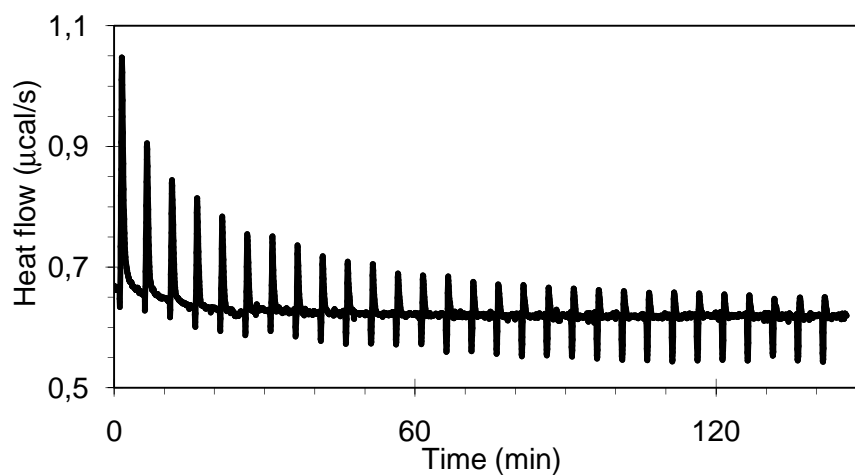
Sylvain Catrouillet, Cécile Fonteneau, Laurent Bouteiller, Nicolas Delorme, Erwan

*Nicol, Taco Nicolai, Sandrine Pensec and Olivier Colombani**

a) Isothermal Titration Calorimetry of U2PIB2

Isothermal titration calorimetry: U2PIB2 in cyclohexane

a)



b)

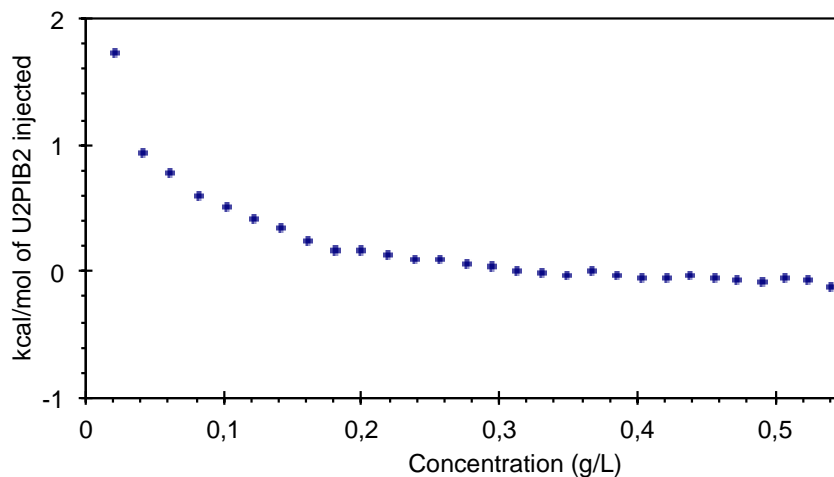
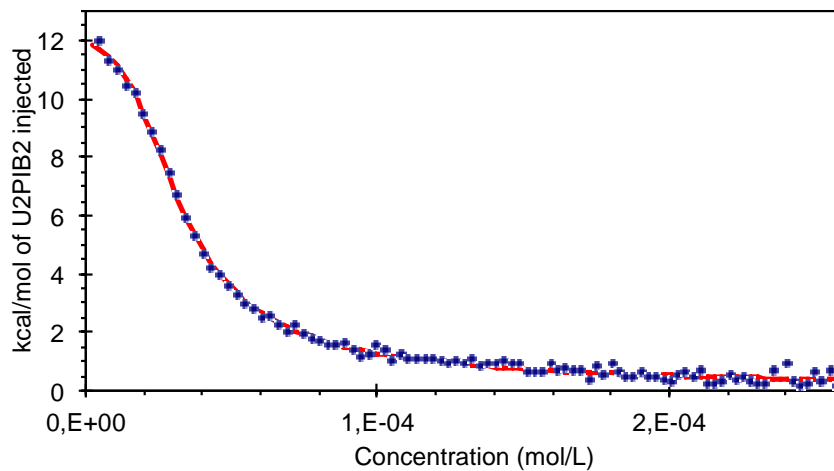


Figure S1. (a) Heat effect produced by injecting 10 μL aliquots of a 3.0 g/L (0.85 mM) U2PIB2 solution in cyclohexane into cyclohexane (20 $^{\circ}\text{C}$) and (b) the corresponding isotherm.

Note that U2PIB2 did not dissociate fully even at the lowest concentration (no plateau is observed) so that quantitative treatment of the data was not possible. Diluting the system even more was not possible considering the already very small heat flow observed here.

Isothermal titration calorimetry: U2PIB2 in toluene

a)



b)

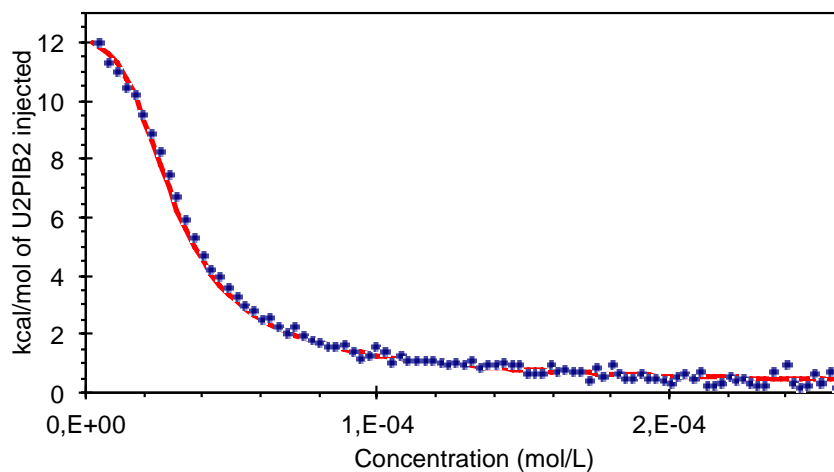
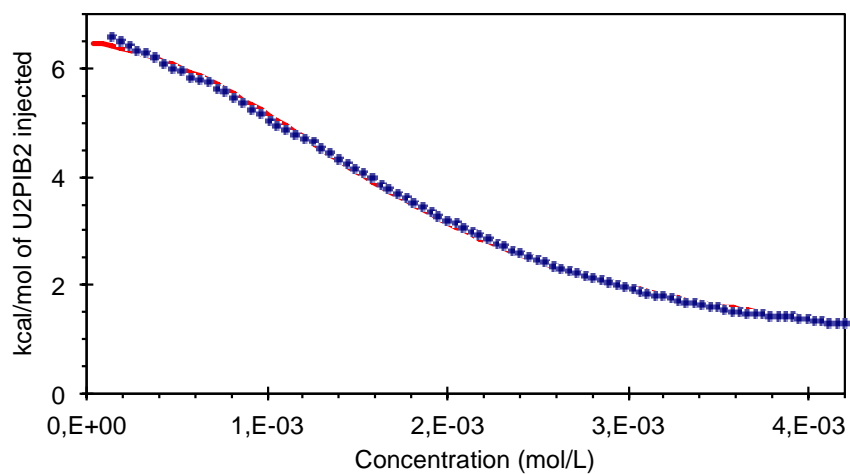


Figure S2. Isotherm produced by injecting 3 μL aliquots of a 1.4 mM U2PIB2 solution in toluene into toluene (20 °C). Fit with an open (a) or closed (b) association model.

Isothermal titration calorimetry: U2PIB2 in chloroform

a)



b)

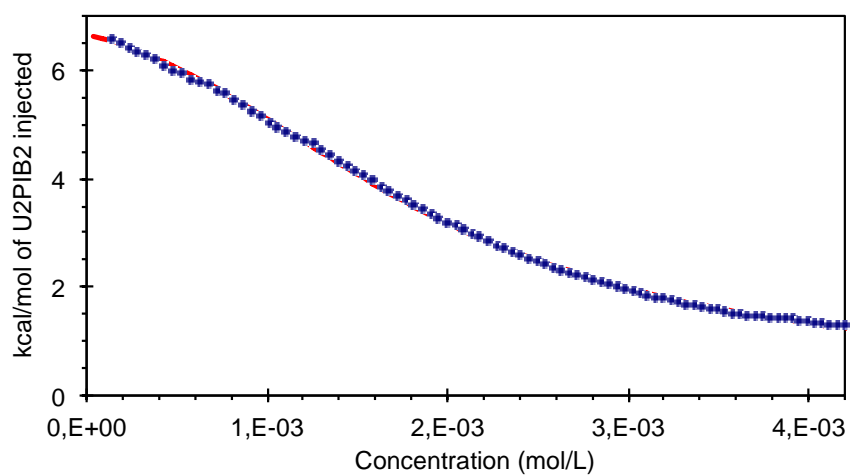
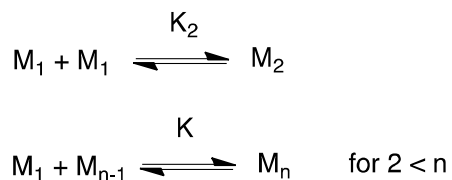


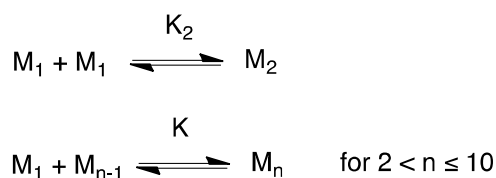
Figure S3. Isotherm produced by injecting 3 μL aliquots of a 24 mM U2PIB2 solution in chloroform into chloroform (20 °C). Fit with an open (a) or closed (b) association model.

Isothermal titration calorimetry: fit of the data

The data (in toluene and chloroform) were fitted either according to the following *open association model*, where chains are allowed to grow indefinitely:



or according to the following *limited association model*, where chains are allowed to grow only up to decamers:



where M_n is a chain of degree of polymerization n , and K_2 and K are the association constants for dimerization and polymerization, respectively. The fitting procedure was previously explained in reference.⁴⁸ Both models lead to a good fit of the data (Figures S2 and S3), with similar χ^2 values (Table S1). It is therefore not possible to discriminate between these two models based on ITC data.

Table S1: Parameters determined from the fits to the data.

Solvent	Model	K_2 (L/mol)	K (L/mol)	ΔH (kcal/mol) ^a	χ^2 ^b
toluene	open association	1 900	24 000	-13	$2.9 \cdot 10^4$
toluene	limited association	1 700	25 000	-14.5	$1.8 \cdot 10^4$
chloroform	open association	63	350	-9.0	$3.8 \cdot 10^3$
chloroform	limited association	63	330	-9.6	$1.7 \cdot 10^4$

^a Enthalpy of association

$$^b \chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (Q_{calc} - Q_{exp})^2}{p-2}$$

where p is the number of data points (i.e. injections) and Q_{calc}

and Q_{exp} are the calculated and experimental heats, respectively.

b) Distribution of hydrodynamic radii for U2PIB2 and U2PIB1

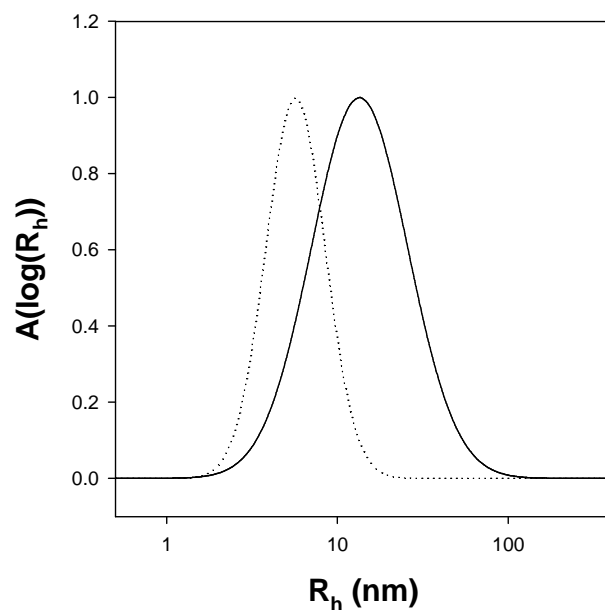


Figure S4. Representative distributions of hydrodynamic radii obtained by DLS (see Materials and Methods) for U2PIB2 (dotted line) and U2PIB1 (plain line) in cyclohexane. The distributions are hardly sensitive to the polymer concentration or observation angle. The polymer concentrations were 7 g/L for U2PIB2 and 1 g/L for U2PIB1 respectively and the observation angle was 90° in both cases.

c) Determination of R_a and R_g for U2PIB2 and U2PIB1 in cyclohexane

Determination of R_a and R_g – representative plots for U2PIB2 in cyclohexane at

5g/L

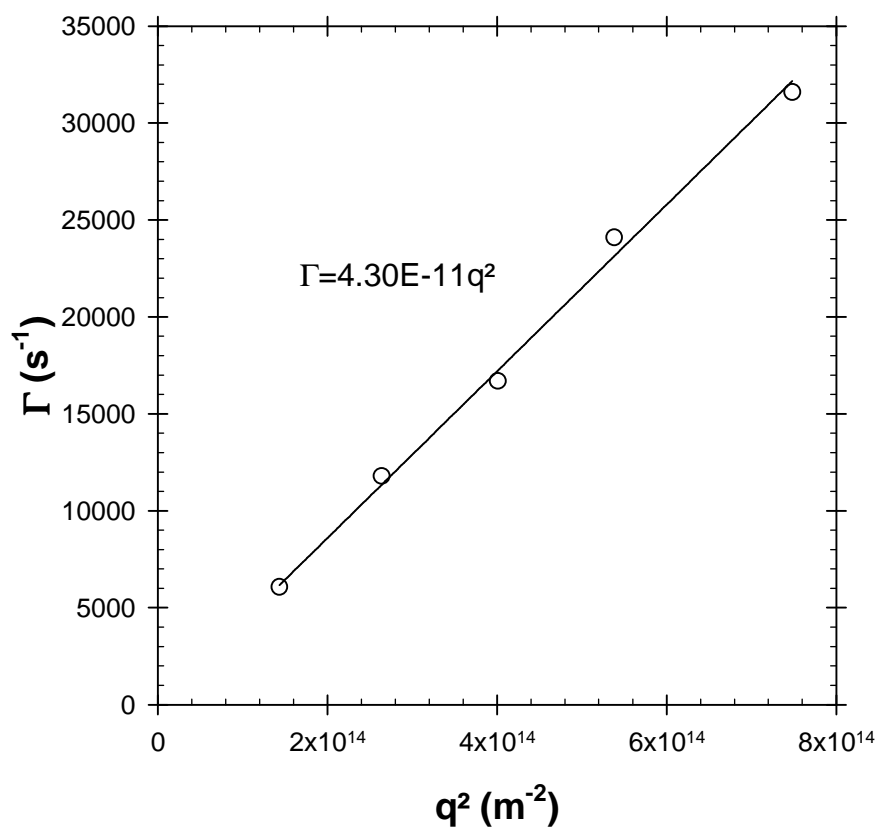


Figure S5. Evolution of $\Gamma = \langle 1/\tau \rangle$ of U2PIB2 as a function of q^2 obtained by light scattering at 20°C and 5 g/L (○) and linear regression (-). The slope is equal to the apparent diffusion coefficient D .

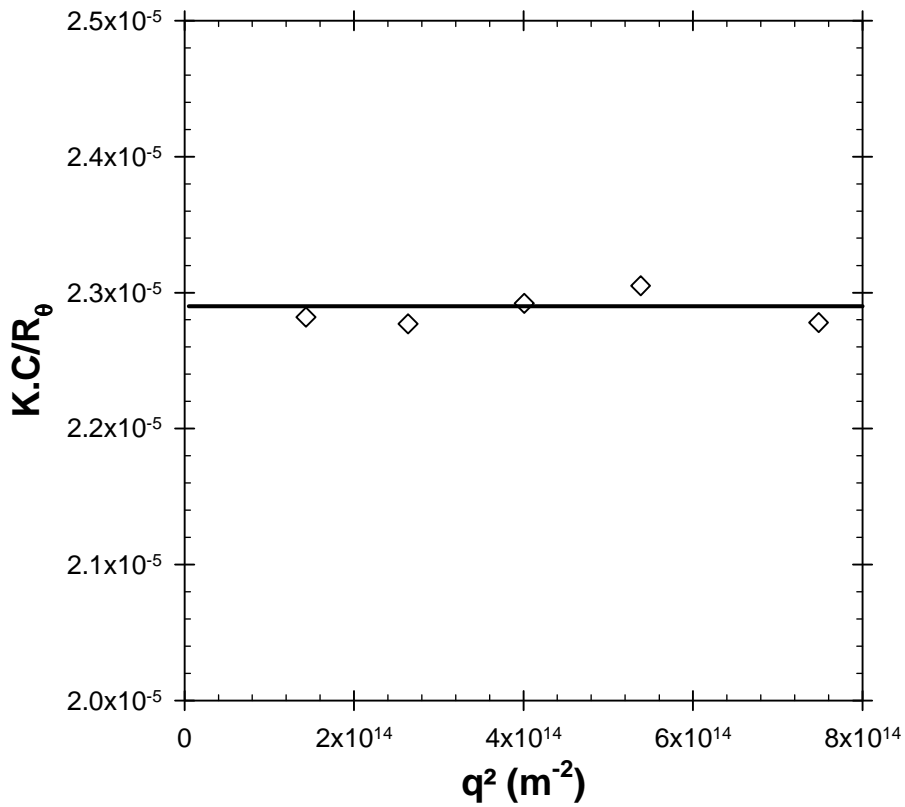


Figure S6. Evolution of $K.C/R_\theta$ of U2PIB2 as a function of q^2 obtained by light scattering at 20°C and 5 g/L (\diamond). The slope is too small to be determined with sufficient accuracy so that M_a was taken as the average of $K.C/R_\theta$ over the whole q -range (see solid line) and $R_g < 20$ nm.

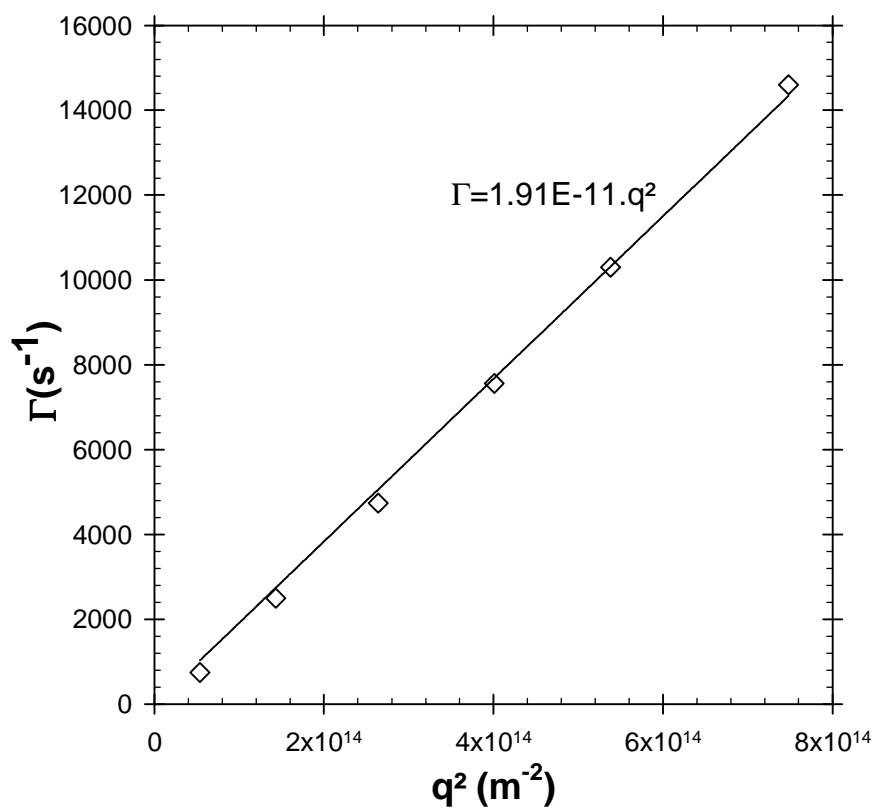
Determination of R_a and R_g – representative plots for U2PIB1 in cyclohexane at5g/L

Figure S7. Evolution of $\Gamma = \langle 1/\tau \rangle$ of U2PIB1 as a function of q^2 obtained by light scattering at 20°C and 5 g/L (\diamond) and linear regression (-). The slope is equal to the apparent diffusion coefficient D .

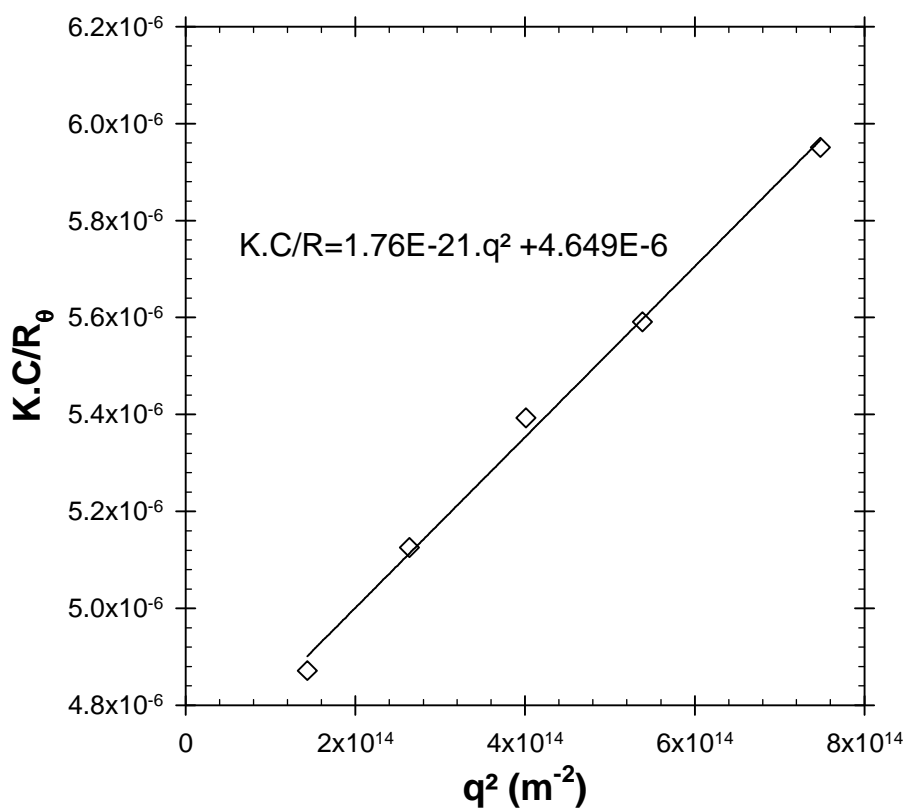


Figure S8. Evolution of $K.C/R_\theta$ of U2PIB1 as a function of q^2 obtained by light scattering at 20°C and 5 g/L (\diamond) and linear regression (-). The slope is equal to $R_g^2/(3.M_a)$ and the intercept to $1/M_a$, see equation 5 of the manuscript.

REFERENCES

II) Etude de bisurées et trisurées décorées de bras polystyrène

Dans le chapitre précédent, il a été montré que pour obtenir de longs cylindres supramoléculaires formés par un système auto-associatif de type uréotoluène fonctionnalisé par des bras polyisobutylène, il est nécessaire, soit d'avoir un taux de greffage faible en utilisant une bisurée fonctionnalisée par un seul bras polyisobutylène, soit d'utiliser une trisurée qui peut former de longs cylindres supramoléculaires même décorée avec deux bras PIB.

Nous cherchions dans cette thèse à former des nanocylindres auto-associés de Janus. Ceci impose que le système auto-associatif soit décoré de deux bras polymères de natures chimiques différentes. Nous avons choisi de combiner des bras polyisobutylène avec des bras polystyrène comme expliqué dans l'introduction. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'effet de bras polystyrène sur l'auto-association.

Les bras polystyrène ont été synthétisés par PRDR ; ce qui a permis de contrôler leur longueur afin d'évaluer aussi l'effet de ce paramètre sur l'auto-association en solution. Trois systèmes différents ont été synthétisés et étudiés. Tout d'abord, nous nous sommes concentrés sur des trisurées fonctionnalisées par deux bras polystyrène. Afin d'évaluer l'influence de la longueur des bras polymères latéraux, deux trisurées présentant des bras PS de degrés de polymérisation différents (14 et 34), $S_{14}U_3S_{14}$ et $S_{34}U_3S_{34}$ ont été synthétisées. L'auto-association en solution dans le cyclohexane de ces deux trisurées a ensuite été étudiée en solution dans le cyclohexane et comparée aux résultats obtenus précédemment pour U_3PIB_2 . Ces résultats étaient essentiels pour savoir quelle longueur de bras viser avec les trisurées non symétriques dans le but d'essayer d'obtenir des particules de Janus. Le cyclohexane étant un solvant théta du polystyrène à une température de 34,5°C, nous avons étudié l'influence de la température sur ces systèmes afin de nous assurer que l'association observée en solution était bien liée aux liaisons hydrogène et pas à des interactions solvophobes. La synthèse et la majorité de l'étude de l'auto-association de $S_{14}U_3S_{14}$ et $S_{34}U_3S_{34}$ ont fait l'objet d'une publication sur le point d'être soumise. C'est pourquoi seuls les résultats principaux et les conclusions concernant ces systèmes seront présentées ici. Nous ne détaillerons spécifiquement que l'étude en température de $S_{34}U_3S_{34}$ qui n'a pas été incluse dans la publication.

Le second type de molécule étudié a été une bisurée fonctionnalisée par un seul bras polystyrène, U2PS1, que nous avons comparé à U2PIB1 décrite dans le chapitre précédent. Initialement, ce polymère était destiné non seulement à évaluer l'effet d'un bras PS par rapport à un bras PIB pour des bisurées, mais aussi à voir s'il était possible de générer des cylindres de Janus en co-assemblant U2PIB1 et U2PS1. Cette seconde étude n'a pas été menée faute de temps et compte tenu des résultats obtenus avec U2PS1. La synthèse et l'étude de U2PS1 n'a pas fait l'objet d'une publication et cette étude est donc décrite en détails dans ce chapitre.

1) *Synthèse et étude en solution des systèmes $S_{14}U_3S_{14}$ et $S_{34}U_3S_{34}$*

a) Synthèse de $S_{14}U_3S_{14}$ et $S_{34}U_3S_{34}$.

Nous avons synthétisé deux trisurées décorées par deux bras polystyrène. Les deux triurées diffèrent par le degré de polymérisation (DP) des bras polystyrènes. Pour la première triurée, un degré de polymérisation de 34 est visé, afin d'avoir une longueur de chaîne polystyrène proche de la longueur des chaînes polyisobutylène obtenues pour U3PIB2 étudiée précédemment. La seconde molécule présente des bras PS ayant un degré de polymérisation de 14 afin d'étudier l'effet de la longueur des bras latéraux sur l'auto-association. De plus, une chaîne PIB de DP = 27 présente un R_g proche de celui d'une chaîne de PS de DP = 14. C'est pourquoi ce DP a été visé dans ce cas.

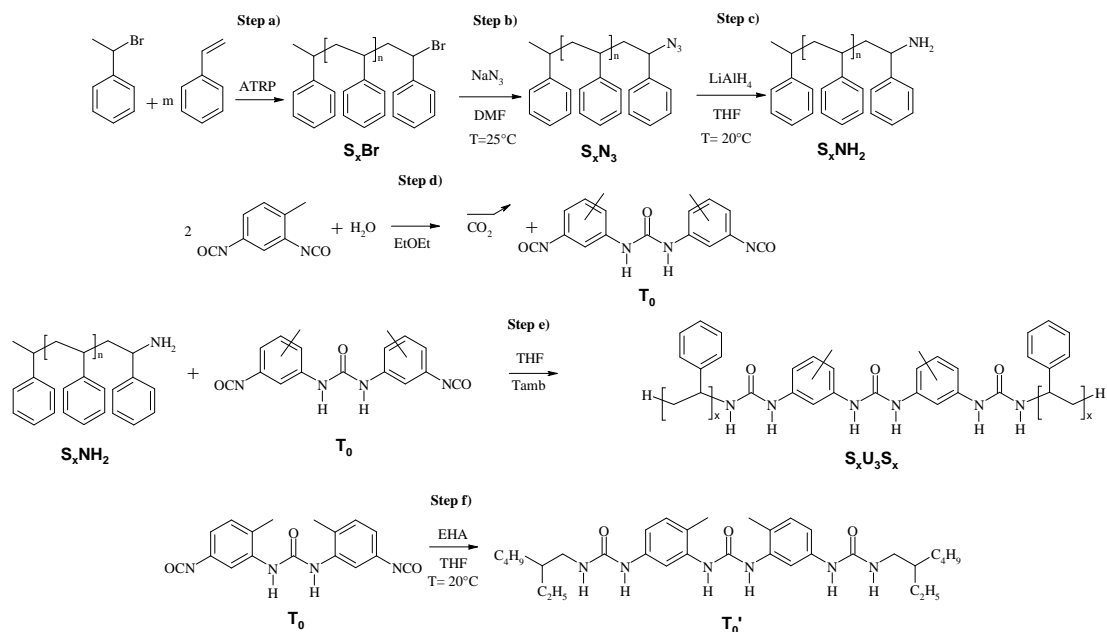


Figure 24 : Synthèse en cinq étapes de deux trisurées fonctionnalisées par deux bras PS avec $x = 14$ ou 34 .

La synthèse de ces deux systèmes est décrite en détails dans la publication 2 et le principe est schématisé sur la Figure 24. Dans un premier temps, un polystyrène ω -bromo-fonctionnel a été synthétisé par ATRP dans les conditions adaptées au degré de polymérisation visé. Le brome terminal a ensuite été modifié en azoture puis réduit en amine. En parallèle, le précurseur du cœur trisurée (T_0) a été obtenu par condensation de deux molécules de 2,4-TDI en présence d'un équivalent d'eau. Le polystyrène amino-fonctionnel a ensuite été ajouté en léger excès sur T_0 pour donner une trisurée fonctionnalisée par deux bras polystyrène. Les polymères obtenus ont été purifiés par précipitation dans le méthanol, séchés et analysés par RMN ^1H et SEC afin de confirmer leur structure chimique (voir Tableau 1).

$S_{34}U_3S_{34}$				$S_{14}U_3S_{14}$			
Analyse SEC		Analyse RMN 1H		Analyse SEC		Analyse RMN 1H	
M_n (g/mol)	6600	M_n	7900	M_n (g/mol)	3750	M_n (g/mol)	3660
M_w (g/mol)	7100	DP(PS)	34	M_w (g/mol)	3850	DP(PS)	14
\bar{D}	1.08			\bar{D}	1.02		

Tableau 1 : Données obtenues en SEC (détecteur RD et diffusion de la lumière) dans le THF et en RMN 1H pour $S_{34}U_3S_{34}$ et $S_{14}U_3S_{14}$.

Les données SEC et RMN sont cohérentes. Les produits sont purs bien qu'en SEC un petit épaulement aux faibles masses molaires, dû au PS-NH₂ introduit en léger excès, soit observé pour les deux systèmes. En RMN, des degrés de polymérisation des bras PS accrochés au groupement auto-associatif trisuré de 34 pour $S_{34}U_3S_{34}$ et de 14 pour $S_{14}U_3S_{14}$ ont été déterminés.

b) Etude de l'auto-association en solution de $S_{14}U_3S_{14}$ et $S_{34}U_3S_{34}$.

Afin de pouvoir comparer l'auto-association des systèmes à base de PS au système U3PIB2, ceux-ci ont été étudiés en solution dans le cyclohexane. La solubilité du PS dans le cyclohexane dépend de la température, ce qui signifie que selon la température il peut être un solvant bon, mauvais ou thêta du polystyrène. La température thêta du polystyrène est égale à 34.5°C.¹ C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons travaillé à 50°C afin d'être en bon solvant et de nous assurer que si une association est observée dans ce solvant, elle n'est pas due à des interactions solvophobes et est donc liée à l'établissement de liaisons hydrogène.

En diffusion de la lumière, la masse molaire des objets formés par $S_{34}U_3S_{34}$ et par $S_{14}U_3S_{14}$ en solution dans le cyclohexane dépend peu de la concentration entre 0,1 et 100 g/L et est indépendante du chemin de préparation. Dans le cas de $S_{34}U_3S_{34}$, le nombre d'agrégation du système est d'environ 5.5 (Figure 25) alors que le DP des bras est proche de celui de U3PIB2. Pour $S_{14}U_3S_{14}$ le nombre d'agrégation est de 100 alors que le DP des bras est plus faible, DP = 14. Ces résultats indiquent qu'il y a à nouveau compétition entre la gêne stérique et la force des liaisons hydrogène. Cependant, cette

fois les bras PS sont beaucoup plus encombrants et gênent beaucoup plus l'association que les bras PIB.

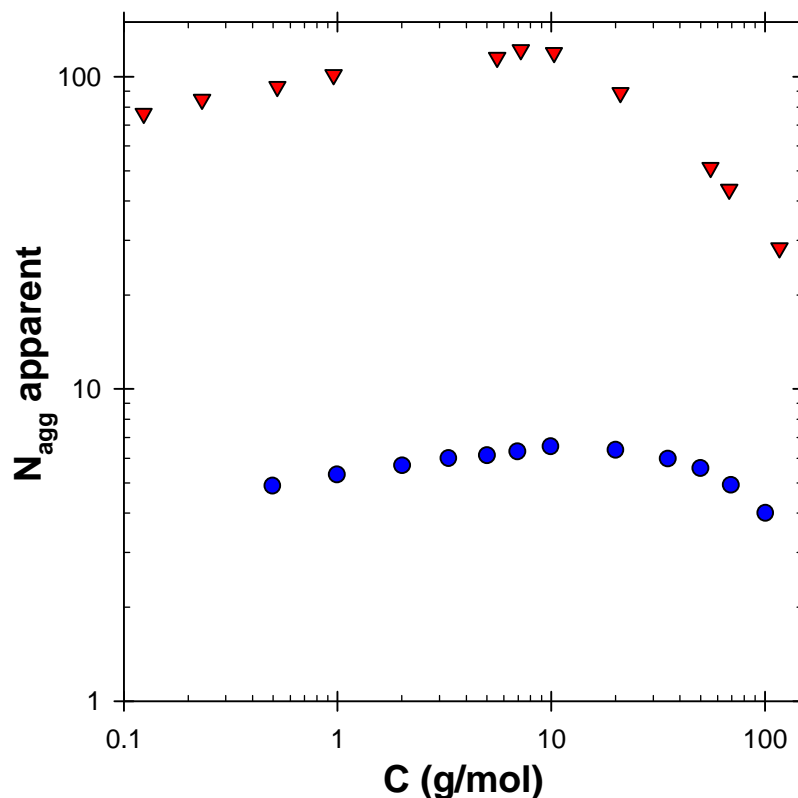


Figure 25 : Evolution du nombre d'agrégation apparent (N_{agg}) de \bullet $S_{34}U_3S_{34}$ et \blacktriangledown $S_{14}U_3S_{14}$ en fonction de la concentration en polymère obtenue en diffusion de la lumière à 50 °C dans le cyclohexane.

Il a été montré précédemment² que la distance entre deux groupements auto-associatifs bisurée était de 0.46 nm. En considérant que pour les groupements trisurée cette distance est sensiblement la même, il est possible de calculer une longueur des objets formés par $S_{14}U_3S_{14}$ de 45 nm environ. Bien que les objets formés soient limités en longueur, ils forment des objets anisotropes. Ce système est donc adapté à la formation de nanocylindres courts de Janus.

c) Effet de la température sur les propriétés en solution de $S_{14}U_3S_{14}$ et $S_{34}U_3S_{34}$.

La température a une forte influence sur la solubilité du PS dans le cyclohexane. Nous avons donc voulu vérifier quel impact ce paramètre pouvait avoir sur les systèmes auto-associés que nous avons synthétisés. Pour le système $S_{14}U_3S_{14}$, une augmentation progressive de la masse des objets formés avec la diminution de la température est observée quelque soit la concentration, voir publication 2. De même, pour $S_{34}U_3S_{34}$, des solutions dans le cyclohexane entre 2 et 100 g/L ont été étudiées à 50, 40, 30, 20 et 18°C. Il est notable que jusqu'à 30°C aucune influence de la température n'est détectable. Il semble y avoir une petite augmentation de la masse des objets à 20°C, juste avant la précipitation, pour la plupart des concentrations.

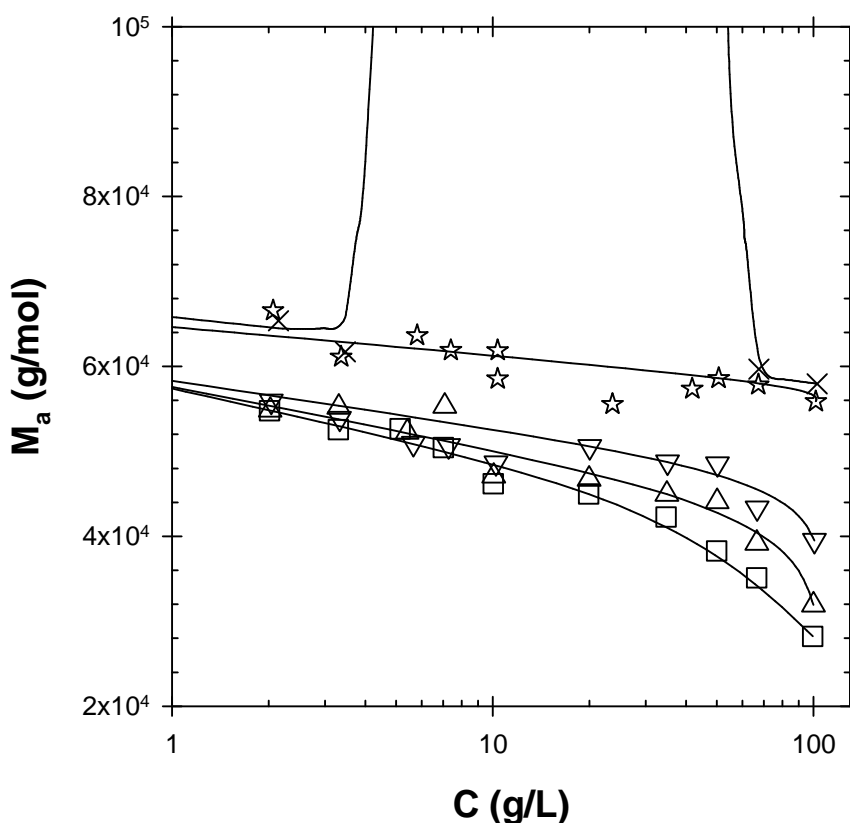


Figure 26 : Evolution de la masse molaire, M_a , du système $S_{34}U_3S_{34}$ en fonction de la concentration à \square 50°C, \triangle 40°C, ∇ 30°C, \star 20°C et \times 18°C (---) mesurées à 90°. Les lignes correspondent aux guides pour les yeux.

La topologie du PS en solution dans le cyclohexane peut avoir une influence sur sa solubilité. En effet, la théorie et la simulation³⁻⁵ ont montré que l'augmentation du branchement d'un polymère induit une diminution du nombre de contacts avec le solvant, ce qui va diminuer la température de précipitation du polymère. De nombreuses études ont été menées sur des polymères en étoiles présentant 4 à 12 bras, et ont montré une très légère diminution de la température critique pour les polymères en étoile (2-3°C). Bien que la bibliographie dans le cas des étoiles soit fournie,⁶⁻¹⁰ aucune étude sur des bottle-brush denses n'a été réalisée jusqu'à maintenant. Nous avons donc comparé la solubilité en température dans le cyclohexane des assemblages de $S_xU_3S_x$ avec celle d'homopolymères PS linéaires et en étoile de même masse molaire. Le système $S_{14}U_3S_{14}$ s'auto-associe sous forme de bottle-brush denses cylindriques. Dans le cas du système $S_{34}U_3S_{34}$, le nombre d'agrégation est si faible que sa topologie est plus proche d'une étoile avec peu de bras.

Les deux systèmes précipitent pour des températures inférieures à 20°C. La température de précipitation dépend de la concentration et de la masse molaire du polymère. La température critique est déterminée en variant la concentration en polymère et correspond à la température de précipitation la plus élevée. Dans notre cas, $S_{34}U_3S_{34}$ présente une température critique de 19°C, tandis que $S_{14}U_3S_{14}$ a une température critique de 15°C (Figure 27). Des polymères linéaires de 4000 g/mol ou 8000 g/mol ne présentent aucune température de précipitation observable. De plus, le système $S_{34}U_3S_{34}$, dont l'unimère présente une masse molaire plus forte, a pourtant une température critique plus élevée. La température critique de nos systèmes n'est donc pas contrôlée par la masse molaire de l'unimère, mais par celle des assemblages formés.

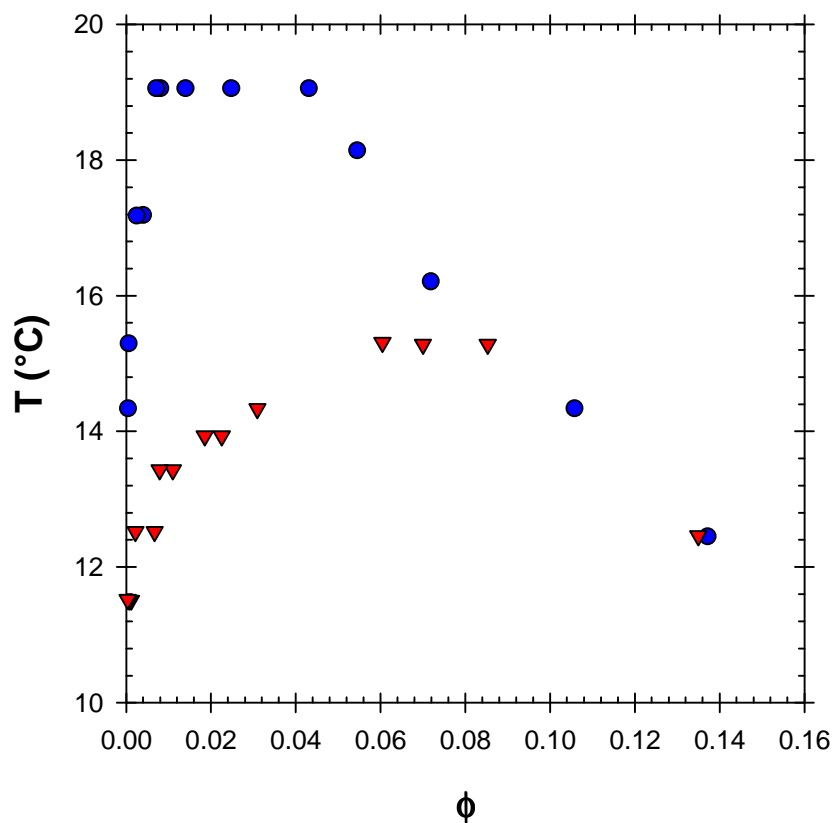


Figure 27 : Températures de précipitation, T_p , pour \blacktriangledown $S_{14}U_3S_{14}$ et \bullet $S_{34}U_3S_{34}$ dans le cyclohexane en fonction de la fraction volumique en polymère ϕ .

