



HAL
open science

NHC-Boranes : amorceurs de photopolymérisation en émulsion et nouveaux matériaux énergétiques

Daniel Subervie

► **To cite this version:**

Daniel Subervie. NHC-Boranes : amorceurs de photopolymérisation en émulsion et nouveaux matériaux énergétiques. Autre. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1209 . tel-02003929

HAL Id: tel-02003929

<https://theses.hal.science/tel-02003929v1>

Submitted on 1 Feb 2019

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.



N°d'ordre NNT :

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
Chimie, Procédés, Environnement

Spécialité de doctorat :
Chimie

Soutenue publiquement le 16/10/2018, par :
Daniel SUBERVIE

NHC-BORANES : AMORCEURS DE PHOTOPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION ET NOUVEAUX MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES

Devant le jury composé de :

Maud Save, Docteur, Université de Pau et des pays de l'Adour
Antoine Baceiredo, Docteur, Université Paul SABATIER
Abderrahmane Amgoune, Professeur, Université Lyon 1
Elodie Bourgeat-Lami, Docteur, Université Lyon 1
Hans Heuts, Professeur, Eindhoven University of Technology
Emmanuel Lacôte, Docteur, Université Lyon 1
Muriel Lansalot, Docteur, Université Lyon 1

Rapporteuse
Rapporteur
Examineur
Examinatrice
Examineur
Directeur de thèse
Invitée

Remerciements

Je voudrais remercier en premier mon directeur de thèse Emmanuel Lacôte qui a fait le bon choix de me choisir (un peu trop d'égo ?!). Plus sérieusement, merci mille fois Emmanuel de m'avoir fait confiance pour cette thèse ; sans toi je n'aurais jamais pu être doctorant (*finger crossed* pour que je devienne docteur). De même, merci Fred pour avoir aussi bien travaillé durant ta thèse, et m'avoir bien aidé au début de la mienne, je suis sûr que tu seras aussi pédagogue avec tes futurs élèves !

Avant tout, je remercie Maud Save et Antoine Baceiredo d'avoir pris le temps de lire et d'évaluer ma thèse dans des délais aussi courts.

Maintenant vient le plus dur, n'oublier personne ! Alors merci à tous ceux que j'ai pu croiser de près ou de loin durant ma thèse, vie professionnelle comme vie hors labo !

Merci à Elodie et Muriel d'avoir accepté de m'encadrer et d'avoir été là quand j'en avais besoin. Elodie, les discussions dans ton bureau sont toujours très enrichissantes, bien que j'ai déjà oublié où j'habitais en sortant de réunion avec toi tellement mon cerveau était en ébullition haha... et bien évidemment merci pour ton soutien. Muriel, merci pour ton aide et tes mails et/ou corrections avec une pointe d'humour, et puis on partage les mêmes bonnes choses (i.e. gâteau basque).

Merci aussi à Jacques Lalevée pour nos discussions très intéressantes allant bien évidemment des systèmes de photoamontage au rugby. Merci à Victo (aka Red) pour m'avoir supporté et aidé pendant une année de thèse. Sans toi je n'aurais sûrement pas réussi à arriver au bout de ma thèse. Merci Lionel pour toutes ces discussions sur cette satanée synthèse de l'amino-NHC-Borane, et cette bienveillance dont tu fais preuve avec tous les thésards du labo. Sans toi on n'avancerait pas. On n'oubliera pas ces grosses bouffes à carrouf, je n'ai d'ailleurs toujours pas compris comment nous n'avions pas craqué sur ce poulet rôti.

Ensuite, merci à ceux qui ne sont plus au labo mais avec qui j'ai passé de superbes moments. Désolé Aurore pour tout le bizutage que tu as subi mais c'était vraiment super de partager le bureau avec toi pendant ces 2 ans et tout ceci sans s'entretuer tu as vu ? Merci au club des brésiliens : Thiago (qui m'a appris qu'on pouvait chanter à tue-tête dans un labo), Thaïssa, Barbara et Anderson qui ont toujours été très attentionnés au laboratoire et avec toujours un sourire aux lèvres. Il en est d'ailleurs de même pour toi Nathalie bien qu'à leur différence tu es toujours là (heureusement). Enfin, Lucie désolé de t'avoir soi-disant cassé le nez sur un pakito.

Comment faire, il y a tellement de gens à remercier, on va alors commencer par le C2P2. Merci de m'avoir accueilli avec bienveillance bien que je ne sois pas tout le temps-là, ou que j'apparaisse tel un fantôme ! Merci PY pour tout ce que tu as fait pour moi durant ma thèse. J'ai également apprécié de pouvoir parlé de plein de choses très techniques -ou pas- avec toi. Merci aussi à Edgar, j'aurais bien aimé te glisser un spoiler de *game of thrones* sur cette page mais je n'en ai pas... Merci à tous mes co-bureaux et ceux qui ont gravité autour : Xavier, Juliette, Rémi, Douriya, Igor. James, je compte sur toi pour faire régner l'ordre au labo. Enfin, Mathieu, on en aura vécu des choses ensemble, n'est-ce pas, je n'ai pas grand-chose à te dire tu sais déjà tout, je te souhaite, comme tu t'en doutes, tout le meilleur pour la fin de ta thèse et le reste !

Enfin le LHCEP, que dire, merci à tous. Tout spécialement à Jennifer, Raph, Anne, Déborah. Un grand merci à ces deux guignols et co-bureaux que sont John et Thomas, l'un pour ces idées à la con et l'autre bah c'est un peu pareil mais avec le côté bouffe en plus. Merci Alice d'avoir été là pour moi mais aussi

pour nous tous, je suis content de faire partie de tes petits papiers, j'espère que ça restera ainsi sinon gare à moi !

Ces 3 années de thèse n'étaient pas simples, mais étaient vraiment une belle expérience de vie. Merci à tout le monde d'avoir fait de celle-ci une expérience encore plus belle.

Evidemment, il n'y a pas que les gens du labo, merci à Binal, Gabi, Toto et consorts pour les soirées passées ensemble. Merci à la famille volley pour ces sorties sportives qui permettent de se vider l'esprit. Merci Ben, Marcan d'être comme moi des aficionados du barbecue à n'importe quelle date de l'année. Merci Dridou de m'avoir accueilli à Clermont et réciproquement, on se souviendra toujours de ce bon vieux didier.

Merci Marie de m'avoir supporté durant toute la rédaction : tu as su m'apaiser malgré le stress inhérent à cet exercice, je te suis vraiment reconnaissant pour cela et évidemment pour tout le reste.

Enfin, merci mille fois à ma famille vous êtes mes piliers. Papa, Maman, Yves, Poulette, LN, Mitch, cette thèse vous est dédiée !

Le mot de la fin : Rémi, si un jour tu lis mes remerciements, c'est sûrement que tu rédiges ta thèse aussi alors dépêche-toi d'y retourner et surtout bon courage, futur docteur !

Table des matières

Acronymes.....	11
Introduction générale.....	15
Chapitre I : Les carbènes N-Hétérocycliques Boranes	20
I.1. Synthèse de NHC-Boranes et utilisation dans différents domaines	20
I.1.a. Premières synthèses : réactivité entre un carbène stable et un borane	20
I.1.b. Synthèse de NHC-Boranes via leur propriété de paires de Lewis.....	22
I.1.c. Via des alcynes silanes	23
I.1.d. Formation de NHC-Boranes anormaux ou mésoioniques.....	23
I.1.e. Formation de Bis-Carbènes-Boranes et d'azaboles.....	24
I.1.f. Carbènes N-Hétérocycliques Boranes exotiques	26
I.1.g. Réactivité des NHC-Boranes	26
I.1.g.i Réactivité des NHC-Boranes avec des électrophiles ou des nucléophiles	26
I.1.g.ii Hydrogénation.....	30
I.1.g.iii Exploitation du caractère hydruure des NHC-Boranes.....	31
I.1.g.iv Transmétallation.....	32
I.1.g.v Hydroboration	33
I.2. Les radicaux boryles	36
I.2.a. Découverte et formation de radicaux boryles.....	36
I.2.a.i Radicaux anioniques et cationiques	36
I.2.a.ii Radicaux boryles neutres à partir d'amines-Boranes et de phosphines-Boranes	38
I.2.a.iii Radicaux boryles neutres à partir de NHCs et de CAACs	39
I.2.a.iv Radicaux boryles neutres à partir de N-Hétéro-aryles	42
I.2.a.v Radicaux boryles neutres stabilisés à partir de boranes cycliques	43
I.2.a. Utilisation de radicaux NHC-boryles neutres en synthèse radicalaire	45
I.2.a.i Propriétés des NHC-Boryles	45
I.2.a.ii En réduction	46
I.2.a.iii Pour des cyclisations	50
I.2.a.iv En photopolymérisation	53
Chapitre II : Synthèses de nouveaux NHC-Boranes pour différentes applications	65
II.1. Stratégie de synthèse et molécules ciblées au LHCEP et leurs applications	65
II.1.a. Contexte	65
II.1.b. Synthèse du 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-Borane 149	67
II.1.b.i Obtention du précurseur 151.....	67
II.1.b.ii Obtention de 149	68

II.1.b.iii Usage du 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-Borane 149	69
II.1.b.iii.1 En propulsion.....	69
II.1.b.iii.2 Potentiel réducteur de 149	71
II.1.b.iii.3 Photoamorceur.....	73
II.1.c. Synthèse du 1-méthyle-4-amino-1,2,4-triazole-2-ylidène-Borane 150.....	76
II.1.c.i Voie directe.....	76
II.1.c.ii Protection de l'amine primaire pour la formation de 150	77
II.1.c.ii.1 Protection avec le dicarbonate de di-tert-butyle	77
II.1.c.ii.2 Protection avec l'anhydride phtalique	79
II.1.c.ii.3 Protection avec le benzaldéhyde.....	79
II.1.c.ii.4 Protection avec le bis(triméthylsilyl)amine	81
II.2. Usage d'un nouveau NHC-Borane pour la polymérisation	85
II.2.a. Synthèse d'une nouvelle famille de NHC-Boranes.....	85
II.2.b. Usage de 166 dans la photopolymérisation en <i>bulk</i>	88
Chapitre III : Photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible amorcée par des NHC-Boranes.....	98
III.1. Etude de la photopolymérisation en émulsion.....	98
III.1.a. Principe et caractéristiques d'une polymérisation en émulsion.....	98
III.1.a.i Phase de nucléation.....	99
III.1.a.ii Phase de croissance	100
III.1.a.iii Phase de terminaison	101
III.1.a.iv Polymérisation en microémulsion	102
III.1.a.v Polymérisation en miniémulsion	102
III.1.b. Photopolymérisation en milieu dispersé : état de l'art.....	103
III.1.b.i Rappel des types de photoamorçage et travaux précurseurs	103
III.1.b.ii Photopolymérisation sous irradiation UV : de la microémulsion à l'émulsion.....	104
III.1.b.ii.1 Photopolymérisation en microémulsion	104
III.1.b.ii.2 Photopolymérisation en miniémulsion.....	108
III.1.b.ii.3 Photopolymérisation en émulsion	112
III.1.b.iii Photopolymérisation en milieux dispersés amorcés dans le domaine visible	119
III.1.b.iii.1 Photopolymérisation par précipitation	119
III.1.b.iii.2 Photopolymérisation en microémulsion.....	120
III.1.b.iii.3 Photopolymérisation en miniémulsion.....	120
III.1.b.iii.4 Photopolymérisation en émulsion	122
III.1.b.iv L'apport des NHC-Boranes à la photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible	124
III.2. Photopolymérisation en émulsion du styrène à l'aide de NHC-Borane	126

III.2.a. Rappels sur les travaux antérieurs	126
III.2.a.i Optimisation du système d'éclairage et du système d'amorçage	126
III.2.a.ii Impact de chaque composé du système de photoamorçage sur le déroulement de la polymérisation	127
III.2.a.iii Influences de différents facteurs (concentration en tensioactif, taux de solide) sur les propriétés des particules de latex formées	129
III.2.b. Vers une meilleure compréhension du mécanisme de la photopolymérisation en émulsion du styrène amorcée par des NHC-Boranes	133
III.2.b.i Préambule	133
III.2.b.ii Influence du de la solubilité du système d'amorçage	134
III.2.b.iii Influence de la concentration du système d'amorçage	135
III.2.b.iv Influence de la lumière => ON/OFF	137
III.2.b.v Comparaison entre amorçage thermique et photochimique	138
III.3. Photopolymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle	141
III.3.a. Rappels sur les travaux antérieurs	141
III.3.a.i Influence de la quantité de tensioactif	141
III.3.a.ii Augmentation du taux de solide	143
III.3.b. Amélioration de la compréhension du système d'amorçage dans le cas de la polymérisation du MMA	144
III.3.b.i Influence de la concentration du système d'amorçage	144
III.3.b.ii Influence de chaque composé du système d'amorçage	144
III.3.c. Etude du système disulfure seul	149
III.3.c.i Synthèse de polymères à base de méthacrylates plus hydrophobes	150
III.3.c.ii Influence de la quantité de tensioactif	150
III.3.c.iii Influence de la quantité de disulfure	151
III.3.c.iv Influence du taux de solide	152
III.3.c.v Comparaison avec un amorçage thermique	153
III.3.c.vi Influence de la lumière ON/OFF	154
III.3.d. Valorisation des systèmes de photoamorçage pour la synthèse de copolymères à base de MMA	155
III.3.d.i Synthèse de copolymères P(St-co-MMA) : système complet vs disulfure seul	155
III.3.d.ii Vers des compositions filmogènes : copolymérisations MMA/ABu	158
Chapitre IV : Photopolymérisation en émulsion Pickering avec l'usage de dioxyde de cérium	165
IV.1. Etude de la polymérisation en émulsion Pickering	165
IV.1.a. Emulsion de Pickering	165
IV.1.b. De la polymérisation en miniémulsion Pickering au concept de la polymérisation en émulsion Pickering	166

IV.1.c. Etat de l'art de la polymérisation en émulsion Pickering	167
IV.1.c.i Particules organiques.....	167
IV.1.c.i.1 Oxyde de graphène	167
IV.1.c.i.2 Nanocristaux d'amidon	169
IV.1.c.ii Particules inorganiques.....	170
IV.1.c.ii.1 La silice	171
IV.1.c.ii.2 La Laponite	176
IV.1.d. Cas du dioxyde de cérium	180
IV.2. Synthèse de particules hybrides à base de dioxyde de cérium par photopolymérisation en émulsion Pickering	185
IV.2.a. Etude physicochimique de l'interaction entre le disulfure 193 et les nanoparticules de CeO ₂	186
IV.2.b. Synthèse de particules hybrides à base de MMA.....	190
IV.2.c. Copolymérisations MMA/ABu (40/60 en masse)	193
Conclusion générale	203
Chapitre V : Matériels & méthodes.....	208
V.1. Techniques de caractérisation.....	208
V.1.a. Spectrophotométrie UV-Visible	208
V.1.b. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	208
V.1.c. Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier	208
V.1.d. Spectrométrie de masse (HRMS) directe par ionisation ESI.....	208
V.1.e. Diffraction des rayons X (DRX).....	209
V.1.f. Diffusion dynamique de la lumière	209
V.1.g. Microscopie électronique en transmission (MET) à température ambiante	209
V.1.h. Microscopie électronique en transmission cryogénique (Cryo-MET).....	210
V.1.i. Gravimétrie.....	210
V.1.j. Bombe calorimétrique	211
V.1.k. Test hypergolique	211
V.2. Protocoles expérimentaux.....	212
V.2.a. Produits chimiques et autres réactifs.....	212
V.2.b. Synthèses des NHC-Boranes et protocoles décrits dans le chapitre II	212
V.2.b.i Synthèse du 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-Borane 149.....	212
V.2.b.ii Synthèse du mélange de composés 155' et 155''	214
V.2.b.iii Synthèse du composé 157	215
V.2.b.iv Synthèse du composé 160.....	216
V.2.b.v Synthèse du composé 164.....	219
V.2.b.vi Synthèse du composé 165.....	221

V.2.b.vii Synthèse du composé 150	222
V.2.b.viii Synthèse du NHC-Borane 10	224
V.2.b.ix Synthèse du NHC-Borane 127	225
V.2.b.x Procédure pour la réduction de 4-bromobenzaldéhyde	227
V.2.b.xi Procédure de la photopolymérisation en <i>bulk</i> du MMA ou du VAc	229
V.2.c. Synthèses et protocoles décrits dans le chapitre III	230
V.2.c.i Procédure pour déterminer le coefficient de partage de l'acridine orange	230
V.2.c.ii Synthèse du disulfure 193.....	230
V.2.c.iii Procédure pour la photopolymérisation en émulsion d'un monomère	232
V.2.c.iii.1 Mode opératoire pour la photopolymérisation avec le système complet.....	232
V.2.c.iii.2 Mode opératoire pour la photopolymérisation avec le système disulfure seul 193	232
V.2.c.iv Formation de films.....	233
V.2.d. Protocoles décrits dans le chapitre IV.....	233
V.2.d.i Procédure sur l'étude d'adsorption du disulfure 193 avec la surface des nanoparticules de CeO ₂	233
V.2.d.ii Procédure pour les photopolymérisations en émulsion Pickering décrites dans le chapitre IV	233
Résumé.....	236

Acronymes

³BP : Etat triplet excité de la benzophénone
AA : Acide Acrylique
ABu : Acrylate de butyle
ACN : Acétonitrile
ACVA : 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acide)
AIBA : 2,2'-Azobis(isobutyramidine) dihydrochlorure
AIBN : Azobisisobutyronitrile
AMA : Acide méthacrylique
ArOM : Oxyde d'aryle
BH₂I : Iode-borane
BH₃•Me₂S : Di-méthylsulfide borane
BH₃•THF : Tétrahydrofurane borane
BF₄ : Tétrafluoroborane
BF₃•OEt₂ : Di-éthylether trifluoroborane
BMA : Méthacrylate de butyle
BP : Benzophénone
BrBC₄Ph₄ : 1-Bromo-2,3,4,5-tétraphénylborole
BuLi : Butyle lithium
BX₃ : Tri-halogène-borane
C2P2 : Chimie Catalyse Polymères et Procédés
CAAC : Carbène(Alkyle)(Amino)Cyclique
CAAC-Borane : Carbène(Alkyle)(Amino)Cyclique Borane
CeO₂ : Dioxyde de cérium
CO₂ : Dioxyde de carbone
COOH : Fonction acide carboxylique
CTAB : Bromure de cétrimonium
D₀ : Energies de dissociation
DAC : N,N'-diamidocarbène
DDL : Diffusion dynamique de la lumière
DDPH : 1,1-Diphényl-2-picrylhydrazine
DME : Di-méthoxyéthane
DMAP : 4-Diméthylaminopyridine
DMPA : α,α'-Diméthoxydésoxy-benzoïne
Dn : Diamètre moyen de particules
Dowfax 2A1 : Diphényle éther disulfonate
dpp-bian : 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphényl)imino]acenaphthène
DP_n : Degrès moyen de polymérisation en nombre
DRX : Diffractométrie de rayons X
DTBP : Di-tert-butyle peroxyde
EHMA : 2-EthylHexyle Méthacrylate
ESR : Energie de stabilisation
GaCl₃ : Trichlorure de gallium
GO : Oxyde de graphène
H₂SO₄ : Acide sulfurique
HCl : Acide chloridrique
HEA : Hydroxyéthyle acrylate
HEMA : Hydroxyéthyle méthacrylate

HDDA : Héxadéhydro Diels-Alder
 HI : Iodure d'hydrogène
 HF : Acide fluorhydrique
 IRFT : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
 Ir(ppy)₃ : Tri-pyridinephosphine Iridium
*I*_{sp} : Impulsion spécifique
 IS2M : Institut de Science des Matériaux de Mulhouse
 K-C8 : Composé d'intercalations binaires potassium-graphite
 kcal mol⁻¹ : Kilocalorie par mole
 KHMDS : Potassium bis(triméthylsilyle)amide
 KPS : Persulfate de potassium
 LDBB : Di-tert-Butylbiphényle de lithium
 LED : Diode électroluminescente
 LHCEP : Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés
 Li : Lithium
 LiBEt₃H : Tri-éthyle borohydrure de lithium
 LiBH₄ : Tétrahydruroborate de lithium
 LiHMDS : Lithium bis(triméthylsilyle)amide
 LiTMP : 1-Lithio-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
 LWZ : Poly(éthylène glycol)-1 nonyle phényle éther sulfate de sodium
 M : Cation
 MALDI : Désorption-ionisation laser assistée par matrice
 Me₃OBF₄ : Tétrafluoroborate de triméthylxonium
 MEB : Microscope électronique à balayage
 MET : Microscopie électronique à transmission
 MIC : Carbène Mésoionique
 MIC-Borane : Carbène Mésoionique Borane
 mins : Minute
 mL : Millilitre
 MMA : Méthyle méthacrylate
*M*_n : Masse molaire moyenne en nombre
n-BuLi : *n*-Butyle lithium
 NaBH₄ : Tétrahydruroborate de sodium
 Na[Co(CO)₄] : Sodium tetra-carbonyle de cobalt
 NaOH : Hydroxyde de sodium
 NaN₃ : Azoture de sodium
 NHA : N-Hétéro-aryle
 NHA-Borane : N-Hétéro-aryle Borane
 NHC : Carbène N-Hétérocyclique
 NHC-Borane : Carbène N-Hétérocyclique Borane
 NHC-Boryle : Radical Carbène N-Hétérocyclique Boryle
 nm : Nanomètre
 NA : Nanocristal d'amidon
 N-N : Liaison azote-azote
 OTf : Anion de l'acide triflique
 pH : Potentiel hydrogène
 Ph₃B : Tri-phényle-borane
 PhLi : Lithium de phenyl
 PMMA : Polyméthacrylate de méthyle
 PVAc : Polyacétate de vinyle
 RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

SDS : Dodécylesulfate de sodium
St : Styrène
TBAF : Fluorure de tétra-*n*-butylammonium
THF : Tétrahydrofurane
^tBuO[•] : Radical ter-butyle oxyde
Tf₂NH : Tri-fluorométhanesulfonimide
TfOH : Acide triflique
TMPTA : Tri-méthylolpropane tri-acrylate
TsOH : Acide paratoluènesulfonique
UDMH : 1,1-Diméthylhydrazine
VAc : Acétate de vinyle
ZrCl₄ : Tetrachlorure de zirconium
(Me)₂N-Ar : 4-(Diméthyleamino)aryle
%m : Pourcentage massique
%mt : Pourcentage massique totale
D : Dispersité

Introduction générale

Les Carbènes N-Hétérocycliques Boranes (NHC-Boranes) ont été découverts par Kuhn et al. en 1993^[1]. Depuis, la chimie de ces composés a fait l'objet de très nombreuses études. Leurs domaines d'application sont variés et nombreux. En chimie organique, leur réactivité en tant qu'hydrure a été décrite sur des groupements variés allant des halogénures aux imines^{[2]-[3]} ou encore l'hydroboration de liaisons doubles ou triples^[4]. Ils ont aussi été utilisés en synthèse asymétrique^[5] ou encore en chimie organométallique comme agents de couplage dans les réactions de Suzuki-Miyaura^[6]. De plus, en chimie radicalaire, les NHC-Boranes se sont avérés être une bonne alternative aux hydrures d'étain pour le transfert d'atomes d'hydrogène et la formation de radicaux. Ils ont notamment été exploités en tant que co-amorceurs^[7] lors de photopolymérisations. Enfin, ils ont récemment fait l'objet de travaux sur leur usage en tant que matériaux énergétiques dans le domaine de l'aérospatiale^{[8],[9]}.

Cette thèse avait un double objectif, s'appuyant dans les deux cas sur des composés NHC-boranes. D'une part, en s'appuyant sur l'expertise du Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés, nous avons ciblé de nouvelles structures de NHC-Boranes ayant des propriétés énergétiques potentiellement plus intéressantes que les NHC-Boranes étudiés jusqu'ici^{[8],[9]}. Nous les avons alors synthétisés et nous avons étudié leurs propriétés. D'autre part au sein du laboratoire Chimie Catalyse Polymères et Procédés, nous avons amélioré la compréhension de leur utilisation en tant que co-amorceurs lors de photopolymérisations en émulsion et trouvé un système plus simple pour la polymérisation de (méth)acrylates sans NHC-Borane permettant aussi d'amorcer la photopolymérisation en émulsion Pickering de différents monomères en présence de nanoparticules d'oxyde de cérium.

Ces travaux ont été découpés en 4 chapitres. Le premier présente une étude bibliographique sur les travaux effectués à ce jour sur les NHC-Boranes et leurs radicaux. Les différentes voies d'accès aux NHC-Boranes seront discutées ainsi que la formation des radicaux NHC-Boryles. L'utilisation de ces deux composés sera aussi décrite aussi bien en synthèse organique qu'en synthèse de polymères.

Le deuxième chapitre portera tout d'abord sur la synthèse de deux nouveaux NHC-Boranes. Leurs propriétés énergétiques (enthalpie de formation, test hypergolique) seront ensuite étudiées. La première structure synthétisée a été examinée grâce à une collaboration avec le Pr. Jacques Lalevée de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse. Une étude comparative sur le pouvoir réducteur et le potentiel comme photoamorceur de photopolymérisation de résines acryliques a été menée. Par ailleurs, nous verrons les points clés qui ont permis la synthèse du second composé. Enfin, en collaboration avec le Pr. Dennis Curran de l'*Université de Pittsburgh* et le Pr. Jacques Lalevée, nous avons caractérisé le premier radical NHC-Boryle à caractère électrophile. Dans ce cadre là, nous présenterons une étude comparative entre ce nouveau radical et un radical NHC-Boryle connu comme étant à caractère nucléophile en tant que co-photoamorceur de polymérisations en *bulk*.

Le troisième chapitre sera d'abord consacré à une revue bibliographique du principe de la polymérisation en émulsion, puis nous passerons en revue plus spécifiquement les principaux systèmes de photopolymérisation en milieu dispersé sous irradiation UV-visible déjà développés. A partir d'une étude préliminaire effectuée durant la thèse de Frederic Le Quémener^[10], nous étudierons en détails un système de photoamorage à base de NHC-Borane dans des réactions de photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible permettant l'obtention de polymères à base de méthacrylate de méthyle et de styrène. Nous présenterons ensuite des copolymérisations à base de ces deux co-monomères ce qui

nous a permis de lever certains verrous sur la compréhension du premier système d'amorçage avec le NHC-Borane. De cette étude ressortira par ailleurs un système plus simple composé d'un disulfure. S'il ne fonctionne pas avec le styrène, il est nettement plus efficace dans la photopolymérisation en émulsion de différents méthacrylates. Ce dernier système sera utilisé pour le photoamorçage de la polymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle tout en variant différents paramètres (taux de solide, quantité de tensioactif, quantité de photoamorceur). Par ailleurs, nous verrons qu'avec ce dernier système, il est aussi possible de former des polymères de composition filmogène à base de méthacrylates et d'acrylates.

Enfin le dernier chapitre s'intéressera à la transposition d'un système de photoamorçage développé dans le chapitre précédent (disulfure seul) à la photopolymérisation en émulsion Pickering en utilisant un sol de dioxyde de cérium comme stabilisant. Après une brève étude bibliographique sur l'application des concepts de stabilisation de type Pickering à la polymérisation en émulsion, nous nous focaliserons sur des travaux de thèse préalablement effectués au laboratoire C2P2 ^[11]. Ceux-ci ont porté sur la polymérisation en émulsion Pickering avec un sol inorganique de dioxyde de cérium. Nous étudierons dans un premier temps, l'interaction physicochimique entre notre disulfure et la surface des nanoparticules de dioxyde de cérium. A l'aide de ces informations, nous utiliserons ce système de photoamorçage pour polymériser le méthacrylate de méthyle en émulsion Pickering. Puis nous verrons un peu plus en profondeur l'obtention de latex hybrides filmogènes par copolymérisation du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate de butyle. Les aspects cinétiques et la stabilité des particules hybrides formées par ce biais seront discutés. Enfin, nous décrirons brièvement les propriétés des films obtenus à partir de ces latex.

Références bibliographiques

- [1] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreuzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2041–2045.
- [2] K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S.-H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11449–11451.
- [3] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3002–3005.
- [4]a) A. Prokofjevs, A. Boussonnière, L. Li, H. Bonin, E. Lacôte, D. P. Curran, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12281–12288.
- [4]b) A. Boussonnière, X. Pan, S. J. Geib, D. P. Curran, *Organometallics* **2013**, 32, 7445–7450.
- [5] D. M. Lindsay, D. McArthur, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2474–2476.
- [6] Q. Chu, M. M. Brahmi, A. Solovyev, S.-H. Ueng, D. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12937 – 12940.
- [7] M.-A. Tehfe, M. M. Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2010**, 43, 2261-2267.
- [8] S. Huang, X. Qi, T. Liu, K. Wang, W. Zhang, J. Li, Q. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1 – 8.
- [9] X. Li, J. Nan, T. Lu, H. Huo, Y. Zhang, H. Li, F. Nie, H. Yin, F.-X. Chen, *Chinese Chemical Letters*, **2017** <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccl.2017.09.036>
- [10] Le Quéméner, F. « Utilisation de NHC-Boranes pour la synthèse de nanoparticules et l’amorçage de photopolymérisation en émulsion », Thèse de doctorat en chimie, Villeurbanne, Université Claude Bernard Lyon 1, 2016, 200 p.
- [11] Zgheib, N. « Élaboration de particules de latex composites à base d’oxyde de cérium par polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé », Thèse de doctorat en chimie, Villeurbanne, Université Claude Bernard Lyon 1, 2011, 268 p.