Les résultats montrent que dans le cas de $S_{34}U_3S_{34}$, il n'y a pas de différence notable entre la température critique du système, qui est de 19°C , et la température critique d'un polystyrène linéaire de même masse molaire que l'assemblage, qui est de $18,5^\circ\text{C}$ environ. Le nombre de bras très faible du système, explique qu'il n'y ait pas d'effet notable sur la température critique, en accord avec les résultats de la littérature pour des PS en étoile.

Au contraire, la température critique des brosses supramoléculaires denses formées par $S_{14}U_3S_{14}$ ($T_c = 15^\circ\text{C}$) est notablement plus faible que la température critique d'un polymère linéaire de même masse molaire que l'agrégat ($T_c = 27^\circ\text{C}$). Ce résultat est beaucoup plus spectaculaire que les résultats obtenus dans le cas des étoiles qui présentent une température critique environ 3°C inférieure aux systèmes linéaires. Nous avons expliqué ces différences, dans la publication 2, par l'architecture du système.

Dans notre cas le nombre de bras très élevé du système ($N_{agg} = 100$ donc 200 bras), permet d'avoir un effet très net sur la température critique.

2) Synthèse et étude d'une bisurée fonctionnalisée par un bras PS : U2PS1

a) Synthèse du système U2PS1

Cette partie se concentre sur la synthèse du système U2PS1. Cette synthèse est très proche de celle d'U2PIB1 décrite dans le précédent chapitre. La synthèse d'U2PS1 a été réalisée en cinq étapes (Figure 28). La première étape consiste en l'addition sélective de la 4-*n*-butylaniline sur une fonction isocyanate du 2,4-TDI. Ceci est rendu possible par le fait qu'une fois qu'une fonction isocyanate du 2,4-TDI a réagi, la réactivité de la seconde est très fortement diminuée par mésomérie, favorisant la monoaddition d'une amine aromatique.¹¹⁻¹² Les fonctions isocyanate réagissant à l'humidité, il est nécessaire de les protéger en les faisant réagir avec de la 2-éthylehexylamine (EHA) avant toute analyse (voir partie expérimentale 2.c.). La pureté du produit a été vérifiée par RMN ¹H (Figure 29). Le méthyle situé sur l'aromatique de la bisurée présente une résonance caractéristique à 2.12 ppm qui intègre pour 3 H (H_a). La résonance à 3.07 ppm qui intègre pour 2H est caractéristique des $2H_b$ issus de l'EHA. De même, la résonance à 1.52 ppm, qui intègre pour 2 H, correspond aux $2H_c$ issus de la butylaniline. Il est donc possible de conclure que la réaction a été totale et que la *n*-butyl-anyline n'a été additionnée que d'un coté sur le 2,4-TDI.

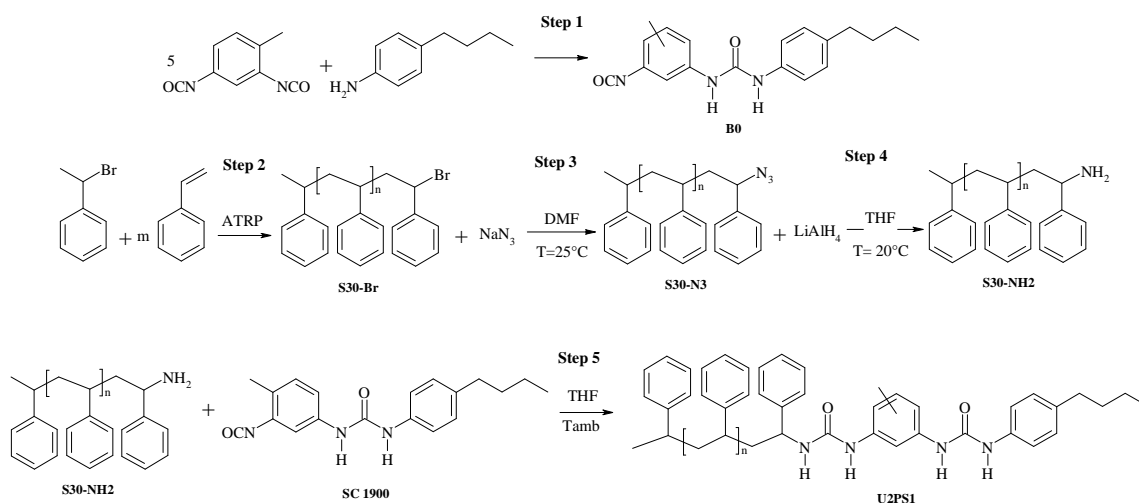


Figure 28 : Synthèse en 5 étapes de U2PS1

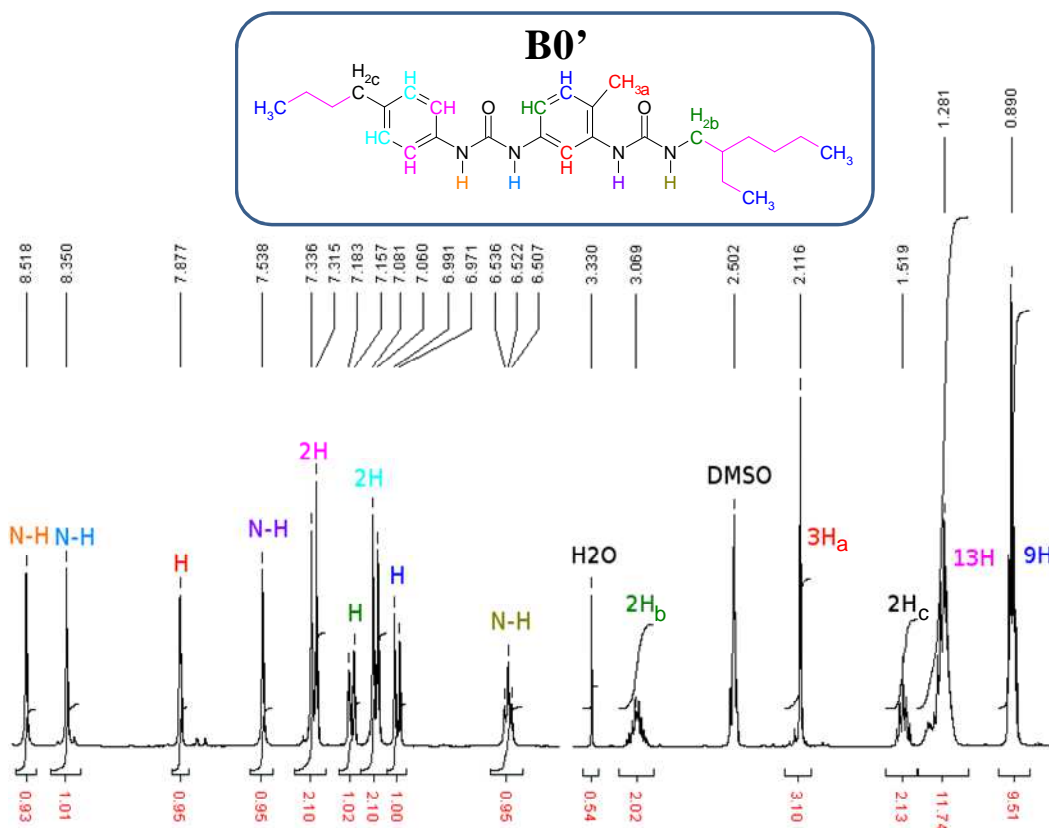


Figure 29 : RMN 1H du mono-adduit traité par l'éthylhexylamine : B0'

Les trois étapes suivantes consistent en la synthèse d'un polystyrène PS-NH₂ de DP_n = 30 terminé en position omega par une amine primaire. Un degré de polymérisation de 30 a été visé afin d'avoir une longueur de chaîne équivalente à celle des bras polyisobutylènes décorant la fonction bisurée du système U2PIB1. Pour ce faire, le styrène a tout d'abord été polymérisé par ATRP à 70 °C en utilisant le (1-bromoéthyl)benzène comme amorceur et CuBr/CuBr₂/PMDETA comme complexe catalytique. La cinétique de la polymérisation a été suivie, montrant que $\ln([M]_0/[M])$ était linéaire en fonction de $t^{2/3}$ (Figure 30a), comme prédit par Fisher dans le cas d'un effet radical persistant.¹³ En d'autres termes, des réactions de terminaisons irréversibles ont lieu au cours de la polymérisation menant à une diminution de la concentration en radicaux dans le temps. Toutefois, ceci conduit à une augmentation de la concentration en Cu(II) au fur et à mesure qui rend ces réactions de terminaisons irréversibles de moins en moins fréquentes. Le système s'autorégule en quelque sorte.

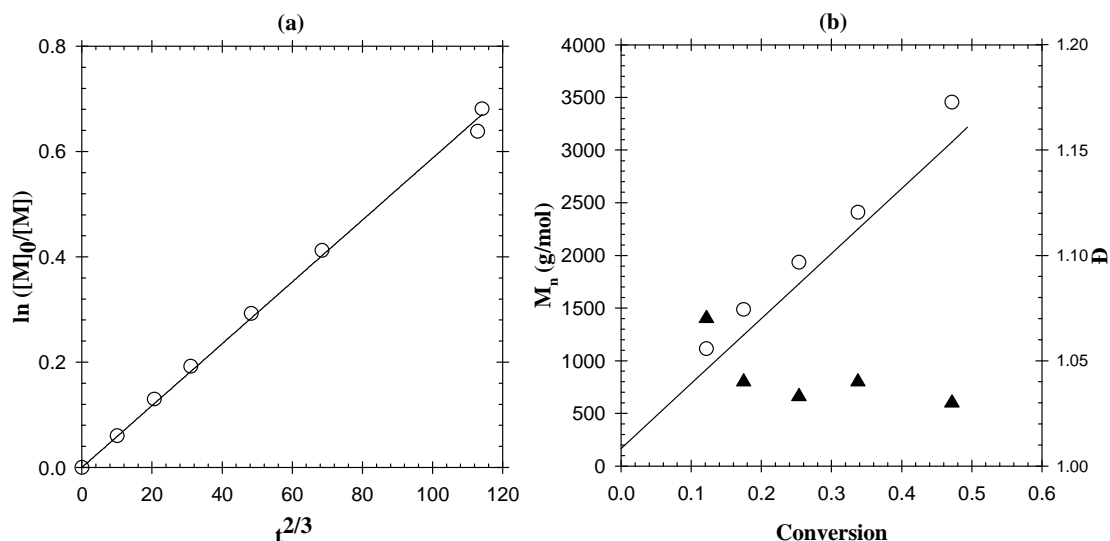


Figure 30 : a) Suivi cinétique de la polymérisation du styrène avec (1-bromoethyl)benzène comme amorceur et un système catalytique à base de CuBr. b) Evolution de \circ M_n expérimentale comparée à — M_n théorique et \blacktriangle la dispersité en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène avec (1-bromoethyl)benzène comme amorceur et un système catalytique à base de CuBr.

Etant donné que la masse molaire expérimentale évolue linéairement avec la conversion et est très proche de la masse molaire théorique et que les dispersités restent faibles tout au long de la réaction (Figure 30b), la polymérisation peut être considérée comme réalisée avec un bon contrôle. Un ratio [Styrène] : [(1-bromoethyl)benzène] de 60 : 1 a été choisi dans l'optique d'obtenir un DP de 30 à 50% de conversion. Cette conversion finale a été choisie pour garder une bonne fonctionnalité du PS final (fonction Br en oméga). La RMN ^1H ainsi que la SEC indiquent que le DP_n des bras polystyrène est de 31 environ (voir partie expérimentale).

La fonction brome du PS a ensuite été transformée en azoture¹⁴ grâce à une substitution nucléophile avec NaN_3 puis la fonction azoture a été réduite en amine¹⁵ par LiAlH_4 en suivant des protocoles inspirés de la littérature. L'analyse par RMN ^1H montre que la résonance correspondant au CH-X est décalée en totalité ; ce qui indique que ces étapes ont été quantitatives (Figure 31). De plus, l'intégration pour 3H de la résonance à 1.03 ppm correspond bien au CH_3 en alpha des chaînes PS. Il a donc été possible de déterminer, en intégrant le massif large entre 7 et 8 ppm correspondant aux

hydrogènes aromatiques du styrène, que le degré de polymérisation n'a pas été modifié de façon significative au cours de ces étapes. Ce dernier point a été confirmé par les analyses SEC.

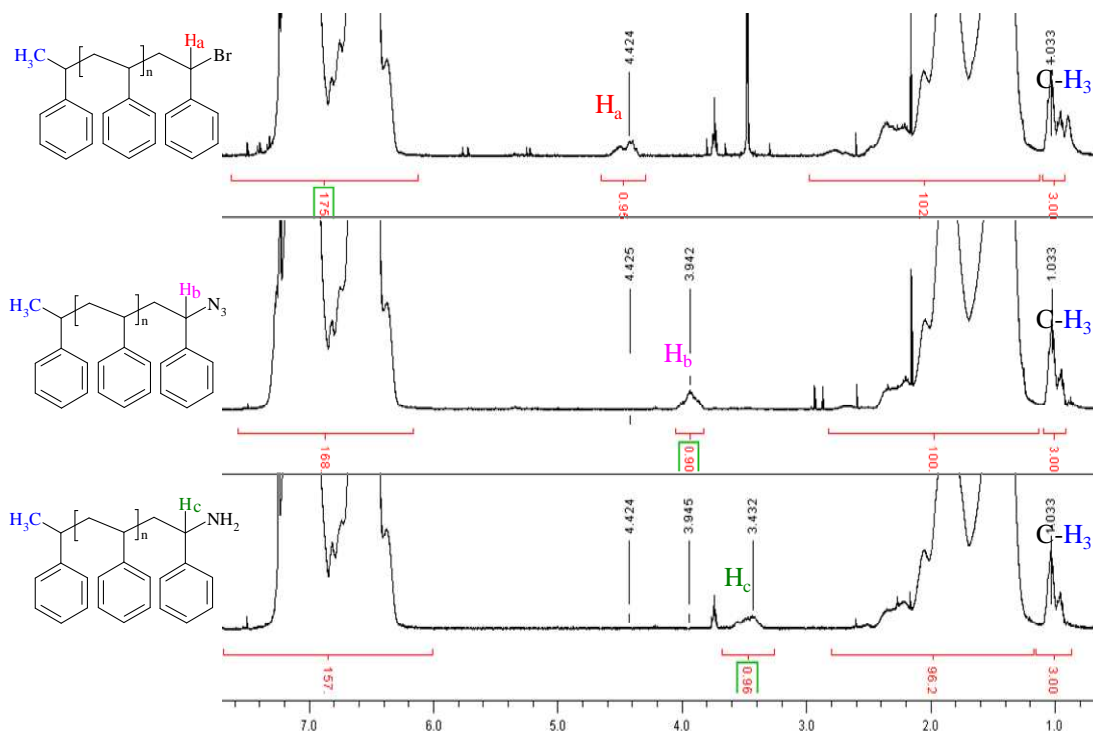


Figure 31 : RMN ^1H de PS-Br (SC340), PS- N_3 (SC420) et PS- NH_2 (SC550) utilisés pour synthétiser U2PS1.

Le polystyrène amino-fonctionnel a enfin été additionné sur B_0 ce qui a donné une bisurée fonctionnalisée d'un seul côté par un bras PS de $\text{DP} = 30$. Afin de vérifier que la réaction était terminée, l'absence de fonction isocyanate a été vérifiée par FT-IR. Cette dernière étape a été en réalité répétée trois fois, menant à trois lots différents. Le premier lot a permis de réaliser une étude préliminaire de physico-chimie qui semblait intéressante. Afin de finaliser l'étude, la synthèse d'un second lot était nécessaire mais il présentait des propriétés physico-chimiques différentes (voir la suite). C'est pourquoi un troisième lot a été synthétisé en modifiant le mode opératoire afin de diminuer le plus possible la présence d'impuretés, potentiellement à l'origine des différences entre les deux premiers lots. Cependant, les propriétés physico-chimiques de ce dernier lot étaient encore différentes de celles des deux premiers.

L'analyse par SEC des lots 2 et 3 n'a pas révélé de différence visible. Le premier lot n'a pas été analysé en SEC.

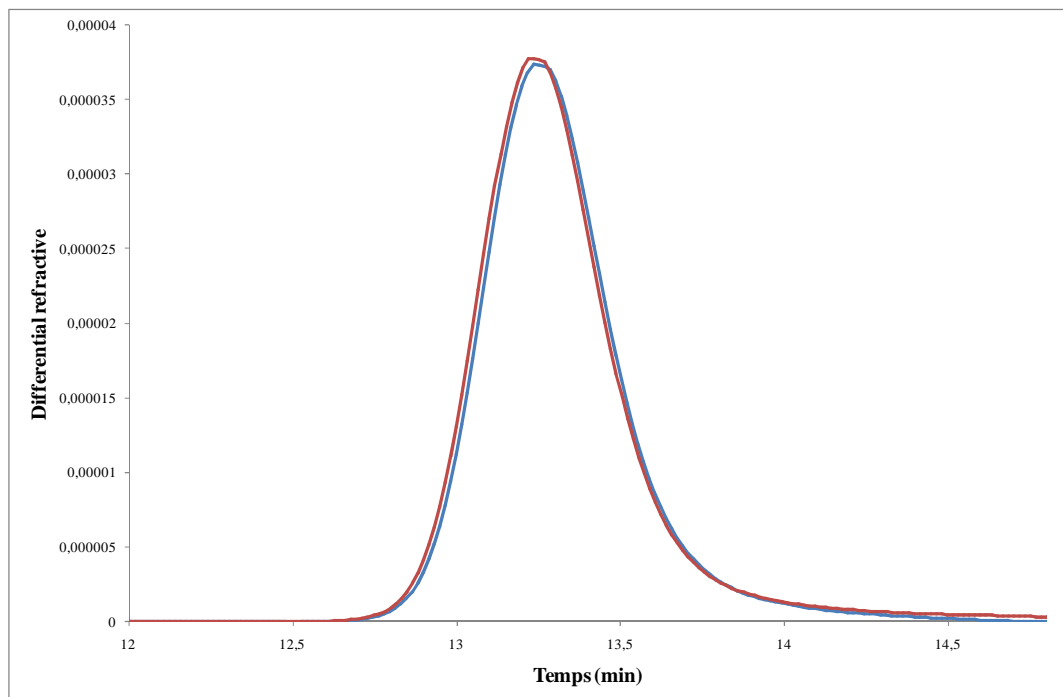


Figure 32 : Analyse SEC des lots 2 (—) et 3 (—) de U2PS1

Les spectres RMN ^1H (Figure 33) révèlent quelques différences entre les lots, en particulier au niveau de la résonance située entre 4.2 et 4.7 ppm et correspondant à H_a , l'hydrogène en α de la fonction bisurée sur le bras PS. L'intégration de cette résonance pour les lots 2 et 3 indique que 85% de fonctionnalisation environ a eu lieu. Cependant, l'étalement de cette résonance induit une très forte erreur dans son intégration. La différence de forme de cette résonance entre les différents lots est étrange et pourrait expliquer les différences de propriétés des produits. L'absence de DMSO comme solvant dans le cas du lot 1, signifie que le système est auto-associé en solution sur le spectre RMN ^1H . Ainsi, les résonances des N-H ne seront pas visibles mais les résonances des hydrogènes proches, telles que H_a , sont aussi perturbées. C'est pourquoi, la différence d'intégration et de forme de la résonance de H_a pour le lot 1 n'est pas exploitable. Outre la présence d'eau à 2.9 ou 3.0 ppm (la position fluctue avec la proportion de DMSO), seule une résonance à 3.7 ppm semble être différente selon les lots. Celle-ci n'a pas été identifiée. Il semblerait que la réaction ait été réussie pour les lots 2 et 3 puisque les degrés de polymérisation des bras PS sont très proches (30 pour les 3 lots) et la fonctionnalisation a été réalisée à 85% environ. Bien que quelques

différences soient observables entre les différents spectres RMN ^1H , les différences de comportement ne paraissent que difficilement explicables par les analyses RMN ^1H et SEC.

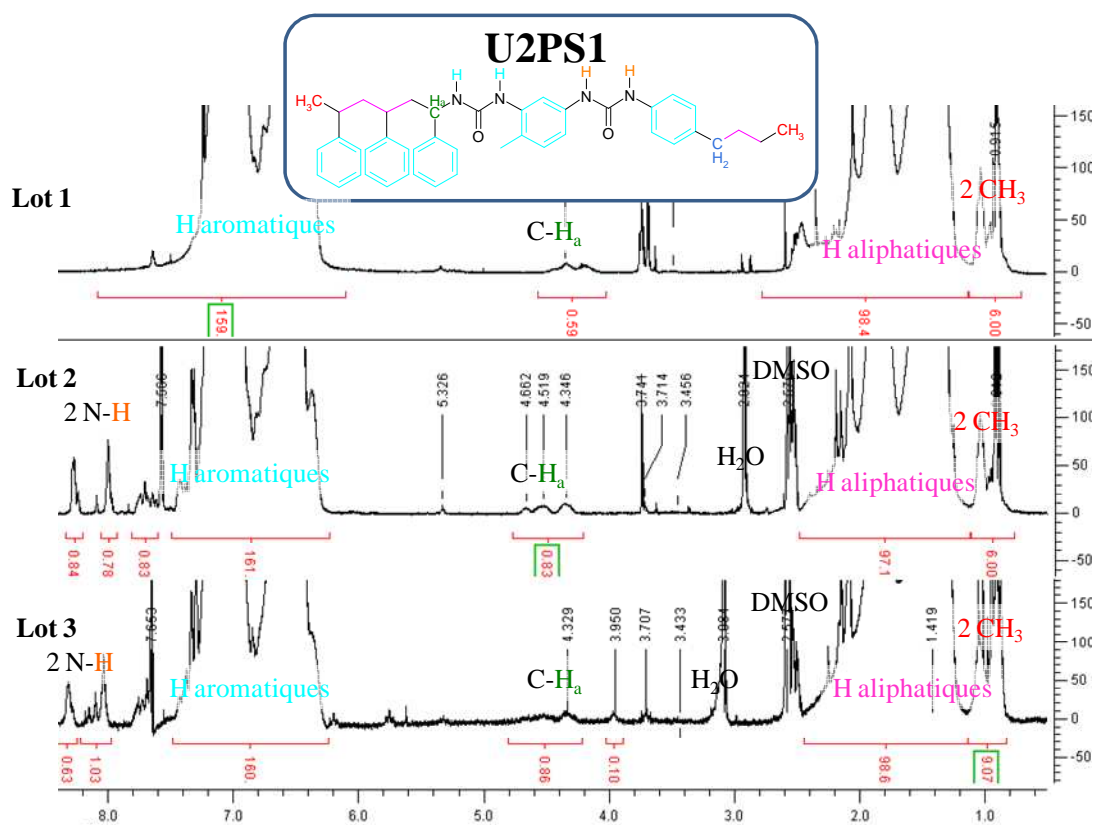


Figure 33 : RMN ^1H de U2PS1 lots 1, 2 et 3.

Les trois lots ont été analysés en MALDI. La série principale de polystyrène ne présente aucune différence entre les lots et correspond parfaitement à la molécule recherchée. Lot 1 $n = 16-48$ (erreur moyenne = -0.13 Da), lot 2 $n = 16-47$ (erreur moyenne = -0.10 Da), lot 3 $n = 15-48$ (erreur moyenne = -0.02 Da). Cependant, une série secondaire de polystyrène apparaît au milieu de la première série pour le premier lot. La hauteur de ses pics est plus grande pour le second lot et quasiment inexistante pour le troisième lot. Les différences observées en MALDI ne permettent pas vraiment de conclure à une différence entre les lots.

b) Etude en solution du système U2PS1

Afin d'étudier les propriétés en solution d'U2PS1 et de pouvoir le comparer à U2PIB1, les différents lots ont été mis en solution dans le cyclohexane. Le premier lot n'était jamais soluble à température ambiante et ne se solubilisait qu'à 50°C. Le second lot pouvait être rendu soluble à température ambiante à condition d'être préalablement solubilisé à 50°C. Enfin le troisième lot était insoluble quelque soit la température jusqu'à 60°C.

L'étude en solution en diffusion de la lumière à 50°C des deux lots (1 et 2) a montré une nette différence dans l'auto-association. Ainsi, le premier lot présente une masse molaire moyenne en masse des agrégats de 70 000 g/mol environ, soit $N_{agg} = 18$, tandis que le second lot présente une masse molaire moyenne en masse des agrégats de 150 000 g/mol environ, soit $N_{agg} = 40$ (Figure 34). Le troisième lot étant insoluble, aucune étude n'a pu être réalisée.

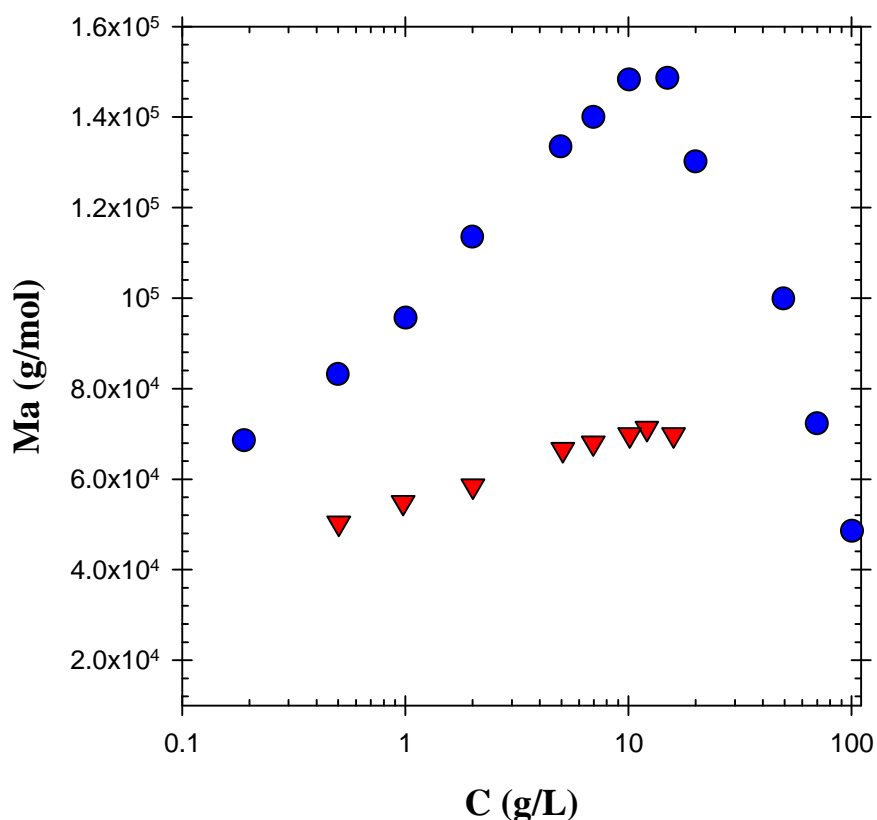


Figure 34 : Etude en diffusion de la lumière de la masse molaire, M_a , des agrégats de U2PS1 ▼ lot1 et ● lot 2 en solution dans le cyclohexane à 50°C.

Pour des raisons de temps et compte-tenu du fait qu'U2PS1 n'est pas le candidat le plus adapté pour obtenir des nanocylindres de Janus (la seule possibilité étant de faire des mélanges d'U2PS1 et U2PIB1), nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette molécule et nous sommes consacrés plutôt à l'étude de trisurées à base de polystyrène (partie précédente) ou de bisurées et trisurées non symétriques fonctionnalisées par un bras PS d'un côté et un bras PIB de l'autre (chapitre suivant). Il serait toutefois souhaitable de comprendre l'origine des problèmes de reproductibilité rencontrés ici pour pouvoir valoriser cette étude car les problèmes rencontrés ici peuvent être cruciaux vis-à-vis d'autres études avec des molécules similaires.

c) Partie expérimentale

Synthèse

B0 : B0 a été synthétisé par une réaction sélective entre la 4-*n*-butylaniline et une fonction isocyanate du 2,4-TDI. Une solution de 4-*n*-butylaniline (2.577 g, 17.3 mmol) dans le dichlorométhane (175 mL) sec a été ajoutée goutte à goutte sous atmosphère d'argon et à température ambiante à une solution de 2,4-TDI (15.004 g, 86.2 mmol) dans le dichlorométhane sec (175 mL). La solution a été agitée pendant la nuit ce qui mène à la formation d'un précipité blanc qui est filtré rapidement, rincé avec du dichlorométhane sec et séché sous vide. La réaction donne 5.59 g d'un solide blanc correspondant à 34% de rendement.

B0' : Les fonctions isocyanate de B0 étant sensibles à l'humidité, il est nécessaire de les protéger avant toute analyse. C'est pourquoi, une partie analytique, typiquement 100 mg, est mise à réagir avec un excès de 2-éthylhexylamine (EHA) suivant une méthode décrite par Colombani et al.¹⁶ Après ce traitement, le produit ne présente plus de fonction isocyanate et peut être analysé en RMN ¹H.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-D₆): δ (ppm) = 8.52 (s, 1H, 1 NH), 8.35 (s, 1H, 1 NH), 7.88 (d, 1H, 1 Ar-H), 7.54 (s, 1H, 1 NH), 7.33 (d, 2H, 2 Ar-H), 7.17 (dd, 1H, 1 Ar-H), 7.07 (d, 2H, 2 Ar-H), 6.98 (d, 2H, 1 Ar-H), 6.525 (t, 1H, 1 N-H), 3.07 (m, 2H, 1 NH-CH₂), 2.12 (s, 3H, 1 Ar-CH₃), 1.52 (m, 2H, 1 Ar-CH₂), 1.4-1.0 (m, 13 H, CH₂), 1.0-0.8 (m, 9 H, CH₃).

S₃₀-Br : Typiquement, pour un DP visé de 30, le styrène (20.009 g, 0.192 mol), le (1-bromoethyl)benzène (0.541 g, 3.24 mmol), et le CuBr₂ (5,3 mg, 0.024 mmol), sont introduits dans un premier flacon séché à l'étuve. Le flacon est fermé par un bouchon équipé par un septum et dégazé à l'argon par bullage pendant 20 minutes. Le CuBr (110 mg, 0.77 mmol), a été ensuite ajouté rapidement sous flux d'argon, puis le flacon a été refermé et dégazé à nouveau à l'argon pendant 5 minutes. Un mélange d'anisole (2.005 g), et de PMDETA (0.143 g, 0.82 mmol), a été dégazé par bullage d'argon pendant 5 minutes puis transféré dans le premier flacon par une seringue dégazée. Le mélange obtenu est placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C. Des échantillons ont été prélevés périodiquement afin de réaliser un suivi cinétique. La conversion a été estimée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant l'anisole comme étalon interne. Le catalyseur a été éliminé des échantillons cinétiques en les passant sur une petite colonne d'alumine activée basique éluée avec du dichlorométhane avant l'analyse SEC. La réaction a été stoppée à 47% de conversion en refroidissant le flacon à 0 °C dans un

bain de glace puis en ouvrant le flacon à l'air. Le polystyrène bromo-fonctionnel ainsi obtenu a été purifié par passage sur une colonne chromatographique de silice avec le dichlorométhane pour éluant. Il a ensuite été précipité dans le méthanol, séché sous vide puis analysé en SEC et en RMN.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.50-6.12 (m, 175H, Ar-H), 4.47 (s, 0.95H, Br-CH), 2.70-1.00 (m, 102H, Ar- CH_2), 1.04 (m, 3H, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). En utilisant le signal du groupement méthyle de l'amorceur à 1.04 ppm, il est possible de déterminer un degré de polymérisation du PS de 33 environ correspondant à M_n (RMN) = 3700 g/mol. SEC (THF) : M_n (SEC) = 3700 g/mol, M_w = 3750 g/mol, D = 1,01.

$S_{30}\text{-N}_3$: Le mode opératoire de la transformation du polystyrène bromo-fonctionnel en polystyrène azido-fonctionnel a été adapté de la littérature.¹⁴ Le polystyrène bromo-fonctionnel, $S_{30}\text{-Br}$ (16.784 g, 4.5 mmol), NaN_3 (0.770 g, 11.8 mmol), et du THF (450 mL) ont été placés dans un ballon. La solution a été agitée pendant quatre heures à 25°C. La solution a ensuite été concentrée et le polymère a été récupéré par précipitation dans le méthanol et séché sous vide. La spectroscopie RMN ^1H a révélé la disparition de la résonance à 4.47 ppm (-CH-Br) alors qu'une résonance est apparue à 3.95 ppm (-CH- N_3), indiquant une fonctionnalisation quantitative des bouts de chaînes.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.50-6.12 (m, 168H, Ar-H), 3.95 (s, 0.9H, Br-CH), 2.70-1.00 (m, 100H, Ar- CH_2), 1.04 (m, 3H, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). En utilisant le même signal du méthyle de l'amorceur à 1.04 ppm comme référence pour l'intégration, il est possible de déterminer un degré de polymérisation de 32 environ ce qui correspond à M_n (RMN) = 3600 g/mol. SEC (THF) : M_n (SEC) = 3750g/mol, M_w = 3800 g/mol, D = 1,01.

$S_{30}\text{-NH}_2$: La réduction du polystyrène azido-fonctionnel en polystyrène amino-fonctionnel a été adapté de la littérature.¹⁵ Un ballon sec a été chargé avec LiAlH_4 (0.346 g, 9.11 mmol) et du THF sec (50 mL) sous argon. Une solution de $S_{30}\text{-N}_3$ (15.317 g, 4.41 mmol) dans le THF sec (200 mL) a été ajoutée au mélange sous argon par canulage. Après quatre heures de réaction à température ambiante, LiAlH_4 a été désactivé par ajout, tout d'abord, de 3.2 mL d'eau, puis de 3.2 mL d'une solution de $\text{NaOH}(\text{aq})$ à 15% et enfin de 9.6 mL d'eau. Un précipité gris se forme après quelques minutes qui a été éliminé par filtration. Le polymère a ensuite été récupéré par précipitation dans le méthanol puis séché. La spectroscopie RMN ^1H a révélé la

disparition de la résonance à 3.95 ppm (-CH-N₃) et l'apparition d'un signal à 3.46 ppm (-CH-NH₂), indiquant que toutes les fonctions azido terminales ont été réduites en amine.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.50-6.12 (m, 157H, Ar-H), 3.46 (s, 0.96H, CH-NH₂), 2.70-1.00 (m, 96H, Ar-CH₂), 1.04 (m, 3H, Ar-CH₂-CH₃). En utilisant le même signal du méthyle de l'amorceur à 1.04 ppm comme référence pour l'intégration, il est possible de déterminer un degré de polymérisation de 30 environ ce qui correspond à M_n (RMN) = 3300 g/mol. Des interactions apparaissent entre le polystyrène amino-fonctionnel et la colonne de la SEC, ce qui ne permet pas une analyse par SEC dans le THF de ce polymère.

U2PS1: Deux lots différents ont été préparés en utilisant le même mode opératoire. Pour le premier lot, un ballon sec a été chargé par 0.150 g (0.46 mmol) de B0, et 30 mL THF sec sous argon. Une solution de 1.000 g (0.30 mmol) de S₃₀-NH₂ dans 30 mL de THF sec a été ajoutée goutte à goutte au mélange sous argon avec une ampoule d'addition. Après cinq heures de réaction à température ambiante, la solution a été concentrée à l'évaporateur rotatif puis le polymère a été récupéré par précipitation dans le méthanol puis séché et analysé en RMN ¹H et en SEC.

Pour le deuxième lot, le mode opératoire a été le même mais les quantités de produits introduites sont différentes. Ainsi, une solution de 11.228 g (3.4 mmol) de S₃₀-NH₂ dans 90 mL de THF sec a été ajoutée sur 1.7 g (5.26 mmol) de B0 en solution dans 90 mL de THF sec. Le traitement est le même.

Un troisième lot a été synthétisé en modifiant légèrement le mode opératoire. Un ballon sec a été chargé par B0 (0.150 g, 0.46 mmol) et du THF sec (30 mL) sous argon. Une solution de S₃₀-NH₂ (1.000g, 0.303 mmol) dans le THF sec (90 mL) a été ajoutée goutte à goutte au mélange sous argon avec une ampoule d'addition. Après cinq heures de réaction à température ambiante, de la silice est ajoutée et laissée à agiter pendant une heure dans le but de piéger les molécules de B0 résiduelles. Nous pensions en effet que l'hydrolyse potentielle de B0 résiduel pendant la précipitation ou sa réaction avec le méthanol pouvait être éventuellement à l'origine de l'insolubilité des lots. La silice est éliminée par filtration, la solution est concentrée puis le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol puis séché et analysé en RMN ¹H et en SEC.

Troisième partie : Résultats et discussions

U2PS1 lot 2 : RMN ^1H (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.48-6.22 (m, 162H, Ar-H), 4.52 (s, 0.83H, NH-CH), 2.49-1.12 (m, 97H, CH_2), 0.91 (m, 6H, 2 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). En utilisant les signaux du méthyle de l'amorceur et du méthyle de la n-butylaniline à 0.91 ppm comme référence pour l'intégration de 6H, il est possible de déterminer un degré de polymérisation de 30 environ ce qui correspond à M_n (RMN) = 3700 g/mol. SEC (THF) : M_n (SEC) = 4300g/mol, M_w = 4350 g/mol, D = 1,01.

Les différences entre la RMN ^1H du lot 2 et celles des deux autres lots ont déjà été décrites dans la partie résultats.

Préparation des solutions

Dans le cas des lots 1 et 2, le polymère est insoluble ou peu soluble à température ambiante. Des solutions mères de polymère dans le cyclohexane ont donc été préparées à 1, 10 et 100 g/L par dissolution directe du polymère à 50°C sous agitation pendant une heure. Les solutions ont ensuite été laissées à reposer pendant deux heures, à 50°C pour le lot 1 soluble uniquement à cette température, et à température ambiante pour le lot 2. Les solutions non filtrées contiennent une toute petite fraction de très gros agrégats qui ont été éliminés par filtration à travers des filtres Acrodiscs ayant une taille de pores de 0,2 μm . Dans le cas du polymère soluble à température ambiante (lot 2), cette étape de filtration a été réalisée à température ambiante. Dans le cas du polymère insoluble à température ambiante (lot 1), l'étape de filtration a été réalisée à chaud (environ 50 °C). Les dilutions ont ensuite été réalisées par addition de solvant filtré (diamètre du filtre = 0.2 μm) et agitation pendant quelques minutes. Les solutions préparées directement à 10 g/L et les solutions diluées à 10 g/L à partir d'une solution mère à 100 g/L ont donné le même résultat indiquant qu'un état stationnaire reproductible a été atteint. Le lot 3 étant insoluble même en chauffant à 60°C, il n'a pas été étudié.

3) Conclusions et perspectives

Au cours de ce chapitre nous avons synthétisé deux trisurées décorées par des bras PS présentant des degrés de polymérisation différents. Nous avons aussi montré que la nature du polymère avait une forte influence sur l'auto-association. La gêne stérique est l'un des éléments les plus importants régissant l'auto-association des trisurées. Ainsi, l'encombrement d'une unité styrène étant plus important que l'encombrement d'une unité polyisobutylène, l'auto-association de trisurées décorées de bras polystyrène est

plus difficile que l'auto-association de trisurées décorées de bras polyisobutylène. Nous avons aussi montré qu'en diminuant la longueur des bras PS, il est possible de passer d'objets présentant des nombres d'agrégation très faibles à des objets légèrement anisotropes.

Le système $S_{14}U_3S_{14}$ présente une anisotropie mais ne forme pas des objets aussi longs qu' U_3PIB_2 . Diminuer la longueur des bras PS devrait permettre de considérablement augmenter l'anisotropie des objets formés. Considérant que la gêne stérique se concentre principalement à proximité du groupement auto-associatif, il pourrait être intéressant de diminuer cette contrainte en accrochant le polystyrène sur un espaceur. Ainsi, il pourrait être possible de former des objets très anisotropes tout en décorant la trisurée par des bras polystyrènes de degré de polymérisation un peu plus élevé (Figure 35).

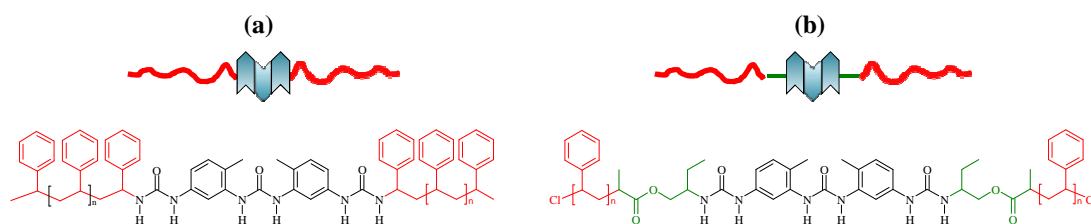


Figure 35 : a) Représentation schématique d'une trisurée fonctionnalisée par deux bras PS ($S_{14}U_3S_{14}$). b) Représentation schématique d'une trisurée fonctionnalisée par deux bras PS séparés par un espaceur.

L'étude en température de ce système a aussi permis de montrer clairement et pour la première fois un effet de la topologie en brosse du polystyrène sur sa température critique de précipitation dans le cyclohexane.

Une étude a aussi été menée sur U_2PS_1 qui était un système potentiellement intéressant dans l'optique d'obtenir des systèmes Janus par mélange avec U_2PIB_1 . Cette étude n'a cependant pas abouti du fait de problèmes liés à la reproductibilité des propriétés des différents lots synthétisés. Ces différences de propriétés ne sont clairement pas liées à des différences cruciales de structures chimiques entre les lots mais plutôt à des différences subtiles. Nous n'avons pas résolu ces problèmes par manque de temps et car ce système n'était pas l'objectif majeur de ce travail. Cependant, il serait intéressant de comprendre ce qui provoque de telles différences de comportement entre les différents lots synthétisés.

Troisième partie : Résultats et discussions

Grace à cette étude, nous avons montré que l'utilisation de bras polystyrène n'est pas incompatible avec la formation de cylindres auto-associés. Cependant, les bras polystyrène devront être courts et la longueur des cylindres sera probablement très sensible à la gêne stérique. Ces résultats, couplés à ceux du premier chapitre, permettent d'envisager la formation de nanocylindres par auto-association de trisurées non symétriques décorées de bras PS et PIB. Leur synthèse et leur auto-association sont décrites dans le prochain chapitre.

Références

1. Shultz, A. R.; Flory, P. J., *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74* (19), 4760-4767.
2. Pérez-Folch, J.; Subirana, J. A.; Aymami, J., *J Chem Crystallogr* **1997**, *27* (6), 367-369.
3. Arya, G.; Panagiotopoulos, A. Z., *Macromolecules* **2005**, *38* (25), 10596-10604.
4. Enders, S.; Langenbach, K.; Schrader, P.; Zeiner, T., *Polymers* **2012**, *4* (1), 72-115.
5. Yang, J.; Peng, C.; Liu, H.; Hu, Y.; Jiang, J., *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *244* (2), 188-192.
6. Cowie, J. M. G.; Horta, A.; McEwen, I. J.; Prochazka, K., *Polymer Bulletin* **1979**, *1* (5), 329-335.
7. Okumoto, M.; Terao, K.; Nakamura, Y.; Norisuye, T.; Teramoto, A., *Macromolecules* **1997**, *30* (24), 7493-7499.
8. Okumoto, M.; Tasaka, Y.; Nakamura, Y.; Norisuye, T., *Macromolecules* **1999**, *32* (22), 7430-7436.
9. Terao, K.; Okumoto, M.; Nakamura, Y.; Norisuye, T.; Teramoto, A., *Macromolecules* **1998**, *31* (20), 6885-6890.
10. Yokoyama, H.; Takano, A.; Okada, M.; Nose, T., *Polymer* **1991**, *32* (17), 3218-3224.
11. Bartelink, C. F.; De Pooter, M.; Grünbauer, H. J. M.; Beginn, U.; Möller, M., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (14), 2555-2565.
12. Grepinet, B.; Pla, F.; Hobbes, P.; Swaels, P.; Monge, T., *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *75* (5), 705-712.
13. Fischer, H., *Chemical Reviews* **2001**, *101* (12), 3581-3610.
14. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K., *Progress in Polymer Science* **2001**, *26* (3), 337-377.
15. Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Gaynor, S. G., *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18* (12), 1057-1066.
16. Colombani, O.; Bouteiller, L., *New Journal of Chemistry* **2004**, *28* (11), 1373-1382.

Supramolecular polystyrene bottle-brushes in cyclohexane: synthesis, 1D self-assembly and critical solubility temperature

Sylvain Catrouillet^a, Laurent Bouteiller^b, Erwan Nicol^a, Taco Nicolai^a, Sandrine Pensec^b, Boris Jacquette^a, Maël Le Bohec^a and Olivier Colombani^{a,}*

^a LUNAM Université, Université du Maine, IMMM – UMR CNRS 6283, Université du Maine, av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France.

^b Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, UMR 8232, IPCM, Chimie des Polymères, F-75005 Paris, France, and CNRS, UMR 8232, IPCM, Chimie des Polymères, 75005 Paris, France

KEYWORDS. Self-assembly, urea, comb polymer, phase separation, phase diagram, cloud point, anisotropic nanoparticle, cylinder.

ABSTRACT.

The formation of supramolecular bottle-brush polymers consisting of a non covalent backbone assembled through directional hydrogen bonds and of poly(styrene) (PS) side-chains was investigated in cyclohexane by light scattering. Trisureas, consisting of three urea functions separated by aromatic rings, were chosen as self-assembling units as they were previously shown to lead to the formation of very long and rigid supramolecular

bottle-brushes (persistence length > 300 nm) when decorated with short poly(isobutylene) (PIB) side chains. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) was used to control the length of the PS side-chains and allowed the straightforward synthesis of the targeted molecules. Investigation of their self-assembly in cyclohexane revealed that bulky PS chains strongly reduced the extent of self-assembly of the trisurea units compared to PIB chains and that a small variation of the degree of polymerization of the PS chains had a dramatic effect on the self-assembly. With sufficiently short PS side-chains, anisotropic supramolecular bottle-brushes were obtained and their critical solubility temperature, T_c , was measured in cyclohexane. Our measurements revealed for the first time that densely grafted PS bottle-brushes exhibit a much lower T_c than linear PS or even star-shaped PS of similar molecular weight. This can be explained by the fact that branching favors intramolecular attractive interactions over intermolecular ones and thus enhances the solubility of the polymer.

Introduction

Supramolecular chemistry is a powerful bottom-up approach which allows the formation of complex structures by self-assembly of much simpler molecules through non covalent interactions.¹⁻⁵ In this context, the design of bottle-brush polymers using non covalent bonds has been the subject of growing interest because covalent bottle-brush polymers, consisting of a backbone decorated by densely grafted side-chains, are not easy to obtain by conventional synthetic methods.⁶⁻⁸ Efforts have therefore been made to connect the side-chains to the backbone by non covalent interactions⁹⁻¹⁰ or more recently to form the backbone itself by supramolecular directional interactions.¹¹⁻³⁰ In the latter case, the non covalent growth of the backbone is mainly promoted by self-assembly of shape persistent macrocycles through π -stacking³¹⁻³⁶ or by self-

assembly of cyclic oligopeptides through hydrogen bonding,^{11, 37-54} resulting in the formation of supramolecular nanotubes. Tian et al.⁵⁵ also studied self-assembling units consisting of a π -conjugated part decorated by hydrogen bonding linear oligopeptides. More recently, it was shown that urea-based self-assembling units could also be decorated by polymer side-chains^{29-30, 56} to form supramolecular bottle-brushes. In particular, a poly(isobutylene)-decorated trisurea (U3PIB2), consisting of three ureas separated by tolylene rings and functionalized by two short poly(isobutylene) (PIB) arms, formed very long and rigid supramolecular bottle-brushes in cyclohexane with a persistence length larger than 300 nm.²⁹

Modifying the type of polymer connected to the self-assembling unit allows tuning the solubility of the resulting bottle-brush,¹⁷ imparting some functionality to it,⁵⁷ or even preparing Janus particles if two polymers of different chemical natures are selected.⁵⁷ However, changing the molecular weight and chemical nature of the polymer may impact the extent of self-assembly, and thus the length of the supramolecular bottle-brushes. In spite of the importance of these parameters, the number of studies focused on the effect of the polymer length and chemical nature on the extent of self-assembly is still very limited. The groups of Perrier and Biesalski observed that when poly(*n*-butyl acrylate) (P*n*BA),^{13, 16, 20} poly(styrene) (PS)²⁰ or poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAM)^{18, 20} side-chains are attached to cyclic oligopeptides, the length of the bottle brushes decreased with increasing degree of polymerization of the side chains. These observations were explained by the fact that longer side-chains increased steric hindrance and entropic penalty of stretching, thus limiting growth of the bottle-brushes. Quite surprisingly however, Couet et al.²⁰ reported that the length of supramolecular assemblies of cyclic oligopeptides was exclusively controlled by the degree of polymerization of the side-chains and did not vary significantly when P*n*BA side-chains

were replaced by PNIPAM or by much bulkier PS side-chains of the same degree of polymerization.

To the best of our knowledge, no such studies have been made on trisurea-based supramolecular bottle-brushes. Self-assembly of this type has only been studied for ureas decorated with PIB with a single degree of polymerization of ~ 30 .²⁹ In order to gain some information about the impact of the chemical nature and length of the polymers decorating trisureas on their self-assembly and be able to design bottle-brushes with varying functionalities in the future, we studied two trisureas decorated by PS arms of different degrees of polymerization: $S_{14}U_3S_{14}$ (DP = 14) and $S_{34}U_3S_{34}$ (DP = 34). Their self-assembly was investigated by scattering techniques in cyclohexane and compared to that of the above-mentioned PIB-decorated trisurea, U3PIB2. We will show that the effects of changing the chemical nature of the polymer chain are much more important for trisureas than for cyclic oligopeptides.

Moreover, $S_{14}U_3S_{14}$ self-assembled into bottle-brushes of average size, and was therefore a good model to investigate the influence of the architecture of PS on its solubility in cyclohexane as a function of temperature. PS has an upper critical solubility temperature in cyclohexane, its Θ -temperature being 34.5°C for linear PS.⁵⁸ Theory⁵⁹⁻⁶² predicts that the critical temperature of PS, T_c , corresponding to the highest temperature of precipitation as a function of the polymer concentration, depends on the architecture of the polymer. Indeed, a branched polymer should have a lower T_c than a linear polymer of the same molecular weight because intermolecular attractive interactions are less favored in the former case. The effect is predicted to increase with increasing number of branch points. Experimental reports have focused on comparing T_c of star-shaped polystyrenes with a relatively small number of arms (< 12) with that of linear PS. The reduction of T_c was never larger than 2-3°C in cyclohexane,^{58, 63-68}

contrary to what was observed in methyl cyclohexane, for which the reduction could be as high as 15°C depending on the molecular weight of PS.⁶⁹ In the latter case the difference increased with increasing number of branch points, i.e. increasing number of arms, in agreement with the theoretical predictions. To the best of our knowledge, the critical temperature of true bottle-brush polymers with a very high grafting density (two arms per backbone unit in the present case), has so far not been compared to that of linear polymers.

Materials and Methods

Materials. Analytical grade solvents were used in all cases. THF was dried over calcium hydride and distilled. 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI, Aldrich 98%), CuBr (Aldrich 99.99%), CuBr₂ (Acros 99%), *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, Acros 99%), 1-phenylethyl bromide (Aldrich 97%), ethylhexylamine (EHA, Aldrich 98%) and silica gel (column chromatography grade, Aldrich) were used as received. Styrene (Aldrich) was distilled under reduced pressure before use.

Chemical Characterization.

¹H NMR spectra were recorded on a Bruker AC400 (400 MHz) spectrometer at 20°C.

The kinetic monitoring of the polymerizations was carried out using anisole as internal standard and a gas chromatograph GC-2014 (Shimadzu) equipped with an automated injector (AOC-20i). The samples were injected at 250°C and eluted by nitrogen as a carrier gas through a capillary column Equity-1 (length : 30m, internal diameter : 0.25 mm, thickness : 0.25 μm). Injector and detector temperatures were set at 250°C. The heating ramp was as follows: 80°C for 5.5 min, heating from 80 to 150°C at 50°C/min, 150°C for 1 min. See Ref.⁷⁰ for further details about the determination of the conversion and precautions which should be taken. Fourier transformed infrared (FT-

IR) spectra were recorded at room temperature on a Brüker IFS66 spectrometer (KBr tablets).

The SEC analyses were performed on a system equipped with a flow refractive index detector (RID10A from Shimadzu) and a miniDAWN TREOS Light Scattering (LS) detector from Wyatt operating at three scattering angles (49°, 90°, 131°) at a wavelength of 656 nm. The samples were analyzed in THF at room temperature using a flow rate of 1 mL.min⁻¹ with a Prominence HPLC system from Shimadzu. Polymers were generally injected at a concentration of ~ 7 mg.mL⁻¹ in THF after filtration through a 0.2 µm pore-size membrane. Separation was performed with a guard column (5 µm, 50 x 7.5 mm) connected to either a PLgel Mixed-D column (5µm, 300 x 7.5mm) and a PLgel “individual pore size” column (5 µm, 50 x 7.5 mm), corresponding to the “large molar masses” configuration, or two Jordi Gel columns (0.5 µm, 250 x 10 mm) in series for the “small molar masses” configuration. The average molar masses (number-average molar mass M_n and weight-average molar mass M_w) and the dispersity ($D = M_w/M_n$) were derived for all samples from the LS detector using a specific refractive index increment $\partial n/\partial c = 0.19$ mL/g for every polystyrene products. The $\partial n/\partial c$ values in THF were estimated from the integrated refractive index (RI)-signal knowing the polymer concentration and were equal to those reported in the literature for pure PS in THF.⁷¹

Synthesis.

Two ω-amino functional polystyrene, PS-NH₂ exhibiting different degrees of polymerization (DP) were obtained in three steps: a) S₁₄-Br, b) S₁₄-N₃ and c) S₁₄-NH₂, see below and Figure 36.

S₁₄-Br. Typically, for a targeted DP of 10, styrene (74.9457 g, 7.20 × 10⁻¹ mol), (1-bromoethyl)benzene (6.6748 g, 3.64 × 10⁻² mol) and CuBr₂ (0.0786 g, 3.52 × 10⁻⁴ mol) were placed in an oven-dried flask. The flask was closed with a screw cap equipped

with a septum and degassed by argon bubbling during 15 minutes. CuBr (1.2433 g, 8.67×10^{-3} mol) was added quickly under gentle argon back flow, the flask was closed and degassed again with argon during 5 minutes. A mixture of anisole (7.6 mL) and PMDETA (1.5665 g, 9.04×10^{-3} mol) was degassed by argon bubbling for 15 minutes and then transferred into the first flask with a degassed syringe. The resulting mixture was stirred in an oil bath at 70 °C. Samples were withdrawn periodically for conversion and molecular weight analysis. Monomer conversion was estimated by gas chromatography using anisole as internal standard. The catalyst was removed from the kinetic samples by passing them through a small column of activated basic alumina rinsed with dichloromethane prior to SEC analysis. The reaction was stopped at 52% conversion by cooling the flask to 0°C (ice-water) and opening it to air. The resulting bromo-functional polystyrene was purified by column chromatography ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) followed by precipitation in methanol and drying under vacuum yielding 39.54 g of $S_{14}\text{-Br}$ (95% yield).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.50-6.12 (m, 74H, Ar-H), 4.42 (s, 1H, Br-CH-), 2.70-1.13 (m, 44H, Ar-CH₂-), 1.04 (m, 3H, Ar-CH₂-CH₃). Using the signal of the methyl group of the initiator at 1.04 ppm as the reference for the integration of 3 H, it was possible to determine a degree of polymerization of 14 corresponding to M_n (NMR) = 1700 g/mol. M_n (SEC, THF, small M_w column) = 1800 g/mol, M_w = 1850 g/mol, D = 1.03.

$S_{34}\text{-Br}$. A similar procedure was used to target a DP of 30 except that a ratio of styrene/initiator/CuBr/CuBr₂/PMDETA: 60/1/0.245/0.01/0.245 was used. The polymerization was also stopped at a conversion of 52%. The experimental DP was equal to 34 according to ^1H NMR, corresponding to M_n (NMR) = 3800 g/mol, in

agreement with the SEC analysis: M_n (SEC, THF, small M_w column) = 4400 g/mol, M_w = 4500 g/mol, $D = 1.01$.

$S_{14}-N_3$. The procedure for the transformation of bromide end-functional polystyrene into azide end-functional polystyrene was adapted from the literature.⁷² Bromo-end functionalized polystyrene, $S_{14}-Br$ (38.908g, 0.030 mol), NaN_3 (3.890g, 0.060mol) and dry THF (400mL) were placed in a round-bottom flask. The solution was stirred during four hours at 25 °C. The solution was concentrated and the polymer was recovered by precipitation in methanol and dried under vacuum (34.10 g, yield = 90%). 1H NMR spectroscopy revealed the disappearance of the resonance at 4.42 ppm ($-CH-Br$) while a resonance appeared at 3.95 ppm ($-CH-N_3$), indicating a quantitative functionalization of the chain-ends. See figure S5 in supporting information.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.50-6.12 (m, 74H, Ar-H), 3.95 (s, 1H, Br-CH-), 2.70-1.13 (m, 44H, Ar- CH_2 -), 1.04 (m, 3H, Ar- CH_2-CH_3). 1H NMR and SEC revealed that the degree of polymerization was the same as for $S_{14}-Br$ within experimental error.

$S_{34}-N_3$. $S_{34}-Br$ was treated following a similar procedure, also resulting in a quantitative transformation of its $-Br$ group into a $-N_3$ one yielding $S_{34}-N_3$. 1H NMR and SEC revealed that the degree of polymerization was the same as for $S_{34}-Br$ within experimental error.

$S_{14}-NH_2$. The reduction of the azide end-functional polystyrene into the amine end-functional polystyrene was adapted from the literature.⁷³ A dry round-bottom flask was filled with lithium aluminum hydride ($LiAlH_4$, 0.785 g, 0.0207 mol) and dry THF (50

mL) under argon. A solution of $S_{14}\text{-N}_3$ (33.55 g, 0.0258 mol) in dry THF (250 mL) was added under argon to the mixture using a double-tipped needle. After four hours of reaction at room temperature, unreacted LiAlH_4 was quenched by addition of first 0.32 mL of water, then 0.32 mL of 15% $\text{NaOH}(\text{aq})$ and finally 0.96 mL of water. The grey precipitate that formed after a few minutes was eliminated by filtration. The polymer was eventually recovered by precipitation in methanol and dried (26.03 g, yield = 79%). ^1H NMR spectroscopy revealed the shift of the resonance at 3.95 ppm to 3.46 ppm, indicating that all -CH-N_3 end units had been transformed into -CH-NH_2 ones. See figure S5 in supporting information.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.50-6.12 (m, 74H, Ar-H), 3.45 (s, 1H, Br-CH-), 2.70-1.13 (m, 44H, Ar- CH_2 -), 1.04 (m, 3H, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). ^1H NMR revealed that the degree of polymerization was the same as for $S_{14}\text{-Br}$ within experimental error. Interactions occurred between the amino-end polystyrene and the SEC column so that this polymer could not be analyzed by SEC in THF.

$S_{34}\text{-NH}_2$. $S_{34}\text{-N}_3$ was reduced quantitatively yielding $S_{34}\text{-NH}_2$. ^1H NMR revealed that the degree of polymerization was the same as for $S_{34}\text{-Br}$ within experimental error.

T_0 . T_0 was synthesized by partial hydrolysis of 2,4-toluenediisocyanate (TDI) with water as follows,⁷⁴ (Figure 1d). Water (2.1 mL, 0.117 mol) and anhydrous diethyl ether (250 mL) were mixed and then added dropwise under argon and at room temperature to a solution of 2,4-toluenediisocyanate (38 mL, 0.265 mol) in anhydrous ether (200 mL). The solution was stirred overnight leading to the formation of a white precipitate which was quickly filtered on a sintered glass filter, rinsed with dry diethyl ether (200 mL) and dried under vacuum to afford 29.62 g of a white solid (yield = 81%).

T_0' . The moisture sensitivity of T_0 , caused by its remaining isocyanate functions, renders its analysis difficult. Thus, an analytical portion of the product, typically 100 mg, was reacted with an excess of 2-ethylhexylamine (EHA) following a method described by Colombani et al.⁷⁵, see step f in Figure 36. After this step, the final mixture is free of isocyanate functions and can be analyzed directly by ^1H NMR.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) of T_0' : δ (ppm) = 8.4 (m, 2H, 2 NH), 7.9 (m, 2H, 2 Ar-H), 7.5 (m, 2H, 2 NH), 7.2 (m, 2H, 2 Ar-H), 7.0 (m, 2H, 2 Ar-H), 6.5 (m, 2H, 2 NH), 6.95 (m, 5H, NH + Ar-H), 3.0 (m, 4H, 2 NH- CH_2 -), 2.1 (s, 6H, 2 Ar- CH_3), 1.4-1.0 (m, 18 H, - CH_2 -), 1.0-0.8 (m, 12 H, - CH_3).

$\text{S}_{14}\text{U}_3\text{S}_{14}$. A dry round-bottom flask was charged under argon with T_0 (0.4361 g, 0.0013 mol), dissolved in 4 mL dry THF, topped by a dropping funnel and flushed with argon during 10 minutes. The dropping funnel was filled with a solution of $\text{S}_{14}\text{-NH}_2$ (5.0028 g, 0.0030 mol) in dry THF (10 mL) that was added drop-wise at room temperature. At the end of the addition, the mixture was stirred at room temperature overnight, after which FTIR indicated the absence of remaining isocyanate functions. The solution was finally concentrated and the polymer (5.083 g, yield = 93%) was recovered by precipitation in methanol and dried under vacuum.

^1H NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ - 90/10 vol/vol): δ (ppm) = 8.4-5.8 (m, 160H, NH + Ar-H), 4.75-4.19 (m, 1H, NH- CH-PS), 2.70-1.13 (m, 91H, Ar- CH_2 -), 1.03 (m, 3H, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). The DP of each arm, determined using the methyl group of the initiator at 1.03 ppm as a reference (6 H) was again 14 corresponding to M_n (^1H NMR) = 3450 g/mol. It was in agreement with the SEC results M_n (SEC, THF, small M_w

column) = 3750 g/mol, $M_w = 3800$ g/mol and $D = 1.02$. Size exclusion chromatography (SEC) showed a monomodal distribution with a low dispersity.

MALDI-TOF MS (dithranol, Ag^+): $M_{exp}(\text{for } n=25) = 3272.6$ g/mol, $M_{th}(\text{for } n=25) = 3272.8$ g/mol. Note that only the smallest chains could be detected by MALDI TOF-MS so that $M_{exp}(\text{for } n=25)$ does not correspond to the number-average molecular weight of the polymer but to the molecular weight of the most intense signals.

$S_{34}U_3S_{34}$. In the case of $S_{34}U_3S_{34}$ the same procedure was followed with $S_{34}-NH_2$ instead of $S_{14}-NH_2$ as amino-functional PS. The degree of polymerization of each arm was again 34, corresponding to M_n (1H NMR) = 7600 g/mol. These results were confirmed by SEC analysis: M_n (SEC; THF, high M_w column) = 8100 g/mol, $M_w = 8500$ g/mol, $D = 1.05$. Size exclusion chromatography (SEC) showed a monomodal distribution with a low dispersity.

MALDI-TOF MS (dithranol, Ag^+): M_{exp} (for $n=69$) = 7859.8 g/mol, M_{th} (for $n=69$) = 7859.0 g/mol.

Preparation of the solutions.

Stock polymer solutions of $S_{14}U_3S_{14}$ and $S_{34}U_3S_{34}$ in cyclohexane were prepared at 1, 10 or 100 g/L by direct dissolution of the polymer at room temperature. Both polymers dissolved spontaneously under stirring at room temperature and the solutions could be filtered through 0.2 μm pore size Acrodisc filters 12 hours after their preparation. Dilutions were obtained by adding filtered solvents (0.02 μm) and stirring for a few minutes. The solutions were heated at 60 °C during 1 hour just before being measured in order to obtain stable solutions more quickly. They remained stable for weeks after

preparation. Solutions directly prepared at 10 g/L gave the same results as solutions diluted to 10 g/L from a stock solution at 100 g/L.

Light scattering. Light scattering measurements were done using an ALV-CGS3 system operating with a vertically polarized laser with wavelength $\lambda=632$ nm (ALV-GmbH, Langen, Germany). The measurements were done at 50°C over a range of scattering wave vectors ($q=4\pi n \cdot \sin(\theta/2)/\lambda$, with θ the angle of observation and n the refractive index of the solvent) varying from $4.8 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ to $2.8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Dynamic Light Scattering (DLS). The normalized electric field autocorrelation functions ($g_1(t)$) obtained by dynamic light scattering (DLS) measurements were analysed in terms of a relaxation time distribution ($A_{(\tau)}$) :

$$g_1(t) = \int A_{(\tau)} \exp(-t/\tau) d\tau \quad \text{equation 1}$$

All correlograms could be well described by a log-normal distribution. The average relaxation time was q^2 -dependent indicating that the relaxation was caused by cooperative diffusion of the solute. The apparent diffusion coefficient D was calculated from the average relaxation rate of this relaxation mode as $D=\langle\tau^{-1}\rangle/q^2$. D is related to the apparent hydrodynamic radius, R_a , of the solute according to equation 2.

$$R_a = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad \text{equation 2}$$

with k Boltzmann's constant, T the absolute temperature and η the viscosity of the solvent. When the particles are small compared to q^{-1} and the solutions are sufficiently dilute so that interactions can be neglected R_a is equal to the z-average hydrodynamic radius, R_h .

Static Light Scattering (SLS). The Rayleigh ratio, R_θ , of the solution was determined following equation 3.

$$R_{\theta} = \frac{I_{\text{solution}}(\theta) - I_{\text{solvent}}(\theta)}{I_{\text{toluene}}(\theta)} \cdot \left(\frac{n_{\text{solvent}}}{n_{\text{toluene}}} \right)^2 \cdot R_{\text{toluene}} \quad \text{equation 3}$$

with I_{solution} , I_{solvent} , I_{toluene} the average intensities scattered respectively by the solution, the solvent and the reference (toluene), $n_{\text{solvent}} = 1.426$ (cyclohexane) and $n_{\text{toluene}} = 1.496$ the respective refractive indexes of the solvent and of toluene and $R_{\text{toluene}} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ the Rayleigh ratio of toluene for a wavelength $\lambda = 632.8 \text{ nm}$.

At a given concentration C , R_{θ} is related to the apparent weight average molecular weight of the scatterers, M_a , and to the q -dependent structure factor, $S(q)$, see equations 4 and 5.⁷⁶ Note that M_a corresponds to the true molecular weight, M_w , only in very dilute solutions where the interactions between the scatterers can be neglected. At higher concentration, interactions cause M_a to differ strongly from M_w .⁷⁶

$$R_{\theta} = K \cdot C \cdot M_a \cdot S(q) \quad \text{equation 4}$$

with C the polymer concentration in g/L and K a constant:

$$K = \frac{4\pi^2 n_{\text{solvent}}^2}{\lambda^4 N_a} \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \quad \text{equation 5}$$

where N_a is Avogadro's number.

For $S_{14}U_3S_{14}$ the scatterers were small, so that $q \cdot R_g < 1$, R_g being their apparent radius of gyration. In this case, equation 4 may be approximated to equation 6 corresponding to the Zimm approximation, so that R_g could be calculated.⁷⁶ R_g of $S_{34}U_3S_{34}$ was close to the lower resolution limit of light scattering so that the value of R_g is only a rough estimate in this case. Representative plots are shown for $S_{14}U_3S_{14}$ and $S_{34}U_3S_{34}$ in figure S7 of the Supporting Information.

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_a \cdot S(q)} = \frac{1}{M_a} \cdot \left(1 + \frac{q^2 \cdot R_g^2}{3} \right) \quad \text{equation 6}$$

When the solutions were cooled, the polymers became insoluble at a characteristic precipitation temperature noted T_p . Precipitation manifested by a sharp increase of scattered light intensity and T_p is therefore also called the cloud point and can be determined by light scattering at a scattering angle of 90° . The cells were immersed in a decalin bath controlled to $\pm 0.1^\circ\text{C}$ and in the vicinity of the cloud point the temperature of the bath was lowered in steps of 1°C . After each step sufficient time was allowed for the solution to reach steady-state. The precipitation temperature was detected with an accuracy of $\pm 1^\circ\text{C}$.

Small Angle Neutron Scattering (SANS).

Measurements were made at the LLB (Saclay, France) on the Pace instrument, at two distance-wavelength combinations to cover the $4 \cdot 10^{-3}$ to 0.2 \AA^{-1} q -range, where the scattering vector q is defined as usual, assuming elastic scattering, as $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, where θ is the angle between incident and scattered beam. Data were corrected for the empty cell signal and the solute and solvent incoherent background. A light water standard was used to normalize the scattered intensities to cm^{-1} units.

The measurements were done at a polymer concentration $c \sim 15 \text{ g/L}$ and at $21 \pm 2^\circ\text{C}$.

Differential Refractometry. Measurements were performed on an OptiLab rEX from Wyatt Technology Corporation ($\lambda_0=632\text{nm}$). The refractive index was measured in cyclohexane at various concentrations of $\text{S}_{14}\text{U}_3\text{S}_{14}$ and $\text{S}_{34}\text{U}_3\text{S}_{34}$ ranging from 1 to 5 g/L. In cyclohexane, for $\text{S}_{14}\text{U}_3\text{S}_{14}$ and $\text{S}_{34}\text{U}_3\text{S}_{34}$ $\partial n/\partial c = 0.18 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, which is in agreement with the value found in the literature for PS in this solvent.⁷¹

Results and discussion

1. Synthesis of the PS-functional trisureas $S_{14}U_3S_{14}$ and $S_{34}U_3S_{34}$

Two trisureas functionalized symmetrically by two PS side-arms were obtained in five straightforward steps (Figure 36). The three first steps consisted in the synthesis of an amino-functional PS according to procedures adapted from the literature⁷²⁻⁷³, see Figure 1a-c. Briefly, styrene was first polymerized at 70°C by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) using (1-bromoethyl)benzene as initiator and CuBr/CuBr₂/PMDETA as catalytic complex. The kinetics of the polymerization were followed, revealing a good control over the molecular weight and dispersities of the resulting polymers (see Experimental Part and figure S1, S2, S3 and S4 in Supporting Information). [styrene]:[1-phenylethyl bromide] ratios of respectively 20 and 60 were chosen in order to obtain PS with respective degrees of polymerization of 10 and 30 at 50% conversion, where the polymerizations were stopped to ensure a good end-group functionality. ¹H NMR spectroscopy and size exclusion chromatography (SEC) indicated that the degrees of polymerization of the PS arms were respectively 14 and 34, which is slightly higher than the targeted values. This difference was within experimental error, but may also indicate that the efficiency of the initiator was slightly lower than 100% and/or that the polymers were slightly fractionated upon precipitation. The Br-functional PS were then transformed into azido-functional PS⁷² and subsequently into amino-functional ones.⁷³ These steps were quantitative according to ¹H NMR, see figure S5 in Supporting Information.

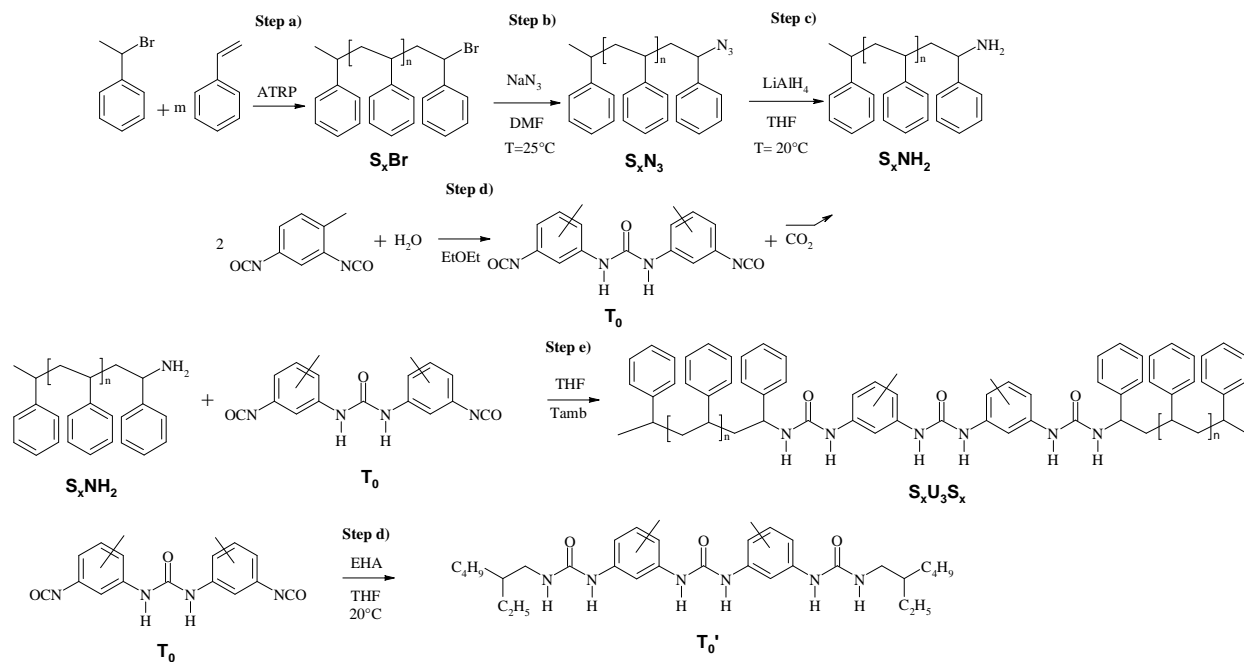


Figure 36. Five steps synthesis of a trisureafunctionalized by PS side-arms with $x = n+2 = 14$ or 34 .

In a fourth parallel step, 2,4-TDI was dimerized by reaction with water in ether according to an already published procedure (Figure 36d), yielding T_0 .^{29, 74} The targeted trisureas $S_{14}U_3S_{14}$ and $S_{34}U_3S_{34}$ were finally obtained by reacting an excess of the amino-functional polystyrene ($S_{14}\text{-NH}_2$ or $S_{34}\text{-NH}_2$ respectively) with T_0 in anhydrous THF (Figure 36e). After purification by precipitation, the chemical structures and molecular weights of the two trisureas were confirmed by ^1H NMR spectroscopy, MALDI TOF MS and SEC. A small shoulder in the low molecular weight region was observed on the SEC chromatogram of $S_{14}U_3S_{14}$ and $S_{34}U_3S_{34}$ corresponding to the excess PS-NH₂ used during the last step which could not be removed by precipitation (Figure 37). The amount of excess PS-NH₂ was small and should not have a significant effect on the self-assembly of the trisureas in solution so that no drastic purification procedure was attempted to eliminate it.

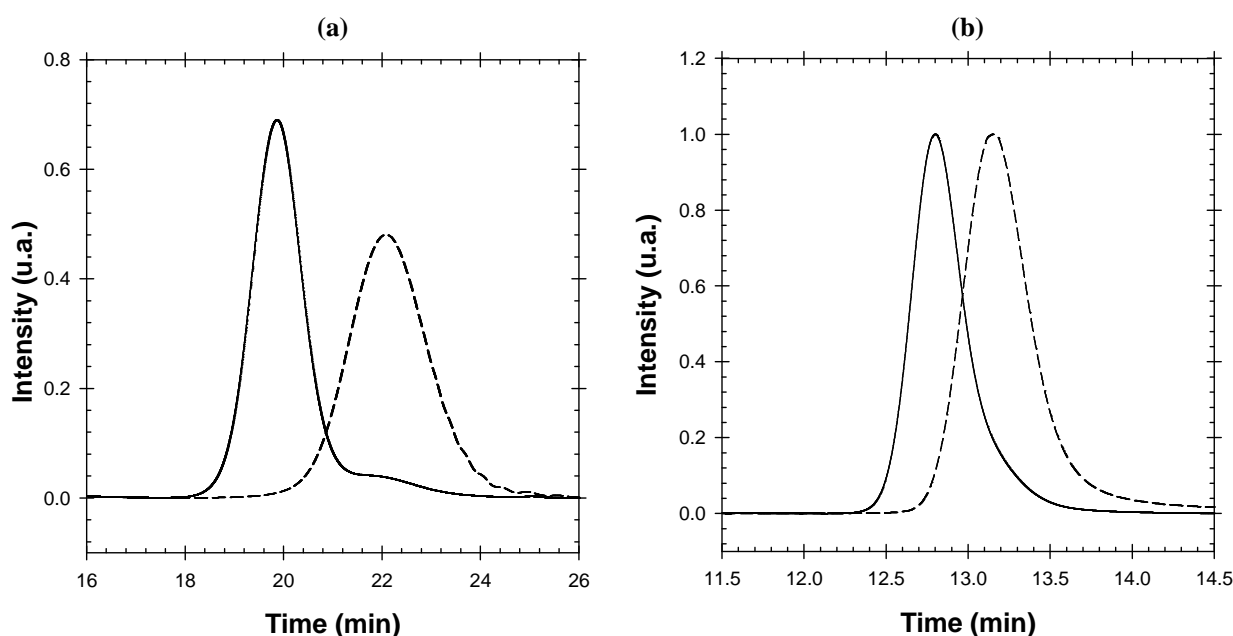


Figure 37. a) SEC chromatogram for $S_{14}U_3S_{14}$ (—) and its bromide-functional polystyrene precursor PS-Br (---) measured on the “small molar mass” column. b) SEC chromatogram for $S_{34}U_3S_{34}$ (—) and its bromide-functional polystyrene precursor PS-

Br (---) measured on the “large molar mass” column. Refractometric detection is used here.

2. Self assembly in cyclohexane.

Self-assembly at 50°C. As mentioned in the introduction, cyclohexane is a Θ solvent for linear polystyrene at 34.5°C. The self-assembly of $S_{14}U_3S_{14}$ and of $S_{34}U_3S_{34}$ was therefore first studied at 50°C, i.e. in conditions where cyclohexane is a moderate solvent of the PS arms so that the self-assembly is not perturbed by solvophobic interactions and is only driven by hydrogen bonds. The influence of the concentration on the self-assembly of $S_{14}U_3S_{14}$ and $S_{34}U_3S_{34}$ was investigated over a broad concentration range (0.12–115 g/L for $S_{14}U_3S_{14}$ and 0.5–100 g/L for $S_{34}U_3S_{34}$). At lower concentrations the scattering intensity became too low to allow accurate measurements.

The concentration dependence of the apparent molar mass follows the same trend for $S_{14}U_3S_{14}$ and $S_{34}U_3S_{34}$, see Figure 38. M_a , first increases very slightly with increasing concentration and decreases strongly at higher concentration. M_a is always higher than the molecular weight of single $S_{14}U_3S_{14}$ or $S_{34}U_3S_{34}$ molecules, indicating that self-assembly does occur in both cases. The slight increase of M_a with the polymer concentration in the low concentration regime may either be the result of attractive interactions between scatterers of constant size or of an increase of M_w with increasing concentration. Below we will show that solvophobic interactions can be neglected at 50°C in cyclohexane. Therefore the weak initial increase of M_a is probably caused by weak growth of the aggregates with increasing concentration. However, the increase of M_a up to 10 g/L is much weaker than the growth predicted for an open association

scenario: $M_w \propto C^\alpha$ with $\alpha \geq 0.5$.⁷⁷⁻⁷⁸ The decrease of M_a at higher polymer concentration is due to repulsive, excluded volume, interactions between the aggregates.

$S_{14}U_3S_{14}$ self-assembles into much larger aggregates than $S_{34}U_3S_{34}$. Indeed, the molecular weight of the aggregates formed by $S_{34}U_3S_{34}$ determined in the dilute regime ($C < 20$ g/L) was $M_w \approx 4.8 \times 10^4$ g/mol, corresponding to an aggregation number $N_{agg} = M_w(\text{aggregates})/M_w(S_{34}U_3S_{34}) \approx 5.5$ with $M_w(S_{34}U_3S_{34}) = 8500$ g/mol the molecular weight of the unimers. Considering that the distance between two hydrogen bonded urea groups is 0.46 nm,⁷⁹ the corresponding weight-average length of the supramolecular backbone is $0.46 \times (N_{agg}-1) \sim 2$ nm. For the aggregates formed by $S_{14}U_3S_{14}$ we found $M_w \approx 4.0 \times 10^5$ g/mol, corresponding to $N_{agg} \approx 100$ and a total length of the supramolecular backbone of about 50 nm. Moreover, the radius of gyration of the aggregates was $R_g = 15 \pm 2$ nm for $S_{34}U_3S_{34}$ and $R_g = 24 \pm 2$ nm for $S_{14}U_3S_{14}$. For both systems R_g was independent of the polymer concentration within the experimental error. The larger size of $S_{14}U_3S_{14}$ explains why the decrease of M_a with increasing concentration started at a lower concentration (10 g/L) for $S_{14}U_3S_{14}$ than for $S_{34}U_3S_{34}$ (20 g/L).

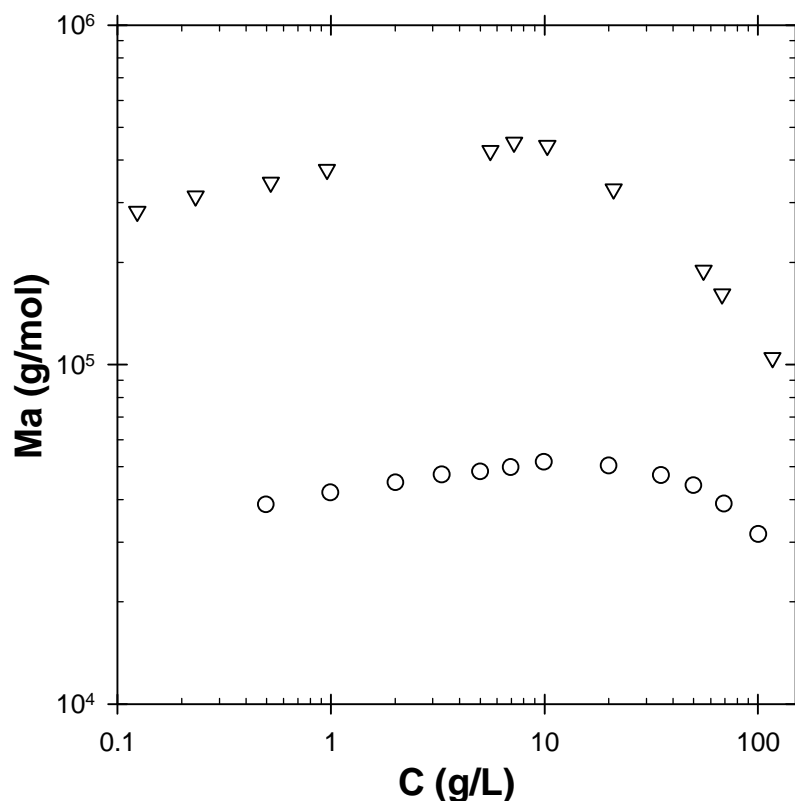


Figure 38. Evolution of the apparent molar mass M_a of $S_{34}U_3S_{34}$ (O) and $S_{14}U_3S_{14}$ (▽) as a function of the polymer concentration obtained by light scattering at 50°C in cyclohexane.

Only one, relatively broad, diffusive relaxation mode was observed for all solutions by dynamic light scattering (DLS), see figure S8 of the Supporting Information. The apparent hydrodynamic radius, R_a , is plotted as a function of the concentration in Figure 39. R_a of aggregates formed by $S_{34}U_3S_{34}$ increased very weakly between 1 and 20 g/L and somewhat stronger at higher concentrations. The latter may indicate growth of the aggregates, but one also needs to consider that, contrary to M_a , the cooperative diffusion is influenced by an increase of the friction coefficient with increasing concentration which may cause an increase of R_a .⁷⁶ The hydrodynamic radius of $S_{34}U_3S_{34}$ determined at low concentrations ($R_h \approx 5$ nm), was much larger than the backbone length (2 nm),

which means that the small aggregates formed by $S_{34}U_3S_{34}$ are not very anisotropic, but more akin to star polymers. The hydrodynamic radius of $S_{14}U_3S_{14}$ increased with increasing concentration from 10 to 15 nm between 0.2 and 10 g/L. These values are significantly smaller than the calculated backbone length (50 nm) implying that the larger aggregates formed by $S_{14}U_3S_{14}$ are rod-like.