Chapitre I : Les carbènes N-Hétérocycliques Boranes	20
I.1. Synthèse de NHC-Boranes et utilisation dans différents domaines	20
I.1.a. Premières synthèses : réactivité entre un carbène stable et un borane	20
I.1.b. Synthèse de NHC-Boranes via leur propriété de paires de Lewis.....	22
I.1.c. Via des alcynes silanes	23
I.1.d. Formation de NHC-Boranes anormaux ou mésoioniques.....	23
I.1.e. Formation de Bis-Carbènes-Boranes et d'azaboles.....	24
I.1.f. Carbènes N-Hétérocycliques Boranes exotiques	26
I.1.g. Réactivité des NHC-Boranes	26
I.1.g.i Réactivité des NHC-Boranes avec des électrophiles ou des nucléophiles	26
I.1.g.ii Hydrogénation.....	30
I.1.g.iii Exploitation du caractère hydrure des NHC-Boranes.....	31
I.1.g.iv Transmétallation.....	32
I.1.g.v Hydroboration	33
I.2. Les radicaux boryles	36
I.2.a. Découverte et formation de radicaux boryles.....	36
I.2.a.i Radicaux anioniques et cationiques	36
I.2.a.ii Radicaux boryles neutres à partir d'amines-Boranes et de phosphines-Boranes	38
I.2.a.iii Radicaux boryles neutres à partir de NHCs et de CAACs	39
I.2.a.iv Radicaux boryles neutres à partir de N-Hétéro-aryles	42
I.2.a.v Radicaux boryles neutres stabilisés à partir de boranes cycliques	43
I.2.a. Utilisation de radicaux NHC-boryles neutres en synthèse radicalaire	45
I.2.a.i Propriétés des NHC-Boryles	45
I.2.a.ii En réduction	46
I.2.a.iii Pour des cyclisations	50
I.2.a.iv En photopolymérisation	53

Chapitre I : Les carbènes N-Hétérocycliques Boranes

I.1. Synthèse de NHC-Boranes et utilisation dans différents domaines

La combinaison d'un Carbène N-Hétérocyclique (NHC) avec une source de borane conduit à la formation d'une paire de Lewis appelée Carbène N-Hétérocyclique Borane (NHC-Borane). Cette nouvelle structure, est analogue à d'autres complexes de boranes comme ceux obtenus avec des amines, des disulfures ou encore des éthers. Elle a conduit à l'observation d'une nouvelle réactivité sur le centre boré. Nous décrirons ici les différentes voies de synthèse utilisées pour l'obtention de NHC-Boranes ainsi que leur utilisation en tant que réactifs.

I.1.a. Premières synthèses : réactivité entre un carbène stable et un borane

La première synthèse de NHC-Boranes a été réalisée par Kuhn et al. en 1993 [1]. Cette méthode consiste en la formation d'un NHC *in situ* suivi de l'addition d'une source borée à celui-ci. En effet, en traitant le 1,3,4,5-tetraalkylimidazol-2-ylidène avec du $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ ou $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, les auteurs ont été capables d'isoler les NHC-Boranes associés comme **1** par échange de la base de Lewis (Schéma I.1).

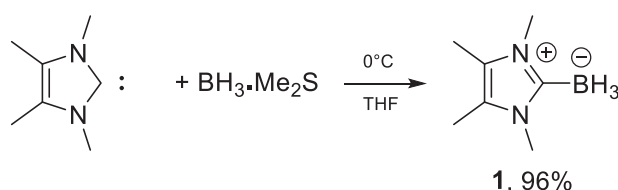


Schéma I.1 Synthèse du 1,3,4,5-tetraméthylimidazol-2-ylidène borane

Grâce à cette voie de synthèse et à la grande diversité des précurseurs de carbènes disponibles, plusieurs structures de NHC-Boranes ont rapidement pu être découvertes. La même voie de synthèse a été utilisée dès 1996 par Enders avec un précurseur de triazolylidène [2] menant à **2** ou encore par Arduengo et al. [3] pour former l'espèce **3** (Figure I.1).

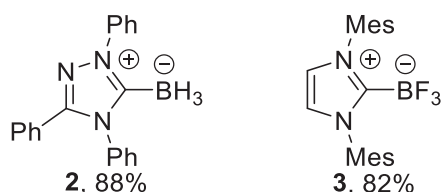


Figure I.1 Structures des NHC-Boranes synthétisés par Enders et Arduengo et al.

De même, grâce aux travaux menés par le groupe de Bertrand sur les groupements de Carbène(Alkyle)(Amino)Cyclique (CAAC) [4], les premiers complexes liant ces carbènes et des boranes ont été obtenus par les groupes de Curran et Lacôte [5]. Ces derniers ont pu isoler la version fluorée du composé **4**. Mais le dérivé de BH_3 se décompose par migration intramoléculaire d'hydrure en **5** (Schéma I.2 gauche). Bertrand montrera qu'en augmentant la gêne stérique sur le squelette du CAAC [6], cette

hydroboration n'est plus envisageable, et le carbène borane correspondant **6** est obtenu (Schéma I.2 droite). Enfin, Braunschweig a stabilisé d'autres sources de bore comme le 1-Bromo-2,3,4,5-tétraphénylborole en utilisant soit un NHC soit un CAAC^[7].

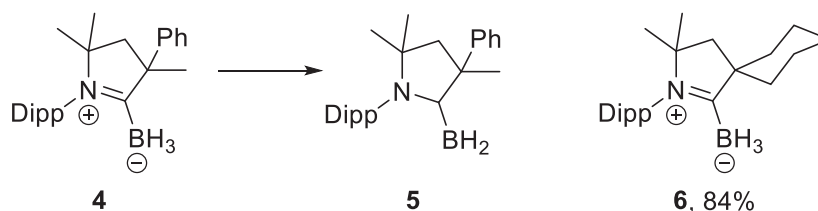


Schéma I.2 Hydroboration d'un CAAC-BH₃ et un exemple de CAAC-BH₃ stable

Un autre exemple sur l'importance de l'encombrement stérique a été montré par l'équipe de Kündig^[8]. Par ce biais, ils ont pu synthétiser des NHC-Boranes chiraux comme **7** (Figure I.2), la contrainte allylique favorisant ici l'orientation spatiale des substituants.

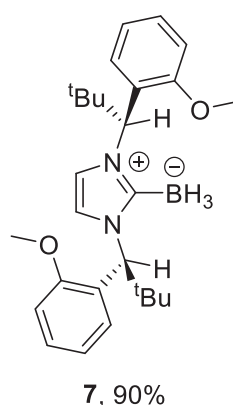


Figure I.2 Obtention d'un NHC-Borane asymétrique

D'autres études ont montré la formation de NHC-Boranes par voie thermique. En chauffant des carboxylates d'imidazole, le dégagement de CO₂ permet l'obtention de carbènes^{[9], [10]}. L'association de ceux-ci avec une source de bore^[11] conduit à l'obtention de NHC-Boranes.

Enfin, il est possible d'obtenir des NHC-Boranes, en utilisant un réactif servant à la fois de base pour la formation du carbène mais aussi contenant l'agent de boration. Par activation thermique, il est possible de former un NHC-Borane à partir de liquides ioniques contenant un anion BF₄^{[12], [13]}. Ainsi, sous haute température et à pression réduite, la formation de HF mène au NHC-Borane **8** correspondant (Schéma I.3).

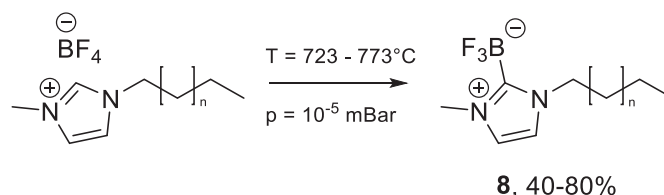


Schéma I.3 Synthèse à haute température et sous pression réduite menant à un NHC-Borane

L'usage de LiBEt₃H sur des sels d'imidazole, par le groupe d'Ito^[14], permet par le caractère basique de ce composé de former le carbène associé puis le NHC-Borane **9** (Schéma I.4 gauche). De même, il est possible d'obtenir des NHC-Boranes par réaction de l'imidazolium et du LiBH₄^[15]. Plus récemment,

Curran ^[16] a utilisé la base NaBH₄ pour synthétiser les structures **10** et **11** (Schéma I.4 droite), le composé **11** étant le premier NHC-Borane liquide ayant été décrit. En menant la réaction à reflux dans le toluène, cette voie est très intéressante car moins drastique que les autres quant à la formation du carbène et les composés obtenus sont plus simples à purifier. De plus, elle met en jeux des réactifs plus abordables et peut donc se faire sur de plus grandes échelles.

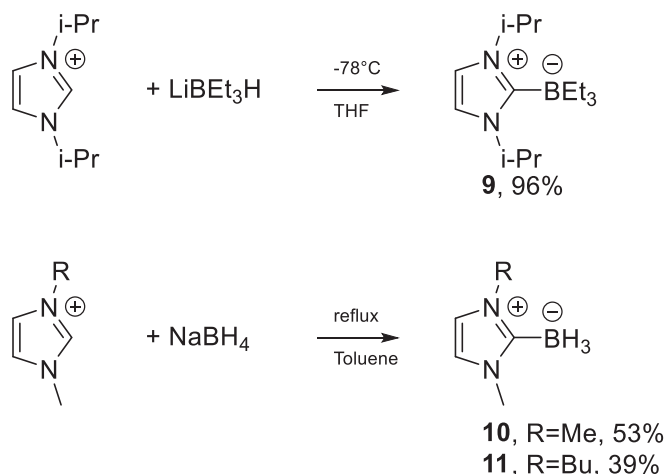


Schéma I.4 Synthèse et différentes structures obtenues via une source basique et borée pour l'obtention de NHC-Boranes

I.1.b. Synthèse de NHC-Boranes via leur propriété de paires de Lewis

Comme nous l'avons vu précédemment, les NHC-Boranes sont formés d'une paire de Lewis entre un carbène et un réactif boré. Il peut donc y avoir une dissociation et un échange de cette paire au profit d'une autre. Ainsi, les travaux de Curran et Lacôte et al. ^[17] ont montré qu'il était possible de former des NHC-Boranes comme **12** par un échange entre des amines-Boranes ou des phosphines-Boranes avec un carbène (Schéma I.5). D'autres auteurs ont utilisé cette propriété pour dépolymériser les poly-amines-Boranes via l'addition de NHC ^[18].

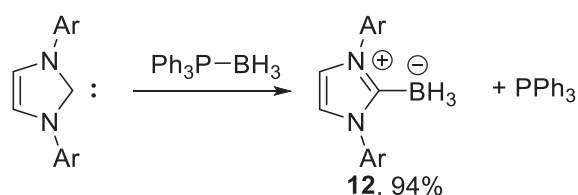


Schéma I.5 Echange entre un groupement phosphine-Borane et un NHC

Plus récemment, l'équipe de Yamaguchi a synthétisé des carbènes à partir de différents complexes NHC à base d'argent ^[19].

Par élimination d'un groupement sur l'atome de bore, il est possible de stabiliser certaines structures. Une première étude a proposé la formation de borabenzènes ^[20] stabilisés par des NHCs. L'équipe de Piers ^[21] a synthétisé le bora-anthracène **15** grâce à la complexation du NHC saturé **13** sur un chloroborane **14**, qui est déhydro-chloré par ajout de LiTMP, le NHC stabilisant ainsi le bora-anthracène (Schéma I.6).

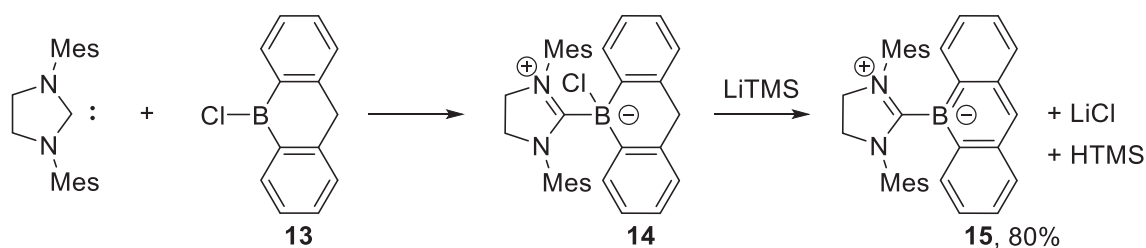


Schéma I.6 Formation d'un NHC-bora-anthracène par départ d'un substituant de l'atome de bore

I.1.c. Via des alcynes silanes

Le groupe de Wrackmeyer a développé des structures bicycliques de N-silyle-carbènes-Boranes dérivés de thiazoles (Schéma I.7) ^[22]. Par hydroboration de l'alkyne silane **16** avec l'agent éthyle-borane puis ajout de méthyle imidazole lithié, est obtenu le N-silyle- imidazolilydinene **17**. L'addition du carbène-silylé se fait sur l'atome de bore puis l'azote nucléophile effectue une substitution nucléophile intramoléculaire sur le silicium permettant l'obtention d'une structure bicyclique.

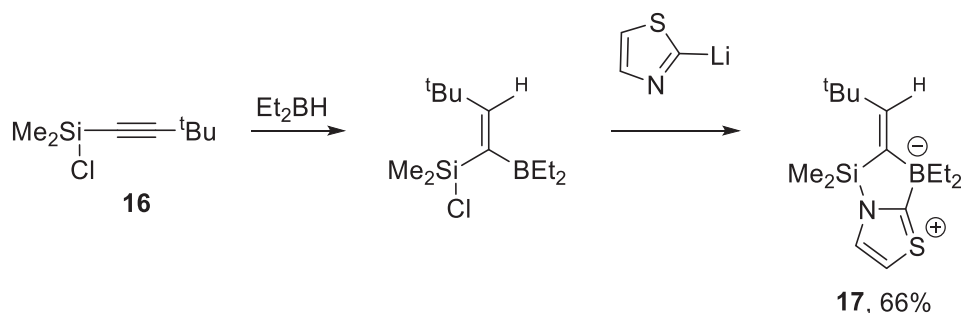


Schéma I.7 Synthèse d'un N-silyle-carbène-Borane

I.1.d. Formation de NHC-Boranes anormaux ou mésoioniques

L'hydrogène sur le carbone en position 4 du squelette d'imidazolylidène possédant une certaine acidité, la formation de carbènes-Boranes anormaux peut se faire par réarrangement d'une paire de Lewis frustrée ^[23] ou encore par utilisation d'une base forte ^[24]. Tamm est le premier à avoir montré la formation de carbènes-Boranes anormaux par un réarrangement ^[23] d'une paire de Lewis frustrée. Robinson a quant à lui synthétisé des NHC-Boranes anormaux en utilisant le *n*-BuLi ^[24]. En effet, par l'usage de cette base sur des dérivées d'imidazolylidène, est obtenu l'anion en position 4. Puis, selon, le traitement, il est possible de former le carbène-Borane anormal **18** ou sa version alkylée **19** ou silylée **20** (Schéma I.8).

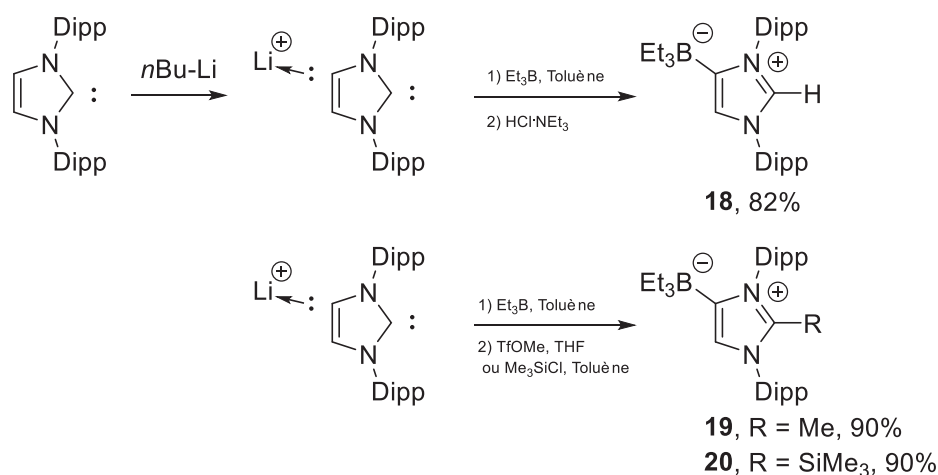


Schéma I.8 Synthèse de carbènes-Boranes anormaux à partir d'un anion di-carbène

Enfin, via des dérivés de 1,2,3-triazoles, Crudden a reporté la synthèse de carbènes mésoioniques Boranes ^[25] (MIC-Borane). Ces derniers sont synthétisés de la même manière que dans la partie I.1.a. par la formation d'un carbène par déprotonation, puis addition d'une source de borane pour obtenir le MIC **21** correspondant (Figure I.3).

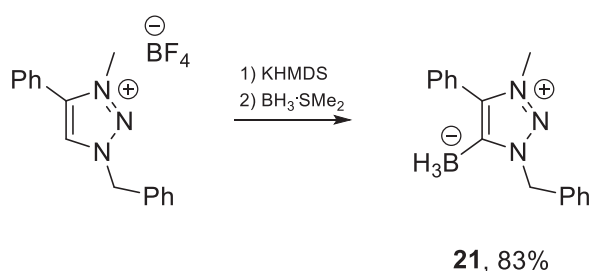


Figure I.3 Structure d'un MIC-Borane

I.1.e. Formation de Bis-Carbènes-Boranes et d'azaboles

Il existe quelques exemples de bis-carbènes-Boranes. Le groupe de Cavell ^[26] a utilisé un sel de carbène d'argent pour obtenir le bis-carbène-Borane **22** (Figure I.4 gauche) comme sous-produit en présence d'acide de Lewis ZrCl₄. Le groupe de Chiu ^[27] a montré que par déprotonation d'un imidazole puis ajout du borane comme vu dans la partie I.1.a, il était possible d'obtenir la formation d'un polymère d'unités répétitives **23** s'apparentant à un bis-carbène-Borane avec un rendement modéré (Figure I.4 droite).

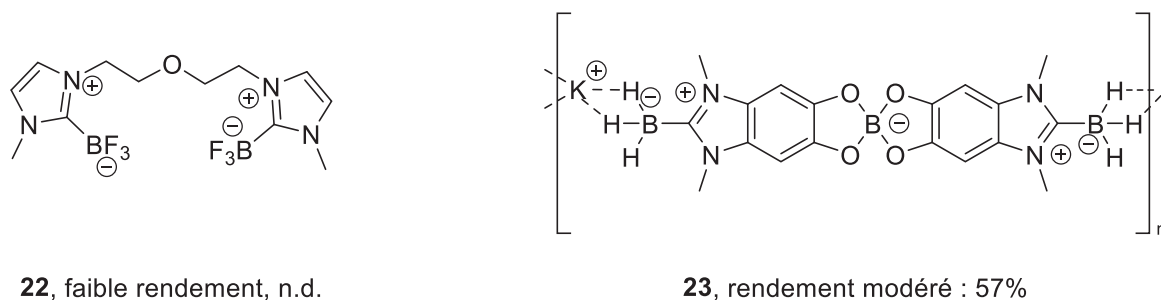


Figure I.4 Structures de bis-carbènes-Boranes

Par ailleurs, la structure des azaboles peut être vue comme une structure de bis-carbène-Borane intramoléculaire. Les premiers à avoir reporté de telles structures sont les groupes de Wrackmeyer et Contreras. [28-29] Ces dernières sont obtenues en chauffant fortement un dérivé de méthylimidazole-Borane avec l'usage d'iodométhane de façon catalytique. De cette manière par élimination de dihydrogène il est possible de former un mélange 1 : 1 de **24** et **25** (Figure I.5 gauche). L'équipe de Oda [30] a décrit des conditions plus douces en utilisant le même type de dérivé d'imidazole-Borane avec l'usage de PhLi à -30°C pour obtenir l'adduit **26** (Figure I.5 droite).

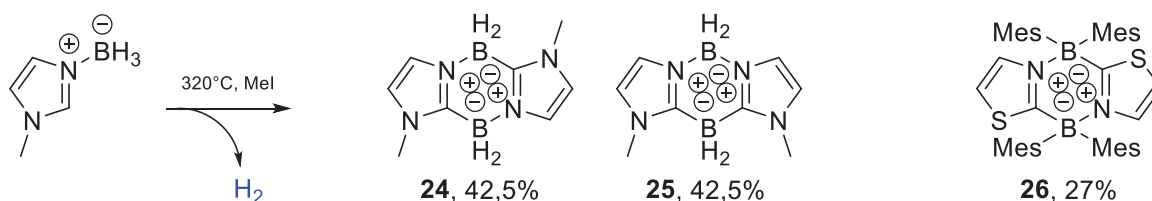


Figure I.5 Formations d'azaboles par élimination de dihydrogène

Enfin, il existe d'autres structures avec des liaisons simples, doubles ou triples bore-bore stabilisées par des carbènes. Robinson et al. ont été les premiers à reporter de telles structures [31]. En utilisant un NHC-Borane substitué trois fois par des atomes de brome, ils ont pu à l'aide de K-C8 dans l'éther diéthylique, former simultanément une liaison simple **27** et double **28** bore-bore (Schéma I.9). Il est possible par ailleurs d'isoler **27** en augmentant la quantité de K-C8.

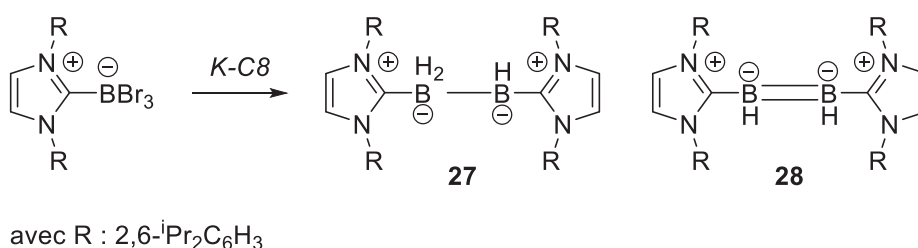


Schéma I.9 Formation de liaisons simples ou doubles bore-bore stabilisées par un NHC

Braunschweig utilisera ces travaux pour former de la même manière des liaisons simples, doubles et triples bore-bore [32]. Enfin, Stephan et al. [33] ont rapporté la formation de diboranes qui peuvent être stabilisés par des carbènes. En formant une structure plane autour de l'atome du Bore **29**, les auteurs ont dimérisé la structure à l'aide de cobaltocène pour former le di-NHC-Borane **30** (Schéma I.10).

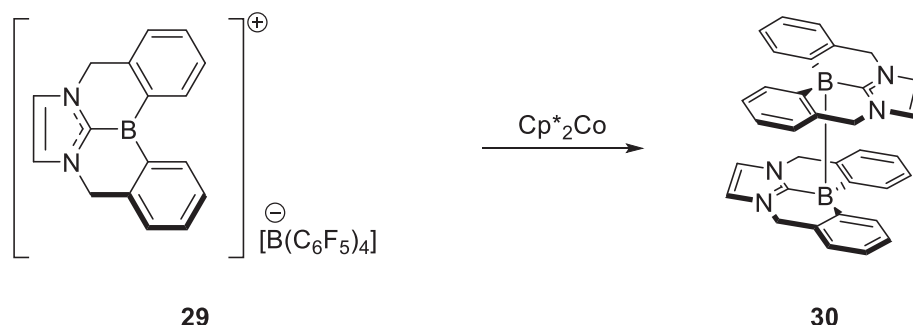


Schéma I.10 Formation d'un di-NHC-Borane via une liaison B-B

I.1.f. Carbènes N-Hétérocycliques Boranes exotiques

Il existe d'autres voies de synthèse pour la formation de carbènes-Boranes. Un premier exemple vient de travaux antérieurs par l'équipe de Bittner à partir d'isonitriles [34]. Ces travaux ont été repris par Hahn [35] et Lambert [36] qui ont synthétisé le composé **32**. Les deux passent par l'intermédiaire d'un adduit d'isonitrile-Borane **31** qui par addition nucléophile sur le carbone permet la cyclisation et l'obtention du carbène-Borane **32** (Schéma I.11).

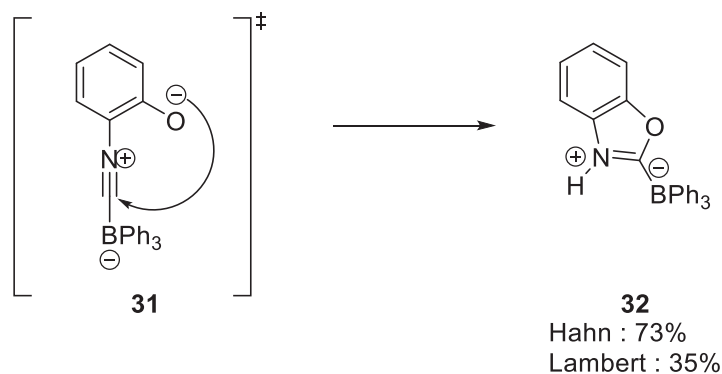


Schéma I.11 Formation d'un carbène-Borane à partir d'un dérivé d'isonitrile

I.1.g. Réactivité des NHC-Boranes

Depuis leur découverte [1], la réactivité des NHC-Boranes a été largement étudiée. Nous donnerons quelques exemples de réactions possibles. Nous décrirons ensuite leur utilisation principalement en tant que réducteurs et donneurs d'hydrures. Cette liste se veut non exhaustive, les NHC-Boranes ayant été utilisés dans de nombreux domaines.

I.1.g.i Réactivité des NHC-Boranes avec des électrophiles ou des nucléophiles

Les travaux de Curran et Lacôte sur les NHC-Boranes [37] ont permis d'étudier la réactivité entre un nucléophile et un NHC-Borane électrophile **33**. En effet, par substitution nucléophile, les auteurs ont montré qu'il était possible de post-fonctionnaliser les carbènes-Boranes avec une liste assez variée de groupements (Schéma I.12). Le composé **33** est quant à lui obtenu par simple addition de TfOH sur le NHC-Borane **10**.

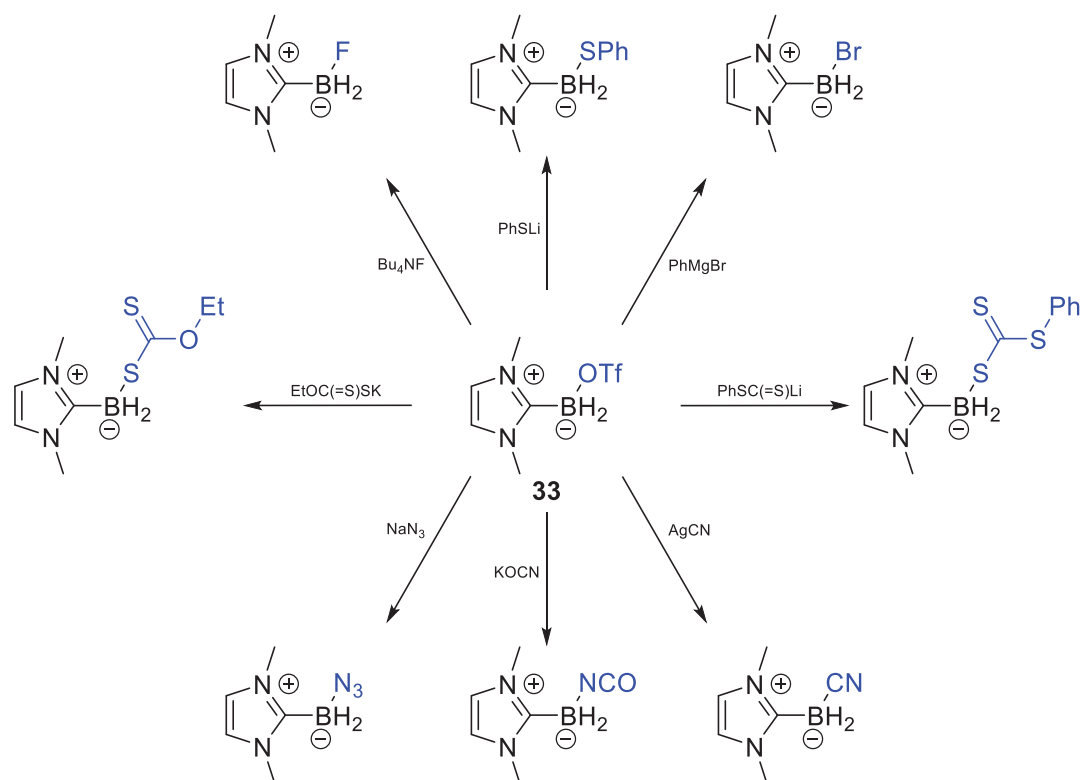


Schéma I.12 Post fonctionnalisation de NHC-Boranes par substitution nucléophile

Au cours de ces travaux, les auteurs ont décrit ^[38] la formation d'un composé inattendu **34**. En effet, l'usage d'une base ArOM sur le composé **33** dans le THF devrait donner le composé **35** par substitution nucléophile. Les auteurs ont observé cependant qu'en changeant l'aromatique et/ou le cation M, il était possible d'obtenir l'un des deux produits **34** et/ou **35**. Cela s'explique par la complexation du THF sur le NHC-Borénium jouant ici le rôle d'acide de Lewis. Deux voies de synthèse sont alors possibles : classiquement la substitution nucléophile sur l'atome de bore de ArOM « voie 1 » ou alors l'ouverture du cycle « voie 2 » menant ainsi aux deux composés (Schéma I.13).

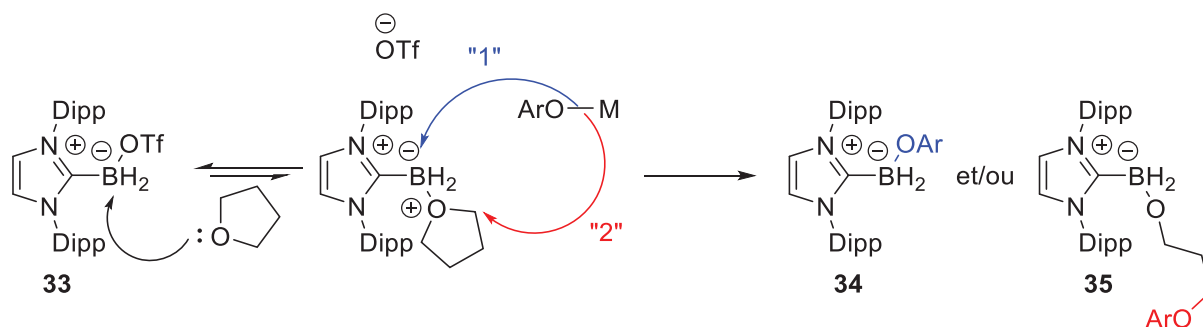


Schéma I.13 Caractère d'acide de Lewis du NHC-Borane exploité lors de l'addition du THF sur le NHC-Borane

Il existe par ailleurs un exemple de cyclisation par substitution nucléophile ^[39]. En faisant réagir le sel **36** avec deux équivalents de *n*-BuLi, il est possible de former par déprotonation et échange halogène/lithium, le carbène **37** comprenant un groupement thiophène lithié. Par complexation avec un fluoroborane, on obtient ensuite le carbène-Borane **38** correspondant qui conduit après substitution nucléophile intramoléculaire de l'atome de fluorure par le thiophényle lithium, au composé de cyclisation **39** visé (Schéma I.14).