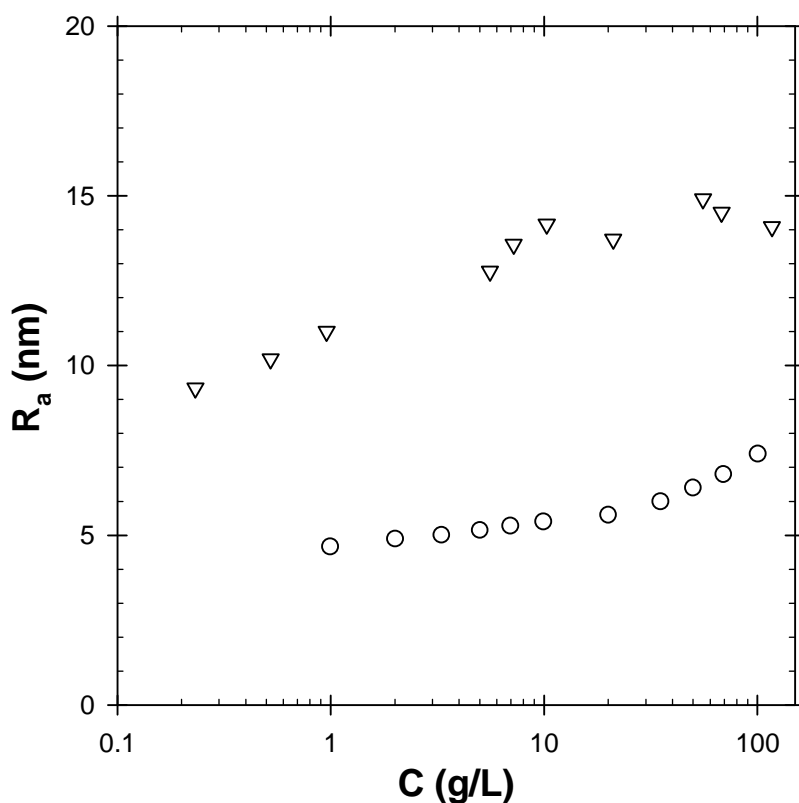


Figure 39. Evolution of the apparent hydrodynamic radius R_a of $S_{34}U_3S_{34}$ (○) and $S_{14}U_3S_{14}$ (▽) as a function of the polymer concentration obtained by light scattering at 50°C in cyclohexane.

The rod-like morphology of $S_{14}U_3S_{14}$ aggregates was confirmed by Small Angle Neutron Scattering (SANS) in deuterated cyclohexane, see Figure 40. Indeed, a q^{-1} -dependence of the scattered intensity, expected for rods, was observed from $4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$

to $\sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Interestingly, a q^{-2} dependence of the scattered intensity, characteristic of gaussian chains, is observed at the highest q values. The combination of the low- q rod-like character and high- q flexible chain character suggests the presence of hairy rod-like objects. Therefore, a fit of the data was attempted with the form factor for a simple cylinder,⁸⁰ but also with the form factor for a hairy rod-like micelle (see Supporting Information).⁸¹ Both models yield a reasonably good fit at low and intermediate q values, with parameter values that are compatible with the formation of a rod-like core composed of hydrogen bonded ureas. The fact that the agreement at high- q is not perfect is probably due to the specific shape of the core cross-section.

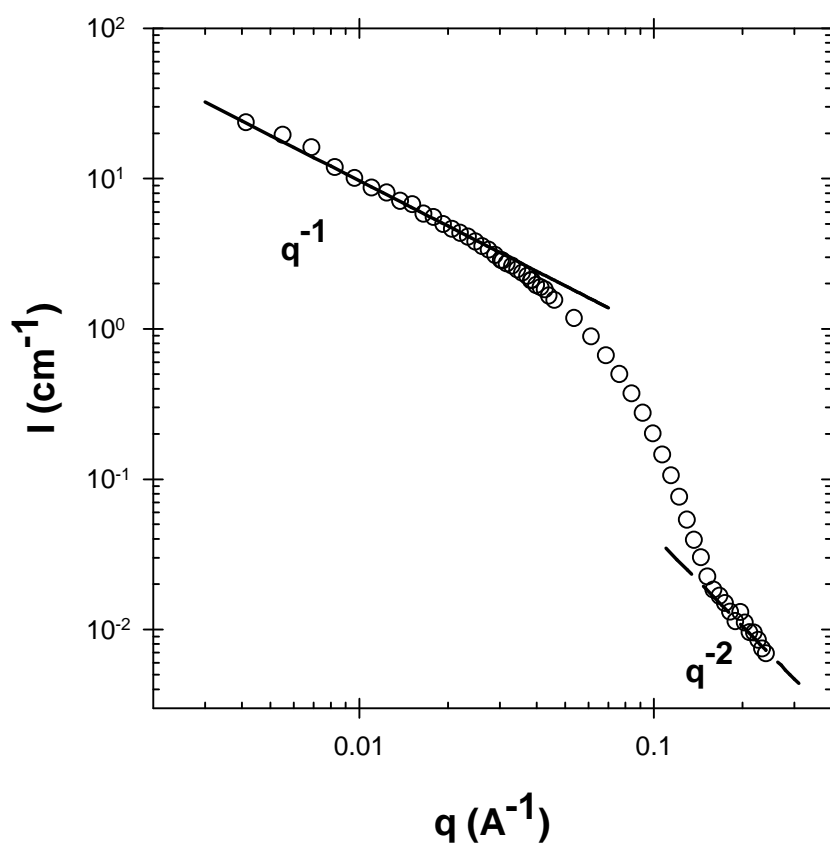


Figure 40. SANS intensity (I) versus scattering vector (q) for solutions of $S_{14}U_3S_{14}$ (○) in d_{12} -cyclohexane at 16 g/L and 21°C. The straight lines indicate q^{-1} (continuous) and q^{-2} (dashed) dependencies.

To summarize, $S_{34}U_3S_{34}$ forms small aggregates which correspond to supramolecular star-shaped PS with a small number of arms. Larger aggregates which are significantly anisotropic can be obtained with $S_{14}U_3S_{14}$ by reducing the size of the PS arms, resulting in average-sized supramolecular bottle-brushes. However, even $S_{14}U_3S_{14}$ does not form extremely long bottle brushes, whereas U3PIB2, which has PIB arms with $DP = 27$, did form long bottlebrushes as mentioned in the introduction²⁹.

The weaker association of $S_{34}U_3S_{34}$ compared to $S_{14}U_3S_{14}$ can be explained by a stronger steric hindrance of the arms in the former case. The strong discrepancy between $S_{34}U_3S_{34}$ and U3PIB2, in spite of the fact that both molecules are decorated with polymers exhibiting a similar degree of polymerization and low polarity, reveals the impact of the chemical nature of the polymer on the self-assembly. Even $S_{14}U_3S_{14}$ forms much shorter aggregates than U3PIB2 although the arms of the latter are twice as long. Previously,²⁹ we explained that, in agreement with a theoretical model,⁸² U3PIB2 could form very long objects, because the trisurea function forms strong enough hydrogen bonds to compensate the conformational entropic penalty due to the required stretching of the PIB arms in a bottle brush morphology. The Kuhn segment of PS is estimated to contain $\sim 8-9$ monomers, whereas the Kuhn segment of PIB is estimated to contain ~ 7 monomers.⁸³ As the energy required to stretch a polymer is proportional to its number of Kuhn segments, the conformational entropic penalty due to chain stretching is lower in the case of $S_{34}U_3S_{34}$ than in the case of U3PIB2 and does not

explain why $S_{34}U_3S_{34}$ forms much smaller aggregates than U3PIB2. Moreover, neither PIB nor PS contains polar groups that may interfere with the formation of hydrogen bonds. Therefore, only the steric hindrance of the styrene units compared to PIB ones or the absence of a methylene spacer between the first styrene units and the urea groups can explain the propensity of PS arms to disturb much more the self-assembly than PIB arms. In the case of the polystyrene systems, the strength of the hydrogen bonds does not overcome the steric hindrance of the polystyrene arms. It seems that in order to form very long supramolecular bottle brush polymers with trisureas decorated by PS arms, very short PS arms ($DP < 10$) or methylene spacers between the urea functions and the bulky PS arms would be required. Contrary to what was observed by Couet et al.²⁰ for cyclic oligopeptides decorated by various types of side-arms, the extent of self-assembly of trisurea-based polymer is not only controlled by the degree of polymerization of the side-arms but is also dramatically influenced by the chemical nature of the side-arm.

Effect of the temperature. As mentioned in the introduction, the solubility of PS in cyclohexane is affected by the temperature, which may have an influence on the self-assembly of $S_{14}U_3S_{14}$ and $S_{34}U_3S_{34}$. Dingenouts et al.⁸⁴ reported that aromatic macrocycles decorated by PS arms self-assembled in cyclohexane only below 40°C and dissociated into unimers at 45°C. The effect may be explained by an increase of the effective excluded volume interaction between the PS segments with increasing temperature. The bottle-brush architecture of $S_{14}U_3S_{14}$ also gave us the opportunity to evaluate the influence of this type of architecture on the critical solubility temperature of PS. For $S_{34}U_3S_{34}$, which forms star-like aggregates with a small number of arms ($N_{agg} \sim 5.5$), it was observed that the temperature hardly affected the molecular weight of the

aggregates until precipitation occurred. Moreover, the critical temperature T_c for this polymer was only slightly lower than that of linear polystyrene of similar molecular weight in agreement with the literature on star-shaped PS in cyclohexane.^{58, 63-68} Details are given in figure S10 of the Supporting Information for this polymer.

The concentration dependence of M_a at different temperatures is shown in Figure 41 for $S_{14}U_3S_{14}$. At all temperatures, M_a increased initially weakly with increasing concentration, due to a weak increase of N_{agg} . M_w increased moderately with decreasing temperature from about $2.5 \cdot 10^5$ g/mol ($N_{agg} = 65$) at 60°C to about $5.0 \cdot 10^5$ g/mol ($N_{agg} = 130$) at 14°C . The influence of the temperature on M_w may be partly explained by the fact that at lower temperatures the effective excluded volume interaction between the PS segments is less as was suggested by Dingenouts et al.⁸⁴ However, an increase of the strength of the hydrogen bonds at lower temperature may also play a role. For $T > 20^\circ\text{C}$, the evolution of M_a with polymer concentration was qualitatively similar to what was observed at 50°C . However, for $T \leq 20^\circ\text{C}$, M_a increased more strongly with the concentration above about 5 g/L before decreasing at higher concentrations. The effect amplified with decreasing temperature until at 14°C precipitation was observed. These phenomena were caused by the increase of attractive interactions between the aggregates due to the decrease of the solvent quality for PS. At all temperatures above 14°C and at high concentrations, M_a decreased with increasing concentration, because repulsive excluded volume interactions dominated.

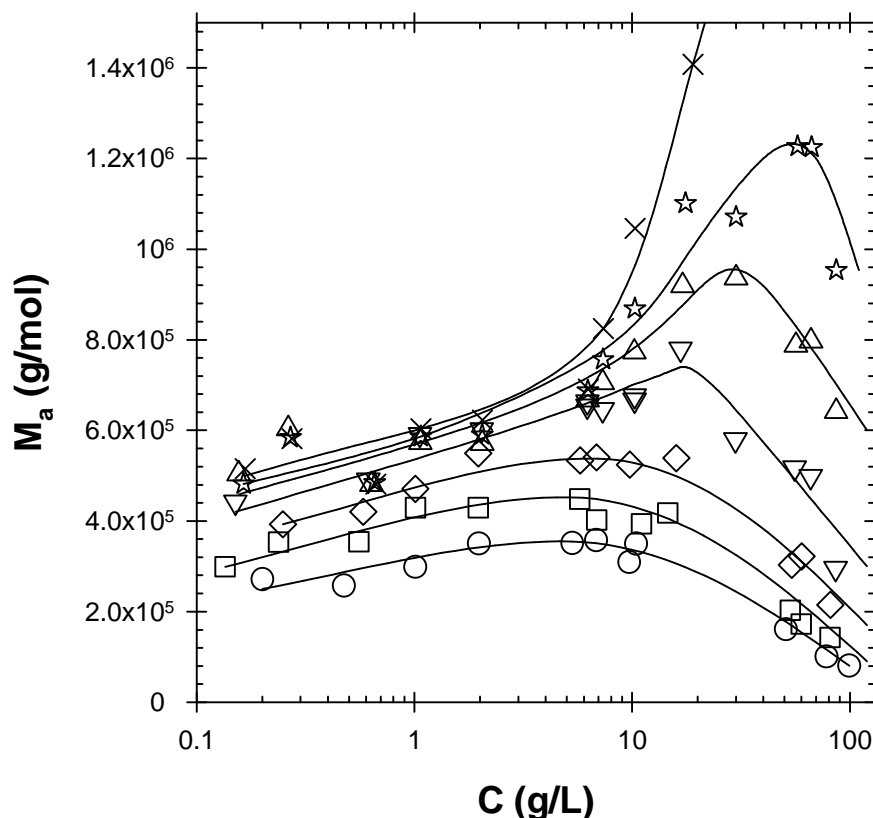


Figure 41. Evolution of the apparent molar mass of $S_{14}U_3S_{14}$ as a function of the concentration at 60°C (\circ), 40°C (\square), 25°C (\diamond), 20°C (∇), 18°C (\triangle), 16°C (\star) and 14°C (\times) measured at an angle of 90° . The lines are guides to the eyes.

The cloud point temperature of $S_{14}U_3S_{14}$ was determined at different concentrations and is plotted as a function of the volume fraction (ϕ) in Figure 42 ($\phi = C/\rho$, with $\rho = 930$ g/L the density of polystyrene in cyclohexane). The critical temperature, $T_c = 15^\circ\text{C}$, corresponds to the highest cloud-point temperature. The behavior of the bottle-brush polymers are compared with that of a linear PS ($M_w = 2.0 \cdot 10^5$ g/mol)⁸⁵ and of a 4-arms star ($M_w = 1.6 \cdot 10^5$ g/mol)⁵⁸ with somewhat lower molar masses than the $S_{14}U_3S_{14}$ bottle brushes. We note that the critical temperature decreases with decreasing molecular weight for linear PS.⁸⁵⁻⁸⁶ Both the linear ($T_c = 24^\circ\text{C}$) and the

star ($T_c = 21^\circ\text{C}$) polymers phase separated at significantly higher temperatures than the bottle brush $S_{14}U_3S_{14}$ ($T_c = 15^\circ\text{C}$) even though their molar masses were lower. The effect cannot be attributed to the trisurea forming the backbone of $S_{14}U_3S_{14}$ bottle brushes, as a trisurea decorated with short solvophilic 2-ethylhexyl side-chains was not soluble in cyclohexane.²⁹ It can therefore be concluded that, in cyclohexane, a bottle-brush architecture leads to a much larger decrease of T_c with respect to a linear PS of the same molecular weight than a star architecture. The observed reduction of T_c was similar to that observed for star PS with short arms in methyl cyclohexane.⁶⁹ A significant reduction of T_c is expected both for star polymers and bottle brush polymers, because in both cases there is less interaction between segments of different bottle brushes when they are close to the branch points. However, it is the first time that such a PS architecture was experimentally studied, revealing a very strong decrease of T_c in cyclohexane.

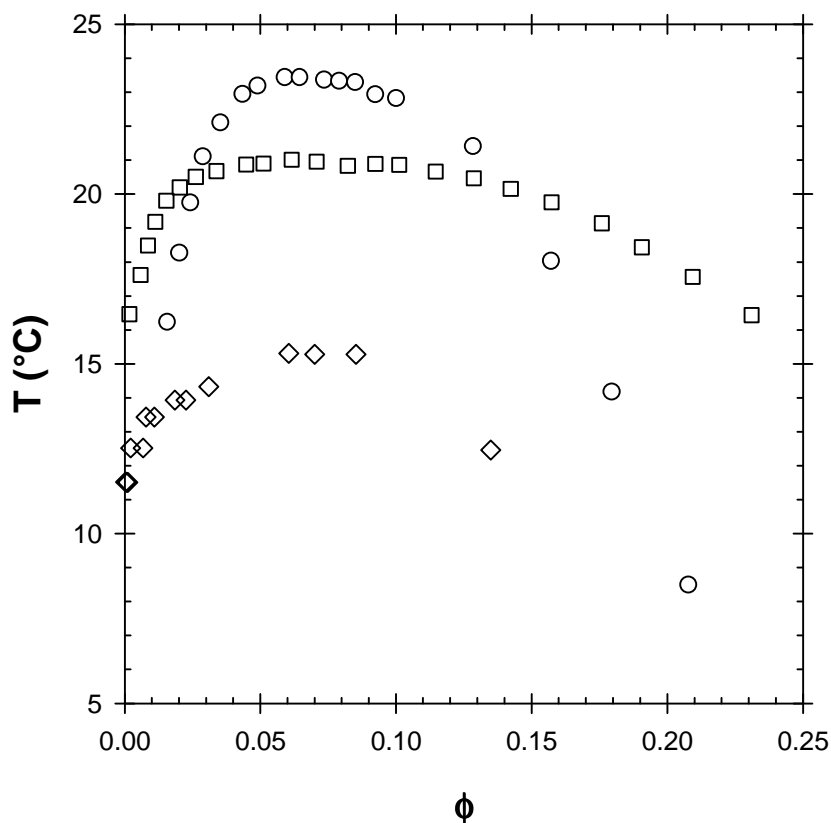


Figure 42. Precipitation temperatures T_p for \circ linear PS ($M_w = 200000$ g/mol, adapted from ref⁸⁵), \square four armed star PS ($M_w = 155000$ g/mol, adapted from ref⁵⁸) and \diamond bottle-brush supramolecular PS ($S_{14}U_3S_{14}$, $M_w = 400000$ g/mol, $N_{agg} = 100$, this work) in cyclohexane as a function of the polymer volume fractions.

Conclusion

Trisureas, consisting of three urea units separated by rigid aromatic rings, were functionalized by poly(styrene) side-chains following a straightforward synthesis involving the preparation of amino-functional PS by Atom Transfer Radical Polymerization and their coupling to the trisurea units. Two different degrees of polymerization of the PS arms were prepared (DP = 14 for $S_{14}U_3S_{14}$ and DP = 34 for $S_{34}U_3S_{34}$) in order to gain insight into the influence of this parameter on the self-assembly of the trisureas in cyclohexane.

Both $S_{34}U_3S_{34}$ and $S_{14}U_3S_{14}$ self-assembled via hydrogen bonding of the trisurea units leading to nano-size PS stars and PS bottle-brushes, respectively. Both polymers assembled into much smaller aggregates than a trisurea decorated by two PIB side-chains with $DP = 27$ (U3PIB2) that formed long and rigid bottle-brushes. Comparison of these three systems demonstrates that the extent of self-assembly of polymer-substituted trisureas is dramatically impacted both by the length of the polymer side-chains and by the steric hindrance of their constituting units.

$S_{14}U_3S_{14}$ was used as a model to study the impact of the architecture of PS on its critical solubility temperature in cyclohexane. For the first time, it was shown that T_c is significantly lower for bottle-brush PS than for linear PS of similar molecular weight. The effect is much more pronounced than has been reported for star-like PS in cyclohexane.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. a) Kinetic monitoring of the ATRP polymerization of S_{14} -Br and S_{34} -Br. b) Verification of the quantitative functionalization of S-Br into S- N_3 and S- NH_2 by 1H NMR and FTIR. c) Representative distributions of R_h for $S_{34}U_3S_{34}$ and $S_{14}U_3S_{14}$. d) Determination of R_g – representative plots for $S_{34}U_3S_{34}$ and $S_{14}U_3S_{14}$ in cyclohexane. e) SANS characterization of the self-assembly of $S_{14}U_3S_{14}$ in cyclohexane - form factor for a simple cylinder and for a hairy rod-like micelle. f) Cloud point T_p of $S_{34}U_3S_{34}$ in cyclohexane at different concentrations. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

email: olivier.colombani@univ-lemans.fr

Tel: +33 2 43 83 33 15 / Fax: +33 2 43 83 35 58

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding Sources

This work has been funded by the Agence Nationale de la Recherche in the frameworks ANR-2011-JS08-006-01 and ANR-10-BLAN-0801.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank Christophe Chassenieux, Amélie Durand and Emmanuelle Mebold for their help respectively with the SEC, NMR and MALDI TOF MS analyses, and A. Lange and BASF company for the gift of a Keroacom PIBA sample.

REFERENCES

1. Scanlon, S.; Aggeli, A., *Nano Today* **2008**, *3* (3–4), 22–30.
2. Park, T.; Zimmerman, S. C., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (43), 13986–13987.
3. Corbin, P. S.; Lawless, L. J.; Li, Z.; Ma, Y.; Witmer, M. J.; Zimmerman, S. C., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99* (8), 5099–5104.
4. Percec, V.; Dulcey, A. E.; Balagurusamy, V. S. K.; Miura, Y.; Smidrkal, J.; Peterca, M.; Nummelin, S.; Edlund, U.; Hudson, S. D.; Heiney, P. A.; Duan, H.; Magonov, S. N.; Vinogradov, S. A., *Nature* **2004**, *430* (7001), 764–768.
5. Katsuhiko, A.; Jonathan, P. H.; Michael, V. L.; Ajayan, V.; Richard, C.; Somobrata, A., *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, *9* (1), 014109.
6. Zhang, M.; Müller, A. H. E., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3461–3481.
7. Sheiko, S. S.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K., *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 759–785.
8. Feng, C.; Li, Y.; Yang, D.; Hu, J.; Zhang, X.; Huang, X., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1282–1295.

9. Brinke, G. T.; Ikkala, O., *The Chemical Record* **2004**, *4*, 219-230.
10. Weck, M., *Polym. Int.* **2007**, *56*, 453-460.
11. Cate, M. G. J. t.; Severin, N.; Börner, H. G., *Macromolecules* **2006**, *39*, 7831-7838.
12. Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Australian Journal of Chemistry* **2010**, *63* (8), 1169-1172.
13. Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Polymer Chemistry* **2011**, *2* (9), 1956-1963.
14. Chapman, R.; Danial, M.; Koh, M. L.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (18), 6023-6041.
15. Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Advanced Materials* **2013**, *25* (8), 1170-1172.
16. Chapman, R.; Koh, M. L.; Warr, G. G.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Chemical Science* **2013**, *4* (6), 2581-2589.
17. Chapman, R.; Warr, G. G.; Perrier, S.; Jolliffe, K. A., *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (6), 1955-1961.
18. Couet, J.; Biesalski, M., *Macromolecules* **2006**, *39* (21), 7258-7268.
19. Couet, J.; Biesalski, M., *Soft Matter* **2006**, *2* (12), 1005-1014.
20. Couet, J.; Biesalski, M., *Small* **2008**, *4* (7), 1008-1016.
21. Couet, J.; Samuel, J. D. J. S.; Kopyshchev, A.; Santer, S.; Biesalski, M., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (21), 3297-3301.
22. Fritzsche, M.; Jester, S.-S.; Höger, S.; Klaus, C.; Dingenouts, N.; Linder, P.; Drechsler, M.; Rosenfeldt, S., *Macromolecules* **2010**, *43* (20), 8379-8388.
23. Höger, S., *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10* (6), 1320-1329.
24. Höger, S.; Bonrad, K.; Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häußler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V., *Macromolecular Symposia* **2002**, *177* (1), 185-191.
25. Loschonsky, S.; Couet, J.; Biesalski, M., *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, *29* (4), 309-315.
26. Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Lieser, G.; Höger, S., *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9* (15), 3481-3491.
27. Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häußler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V.; Höger, S., *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (17), 3137-3141.
28. Tian, L.; Szilluweit, R.; Marty, R.; Bertschi, L.; Zerson, M.; Spitzner, E.-C.; Magerle, R.; Frauenrath, H., *Chemical Science* **2012**, *3* (5), 1512-1521.
29. Catrouillet, S.; Fonteneau, C.; Bouteiller, L.; Delorme, N.; Nicol, E.; Nicolai, T.; Pensac, S.; Colombani, O., *Macromolecules* **2013**, *46* (19), 7911-7919.
30. Fonteneau, C.; Pensac, S.; Bouteiller, L., *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (7), 2496-2505.
31. Dingenouts, N.; Klyatskaya, S.; Rosenfeldt, S.; Ballauff, M.; Höger, S., *Macromolecules* **2009**, *42*, 5900-5902.
32. Fritzsche, M.; Jester, S.-S.; Höger, S.; Klaus, C.; Dingenouts, N.; Linder, P.; Drechsler, M.; Rosenfeldt, S., *Macromolecules* **2010**, *43*, 8379-8388.
33. Höger, S., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1320-1329.
34. Höger, S.; Bonrad, K.; Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häußler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V., *Macromol. Symp.* **2002**, *177*, 185-191.
35. Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Lieser, G.; Höger, a. S., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3481-3491.

36. Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häussler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V.; Höger, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (17), 3137-3141.
37. Byrne, N.; Menzies, D.; Goujon, N.; Forsyth, M., *Chemical Communications* **2013**, *49* (70), 7729-7731.
38. Couet, J.; Biesalski, M., *Macromolecules* **2006**, *39*, 7258-7268.
39. Couet, J.; Biesalski, M., *Soft Matter* **2006**, *2*, 1005-1014.
40. Couet, J.; Biesalski, M., *Small* **2008**, *4* (7), 1008-1016.
41. Couet, J.; Jeyaprakash, J. D.; Samuel, S.; Kopyshev, A.; Santer, S.; Biesalski, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3297-3301.
42. Loschonsky, S.; Couet, J.; Biesalski, M., *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 309-315.
43. Chapman, R.; Danial, M.; Koh, M. L.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6023-6041.
44. Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1169-1172.
45. Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1956-1963.
46. Chapman, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1170-1172.
47. Chapman, R.; Koh, M. L.; Warr, G. G.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Chem. Sci.* **Accepted 2013**, DOI: 10.1039/c0xx00000x.
48. Chapman, R.; Warr, G. G.; Perrier, S.; Jolliffe, K. A., *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1955-1961.
49. Balbo Block, M. A.; Hecht, S., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (43), 6986-6989.
50. Chapman, R.; Bouten, P. J. M.; Hoogenboom, R.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Chemical Communications* **2013**, *49* (58), 6522-6524.
51. Danial, M.; Tran, C. M. N.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S., *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (22), 8018-8026.
52. Hentschel, J.; ten Cate, M. G. J.; Börner, H. G., *Macromolecules* **2007**, *40* (26), 9224-9232.
53. Hourani, R.; Zhang, C.; van der Weegen, R.; Ruiz, L.; Li, C.; Keten, S.; Helms, B. A.; Xu, T., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (39), 15296-15299.
54. Ruiz, L.; Keten, S., *Soft Matter* **2014**, *10* (6), 851-861.
55. Tian, L.; Szilluweit, R.; Marty, R.; Bertschi, L.; Zerson, M.; Spitzner, E.-C.; Magerled, R.; Frauenrath, H., *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1512-1521.
56. Pensec, S.; Nouvel, N.; Guilleman, A.; Creton, C.; Boué, F.; Bouteiller, L., *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2529-2534.
57. Danial, M.; My-Nhi Tran, C.; Young, P. G.; Perrier, S.; Jolliffe, K. A., *Nat Commun* **2013**, *4*.
58. Terao, K.; Okumoto, M.; Nakamura, Y.; Norisuye, T.; Teramoto, A., *Macromolecules* **1998**, *31* (20), 6885-6890.
59. Candau, F.; Rempp, P.; Benoit, H., *Macromolecules* **1972**, *5* (5), 627-635.
60. Enders, S.; Langenbach, K.; Schrader, P.; Zeiner, T., *Polymers* **2012**, *4* (1), 72-115.
61. Yang, J.; Peng, C.; Liu, H.; Hu, Y.; Jiang, J., *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *244* (2), 188-192.
62. Arya, G.; Panagiotopoulos, A. Z., *Macromolecules* **2005**, *38* (25), 10596-10604.
63. Cowie, J. M. G.; Horta, A.; McEwen, I. J.; Prochazka, K., *Polymer Bulletin* **1979**, *1* (5), 329-335.
64. Okumoto, M.; Terao, K.; Nakamura, Y.; Norisuye, T.; Teramoto, A., *Macromolecules* **1997**, *30* (24), 7493-7499.

65. Okumoto, M.; Tasaka, Y.; Nakamura, Y.; Norisuye, T., *Macromolecules* **1999**, 32 (22), 7430-7436.
66. Tasaka, Y.; Okumoto, M.; Nakamura, Y.; Norisuye, T., *Polym. J* **2008**, 40 (7), 634-639.
67. Orofino, T. A.; Wenger, F., *The Journal of Physical Chemistry* **1963**, 67 (3), 566-575.
68. Yokoyama, H.; Takano, A.; Okada, M.; Nose, T., *Polymer* **1991**, 32 (17), 3218-3224.
69. Alessi, M. L.; Bittner, K. C.; Greer, S. C., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, 42 (1), 129-145.
70. Colombani, O.; Langelier, O. I.; Martwong, E.; Castignolles, P., *Journal of Chemical Education* **2010**, 88 (1), 116-121.
71. Huglin, M. B., *Light Scattering from Polymer Solutions*. Academic Press: London, New York, 1972.
72. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K., *Progress in Polymer Science* **2001**, 26 (3), 337-377.
73. Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Gaynor, S. G., *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, 18 (12), 1057-1066.
74. Pelley, R. L. Process for the Preparation of Substituted Di(isocyanatophenyl) Ureas. July 31, 1956.
75. Colombani, O.; Bouteiller, L., *New Journal of Chemistry* **2004**, 28 (11), 1373-1382.
76. Brown, W., *Light Scattering: Principles and Development*. Clarendon Press: Oxford, U.K.: Oxford, 1996.
77. Lortie, F.; Boileau, S.; Bouteiller, L.; Chassenieux, C.; Lauprêtre, F., *Macromolecules* **2005**, 38 (12), 5283-5287.
78. Zhao, D.; Moore, J. S., *Organic & Biomolecular Chemistry* **2003**, 1 (20), 3471-3491.
79. Pérez-Folch, J.; Subirana, J. A.; Aymami, J., *J Chem Crystallogr* **1997**, 27 (6), 367-369.
80. Terech, P.; Coutin, A., *Langmuir* **1999**, 15 (17), 5513-5525.
81. Pedersen, J., *Journal of Applied Crystallography* **2000**, 33 (3 Part 1), 637-640.
82. Wang, Z. G.; Safran, S. A., *The Journal of Chemical Physics* **1988**, 89 (8), 5323-5328.
83. Bershtein, V. A. E. V. M., *Differential scanning calorimetry of polymers : physics, chemistry, analysis, technology*. Ellis Horwood: New York, 1994.
84. Dingenouts, N.; Klyatskaya, S.; Rosenfeldt, S.; Ballauff, M.; Höger, S., *Macromolecules* **2009**, 42 (15), 5900-5902.
85. Kuwahara, N.; Nakata, M.; Kaneko, M., *Polymer* **1973**, 14 (9), 415-419.
86. Saeki, S.; Kuwahara, N.; Konno, S.; Kaneko, M., *Macromolecules* **1973**, 6 (2), 246-250.

5) *Supporting information - publication 2*

Supporting Information on the paper

**Supramolecular polystyrene bottle-brushes in
cyclohexane : synthesis, 1D self-assembly and
critical solubility temperature**

Sylvain Catrouillet, Laurent Bouteiller, Erwan Nicol, Taco Nicolai, Sandrine Pensec,

*Boris Jacquette, Maël Le Bohec and Olivier Colombani**

Synthesis of the polymers

Kinetic monitoring of the ATRP polymerization of S_{14} -Br and S_{34} -Br

A linear evolution of $\ln([M]_0/[M])$ with t was observed for S_{14} -Br (Figure S43), indicating that the concentration of radicals remains constant throughout the reaction. In the case of S_{34} -Br (Figure S44), $\ln([M]_0/[M])$ was not linear with t , indicating that the concentration of radicals decreases during the reaction. This may be due to some irreversible termination reactions and/or to pollution of the reaction medium by oxygen during the sampling. Nevertheless, for both polymerizations, M_n increased linearly with conversion (Figure S45 and Figure S46 respectively) and was in good agreement with the theoretical molecular weight. Finally, the dispersity remained low throughout the polymerization and more than 90% of the chain ends were functionalized with a

bromine in both cases according to ^1H NMR. All criteria thus backup a controlled polymerization for both reactions.

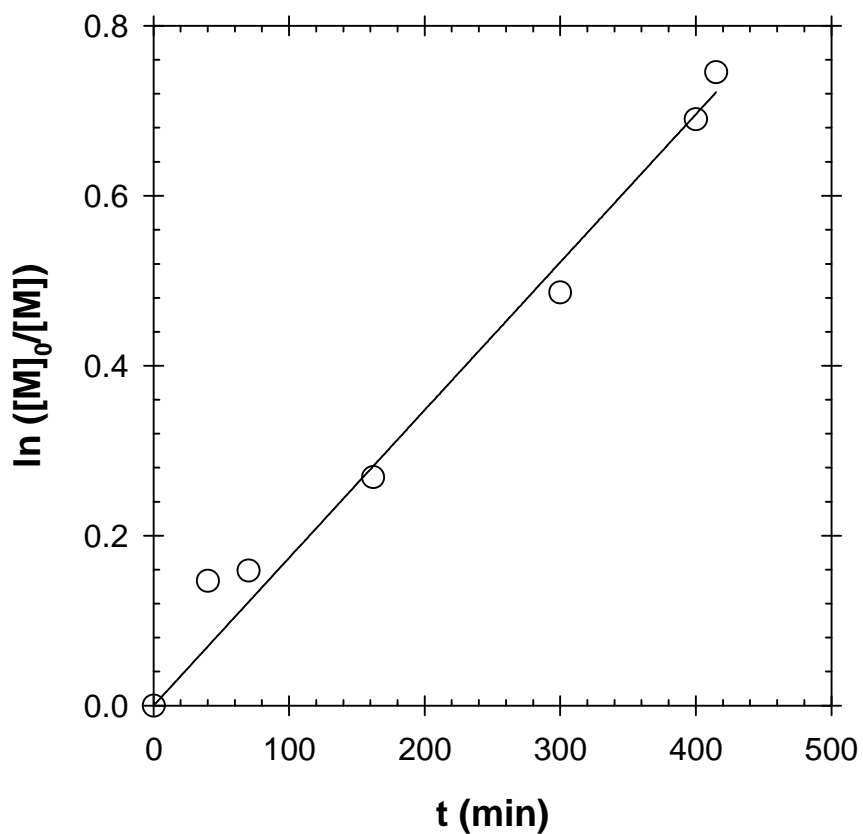


Figure S43. Kinetic plot for the polymerisation of styrene into $S_{14}\text{-Br}$ using 1-phenylethyl bromide as initiator at $70\text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{Styrene}]/[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}]/[\text{initiator}] = 20/1/0.24/0.25$. 10 %wt of anisole relative to styrene was added as internal standard.

The line is a linear regression best fit.

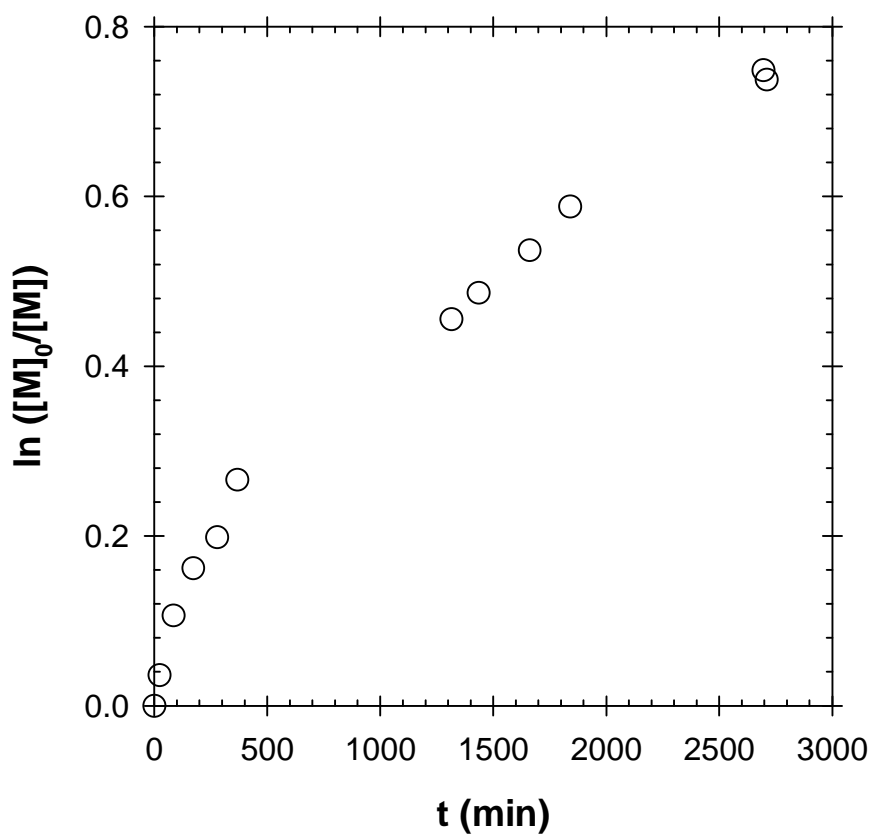


Figure S44. Kinetic plot for the polymerization of styrene into $S_{34}\text{-Br}$ using 1-phenylethyl bromide as initiator at 70 °C $[\text{Styrene}]/[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}]/[\text{initiator}] = 60/1/0.25/0.25$. 10%wt of anisole relative to styrene was added as internal standard.

The line is a linear regression best fit.

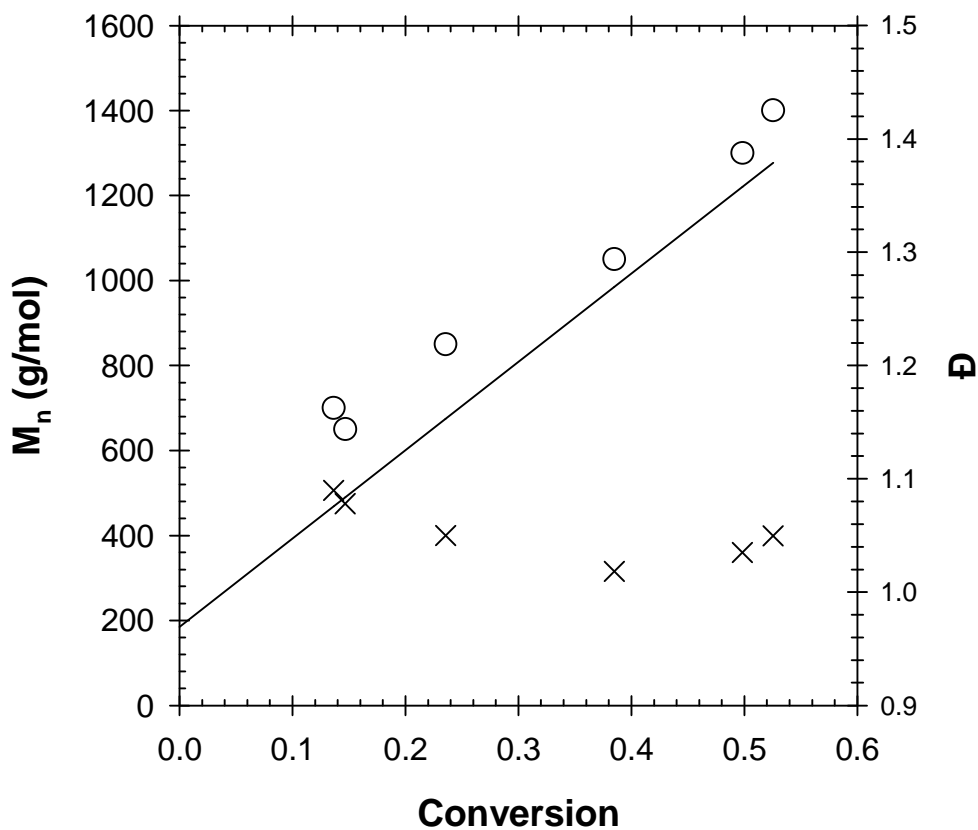


Figure S45. Evolution of M_n experimental (O), M_n theoretical (—) and (x) dispersity D with conversion for the polymerization of styrene into S_{14} -Br with 1-phenylethyl bromide as an initiator at 70 °C $[\text{Styrene}]/[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}]/[\text{initiator}] = 20/1/0.24/0.25$.

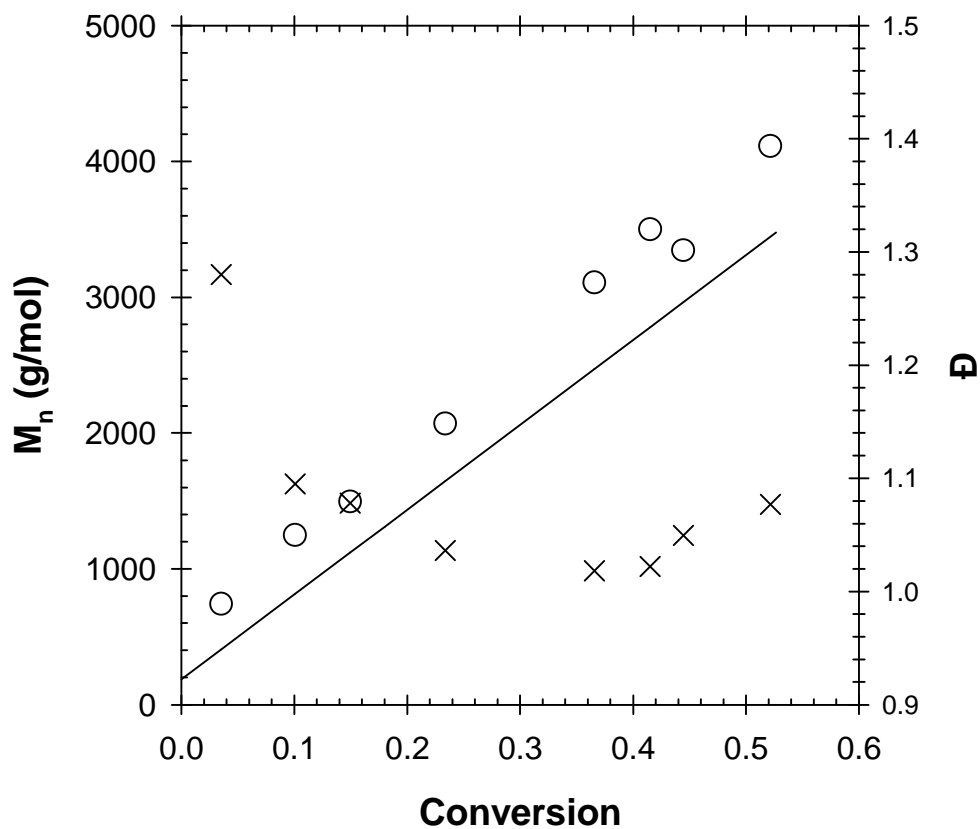


Figure S46. Evolution of (O) M_n experimental, (—) M_n theoretical and (x) dispersity D with conversion for the polymerization of styrene into S_{34} -Br with 1-phenylethyl bromide as an initiator at 70 °C $[Styrene]/[CuBr]/[PMDETA]/[initiator] = 60/1/0.25/0.25$.

Verification of the quantitative functionalization of S-Br into S-N₃ and S-NH₂ by ¹HNMR

The case of S₁₄ is described below as a representative example. Similar spectra were obtained for S₃₄.

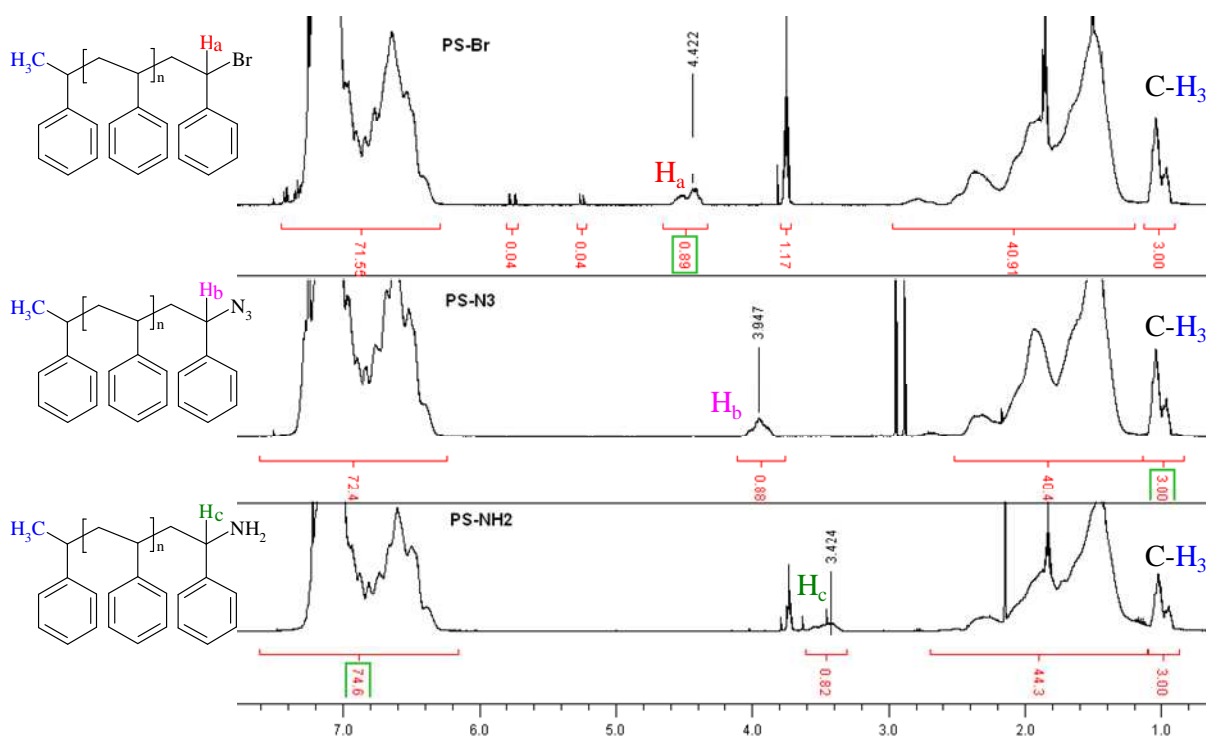


Figure S47. ¹H NMR spectra of S₁₄-Br, S₁₄-N₃ and S₁₄-NH₂ respectively from top to bottom.

Upon transformation of S₁₄-Br into S₁₄-N₃, the signal at 4.42 ppm (-CH-Br) disappeared while a new resonance at 3.95 ppm (-CH-N₃) was observed (Figure S47).¹ The azido-functionality was then reduced in an amino-functionality; which was evidenced in ¹H NMR by the replacement of the resonance at 3.95 ppm with a resonance at 3.46 ppm (-CH-NH₂) (Figure S47).² In Fourier Transformed Infra Red

Spectroscopy (FTIR) the band at 2100 cm^{-1} , characteristic of the azido-functionality, disappeared (Figure S48).

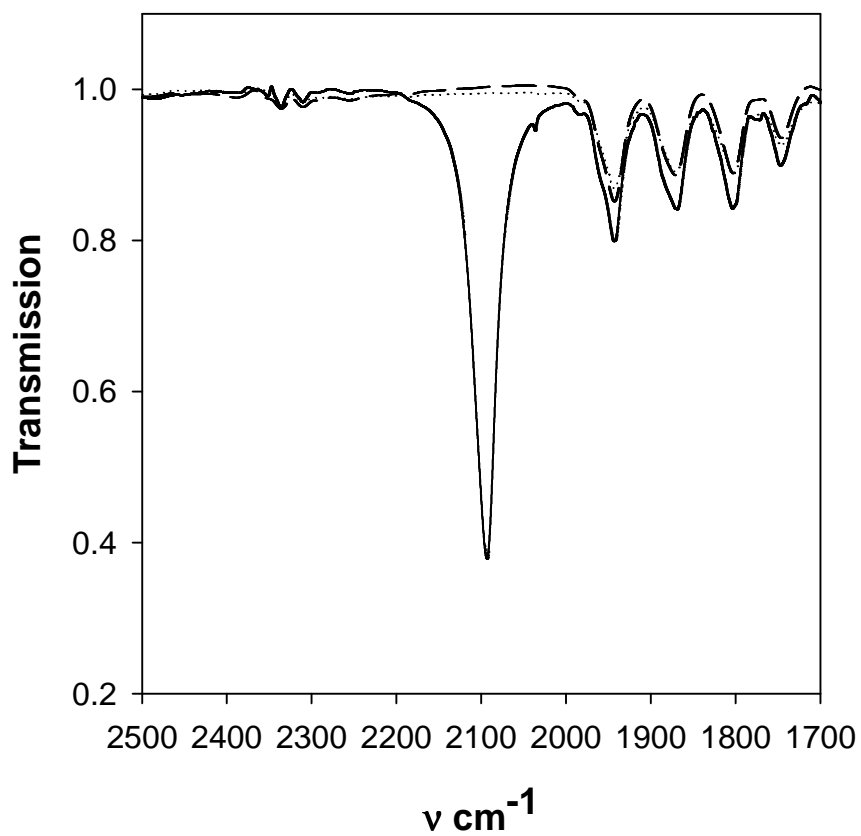


Figure S48. FTIR spectra of $S_{14}\text{-Br}$ (···), $S_{14}\text{-N}_3$ (—) and $S_{14}\text{-NH}_2$ (---)

Characterization of the self-assembly in cyclohexane by light scattering

Typical angular dependencies of the scattered light for $S_{14}U_3S_{14}$ and $S_{34}U_3S_{34}$ in cyclohexane at 50°C

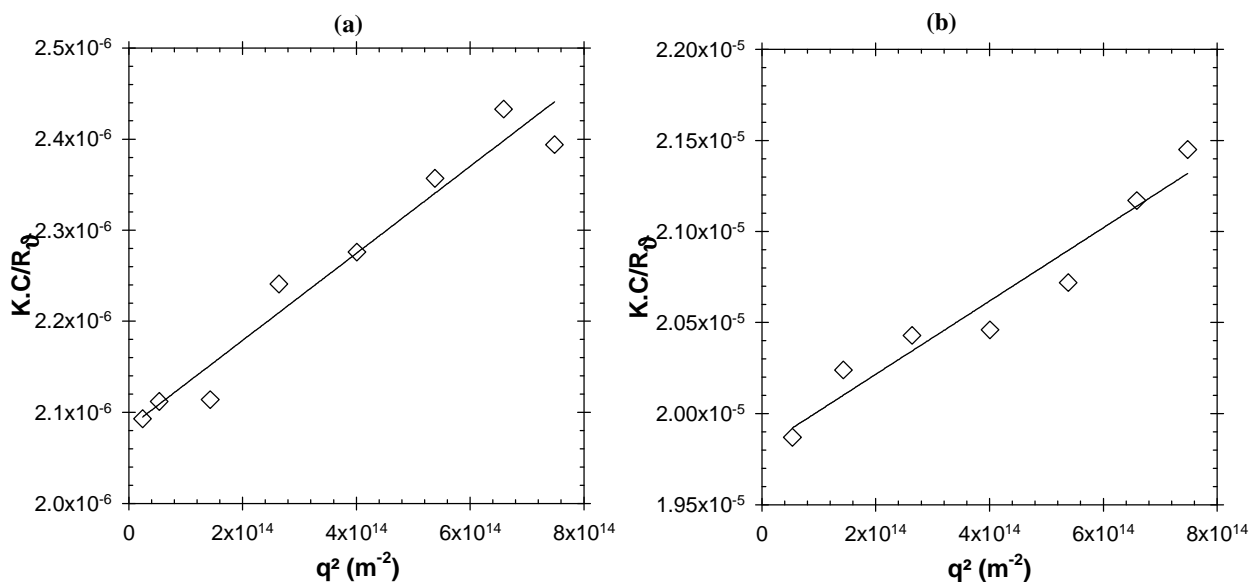


Figure S49. Evolution of $K.C/R_\theta$ (a) for $S_{14}U_3S_{14}$ and (b) $S_{34}U_3S_{34}$ as a function of q^2 obtained by light scattering at 50°C and 5 g/L. The lines were obtained by linear regression.

Distributions of hydrodynamic radii (R_h) for $S_{34}U_3S_{34}$ and $S_{14}U_3S_{14}$

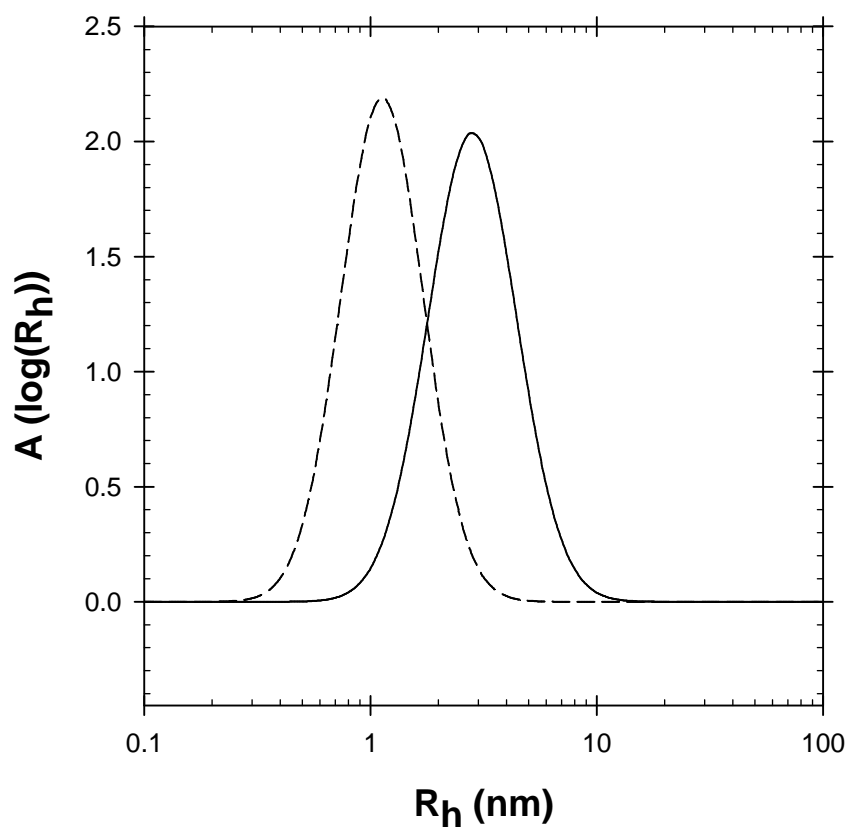


Figure S50. Representative distributions of hydrodynamic radii obtained by DLS (see Materials and Methods) for $S_{34}U_3S_{34}$ (---) and $S_{14}U_3S_{14}$ (—) in cyclohexane at $c = 5\text{g/L}$ and $\theta = 90^\circ$. The distributions were insensitive to the polymer concentration or observation angle.

Characterization of the self-assembly of S₁₄U₃S₁₄ in cyclohexane by small angle

neutron scattering

*Form factor for long and rigid rods with a circular cross-section and a uniform scattering length density profile.*³

The first model used to fit the SANS data for S₁₄U₃S₁₄ was that of rigid rods with a circular cross-section and a uniform scattering density profile:

$$I = \frac{\pi.c.\overline{\Delta b^2}}{q} \cdot \frac{n_L.M_0}{N_A} \left[\frac{2.J_1(qr)}{qr} \right]^2$$

where c is the rod concentration ($c = 16.4.10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$), n_L is the number of molecules per unit length of the rod ($\text{molecules.}\text{\AA}^{-1}$), M_0 the weight-average molecular weight of one molecule ($M_0 = 3450 \text{ g/mol}$ for S₁₄U₃S₁₄), $\overline{\Delta b^2}$ is its specific contrast ($\overline{\Delta b^2} = 2.87 \cdot 10^{21} \text{ cm}^2.\text{g}^{-2}$ for PS in d₁₂-cyclohexane, the contribution of the core being negligible), $N_A = 6.022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ is Avogadro's number, r is the radius of the cross section (\AA), and J_1 is the Bessel function of first kind. The fit (Figure S51) was performed with n_L and r as adjustable parameters and afforded the following values: $r = 26 \text{ \AA}$ and $n_L = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$. The number of molecules in the section of the rod can be estimated by $n = e.n_L = 0.6 \approx 1$, with $e = 4.6 \text{ \AA}$ being the typical distance between two hydrogen bonded urea molecules.⁴

Form factor for hairy cylindrical micelles

The second model used to fit the SANS data for S₁₄U₃S₁₄ was that of hairy cylindrical rods:⁵

$$F_{mic}(q) = N^2 \beta_s^2 F_s(q) + N \beta_c^2 F_c(q) + 2N^2 \beta_s \beta_c S_{sc}(q) + N(N-1) \beta_c^2 S_{cc}(q)$$

where $N = \frac{\pi R^2 L}{V_s}$ is the aggregation number, R is the average radius of the cylindrical particles, L is their length ($L \gg R$), $\beta_s = V_s(\rho_s - \rho_{solv})$ and $\beta_c = V_c(\rho_c - \rho_{solv})$ are the total excess scattering lengths of a block in the cylindrical core and in the corona, respectively. V_s and V_c are the volumes of a block in the core and in the corona, respectively. ρ_s and ρ_c are the corresponding scattering length densities and ρ_{solv} is the scattering length density of the surrounding solvent.

$$F_s(q) = F_{cs}(q, R) \cdot F_L(q, L) \quad \text{where} \quad F_{cs}(q, R) = \left(\frac{2B_1(qR)}{qR} \right)^2,$$

$$F_L(q, L) = 2 \frac{\text{Si}(qL)}{qL} - \left(2 \frac{\sin\left(\frac{qL}{2}\right)}{qL} \right)^2, \quad B_1 \text{ is the first order Bessel function and}$$

$$\text{Si}(x) = \int_0^x t^{-1} \sin t dt.$$

$$F_c(q) = \frac{2(e^{-y} - 1 + y)}{y^2} \quad \text{where } y = (qR_g)^2$$

$$S_{cc}(q) = \psi(qR_g) \frac{2B_1(qR)}{qR} B_0(q(R + R_g)) F_L(q, L) \quad \text{where } \psi(z) = \frac{1 - e^{-z}}{z}, \quad R_g \text{ is the radius of}$$

gyration of the block in the corona, and B_0 is the zeroth order Bessel function;

$$S_{cc}(q) = [\psi(qR_g) B_0(q(R + R_g))]^2 F_L(q, L).$$

The following values were estimated from the molar mass, the polystyrene density and the scattering length densities:

$$V = V_s + V_c = 2860 \text{ \AA}^3$$

$$\rho_{solv} = 6.70 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}; \quad \rho_s = \rho_c = 1.34 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$$

The fit (Figure S51) was performed with d , L , R , R_g and V_s as adjustable parameters and afforded the following values:

Troisième partie : Résultats et discussions

$$d = 0.8$$

$$L = 640 \text{ \AA}$$

$$R = 8.6 \text{ \AA}$$

$$R_g = 14 \text{ \AA}$$

$$V_s = 700 \text{ \AA}^3$$

The distance between two consecutive molecules assembled in the rod can be estimated by $\delta = \frac{2V_s}{\pi R^2} = 6 \text{ \AA}$ which is close to the typical distance between two hydrogen bonded urea molecules (4.6 \AA).⁴

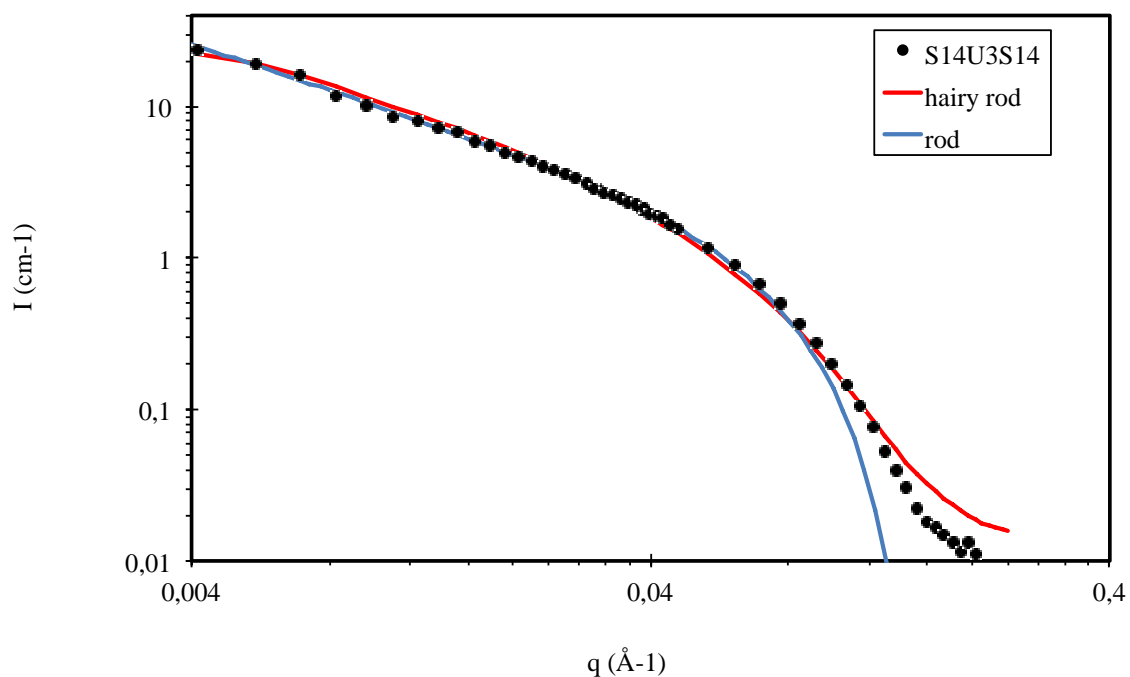


Figure S51. SANS intensity (I) versus scattering vector (q) for a solutions of $S_{14}U_3S_{14}$ (\bullet) in d_{12} -cyclohexane at 16.4 g/L and 21°C. Fit with the form factor of a rod of circular cross-section and homogeneous contrast (blue line) or of a hairy micelle (red line).

Effect of temperature on solubility**Determination of the cloud point T_p of $S_{34}U_3S_{34}$ in cyclohexane at different concentrations**

The molar mass of $S_{34}U_3S_{34}$ aggregates was not significantly affected by temperature until it precipitated (Figure S52). Smaller temperature increments in the vicinity of the critical temperature might have revealed some effect in this region due to intermolecular attractive interactions, but this was out of the scope of this paper.

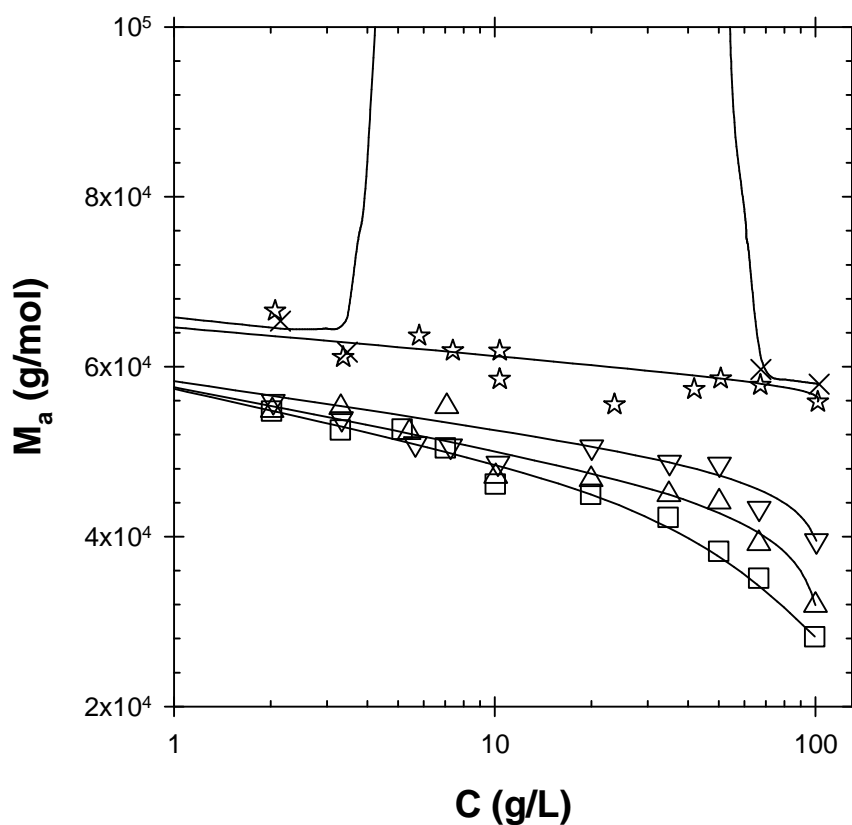


Figure S52. Evolution of the apparent molar mass of $S_{34}U_3S_{34}$ as a function of the concentration at 50°C (\square), 40°C (\triangle), 30°C (∇), 20°C (\star) and 18°C (\times) measured at 90°. The lines are the corresponding guides to the eyes.

References

1. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K., *Progress in Polymer Science* **2001**, 26 (3), 337-377.
2. Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Gaynor, S. G., *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, 18 (12), 1057-1066.
3. Terech, P.; Coutin, A., *Langmuir* **1999**, 15 (17), 5513-5525.
4. Pérez-Folch, J.; Subirana, J. A.; Aymami, J., *J Chem Crystallogr* **1997**, 27 (6), 367-369.
5. Pedersen, J., *Journal of Applied Crystallography* **2000**, 33 (3 Part 1), 637-640.

III) Synthèse et caractérisation de systèmes uréotoluène non-symétriques à base de polystyrène et de polyisobutylène

1) Introduction

Les précédents chapitres nous ont permis d'apprendre comment former des cylindres avec des systèmes auto-associatifs de type uréo-toluène symétriques décorés de bras polyisobutylène ou polystyrène. Nous avons mis en évidence l'importance de la force des liaisons hydrogène et de la gêne stérique sur l'association et en particulier la nécessité d'utiliser des bras polystyrène courts. Ce chapitre se concentre principalement sur la synthèse et la caractérisation de systèmes uréo-toluène non-symétriques. En effet, la formation de nanocylindres aux propriétés de Janus nécessite de fonctionnaliser le système auto-associatif par deux polymères différents et incompatibles.

Dans un premier temps, nous avons tiré avantage de la différence de réactivité des deux fonctions isocyanate du 2,4-TDI pour pouvoir le fonctionnaliser sélectivement d'un seul côté, et ainsi, obtenir des bisurées non symétriques. L'avantage de cette approche est que, bien qu'elle n'ait jamais été réalisée auparavant en tant que telle, elle reposait sur des réactions déjà décrites dans la littérature avant le début de cette thèse. Cependant, l'utilisation d'un système auto-associatif de type bisurée ne permet pas d'envisager la formation d'architectures cylindriques longues. C'est pourquoi, dans un second temps, nous avons développé une synthèse en six étapes permettant d'obtenir des trisurées non-symétriques. La difficulté rencontrée lors de cette synthèse a été que le précurseur de cœur trisurée ne présente pas de différence de réactivité entre les deux fonctions isocyanate contrairement au 2,4-TDI.

2) Résultats

a) Synthèse et étude en solution d'une bisurée non-symétrique

La synthèse d'une bisurée non symétrique fonctionnalisée d'un côté par un bras poly(isobutylène) et de l'autre par un bras poly(styrène) a été réalisée en cinq étapes selon le schéma représenté sur la Figure 53. Colombani et al.¹ ont montré que le 2,4 TDI

peut être fonctionnalisé sélectivement d'un seul côté en l'introduisant en excès et en ajoutant lentement une amine aromatique. Notre idée a consisté dans un premier temps à synthétiser un amorceur d'ATRP présentant une fonction amine aromatique selon le mode opératoire décrit par Haddleton et al.² Cette amine aromatique a ensuite été ajoutée lentement sur un excès de 2,4-TDI. Le solvant utilisé a été l'éther diéthylique sec qui présente l'avantage d'être un solvant des deux réactifs mais un mauvais solvant du produit visé B3 (Figure 53, step 3). B3 a ainsi pu être séparé facilement du 2,4-TDI en excès puis a pu être fonctionnalisé par du polyisobutylène α -amino-fonctionnel commercial. Lors de la dernière étape, le bras polystyrène a été polymérisé à partir de l'amorceur d'ATRP.

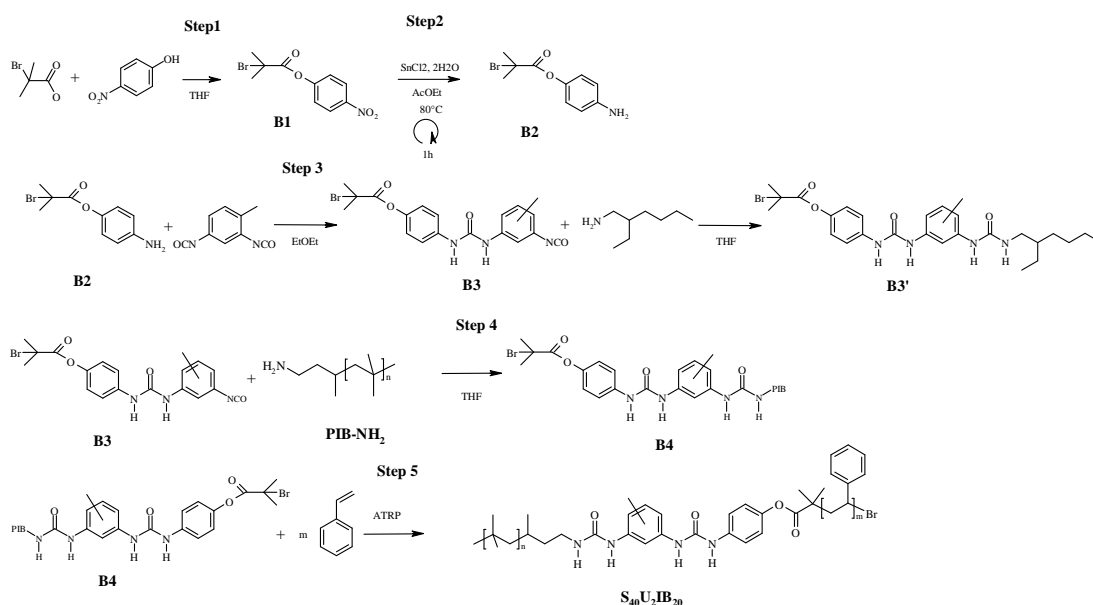


Figure 53. Schéma de principe de la synthèse de la bisurée non symétrique $S_{40}U_2IB_{20}$

Lors de la synthèse, des problèmes de dégradation dans le temps ont été observés pour le produit de la quatrième étape (B4), menant à une perte partielle de la fonctionnalisation au niveau de l'amorceur d'ATRP. Cette dégradation est peut-être due à la présence d'éthanol, utilisé comme solvant de précipitation de B4, et/ou d'eau dans ce produit qui a pu mener à une hydrolyse de la fonction ester de l'amorceur. La présence d'acide résiduel provenant d'étapes précédentes est aussi envisageable.

L'impossibilité d'éliminer le PIB non fonctionnel lors de la quatrième étape, ainsi que les problèmes de perte de fonctionnalité de B4 ont provoqué un fort écart entre le degré de polymérisation visé lors de la polymérisation du polystyrène et celui réellement obtenu. En effet, seule une partie de B4 était capable d'amorcer la polymérisation. Toutefois, le PIB non fonctionnel a pu être éliminé par plusieurs précipitations sélectives à l'issue de la 5^{ème} étape, ce qui a été confirmé par la présence d'une seule population en SEC. A la fois les problèmes de fonctionnalité de B4 et de fractionnement par précipitation au cours de l'étape 5 expliquent qu'un DP_n du polystyrène de 40 et un DP_n du PIB de 20 aient été obtenus d'après la RMN 1H alors que nous visions initialement un DP du PIB de 30 environ et un DP du polystyrène de 15. Malgré tout, une bisurée non-symétrique bien définie dont les caractéristiques ont pu être confirmées par RMN 1H et SEC a été obtenue : $S_{40}U_2IB_{20}$.

L'étude en diffusion de la lumière de $S_{40}U_2IB_{20}$ dans le cyclohexane a mis en évidence que cette bisurée s'auto-associe mais forme de très petits objets de $R_h = 6$ nm et de masse molaire $M_w = 74\ 000$ g/mol ; ce qui correspond à un nombre d'agrégation de 11 environ. La taille limitée des agrégats formés par $S_{40}U_2IB_{20}$ est tout à fait compatible avec les résultats obtenus pour la bisurée symétrique U_2PIB_2 décrits dans le chapitre 1.

b) Synthèse et étude en solution d'une trisurée non-symétrique

Afin d'obtenir des objets plus anisotropes nous avons ensuite développé la synthèse en 6 étapes d'une trisurée non symétrique fonctionnalisée d'un côté par un bras polyisobutylène et de l'autre par un bras polystyrène, voir Figure 54. Dans un premier temps, un précurseur de cœur trisurée, T_0 , a été synthétisé selon la méthode décrite dans le chapitre 2. Contrairement à ce qui est observé pour le 2,4-TDI, la réactivité de la deuxième fonction isocyanate de T_0 ne diminue pas lorsque la première a réagit. Des essais ont été réalisés où un mélange de PIB et de PS amino fonctionnel a été directement ajouté sur T_0 en espérant obtenir le produit non-symétrique par précipitations sélectives successives. Cependant, ces essais n'ont pas été concluants. De plus, il a été difficile de caractériser la pureté des différentes fractions obtenues avec les moyens disponibles. Une chromatographie 2D a été envisagée mais finalement abandonnée car trop difficile à mettre en place.

Pour favoriser la fonctionnalisation d'une seule fonction isocyanate de T_0 par le polyisobutylène, une solution très diluée de polyisobutylène α -amino-fonctionnel dans le THF sec a été ajoutée sur une solution la plus concentrée possible de T_0 en large excès (sept équivalents environ) dans un mélange de THF et de DMF. Le THF est un bon solvant du PIB mais il n'est pas un suffisamment bon solvant de T_0 , contrairement au DMF qui est un très bon solvant du précurseur mais un mauvais solvant du PIB. C'est pourquoi, nous avons fait un compromis et utilisé un mélange de THF et de DMF comme solvant du précurseur. Le produit obtenu, T_2 , a été isolé par précipitation dans l'acétone sec pour éliminer T_0 en excès sans hydrolyser les fonctions isocyanates restantes. Le produit obtenu a ensuite été séché. Le polystyrène α -amino-fonctionnel utilisé précédemment pour synthétiser $S_{14}U_3S_{14}$, $S_{14}-NH_2$, a été ajouté sur T_2 au cours de la sixième étape (Figure 54). Le produit obtenu a ensuite été précipité dans un premier temps dans l'éthanol afin d'éliminer les impuretés moléculaires. Cette première précipitation n'a ni permis d'éliminer le PS introduit en excès ni le PIB non fonctionnel résiduel. C'est pourquoi, une seconde précipitation à température ambiante puis à froid a été réalisée dans l'acétone qui est un mauvais solvant du PIB et un bon solvant du PS. Trois fractions ont ainsi été obtenues et été analysées par RMN 1H . La première fraction (T3a) a précipité à température ambiante et contient un large excès de PIB. Il n'est pas possible d'exclure qu'une petite proportion de trisurée symétrique à deux bras PIB soit présente dans cette fraction. Après récupération par filtration de cette fraction, le surnageant a été partiellement évaporé et stocké à $-18^\circ C$. Une seconde fraction (T3b) a précipité à basse température ($-18^\circ C$) et représente une très petite fraction de l'ensemble du produit. Après analyse en RMN 1H , le produit a révélé une très grande pureté. Un degré de polymérisation de 20 pour le bras polystyrène et de 40 pour le polyisobutylène a été déterminé ce qui était supérieur au DP_n attendu pour les deux blocs. Ceci est dû à l'étape de précipitation qui a fractionné le polymère. L'effet est très marqué pour les bras PIB à cause de la forte dispersité du PIB- NH_2 commercial utilisé. Dans le cas du bras PS, il est possible d'imaginer que les copolymères présentant les bras PS les plus courts ont précipité à température ambiante, ce qui n'a laissé en solution que les copolymères présentant les bras PS les plus longs. La troisième fraction n'a pas été analysée.

Troisième partie : Résultats et discussions

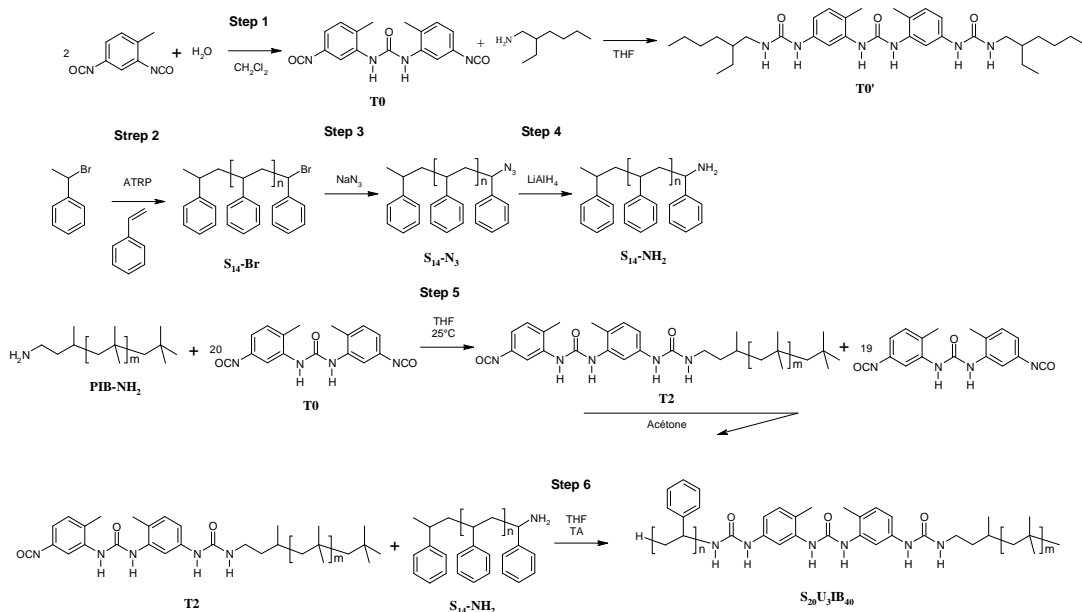


Figure 54. Schéma de principe de la synthèse de la trisurée non symétrique $S_{20}U_3IB_{40}$.

L'auto-association de $S_{20}U_3IB_{40}$ (fraction T3b) en solution dans le cyclohexane a ensuite été étudiée en diffusion de la lumière. Celle-ci a révélé que la masse molaire des agrégats de $22.5 \cdot 10^4$ g/mol ne variait pas avec la concentration et correspondait à un nombre d'agrégation de 40.

La trisurée $S_{20}U_3IB_{40}$ s'associe nettement plus fortement en solution dans le cyclohexane que la bisurée $S_{40}U_2IB_{20}$ (Figure 55). Cependant, l'effet du passage d'une bisurée à une trisurée sur l'association est beaucoup moins spectaculaire ici que dans le cas d' U_2PIB_2 et U_3PIB_2 décorées toutes les deux par deux bras PIB. Or, l'étude menée sur $S_{34}U_3S_{34}$ et $S_{14}U_3S_{14}$ a mis en évidence que l'encombrement des bras PS réduit considérablement l'auto-association des trisurées. L'ensemble de ces informations semble indiquer que la gêne stérique due aux bras PS soit le facteur limitant le nombre d'agrégation de la trisurée non symétrique $S_{20}U_3IB_{40}$. Un seul bras paraît suffire pour diminuer considérablement l'association de cette trisurée par rapport à U_3PIB_2 . Il est à noter toutefois que le degré de polymérisation des bras PIB de $S_{20}U_3IB_{40}$ est significativement supérieur à ceux de U_3PIB_2 ; ce qui peut aussi expliquer en partie la diminution du nombre d'agrégation de cette trisurée non symétrique.

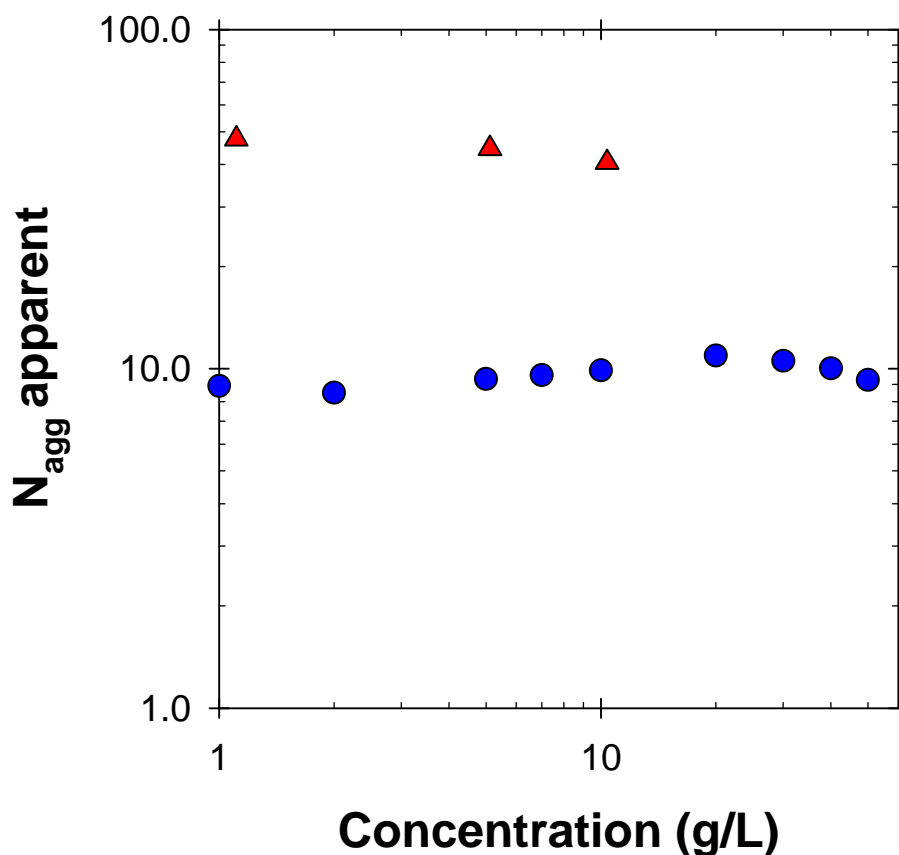


Figure 55 : Evolution du nombre d'agrégation de ● $S_{40}U_2IB_{20}$ et de ▲ $S_{20}U_3IB_{40}$ avec la concentration.

c) Etude de la ségrégation de phase en masse

Une étude en masse a ensuite été menée sur ces deux systèmes pour vérifier si, en l'absence de solvant, la ségrégation de phase avait lieu. Pour cela l'incompatibilité entre des bras PS et PIB a été calculée dans un premier temps. Ainsi, nous avons calculé pour le système bisurée non-symétrique ($S_{40}U_2IB_{20}$), une incompatibilité $\chi_{PS-PIB} \sim 0,55$ et pour le système trisurée non-symétrique $\chi_{PS-PIB} \sim 0,47$. Le produit du paramètre d'interaction de Flory-Huggins par le degré de polymérisation moyen des bras polymères (χN), lorsqu'il est supérieur à 2, prédit une ségrégation de phase forte des deux homopolymères.³ Ce produit vaut pour $S_{40}U_2IB_{20}$ $\chi N \sim 18$ et pour $S_{20}U_3IB_{40}$ $\chi N \sim 14$, ce qui confirme une très forte incompatibilité entre les bras polystyrène et polyisobutylène.

Une étude en RMN du solide en collaboration avec Cédric Lorthioir (UMR7182) a montré pour le système $S_{40}U_2IB_{20}$, une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Un domaine de PIB pur a été mis en évidence. Dans le cas du domaine PS, il n'est pas totalement exclu que ce domaine soit pollué par une fraction faible de PIB. Une étude en DSC, en collaboration avec Olivier Boyron (UMR 5265), est en cours pour confirmer ces résultats avec une autre technique.

Bien que la ségrégation de phase ait lieu en masse, il n'est pas certain qu'elle ait bien lieu en solution puisque le solvant peut permettre de compatibiliser les deux polymères. C'est pourquoi il nous reste à démontrer cette ségrégation de phase et donc les propriétés de Janus du système en solution.

3) *Conclusion*

A partir de réactions déjà décrites ou adaptées il nous a été possible de synthétiser en cinq étapes une bisurée non-symétrique. L'avantage de cette méthode de synthèse est qu'elle tire partie de la différence de réactivité des deux fonctions isocyanate du 2,4-TDI pour le fonctionnaliser sélectivement d'un seul côté sans étapes de protection/déprotection. De plus, les cinq étapes de la synthèse ont consisté à faire réagir des molécules organiques sur des molécules organiques ou sur des polymères. Il n'y a donc eu aucune réaction de polymères sur des polymères qui sont des réactions qui sont plus difficiles à rendre complètes et dont les produits sont souvent difficiles à purifier. Cette synthèse présente de plus l'intérêt de permettre une grande variété de combinaisons de polymères fonctionnalisant la bisurée, l'un des polymères devant présenter une fonctionnalité amine et l'autre devant être polymérisable par ATRP. L'étude en solution dans le cyclohexane de l'auto-association du système par diffusion de la lumière a montré, comme on pouvait s'y attendre, que le système auto-associatif bisurée ne permet pas de former des objets anisotropes ($N_{agg} = 11$) car la force des quatre liaisons hydrogènes des bisurées n'est pas suffisante pour compenser la gêne stérique des bras latéraux polymères.

Dans un second temps, nous avons mis au point la synthèse d'une trisurée non-symétrique. Cette fois aucune différence de réactivité entre les deux fonctions isocyanate du précurseur de cœur trisurée n'existait, mais l'utilisation d'un large excès de ce précurseur combiné à des étapes de précipitations sélectives a permis d'obtenir la

trisurée non symétrique souhaitée $S_{20}U_3IB_{40}$. Son auto-association en solution dans le cyclohexane a mis en évidence la formation d'objets plus longs ($N_{agg} = 40$, longueur ~ 20 nm) que dans le cas de la bisurée ($N_{agg} = 11$), impliquant un caractère légèrement anisotrope. Cependant, l'association de $S_{20}U_3IB_{40}$ reste assez limitée, probablement à cause de l'encombrement stérique du bras PS qui reste très marqué.

Il nous reste à mettre en évidence le caractère Janus de ce système. Nous avons pour l'instant montré une ségrégation de phase en masse des deux systèmes non-symétriques à travers les expériences de DSC. Cependant, le caractère Janus des objets formés n'a pour le moment pas été mis en évidence en solution. Trois méthodes de mises en évidence sont actuellement en cours de réalisation et sont détaillées dans la partie « Perspectives ».