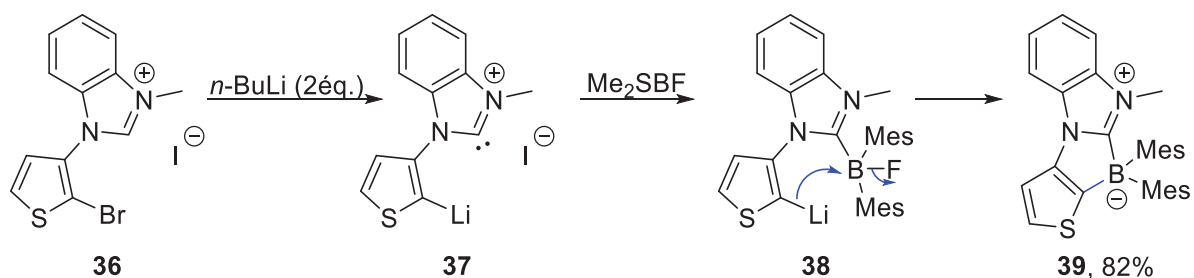


Schéma I.14 Cyclisation intramoléculaire d'un NHC-Borane via son caractère électrophile

Un autre exemple impliquant la substitution nucléophile sur un atome de bore est celui reporté par Braunschweig et al. [40]. En partant d'un NHC-Borane appauvri par des atomes de brome, les auteurs ont substitué trois équivalents de Na[Co(CO)₄] sur l'atome de bore pour former le premier exemple de complexe « μ_3 borure » tétraédrique **40**, dont la structure a pu être confirmée par DRX (Figure I.6).

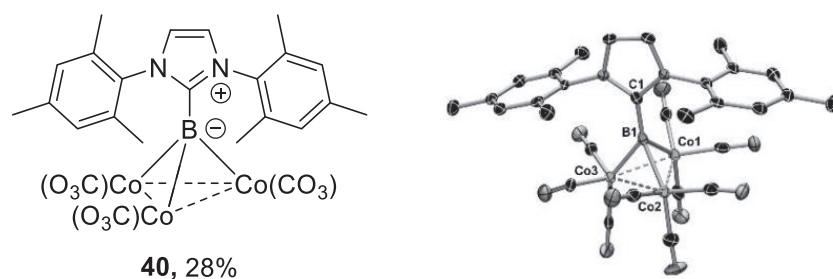


Figure I.6 Formule chimique du premier exemple de « μ_3 borure » tétraédrique et structure RX correspondante (issu de la référence [40])

Les groupes de Curran et de Lacôte ont décrit des réactions où le NHC-Borane va avoir, cette fois-ci, un caractère nucléophile et induire des réactions avec des électrophiles [37], [41]. En partant du composé **33**, et avec un demi-équivalent d'un agent halogéné, il est possible de former le NHC-Borane halogéné **41** correspondant. Après réaction avec un réducteur fort comme le di-*tert*-butylbiphényle de lithium (LDBB) [41], il est possible de former l'intermédiaire anionique **42**. Via cette méthode, les auteurs ont montré le changement de caractère de l'atome de bore issu du NHC-Borane, qui peut s'additionner sur des électrophiles pour mener à **43** (Schéma I.15).

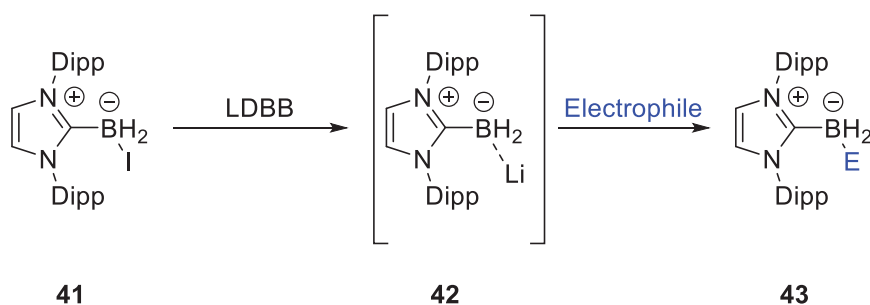


Schéma I.15 Création d'un centre boré nucléophile puis substitution nucléophile en vue de réactions de post-fonctionnalisations de NHC-Boranes

Ainsi, les auteurs ont décrit ce changement de réactivité sur différents électrophiles pour l'obtention notamment des NHC-Boranes **44-47** (Figure I.7).

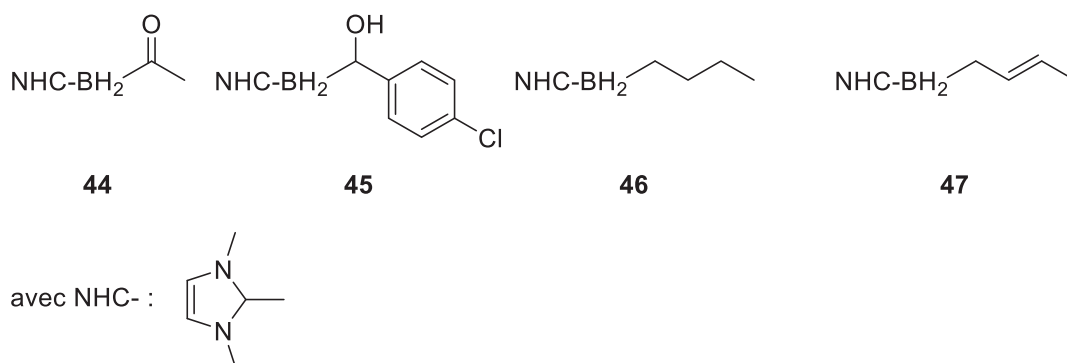


Figure I.7 Structures de différents NHC-Boranes fonctionnalisés après substitution sur un électrophile

Le groupe de Bertrand a développé cette réactivité avec les CAAC-Boranes^[42]. En fonctionnalisant le CAAC-Borane **6** avec deux groupements OTf puis en faisant des substitutions nucléophiles par des groupements nitriles, ils obtiennent le CAAC-BH(CN)₂ **48**. Grâce à l'effet π -accepteur fort du CAAC, par déprotonation avec une base forte comme le KHMDS, il est possible d'effectuer des substitutions nucléophiles pour obtenir un composé tel que **49** (Schéma I.16).

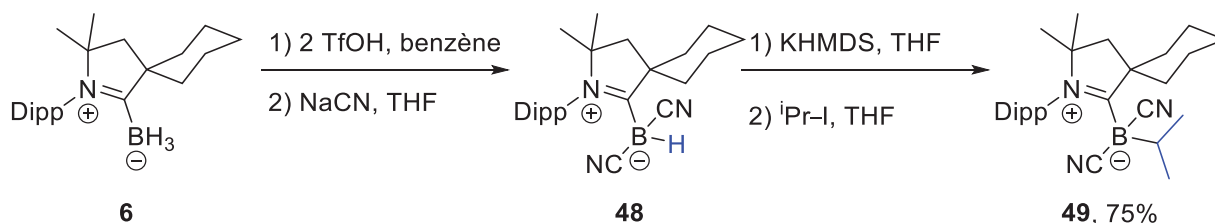


Schéma I.16 Post-Fonctionnalisation d'un CAAC-Borane par substitution nucléophile du CAAC-Borane sur un électrophile

Comme vu dans la partie I.1.d, Robinson a décrit la formation de carbènes anormaux par l'activation du carbone en position 4 plutôt qu'en 2 dans le cas de dérivés d'imidazole^[24]. L'équipe de Roesky et Stalke a montré qu'il était possible de déprotoner la position 4 des NHC-Boranes^[43]. En partant de cette déprotonation post-formation de NHC-Boranes, Curran et Lacôte ont développé la fonctionnalisation du squelette des NHCs^[44]. Par exemple, en faisant réagir du BuLi avec le composé **50** en présence de benzaldéhyde, ils ont fonctionnalisé le composé **50** pour donner un nouveau NHC-Borane **51** (Schéma I.17).

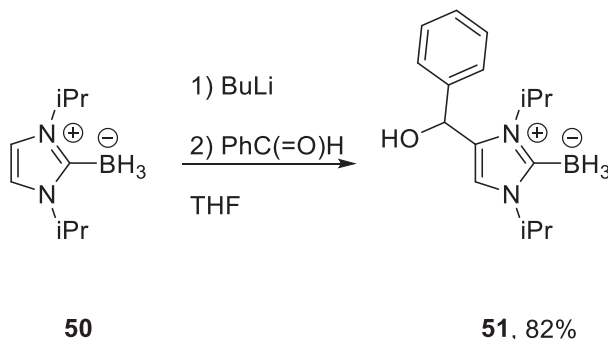


Schéma I.17 Post-fonctionnalisation du squelette NHC d'un NHC-Borane

I.1.g.ii Hydrogénation

Dans la partie I.1.a, il a été montré que l'encombrement stérique pouvait mener à des NHC-Boranes asymétriques [8]. De façon indépendante, les groupes de Tamm [45] et Stephan [46] ont montré qu'en jouant sur cette contrainte stérique, il était possible de former une paire de Lewis frustrée **52** qui peut activer l'hydrogène (Schéma I.18).

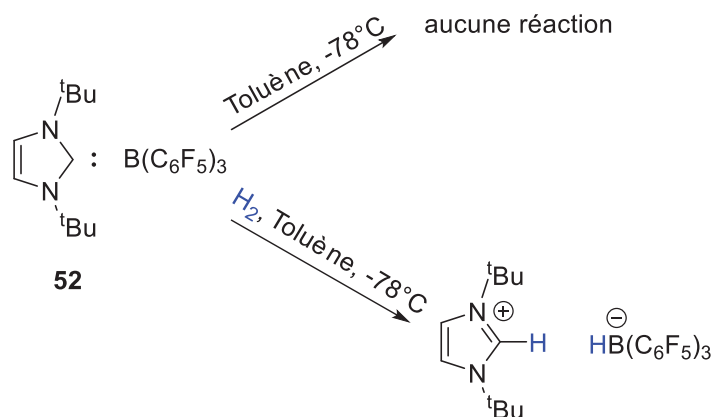


Schéma I.18 Activation d'hydrogène par une paire de Lewis frustrée

A partir de ces observations, le groupe de Stephan [47] a montré qu'il était possible à partir du NHC-Borane **53** de faire des hydrogénations catalytiques sur les imines en passant par le NHC-Boranium **54** (Schéma I.19).

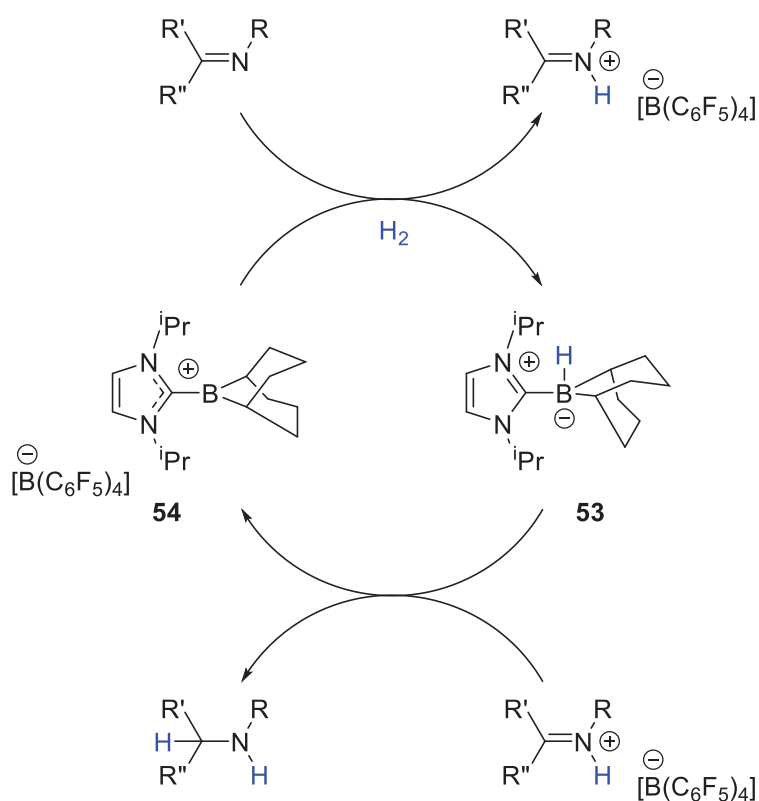


Schéma I.19 Hydrogénation catalytique d'une imine à l'aide d'un NHC-Borane

De même, les groupes de Crudden et Eisenberger ont décrit l'hydrogénation catalytique de cétones, imines, alcènes ou encore de cycles aromatiques à partir de MIC-Boranes [26], [48]. Leurs systèmes sont plus efficaces que ceux de Stephane et al. [46]-[47], leurs permettant dans certains cas de travailler sous 1 atmosphère de dihydrogène contre 100 pour Stephan et al.

I.1.g.iii Exploitation du caractère hydruire des NHC-Boranes

Les réductions à partir d'espèces borées sont bien connues. Les premiers travaux sur les NHC-Boranes en tant qu'hydrures ont été reportés par les équipes de Curran et al. [49], [50]. Les NHC-Boranes peuvent être utilisés dans des réactions ioniques ou organométalliques. Les auteurs ont montré qu'en partant du composé **55**, il était possible de réduire des alcanes halogénés comme **56** ou encore des triflates comme **57** (Schéma I.20).

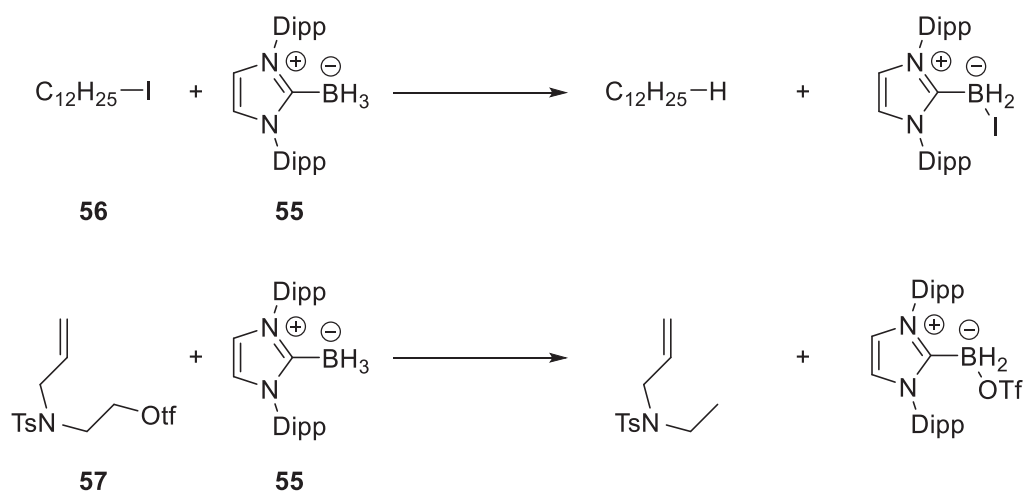


Schéma I.20 Réduction d'alcanes halogénés et de triflates par des NHC-Boranes

Par ailleurs, Lindsay a montré qu'en utilisant des NHC-Boranes asymétriques [51] comme le composé **58**, il était possible avec l'aide d'un acide de Lewis comme $BF_3 \cdot OEt_2$, de réduire des cétones de façon asymétrique avec différents excès énantiomériques (ee) (Schéma I.21).

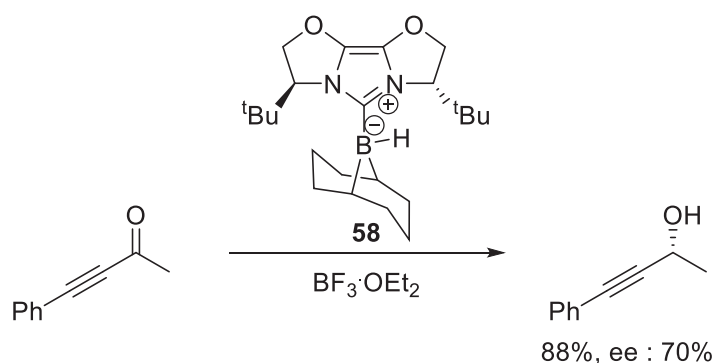


Schéma I.21 Réduction asymétrique d'une cétone à l'aide d'un NHC-Borane

D'autres travaux ont proposé la réduction d'imines [52]-[53]. Il est à noter que les équipes de Taniguchi et de Curran ont montré que le gel de silice [54]a ou l'acide acétique [54]b permettaient de catalyser la réduction de cétones par des NHC-Boranes. Enfin, l'équipe de Sun a étudié l'influence de différents NHC-Boranes, l'activation de différents acides ainsi que l'effet de différents solvants sur la réduction

asymétrique de kétimines ^[55]. En partant du NHC-Borane **59** et en utilisant l'acide paratoluènesulfonique (TsOH), ils ont obtenu dans certains cas comme lors la réduction du composé **60**, des excès diastéréoisomériques (de) meilleurs qu'avec les réducteurs NaBH₄ ou avec une catalyse au Ruthénium (Schéma I.22).

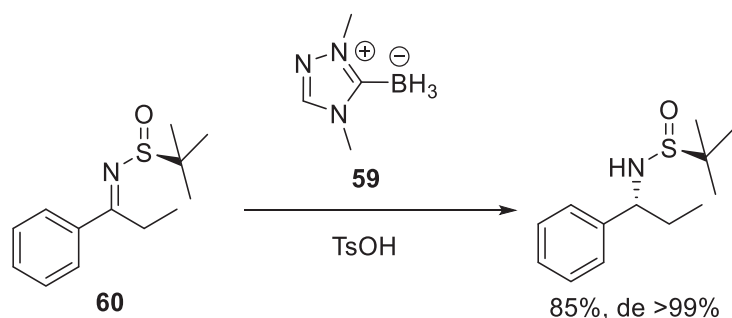


Schéma I.22 Exemple de réduction sélective d'une kétimine par un NHC-Borane

I.1.g.iv Transmétallation

Nous avons montré précédemment qu'il était possible de réduire des alcanes halogénés par simple usage de NHC-Boranes ^[49]. Pour les halogénures ou triflates d'aryle, les auteurs ont montré qu'il était possible de les réduire en présence de complexes de palladium. A partir de leurs travaux, les auteurs ont démontré que les NHC-Boranes pouvaient participer à un couplage de Suzuki-Miyaura ^[56]. Pour exemple, en prenant le NHC-Borane **61**, ils ont transféré à un composé bromé **62** un groupement phényle pour obtenir **63** (Schéma I.23).

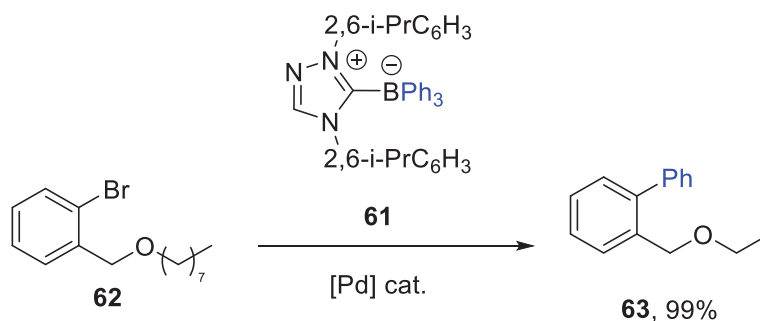


Schéma I.23 Exemple de couplage de Suzuki-Miyura avec l'usage de NHC-Borane comme donneur d'aryle

Curran a aussi conduit des réactions de Suzuki à partir de NHC-di-fluoro-aryle-Boranes ^[57]. En partant du NHC-aryle-borane correspondant avec une source puissante de fluor, il a pu former des composés comme **64-67** (Figure I.8) pour ensuite les utiliser comme agents d'arylation dans les réactions de Suzuki, en utilisant le fait que le fluorure est un groupement non transférable.

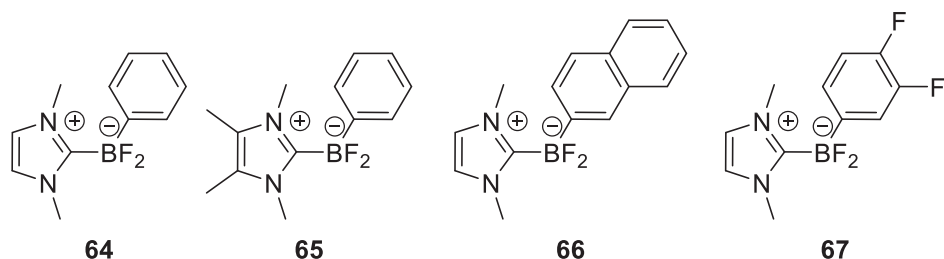


Figure I.8 Structures de NHC-di-fluoro-aryle-Boranes utilisés pour des réactions de Suzuki

Enfin, Curran a aussi décrit l'insertion de carbènes dans la liaison B-H des NHC-Boranes catalysée par des complexes de rhodium ^[58]. Par cette réaction de transmétallation, il est possible de venir post-fonctionnaliser le NHC-Borane **68** à partir du partenaire azoïque **69** pour former le composé **70** correspondant (Schéma I.24).

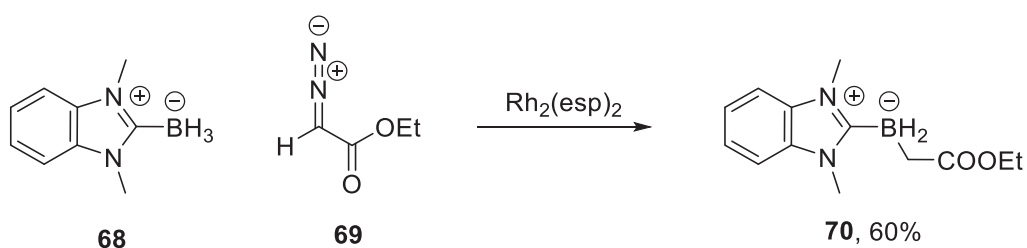


Schéma I.24 Post-fonctionnalisation d'un NHC-Borane par réaction de transmétallation

I.1.g.v Hydroboration

De même que la réduction, l'hydroboration est l'une des réactions principales dans la chimie du bore ^{[59]-[60]}. Curran et Boussonnière ont été les premiers à reporter l'hydroboration d'alcènes catalysée par la tri-fluorométhanesulfonimide (Tf₂NH) ^{[61]^a} ou par le diiode ^{[61]^b}; ainsi que l'hydroboration d'alcynes-silylés ^{[61]^c}. En utilisant le composé **10**, ils ont pu dans le cas de la catalyse au Tf₂NH obtenir dans un cas les produit d'hydroboration d'un alcène **71-72** ou encore d'un alcyne-silylé **73** (Schéma I.25).

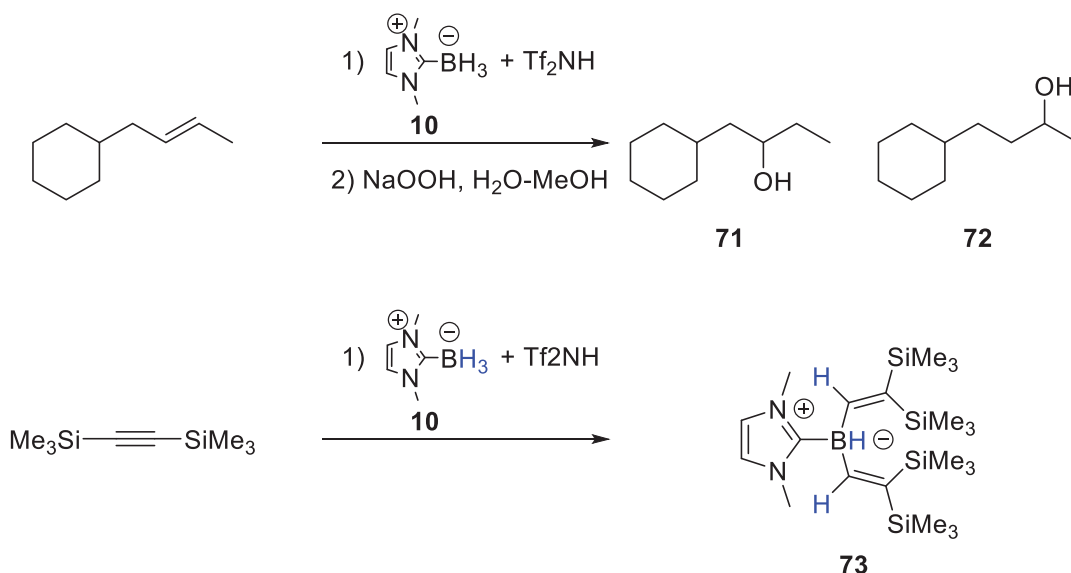


Schéma I.25 Hydroboration d'un alcène ou d'un alcyne (après oxydation) par un NHC-Borane catalysée par Tf_2NH

Pour la catalyse au diiode, le composé **10** est activé de la même manière que dans la partie I.1.g.1 avec un groupement OTf. Le dérivé NHC-Borane électrophile **74** correspondant est alors formé menant par hydroboration au composé **75**. Pour finir, par transfert d'hydrure entre **10** et **75**, le composé **74** est formé à nouveau et le produit d'hydrogénation **76** est récupéré (Schéma I.26).

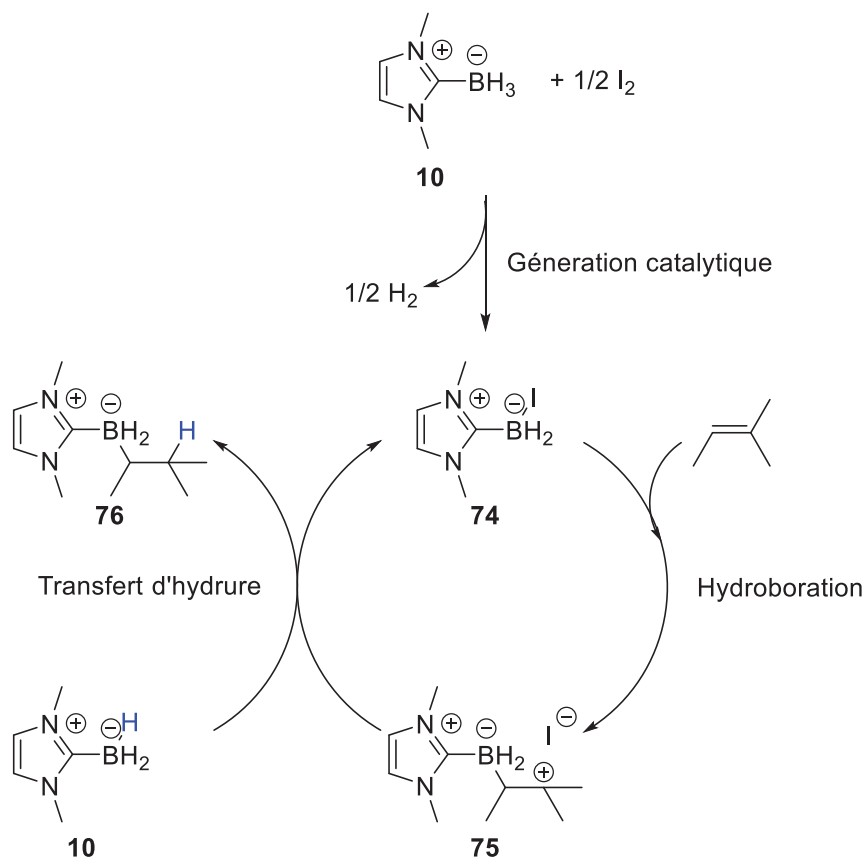


Schéma I.26 Cycle catalytique de l'hydroboration d'un alcène avec un NHC-Borane catalysée par le diiode

L'équipe de Parrain a montré qu'il était possible à l'aide d'une catalyse au rhodium, de faire une hydroboration intramoléculaire énantiosélective ^[62] sur des NHC-Boranes pour former un cycle contenant un carbone asymétrique. Ainsi en partant du NHC-Borane **77**, l'hydroboration asymétrique intramoléculaire permet de former le mélange racémique de NHC-Boranes cyclisés **78** (Schéma I.27).

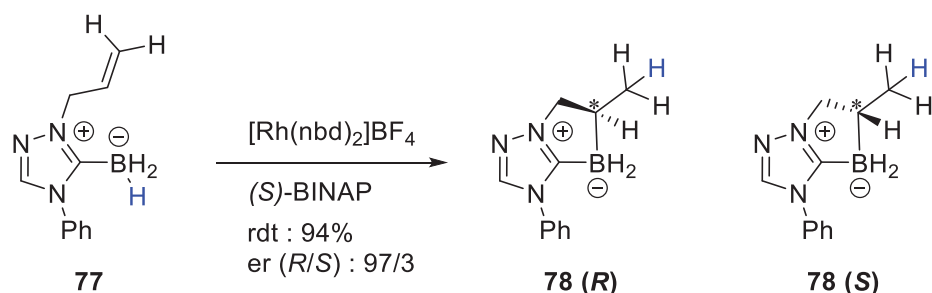


Schéma I.27 Hydroboration asymétrique d'un NHC-Borane via une cyclisation catalysée au rhodium

Sans utiliser de catalyseur, Taniguchi et Curran ont proposé une cyclisation d'alcynes ^[63]. En reprenant des conditions décrites dans la littérature ^[64], ces derniers ont utilisé le principe d'Héxadéhydro Diels-Alder (HDDA) ^{[65]-[66]} avec des dérivés de trycines pour former en présence du NHC-Borane **10**, des alcynes-Boranes comme le mélange obtenu d'ortho et para **79** (Figure I.9).