Références

1. Colombani, O.; Bouteiller, L., *New Journal of Chemistry* **2004**, 28 (11), 1373-1382.
2. Haddleton, D. M.; Waterson, C., *Macromolecules* **1999**, 32 (26), 8732-8739.
3. Bates, F. S., *Science* **1991**, 251 (4996), 898-905.

4) *Publication 3 : soumission prévue en décembre 2014*

Bisureas And Trisureas Decorated By Two Different Polymer Arms: Towards Supramolecular Janus Bottle-Brushes ?

*Sylvain Catrouillet^a, Laurent Bouteiller^b, Cédric Lorthioir^c, Erwan Nicol^a, Taco
Nicolai^a, Sandrine Pensec^b and Olivier Colombani^{a,*}*

^a LUNAM Université, Université du Maine, IMMM – UMR CNRS 6283, Université du
Maine, av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France.

^b UPMC Univ Paris 6, UMR 7610, Chimie des Polymères, 75005 Paris, France, and
CNRS, UMR 7610, Chimie des Polymères, 75005 Paris, France

^c UMR7182

KEYWORDS. Self-assembly, urea, supramolecular, bottle-brush, nanotubes, Janus
properties.

Introduction

Janus particles are colloids consisting of two sides with different chemistry or polarity.¹⁻² Their non centro-symmetric structure gives them fascinating properties such as the ability to stabilize liquid-liquid or gas-liquid interfaces much better than homogeneous particles³⁻⁵ because they combine the Pickering effect⁶⁻⁷ with an

amphiphilic character. However, most Janus particles reported in the literature exhibit a spherical or weakly anisotropic shape.⁸⁻¹⁰ The elaboration of anisotropic Janus particles such as cylinders, particularly at the nanoscale, is indeed not straightforward. The first convincing method leading to polymeric Janus nanocylinders has been proposed by Müller et al.¹¹⁻¹² Their synthetic strategy consists in preparing ABC triblock copolymers by anionic polymerization; organizing them in bulk into a complex morphology where the A and C blocks form a lamellar phase and the B block forms cylinders between the lamellae; cross-linking the B blocks; and finally dispersing the Janus cylinders in solution by sonication. This technique does work, leading to Janus cylinders which remain as individual particles in a non selective solvent or self-assemble into very long one-dimensional superstructures in a selective solvent. However, this preparation method requires demanding synthetic efforts followed by a complex processing of the triblock copolymers into particles. Moreover, the length of the cylinders is determined by the sonication process and is not really controlled.

An interesting alternative approach to construct complex structures is to rely on supramolecular chemistry, where rather simple building blocks self-assemble through non covalent interactions into much more complex structures¹³⁻¹⁷. In this context, Perrier et al. have recently shown that Janus nanocylinders could be prepared more easily by self-assembly of cyclic-oligopeptides decorated with two incompatible polymer arms¹⁸. The cyclic-oligopeptides stacked on each other by strong cooperative hydrogen bonds, leading to supramolecular nanotubes, whereas the polymer arms phase-segregated and generated the Janus character of the cylinders as proven by NOESY NMR¹⁹⁻²⁰ in particular. The synthesis of the cyclic oligopeptides however requires the use of solid-supported peptide synthesis²¹⁻²² which is rather expensive and limited to small amounts of material.

It has been shown very recently that bisureas²³ and trisureas,²⁴⁻²⁵ consisting of respectively two or three urea molecules separated by rigid aromatic rings, could be decorated by polymeric side-chains in a rather straightforward way. These molecules self-assemble in solution to form supramolecular structures whose extent of aggregation results from a balance between the strength of the hydrogen bonding units and the steric hindrance caused by the polymeric side-chains. Thus, bisureas decorated by two short poly(isobutylene) (PIB) side-chains form small structures (aggregation number, $N_{agg} = 11$), whereas trisureas decorated by the same PIB side-chains result in very long and rigid bottle brushes with a persistence length of more than 300 nm ($N_{agg} > 600$).²⁴ In between, trisureas decorated with two short polystyrene (PS) side-chains formed very small structures with a degree of polymerization of the side-chains of 34, but bottle-brushes of respectable size ($N_{agg} = 100$, length ~ 50 nm, $R_h = 12$ nm) when the degree of polymerization of the PS arms is reduced to 14.²⁶

Considering how much simpler it is to synthesize symmetrical bisureas and trisureas compared to cyclic oligopeptides, we investigated the possibility to prepare non symmetrical bisureas and trisureas decorated by two polymer arms of different chemical natures in the future prospect of forming supramolecular Janus bottle-brushes with these building blocks. PS and PIB were selected for this study because these polymers are known to be incompatible and do not contain polar groups which may interact with the formation of hydrogen bonds. A non symmetrical bisurea ($S_{40}U_2IB_{20}$) and a non symmetrical trisurea ($S_{20}U_3IB_{40}$), were both prepared by combining Atom Transfer Radical Polymerization and rather simple organic chemistry steps, relying on different strategies (Figure 1). The incompatibility of the PS and PIB arms was first verified in the bulk by nuclear magnetic resonance (NMR) and differential scanning calorimetry (DSC), whereas their self-assembly in solution was studied by light scattering in

cyclohexane. NMR studies are currently underway to probe the Janus character of the assemblies directly in solution.

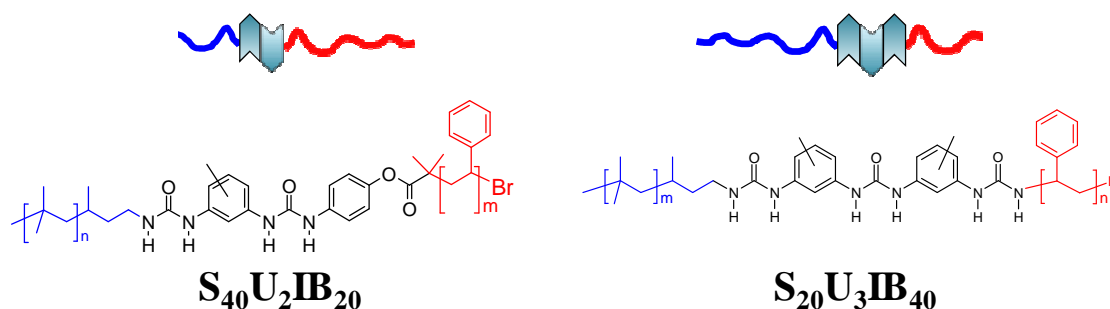


Figure 1. Schematic representation and chemical structures of S₄₀U₂IB₂₀ and S₂₀U₃IB₄₀ molecules. S stands for polystyrene and IB for polyisobutylene, the subscripts corresponding to the number average degrees of polymerization of each block. U₂ corresponds to a bisurea self-assembling unit and U₃ to a trisurea.

Materials and Methods

Materials. Analytical grade solvents were used in all cases. The solvents were dried over calcium hydride (THF and ether) or over phosphorous pentoxide (acetone) and subsequently distilled. 4-nitrophenol (Acros 99%), Ethylhexylamine (EHA, Aldrich 98%), bromoisobutyryl bromide (Aldrich 98%), Sn^{II}Cl₂ (Aldrich 98%, dihydrated), 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI, Aldrich 98%), triethylamine (Aldrich, 99%), sodium azide (Aldrich 99%), lithium aluminum hydride (LiAlH₄, Aldrich 95%), CuBr (Aldrich 99.99%), CuBr₂ (Acros 99%), *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, Acros 99%), 1-phenylethyl bromide (Aldrich 97%), and silica gel (column chromatography grade, Aldrich) were used as received. 4-*n*-Butylaniline (Aldrich) and styrene (Aldrich) were distilled under reduced pressure before use. Millipore water was used (deionized water, resistance > 18MΩ). The amino-functional poly(isobutylene)

(PIB-NH₂, Kerocom PIBA, ~60% w/w solution in hydrocarbons) was kindly supplied by BASF.

Synthesis.

Non-symmetrical bisurea S₄₀U₂IB₂₀.

The synthesis of the bisurea functionalized on one side with a polystyrene arm and on the other with a polyisobutylene arm was done in 5 steps, see Figure 2.

B1. 4-Nitrophenol (27.62g, 0.2 moles), triethylamine (30mL, 0.22moles) and dry THF, (400mL) were placed in a 3 necked round bottom flask. Pure bromoisbutyryl bromide (27mL 0.22moles) was added slowly under stirring at room temperature. A white precipitate of triethylammonium bromide was formed. After 6h of stirring at room temperature, the triethylammonium bromide precipitate was removed by filtration and THF was removed from the filtered solution by rotating evaporation. 45.7g of a light brown powder was finally obtained after recrystallization from methanol (yield = 80%).

¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31 (d, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 2H, Ar-H), 2.09 (s, 6H, 2 CH₃).

B2. *B1* (9.5009 g, 0.033 mol) and Sn^{II}Cl₂·2H₂O (37.2218g, 0.16 mol) were dissolved in ethyl acetate (170 mL). The mixture was heated under reflux for 1h at 80 °C. It was subsequently cooled and made alkaline (pH 8-9) using an aqueous solution of 5% sodium bicarbonate. Distilled water (200 mL) was added and the ethyl acetate layer was separated, washed with saturated brine solution (3 × 200 mL) followed by distilled water (2 × 200 mL) and finally dried with magnesium sulfate. Ethyl acetate was removed in vacuo yielding a slightly brown crystalline product. The crude product was used without further purification as no recrystallizing solvent could be found. Yield = 8.5 g (87%).

Troisième partie : Résultats et discussions

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.91 (d, 2H, Ar-*H*), 6.67 (d, 2H, Ar-*H*), 3.48 (s, 2H, NH_2), 2.05 (s, 6H, 2 CH_3).

B3. A solution of *B2* (7.0136g, 0.027 mol) in dry diethyl ether (125 mL) was added over 8 hours at room temperature and under argon to a stirred solution of 2,4-TDI (23.63g, 0.136 mol) in dry diethyl ether (30 mL). After stirring overnight at room temperature, a white precipitate formed. It was quickly filtered on a fritted funnel, rinsed with dry diethyl ether (3×50 mL), and dried under vacuum yielding 5.57 g of a white solid (yield = 48%).

B3'. No purification or characterization of *B3* could be done because of the moisture sensitivity of the product due to its remaining isocyanate function. Therefore a small amount of *B3*, typically 1 mg, was reacted with an excess of 2-ethylhexylamine (EHA) following a method described by Colombani et al²⁷ (*B3'*). After this step, the final mixture is free of isocyanate functions and can be analyzed directly by ^1H NMR (see Figure S1 on Supporting Informations).

^1H NMR (400MHz, $\text{CDCl}_3/d_6\text{-DMSO}$) of *B3'*: δ (ppm) = 8.67 (2s, 2H, N-*H*), 7.962 (d, 1H, Ar-*H*, $J=2\text{Hz}$), 7.60 (s, 1H, N-*H*), 7.56 (d, 2H, Ar-*H*, $J=8.8\text{Hz}$), 7.22 (dd, 1H, Ar-*H*, $J=8.4\text{Hz}$ et 2Hz), 7.12 (d, 2H, Ar-*H*, $J=8.8\text{Hz}$), 7.05 (d, 1H, Ar-*H*, $J=8.4\text{Hz}$), 6.59 (t, 1H, N-*H*, $J=5.6\text{Hz}$), 3.13 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.18 (s, 3H, Ar- CH_3), c, 1.339 (m, 9H, CH_2 et CH), 0.94 (m, 9H, 2 CH_3)

B4. A solution of *B3* (5.012g, 0.116 mol) in dry THF (16mL) was added at room temperature and under argon to a stirred solution of amino-functional polyisobutylene (PIB- NH_2 , 22g corresponding to ~ 5.2 mmol of amine functions, the molar amount of $-\text{NH}_2$ functions is not very accurate because the concentration of PIB- NH_2 in Kerocom PIBA is not precisely known. PIB- NH_2 was however the limiting reagent) in dry THF

(16 mL). After 24h of stirring at room temperature, the reaction mixture was precipitated in ethanol, rinsed three times with ethanol and dried under vacuum for one night to yield a rubbery solid, B4 (27 g) that was analyzed directly by ^1H NMR:

^1H NMR (400MHz, $\text{CDCl}_3/d_6\text{-DMSO}$) of B4 directly after its purification: δ (ppm) = 8.35 (1s, 1H, N-H), 8.32 (1s, 1H, N-H), 7.81 (d, 1H, Ar-H, $J=2\text{Hz}$), 7.49 (d, 2H, Ar-H, $J=8.8\text{Hz}$), 7.34 (s, 1H, N-H), 7.31 (dd, 1H, Ar-H, $J=8.4\text{Hz}$ et 2Hz), 7.00 (d, 2H, Ar-H, $J=8.8\text{Hz}$), 6.99 (d, 1H, Ar-H, $J=8.4\text{Hz}$), 6.20 (t, 1H, N-H, $J=5.6\text{Hz}$), 3.18 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.17 (s, 3H, Ar- CH_3), c, 2.06 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-Br}$), 1.75-0.60 (m, 331H, C-H, C- H_2 , C- H_3). From the chemical shifts at $\delta = 1.75\text{-}0.60$ ppm and 2.06 ppm, the ratio of isobutylene units over ATRP initiator functions was determined to be 39:1. However, it should be noted that the commercial PIB-NH₂ contains ~ 30%wt of non functional PIB which could not be eliminated from B4. As a consequence, the actual degree of polymerization of functional PIB in B4 is lower than 39.

It was observed that B4 underwent some side reactions over time upon storage. Indeed, the ^1H NMR spectrum of B4 after one week was slightly different from that of the freshly purified product:

^1H NMR (400MHz, $\text{CDCl}_3/d_6\text{-DMSO}$) of B4 after one week: δ (ppm) = 8.65 (s, 0.3H, N-H), 8.35 (s, 0.6H, N-H), 8.32 (s, 0.6H, N-H), 8.19 (s, 0.3H, N-H), 7.93 (s, 0.3H, N-H), 7.81 (d, 0.6H, Ar-H, $J=2\text{Hz}$), 7.49 (d, 1.3H, Ar-H, $J=8.8\text{Hz}$), 7.34 (s, 0.6H, N-H), 7.31 (dd, 1H, Ar-H, $J=8.4\text{Hz}$ et 2Hz), 7.20 (d, 0.7H, N-H), 7.00 (d, 1.3H, Ar-H, $J=8.8\text{Hz}$), 6.99 (d, 1H, Ar-H, $J=8.4\text{Hz}$), 6.71 (s, 0.7H, N-H), 6.20 (t, 1H, N-H, $J=5.6\text{Hz}$), 3.18 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.17 (s, 3H, Ar- CH_3), c, 2.06 (s, 3.6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-Br}$), 1.92 (s, 1.18H, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-Br}$), 1.84 (s, 0.77H, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-Br}$), 1.75-0.60 (m, 297H, C-H, C- H_2 , C- H_3)

Taking the methyl of the 2,4-TDI as a reference for the integration, we found that the number of aromatic hydrogen and hydrogen of the urea to be 10.5 very close to the expected value of 11. However, the number of protons corresponding to the two methyls of the ATRP initiator was much lower than the expected value of 6H (value = 4.0) indicating that some initiating groups were lost. Several hypotheses could explain this degradation. First, despite drying under vacuum some ethanol and water remained in B4 after its purification by precipitation. The remaining ethanol could have reacted with the ester group of the initiator by transesterification. Second, the presence of water could cause hydrolysis of the ester function. Indeed the signal of the two methyls ($\delta = 2.06$ ppm) decreased slightly but two signals at 1.92 and 1.84 ppm appeared, which could be compatible with the modification of the ester function due to transesterification and the appearance of a carboxylic acid function due to hydrolysis. However the integrations of the signals at 2.06, 1.92 and 1.84 ppm still do not correspond to a total of 6H. Consequently, another unidentified reaction probably occurred that led to the elimination of the bromine function with time. Precipitation in acetone instead of ethanol may have preserved the product from this degradation. However, purification of $S_{40}U_2IB_{20}$ from non functional PIB could be done rather easily and no attempt was made to improve the quality of B4.

$S_{40}U_2IB_{20}$. $Cu^I Br$ (0.1740 g, 1.21×10^{-4} mol) was placed in a 100mL flask. The flask was closed with a screw cap equipped with a septum, and the solution was degassed by dry argon bubbling for 15 minutes. Styrene (6.991 g, 6.71×10^{-2} mol), DMF (1.6 mL), ethylbenzene (1.73mL), PMDETA (0.233g, 1.34×10^{-3} mol) and $Cu^{II}Br_2$ (0.0140g, 6.27×10^{-5} mol) were placed in a second 100mL flask. The flask was closed with a screw cap equipped with a septum, and was flushed with dry argon during 15 minutes under stirring. The solution of the second flask was then transferred to the first flask via

a double-tipped syringe, which imparted a deep brown color to the solution. A few drops of the solution were taken as sample t_0 and the flask was placed in a thermostatically controlled oil bath at 90 °C. Samples were taken periodically for conversion and molecular weight analysis. The conversion was measured by gas chromatography using ethylbenzene as an internal standard. The catalyst was removed from the kinetic samples by passing them through a small column of activated basic alumina rinsed with dichloromethane prior to SEC analysis. The reaction was stopped at 52% conversion by cooling the flask to 0°C (ice-water) and, after 30 minutes, opening it to air. The polymer was purified by column chromatography ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) followed by precipitation in methanol to remove the remaining styrene. It was finally precipitated twice in pentane in order to remove the non functional polyisobutylene whose origin was discussed for B4, yielding a yellowish powder. The purity of the product was checked by ^1H NMR and SEC.

^1H NMR (400MHz, $\text{CDCl}_3/d_6\text{-DMSO}$): δ (ppm) = 8.26 (1s, 1H, N-H), 8.21 (1s, 1H, N-H), 7.78 (d, 1H, Ar-H, $J=2\text{Hz}$), 7.5-6.2 (m, 218H, Ar-H + N-H), 6.14 (t, 1H, N-H, $J=5.6\text{Hz}$), 4.46 (1s, 1H, Br-C-H), 3.20 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.17 (s, 3H, Ar- CH_3), c, 2.06 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-CBr}$), 1.75-0.60 (m, 345H, C-H, C- H_2 , C- H_3).

Using the signal at 3.20 ppm as a reference, corresponding to the $-\text{CH}_2-$ in α position of the bisurea on the polyisobutylene arm, a degree of polymerization of 23 was found for the polyisobutylene arm and of 42 for the polystyrene arm. This corresponds to $M_n(\text{RMN}) = 6.3 \times 10^3$ g/mol in good agreement with the results obtained from SEC: $M_n = 6.0 \times 10^3$ g/mol, $M_w/M_n = 1.1$.

Non symmetrical triurea $S_{20}U_3IB_{40}$.

Troisième partie : Résultats et discussions

The synthesis of the trisurea functionalized with a polystyrene and a polyisobutylene side chains was done in 6 steps, see Figure 3.

T1. A diisocyanate/monourea, T1, was synthesized by partial hydrolysis of 2,4-toluenediisocyanate (TDI) with water²⁸ as already reported for the synthesis of symmetrical trisureas bearing either two PIB or two PS side-chains.^{24, 26} Briefly, water (2.1 mL, 0.117 mol) in anhydrous ether (250 mL) was added dropwise under argon and at room temperature to a stirred solution of 2,4-toluenediisocyanate (38 mL, 0.265 mol) in anhydrous ether (200 mL). The solution was stirred overnight and a white precipitate was observed. The solution was quickly filtered on a fritted funnel, rinsed with dry diethyl ether (200 mL), and dried under vacuum yielding 29.62 g of a white solid (yield = 81%).

T1'. As for B3, the moisture sensitivity of the product, caused by the remaining isocyanate function, does not allow direct analysis. Therefore, a small amount of the product, typically 1mg, was reacted with an excess of 2-ethylhexylamine (EHA). T1' is free of isocyanate functions and can be analyzed by ¹H NMR.

¹H NMR (400MHz, *d*₆-DMSO) of T1': δ (ppm) = 8.61-7.494 (m, 4H, NH + Ar-H), 6.95 (m, 5H, NH + Ar-H), 6.55 (m, 2H, NH + Ar-H), 5.52 (m, 1H, N-H), 2.1 (s, 6H, 2Ar-CH₃), 1.87-0.57 (m, 600H, CH + CH₂ + CH₃).

T2. T1 (15.0481g, 0.047mol) was placed in a 500mL triple-neck round bottom flask. The flask was capped by a dropping funnel equipped with a septum and degassed with argon. The product was dissolved in a mixture of dry THF (55mL) and dry DMF (30mL). In a second flask, PIB-NH₂ (10.9621g corresponding to ~ 2.6 mmol of amine functions, the molar amount of -NH₂ functions is not very accurate because the concentration of PIB-NH₂ in Kerocom PIBA is not precisely known. PIB-NH₂ was

however the limiting reagent) was dissolved in dry THF (135mL) and degassed. The solution of PIB-NH₂ was then transferred from the second flask to the dropping funnel via a double-tipped syringe. It was slowly added to the stirred solution of T1 and the reaction medium was stirred overnight at room temperature. Then the solvent was partially evaporated. The resulting product was precipitated in dry acetone (200mL) inside a closed flask filled with argon. Using a degassed syringe, the precipitation solvent was removed and the precipitate was rinsed 3 times with dry acetone. T₂ was then dried under vacuum yielding 6.140g (yield = 67%) of a rubbery colorless solid.

T₂'. As for B3 and T1, the moisture sensitivity of the product, caused by the remaining isocyanate function, does not allow direct analysis. Thus, an analytical portion of the product, (0.1006g, 5.8×10⁻⁵mol) was reacted with an excess of 4-*n*-butylaniline (0.0241g, 1.6×10⁻⁴mol). After this step, the final mixture is free of isocyanate functions and can be analyzed directly by ¹H NMR.

¹H NMR (400MHz, CDCl₃/*d*₆-DMSO): δ (ppm) = 3.19 (s, 1.9H, PIB-CH₂-N), 2.1 (s, 6H, 2Ar-CH₃), 1.87-0.57 (m, 600H, CH + CH₂ + CH₃). As an excess of 4-*n*-butylaniline was used, the aromatic part of the ¹H NMR spectra was not quantitatively analyzed. Using the signal of the methyl group of the 2,4-TDI at 2.10 ppm as the reference for the integration of 6 H (6 H_a on Figure S2 in Supporting Information) compared to the integrated signal of 1.9 H in α position of the urea function on the PIB arm at 3.19ppm (2 H_b on Figure S2 in Supporting Information) allowed us to conclude that half of the isocyanate functions were functionalized with PIB arms. As it is not expected that T1 remained in the precipitate we can thus conclude that the addition of two PIB chains on T1 (resulting in U3PIB2, a trisurea decorated on both sides by a PIB arm) was small. It was also possible to determine a ratio of isobutylene units per urea-based functional group of 70:1. Again, the actual degree of polymerization of functional PIB in T2 is

lower than 70 since this product still contains non functional PIB coming from the commercial PIB-NH₂ that could not be eliminated by the precipitation. It also explained the strong dispersity of the population visible by SEC analysis (see supporting information). But the presence of U3PIB2 could not be excluded from SEC analysis. SEC (THF) : $M_n = 3.8 \times 10^3$ g/mol, $M_w/M_n = 1.21$.

*S*₂₀*U*₃*IB*₄₀. T2 (2.007g, 0.0012mol) was placed in a 50mL round bottom flask. The flask was degassed with argon and the product was dissolved in dry THF (5mL). An amino-functional PS with a degree of polymerization of 14, *S*₁₄-NH₂ (2.3736g, 0.0015mol), whose synthesis by ATRP was previously described,²⁶ was dissolved in dry THF (5mL) in another flask, degassed with argon and added slowly to the solution of T2 with a degassed syringe. The reaction mixture was stirred overnight. The completion of the reaction was checked by FT-IR and the solvent was subsequently partially evaporated. The solution was precipitated first in ethanol to remove molecular impurities. It was then precipitated in acetone which is a good solvent of the PS block of the system and a bad solvent of the PIB block. The precipitate, referred as T3a, was recovered by filtration and yield 1.5056 g of a white rubbery solid (yield = 43%) and was analyzed by ¹H NMR. Then, the supernatant was partially evaporated and stored at -18°C. A white precipitate appeared. It was recovered by filtration and dried, yielding 0.1858g (yield = 5%) of a white solid, T3b, which was analyzed by ¹H NMR, SEC and MALDI TOF MS.

¹H NMR (400MHz, CDCl₃/*d*₆-DMSO) of T3a: δ (ppm) = 8.21-7.45 (m, 4H, N-H + Ar-H), 7.28-5.93 (m, 92H, N-H + Ar-H), 4.68-4.16 (m, 1H, N-C-H-Ar), 3.54-3.00 (s, 3H, N-C-H₂-PIB), 2.4-0.5 (m, 795H, CH + CH₂ + CH₃). The signal at 4.45ppm

corresponding to one H in α position of the trisurea on the polystyrene arm was used as a reference. A ratio 1:3 was observed when comparing the integration of this signal with that of the signal at 3.1ppm, higher than the expected ratio of 1:2. This fraction contains a large excess of PIB due to the non-fonctional PIB and the possible formation of U3PIB2 during the preparation of T2.

^1H NMR (400MHz, $\text{CDCl}_3/d_6\text{-DMSO}$) of T3b: δ (ppm) = 8.21-7.45 (m, 4H, N-H + Ar-H), 7.36-6.09 (m, 107H, N-H + Ar-H), 4.68-4.16 (m, 1H, N-C-H-PS), 3.54-3.00 (s, 2H, N-C-H₂-PIB), 2.44-0.27 (m, 394H, CH + CH₂ + CH₃). The signal at 4.45ppm (Figure 8), corresponding to one H in α position of the trisurea on the polystyrene arm was used as a reference. A ratio 1:2 was observed when comparing the integration of this signal with that of the signal at 3.1ppm, in agreement with the fact that the latter signal corresponds to the 2 H in α position of the trisurea on the polyisobutylene arm (Figure 8). The number average degree of polymerization of the polystyrene arm was calculated to be 20 (using the integrated signals of the aromatic protons of the repeat unit at 6.6 ppm and the proton at 4.4 ppm), whereas that of PIB was 39 (using the signals of the aliphatic protons of the repeat unit at 1.5 ppm and the proton at 4.4 ppm after subtracting the contribution of the polystyrene arm to the aliphatic signal). This corresponds to $M_n \text{ RMN} = 4600\text{g/mol}$. SEC (THF) : $M_n = 4200$, $M_w/M_n = 1.16$. MALDI-TOF : (dithranol, Ag^+) : $M_{\text{exp}}(n=5, m=34) = 2960.0$, $M_{\text{th}}(n=5, m=34)=2959.6$. $M_{\text{exp}}(n=6, m=33) = 3006.9$, $M_{\text{th}}(n=6, m=33) = 3007.6$. Note that only the smallest chains could be detected by MALDI TOF-MS so that $M_{\text{exp}}(\text{for } n=23)$ does not correspond to the number-average molecular weight of the polymer but to the molecular weight of the most intense signals.

Characterization.

¹H NMR spectra were recorded on a Brüker AC400 (400 MHz) spectrometer at 20°C. The kinetics of the ATRP polymerizations were monitored using gas chromatography (GC-2014 from Shimadzu equipped with an automated injector, AOC-20i). The samples were injected at 250°C and eluted with nitrogen as the carrier gas through a capillary column (Aquity-1, length = 30m, internal diameter = 0.25mm, thickness = 0.25mm). The injector and detector temperatures were set at 250°C. Separation of the monomer and internal standard in the GC was achieved by keeping the GC oven at 60°C for 3.25 min, heating to 150°C at a rate of 50°C/min and keeping the temperature at 150°C for 1 min. See Ref.²⁹ for further details about the determination of the conversion and precautions which should be taken. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were recorded at room temperature on a Brüker IFS66 spectrometer (KBr tablets).

The SEC analyses were performed on a Prominence HPLC system from Shimadzu equipped with a flow refractive index detector (RID10A from Shimadzu) and a miniDAWN TREOS Light Scattering (LS) detector from Wyatt operating at three scattering angles (49°, 90°, 131°) and at a wavelength of 656 nm. The samples were analyzed in THF at room temperature using a flow rate of 1 mL.min⁻¹. The polymers were generally injected at a concentration of about 7 mg.mL⁻¹ in THF after filtration through a 0.2 µm pore-size filter. Separation was performed with a guard column (5 µm, 50 x 7.5 mm) connected to a PLgel Mixed-D column (5µm, 300 x 7.5mm) and a PLgel “individual pore size” column (5 µm, 50 x 7.5 mm). The average number-average (M_n) and weight-average molar mass (M_w) and the dispersities ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) were obtained from the LS signal using specific refractive index increments $\partial n/\partial C = 0.16$ mL/g for S₄₀U₂IB₂₀ and $\partial n/\partial C = 0.12$ mL/g for S₂₀U₃IB₄₀. The $\partial n/\partial C$ values in THF were

estimated from the integrated refractive index (RI)-signal knowing the polymer concentration and are between the values reported in the literature for pure PIB ($\partial n/\partial C \sim 0.11 \text{ mL/g}$)³⁰ and for pure PS ($\partial n/\partial C \sim 0.185 \text{ mL/g}$)³⁰ in THF. Note that the kinetics samples of S₄₀U₂IB₂₀ required a déconvolution of the peaks. In this case the determination of the molar mass was made using polystyrene standards in the range 2×10^5 to 500g/mol to calibrate the SEC.

The solid-state NMR experiments were performed on a Bruker Avance III NMR spectrometer (¹H and ¹³C Larmor frequency of 400.4 and 100.7 MHz, respectively). The ¹H relaxation measurements, based on both inversion-recovery and spin-lock pulse sequences, were performed with a double-resonance MAS probe (1.3 mm rotors), under static conditions. The ¹H 90° pulse length and the recycle delay were set to 1.9 μs and 10 s, respectively. For $T_{1\rho}(\text{}^1\text{H})$ measurements, the strength of the ¹H spin-lock field was set to 76 kHz. Both ¹³C cross-polarization (CP)/MAS and ¹³C-detected $T_{1\rho}(\text{}^1\text{H})$ experiments were carried out with a double-resonance MAS probe (4.0 mm rotors), using a MAS spinning frequency of 5 kHz. For the $T_{1\rho}(\text{}^1\text{H})$ determination via ¹³C, the ¹H spin-lock frequency was the same as the one used under *direct* observation. The ¹H → ¹³C CP step was performed using a ¹H spin-lock field strength of 69 kHz and a contact time of 500 μs. The total suppression of sidebands (TOSS) sequence was applied before the acquisition of the ¹³C NMR signal and during the detection of this later, the SPINAL-64 scheme was used for ¹H-¹³C heteronuclear dipolar decoupling. The ¹³C chemical shifts were calibrated relative to tetramethylsilane (TMS) by taking the ¹³C chemical shift of the carbonyl peak of α-glycine as an external reference standard (176.03 ppm with respect to TMS).

Preparation of the solutions.

Stock polymer solutions in cyclohexane were prepared at 1, 10 or 100 g/L by direct dissolution of the polymer at room temperature. The polymers dissolved spontaneously and stable solutions were obtained after 2-24 h depending on the concentration and type of polymer. Unfiltered solutions contained a very small weight fraction of very large aggregates that were removed by filtration through 0.2 μm pore size Acrodisc filters. Dilutions were made by adding filtered solvent (filter diameter = 0.2 μm) and stirring for a few minutes. In the case of $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$, the solutions thus prepared could be characterized directly and remained stable for weeks after their preparation. Solutions directly prepared at 10 g/L gave the same results as solutions diluted to 10 g/L from a stock solution at 50 g/L proving that a reproducible stationary state was reached. For $\text{S}_{20}\text{U}_3\text{IB}_{40}$, steady-state was reached within 3 days at room temperature.

Light scattering. Static and dynamic light scattering measurements were done using an ALV-CGS3 system (ALV-Langen) operating with a vertically polarized laser with wavelength $\lambda=632$ nm. The measurements were done at 12 and 20°C over a range of scattering wave vectors, q , varying from $4.8 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ to $2.8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ ($q=4\pi n/\lambda \cdot \sin(\theta/2)$, with θ the angle of observation and n the refractive index of the solvent).

Dynamic Light Scattering (DLS). The normalized electric field autocorrelation functions ($g_1(t)$) obtained by dynamic light scattering (DLS) measurements were analysed in terms of a relaxation time distribution ($A_{(\tau)}$) :

$$g_1(t) = \int A_{(\tau)} \exp(-t/\tau) d\tau \quad \text{equation 1}$$

All correlograms could be well described by a log-normal distribution. The average relaxation time was q^2 -dependent indicating that the relaxation was caused by cooperative diffusion of the solute. The apparent diffusion coefficient D was calculated from the average relaxation rate of this relaxation mode as $D=\langle\tau^{-1}\rangle/q^2$. D is related to the apparent hydrodynamic radius, R_a , of the solute according to equation 2.

$$R_a = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad \text{equation 2}$$

with k Boltzmann's constant, T the absolute temperature and η the viscosity of the solvent. When the particles are small compared to q^{-1} and the solutions are sufficiently dilute so that interactions can be neglected R_a is equal to the z-average hydrodynamic radius, R_h .

Static Light Scattering (SLS). The Rayleigh ratio, R_θ , of the solution was determined following equation (3).

$$R_\theta = \frac{I_{\text{solution}}(\theta) - I_{\text{solvent}}(\theta)}{I_{\text{toluene}}(\theta)} \left(\frac{n_{\text{solvent}}}{n_{\text{toluene}}} \right)^2 \cdot R_{\text{toluene}} \quad \text{(equation 3)}$$

where I_{solution} , I_{solvent} , I_{toluene} are the average intensities scattered respectively by the solution, the solvent and the reference (toluene). $n_{\text{solvent}} = 1.426$ (cyclohexane) and $n_{\text{toluene}} = 1.496$ are the refractive indexes of the solvent and of toluene, respectively and $R_{\text{toluene}} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ is the Rayleigh ratio of toluene at $\lambda = 632.8 \text{ nm}$.

At a given concentration C , R_θ is related to the apparent weight average molecular weight of the scatterers, M_a , and to the structure factor, $S^{31,31}$ which depends on the scattering wave vector according to equations (4) and (5).³² Note that the apparent molecular weight M_a corresponds to the true molecular weight M_w only in very dilute solutions where the interactions between the scatterers can be neglected. At higher concentration, interactions cause M_a to differ strongly from M_w .³²

$$R_\theta = K \cdot C \cdot M_a \cdot S^{31} \quad \text{(equation 4)}$$

with C the polymer concentration in g/L and K a constant:

$$K = \frac{4\pi^2 n_{\text{solvent}}^2}{\lambda^4 N_a} \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \quad \text{(equation 5)}$$

where N_a is Avogadro's number.

The apparent molar mass and radius of gyration (R_g) was determined using the Zimm approximation, see eq. 6,³³ which is valid for $S_{40}U_2IB_{20}$ and $S_{20}U_3IB_{40}$ as $q.R_g < 1$. The angular dependence was actually negligible within experimental error for $S_{40}U_2IB_{20}$, meaning that R_g was smaller than 20 nm but could not be determined accurately.

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_a \cdot S(q)} = \frac{1}{M_a} \cdot \left(1 + \frac{q^2 \cdot R_g^2}{3} \right) \quad (\text{equation 6})$$

Differential Refractometry. Measurements were done with an OptiLab rEX from Wyatt Technology Corporation ($\lambda_0=632\text{nm}$). The refractive index was measured in cyclohexane for 5 concentrations of $S_{40}U_2IB_{20}$ or $S_{20}U_3IB_{40}$ ranging from 1 to 5 g/L. In cyclohexane, $\partial n/\partial C = 0.14 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ for $S_{40}U_2IB_{20}$ and $\partial n/\partial C = 0.13 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ for $S_{20}U_3IB_{40}$, These values are intermediate between the values found in the literature for pure PIB ($\partial n/\partial C = 0.10 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) and pure PS ($\partial n/\partial C = 0.18 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) in this solvent.³⁴

Results and discussion

1. Synthesis.

Non symmetrical bisurea S₄₀U₂IB₂₀. The non symmetrical bisurea (S₄₀U₂IB₂₀) was synthesized in five steps as depicted on Figure 2. The general idea was first to functionalize selectively one side of 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) with an ATRP initiator (steps 1-3, Figure 2) and the other with a PIB arm (step 4, Figure 2). Then, the ATRP initiator was used to initiate the polymerization of styrene in order to obtain the targeted non symmetrical bisurea S₄₀U₂IB₂₀ (step 5, Figure 2).

The first two steps consisted in the synthesis of an ATRP initiator bearing an aromatic amine function (B2, see Figure 2). These two steps were already described by Haddleton³⁵ and were achieved without noteworthy difficulties. The structure and purity of the product of step 2 was checked by ¹H NMR. The chemical structure of B2 was chosen because it had previously been shown by Colombani et al.²⁷ that an aromatic amine could react selectively on only one isocyanate function of 2,4-TDI, thus allowing the synthesis of non symmetrical bisureas without any protection/deprotection steps. The selectivity of the reaction is due to the fact that once one isocyanate function of 2,4-TDI has reacted, the remaining one becomes much less reactive due to mesomeric effects within the aromatic ring.³⁶⁻³⁷

The selective monoaddition of B2 on 2,4-TDI was conducted following the general concepts relevant to prepare non symmetrical bisureas²⁷. First, a B2:TDI ratio of 1:5 was used in order to limit further diaddition reactions. Second, the reaction was conducted in dry ether, a solvent of the reagent but a non solvent of B3, so that the latter could be easily separated from the excess 2,4-TDI by filtration. B3 was difficult to analyze directly because of its remaining isocyanate function which made it moisture sensitive. It was thus reacted with 2-ethylhexyl amine to yield B3' (see materials and

methods) and B3' was then analyzed by ^1H NMR to confirm both its chemical structure and that of B3. This analysis confirmed that B3 contained no significant trace of remaining 2,4-TDI or of diaddition products (see Supporting Information). It also showed that B3 contained molecules whose free isocyanate function was either in ortho or in para position relative to the methyl of the aromatic ring. The ortho-isocyanate function was the major product because the para-isocyanate function of 2,4-TDI is about four times as much reactive as the ortho function.³⁷⁻³⁹

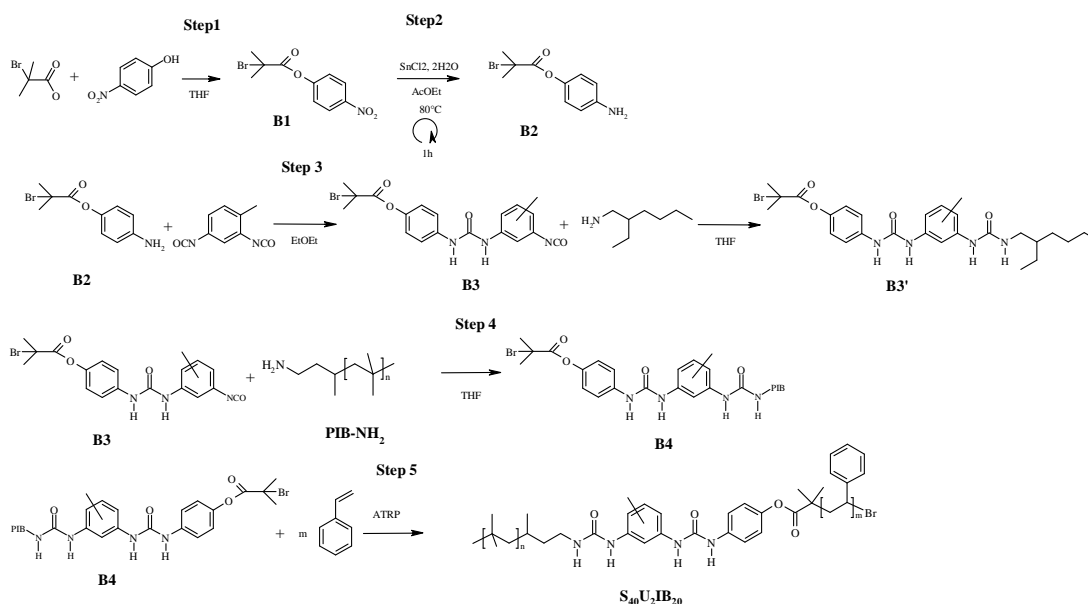


Figure 2. Reaction scheme of the synthesis of the non symmetrical bisurea $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$.

In a fourth step, B4 was obtained by reacting the remaining isocyanate function of B3 with a commercially available amino-functional polyisobutylene in THF at room temperature. The isocyanate was used in excess here to ensure complete functionalization of B4. The obtained bisurea was purified by precipitation in ethanol. This solvent was chosen because it was a bad solvent of PIB and therefore of B4, but a good solvent of B3. Moreover, its hydroxyl functions could react with B3 and prevented

a reaction of B3 with water, which could have resulted in the formation of hydrolysis products more difficult to remove from B4. The chemical structure of B4 after precipitation was confirmed by ^1H NMR. However, it was observed that after some time part of the ATRP initiating functions of B4 were lost, possibly because of a transesterification reactions with residual ethanol coming from the precipitation step (see Materials and Methods for details). It might have been better to precipitate B4 in another solvent like ether to avoid this side reaction. However, the commercially available PIB-NH₂ used for the preparation of B4 already contained non functional PIB. It was thus decided to proceed with the final step and remove all “non functional” PIB only from the final product S₄₀U₂IB₂₀. Note also that because B4 contained non functional PIB, its molecular weight could only be roughly estimated. The value determined by ^1H NMR was of the right order of magnitude (see Materials and Methods).

B4 was then finally used in a fifth step to initiate the ATRP polymerization of styrene. It had previously been shown that polymerization of acrylates using a bisurea functionalized with an ATRP initiator could be achieved with a good control in DMF.²⁵ The same solvent was thus used here. The kinetics of the polymerization were followed to assess the quality of the control of the polymerization. The data reported in Figure 3 indicate first order kinetics, compatible with a constant concentration of growing chains. A significant amount of non initiating PIB was expected to be found in the system. Because of that, the SEC chromatograms of the kinetic samples had to be deconvoluted into two populations, a stable one corresponding to the non functional PIB and a growing one. Then the average molar mass and dispersity were then determined in terms of PS equivalents. Figure 4 reveals a linear increase of M_n with conversion together with a low dispersity throughout the polymerization, implying good control of

the polymerization. Finally, taking into account that only 30%mol of the PIB chains in B4 contained an ATRP-initiating function, the theoretical molecular weight was in agreement with the experimental one. Note that this amount of functional PIB is only a rough estimate as it is based on PS-equivalent molecular weights, which does not correspond exactly to the real molecular weight of a PIB-PS diblock with a trisurea in its middle. Nevertheless, as revealed by SEC, the targeted diblock copolymer could finally be well separated from the non functional PIB by one precipitation in methanol and two in pentane and was monodisperse ($\mathcal{D} \sim 1.1$), see Figure 5.