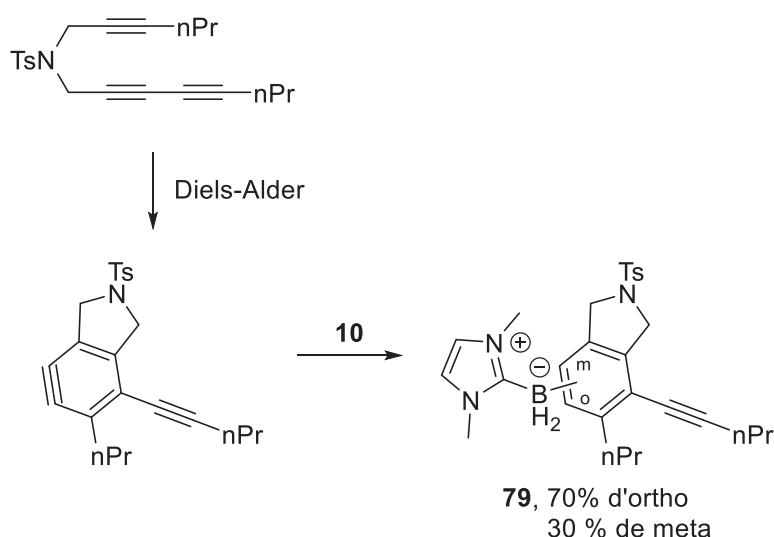


Figure I.9 Structure obtenue par HDDA et hydroboration entre un trycine et le NHC-Borane correspondant

Toujours dans la même idée de cyclisation, Bielawski a effectué une hydroboration menant par un mécanisme intramoléculaire, à une expansion du cycle de 6 à 7 atomes ^[67]. Pour cela, il a utilisé le N,N'-diamidocarbène (DAC) **80** qui peut activer les liaisons B-H de boranes comme BH₃•Me₂S permettant d'isoler le composé **81** après une heure dans le benzène ou le dichlorométhane. Pour autant si le composé **81** est laissé en solution, il conduit au composé **82** (Schéma I.28).

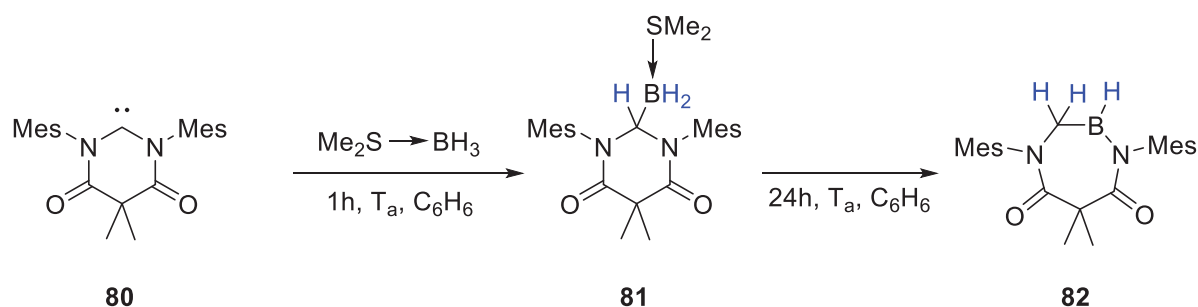


Schéma I.28 Expansion d'un cycle par hydroboration intramoléculaire passant par un NHC-Borane assisté par une base de Lewis

Les auteurs décrivent que cette dernière réactivité est due à la base de Lewis stabilisant le BH_2 formé. En effet, ils observent qu'en utilisant d'autres sources de borane comme le borane-pyridine ou encore le tri-méthylborazane, le composé intermédiaire formé ne permet pas l'agrandissement du cycle. En regardant la structure par DRX de ces intermédiaires, ils déterminent que dans la paire de Lewis formée ($\text{BH}_2 \cdot \text{Me}_2\text{S}$), la distance entre les atomes B et S dans le composé **81** est de 1.986(6) Å contre 1.609(3) Å et 1.647(3) Å pour les deux autres paires de Lewis. Ainsi, la plus grande distance entre la base de Lewis Me_2S et l'atome de Bore permet de garder une réactivité sur l'atome de bore.

I.2. Les radicaux boryles

I.2.a. Découverte et formation de radicaux boryles

Dans la première partie, nous avons décrit la synthèse ainsi que les différentes réactivités des NHC-Boranes. Ici nous nous intéresserons plus particulièrement à la formation de radicaux boryles de façon générale puis à leur utilisation comme réactifs en synthèses radicalaires.

I.2.a.i Radicaux anioniques et cationiques

De façon générale, un radical peut exister sous forme anionique, cationique ou encore neutre. Ici, nous décrirons brièvement la découverte et la formation des deux premiers types de radicaux. La formation des radicaux boryles neutres sera détaillée dans les prochaines parties.

Les premiers radicaux boryles à avoir été observés sont les radicaux anioniques, par l'équipe de Krause^[68]. Les auteurs ont tout d'abord reporté que le sodium dans l'éther était capable de réduire le tri-phénylborane (Ph_3B)^{[68]a)} et ont ensuite exploité ces résultats avec d'autres métaux alcalins (Li, K, Cs)^{[68]b)}. Le groupe de Chu^[69] a étudié quant à lui les propriétés magnétiques du radical issu du triphénylborane **83**. Tandis que le groupe de Leffler^[70] a montré la formation de ce radical par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), ainsi que d'autres dérivés de Ph_3B dans le di-méthoxyéthane (DME) à l'aide de Li (Schéma I.29).



Schéma I.29 Formation du premier radical anionique boryle via un métal alcalin

D'autres études ont été reportées par différents groupes comme ceux de Berndt [71], Elschenbroich [72], Norton [73] ou encore Marder et Braunschweig [74], ces études portant sur la formation de nouveaux radicaux anioniques et leurs propriétés. Le groupe d'Okada [75], s'est intéressé par exemple à la formation du radical anionique à partir du borane **84** en étudiant entre autres la structure DRX ainsi que le spectre d'absorption UV-visible du produit formé par oxydation par voie électrochimique de **84** (Figure I.10).

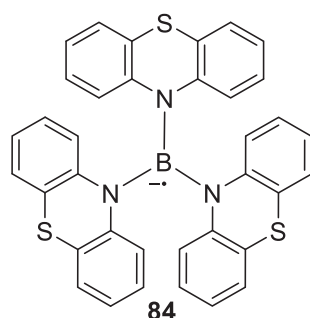


Figure I.10 Structure menant à un radical anionique boryle

En raison de la nature déficiente de l'atome de bore, les radicaux boryles cationiques n'ont été découverts que bien plus récemment par le groupe de Bertand [76]. En partant d'un mélange 1 : 1 de CAAC-Borane et du carbène **85** correspondant, et par traitement avec du potassium-graphite (K-C₈) dans le toluène, les auteurs ont obtenu l'adduit **86**. Ainsi grâce à la complexation des deux bases de Lewis fortement σ -donneurs, par utilisation de trichlorure de gallium (GaCl₃), ils ont isolé le premier radical cationique **87** (Schéma I.30).

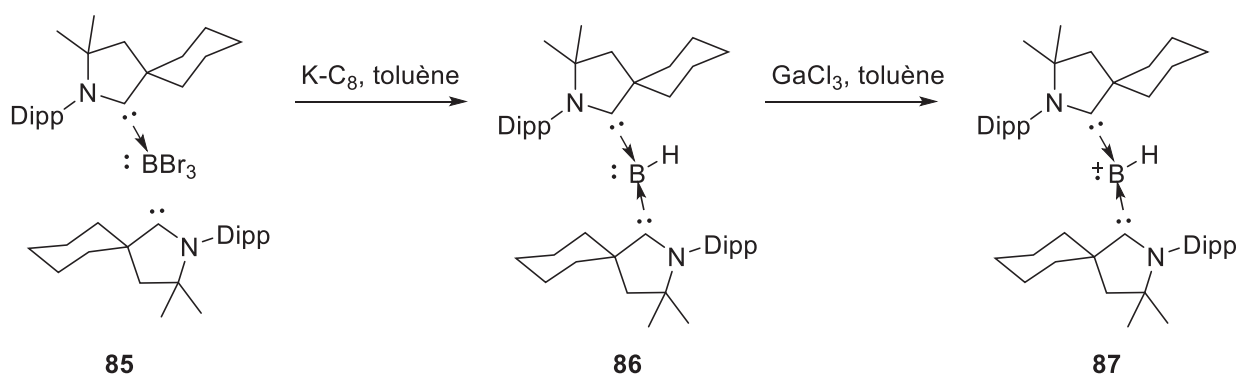


Schéma I.30 Formation d'un radical cationique boryle à partir d'un CAAC-Borane

D'autres études ont depuis été menées [77]-[80]. Les travaux de Braunschweig proposent la formation d'une paire de radicaux anioniques et cationiques [78] en partant d'un diborane réducteur **88** et d'un borole oxydant **89** pour former la paire **90** (Schéma I.31).

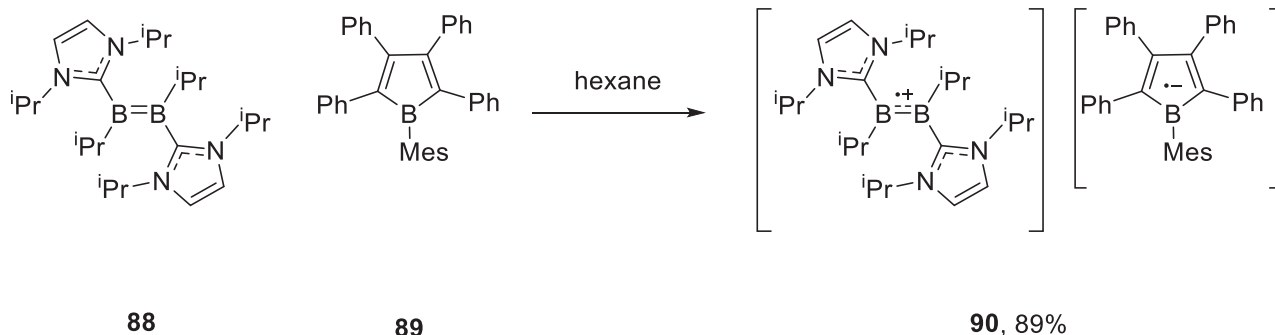


Schéma I.31 Formation d'une paire de radicaux composée d'espèces boryles anioniques et cationiques

Enfin le groupe de Nozaki ^{[79]c} a synthétisé des radicaux boryles di-cationiques à partir de diboranes.

Comme mentionné plus haut, les radicaux anioniques et cationiques boryles ne seront pas décrits davantage dans cette thèse. Ainsi, les parties I.2.A.2 à 5 ne traiteront que de la formation de radicaux boryles neutres pour ensuite étudier leurs propriétés et leurs applications en partie B.

I.2.a.ii Radicaux boryles neutres à partir d'amines-Boranes et de phosphines-Boranes

Les radicaux neutres boryles ont été étudiés bien après les anioniques. Le groupe de Roberts est le premier à avoir travaillé intensément sur le sujet, notamment sur les composés dérivés des amines-Boranes ^{[80]a, b, d} et des phosphine-Boranes ^{[80]c} ces derniers ayant aussi été utilisés par Barton ^[81]. En utilisant, le peroxyde DTBP avec l'amine-Borane **91**, sous irradiation UV (lampe à mercure), on obtient le radical issu du peroxyde qui est capable d'arracher un atome d'hydrogène pour former l'amine-boryle **92** correspondante ^{[80]a} (Schéma I.32). Cette-dernière peut être observée par RPE.

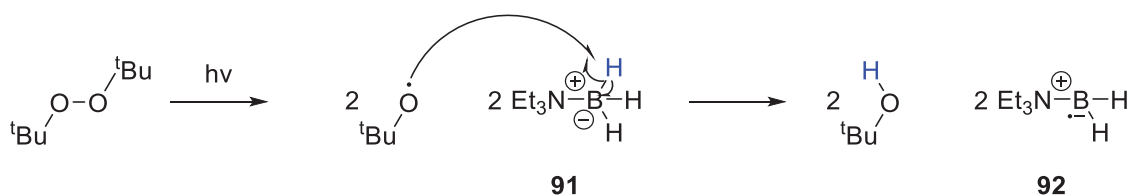


Schéma I.32 Formation d'un radical boryle neutre à partir d'une amine-Borane

Il en va de même pour les dérivés de phosphines-Boranes. En utilisant l'AIBN ^[81] comme source de radicaux, il est possible de former le radical phosphine-Borane correspondant. Les deux groupes montreront que ces radicaux peuvent être utilisés notamment dans des réactions d'abstraction d'alcanes halogénés et de xanthates. Pour autant, ces premiers radicaux neutres boryles sont peu intéressants en matière de réactivité. En effet, comme l'a reporté Rablen ^[82], dans le cas des borazanes (amines-Boranes) et des phosphine-Boranes, l'énergie de la liaison B-H est de l'ordre de 92-105 kcal mol⁻¹ suivant la nature du dérivé. La barrière énergétique étant trop importante, ils ne seront donc que très peu étudiés en tant que réactifs dans des réactions radicalaires classiques. En effet, leur formation nécessite de hautes températures (reflux dans le benzène ^[81]).

I.2.a.iii Radicaux boryles neutres à partir de NHCs et de CAACs

Les premiers à avoir formé et étudié les radicaux issus de carbène-Boranes sont les équipes de Lacôte, Malacria, Fensterbank et Curran ^[83]. Ces derniers ont été longuement étudiés du fait que la liaison B-H dans les NHC-Boranes est bien plus faible que pour les amines-Boranes (70-90 kcal mol⁻¹) ^[82]. Cela est possible grâce à l'effet π -accepteur des NHCs qui permet de stabiliser le radical par délocalisation de la densité de spin. Dans les premières études ^{[83]a-b}, l'AIBN ou le triéthylborane ont été utilisés sous atmosphère inerte pour générer le radical correspondant qui permettra après abstraction d'un H de former l'espèce NHC-Boryle. Celle-ci réagira sur un xanthate permettant sa réduction. L'étape cinétiquement déterminante est l'abstraction d'hydrogène, issu du NHC-Borane **93**, par le radical alkyle généré provenant de l'AIBN **94** ou du triéthyleborane issu de sa réaction avec l'oxygène **95**. En effet, les radicaux alkyles étant à caractère nucléophile, il leur est plus difficile de venir arracher des hydrogènes à caractère hydruire (riches) comme le sont ceux des NHC-Boranes. Ce transfert d'hydrogène est cependant suffisamment rapide pour former le NHC-boryle **96**. Les auteurs ont ensuite proposé une chaîne radicalaire entre le xanthate **97** et le radical **96** pour former le produit réduit **98** (Schéma I.33).

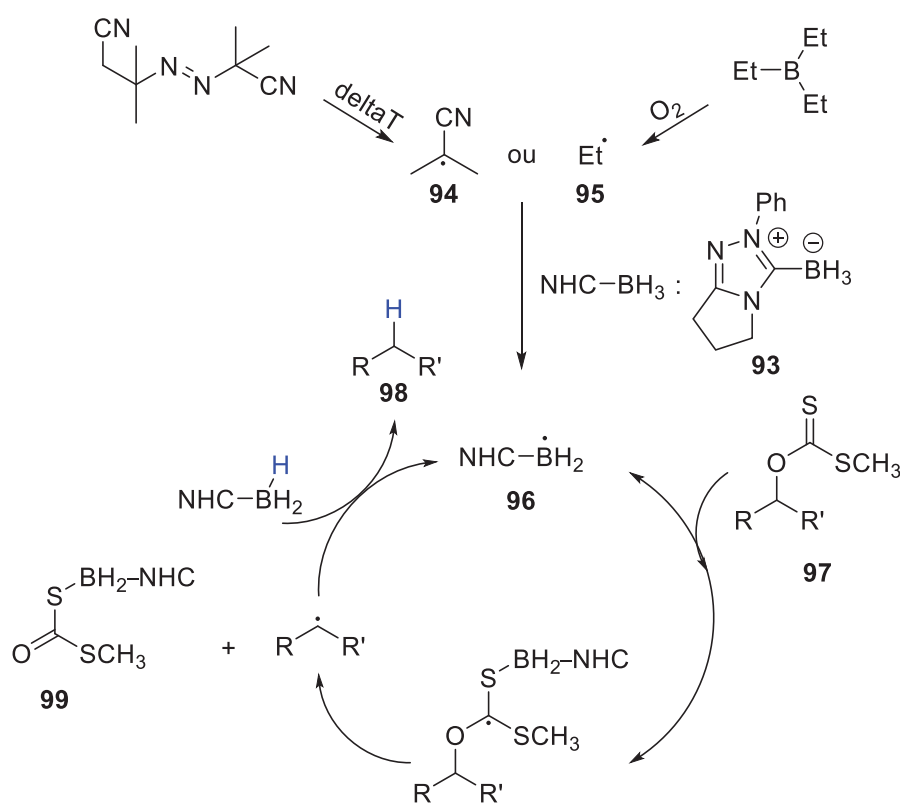


Schéma I.33 Mise en évidence de la formation de radicaux NHC-boryles par réduction d'un xanthate

Après l'addition réversible du radical boryle **96** sur le xanthate **97**, la coupure homolytique de la liaison C-O a lieu spontanément pour former le produit **99** et le radical alkyle correspondant. Le transfert d'un hydrogène du NHC-Borane permet de régénérer le boryle **96** et ainsi fermer le cycle. Le sous-produit **99** ainsi que l'usage de borane deutéré ont permis de mettre en évidence ce mécanisme radicalaire et l'utilisation en chimie radicalaire des NHC-Boranes. Les auteurs ont étudié plus en profondeur les mécanismes d'abstraction d'un H issu de NHC-Boranes par des alkyles ^{[83]d} et ont proposé l'addition de thiophénol dans leur système ^{[83]f}. En effet, l'atome d'hydrogène de la liaison S-H étant $+\delta$, l'abstraction

par une espèce alkyle est favorisée (**Etape 1**). De même l'espèce thiyle formée ayant un caractère plutôt électrophile, elle va pouvoir arracher facilement un hydrogène au NHC-Borane pour former l'espèce boryle (**Etape 2**). Ainsi par simple ajout de thiol, il est possible de remplacer une étape cinétiquement lente (**Etape 3**) par deux étapes plus rapides et ainsi améliorer l'efficacité de la réaction radicalaire en chaîne (Schéma I.34).

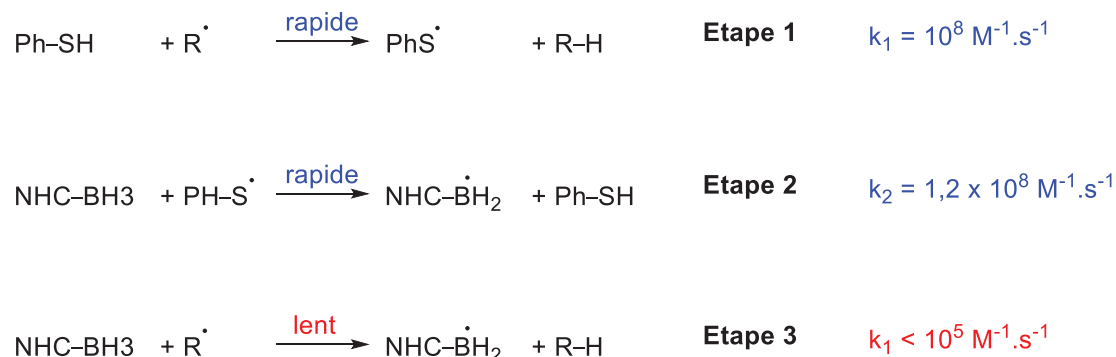


Schéma I.34 Ajout de thiol pour améliorer l'efficacité de la génération de radicaux NHC-boryles à partir de radicaux alkyles

L'équipe de Gabbai^[84] a aussi regardé les structures radicalaires boryles. Ils ont notamment stabilisé un cation borénium par un NHC formant une espèce qui par réduction donne le NHC-Boryle **100** (Figure I.11 gauche). En effet, par voltamétrie cyclique, ils ont observé une réduction réversible comparable à la réduction du composé **101** (Figure I.11 droite) déjà isolé par leur groupe^{[84], [85]}. Par RPE, ils retrouvent le même signal pour le composé **100** que lors de la RPE simulée par ordinateur concluant à la bonne formation de ce composé.

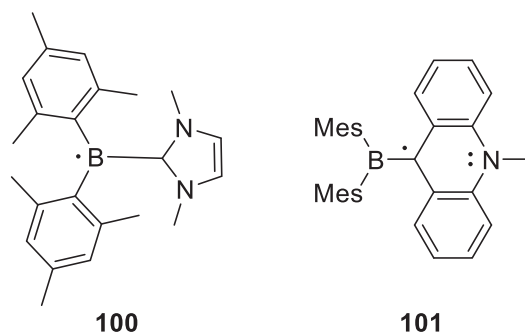


Figure I.11 Structure des deux radicaux établis par Gabbai et al.

Enfin, récemment, Walton et Curran^[86] ont décrit la synthèse de nouveaux NHC-Boranes comme **102** à partir de **55** pour générer le radical NHC-Boryle cyclique **103** (Schéma I.35).

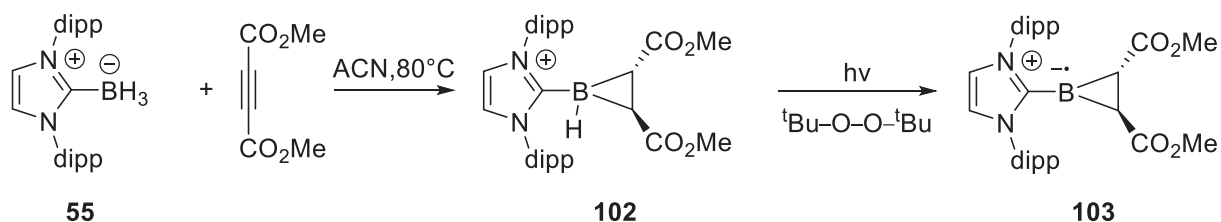


Schéma I.35 Synthèse d'un nouveau NHC-Borane cyclique permettant la formation d'un nouveau NHC-boryle

De même, Tamm et al. ont synthétisé des radicaux diaryle-boryles **104** par réduction avec une source de cobalt^[87] (Figure I.12) et ont étudié la distribution de spin sur la molécule comme l'avaient fait Walton, Lacôte et Curran^[83].

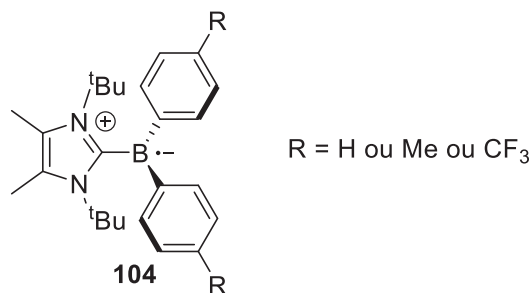


Figure I.12 Structures de nouveaux radicaux boryles mises au point par Tamm et al.

Les CAACs ont quant à eux été étudiés par les groupes de Braunschweig^[88] et de Bertrand^[89]. Braunschweig a montré qu'en synthétisant le CAAC-Borane **105**, avec deux atomes de chlore sur l'atome de bore et un groupement R aromatique, il était possible par réduction de former le CAAC-Boryle **106** correspondant (Schéma I.36). A noter que le groupement R joue un rôle important sur la stabilité du radical boryle. En effet, en augmentant la contrainte stérique, il est possible d'obtenir un CAAC-Boryle persistant. Par calcul de densité de spin et RPE, les auteurs ont montré que le radical était localisé sur le ligand CAAC.

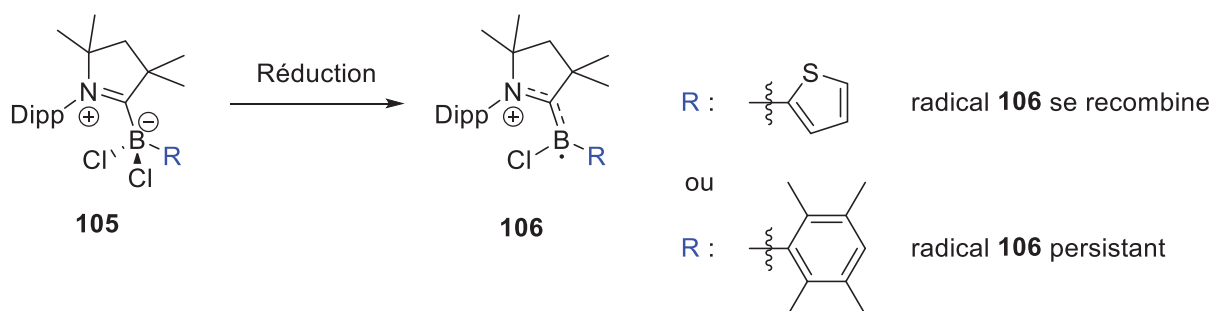


Schéma I.36 Formation de CAACs-Boryles par réduction

Bertrand effectuera les mêmes observations en partant du composé **6**, en remplaçant le groupe R par l'amine bis(triméthylsilyl). Enfin, d'autres études ont été effectuées menant à des radicaux carbéniques^{[90]-[91]}. Par exemple, l'équipe de Chiu^[90] a étudié la stabilité de cations boroniques en utilisant différents ligands comme les NHCs ou les CAACs. Ils ont notamment regardé les réductions du cation chloro-boronique **107** stabilisé par un CAAC pour former le radical centré sur l'atome de carbone **108**, déduit par RPE (Schéma I.37).

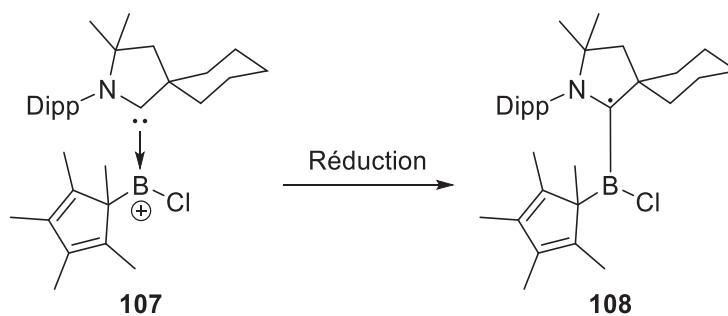


Schéma I.37 Formation d'un radical à partir d'un radical cation boronique stabilisé par un CAAC

I.2.a.iv Radicaux boryles neutres à partir de N-Hétéro-aryles

Tout comme les NHCs et les CAACs, les N-Hétéro-aryles (NHA) peuvent stabiliser les radicaux boryles^[92] et les énergies de liaisons B-H dans ce type de structures sont équivalentes à celles des NHCs (70-90 kcal mol⁻¹). Après les avoir synthétisés^[92], l'équipe de Lalevée a étudié la formation de radicaux neutres boryles à partir des structures **109** à **113**^{[92]c} (Figure I.13).

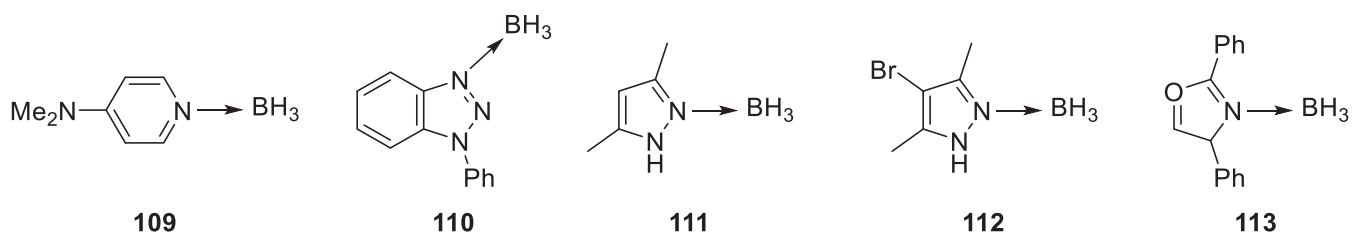
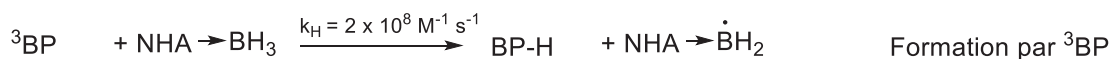
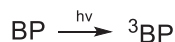
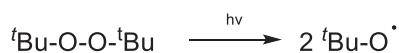


Figure I.13 Structures de différents NHA-Boranes conduisant à des radicaux boryles

Les auteurs ont mesuré des vitesses de transfert d'hydrogène entre ^tBuO[•] (issu du peroxyde DTBP) ou la benzophénone excitée ³BP et les différents NHA-Boranes. Pour le composé azobole **114**, ces vitesses sont quasiment identiques pour les deux systèmes. Ainsi, ils ont pu observer que l'absorption de photons par la benzophénone menant à un état triplet (³BP) peut conduire à la formation de façon très efficace de BP-H et du radical boryle correspondant (Schéma I.38), conduisant ainsi à de nouveaux radicaux boryles.



Vitesse mesurée pour le composé :

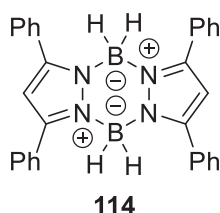


Schéma I.38 Accès aux radicaux neutres NHA-Boryles par transfert d'un atome d'hydrogène ente l'état triplet de la benzophénone ou ${}^t\text{BuO}\cdot$ et un NHA-Borane

I.2.a.v Radicaux boryles neutres stabilisés à partir de boranes cycliques

Plusieurs études ont été menées sur des boroles^{[93]-[96]}. Le groupe de Mair^[93] a découvert le premier radical boryle neutre **115** en faible proportion lors de la réduction d'un complexe de diazabutadiène et de trichloro-borane par du lithium conduisant à un borole. Le radical boryle a été détecté dans les cristaux de ce composé B-hétérocyclique et caractérisé par RPE et DRX (Figure I.14).

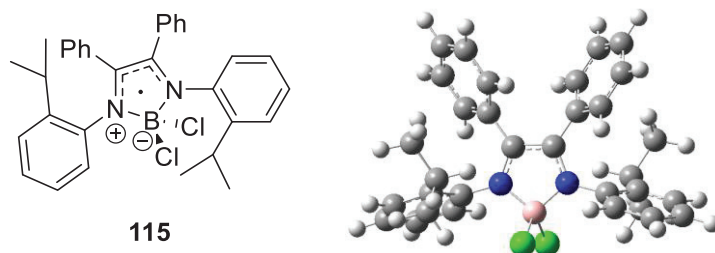


Figure I.14 Première structure de radical boryle lors de la formation d'un borole et structure RX correspondante (issu de la référence [93])

L'équipe de Nozaki a isolé le premier radical neutre B-hétérocyclique **117**^[95] issu de la réduction du composé **116** avec du K-C₈ (Schéma I.39).

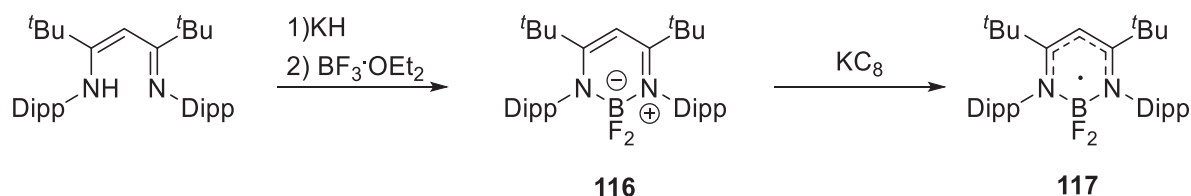


Schéma I.39 Obtention du premier radical isolable issu d'un diazobole fluoré

Les auteurs l'ont étudié par RPE et par DFT ainsi que par spectroscopie UV-Visible. Ils ont montré ainsi que le radical était stabilisé et délocalisé à l'intérieur du cycle à 6. De même, l'équipe de Fedushkin ^[96] a obtenu différentes structures en faisant réagir le complexe [dpp-bian, B-X₃] (où X = atome de chlore ou brome) avec un ou plusieurs équivalents de sodium. Avec un seul équivalent, ils parviennent au radical boryle **118** à partir du complexe chloré (Schéma I.40).

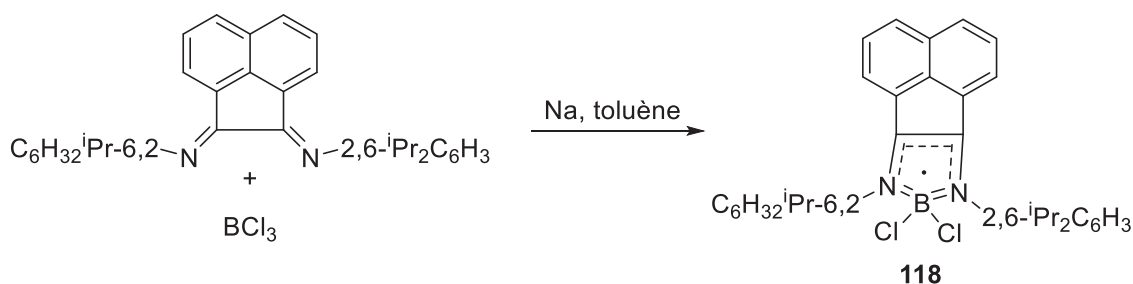


Schéma I.40 Formation de diazaboryle par réaction de complexe [dpp-bian, B-X₃] avec le sodium métallique

D'autres auteurs ont reporté la formation et l'utilisation de radicaux neutres boryles issus de spiroborate ^{[97]-[99]}. Braunschweig ^[99] a isolé notamment ce type de radical. Les auteurs ont observé par voltamétrie cyclique que le spiroborate **119** ne fournissait qu'une oxydation irréversible. Fort de cette observation, ils se sont placés en conditions stœchiométriques avec des agents oxydants et ont pu isoler le radical **120** (Figure I.15) dont la structure a été confirmée par RPE et DRX. Ils ont observé par ailleurs que le produit absorbait en UV-Visible et même en proche infra-rouge et ont noté que la couleur du composé était dépendante de son état physique, le composé étant vert en solution alors qu'il est rouge sous sa forme cristalline.

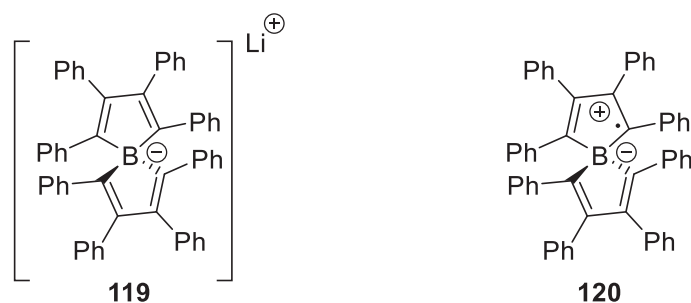


Figure I.15 Structure du spiroborate menant au premier radical stable neutre correspondant

Enfin, Bourissou et al. ont décrit la formation de nouveaux radicaux P-conjugués ^[100]. A l'image des radicaux issus de phosphines-Boranes décrits dans la partie I.2.A.2, les auteurs ont utilisé ici une structure contrainte **121**. Ainsi par ajout de zinc ou d'amalgame de sodium, ils ont pu former le radical conjugué **122**. L'analyse RPE montre que la densité de spin se trouve principalement sur l'atome de bore avec une faible contribution de l'atome de phosphore et du groupement naphthyle. Après analyse

DRX, il s'avère qu'à l'état solide le radical se trouve sous forme d'un dimère **123** de type Gomberg (Schéma I.41).

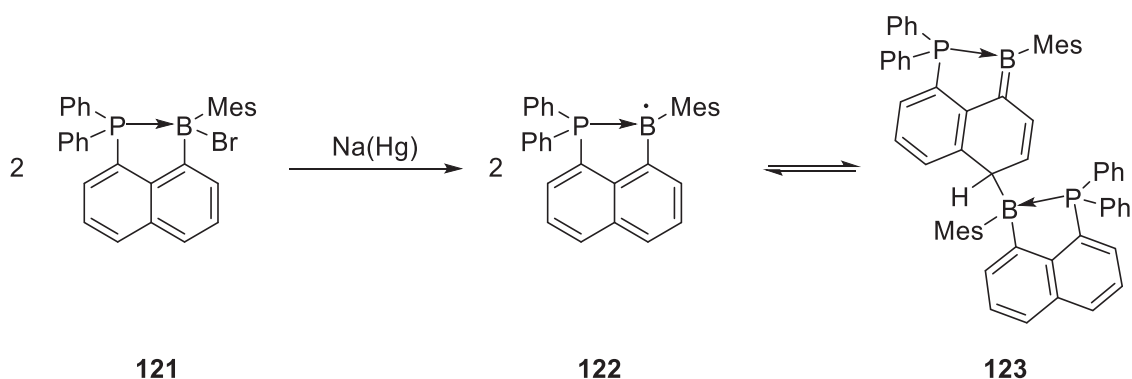


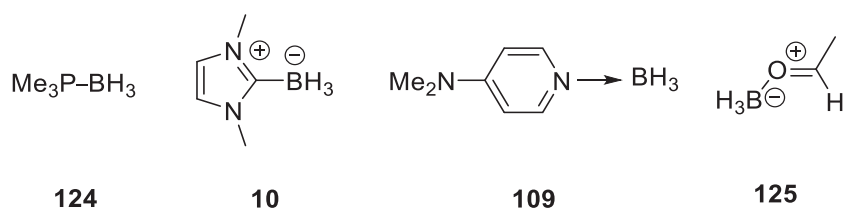
Schéma I.41 Formation et structure à l'état cristallin d'un radical issu d'une P-conjugaison

I.2.a. Utilisation de radicaux NHC-boryles neutres en synthèse radicalaire

L'étude de la formation de radicaux boryles neutres a été décrite de façon exhaustive. Ici sera présentée seulement l'utilisation des radicaux boryles neutres issus de carbènes-Boranes.

I.2.a.i Propriétés des NHC-Boryles

Il a été démontré dans la littérature que les NHC-Boranes avaient des énergies de dissociation calculées (D_0) de leurs liaisons B-H relativement faibles ^{[82], [83]}. Le groupe de Zipse a repris ces études théoriques avec des bases plus puissantes en corrélant l'énergie de dissociation de ces liaisons avec la stabilité du radical formé via son énergie de stabilisation (ESR) ^[101]. Ils ont étudié différents types de ligands stabilisant le bore déjà présentés dans les parties précédentes comme **124**, **10**, **109**, et **125** (Figure I.16).



Composé	D_0 (kcal mol ⁻¹)	ESR (kcal mol ⁻¹)
124	93	-12
10	78	-27
109	78	-28
125	61	-44

Figure I.16 Structures de boranes stabilisés ainsi que les énergies de liaisons B-H et l'énergie de stabilité des radicaux correspondants

Les phosphines-Boranes ont une D_0 très élevée (93 kcal mol⁻¹ pour **124**) ce qui est en accord avec une énergie de stabilisation du radical faible (12 kcal mol⁻¹). En ce qui concerne les carbènes-Boranes, les

D_0 mesurées sont équivalentes à celles calculées (78 kcal mol^{-1} pour **10**)^{[82], [83]}, le radical formé quant à lui possède logiquement une énergie de stabilisation plus importante de 27 kcal mol^{-1} . Ainsi les radicaux issus de NHC-Boranes se placent à une D_0 équivalente de celle de Bu_3SnH , composé très utilisé en tant que donneur de H par dissociation homolytique de la liaison Sn-H ($D_0 = 78 \text{ kcal mol}^{-1}$). Ils sont donc une bonne alternative à ce composé en vue de son remplacement en chimie radicalaire. Enfin, des composés comme **125** possèdent des D_0 très faibles ce qui permet la formation de radicaux boryles très stables, mais qui ne présentent donc pas vraiment de réactivité comme médiateurs, le H ayant tendance à partir trop facilement. Pour finir, comme montré dans la partie I.2.A.3, les NHC-Boranes réagissent plus facilement avec des radicaux à caractère nucléophile car le NHC stabilise davantage une charge cationique sur le bore qu'anionique. Le radical préférera donc transférer de la densité de spin à l'état de transition.

I.2.a.ii En réduction

Les NHC-Boranes permettent donc de former des intermédiaires réactionnels boryles avec une réactivité intéressante pour la chimie radicalaire. Ces NHC-Boryles ont été tout d'abord utilisés en tant qu'agents de transfert d'hydrogène sur des composés de type xanthates^{[83]a-b, d} et des alcanes halogénés^{[102]-[103]}. Le dérivé de glucofuranose **126** est déshalogéné via la formation du NHC-Boryle **128** obtenu par arrachage d'un atome d'hydrogène de **127** (Schéma I.42).

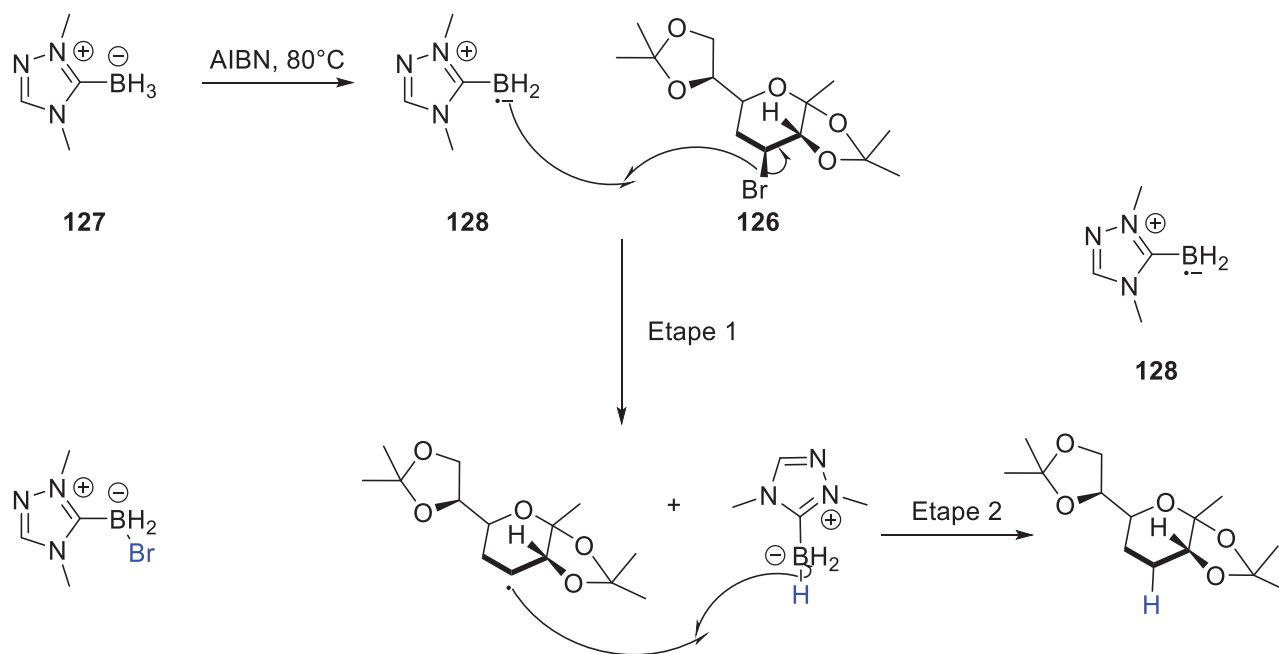
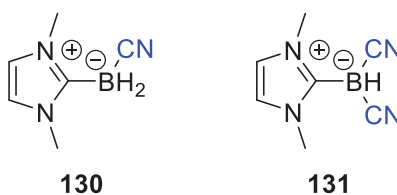
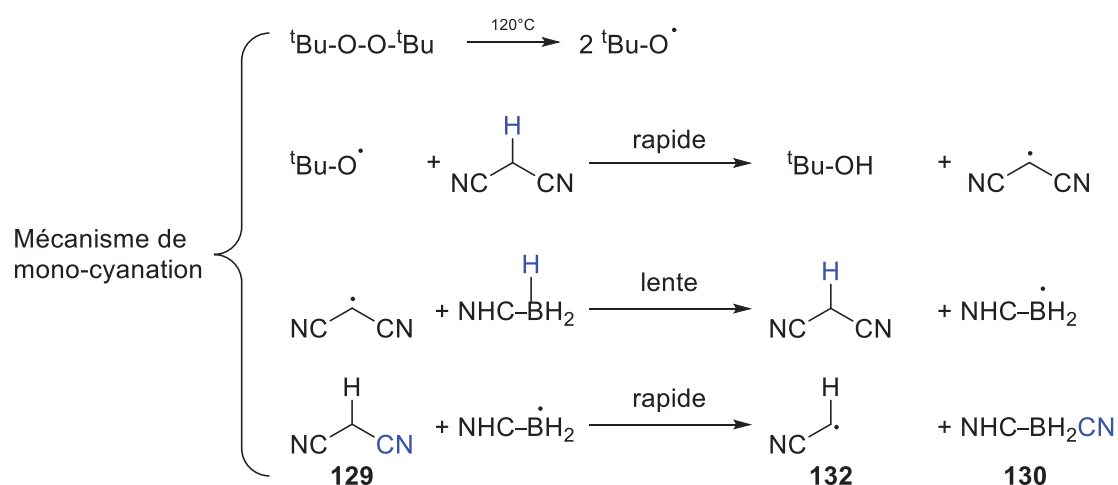


Schéma I.42 Mécanisme radicalaire de réduction d'un dérivé de glucofuranose halogéné par un NHC-Borane

Plus précisément, le radical issu de la décomposition de l'AIBN va former le NHC-Boryle **128** arrachant un atome de brome formant une liaison B-Br et un radical carboné (Etape 1, Schéma I.42). Ce dernier peut ensuite récupérer un hydrogène du NHC-Borane de départ reformant ainsi l'adduit **128** (Etape 2, Schéma I.42). L'étape 2 est cinétiquement déterminante, puisqu'ici opère la réaction entre un radical nucléophile avec le NHC-Borane, lui-même nucléophile. Ainsi les réductions avec des dérivés halogénés marcheront d'autant mieux que le carbone est pauvre en électrons (moins nucléophile). L'équipe de Curran a effectué les mêmes observations sur les composés avec des groupements nitriles^[104]. En s'inspirant de travaux sur la réduction de NHC-Boranes^[36], ils proposent ici, la cyanation de

NHC-Boranes par réaction radicalaire ainsi que la décyanation de malonitriles. Ils ont ensuite étudié différentes structures de malonitriles **129**, amorcées par le peroxyde $t\text{BuO-O}^t\text{Bu}$. Ils ont ainsi obtenu deux produits : le mono-nitrile-borane **130** et le di-nitrile-borane **131** en différentes proportions à partir du composé **10** (Schéma I.43).



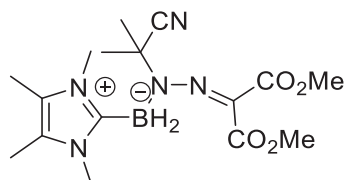
Rendement :

avec : $\text{NC-CH}_2\text{-CN}$ 8% 57%

avec : $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$ 66% trace

Schéma I.43 Mécanisme de cyanation radicalaire d'un NHC-Borane

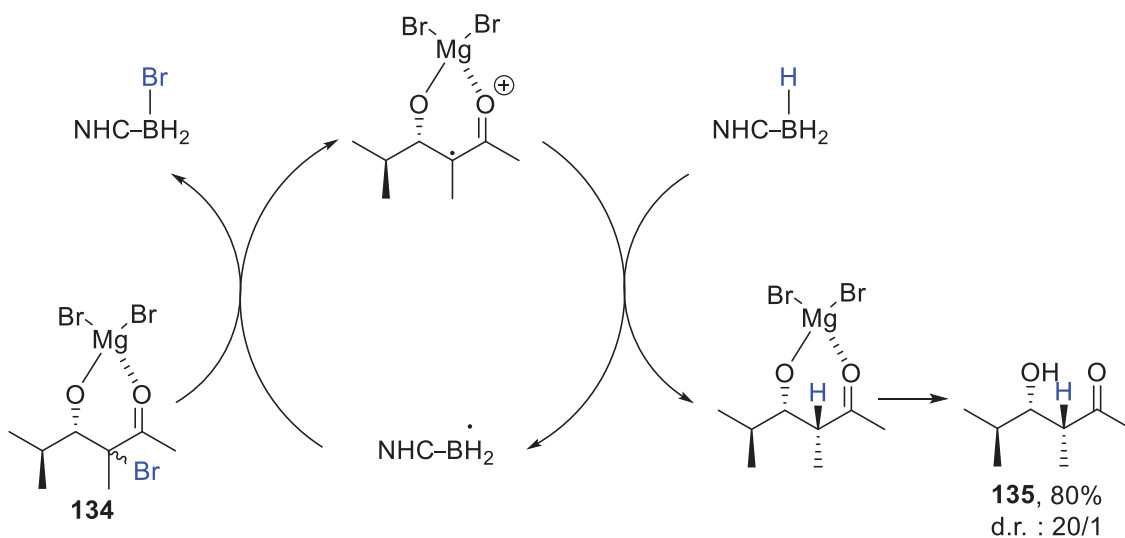
A noter que les auteurs proposent un mécanisme différent. Les malonitriles étant électroniquement pauvres seront d'abord formés le radical carboné par $^t\text{BuO}^\bullet$. Puis par transfert d'hydrogène du radical formé au NHC-Borane, le radical boryle sera obtenu. Celui-ci va ensuite venir arracher un groupement nitrile pour former le composé **130**. Le radical carboné formé **132** pourra arracher un atome d'hydrogène à **130** ou **10** pour alimenter la chaîne. Les réactions de décyanation des malonitriles, conduisent dans la plupart des cas au produit de mono-décyanation avec des rendements élevés compris entre 80 et 95%. Les mêmes auteurs ont étudié l'addition radicalaire utilisant des NHC-Boranes tels que **10** sur des dérivés diazoïque de malonate amorcée par l'AIBN^[105]. Ils obtiennent des structures comme **133** à partir de diazo-malonates (Figure I.17), qui montrent la formation d'une liaison B-N.



133

Figure I.17 Structure d'un NHC-Borane fonctionnalisé par voie radicalaire avec un diazoïque de malonate de méthyle

Comme mentionné dans la partie I.1.g.3, il existe peu d'exemples utilisant des NHC-Boranes pour des réactions asymétriques ^[50], ^[54]. Tambulet et Guindon ont proposé une voie radicalaire diastéréosélective de transfert d'hydrogène mettant en jeu des NHC-Boranes ^[106]. En partant du composé 3,4-*anti* halogéné **134**, ils obtiennent soit le composé 2,3-*syn*-3,4-*anti*-propionate **135** soit le composé 2,3-*anti*-3,4-*anti*-propionate **136**. En utilisant simplement le NHC-Borane **10** sur le substrat **134**, ils observent un mélange de **135** et de **136** avec un ratio diastéréosélectif (d.r.) de 5 : 1 mais un rendement faible. Cependant, en rajoutant un acide de Lewis comme le MgBr₂.OEt₂ (5 équivalents) au mélange, il est possible d'obtenir le composé **135** avec un ratio diastéréosélectif (d.r.) de 20 : 1 et un rendement supérieur à 80%. Cette méthode a déjà été utilisée dans le cas de réactions avec Bu₃SnH ^[107]. En effet, l'acide de Lewis va chélater l'ester et le groupement hydroxyle, ce qui bloque la conformation réactionnelle pour donner sélectivement le composé **135** (Schéma I.44).



Etat de transition :

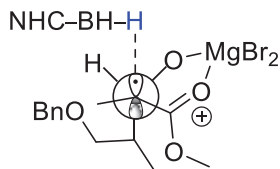


Schéma I.44 Usage des NHC-Boryles pour l'obtention sélective du diastéréoisomère 2,3-*syn*-3,4-*anti*-propionate

Pour prévenir cette chélation, les auteurs ont protégé le groupement hydroxyle par le groupement di-butyle triflate borane ^[107]. De cette manière, ils sont parvenus à inverser la sélectivité avec un d.r. de 1 :

8 (**135** :**136**) avec l'utilisation simple du NHC-Borane sur le composé 3,4-*anti* mais de nouveau avec un rendement faible (30%). Enfin, en présence de thiol 5-tert-butyle-2-méthyle-tiophenol (0.8 équivalent) avec le NHC-Borane **10** (c'est-à-dire comme dans les conditions de catalyse par renversement de polarité déjà évoquées ^{[83]f}), la sélectivité se trouve augmentée avec un d.r. de 20 : 1. Le rendement obtenu pour la formation du composé **136** est aussi bien meilleur (75%) (Schéma I.45).

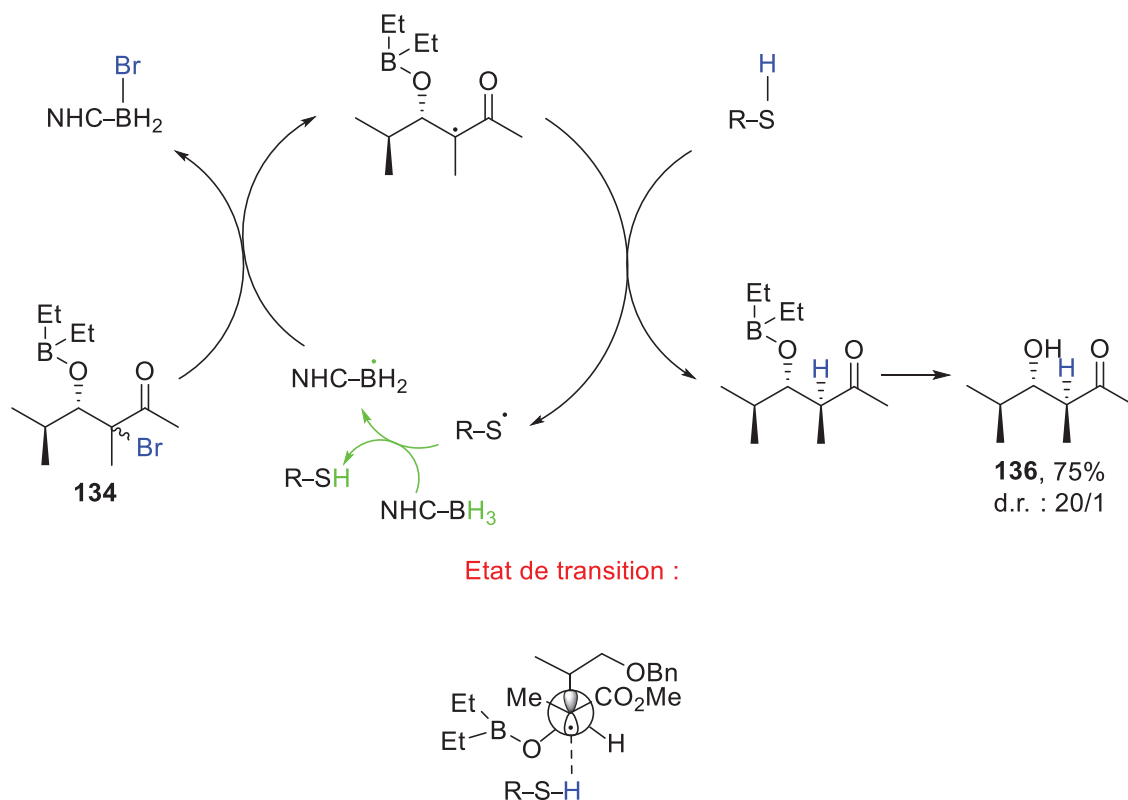


Schéma I.45 Usage d'un NHC-Borane associé à un thiol pour l'obtention sélective du diastéréoisomère 2,3-*anti*-3,4-*anti*-propionate

En effet, comme nous l'avons vu précédemment plus haut, l'inversion c de polarité permet une meilleure efficacité dans le transfert d'hydrogène. De plus, il semble que l'addition du thiol permette l'activation sélective de l'intermédiaire menant à l'isomère *anti*. Le composé de départ 2,3-*anti* réagit de manière similaire. Ainsi à l'aide des NHC-Boranes, il a été trouvé une méthode robuste et efficace, pouvant remplacer efficacement Bu_3SnH , pour des réactions radicalaires diastéréosélectives.

Enfin, Zhu et al. ont reporté l'hydroboration-inverse d'imines organo et photocatalysée à partir de NHC-Boryles ^[108]. Ils utilisent d'une part l'iridium pour la photocatalyse rédox et d'autre part un thiol pour l'organocatalyse ^{[83]f} (Schéma I.46).

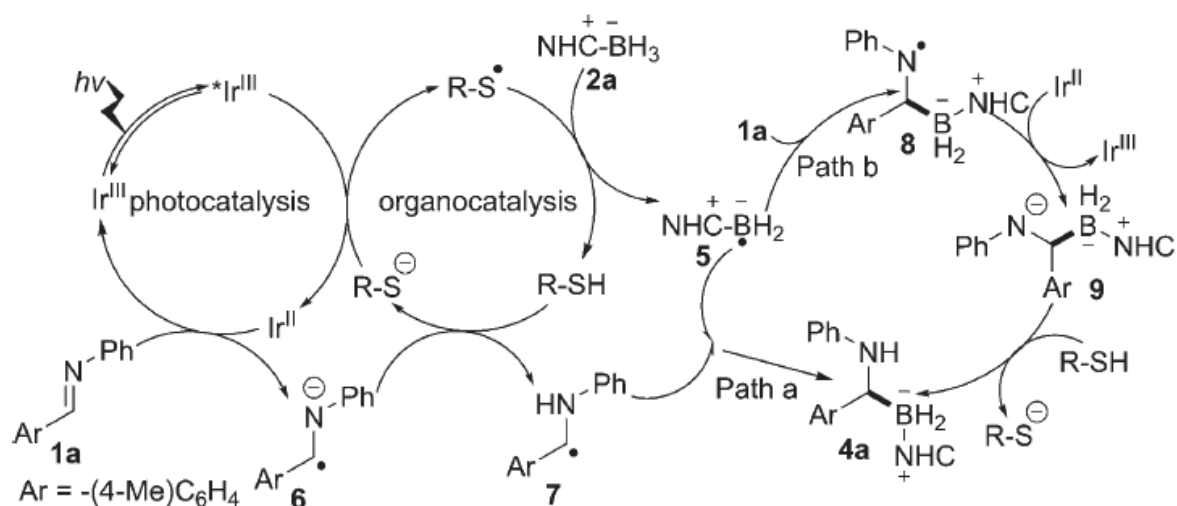


Schéma I.46 Mécanisme de photocatalyse et d'organocatalyse pour l'hydroboration inverse d'une imine par un NHC-Borane (issu de la référence [108])

Ainsi, ils réalisent l'hydroboration d'imine via un procédé radicalaire assisté par des NHC-Boranes. Dans cette suggestion, ils utilisent la photocatalyse pour activer l'imine et l'organocatalyse pour la catalyse par renversement de polarité. Néanmoins ce mécanisme semble peu probable car il fait coexister deux radicaux différents censés se recombiner de manière sélective.

I.2.a.iii Pour des cyclisations

Les premiers travaux des équipes de Curran, Lacôte et al. ont permis des réactions de cyclisation radicalaire utilisant les NHC-Boranes comme médiateurs ^[103]. A partir de la catalyse au thiol décrite précédemment, ils ont montré qu'avec certains dérivés d'alcènes halogénés, il était possible de mener des cyclisations radicalaires par un mécanisme *5-exo-trig*. Le radical boryle **137** formé à partir de la catalyse au thiol, arrache un atome d'iode sur **138**, ce qui conduit au produit **139** après cyclisation du radical initialement formé et transfert d'atome d'hydrogène par le thiol (Schéma I.47).