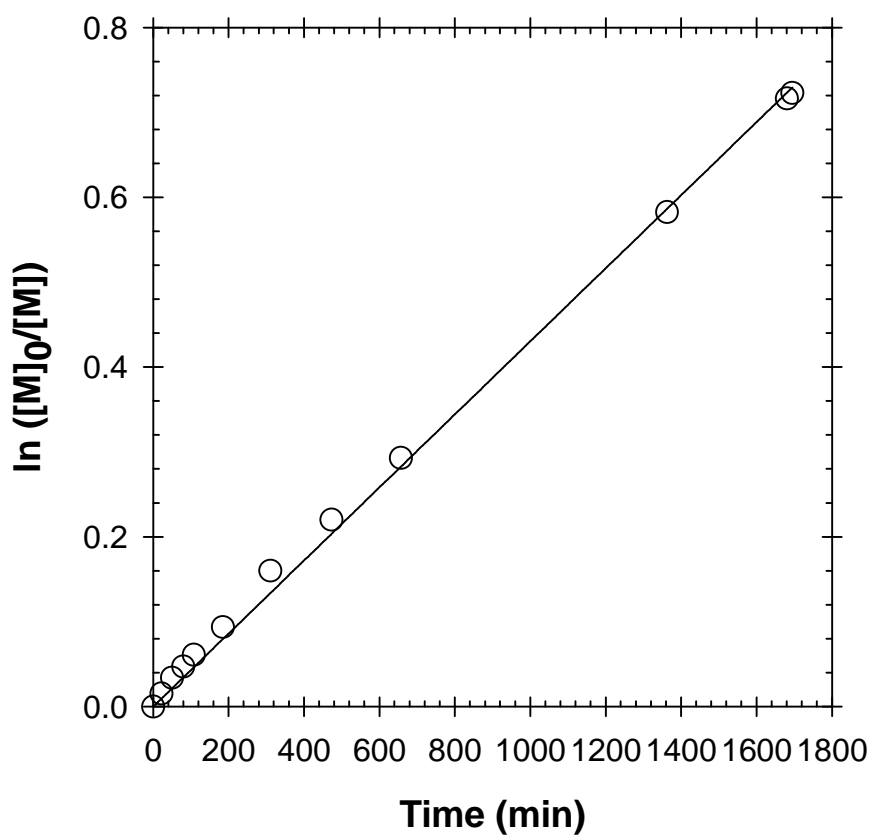


Figure 3. Kinetic plot for the polymerisation of styrene initiated by B4, see step 5 in Figure 2.

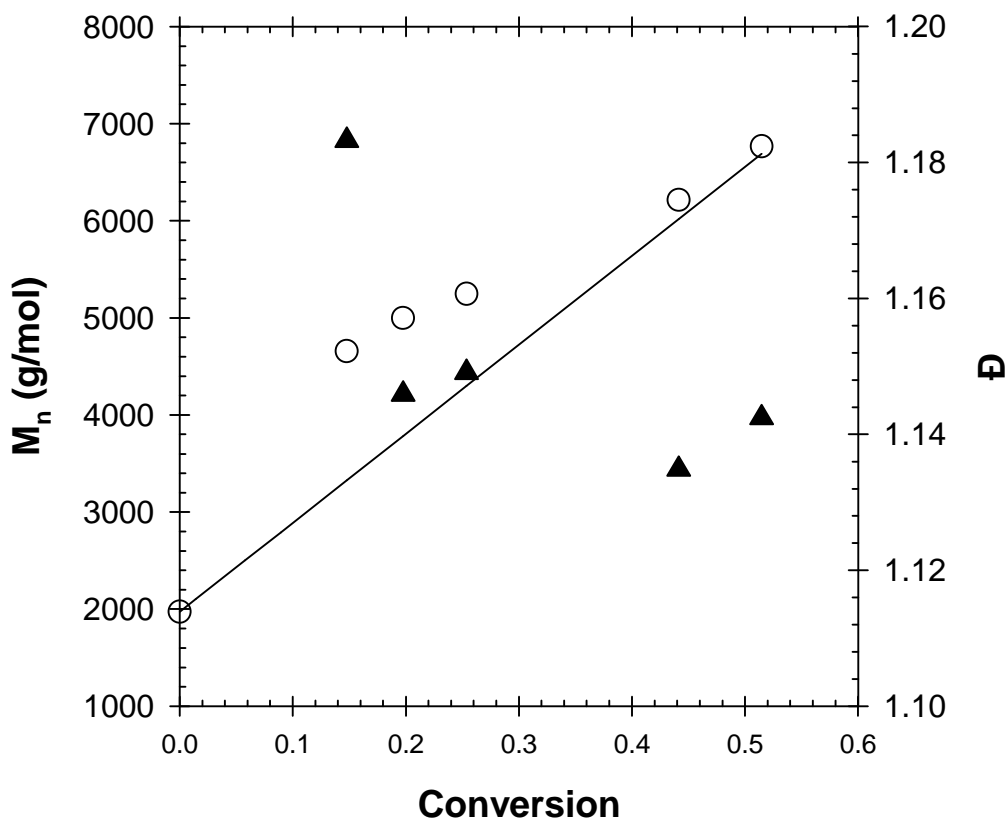


Figure 4. Evolution of (○) M_n experimental (PS-equivalent), (—) theoretical M_n and (Δ) dispersity with conversion for the polymerization of styrene initiated by B_4 , see step 5 in Figure 53.

A degree of polymerization of the polyisobutylene and polystyrene arms of 23 and 42 respectively were determined by ^1H NMR corresponding to $M_n = 6\,300\text{g/mol}$. This result was in good agreement with the value determined by size exclusion chromatography: M_n (LS detection) = $6\,000\text{g/mol}$, M_n (PS-eq) = $6\,700\text{g/mol}$. Note that the DP of the polyisobutylene arm was lower than for a previously synthesized bisurea functionalized by two polyisobutylene arms.²³ This is due to the use of pentane which fractionated the polymer, selecting the chains with the longest PS blocks and smallest

PIB ones. From the degree of polymerization of each arm determined by ^1H NMR, the volumic fraction of the polystyrene arm could be calculated, $\phi_{\text{PS}} = 0.72$.

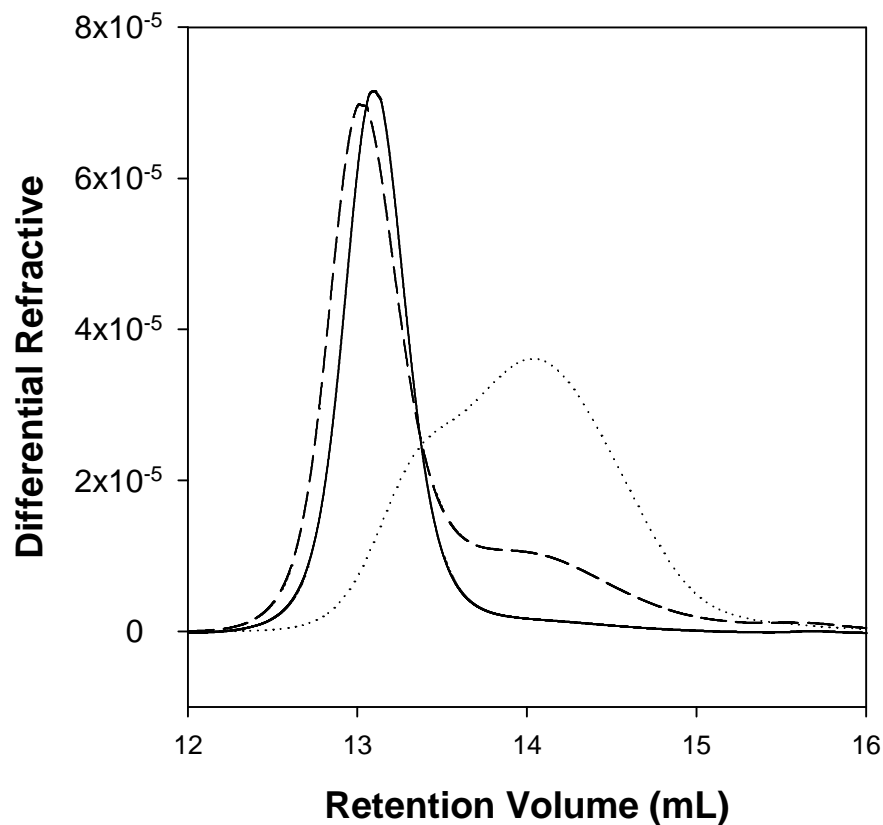


Figure 5. SEC chromatograms of $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ (—) at the end of the polymerization and (---) after purification by precipitation in pentane, as well as of the macroinitiator, (...) B4.

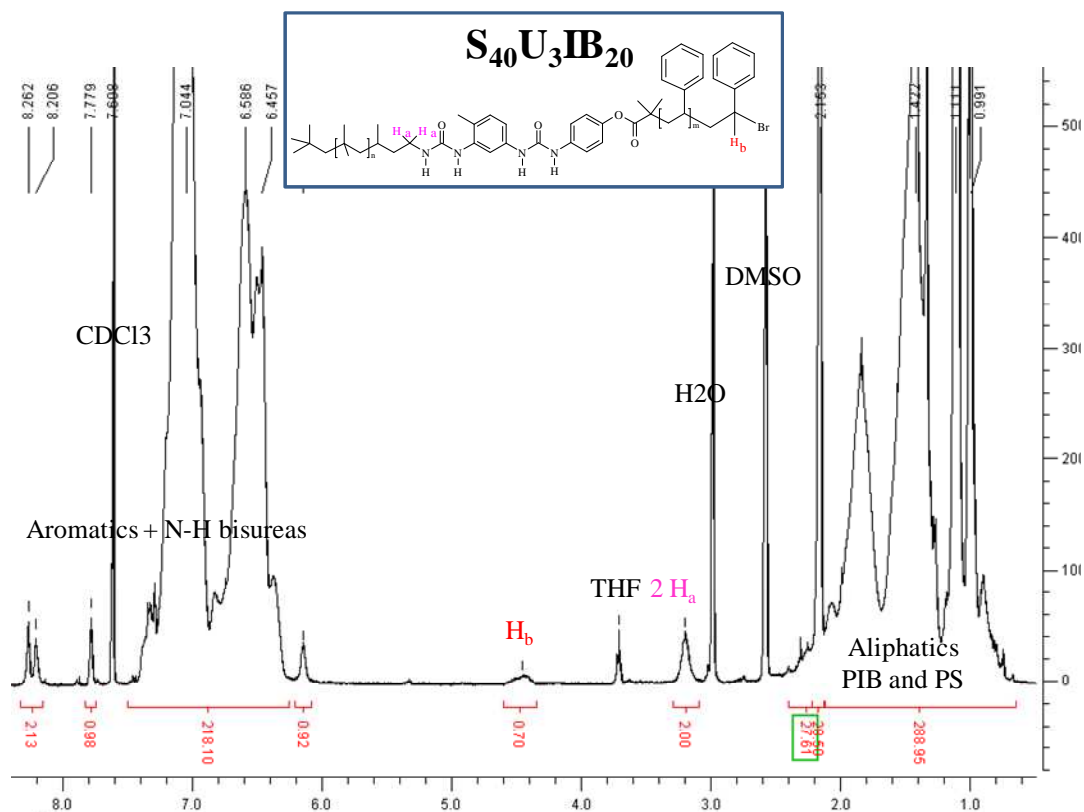


Figure 6. ^1H NMR spectrum of $\text{S}_{40}\text{U}_3\text{IB}_{20}$.

Non symmetrical trisurea $\text{S}_{20}\text{U}_3\text{IB}_{40}$.

The production of trisureas requires the synthesis in a first step of a dimer of 2,4-TDI (T1, Figure 7) which could be obtained by reacting an excess of 2,4-TDI with water in anhydrous ether.²⁴ The synthesis of symmetrical trisureas by reaction of T1 with 2 equivalent of a NH_2 -functional polymer is then rather straightforward as already reported.^{24-26, 28} The synthesis of non symmetrical trisureas bearing two different polymer arms is much more tricky. Indeed, whereas it is possible to react selectively only one isocyanate function of 2,4-TDI with an aromatic amine in order to produce non symmetrical bisureas as described in the previous part, the two isocyanate functions of T1 are strictly equireactive.

In a first trial we added a mixture of 1 equivalent of PIB- NH_2 and 1 equivalent of PS- NH_2 (whose synthesis was described elsewhere²⁶) on T1, leading as expected to a

mixture of symmetrical PS-trisurea-PS, PIB-trisurea-PIB and the targeted PIB-trisurea-PS. Unfortunately, we did not succeed in separating efficiently the non symmetrical trisurea from the symmetrical ones by selective precipitation in acetone and pentane. Therefore, we chose to react PIB-NH₂ (DP_n ~ 27) with a large excess (7 equivalents) of T1 in order to limit the formation of symmetrical PIB-trisurea-PIB and favor the formation of T2 whose structure is represented on Figure 7. The reaction medium was purified by precipitation in dry acetone in order to get rid of the excess T1 while avoiding hydrolysis of the remaining isocyanate function of T2. As for B3, T2 could be characterized by ¹H NMR after capping its free isocyanate function with 4-n-butylaniline (see Materials and Methods).

T2 was subsequently reacted with an amino functional PS, PS-NH₂ (DP_n = 14), and precipitated in ethanol. ¹H NMR analysis of the resulting product revealed the presence of excess non functional PIB (coming from the commercial PIB-NH₂ as already discussed) together with some PS-NH₂ which was used in slight excess. Although the purification steps need to be improved to increase their yield, it was possible to get rid of the side products by selective precipitation in different solvents (see Materials and Methods). Although three fractions were obtained through the purification steps, only the purest one, T3b, was kept for further characterization.

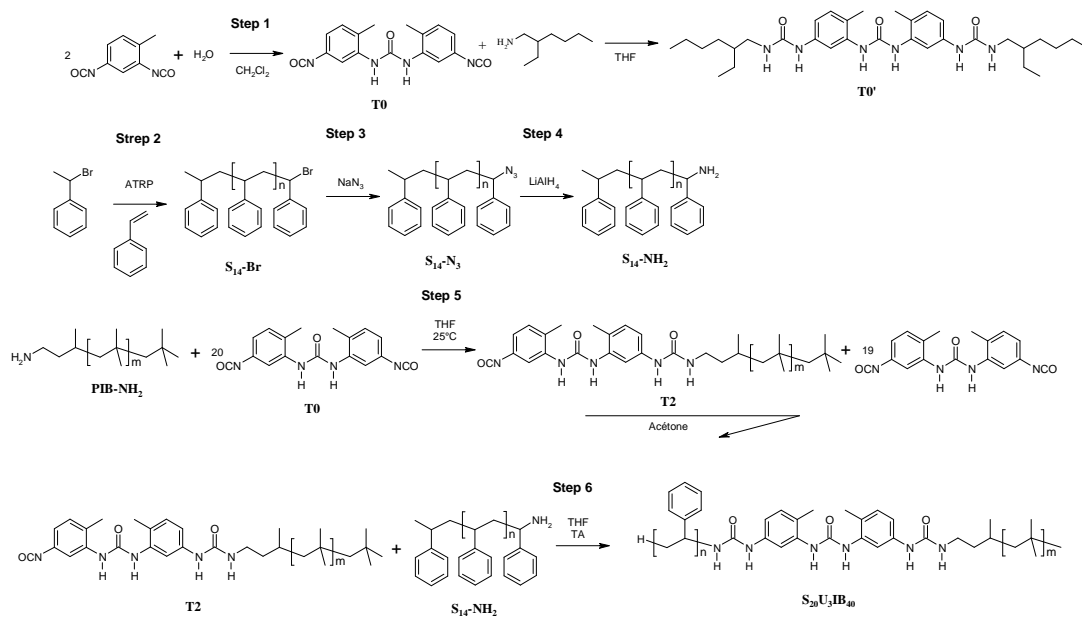


Figure 7. Reaction scheme of the synthesis of the non symmetrical trisurea $\text{S}_{20}\text{U}_3\text{IB}_{40}$.

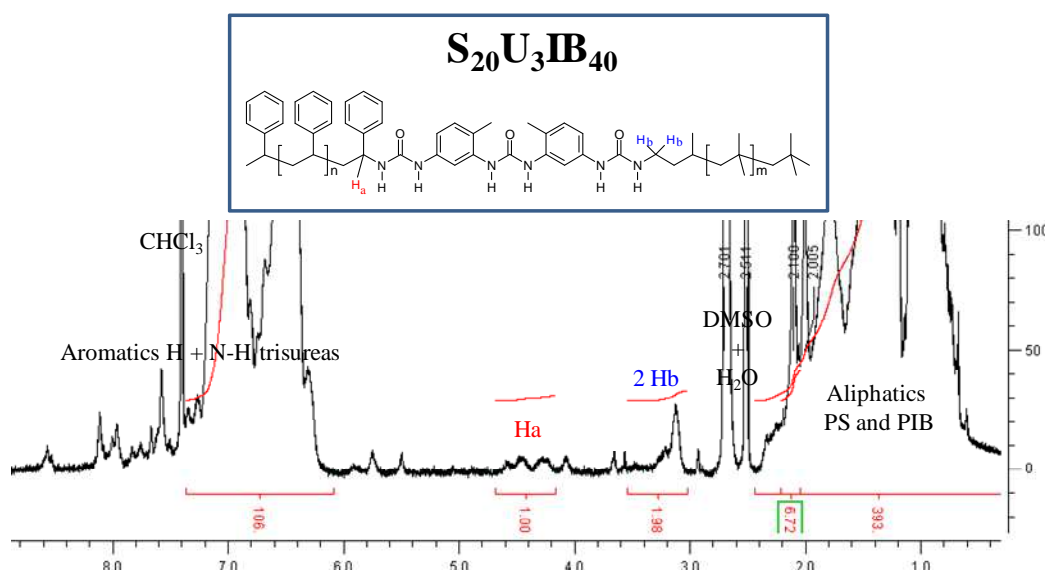


Figure 8. ^1H NMR spectra of $\text{S}_{20}\text{U}_3\text{IB}_{40}$

^1H NMR showed the expected ratio of 1:2 for the integrated signal at 4.4 ppm, corresponding to one hydrogen of the polystyrene arm in the α position of the urea

function, compared to the integrated signal at 3.2 ppm, corresponding to two hydrogens of the polyisobutylene arm in α position of the urea function (Figure 8). The structure was also confirmed by MALDI TOF MS analysis, see Materials and Methods. The number average degree of polymerization of the polystyrene arm was calculated to be 20 according to ^1H NMR, whereas that of PIB was 39. Note that the degrees of polymerization of each arm were higher in $\text{S}_{20}\text{U}_3\text{IB}_{40}$ than in the starting amino-functional polymers. This is due to the precipitation steps which fractionated the polymers. The effect was very strong for the PIB arms because of the high dispersity of the commercial PIB-NH₂ used for the synthesis. The SEC chromatograms showed a monomodal distribution except from a small shoulder in the low molar mass region visible with the refractive index detector only (Figure 9). As this shoulder was absent from the UV signal, it was concluded that it corresponded to the presence of unreacted PIB. From the degree of polymerization of each arm determined by ^1H NMR, the volumetric fraction of the polystyrene arm could be calculated, $\phi_{\text{PS}} = 0.44$.

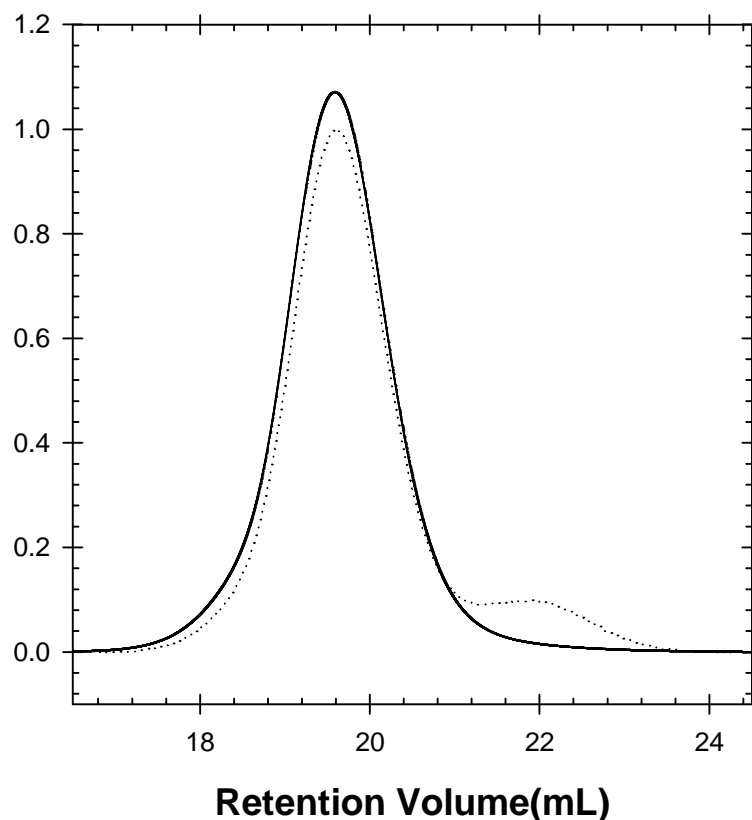


Figure 9. SEC chromatogram of $S_{20}U_3IB_{40}$ with (—) UV and (···) refractive index detectors.

2. Characterization in bulk.

Interaction parameter. $S_{40}U_2IB_{20}$ and $S_{20}U_3IB_{40}$ were functionalized with incompatible polymers with the prospect that the PS and PIB arms will phase segregate both in bulk and in solution and lead to Janus particles. Before studying these molecules in solution, we focused on their behavior in bulk. The Flory-Huggins interaction parameter (χ) of PS and PIB depends on the molar mass⁴⁰: $\chi \approx 0.55$ for the polymers in $S_{40}U_2IB_{20}$ and $\chi \approx 0.47$ for the polymers in $S_{20}U_3IB_{40}$. These large values imply that the PS and PIB chains should remain effectively segregated in the bulk.⁴¹ This was verified by solid-state nuclear magnetic resonance (NMR).

NMR spectroscopy.

Direct ^1H spin-lattice relaxation measurements. ^1H spin-lattice relaxation of $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ was first investigated *in the laboratory frame*. As can be seen on Figure 10a, a mono-exponential decay is observed, indicating that ^1H -driven spin-diffusion fully equilibrates the ^1H magnetization related to the PS chains and the one corresponding to the PIB component over a characteristic time of the order of $T_1(^1\text{H})$. In such $T_1(^1\text{H})$ measurements, the spin-diffusion length L may be estimated using the expression:

$$L = \sqrt{6 D T_1(^1\text{H})},$$

(equation 1)

D standing for the effective spin-diffusion coefficient for $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$. In a first and simplistic approach, D may be derived from the values of the pure PS and PIB components, D_{PS} and D_{PIB} , by means of the following mixing rule:¹

$$\sqrt{D} = \frac{\sqrt{D_{\text{PS}} \times D_{\text{PIB}}}}{(\sqrt{D_{\text{PS}}} + \sqrt{D_{\text{PIB}}})/2}$$

(equation 2)

Using a value of $0.800 \text{ nm}^2.\text{ms}^{-1}$ for D_{PS} ¹ and $0.063 \text{ nm}^2.\text{ms}^{-1}$ for D_{PIB} ,² D was found to be $0.392 \text{ nm}^2.\text{ms}^{-1}$ and by using the measured $T_1(^1\text{H})$ relaxation time (0.734 s), the corresponding length scale L amounts to 42 nm. Therefore, one may conclude that for $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$, both PS and PIB chains can be considered as mixed over a few tens of nanometers. This result is somehow consistent with the undisturbed radius of gyration of both PS and PIB chains of $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$. The extent of mixing between PS and PIB chains was then probed at a lower length scale, taking advantage of the ^1H spin-lattice

relaxation *in the rotating frame*. The $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ relaxation function determined on $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ is reported in Figure 10b. A deviation from a mono-exponential decay is clearly observed and this relaxation signal may be phenomenologically described using the sum of two mono-exponential components: a fast relaxation decay ($T_{1\rho}({}^1\text{H}) = 1.9$ ms), corresponding to an amplitude of about 40 %, and a long relaxation decay ($T_{1\rho}({}^1\text{H}) = 14.2$ ms). As a result, these $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ experiments evidence the occurrence of two kinds of domains within $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ in the bulk state and their characteristic size is weaker than the spin-diffusion length L' related to these $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ measurements. L' may be expressed as:

$$L' = \frac{1}{2} \sqrt{6 D T_{1\rho}({}^1\text{H})},$$

(equation 3)

and, in the present case, ranges between 1.0 nm and 3.0 nm.

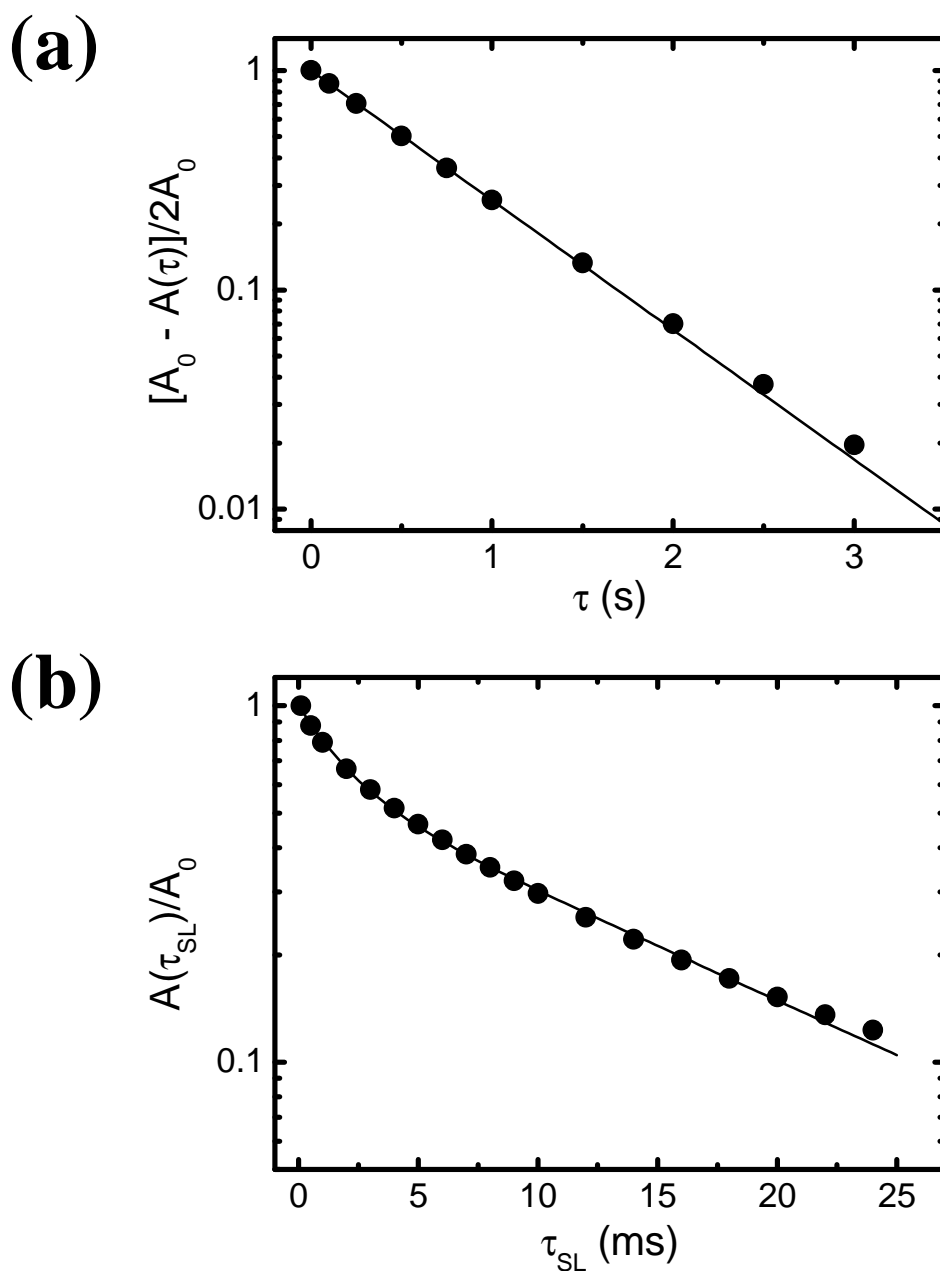


Figure 10. ^1H spin-lattice relaxation signal determined at room temperature on $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$, in the laboratory frame (a) and in the rotating frame (b). In (a), $A(\tau)$ corresponds to the ^1H magnetization obtained in the inversion-recovery experiment, after a $T_1(^1\text{H})$ relaxation delay equal to τ . In (b), $A(\tau_{\text{SL}})$ stands for the amplitude of the ^1H magnetization under the spin-lock experiment, with τ_{SL} as the spin-lock duration. A_0

denotes the proton magnetization at full equilibrium. The solid lines represent the fits of the data by mono- (a) and bi- (b) exponential decays.

^{13}C -detected $T_{1\rho}(^1\text{H})$ measurements. In order to precise the nature of both kinds of domains previously detected within $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ in the bulk state, indirect $T_{1\rho}(^1\text{H})$ measurements, performed via ^{13}C , were carried out. The $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS spectrum of $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$, obtained with a contact time of 1 ms, is depicted in Figure 11. The peaks at 127 ppm (146 ppm) may be assigned to the protonated (quaternary) aromatic carbons of the PS chains, respectively, while both methylene and methine carbons give rise to spectral contributions ranging between 35 and 55 ppm. As far as the PIB component is concerned, the peak at 32 ppm corresponds to the methyl carbons and the signals arising from the backbone carbons significantly overlap to the ones of the PS chain backbone. Therefore, in the following, only the peaks at 127 ppm and 32 ppm will be considered.

Let us first consider the PS aromatic CH carbons. The variation of the integral A of the ^{13}C NMR peak at 127 ppm with the proton spin-lock time, τ_{SL} , is shown in Figure 3. Interestingly, a single $T_{1\rho}(^1\text{H})$ mono-exponential decay is observed, with a relaxation time of 8.8 ms. This feature suggests that the PS chains of $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ are involved in only one of the nanometric-size domains above mentioned. From another point of view, the $T_{1\rho}(^1\text{H})$ relaxation curve determined by means of the ^{13}C NMR peak at 32 ppm displays a clear deviation from a mono-exponential decay (see Figure 3). This relaxation function may be satisfactorily described using two exponential components, the longer one being characterized by a similar $T_{1\rho}(^1\text{H})$ relaxation time as the one determined for the PS component of $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$, as evidenced by the fitting curve shown in Figure 3. This latter was indeed obtained by fixing the $T_{1\rho,\text{long}}(^1\text{H})$ value related to the

longer relaxation component to the value determined for the PS chains. All these results demonstrate that the short $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ decay may be assigned to domains that are essentially composed of PIB chains. However, care should be taken for the physical assignment of the long $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ decay. A first possibility to rationalize this feature would be to consider that a fraction of PIB chain segments would be mixed, at a molecular length scale, with the PS repeat units. From another point of view, the occurrence of the long $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ component on the relaxation curve obtained on PIB could also arise from ${}^1\text{H}$ spin-diffusion effects from the PS chains surrounding the PIB domains. One should remark that this second possibility does not necessarily require the presence of a part of the PIB units, intimately mixed within the PS domains. At this stage, it is worth remarking that the high value of the Flory interaction parameter between PS and PIB – $\chi \approx 0.55$ for the polymers in $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ – should tend to minimize the mixing between PS and PIB repeat units. Therefore, one may suggest that the longer $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ relaxation component detected for PIB should essentially originate from ${}^1\text{H}$ spin-diffusion from PS chains at the interfaces with the PIB regions.

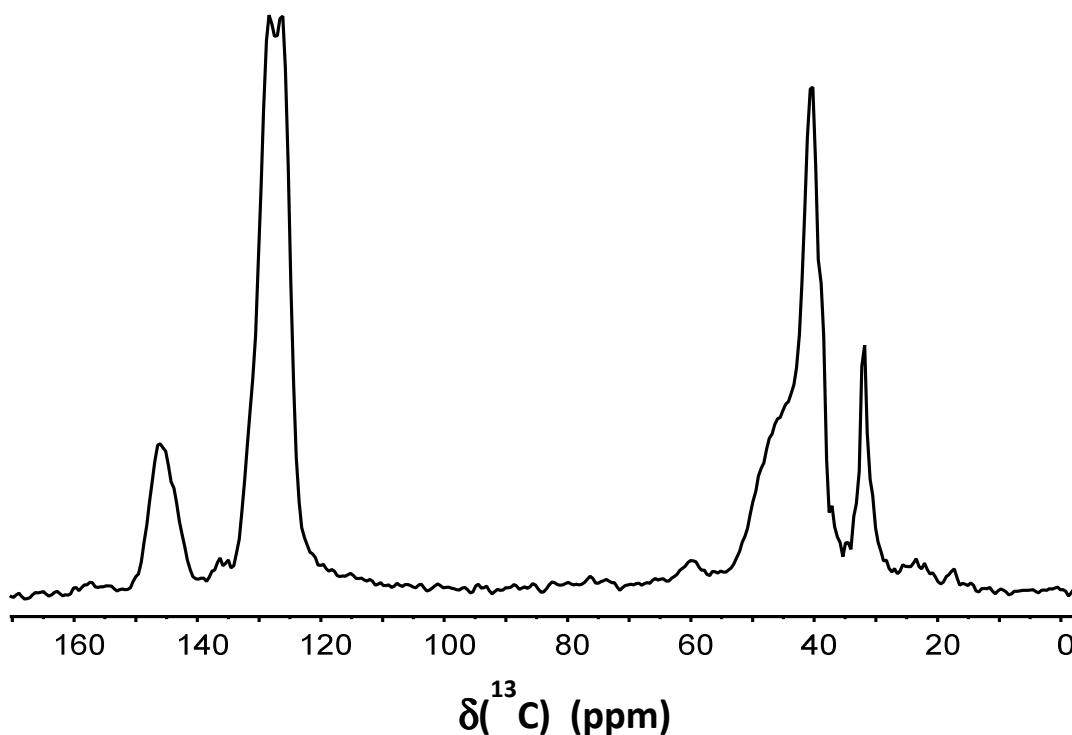


Figure 11. $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR spectrum of $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$, obtained at room temperature. The contact time was set to 1 ms.

In summary, these various solid-state NMR approaches show that $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ in the bulk state displays a structuration (nanophase separation) at the nanometric-size level: domains essentially composed of PIB chain segments should coexist with regions of PS chains. The characteristic size of such composition heterogeneities was found to range between 1-3 nm and 42 nm.

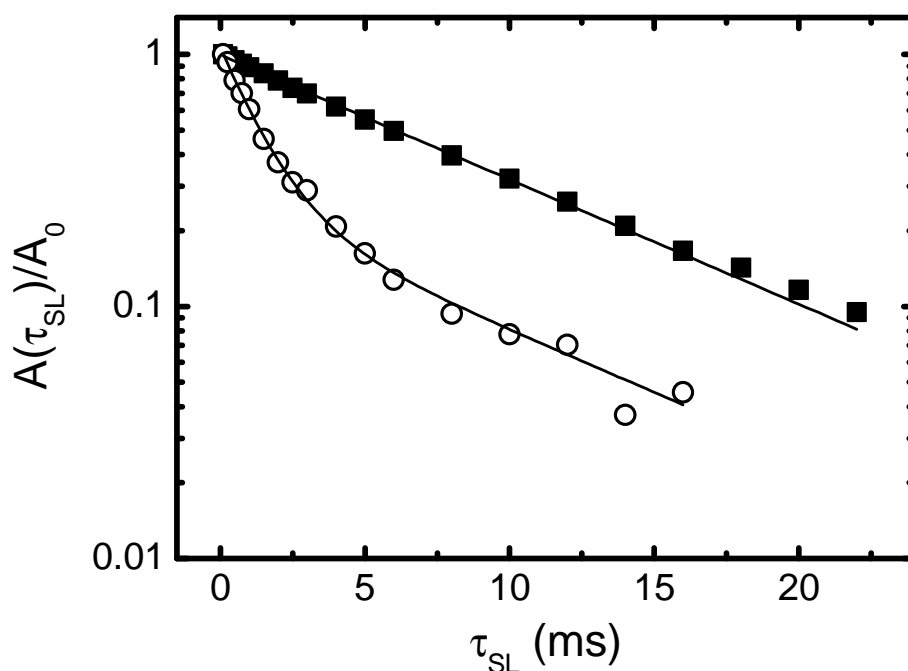


Figure 12. ^{13}C -detected $T_{1\rho}(^1\text{H})$ relaxation functions determined on the peaks related to the PS protonated aromatic carbons (■) and the PIB methyl carbons (○) of $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$. $A(\tau_{\text{SL}})$ stands for the area under the considered ^{13}C NMR peak, following a ^1H spin-lock duration equal to τ_{SL} while A_0 denotes the area of the same peak, measured on the $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ cross-polarization spectrum recorded using the same contact time.

3. Self-Assembly in Cyclohexane.

Choice of the temperature. The self-assembly of $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ and $\text{S}_{20}\text{U}_3\text{IB}_{40}$ in cyclohexane was studied at 20°C by static and dynamic light scattering. Cyclohexane is a good solvent for PIB, but the solvent quality for PS decreases with decreasing temperature.⁴² We have previously shown that the self-assembly and solubility of trisureas functionalized with two PS chains was affected by temperature.²⁶ Here, it was checked that $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ and $\text{S}_{20}\text{U}_3\text{IB}_{40}$ remained macroscopically soluble down to 12°C

at least and that their self-assembly was not different at 12 and 20°C (data not shown) so that the results described at 20°C correspond to good solvent conditions for these polymers.

Non symmetrical bisurea S₄₀U₂IB₂₀. In order to investigate the influence of the polymer concentration on the self-assembly of S₄₀U₂IB₂₀, a concentration range from 2 g/L to 50 g/L was studied. The scattering intensity was too low for accurate measurements below 2 g/L. Only one diffusive mode of relaxation was observed by dynamic light scattering (DLS) down to 2 g/L. Figure 13 shows the concentration dependence of the apparent molecular weight of the scatterers, which corresponds to M_w when interactions between the scatterers can be neglected, i.e. in the dilute regime. For all concentrations investigated, the scattering intensity did not depend on the scattering wave vector, indicating that the aggregates were small ($R_g < 20$ nm). M_a was almost constant between 2 and 50 g/L and the weight average molar mass of the aggregates was $M_w = 74\ 000$ g/mol. Considering that the molar mass of S₄₀U₂IB₂₀ is 6600 g/mol, it follows that the aggregation number is $N_{agg} = 11$ independent of the polymer concentration at least in the range 2–50 g/L. The distance between two urea groups is 0.46 nm,⁴³ which corresponds to a total length of 5 nm for the backbone of the bottlebrush polymer. The backbone is short compared to the stretched PS and PIB side chains implying that the aggregates are not significantly anisotropic. A relatively small aggregation number ($N_{agg} = 11$) independent of the polymer concentration was also observed for a bisurea functionalized with two PIB chains whose arms had a similar length as those of S₄₀U₂IB₂₀.²⁴ This was explained by the fact that the hydrogen bonds formed between bisureas are not strong enough to counterbalance the steric hindrance of the polymer arms, so that very long structures are not energetically favorable. It was

thus not surprising that $S_{40}U_2IB_{20}$ also forms small structures considering that PS is even bulkier than PIB.

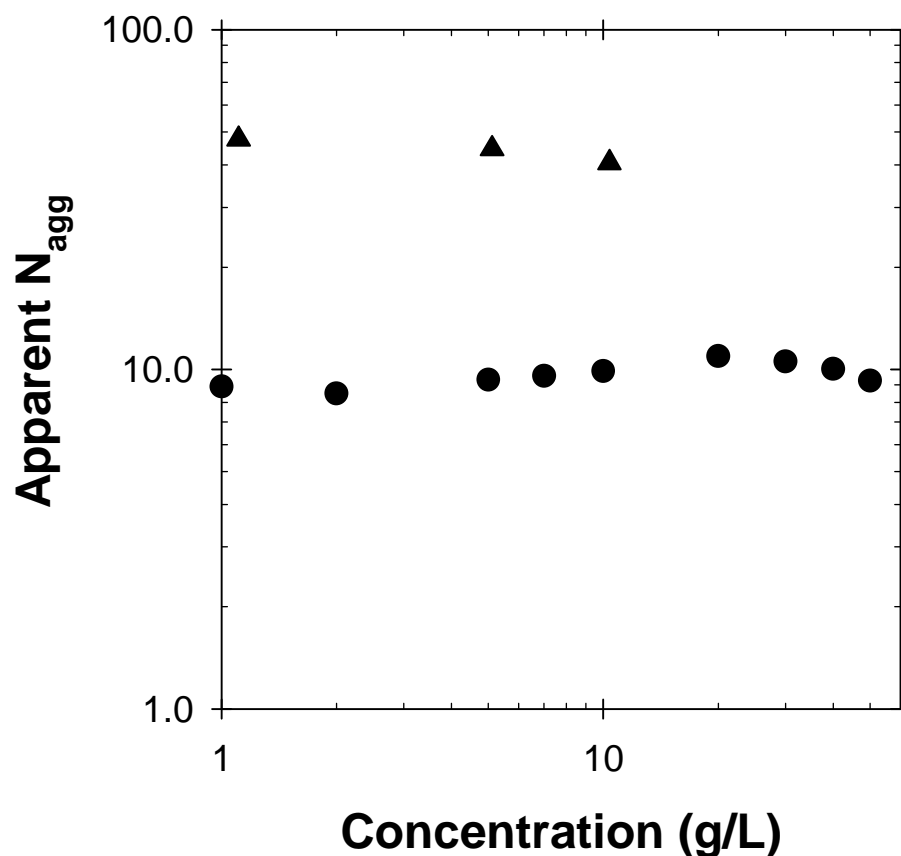


Figure 13. Evolution of the number of the apparent aggregation number of ● $S_{40}U_2IB_{20}$ and of ▲ $S_{20}U_3IB_{40}$ with concentration

Non symmetric trisurea $S_{20}U_3IB_{40}$. The self assembly of the non symmetrical trisurea $S_{20}U_3IB_{40}$ was studied in cyclohexane at 20°C by static and dynamic light scattering. The apparent molecular weight was measured at three different concentrations: 1, 5 and 10 g/L. Contrary to $S_{40}U_2IB_{20}$, the scattered light intensity of $S_{20}U_3IB_{40}$ solutions depended significantly on the scattering wave vector, from which a radius of gyration $R_g = 30$ nm could be deduced that was independent of the polymer concentration. The

hydrodynamic radius measured by DLS was $R_h = 11$ nm. In this concentration range, M_a did not depend significantly on the concentration and represents the weight average molar mass of the aggregates: $M_w = 22.5 \times 10^4$ g/mol. Considering that the molar mass of $S_{20}U_3IB_{40}$ is 4900 g/mol, it follows that the aggregation number is $N_{agg} = 45$ independent of the polymer concentration at least in the range 1–10 g/L. The aggregation number of the non symmetrical trisurea was larger than that of the non symmetrical bisurea, which had already been noted for symmetrical systems and can be explained by the increase of the strength of association by hydrogen bonding. Nevertheless the non symmetrical trisurea backbone is still relatively short (height = $(N_{agg}-1) \times 0.46 \sim 20$ nm) compared to the stretched side chains (fully stretched arms = $(DP_{PS} + DP_{PIB}) \times 0.25 = 13$ nm) even though it starts to be slightly anisotropic.