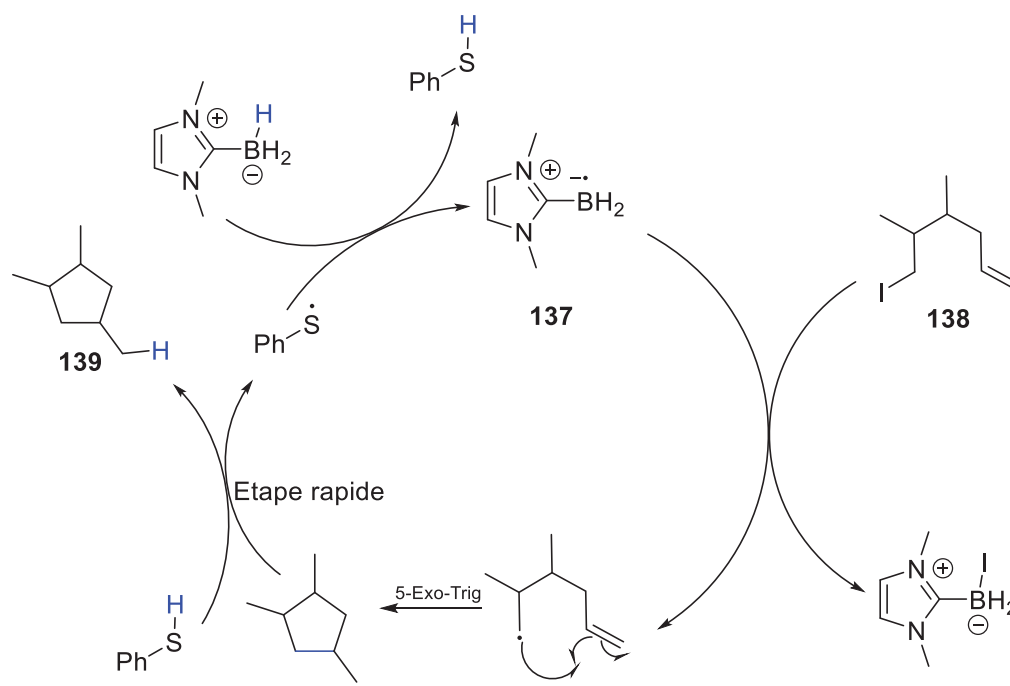


Schéma I.47 Formation d'une structure cyclique à partir d'un dérivé d'alcène halogéné et d'un NHC-Boryle

L'avantage de cette méthode est qu'elle remplace le transfert lent d'hydrogène du borane au radical carbone par deux étapes rapides, comme nous l'avons vu précédemment ^{[83]f}. D'autres exemples, comme celui de Taniguchi et Curran ^[109] décrivent l'obtention de structures identiques à celles reportées dans leurs études précédentes ^[63] mais cette fois-ci par voie radicalaire avec un mécanisme proche de celui proposé au préalable ^[103]; la cyclisation étant de type *5-exo-dig*. L'équipe de Wang a proposé quant à lui une voie cascade radicalaire à partir de structures de type 1-alcyne-6-alcène ^{[110]a} ou bis-alcène qui fait intervenir une étape de borylation radicalaire ^{[110]b}. En jouant sur l'encombrement stérique de l'alcyne ou de l'alcène, ils ont pu obtenir les produits de cyclisation **140** ou **141** (Schéma I.48).

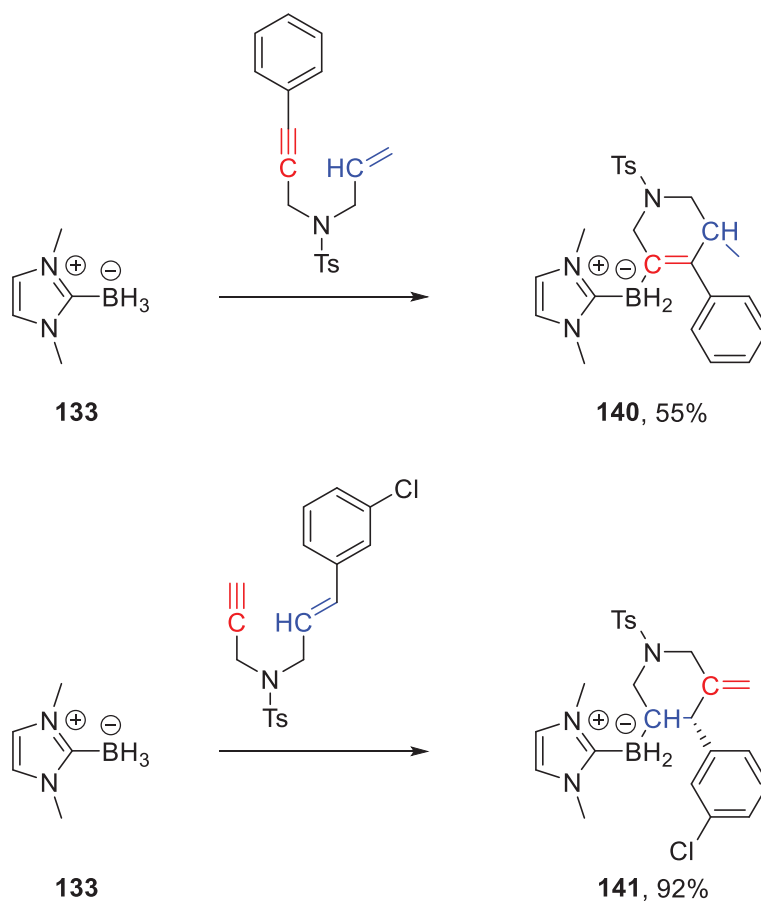


Schéma I.48 Mécanismes de cyclisation sélective par voie radicalaire mettant en jeu des NHC-Boranes

Enfin, le même groupe a proposé une désulfurisation radicalaire cyclisante de composés thio-amides **142** ^[111] pour obtenir le produit **143** (Schéma I.49).

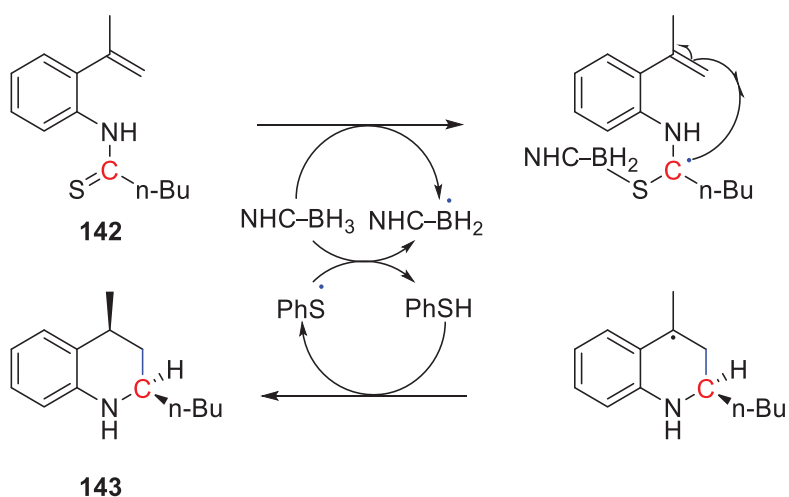


Schéma I.49 Formation d'un cycle à 6 par voie radicalaire via une désulfurisation avec un NHC-Boryle

I.2.a.iv En photopolymérisation

Il existe deux types d'amorçages en photopolymérisation : les systèmes de type I et de type II. Le premier système fait directement intervenir un composé **A-C** photosensible qui va, sous irradiation, se couper de façon homolytique pour produire deux radicaux **A·** et **C·**. L'un ou les deux radicaux (ici **C·**) amorcera la polymérisation en s'additionnant sur un monomère **M** (Schéma I.50, haut). Par ailleurs, la facilité du photoamorceur à se couper de façon homolytique sous une certaine longueur d'onde ainsi que la vitesse d'addition sur le monomère seront des caractéristiques déterminantes pour son utilisation en photopolymérisation.

Systèmes de Photoamorçage :

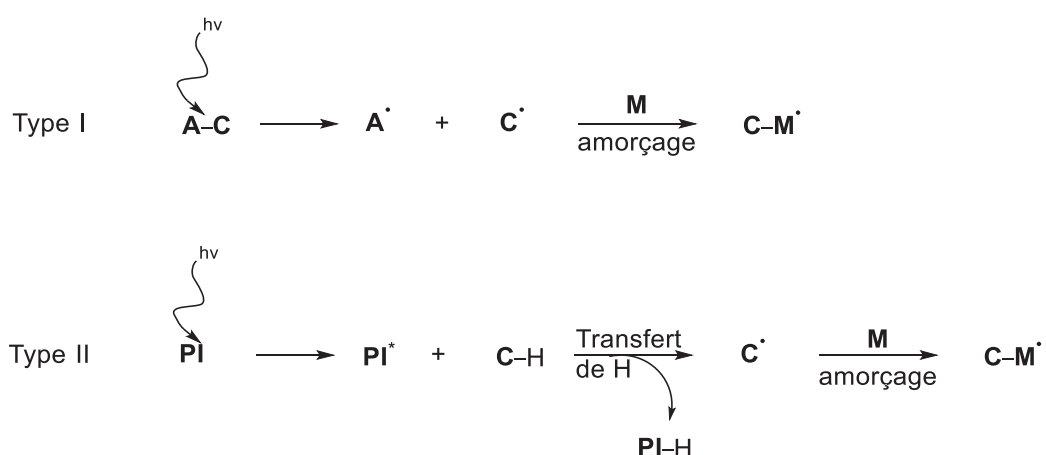


Schéma I.50 Systèmes de photoamorçage pour la polymérisation radicalaire

Les systèmes de type II sont, quant à eux, basés sur un processus de transfert d'hydrogène entre un photoamorceur **PI** excité (benzophénone, acridine orange, éosine Y...) et un co-amorceur **C-H**, donneur d'hydrogène. Ainsi, le photoamorceur sous l'effet de la lumière va passer à un état triplet **PI*** qui, après transfert d'hydrogène avec l'espèce **C-H**, donnera le radical **C·** qui va pouvoir amorcer la polymérisation par addition sur le monomère **M** (Schéma I.50, bas).

Les travaux de recherche sur des systèmes de photoamorçage de type I et II utilisant des espèces boranes seront présentés dans ce chapitre. Lalevée et al. ont montré que l'usage des complexes de borane (amines-Boranes, phosphines-Boranes) en tant que co-amorceurs dans un système de type II était possible pour la photopolymérisation d'acrylates^{[112]-[113]}. Précédemment, il a été vu que les radicaux boryles complexes avaient un caractère plutôt nucléophile et s'additionnaient donc sur des structures pauvres en électrons. Le choix des acrylates pour preuve de concept s'imposait donc. Les auteurs ont montré qu'il était possible de faire de la polymérisation en masse avec des résines contenant des fonctions acrylates à partir d'amines-Boranes^{[112]b}. Ils ont pris comme photosensibilisateur la benzophénone et ont, ainsi, comparé différentes structures (Figure I.18).

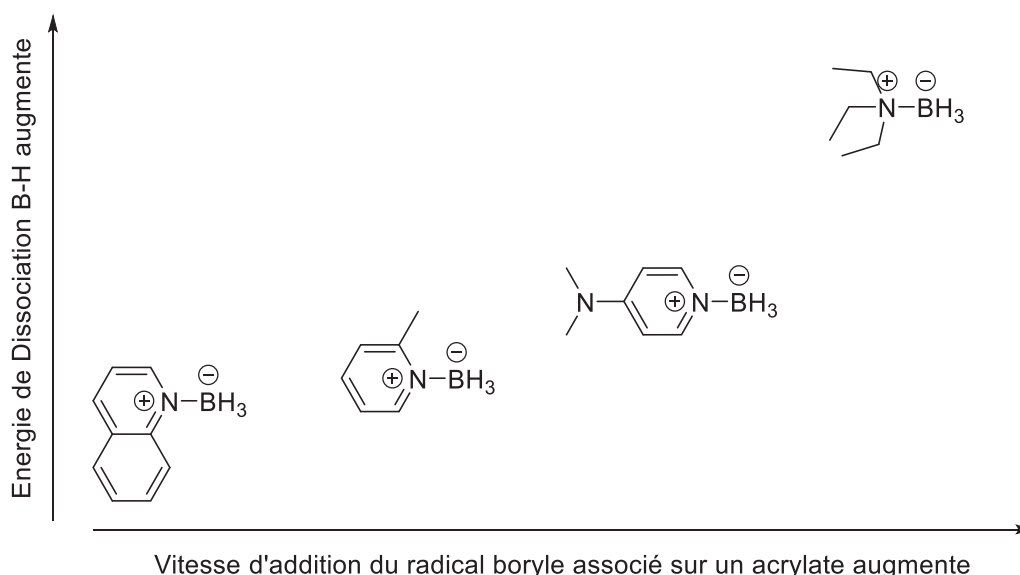


Figure I.18 Structures de différents co-amorceurs pour le photoamorçage de résines

La stabilité des radicaux boryles est en accord avec leur efficacité d'amorçage vis-à-vis des acrylates, à savoir que plus le radical boryle est stable et moins il s'additionne rapidement sur le monomère. Les NHC-Boryles étaient de bons donneurs d'hydrogène et la densité de spin sur le radical n'était pas trop délocalisée, comme nous l'avons montré dans la section I.2.B, ces composés se sont avérés être naturellement de bons candidats comme co-amorceurs^[114] dans des réactions de polymérisation de type II.

Ainsi, les équipes de Lalevée et Lacôte ont tout d'abord comparé différents NHC-Boranes pour la photopolymérisation du tri-méthylolpropane tri-acrylate^{[114]a} (TMPTA). Ils ont obtenu des vitesses de polymérisation plus élevées qu'avec de simples amines-Boranes ou des standards commerciaux (comme BP, (Me)₂N-Ar) validant ainsi la preuve de concept que les NHC-Boranes peuvent être utilisés en tant que co-amorceurs. De plus, contrairement à la plupart des polymérisations radicalaires, la présence de dioxygène n'inhibe pas la polymérisation en présence de NHC-Boranes en *bulk* ou en solvant organique^{[114]b}. En effet, les radicaux NHC-Boryles se combinent avec le dioxygène pour former des radicaux NHC-peroxy, qui peuvent réamorcer la polymérisation par formation de nouveaux radicaux NHC-Boryles par transfert d'hydrogène du NHC-BH₃ vers un radical O' très électrophile (Schéma I.51).

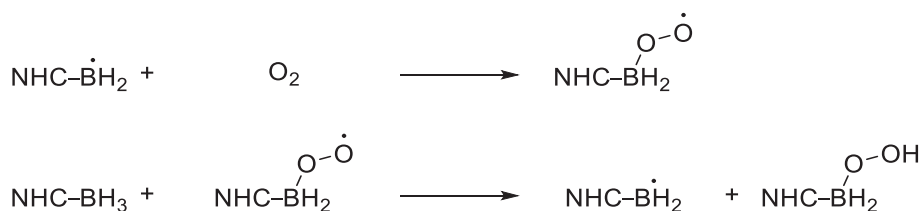


Schéma I.51 Régénération de radicaux NHC-Boryles par les radicaux issus de la réaction du dioxygène avec un NHC-Boryle

En prenant en compte les études sur la catalyse des thiols avec les NHC-Boryles pour différents types de réaction^{[83f],[103]} qui montrent un transfert très rapide d'hydrogène entre un NHC-Borane et un radical thiyle S'; les auteurs ont montré qu'en présence de disulfures, étant eux-mêmes des photoamorceurs de type I, il était possible d'augmenter la vitesse de photopolymérisation de l'acrylate de méthyle en ajoutant le NHC-Borane **10**^{[114]c} (Schéma I.52).

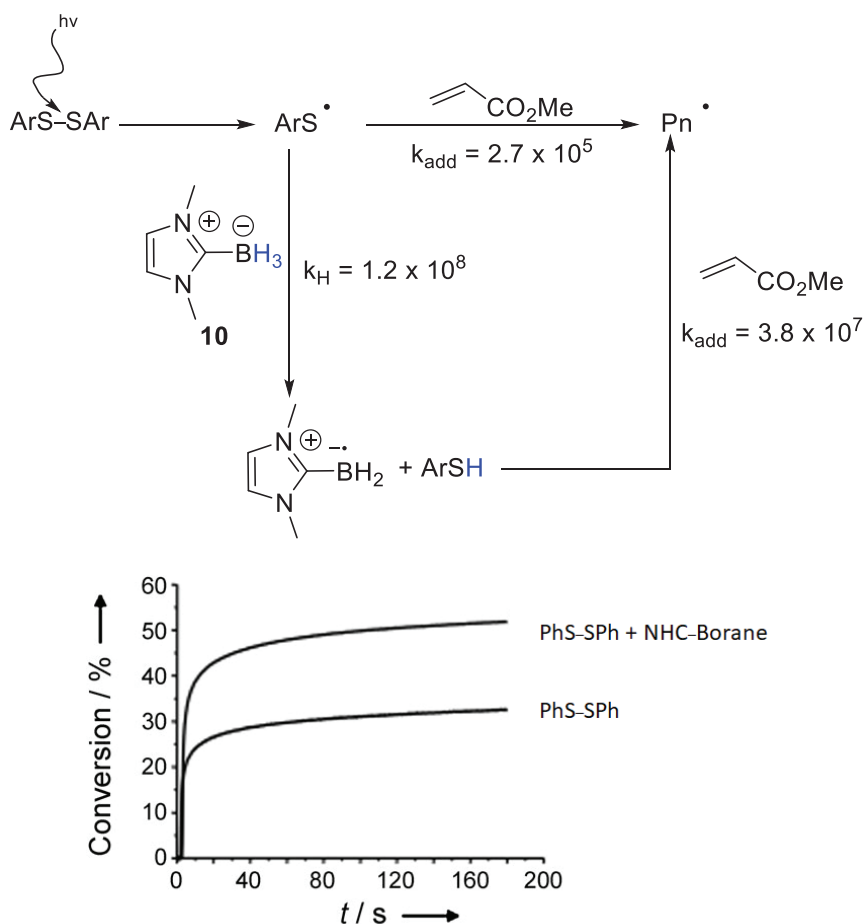


Schéma I.52 Constantes de vitesses d'un photoamorçage de type I amélioré par la présence d'un NHC-Borane et courbe de conversion en fonction du temps (issu de la référence [114]c))

En effet, le radical S' étant électrophile, il va s'ajouter moins vite sur l'acrylate pauvre que le radical B' nucléophile. De plus, sans ajout de NHC-Borane, aucune polymérisation n'est observée à partir du disulfures et en présence de dioxygène.

En outre, les auteurs ont utilisé le NHC-borane **127** soluble dans l'eau, permettant d'effectuer des réactions en solution aqueuse [114]d et non plus uniquement en *bulk* ou en phase organique. L'étape suivante a consisté à prouver la faisabilité de la polymérisation radicalaire en utilisant un système de photoamorçage visible [114]e. En effet, les photoamorceurs de type II utilisés précédemment avaient leur maximum d'absorbance dans l'UV. Le système mis au point comprend : l'acridine orange jouant le rôle de photoréducteur dans le visible, un disulfure pouvant être réduit pour conduire à un radical thiyle, et un NHC-Borane qui va transférer un atome d'hydrogène.

Ainsi, en reprenant ce dernier système de photoamorçage [114]c, il est possible d'effectuer des polymérisations en masse non seulement avec le TMPTA mais aussi dans l'eau avec les monomères HEA et HEMA [114]e. En effet, l'acridine orange étant une espèce soluble en phase organique, mais aussi dans l'eau, il est possible en modulant la solubilité du disulfure et du NHC-Borane [114]d de conduire des réactions de photopolymérisation en phase aqueuse.

Pour finir, les mêmes auteurs ont montré un exemple de photoamorçage de type I en utilisant des NHC-Borosulfures comme **144** (Schéma I.53) [115].

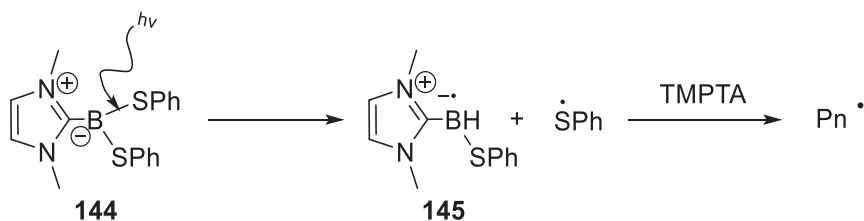


Schéma I.53 Photoamorçage de type I avec l'usage de borosulfure sur le TMPTA

En effet, la liaison B-S dans ces structures est beaucoup plus faible énergétiquement (45-60 kcal mol⁻¹) que la liaison B-H (78 kcal mol⁻¹). Il est ainsi possible sous irradiation UV de couper de façon homolytique la liaison B-S formant ainsi le thiyle et le radical **145** correspondant, ce dernier permettant d'amorcer principalement la réaction de polymérisation avec le TMPTA (le thiyle étant un faible contributeur dans l'amorçage de ce type de système ^{[114]d}).

Conclusions

Dans cette partie, les NHC-Boranes ont montré une grande versatilité quant à leurs réactivités et leurs domaines d'applications. En effet, leurs structures particulières ont mis en évidence de nouvelles réactivités en chimie du bore, notamment en chimie radicalaire. Les parties suivantes mettront en scène la synthèse de nouveaux carbènes-Boranes ainsi que l'utilisation de certains d'entre eux dans la photopolymérisation en émulsion et la photopolymérisation en émulsion Pickering.

Références bibliographiques

- [1] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2041–2045.
- [2] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. Henrique Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, 2019–2028.
- [3] A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatshefte Für Chem* **2000**, 131, 251–265.
- [4]a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705–5709.
- [4]b) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7236–7239.
- [5] J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, S. J. Geib, D. P. Curran, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 709–712.
- [6] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9444 – 9447.
- [7] H. Braunschweig, C. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, 30, 3210–3216.
- [8] D. Banerjee, C. Besnard, E. P. Kündig, *Organometallics* **2012**, 31, 709–715.
- [9] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28–29.
- [10] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.
- [11] P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2010**, 29, 3987–3990.
- [12] J. van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, A. L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2798–2811.
- [13] A. W. Taylor, K. R. J. Lovelock, R. G. Jones, P. Licence, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1463–1470.
- [14] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160–2161.
- [15] C. Y. Tang, W. Smith, A. L. Thompson, D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1359–1362.
- [16] S. Gardner, T. Kawamoto, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 9794–9797.
- [17] M. M. Brahmi, J. Monot, M. Desage-El Murr, D. P. Curran, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6983–6985.
- [18] N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9098–9100.
- [19] S. Ono and al., *Polyhedron*, **2017**, 137, 296–305.
- [20] X. Zheng, G. E. Herberich, *Organometallics* **2000**, 19, 3751–3753.
- [21]a) T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4009–4012.
- [21]b) T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12199–12206.
- [22]a) B. Wrackmeyer, A. Badshah, E. Molla, A. Mottalib, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 98–102.
- [22]b) B. Wrackmeyer, H. Maisel, W. Milius, A. Badshah, E. Molla, A. Mottalib, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 45–50.
- [23] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7428–7432.
- [24]a) Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14370–14372.
- [24]b) Y. Wang, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, J. C. Smith, G. H. Robinson, *Organometallics* **2012**, 31, 791–793.
- [25] L. B. de Oliveira Freitas, P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Organometallics* **2013**, 32, 6635–6638.

- [26] D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorganica Chim. Acta* **2003**, 352, 143–150.
- [27] J.-H. Su, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 3059–3062.
- [28] I. I. Padilla-Martinez, M. D. J. Rosalez-Hoz, R. Contreras, S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 343–346.
- [29] I. I. Padilla-Martínez, F. J. Martínez-Martínez, A. López-Sandoval, K. I. Girón-Castillo, M. A. Brito, R. Contreras, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1547–1553.
- [30] K. Okada, R. Suzuki, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2069–2070.
- [31] Y. Wang, B. Quilliam, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412–12413.
- [32]a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, 336, 1420–1422.
- [32]b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3241–3244.
- [33] L. L. Cao, D. W. Stephan, *Organometallics* **2017**, 36, 3163–3170.
- [34] G. Bittner, H. Witte, G. Hesse, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 713, 1–11.
- [35] M. Tamm, T. Lügger, F. E. Hahn, *Organometallics* **1996**, 15, 1251–1256.
- [36] C. Lambert, I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, *Organometallics* **1996**, 15, 452–455.
- [37] A. Solovyev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15072–15080.
- [38] A. Solovyev, E. Lacôte, D. P. Curran, *Dalton Trans.* **2012**, 42, 695–700.
- [39] K. Nagura, S. Saito, R. Fröhlich, F. Glorius, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7762–7766.
- [40] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7038–7041.
- [41] J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9166–9169.
- [42] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7590–7592.
- [43] A. Jana, R. Azhakar, G. Tavčar, H. W. Roesky, I. Objartel, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3686–3689.
- [44] A. Solovyev, E. Lacôte, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2011**, 13, 6042–6045.
- [45] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7428–7432.
- [46] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7433–7437.
- [47] J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15728–15731.
- [48]a) P. Eisenberger, B. P. Bestvater, E. C. Keske, C. M. Crudden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2467–2471.
- [48]b) P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 4874–4887.
- [49] Q. Chu, M. M. Brahmi, A. Solovyev, S.-H. Ueng, D. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12937–12940.
- [50] K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S.-H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11449–11451.
- [51] D. M. Lindsay, D. McArthur, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2474–2476.
- [52] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3002–3005.
- [53] M. Horn, H. Mayr, E. Lacôte, E. Merling, J. Deaner, S. Wells, T. McFadden, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, 14, 82–85.
- [54]a) T. Taniguchi, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, 14, 4540–4543.

- [54]b) V. Lamm, X. Pan, T. Taniguchi, D. P. Curran, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 675–680.
- [55] T. Liu, L. Chen, Z. Sun, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 11441–11446.
- [56] J. Monot, M. M. Brahmi, S.-H. Ueng, C. Robert, M. D.-E. Murr, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4914–4917.
- [57] S. Nerkar, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2015**, 17, 3394–3397.
- [58] X. Li, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12076–12081.
- [59] M. Zaidlewicz, in *Compr. Organomet. Chem.* (Ed.: G.W.G.A.S.W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, 143–160.
- [60] K. Smith, A. Pelter, in *Compr. Org. Synth.* (Ed.: B.M.T. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, 703–731.
- [61]a) A. Prokofjevs, A. Boussonnière, L. Li, H. Bonin, E. Lacôte, D. P. Curran, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12281–12288.
- [61]b) X. Pan, A. Boussonnière, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14433–14437.
- [61]c) A. Boussonnière, X. Pan, S. J. Geib, D. P. Curran, *Organometallics* **2013**, 32, 7445–7450.
- [62] M. Toure, O. Chuzel, J.-L. Parrain, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17892–17895.
- [63] T. Watanabe, D. P. Curran, T. Taniguchi, *Org. Lett.* **2015**, 17, 3450–3453.
- [64] Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, 12, 1211–1214.
- [65] A. Z. Bradley, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9917–9918.
- [66] K. Miyawaki, R. Suzuki, T. Kawano, I. Ueda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3943–3946.
- [67] D. N. Lastovickova, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2016**, 35, 706–712.
- [68]a) E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 216–217.
- [68]b) E. Krause, H. Polack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 777–785.
- [68]c) E. Krause, H. Polack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, 61, 271–276.
- [68]d) E. Krause, P. Nobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 934–942.
- [69] T.L. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1730–1732.
- [70] J.E. Leffler, G.B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6825–6830.
- [71] A. Berndt, H. Klusik, K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 222, C25–C27.
- [72] C. Elschenbroich, P. Köhlkamp, A. Behrendt, K. Harms, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 859–869.
- [73] R.J. Kwaan, C.J. Harlan, J.R. Norton, *Organometallics* **2001**, 20, 3818–3820.
- [74] L. Ji, R.M. Edkins, A. Lorbach, I. Krummenacher, C. Brückner, A. Eichhorn, H. Braunschweig, B. Engels, P.J. Low, T.B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6750–6753.
- [75]a) R. Kinjo, B. Donnadiou, M.A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, 333, 610–613.
- [75]b) D.A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7837–7839.
- [76] S. Suzuki, K. Yoshida, M. Kozaki, K. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2499–2502.
- [77] X. Xie, C.J. Adams, M.A.M. Al-Ibadi, J.E. McGrady, N.C. Norman, C.A. Russell, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10364–10366.
- [78]a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5689–5693.
- [78]b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 359–362.
- [79]a) L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9280–9283.
- [79]b) L. Kong, R. Ganguly, Y. Li, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2893–2902.
- [79]c) L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8623–8629.
- [80]a) J.A. Baban, B.P. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1224–1226.
- [80]b) J.A. Baban, V.P.J. Marti, B.P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1723–1733.
- [80]c) J.A. Baban, B.P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1195–1200.
- [80]d) B.P. Roberts, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 25–35.

- [81] D.H.R. Barton, M. Jacob, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1331-1334.
- [82] P.R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8350-8360.
- [83]a) S.-H. Ueng, M. Makhlof Brahmī, É. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10082-10083.
- [83]b) S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S.J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11256-11262.
- [83]c) J. C. Walton, M.M. Brahmī, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2350-2358.
- [83]d) A. Solovyev, S.-H. Ueng, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, 12 (13), 2998-3001.
- [83] e) J. C. Walton, M.M. Brahmī, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (26), 10312-10321.
- [83]f) X. Pan, E. Lacôte, J. Lalevée, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5669-5674.
- [84]a) C.-W. Chiu, F.P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1723-1725.
- [84]b) C.-W. Chiu, F.P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6878-3881.
- [84]c) T. Matsumoto, F.P. Gabbai, *Organometallics* **2009**, 28, 4252-4253.
- [85] N. Yuan, W. Wang, Z. Wu, S. Chen, G. Tan, Y. Sui, X. Wang, J. Jiang, P.P. Power, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12714-12716.
- [86] J. C. Walton, T. R. McFadden, D. P. Curran *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16514-16517.
- [87] M.F. Silva Valverde, P. Schweyen, D. Gisinger, T. Bannenberg, M. Freytag, C. Kleeberg, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1135-1140.
- [88] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A.K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7360-7363.
- [89] F. Dahcheh, D. Martin, D.W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13159-13163.
- [90] J.-S. Huang, W.-H. Lee, C.-T. Shen, Y.-F. Lin, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 12427-12434.
- [91] A.D. Ledet, T.W. Hudnall, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 9820-9826.
- [92]a) J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, A.-C. Chany, J.-P. Fouassier, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12920-12927.
- [92]b) M.-A. Tehfe, S. Schweizer, A.-C. Chany, C. Ysacco, J.-L. Clément, D. Gigmès, F. Morlet-Savary, J.-P. Fouassier, M. Neuburger, T. Tschamber, N. Blanchard, J. Lalevée, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5054-5063.
- [93] A. Hinchliffe, F.S. Mair, E.J.L. McInnes, R.G. Pritchard, J.E. Warren, *Dalton Trans.* **2008**, 222-223.
- [94] S.M. Mansell, C.J. Adams, G. Bramham, M.F. Haddow, W. Kaim, N.C. Norman, J. E. McGrady, C.A. Russell, S.J. Udeen, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5070-5072.
- [95] Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S.-I. Ohkoshi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19989-19992.
- [96] I.L. Fedushkin, O.V. Markina, A.N. Lukoyanov, A.G. Morozov, E.V. Baranov, M. O. Maslov, S.Y. Ketkov, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7952-7961.
- [97] T.K. Wood, W.E. Piers, B.A. Keay, M. Parvez, *Chem. Commun.* **2009**, 5147-5149.
- [98] R. Bertermann, H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5453-5457.
- [99] H. Braunschweig, I. Krummenacher, L. Mailander, L. Pentecost, A. Vargas, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 7005-7008.
- [100] a) M. Devillard, R. Brousses, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5722-5276.

- [100] b) A.J. Rosenthal, M. Devillard, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9198-9202.
- [101] J. Hioe, A. Karton, J. M. L. Martin, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 6861 – 6865.
- [102] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacote, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 3415-3420.
- [103] X. Pan, E. Lacôte, J. Lalevée, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5669–5674.
- [104] T. Kawamoto, S. J. Geib, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8617-8622.
- [105] T. H. Allen, S. J. Geib, D. P. Curran, *Organometallics* **2016**, 35, 2975–2979.
- [106] G. Tambutet, Y. Guindon, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 11427–11431.
- [107] a) F. Godin, M. Prévost, S. I. Gorelsky, P. Mochirian, M. Nguyen, F. Viens, Y. Guindon, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9308-9318.
- [107] b) F. Godin, M. Duplessis, C. Buonomano, T. Trinh, K. Houde, D. Chapdelaine, J. Rodrigue, A. Boutros, Y. Guindon, *Org. Chem. Front.* **2014**, 1, 974-982.
- [107]c) J.-F. Brazeau, A.-A. Guilbault, J. Kochuparampil, P. Mochirian, Y. Guindon, *Org. Lett.* **2010**, 12, 36-39.
- [108] N. Zhou, X.-A. Yuan, Y. Zhao, J. Xie, C. Zhu, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 4054 –4058.
- [109] T. Watanabe, D. Hirose, D. P. Curran, T. Taniguchi, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 5404 – 5409.
- [110]a) S. Ren, F.-L. Zhang, J. Qi, Y.-S. Huang, A.-Q. Xu, H.-Y. Yan, Y.-F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6050–6053.
- [110]b) J. Qi, F.-L. Zhang, Y.-S. Huang, A.-Q. Xu, S.-C. Ren, Z.-Y. Yi, Y.-F. Wang *Org. Lett.* **2018**
=> DOI : 10.1021/acs.orglett.8b00694
- [111] Y.-J. Yu, F.-L. Zhang, J. Cheng, J.-H. Hei, W.-T. Deng, Y.-F. Wang, *Org. Lett.* **2018**, 20, 24–27.
- [112]a) J. Lalevée, M. A. Tehfe, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2008**, 41, 9057–9062.
- [112]b) J. Lalevée, N. Blanchard, A.-C. Chany, M.-A. Tehfe, X. Allonas, J.-P. Fouassier, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 986–993.
- [113]a) J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, A.-C. Chany, J.-P. Fouassier, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12920-12927.
- [113]b) M.-A. Tehfe, S. Schweizer, A. Chany, C. Ysacco, J.-L. Clément, D. Gignes, F. Morlet-Savary, J.-P. Fouassier, M. Neuburger, T. Tschamber, N. Blanchard, J. Lalevée, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5054-5063.
- [114]a) M.-A. Tehfe, M. M. Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2010**, 43, 2261-2267.
- [114]b) M.-A. Tehfe, J. Monot, M. M. Brahmi, H. Bonin-Dubarle, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée J.-P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 625–631.
- [114]c) J. Lalevée, S. Telitel, M.A. Tehfe, J.P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5958-5961.
- [114]d) M.-A. Tehfe, J. Monot, M. Malacria, L. Fensterbank, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, Jacques Lalevée, *ACS Macro. Lett.* **2012**, 1, 92-95.
- [114]e) S. Telitel, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, T. Tschamber, N. Blanchard, J.P. Fouassier, M. Lelli, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2013**, 46, 43-48.
- [115] S. Telitel, A.-L. Vallet, S. Schweizer, B. Delpech, N. Blanchard, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. P. Curran, M. Robert, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16938–16947.

Chapitre II : Synthèses de nouveaux NHC-Boranes pour différentes applications	65
II.1. Stratégie de synthèse et molécules ciblées au LHCEP et leurs applications	65
II.1.a. Contexte	65
II.1.b. Synthèse du 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-Borane 149	67
II.1.b.i Obtention du précurseur 151	67
II.1.b.ii Obtention de 149	68
II.1.b.iii Usage du 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-Borane 149	69
II.1.b.iii.1 En propulsion	69
II.1.b.iii.2 Potentiel réducteur de 149	71
II.1.b.iii.3 Photoamorceur	73
II.1.c. Synthèse du 1-méthyle-4-amino-1,2,4-triazole-2-ylidène-Borane 150	76
II.1.c.i Voie directe	76
II.1.c.ii Protection de l'amine primaire pour la formation de 150	77
II.1.c.ii.1 Protection avec le dicarbonate de di-tert-butyle	77
II.1.c.ii.2 Protection avec l'anhydride phtalique	79
II.1.c.ii.3 Protection avec le benzaldéhyde	79
II.1.c.ii.4 Protection avec le bis(triméthylsilyl)amine	81
II.2. Usage d'un nouveau NHC-Borane pour la polymérisation	85
II.2.a. Synthèse d'une nouvelle famille de NHC-Boranes	85
II.2.b. Usage de 166 dans la photopolymérisation en <i>bulk</i>	88

Chapitre II : Synthèses de nouveaux NHC-Boranes pour différentes applications

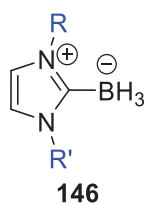
Cette thèse s'étant déroulée en partie au Laboratoire Hydrazines et Composés Énergétiques Polyazotés (LHCEP) nous verrons dans une première partie les molécules visées en lien avec ce laboratoire, puis l'usage d'un carbène-Borane fluoré pour la polymérisation en masse.

II.1. Stratégie de synthèse et molécules ciblées au LHCEP et leurs applications

II.1.a. Contexte

Le LHCEP est une Unité Mixte de Recherche industrielle possédant quatre autorités de tutelle : l'Université Claude Bernard Lyon 1, le CNRS, le CNES et la société ArianeGroup dont l'objet est la synthèse de composés polyazotés. Cette recherche regroupe plusieurs secteurs comme la défense, l'industrie aérospatiale ou encore la chimie fine. Le laboratoire est à l'origine de plusieurs prototypes pilotes industriels en particulier les unités de production de MMH qui ont alimenté pendant 20 ans les 3 premiers étages de la fusée Ariane I à IV, puis Ariane V version ES. Le LHCEP, avec son expérience dans le domaine de la chimie des hydrazines spatiales, a élargi et intensifié ses recherches sur la synthèse de systèmes polyazotés supérieurs $(N-N)_n$ ($n > 2,3$) voir strictement azotés, faisant d'eux des composés à fort potentiel énergétique. En effet, pour des applications comme la propulsion, en maximisant les liaisons simples ou doubles N-N, la formation du gaz N_2 est favorisée ce qui est essentiel pour la poussée.

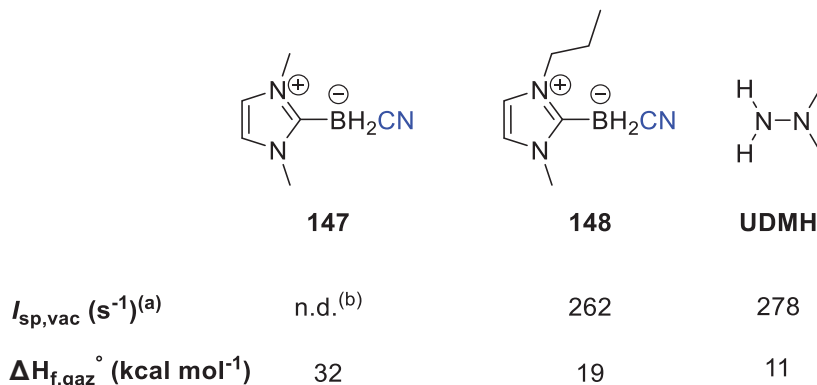
Récemment, les groupes de Zhang ^[1] et Chen ^[2] ont étudié les NHC-Boranes pour leurs propriétés énergétiques. Le premier groupe a mesuré la densité et calculé entre autres les températures de stabilité et l'impulsion spécifique dans le vide : $I_{sp,vac}$ (durée pendant laquelle 1 kg de composé énergétique produit une poussée pour déplacer une masse de 1 kg) de NHC-Boranes **146** à partir d'imidazolylidène (Figure II.1). Ces données délivrent des informations importantes quant à leur utilisation potentielle pour des aspects de propulsion. Elles ont été comparées à celle d'un composé utilisé en propulsion à savoir la 1,1-diméthylhydrazine (UDMH). Ces NHC-Boranes de structures simples ont des caractéristiques énergétiques proches de l'UDMH ($I_{sp,vac} = 304,6$ s pour **146** avec R = Me contre 313,6 s pour l'UDMH). Comme nous l'avons montré dans la partie I.1.g.3 précédente, les NHC-Boranes ont un potentiel réducteur important et ont donc répondu de façon positive aux tests d'hypergolicité (mise en présence d'acide nitrique fumant, oxydant fort, avec le NHC-Borane). Ce test permet de connaître, si un composé peut délivrer à l'aide d'un oxydant une énergie suffisante et de ce fait être intéressant en propulsion. Par ces mesures, les auteurs démontrent ainsi le potentiel des NHC-Boranes en propulsion.



Avec -R : -Me, -Et et
-R' : -Me, -Et, -Pr, -Me-CH=CH₂

Figure II.1 Premières structures de NHC-Boranes potentiels pour un usage en propulsion

Des travaux similaires [2] ont rapporté les propriétés énergétiques de deux NHC-cyano-Borane **147** et **148** (Figure II.2). Les auteurs ont calculé théoriquement les enthalpies de formation et les valeurs d' I_{sp} montrant, de même, des propriétés proches de l'UDMH. Ces impulsions spécifiques sont néanmoins différentes que celles calculées par Zhang car elles ne se basent pas sur la même pression.

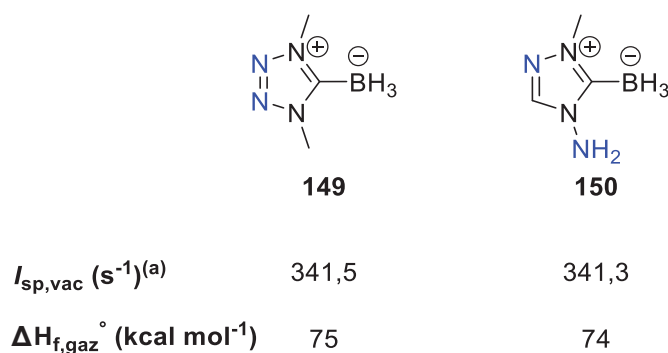


(a) Calculée à une pression différente que [1]

(b) Non définie

Figure II.2 Autres NHC-Boranes fonctionnels présentant des propriétés énergétiques prometteuses (issu de la référence [2])

Ainsi, en s'appuyant sur l'expertise du LHCEP et en s'inspirant des premiers travaux exploitant le fort potentiel énergétique des NHC-Boranes, nous avons cherché à augmenter le nombre d'atomes d'azote présents dans les NHC-Boranes. Nous verrons la synthèse ainsi que plusieurs applications du composé 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-borane **149** (Figure II.3 gauche). Puis nous verrons les voies d'accès qui ont été pensées pour arriver à la synthèse du 1-méthyle-4-amino-1,2,4-triazole-2-ylidène-Borane **150** (Figure II.3 droite).



(a) Mesurée à la même pression qu'indiqué dans [1] avec une densité de 1

Figure II.3 Nouvelles structures de NHC-Boranes synthétisées durant cette thèse

De façon préliminaire, nous avons calculé les enthalpies standard de formation en phase gaz $\Delta H_{f,gaz}^{\circ}$ (donnant l'énergie maximale que peut dégager le composé lors de sa combustion) de ces deux composés par Gaussian (mode B3LYP-6311pG2dp) et leurs $I_{sp,vac}$ associées (Figure II.3). Nous avons par ailleurs essayé de mesurer le $\Delta H_{f,gaz}^{\circ}$ expérimentalement pour pouvoir le comparer aux valeurs théoriques. La mesure de l'impulsion spécifique à quant à elle était effectué pour une densité de 1, et à la même pression que le groupe de Zhang [1]. Nous pourrions la recalculer avec les densités obtenues par la structure R-X

de nos composés. A noter que ces valeurs théoriques d' $I_{sp,vac}$ (341,5 s pour **149**) et de $\Delta H_{f,gaz}^\circ$ (74 kcal mol⁻¹ pour **150**) sont encourageantes et sont plus élevées que celles des NHC-Boranes jusque-là étudiées ($I_{sp,vac} = 303,6$ s pour **146** et $\Delta H_{f,gaz}^\circ = 19$ kcal mol⁻¹ pour **148**) et même au-dessus de l'UDMH [1].

II.1.b. Synthèse du 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-Borane 149

Nous avons choisi le composé **149** car sa structure est simple. Elle comporte respectivement un azote de plus que son homologue triazole-2-ylidène **127** et deux azotes de plus que **10** : son homologue imidazole-2-ylidène déjà étudié [1]. La synthèse de ce composé a été réalisée par voie directe [3],[4], comme présenté dans le chapitre I.1.a. En partant du 1-Méthyle-1H-tétrazole commercial, nous avons d'abord préparé le sel de tétrazole correspondant **151** puis par formation d'un carbène et l'ajout d'une source de borane, **149** a pu être isolé (Schéma II.1). Dans cette partie, nous verrons tout d'abord toutes les étapes de synthèse et d'optimisation menant à ce composé puis son utilisation dans différents domaines.

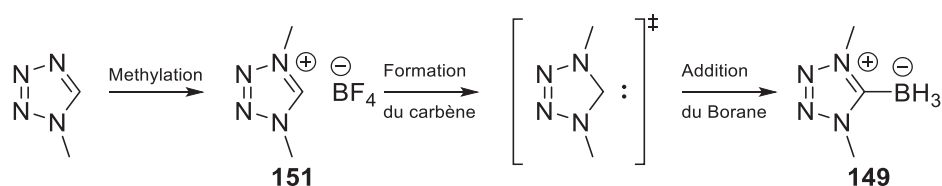


Schéma II.1 Voie de synthèse pour l'obtention du nouveau NHC-Borane 149

II.1.b.i Obtention du précurseur 151

Nous avons d'abord transposé la méthylation sur les dérivés d'imidazole largement décrite [5] utilisant l'iodométhane. Cependant, dans le cas du 1-Méthyle-1H-tétrazole, cette réaction mène à une faible sélectivité et à des rendements faibles (30%). Cela est dû à la densité d'électron plus faible sur l'atome d'azote à méthyler qui se retrouve davantage délocalisé dans le cycle azoté. Pour améliorer la sélectivité et le rendement, nous avons opté pour un agent de méthylation plus puissant comme le Me₃OBF₄. En reprenant des conditions décrites dans la littérature [6], nous avons pu obtenir des rendements quantitatifs d'un mélange du composé voulu **151** et du composé **152**, en proportion 9 : 1 (Schéma II.2).

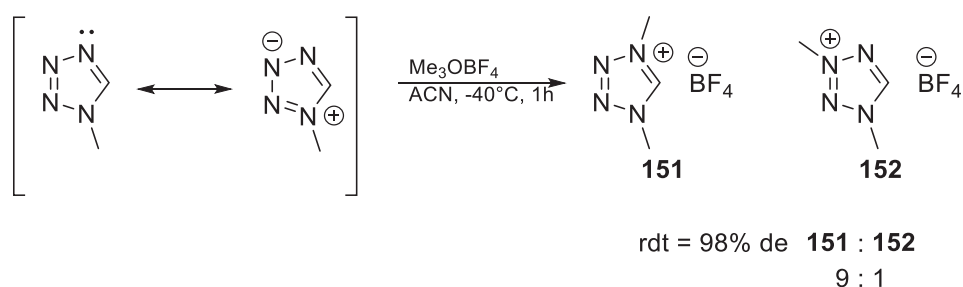


Schéma II.2 Synthèse du précurseur 151

Contrairement aux travaux de Kühn [6], nous n'avons pas été en mesure de recristalliser dans l'éthanol le mélange obtenu dans le but d'obtenir **151** pur. Nous avons donc utilisé ce mélange pour la formation du NHC-Borane correspondant. A noter que ces sels sont hygroscopiques ce qui nécessite de les stocker sous atmosphère inerte.

II.1.b.ii Obtention de 149

Pour obtenir ce nouveau composé, il a fallu optimiser les conditions et les étapes d'addition. Comme nous l'avons vu au chapitre I, la formation de carbène-Borane passe généralement par la génération du carbène suivi de l'addition de l'agent boré pour former le carbène-Borane correspondant^{[3], [4]}.

Comme décrit dans la littérature^[4], nous avons dans un premier temps ajouté une base forte comme le KHMDS (1,2 équivalents) à -40°C en laissant le milieu réactionnel à cette température pendant 1h puis ajouté la source de bore BH₃•Me₂S (3 équivalents) (Entrée 1, Tableau II.1). Une fois l'ajout effectué, nous avons laissé le milieu revenir à température ambiante sous agitation. Cependant, par analyse RMN ¹H et ¹¹B du brut réactionnel, nous avons pu mettre en évidence seulement des produits de dégradation et nous n'avons observé aucune trace du produit attendu. De plus, lors de l'addition de la base forte KHMDS, nous avons observé un dégagement gazeux qui pourrait s'avérer correspondre à la dégradation du cycle de tétrazole pour former du diazote et des sous-produits. Nous avons alors essayé différentes stratégies, reportées dans le tableau suivant (Tableau II.1).

Tableau II.1 Conditions de synthèse pour l'obtention du NHC-Borane 149

Entrée	Température	BH ₃ •Me ₂ S	Temps de réaction	Rendement
1	-40°C ^(a)	3 éq ^(c)	1h (1h à -40°C 1h à Ta)	0%
2	-40°C ^(a)	3 éq	2h (1h à -40°C 1h à Ta)	13%
3	-40°C ^(a)	10 éq	2h (1h à -40°C 1h à Ta)	16%
4	-80°C ^(b)	3 éq	2h (1h à -80°C 1h à Ta)	29%
5	-80°C ^(b)	3 éq	6h à -80°C	3%

Conditions standard : ajout du borane puis de la base KMDS (1,2 équivalent)

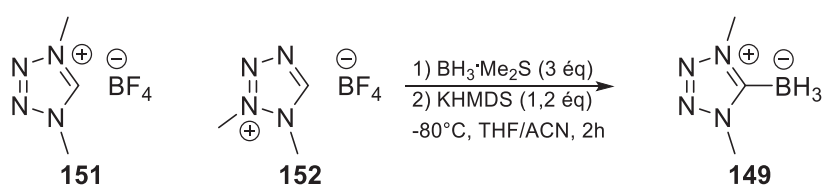
- (a) Solvant ACN
- (b) Solvant ACN : THF 1 : 1
- (c) Ajout de la base puis, au bout d'une heure, ajout du borane

Au vu du dégagement gazeux et de la dégradation de notre molécule précurseur lors de l'ajout du KMDS (Entrée 1), nous avons regardé si en ajoutant la source de borane avant la base, il était possible d'obtenir le composé désiré (Entrée 2 à 5). En effet en inversant l'ordre d'addition, il est possible de piéger le carbène formé *in situ* par le borane présent et donc éviter au maximum sa dégradation. En procédant de cette manière, la première synthèse du composé **149** a été possible avec des rendements néanmoins faibles (13%, entrée 2). L'ordre d'addition semble donc être un facteur clé dans la synthèse de ce composé. Nous avons ensuite essayé de voir s'il était possible d'augmenter le rendement.

Pour cela, nous avons d'abord augmenté la concentration de la source de borane dans le milieu (Entrée 3). De cette façon, il est possible d'augmenter la probabilité que le carbène formé rencontre le bore avant sa dégradation. Pour autant, cette méthode n'augmente pas le rendement de manière significative (16% pour l'Entrée 3 contre 13% pour l'Entrée 2). Nous avons alors essayé d'améliorer la stabilité du carbène pour éviter le plus possible sa dégradation. Pour cela, nous avons ajouté un co-solvant : le THF, en proportion 1 : 1 avec l'ACN, ce qui a permis de diminuer la température de réaction (-80°C). Les rendements obtenus ont plus que doublé (29% pour l'Entrée 4 contre 13% pour l'Entrée 2), ce qui

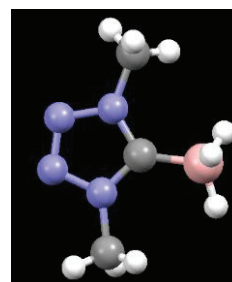
indique que la dégradation du carbène formé diminue quand on diminue la température. Néanmoins, il est apparu que le NHC-Borane continuait à se dégrader dans le milieu réactionnel au cours du temps (Entrée 5). Il est donc important de diminuer le temps de réaction et d'extraire le plus rapidement possible le NHC-Borane du milieu. A noter que l'usage de LiHMDS a donné les mêmes rendements que la base usuelle KHMDS. Par ailleurs, nous n'avons pas essayé d'autres bases pour la formation du carbène.

Ainsi, nous avons développé une méthode de synthèse permettant d'accéder à la molécule **149**, sa structure ayant été confirmée par DRX (Schéma II.3). Nous n'avons pas cherché toutefois à optimiser la synthèse de ce composé. En effet, en contrôlant mieux l'addition du KHMDS (par l'usage d'un pousse seringue par exemple), il doit être possible de minimiser le temps de résidence du carbène au cours du temps, et ainsi limiter sa dégradation et donc augmenter le rendement.



151 : 152
9 : 1

Rdt : 29%



Structure R-X

Schéma II.3 Formation du NHC-Borane **149** issu du sel précurseur et structure DRX correspondante

Nous allons décrire dans la partie suivante les utilisations possibles de ce composé dans différents domaines.

II.1.b.iii Usage du 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-Borane **149**

II.1.b.iii.1 En propulsion

A l'échelle du laboratoire, nous avons voulu mesurer expérimentalement l'enthalpie de formation mentionnée plus haut, et recalculer l'impulsion spécifique déterminée de façon préliminaire en tenant compte de la densité réelle obtenue par DRX (voir Figure II.3).

Pour la détermination de l'enthalpie de formation, nous avons utilisé une bombe calorimétrique qui permet de mesurer l'énergie interne de combustion. Par différents calculs, il est alors possible de retrouver le $\Delta H_{f, \text{gaz}}^\circ$ du composé. Pour cela, le produit est introduit dans une bombe calorimétrique qui est remplie au préalable d'oxygène et mis en contact avec un fil conducteur permettant la combustion du composé par simple alimentation électrique. Cette bombe est contenue dans un seau rempli d'eau

équipé d'une sonde de température donnant accès à la chaleur de combustion libérée durant la combustion. Il est donc nécessaire avant tout de calibrer l'appareil (8 résultats concordants sur 10 expériences successives) puis d'obtenir plus de 3 mesures identiques lors de la combustion du composé. Cette méthode nécessitant une grande quantité de produit (0,5 à 1g par combustion), il nous a semblé intéressant de mesurer d'abord les $\Delta H_{f,gaz}^\circ$ du NHC-Borane possédant le squelette imidazole (**10**) et du 1,2,4-triazole (**127**) (Figure II.4).

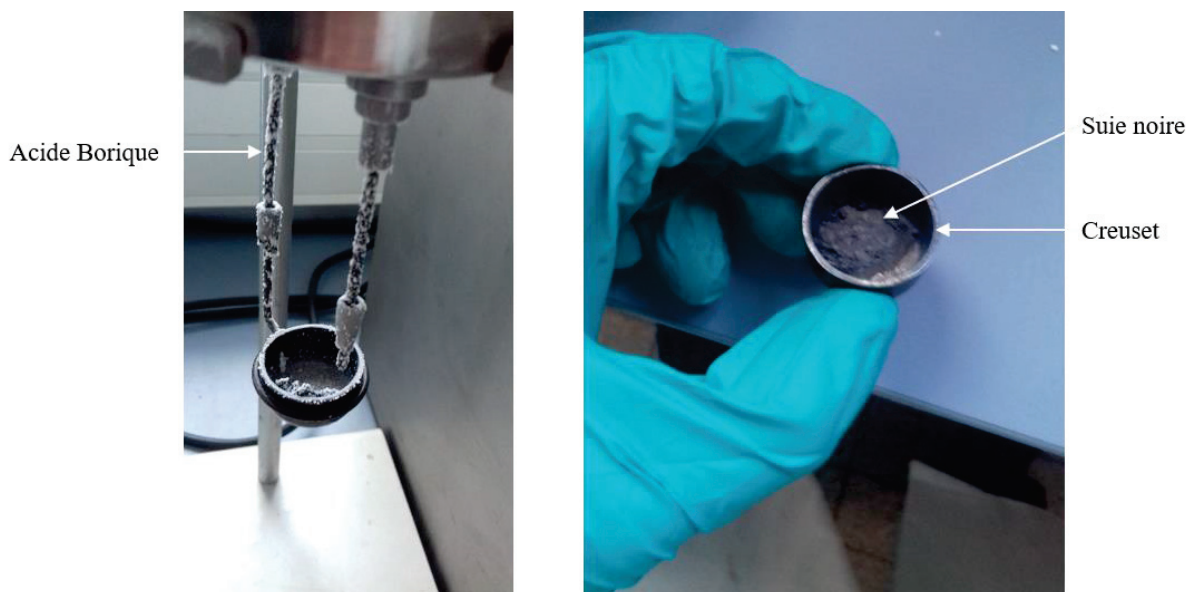


Figure II.4 Exemple de combustion non totale en bombe calorimétrique du NHC-Borane 10

La combustion de ces deux composés a bien eu lieu (confirmation de la combustion par la formation d'acide borique, Figure II.4 gauche). Cependant, la combustion n'est pas complète et laisse des quantités de suie variables (Figure II.4 droite). Il est donc dans ce cas impossible de calculer l'énergie de combustion puisque la réaction correspondante et sa stœchiométrie ne sont pas connues. Pour promouvoir celle-ci, il est possible d'introduire des auxiliaires de combustion au composé à analyser. Cependant, malgré différents auxiliaires utilisés (comme l'huile de paraffine ou l'éthanol) aucune expérience n'a mené à une combustion totale. Nous n'avons donc pas pu déterminer une valeur expérimentale confirmant ou infirmant les valeurs théoriques calculées pour les NHC-Boranes **149** et **150**.

Par ailleurs, nous avons affiné le calcul d' $I_{sp,vac}$ qui a été effectué avec une densité de 1 (Figure II.3). Malgré une valeur théorique pour $\Delta H_{f,gaz}^\circ$, nous avons pu obtenir la densité de notre composé **149** à partir de la DRX. L' $I_{sp,vac}$ recalculée à partir de densité réelle de la structure **149** ($d = 1,175$), est de $341,4 \text{ s}^{-1}$, valeur bien supérieure aux valeurs reportées dans la littérature pour les NHC-Boranes **146**, **147** et **148**.

Enfin, comme pour les NHC-Boranes préalablement reportés dans la littérature ^{[1]-[2]}, nous avons montré que notre composé était hypergolique, par ajout d'une goutte d'acide nitrique fumant sur le composé **149** (Figure II.5).