We have shown elsewhere that symmetrical trisureas functionalized with PIB chains of approximately the same length formed very long bottle brushes (persistence length > 300 nm, $N_{agg} > 600$)²⁴. On the contrary, symmetrical trisureas functionalized with PS chains formed very small aggregates because of the high steric hindrance of the bulky PS chains.²⁶ Moreover, a small modification of the degree of polymerization of the PS chains drastically affected the aggregation number, N_{agg} , of the latter molecules. Quantitatively, N_{agg} was respectively 100 and 5.5 for side chains having a degree of polymerization of 14 ($S_{14}U_3S_{14}$) or 34 ($S_{34}U_3S_{34}$). One would expect that the aggregation of non symmetrical polymers containing both a PS and a PIB chain is intermediate between that of symmetrical polymers with either two PS or two PIB chains. However, we found that $S_{20}U_3IB_{40}$ forms structures with $N_{agg} = 40$ intermediate between that of the structures formed by $S_{14}U_3S_{14}$ and $S_{34}U_3S_{34}$ ²⁶. Steric hindrance of the PS chains seems to be the limiting factor for the assembly of the non symmetrical trisurea into bottlebrush polymers. Note also that the PIB arm of $S_{20}U_3IB_{40}$ was

significantly larger than with the symmetrical U3PIB2 which may also have an impact on the length of the supramolecular bottle-brushes obtained.

Conclusion

Non symmetrical bisureas and trisureas functionalized by two different polymer arms (respectively a PIB and a PS arm) have been successfully synthesized. The strategy proposed for the synthesis of the non symmetrical bisurea relied on the fact that the two isocyanate functions of 2,4-TDI could be functionalized selectively in appropriate conditions,²⁹ allowing to connect a PIB arm on one side and an ATRP initiator on the other side. The PS arm was formed next by polymerizing styrene in DMF, that is in a situation where the bisurea bearing an ATRP initiating function was not associated. It could have been possible to perform the polymerization in a non dissociating solvent, that is while the self-assembled structures were formed, as was done in the case of cyclic oligopeptides decorated by ATRP initiating sites.⁴⁴⁻⁴⁶ Moreover, the proposed synthetic strategy can be adapted to allow the formation of any non symmetrical bisurea, provided that one NH₂-functional polymer is used on one side and the second polymer is compatible with an ATRP mechanism. For the trisurea, a large excess of T1 had to be used to favor the reaction of only one of its two isocyanate functions with the NH₂-functional PIB because we could not rely on a difference of reactivity of the two isocyanate functions of T1 here. Nevertheless, the synthetic strategy proposed for the trisurea is rather straightforward and could also be adapted to prepare other non symmetrical molecules.

Light scattering revealed that both S₂₀U₃IB₄₀ and S₂₀U₃IB₄₀ self-assembled in cyclohexane by cooperative hydrogen bonding, leading to supramolecular bottle-brushes. Although increasing the number of hydrogen bonds from four in the bisurea to

six in the trisurea allowed to form larger and slightly anisotropic aggregates in the latter case, it is clear that the length of the supramolecular backbone was short compared to that of the stretched side chains. Steric hindrance of the PS chains appears to be the limiting factor in these systems. In order to make truly anisotropic bottlebrush polymers with this methodology, very short PS should be used²⁶ or PS should be replaced by a less bulky polymer. But then, the incompatibility between the two type of arms may become too small to allow the formation of Janus particles.

PS and PIB chains are highly incompatible and they are segregated in the bulk. It is still uncertain if segregation remains in solution and if the aggregates may be considered as Janus particles with a PS face on one side and a PIB face on the other.

ASSOCIATED CONTENT

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

email: olivier.colombani@univ-lemans.fr

Tel: +33 2 43 83 33 15 / Fax: +33 2 43 83 35 58

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding Sources

This work has been funded by the Agence Nationale de la Recherche in the frameworks ANR-2011-JS08-006-01 and ANR-10-BLAN-0801.

Notes

Any additional relevant notes should be placed here.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank Boris Jacquette/Christophe Chassenieux, Amélie Durand and Emmanuelle Mebold for their help respectively with the SEC, NMR and MALDI TOF MS analyses, and A. Lange and BASF company for the gift of the Kerocom PIBA.

REFERENCES

1. De Gennes, P. G., *Science* **1992**, *256*, 495-497.
2. Walther, A.; Müller, A. H. E., *Chemical Reviews* **2013**, *113* (7), 5194-5261.
3. Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I., *Langmuir* **2001**, *17* (16), 4708-4710.
4. Walther, A.; Hoffmann, M.; Müller, A. H. E., *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (4), 711-714.
5. Boker, A.; He, J.; Emrick, T.; Russell, T. P., *Soft Matter* **2007**, *3* (10), 1231-1248.
6. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., *Langmuir* **2000**, *16* (6), 2539-2547.
7. Pickering, S. U., *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1907**, *91* (0), 2001-2021.
8. Walther, A.; Müller, A. H. E., *Soft Matter* **2008**, *4* (4), 663-668.
9. Perro, A.; Reculosa, S.; Ravaine, S.; Bourgeat-Lami, E.; Duguet, E., *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (35-36), 3745-3760.
10. Wurm, F.; Kilbinger, A. F. M., *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (45), 8412-8421.
11. Liu; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Macromolecules* **2003**, *36* (21), 7894-7898.
12. Walther, A.; Drechsler, M.; Rosenfeldt, S.; Harnau, L.; Ballauff, M.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (13), 4720-4728.
13. Park, T.; Zimmerman, S. C., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (43), 13986-13987.
14. Corbin, P. S.; Lawless, L. J.; Li, Z.; Ma, Y.; Witmer, M. J.; Zimmerman, S. C., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99* (8), 5099-5104.
15. Percec, V.; Dulcey, A. E.; Balagurusamy, V. S. K.; Miura, Y.; Smidrkal, J.; Peterca, M.; Nummelin, S.; Edlund, U.; Hudson, S. D.; Heiney, P. A.; Duan, H.; Magonov, S. N.; Vinogradov, S. A., *Nature* **2004**, *430* (7001), 764-768.
16. Katsuhiko, A.; Jonathan, P. H.; Michael, V. L.; Ajayan, V.; Richard, C.; Somobrata, A., *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, *9* (1), 014109.
17. Scanlon, S.; Aggeli, A., *Nano Today* **2008**, *3* (3-4), 22-30.
18. Danial, M.; My-Nhi Tran, C.; Young, P. G.; Perrier, S.; Jolliffe, K. A., *Nat Commun* **2013**, *4*.
19. Du, J.; Armes, S. P., *Soft Matter* **2010**, *6* (19), 4851-4857.
20. Voets, I. K.; de Keizer, A.; de Waard, P.; Frederik, P. M.; Bomans, P. H. H.; Schmalz, H.; Walther, A.; King, S. M.; Leermakers, F. A. M.; Cohen Stuart, M. A., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (40), 6673-6676.
21. Ghadiri, M. R.; Granja, J. R.; Milligan, R. A.; McRee, D. E.; Khazanovich, N., *Nature* **1993**, *366* (6453), 324-327.
22. Hartgerink, J. D.; Granja, J. R.; Milligan, R. A.; Ghadiri, M. R., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (1), 43-50.

23. Pensec, S.; Nouvel, N.; Guilleman, A.; Creton, C.; Boué, F.; Bouteiller, L., *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2529-2534.
24. Catrouillet, S.; Fonteneau, C.; Bouteiller, L.; Delorme, N.; Nicol, E.; Nicolai, T.; Pensec, S.; Colombani, O., *Macromolecules* **2013**, *46* (19), 7911-7919.
25. Fonteneau, C.; Pensec, S.; Bouteiller, L., *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (7), 2496-2505.
26. Catrouillet, S.; Bouteiller, L.; Nicol, E.; Nicolai, T.; Pensec, S.; Colombani, O., *coming soon* **2013**.
27. Colombani, O.; Bouteiller, L., *New Journal of Chemistry* **2004**, *28* (11), 1373-1382.
28. Pelley, R. L. Process for the Preparation of Substituted Di(isocyanatophenyl) Ureas. July 31, 1956.
29. Colombani, O.; Langelier, O. I.; Martwong, E.; Castignolles, P., *Journal of Chemical Education* **2010**, *88* (1), 116-121.
30. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*. Academic press: London, New York, 1972.
31. Pinault, T.; Cannizzo, C.; Andrioletti, B.; Ducouret, G.; Lequeux, F.; Bouteiller, L., *Langmuir* **2009**, *25* (15), 8404-8407.
32. Brown, W., *Light Scattering: Principles and Development*. Clarendon Press: Oxford, U.K.: Oxford, 1996.
33. Higgins, J. S. B., H. C., *Polymers and Neutron Scattering*. Clarendon Press: Oxford, U.K.: Oxford, 1994.
34. Huglin, M. B., *Light Scattering from Polymer Solutions*. Academic Press: London, New York, 1972.
35. Haddleton, D. M.; Waterson, C., *Macromolecules* **1999**, *32* (26), 8732-8739.
36. Bartelink, C. F.; De Pooter, M.; Grünbauer, H. J. M.; Beginn, U.; Möller, M., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (14), 2555-2565.
37. Grepinet, B.; Pla, F.; Hobbes, P.; Swaels, P.; Monge, T., *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *75* (5), 705-712.
38. Saunders, J. H.; Slocombe, R. J., *Chemical Reviews* **1948**, *43* (2), 203-218.
39. Arnold, R. G.; Nelson, J. A.; Verbanc, J. J., *Chemical Reviews* **1957**, *57* (1), 47-76.
40. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: New York, 1953.
41. Nagata, M.; Fukuda, T.; Inagaki, H., *Macromolecules* **1987**, *20* (9), 2173-2178.
42. Shultz, A. R.; Flory, P. J., *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74* (19), 4760-4767.
43. Pérez-Folch, J.; Subirana, J. A.; Aymami, J., *J Chem Crystallogr* **1997**, *27* (6), 367-369.
44. Couet, J.; Biesalski, M., *Macromolecules* **2006**, *39* (21), 7258-7268.
45. Couet, J.; Biesalski, M., *Small* **2008**, *4* (7), 1008-1016.
46. Couet, J.; Samuel, J. D. J. S.; Kopyshev, A.; Santer, S.; Biesalski, M., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (21), 3297-3301.

5) *Supporting information - publication 3*

Bisureas And Trisureas Decorated By Two Different Polymer Arms: Towards Supramolecular Janus Bottle-Bruhes?

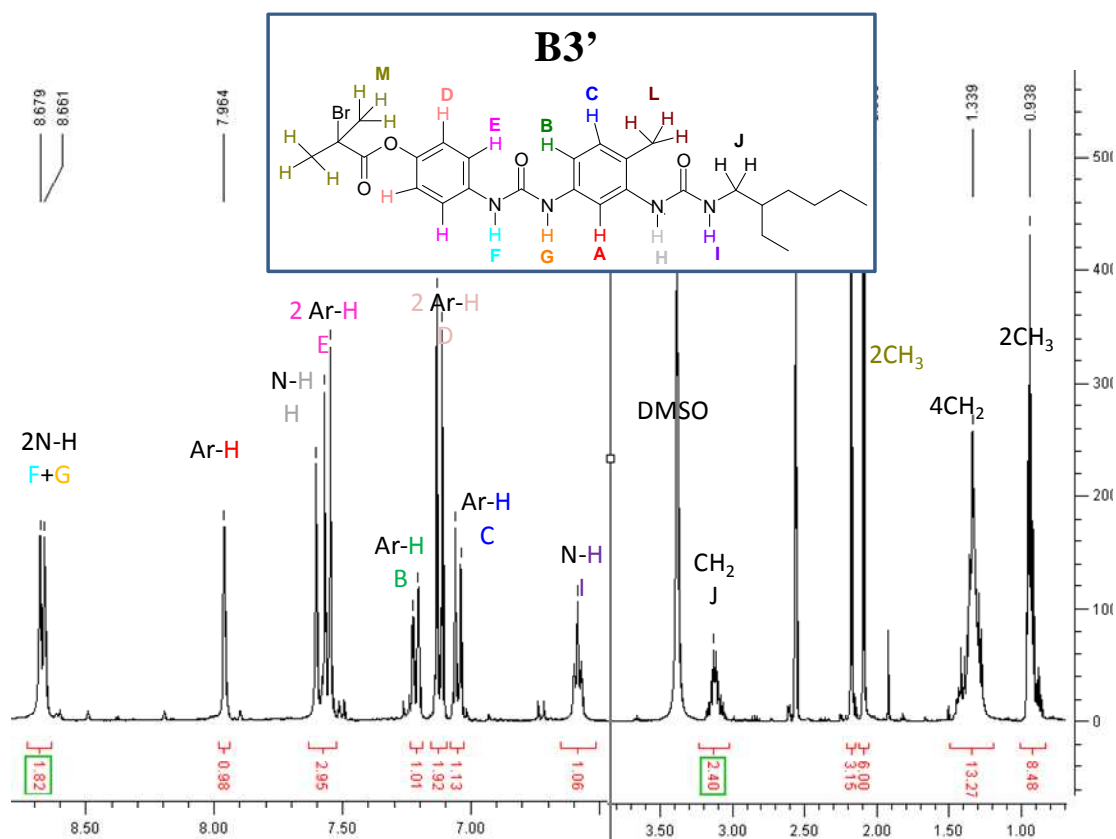


Figure S1. ¹H NMR of B3'

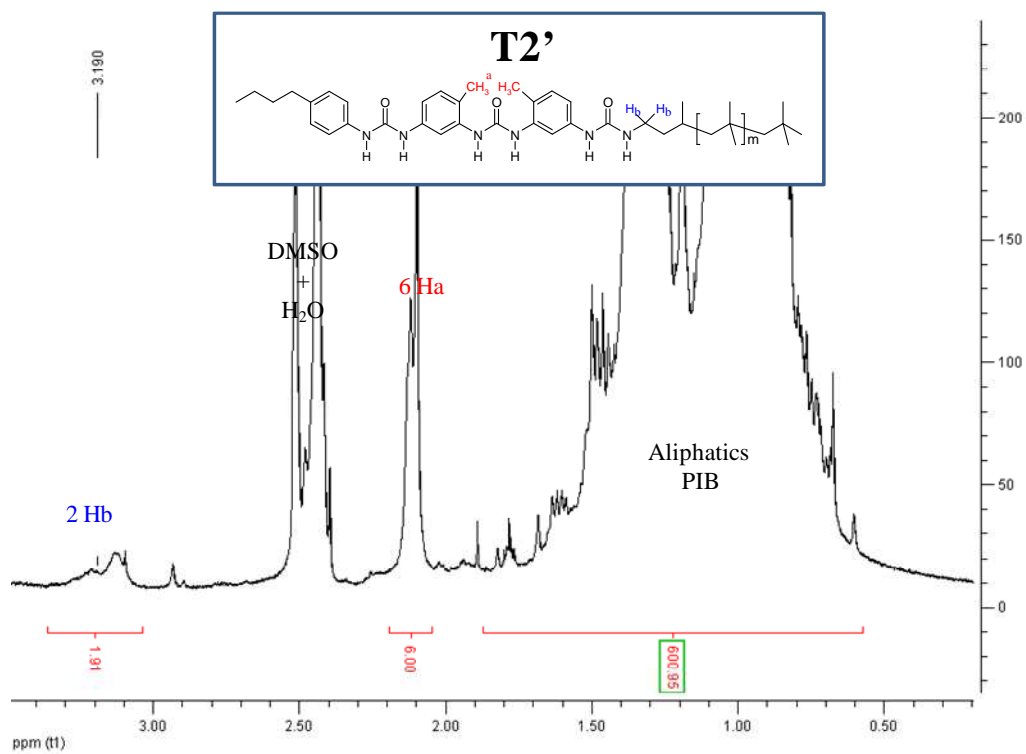


Figure S2. ¹H NMR spectra of T2'

Conclusions et perspectives

Conclusions

Ce travail de thèse avait pour but de synthétiser un système auto-associatif fonctionnalisé par deux bras polymères différents dans l'optique de former des auto-assemblages à une dimension (nanocylindres) présentant des propriétés de Janus.

Dans un premier temps, l'étude bibliographique a mis en évidence l'intérêt des nanocylindres de Janus. Leurs propriétés particulièrement efficaces de stabilisation d'interfaces dues à leur asymétrie en particulier, ainsi que les super-assemblages complexes que les particules de Janus peuvent former en solvant sélectif, rendent ces systèmes particulièrement intéressants. De plus, malgré leur fort potentiel, les nanocylindres de Janus n'ont été que peu étudiés à cause de la difficulté de leur élaboration. A notre connaissance, seulement une méthode avait été publiée avant le début de cette thèse par le groupe de Müller.¹ La stratégie utilisée a permis de synthétiser des nanocylindres de Janus en réticulant des copolymères triblocs pré-organisés. Cette méthode est fastidieuse et ne permet pas d'élaborer de grandes quantités de particules de Janus, en particulier à cause de l'étape d'organisation de triblocs qui se fait par recuit et orientation de films de polymères. Une méthode alternative pertinente semblait, d'après l'étude bibliographique, être l'utilisation d'un copolymère dibloc dont les deux blocs sont séparés par un groupement auto-associatif capable de s'organiser dans une seule direction de l'espace sous forme de cylindres. Cette voie supramoléculaire semblait d'autant plus appropriée qu'au cours de ce travail, le groupe de Perrier² a utilisé cette stratégie pour former des nanotubes de Janus. Toutefois, l'approche couronnée de succès du groupe de Perrier nécessite l'emploi d'oligopeptides cycliques comme groupements associatifs et ceux-ci sont complexes à synthétiser. Nous nous sommes donc orientés dans ce travail vers l'utilisation de groupements associatifs de type bisurées dont les caractéristiques, tant du point de vue de la synthèse que des capacités d'auto-organisation en solution, semblaient compatibles avec les objectifs fixés.

Notre première étude a porté sur différents systèmes bisurée et trisurée fonctionnalisés par des bras polyisobutylène. Ces molécules ont été synthétisées par l'équipe de Laurent Bouteiller. Cette partie du travail a révélé que l'encombrement stérique des bras polymères gênait beaucoup plus l'association des bisurées que ce que les résultats préliminaires de la littérature ne laissaient penser. Des trisurées, associées

beaucoup plus fortement que les bisurées, ont ainsi été nécessaires pour former de longs polymères en brosses supramoléculaires en solution décorés de bras PIB.

Dans l'optique d'obtenir des particules de Janus, il est nécessaire de fonctionnaliser le cœur auto-associatif par deux bras polymères différents. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence de la nature des bras polymères sur l'auto-association ; ce qui a été l'objet de la seconde étude de cette thèse. Pour ce faire, en utilisant une technique de polymérisation radicalaire par désactivation réversible, l'ATRP, nous avons synthétisé deux trisurées fonctionnalisées par des bras polystyrène présentant un degré de polymérisation de 14 pour la première et de 34 pour la seconde. Nous avons montré que l'auto-association de trisurées décorées de bras polystyrène est beaucoup plus difficile que l'auto-association de trisurées décorées de bras polyisobutylène à cause de l'encombrement stérique très important des chaînes polystyrène. En conséquence, les trisurées fonctionnalisées par deux bras polystyrène mènent à des objets présentant des nombres d'agrégation beaucoup plus faibles. Nous avons toutefois montré qu'en diminuant la longueur des bras polystyrène il était possible d'obtenir des objets légèrement anisotropes pouvant être considérés comme de petits cylindres supramoléculaires.

Les résultats des études sur les bisurées et trisurées symétriques à base de polyisobutylène ou de polystyrène ont permis d'envisager la formation de nanocylindres par auto-association de trisurées décorées de bras PS et PIB. En tirant profit du fait qu'il est possible de fonctionnaliser sélectivement une seule des deux fonctions isocyanate du 2,4-TDI par une amine aromatique, il nous a tout d'abord été possible de synthétiser en cinq étapes une bisurée non symétrique : $S_{40}U_2IB_{20}$. L'étude en solution dans le cyclohexane de $S_{40}U_2IB_{20}$ par diffusion de la lumière a montré, comme on pouvait s'y attendre compte-tenu des résultats de la première étude, que cette bisurée ne forme que de petits objets ($N_{agg} = 11$) non anisotropes car la force des quatre liaisons hydrogènes des bisurées n'est pas suffisante pour surmonter la gêne stérique des bras latéraux polymères. Dans un second temps, nous avons mis au point la synthèse d'une trisurée non-symétrique : $S_{20}U_3IB_{40}$. Grâce aux liaisons hydrogène plus nombreuses de la trisurée par rapport à une bisurée, $S_{20}U_3IB_{40}$ forme des objets plus longs ($N_{agg} = 40$) que la bisurée dans le cyclohexane. Cependant, la gêne stérique toujours très marquée des bras polystyrène semble toujours s'opposer à l'obtention d'objets vraiment très longs.

Références

1. Liu; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Macromolecules* **2003**, *36* (21), 7894-7898.
2. Danial, M.; My-Nhi Tran, C.; Young, P. G.; Perrier, S.; Jolliffe, K. A., *Nat Commun* **2013**, *4*.

Perspectives

1) *Evaluation du caractère Janus*

Les différents résultats obtenus sur nos systèmes nous mènent à des perspectives à plus ou moins long terme. A court terme, la première des perspectives consiste à évaluer le caractère Janus des assemblages formés par la bisurée et la trisurée non symétriques. C'est un point crucial que nous aimerions élucider avant de soumettre le 3^{ème} article. Nous avons pour l'instant montré une ségrégation de phase en masse des blocs PS et PIB pour ces deux molécules à travers les expériences de RMN du solide. Ces résultats étaient attendus d'après la très forte incompatibilité calculée entre les deux polymères. Cependant, le caractère Janus des objets formés n'a pour le moment pas été mis en évidence en solution. Trois approches sont actuellement étudiées en parallèle dans le but d'étudier le caractère Janus des assemblages en solution.

a) Propriétés interfaciales

La première approche consiste à utiliser les propriétés de stabilisation d'interfaces de ces particules pour démontrer leurs propriétés de Janus. Le groupe de Müller¹⁻² a mis en évidence, grâce à des expériences de goutte pendante, l'attrait des particules de Janus pour les interfaces. De plus, lors de ces expériences, une diminution de la tension interfaciale induite par ces particules comparée à celle provoquée par des particules similaires mais symétriques a été établie. En s'inspirant de ces résultats, des expériences de stabilisation d'interface par nos systèmes non-symétriques sont en cours. Il a d'abord fallu choisir deux liquides immiscibles qui soient des solvants sélectifs du PIB ou du PS, respectivement. Nous n'avons pas pu trouver un couple de solvants classiques remplissant ces exigences. C'est pourquoi, nous avons eu l'idée de former une interface entre une solution de PIB dans le toluène et une solution de PS dans le toluène. Les deux polymères étant incompatibles, une ségrégation de phase a lieu même à faible concentration si les masses molaires des polymères sont suffisantes. Notre idée consiste donc à stabiliser cette interface par les nanoparticules non-symétriques synthétisées et à comparer ces propriétés de stabilisation à celles des nanoparticules symétriques. Le seul test réalisé jusqu'à présent n'a pas été concluant car nous avons utilisé un PIB relativement court pour préparer l'émulsion PIB/PS/toluène et la séparation de phase

n'est pas suffisamment marquée dans ce cas pour pouvoir évaluer l'effet de la présence ou non de la trisurée $S_{20}U_3IB_{40}$.

b) RMN 1H 2D NOESY

La seconde approche que nous mettons actuellement en œuvre pour mettre en évidence le caractère Janus des systèmes non-symétriques synthétisés est la RMN 1H 2D NOESY, en collaboration avec Cédric Lorthioir à nouveau. Cette technique a été utilisée par de nombreuses équipes pour démontrer le caractère Janus de particules. Dans un système contenant deux polymères (A et B), cette technique permet de mettre en évidence la présence du polymère A au contact de B en sondant l'espace autour des protons de B. La proximité entre deux polymères est révélée par l'apparition d'un pic de corrélation croisée entre les protons du polymère A et ceux du polymère B et indique alors un caractère non Janus. L'absence d'un pic de corrélation croisée indique soit qu'une structure Janus est obtenue, soit que la structure n'est pas Janus (i.e. les blocs A et B ne sont pas ségrégués), mais que, malgré tout, les blocs A et B sont trop éloignés dans l'espace pour qu'une corrélation soit détectée par RMN NOESY. En effet, l'intensité du signal de corrélation croisée est inversement proportionnelle à la distance entre les protons concernés à la puissance 6 et décroît de ce fait très vite. Typiquement, la distance à laquelle une corrélation croisée est classiquement observable est de l'ordre de 0.5 nm, mais peut varier d'un système à un autre. En conséquence, pour prouver l'existence d'un caractère Janus, il faut non seulement montrer que le pic de corrélation croisée est inexistant ou très peu marqué, mais en plus disposer d'une référence adaptée qui montre que si les blocs A et B étaient effectivement non ségrégués, la corrélation croisée serait nettement visible. C'est ce qu'a fait le groupe de Sébastien Perrier (Figure 56) comme cela a déjà été évoqué dans le chapitre bibliographique. Le système ayant une couronne mixte de PS et de PCHA présente des signaux qui montrent les interactions entre les polymères PS et PCHA (cercles violets, Figure 56a), tandis que le système ayant une couronne ségréguée ne présente pas de signaux d'interaction entre le PS et le PBA (cercles violets, Figure 56a). Ainsi, un caractère Janus en solution a pu être mis en évidence dans le second cas.

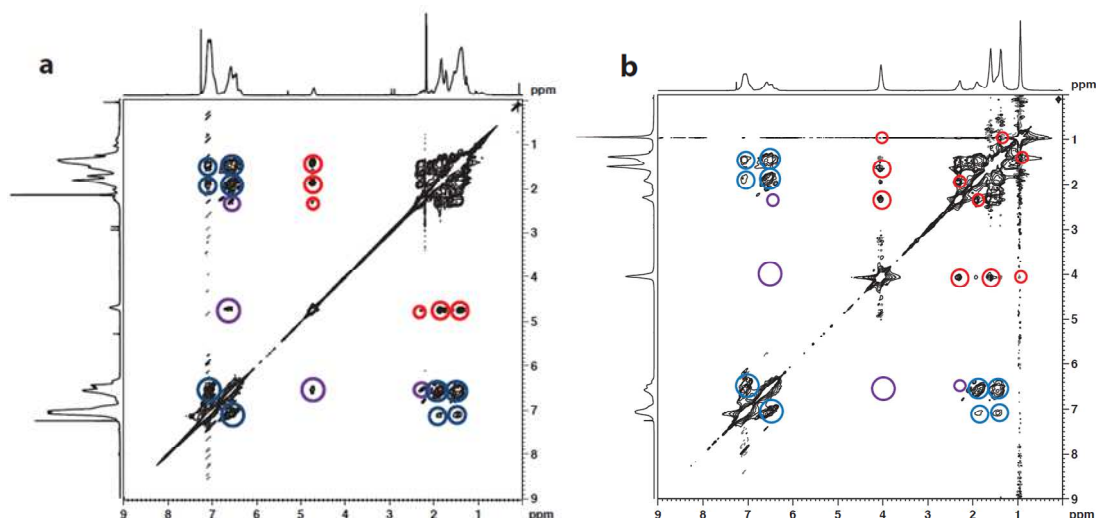


Figure 56 : RMN 2D ^1H - ^1H NOESY d'un système polymère présentant une couronne mixte de PS et de PCHA dans le CDCl_3 à température ambiante (a). Les signaux NOE observés entre les polymères PS et PCHA sont indiqués par un cercle violet. Les signaux NOE attribués aux interactions entre les chaînes PS sont entourés en bleus et les signaux NOE attribués aux interactions entre les chaînes PCHA sont entourés en rouge. RMN 2D ^1H - ^1H NOESY d'un système polymère présentant une couronne ségréguée de PS et de PBA dans le CDCl_3 à température ambiante (b). Les signaux NOE qui auraient été observés entre les polymères PS et PBA dans le cas d'une couronne mixte sont indiqués par un cercle violet. Les signaux NOE attribués aux interactions entre les chaînes PS sont entourés en bleus et les signaux NOE attribués aux interactions entre les chaînes PBA sont entourés en rouge. Figures tirées de la ref³

Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de synthétiser un système témoin ce qui rendra les résultats de RMN ^1H 2D NOESY plus difficiles à analyser dans notre cas. Les résultats préliminaires sur le système bisurée non-symétrique $\text{S}_{40}\text{U}_2\text{IB}_{20}$ indiquent la présence d'une corrélation entre les blocs PS et PIB (flèche de la Figure 57). Ceci implique donc peut être que ces particules n'ont pas de caractère Janus en solution. Toutefois, la corrélation croisée pourrait aussi s'expliquer par le faible nombre d'agrégation ($N_{\text{agg}} = 11$) de ce système. En effet, un grand nombre d'extrémités des agrégats, où les deux polymères incompatibles sont forcément en contact, existent dans ce système (10%). Ceci pourrait engendrer l'apparition de pics de corrélation en RMN ^1H 2D NOESY non négligeables, même si le reste de la particule a un caractère Janus.

Le système trisurée non-symétrique $S_{20}U_3IB_{40}$ présente un nombre d'agrégation 4 fois plus élevé que $S_{40}U_2IB_{20}$. Si l'hypothèse selon laquelle les tâches de corrélation croisée sont liées aux extrémités de chaîne est vraie et que les particules ont un caractère de Janus, on peut s'attendre à ce que l'intensité des corrélations croisées diminue fortement pour la trisurée.

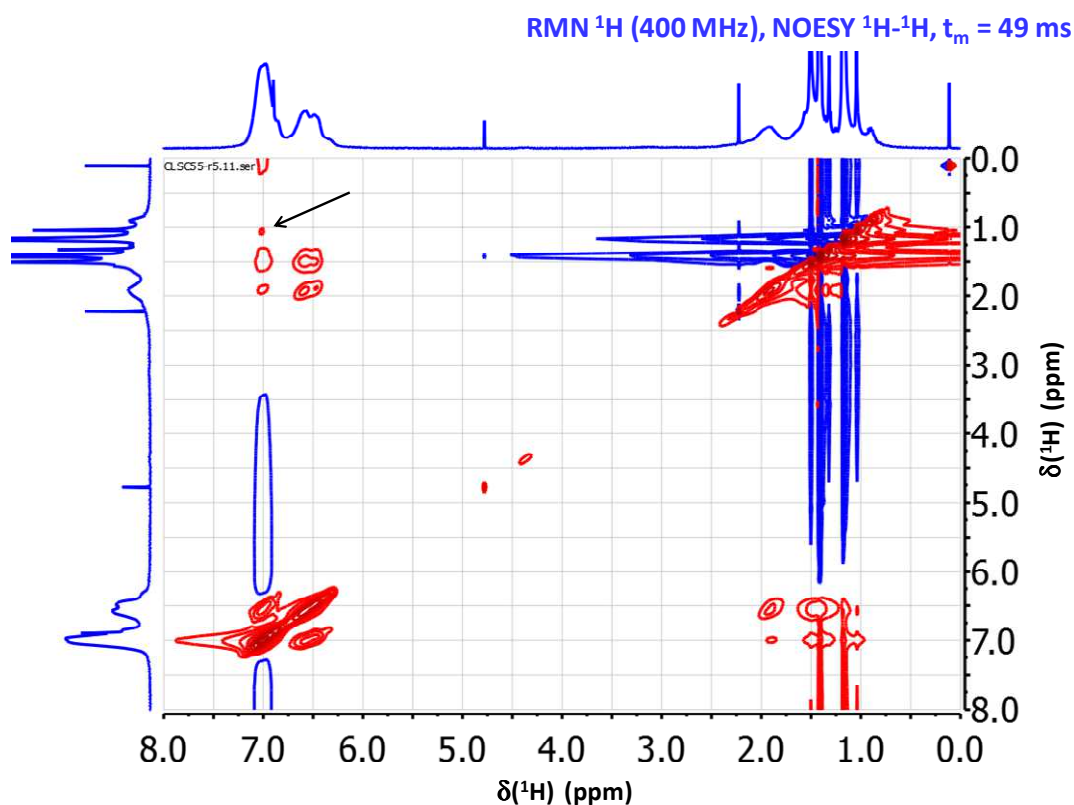


Figure 57 : RMN 1H 2D NOESY de $S_{40}U_2IB_{20}$ avec un temps de mélange de 49 ms.

c) Imagerie

Une troisième approche envisageable pour mettre en évidence le caractère Janus du système est l'utilisation des techniques de microscopies. Un certain nombre d'équipes utilise la différence de contraste⁴⁻⁶ entre les polymères composants les particules de Janus en microscopie électronique ou la possibilité de marquer l'un des polymères,⁷ par exemple par silication. Une technique intéressante pourrait être de réaliser de la cryo-TEM sur une solution dans le cyclohexane. Ceci permettrait d'analyser les particules auto-assemblées telles qu'elles sont en solution sans les perturber. Alternativement, l'AFM pourrait aussi être utilisée dans le même but à condition de trouver un support

adapté pour éviter de perturber l'organisation des particules au moment de leur dépôt sur ce support (voir résultats préliminaires d'AFM dans le chapitre 1). Dans les deux cas, cela dit, le verrou de cette approche est le fait que la longueur des blocs PIB et PS est faible et nécessitera une résolution et un contraste excellents pour visualiser des zones distinctes de PS et de PIB.

2) *Modification de la nature des bras*

a) PE

Au cours de ces travaux de thèse nous avons observé que les bras polystyrènes étaient un élément particulièrement limitant pour l'obtention de systèmes auto-associés fortement anisotropes. La principale problématique liée à ce polymère est son encombrement stérique inhérent au monomère. L'une des perspectives de travail est donc de remplacer le polystyrène par un autre polymère, toujours peu polaire pour ne pas perturber l'établissement de liaisons hydrogène, mais moins encombrant. Notre choix s'est tourné vers des bras polyéthylène (PE) qui remplissent le cahier des charges mais qui ont en plus la possibilité de cristalliser ; ce qui pourrait permettre éventuellement de favoriser la croissance des objets et la ségrégation de phase, mais aussi de figer les particules après leur formation.

L'équipe de Frank d'Agosto (UMR 5265) a une expertise sur la synthèse de PE de différentes masses molaires et présentant différentes fonctionnalités. En particulier, son équipe sait synthétiser des PE α -amino-fonctionnels. Une collaboration vient de débuter avec cette équipe et un PE-NH₂ de masse molaire de 2300 g/mol (DP = 80) a déjà été synthétisé. Quelques réactions tests ont été réalisées pour essayer de synthétiser une trisurée portant un bras PE d'un côté et PIB de l'autre suivant la démarche déjà utilisée pour synthétiser S₂₀U₃IB₄₀ (Figure 58). Le principal problème rencontré a toutefois été que ce PE n'est soluble que dans le toluène chaud (> 90°C), i.e. au-delà de son point de fusion. Lors d'une des synthèses tests réalisées, des réactions de dégradation des fonctions urée ont probablement eu lieu à cause des températures élevées mises en jeu. Une caractérisation plus précise par RMN ¹H et SEC devra être réalisée pour confirmer cette hypothèse, mais ceci nécessite de travailler à chaud dans le toluène et les analyses devront donc être réalisées en collaboration avec l'équipe de Franck d'Agosto à Lyon.

En outre, il est difficile d'étudier les propriétés associatives de cette molécule à cause de sa solubilité très faible à part à haute température.

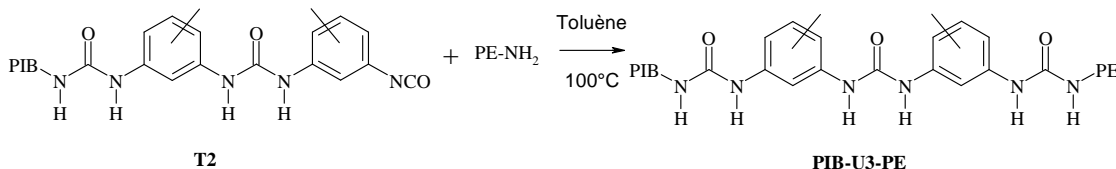


Figure 58 : Schéma réactionnel de la synthèse test réalisée pour obtenir une triurée non-symétrique à base de PE et de PIB

Ces tests préliminaires nous ont permis de conclure que la masse molaire du PE était trop importante car elle nécessitait des températures trop élevées pour les réactions et provoquait des réactions secondaires gênantes. Pour la suite, un PE de masse molaire environ 750 g/mol nous a été fourni par l'équipe de Frank d'Agosto. Il présente une température de solubilisation beaucoup plus faible ($T_p \approx 15^\circ\text{C}$) ce qui permettra d'éviter les problèmes de réactions secondaires.

b) Amphiphiles

A plus long terme, les applications que nous envisageons pour les nanocylindres de Janus sont à ce stade essentiellement orientées vers la stabilisation d'interfaces. La plupart des interfaces rencontrées mettent en jeu l'eau qui est un solvant compétiteur de liaisons hydrogène. Les difficultés rencontrées afin d'obtenir des systèmes présentant une auto-association suffisamment forte pour former des architectures à une dimension laissent présager du défi que consistera l'adaptation de ce système pour obtenir des nanocylindres de Janus auto-assemblés amphiphiles. En effet, le système auto-associatif formé de liaisons hydrogènes est très sensible à un solvant compétiteur de liaisons hydrogène tel que l'eau. Néanmoins, l'équipe de Laurent Bouteiller a montré qu'il était possible de former des structures auto-associées de bisurées fonctionnalisées par de petits groupements latéraux même dans l'eau. Pour cela, les liaisons hydrogènes ont été protégées par un groupement hydrophobe.⁸ Ainsi, l'auto-association combine les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes ; ce qui rend possible l'apparition

Quatrième partie : Conclusions et perspectives

d'agrégats même dans l'eau. Une adaptation de cette idée laisse envisager la possibilité d'obtenir des systèmes bisurées ou trisurées amphiphiles.

Références

1. Ruhland, T. M.; Gröschel, A. H.; Walther, A.; Müller, A. H. E., *Langmuir* **2011**, 27 (16), 9807-9814.
2. Ruhland, T. M.; Gröschel, A. H.; Ballard, N.; Skelhon, T. S.; Walther, A.; Müller, A. H. E.; Bon, S. A. F., *Langmuir* **2013**, 29 (5), 1388-1394.
3. Danial, M.; My-Nhi Tran, C.; Young, P. G.; Perrier, S.; Jolliffe, K. A., *Nat Commun* **2013**, 4.
4. Walther, A.; André, X.; Drechsler, M.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (19), 6187-6198.
5. Walther, A.; Drechsler, M.; Rosenfeldt, S.; Harnau, L.; Ballauff, M.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (13), 4720-4728.
6. Erhardt, R.; Zhang, M.; Böker, A.; Zettl, H.; Abetz, C.; Frederik, P.; Krausch, G.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (11), 3260-3267.
7. Du, J.; Armes, S. P., *Soft Matter* **2010**, 6 (19), 4851-4857.
8. Obert, E.; Bellot, M.; Bouteiller, L.; Andrioletti, F.; Lehen-Ferrenbach, C.; Boué, F., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (50), 15601-15605.

Thèse de Doctorat

Sylvain CATROUILLET

Nanocylindres supramoléculaires formés par association de polymères à blocs promoteurs de liaisons hydrogène

Supramolecular Janus nanocylinders formed by self-assembly of hydrogen bonding block copolymers

Résumé

L'objectif de cette thèse était d'obtenir des nanocylindres de Janus, particules présentant deux faces différentes, par chimie supramoléculaire. De telles particules seraient très intéressantes comme stabilisant d'émulsions mais sont très difficiles à synthétiser. Notre idée a consisté à utiliser des systèmes auto-associatifs de type bisurée et trisurée, capables de s'organiser en solution en structures cylindriques par le biais de liaisons hydrogène directionnelles. En décorant ces fonctions de deux bras polymères incompatibles, des propriétés de Janus sont attendues.

Tout d'abord, l'étude de l'auto-association en solution de bisurées et trisurées décorées de deux bras polyisobutylène (PIB) identiques a montré que la formation de longs cylindres nécessitait des motifs trisurés s'associant assez fortement pour contrebalancer la gêne stérique des bras PIB. Pour des trisurées décorées de deux bras polystyrène (PS), il est nécessaire de synthétiser des bras PS très courts pour former des cylindres anisotropes, ce qui a été possible en ayant recours à la polymérisation radicalaire contrôlée.

Les résultats précédents ont permis d'identifier une trisurée décorée par un bras PIB et un bras PS court comme candidat idéal à l'élaboration de nanocylindres de Janus. La synthèse d'une telle molécule a été mise au point. Son organisation en solution a été étudiée par diffusion de lumière, révélant que la taille des objets est principalement contrôlée par les bras PS encombrants. Bien que l'incompatibilité forte entre le PS et le PIB, vérifiée en masse, laisse espérer leur ségrégation de phase en solution, le caractère Janus des particules reste une perspective essentielle de ce travail.

Mots clés

Chimie supramoléculaire, auto-association, liaisons hydrogène, Janus, nanoparticules, nanocylindres, polystyrène, polyisobutylène, diffusion de la lumière

Abstract

The goal of this thesis was to obtain Janus self assembled nanocylinders. These particles present two different faces and would be very interesting as emulsion stabilizers but are very difficult to synthesize. Our idea was to use self assembling systems based on bisureas and trisureas. These systems are able to self-assemble in solution into cylindrical structures through directional hydrogen bonds. Decorating them by two incompatible polymer arms should lead to Janus properties.

First, the study of the self-assembly in solution of bisureas and trisureas decorated by two identical polyisobutylene (PIB) arms has demonstrated that the formation of long cylinders required trisureas, able to develop strong enough hydrogen bonds to counterbalance the steric hindrance of the PIB arms. Trisureas decorated by two identical polystyrene (PS) arms required the synthesis of very short PS arms in order to form anisotropic cylinders. This could be achieved using controlled radical polymerization.

The previous results allowed the identification of a trisurea decorated by one PIB arm and one short PS arm as ideal candidate for the elaboration of Janus nanocylinders. The synthesis of such a molecule was developed. Its self-assembly in solution was studied by light scattering, revealing that the size of the objects was mainly controlled by the bulky PS arms. Although the strong incompatibility between PS and PIB, which was evidenced in the bulk, gives hope that these polymers will phase segregate in solution, the Janus character of these particles remains an essential outlook of this work.

Key Words

Supramolecular chemistry, hydrogen bonds, self-assembly, Janus, nanoparticles, nanocylinders, polystyrene, polyisobutylene, light scattering