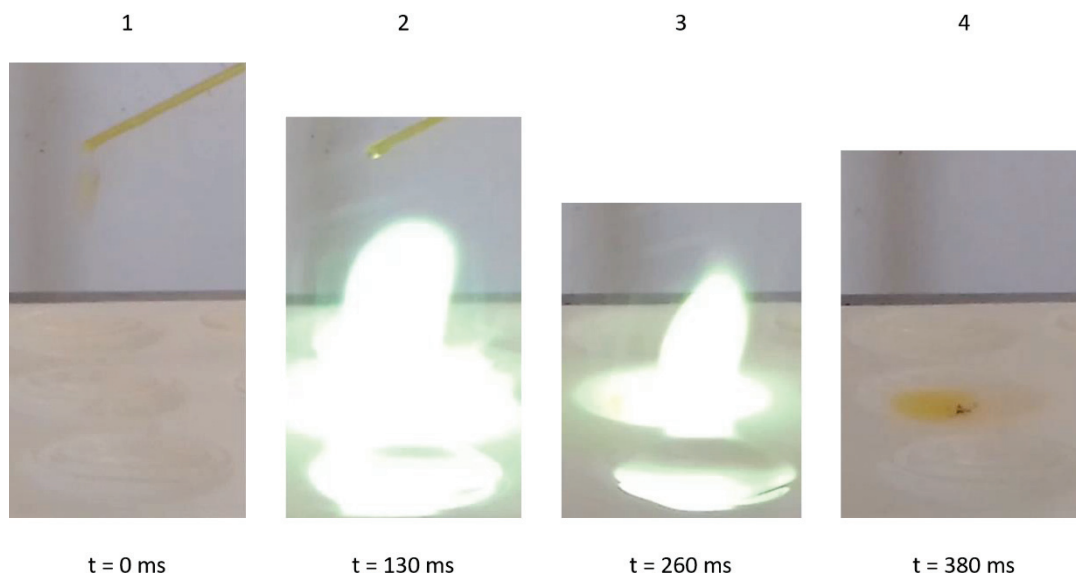


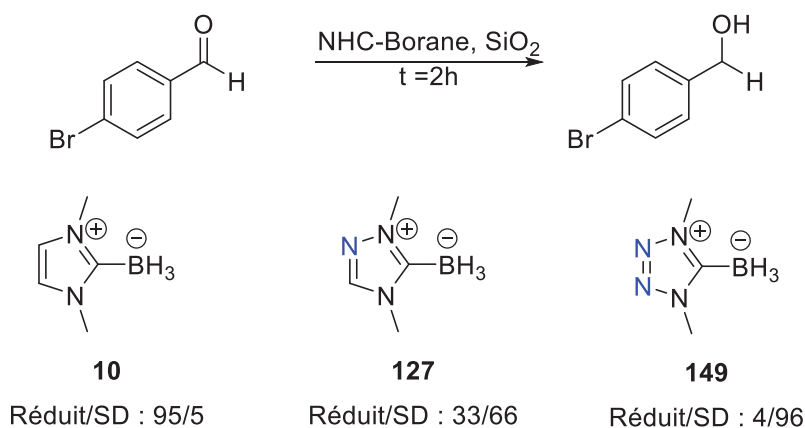
Figure II.5 Photographie de la réaction entre un oxydant fort comme l'acide nitrique et le NHC-Borane 149

Nous observons une réaction quasi immédiate (moins de 13 centièmes de seconde) et totale, ce qui confirme l'hypergolicité de ce nouveau composé. Toutefois, du fait de nos équipements, nous n'avons pas pu mesurer plus précisément le temps d'initiation de la réaction qui permet de donner une échelle plus précise de l'hypergolicité d'un produit.

Cela étant, malgré l'impossibilité de mesurer expérimentalement certains paramètres, nous avons démontré qu'il était possible de former un NHC-Borane avec une meilleure impulsion spécifique que ceux précédemment décrits ^{[1]-[2]} ce qui en fait des cibles d'intérêt pour la propulsion.

II.1.b.iii.2 Potentiel réducteur de 149

Comme nous l'avons reporté au Chapitre I, les NHC-Boranes ont été beaucoup étudiés pour leur caractère hydrure ^[7]. De ce fait, pour connaître le potentiel de **149** en tant que réducteur, nous l'avons comparé aux composés **10** et **127** dans les conditions décrites par Curran et Taniguchi ^{[7]f}. En utilisant, l'activation par le gel de silice de la même manière que dans leurs travaux, nous avons essayé de réduire le 4-bromobenzaldéhyde en gardant un temps de réaction constant de deux heures (Schéma II.4). Les rapports entre la forme réduite et le substrat de départ ont été mesurés par RMN ¹H avec le dichlorométhane comme étalon interne.



SD : substrat de départ

Schéma II.4 Réduction du 4-bromobenzaldéhyde à partir de différents NHC-Boranes

Les résultats montrent qu'en utilisant le composé **10**, la réduction du substrat est quasi quantitative tandis que la réaction avec le composé **127** est moins efficace (33% de taux de réduction en 2 heures), quant à notre nouveau NHC-Borane **149**, il n'y a quasiment pas de réduction du substrat choisi. Cela montre un caractère réducteur beaucoup plus faible pour ce dernier composé, ce qui est probablement dû au faible pouvoir σ -donneur du NHC correspondant. Il y a donc un effet très important de la structure du carbène sur la densité électronique du borane. De plus, des calculs théoriques de densité atomique de Mulliken ont été menés par le groupe de Lalevée (Tableau II.2).

Tableau II.2 Calcul de la densité atomique des atomes d'hydrogène liés à l'atome de bore

Structure uB3LYP/6-31+G*	Densité atomique de Mulliken des atomes d'hydrogène sur le bore
 10	Moyenne sur les 3H : -0,0404
 127	Moyenne sur les 3H : -0,0333
 149	Moyenne sur les 3H : -0,0325

Pour tous les NHC-Boranes, la moyenne de la densité atomique est négative, ce qui est bien en accord avec le caractère hydrure de ces composés. De plus, cette densité décroît par substitution des atomes de carbone par des atomes d'azote sur le cycle aromatique. Cela fait sens au potentiel réducteur de nos structures observé lors de la réduction du 4-bromobenzaldéhyde avec un NHC-Borane. Plus il y a d'atomes d'azote sur le carbène, moins les atomes d'hydrogène sont activés et moins le NHC-Borane est un bon donneur d'hydrures.

II.1.b.iii.3 Photoamorceur

Par ailleurs, nous avons voulu voir si ce nouveau NHC-Borane pouvait aussi servir de photoamorceur pour la photopolymérisation [8]. En partenariat avec l'IS2M (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse), le groupe de Lalevée a effectué une étude comparative des NHC-Boranes **10**, **127** et **149** que nous leur avons envoyés. Le système d'amorçage utilisé pour les photopolymérisations utilisant les NHC-Boranes est le suivant (Schéma II.5) [8].

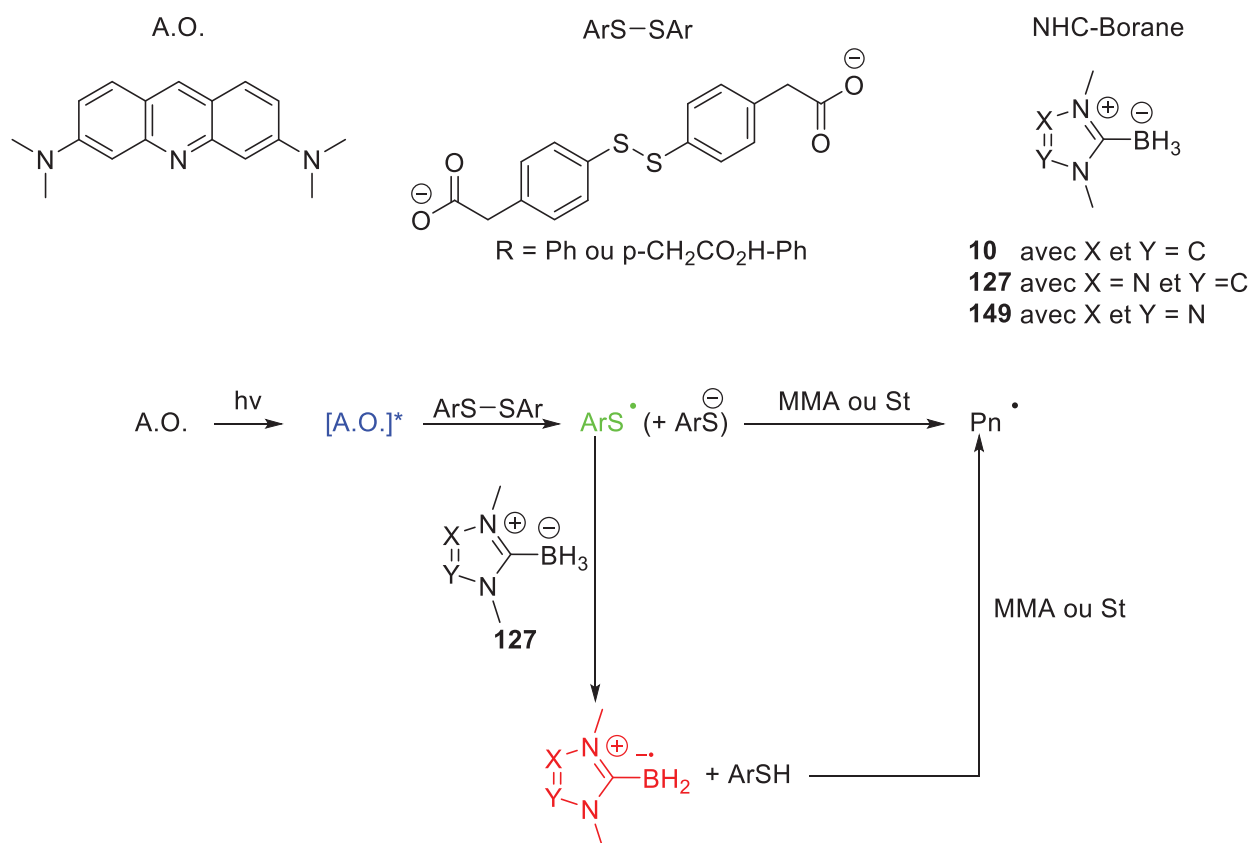


Schéma II.5 Système de photoamorçage utilisé dans cette section

Ce système est composé de l'acridine orange (A.O.), d'un disulfure et d'un NHC-Borane. L'A.O. va sous irradiation visible se trouver à un état triplet excité et photoréduire le disulfure pour former une espèce thiyle. Les NHC-Boranes sont connus pour exacerber les vitesses de polymérisation [8]^b. Le NHC-Borane va donc transférer un atome d'hydrogène sur le radical thiyle, pour conduire au NHC-Borane qui permettra d'amorcer la polymérisation. Ce système sera étudié plus en détails dans le chapitre III.

Les auteurs ont regardé l'efficacité de la polymérisation de différentes résines à base de méthacrylates (visqueuses, fluides ou solubles dans l'eau) avec les NHC-Boranes **10**, **127** et la nouvelle structure **149**. Ils ont comparé l'efficacité de nos systèmes à base de NHC-Boranes avec le système de photoamorçage classique composé de camphorquinone et de (4-diméthylamino)benzonitrile CQ/DMABN. Les polymérisations se font sans dégazage préalable.

Pour la résine liquide, le NHC-Borane **149** donne de bien meilleurs résultats que le composé **127** pour lequel la cinétique est retardée tandis que le composé **10** ne permet pas de photoamorçage efficace (moins de 10% de conversion) (Figure II.6 A). Le système composé du nouveau NHC-Borane est par ailleurs proche du système de référence CQ/DMABN.

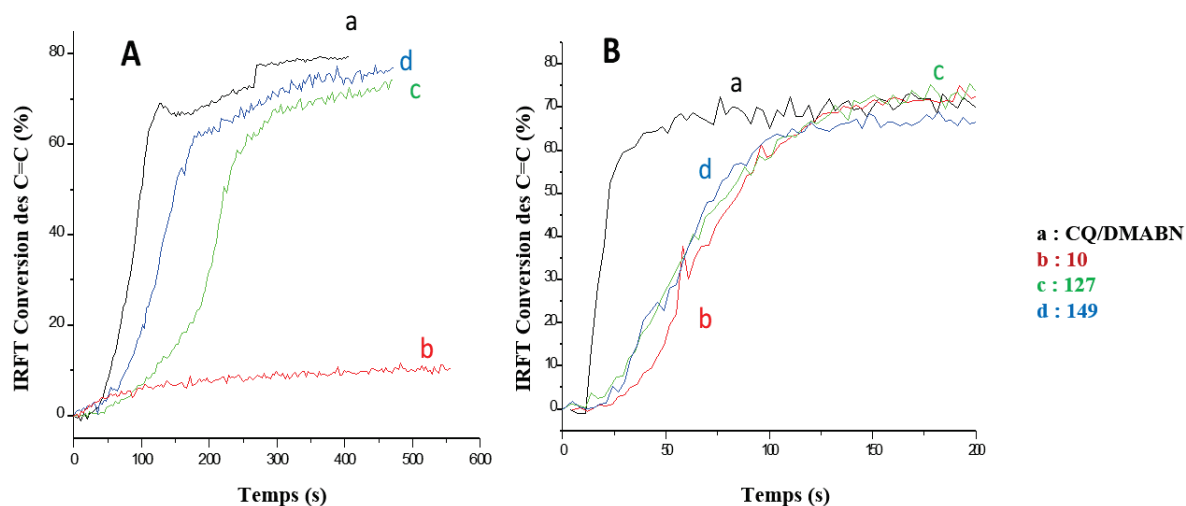


Figure II.6 Courbes de conversion des doubles liaisons C=C en fonction du temps mesurées par IRFT pour des résines A) fluides et B) visqueuses amorcées par différents NHC-Boranes

Pour les résines visqueuses (Figure II.6 B), les résultats sont sensiblement les mêmes quel que soit le NHC-Borane utilisé : l'efficacité est dans tous les cas plus faible que pour le système de référence CQ/DMABN [Camphorquinone + (4-diméthylamino)benzonitrile]. Les vitesses de réaction sont par ailleurs plus élevées qu'en résine liquide même si elles restent inférieures au système de référence. La polymérisation est cependant assez rapide et ne nécessite que 0,05% en masse d'acridine orange alors que pour le système de référence, une quantité en CQ 20 fois plus grande est nécessaire.

Enfin, pour la résine soluble dans l'eau, les composés **127** et **149** ont des cinétiques identiques. Le composé **10** étant peu soluble dans l'eau comparé aux deux autres NHC-Boranes hydrosolubles, le temps pour atteindre la conversion maximale est doublé. A noter que la réalisation d'hydrogels à l'aide de ce système de photoamorçage a été un succès et ce avec les trois NHC-Boranes étudiés.

Pour expliquer les résultats obtenus entre les différents NHC-Boranes, les auteurs ont mesuré les vitesses de formation des radicaux NHC-boryles puis les vitesses d'addition de ceux-ci sur l'oxygène ou sur une oléfine pauvre en électrons (Tableau II.3). Les constantes de vitesse sont exprimées en $L mol^{-1} s^{-1}$ (notées $M^{-1} s^{-1}$).

Tableau II.3 Mesures par photolyse laser éclair des constantes de formation des radicaux NHC-Boryles et d'addition de ceux-ci sur le dioxygène et sur un alcène pauvre

NHC-Borane	k_H (t-Bu-O \cdot) $\times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_{add} (O $_2$) $\times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_{add} (alcène pauvre) $\times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
10	26	150	38
127	14	> 60	17
149	27 ± 15	19 ± 7	$3,8 \pm 0,8$

Pour les 3 composés, la formation des radicaux NHC-Boryles correspondants se fait à des vitesses quasi identiques. Pour autant, il est noté de grandes différences entre la vitesse d'addition sur le dioxygène et sur les alcènes pauvres. Le radical issu de **149** réagit de façon moindre que ce soit avec le dioxygène (3 fois moins que celui issu de **127** et 7 fois moins que celui issu de **10**) ou avec un alcène pauvre (10 fois moins que le radical issu de **10**). Il est difficile alors d'expliquer simplement les observations présentées sur les différentes résines. En effet, si nous nous référons uniquement aux constantes d'addition, le NHC-Borane **149** devrait être le moins efficace lors du photoamorçage des résines tandis que le composé **10** qui ne fonctionne pas pour les résines fluides devrait être le plus rapide.

Pour mieux comprendre les résultats obtenus, il faut regarder les propriétés de régénération des radicaux par les NHC-Boranes face au dioxygène ^{[8]c}, présentées dans le chapitre I.2.B.4 (Schéma II.6).

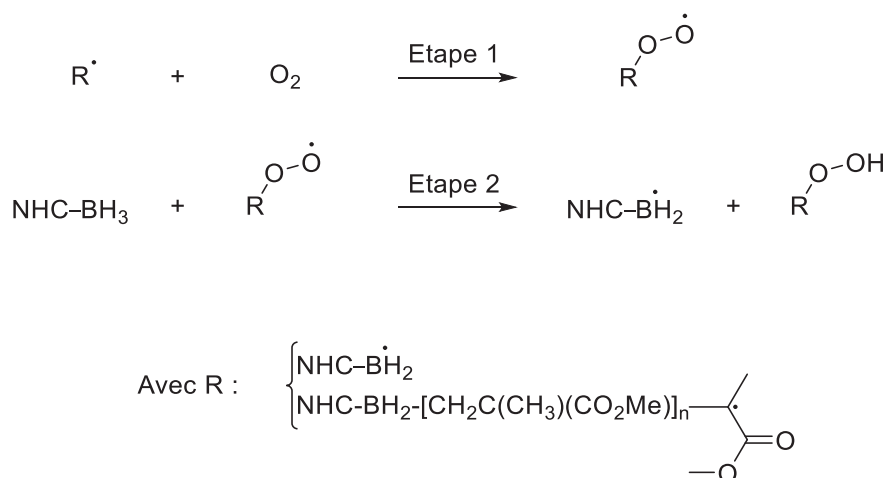


Schéma II.6 Régénération de radicaux NHC-Boryles par les radicaux issus de la réaction du dioxygène avec un NHC-Boryle

En effet, il a été montré qu'après qu'un radical ait été piégé par le dioxygène (Etape 1, Schéma II.6), il est possible que le NHC-Borane puisse réagir avec le radical piégé pour former un nouveau NHC-Boryle (Etape 2, Schéma II.6), pouvant dès lors re-amorcer la polymérisation et ainsi empêcher une inhibition trop importante du dioxygène. En théorisant ce phénomène de régénération par calcul (Etape 2), il est intéressant de noter que cette réaction est endothermique avec les NHC-Boranes **10** et **127** alors que pour le NHC-Borane **149**, elle est exothermique. Ainsi avec **149**, la régénération de radicaux est plus rapide et donc plus efficace qu'avec les radicaux **10** et **127**.

Ainsi, nous expliquons le fait que **10** ne fonctionne pas en résine fluide, car dans ce cas, il y a un flux continu de dioxygène dans le milieu laissé à l'air libre alors que pour la résine visqueuse, le dioxygène est en concentration beaucoup plus faible et ne peut pas diffuser dans la résine lors de la polymérisation.

Ainsi, le radical issu du composé **149** réagit de façon beaucoup moins efficace avec le dioxygène que les deux autres NHC-Boranes et permet une régénération efficace des radicaux en présence de dioxygène.

Nous avons donc pu synthétiser un nouveau NHC-Borane utilisable aussi bien pour ses propriétés énergétiques que comme photoamorceur pour la polymérisation de résines ou d'hydrogels. Nous allons nous intéresser dans la partie suivante à la synthèse du composé **150**.

II.1.c. Synthèse du 1-méthyle-4-amino-1,2,4-triazole-2-ylidène-Borane **150**

Nous allons décrire dans cette partie la stratégie adoptée pour obtenir le composé **150** de façon pure et avec des rendements élevés. La première synthèse menée est la voie directe (Schéma II.7).

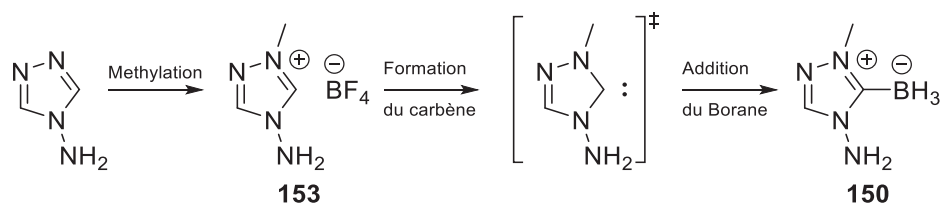


Schéma II.7 Voie de synthèse directe pour l'obtention du composé **150**

De même que pour **149**, nous avons formé par méthylation le sel **153** puis créé le carbène et additionné *in situ* le borane.

II.1.c.i Voie directe

Pour utiliser la voie directe, nous avons tout d'abord synthétisé le précurseur **153** en partant d'un composé commercial : le 4-amino-triazole. Pour cela, deux voies s'offraient à nous. La première utilise l'agent iodométhane^[9]. Celle-ci ne sera pas décrite car la solubilité dans les solvants organiques du précurseur formé est encore plus faible que celle du dérivé issu du 1-Méthyle-1H-tétrazole. Nous avons donc opté pour la même méthode de synthèse que pour **151** (usage de l'agent Me_3OBF_4). La méthylation est quantitative et mène au produit pur **153**.

Compte tenu des résultats obtenus pour le 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-borane **149**, nous avons dans un premier temps utilisé l'addition inverse (agent borane puis la base) pour obtenir le composé voulu. Cependant, contrairement au produit **149**, nous n'avons obtenu que des produits de dégradation, même en se plaçant à -80°C (condition optimale pour la synthèse de **149**). Pour autant, en passant d'abord par la formation du carbène puis addition du borane, il nous a été possible de récupérer après purification par chromatographie sur colonne le composé **150** avec un composé non déterminé. Le mélange est obtenu avec un rendement très faible de 15%.

Il est probable que le groupement amine joue un rôle important par sa réactivité vis-à-vis du $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ et de la base. L'amine primaire porte des protons susceptibles d'interférer avec la base lors de la

génération du carbène. De plus, le borane semble interférer avec cette amine. Avec 3 équivalents de $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$, nous n'obtenons que des traces du produit après purification alors que lorsqu'il n'est ajouté que 1,5 équivalents de ce composé, les rendements sont compris entre 10 à 15%. En présence de l'amine, il est possible de former dans le milieu réactionnel le NHC-Borane voulu mais il peut potentiellement se dégrader par ouverture de cycle.

Au vu de ces résultats, il apparaît que le composé **150** ne peut pas être obtenu de façon efficace par voie directe, le problème provenant du groupement amine. Nous avons donc décidé d'étudier la protection (avec différents groupements) de l'amine primaire pour permettre la formation du carbène-Borane puis par déprotection obtenir le produit de synthèse **150** (Schéma II.8).

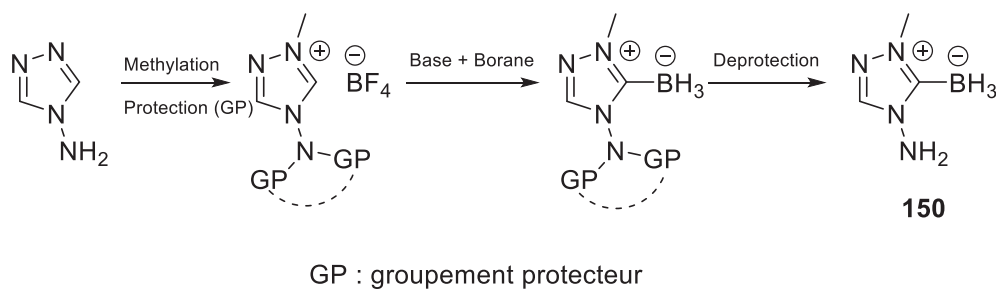


Schéma II.8 Stratégie de synthèse par protection de l'amine, formation du NHC-Borane puis déprotection pour l'obtention du nouveau composé 153

Nous verrons par la suite les différents groupements protecteurs ^[10] et les résultats obtenus pour la synthèse de ce nouveau NHC-Borane.

II.1.c.ii Protection de l'amine primaire pour la formation de 150

Pour la protection de l'amine, nous avons utilisé le dicarbonate de di-*tert*-butyle, l'anhydride phtalique, le benzaldéhyde ou encore le bis(triméthylsilyl)amine. Nous décrivons dans cette partie les différentes étapes de la synthèse. A noter que nous avons toujours procédé à l'étape de protection avant la méthylation. En effet, il semble que cette dernière désactive le cycle car il devient plus difficile, voire impossible pour certains groupes de protéger l'amine post-méthylation.

II.1.c.ii.1 Protection avec le dicarbonate de di-*tert*-butyle

Nous avons tout d'abord essayé la double protection avec le groupement *t*-Boc afin d'éviter la mono-protection générant une amine secondaire portant un proton acide et donc susceptible d'interférer avec la base lors de la génération du carbène. Pour cela, nous avons donc utilisé deux équivalents du dicarbonate de di-*tert*-butyle avec une catalyse au 4-diméthylaminopyridine (DMAP) (5% molaire) (Schéma II.9).

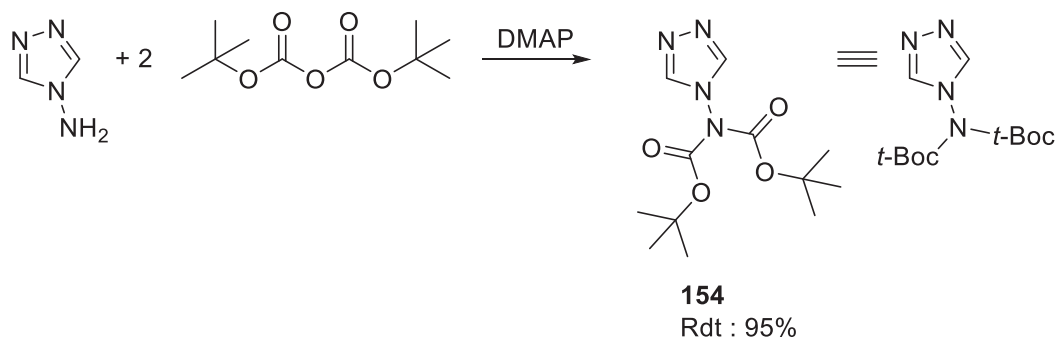
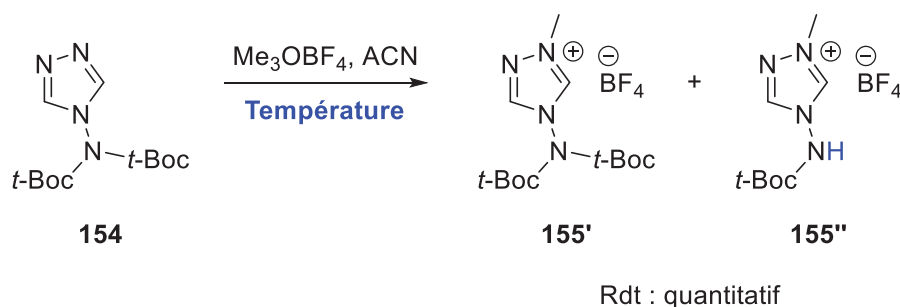


Schéma II.9 Protection du 4-Amino-Triazole par deux groupements *t*-Boc

Ainsi, **154** est obtenu de façon quasi quantitative (rendement de 95%).

Nous avons ensuite ajouté l'agent de méthylation Me_3OBF_4 (1 équivalent) dans les mêmes conditions décrites dans les parties précédentes, c'est-à-dire, à une température de 0°C dans l'ACN. Ainsi, après réaction, nous observons un mélange de deux produits avec un rendement quantitatif : le composé attendu : le di-*t*-Boc **155'** et le mono-*t*-Boc **155''** avec un rapport molaire **155'/155''** (déterminé par RMN ^1H) de 40/60. Nous avons ensuite voulu voir s'il était possible d'améliorer ce rapport (Figure II.7).



Température ($^\circ\text{C}$)	Rapport molaire (155' / 155'')
0	40/60
-20	87/13

Figure II.7 Optimisation de la méthylation pour l'obtention du composé voulu **155'**

En abaissant la température, il est possible d'augmenter le rapport di-*t*-Boc/mono-*t*-Boc à 87/13.

Les deux composés ayant des polarités très proches, nous n'avons pas pu les séparer par chromatographie en phase inverse. Nous sommes donc partis de ce mélange pour la formation du NHC-Borane protégé. Cela dit, aucun produit majoritaire correspondant au produit attendu ou le produit NHC-Borane déprotégé **150** n'a été obtenu malgré la variation des différents paramètres tel que décrit pour la synthèse de **149** (température, ordre d'ajout, temps de réaction).

Nous pensons que les problèmes rencontrés sont dus à la stabilité du groupement protecteur. Nous avons donc choisi des groupements susceptibles d'être moins sensibles à nos conditions.

II.1.c.ii.2 Protection avec l'anhydride phtalique

Nous avons tout d'abord étudié la protection de l'amine primaire avec l'anhydride phtalique en vue d'une boration. En utilisant les conditions de Srivastava et al. ^[11] (1 équivalent d'agent de protection dans l'acide acétique à reflux pendant 1h), nous avons obtenu quantitativement le composé protégé **156**. Puis en utilisant les conditions classiques utilisées pour la méthylation du 4-amino-triazole (ACN, 0°C) nous obtenons le composé méthylé **157** pur avec un rendement global de 75% (Schéma II.10).

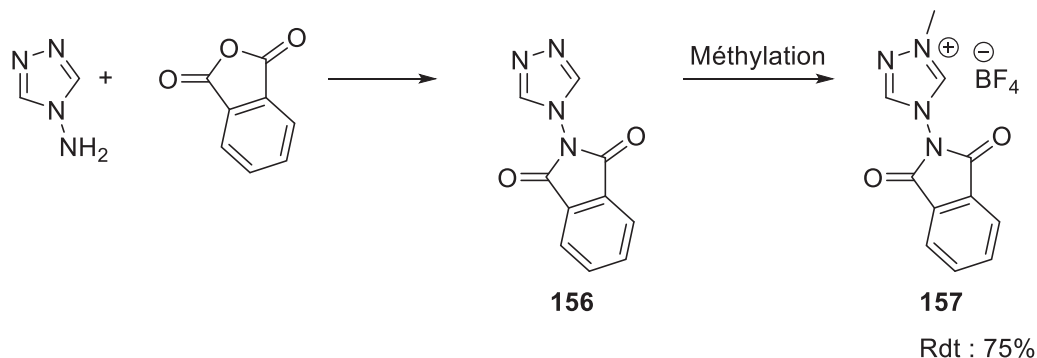


Schéma II.10 Synthèse du précurseur protégé pur **157** pour la formation du NHC-Borane correspondant

Ici, nous avons pu obtenir un précurseur **157** pur sans pour autant déprotéger le groupement phtalique. Nous avons donc engagé ce produit en vue de la formation du carbène-Borane. Il semble que les conditions de synthèse du NHC-Borane soient, elles aussi, incompatibles avec ce groupement protecteur. En effet, après évaporation et séparation des sels, nous ne distinguons pas le signal du groupement phtalique, ce qui est confirmé par l'absence de bandes caractéristiques du groupement C=O en infrarouge et des pics caractéristiques en RMN ¹H. De plus la RMN du bore ne montre aucun signal caractéristique de NHC-Borane formé.

Malgré la formation de précurseurs stables et obtenus de façon purs lors de la méthylation, nous n'avons pas étudié davantage ce groupement.

II.1.c.ii.3 Protection avec le benzaldéhyde

Au vu des résultats précédents, nous avons regardé si le précurseur serait moins sensible aux conditions de formation du NHC-Borane sous forme imine. Pour cela, nous avons utilisé le benzaldéhyde comme agent protecteur. Nous avons repris les conditions décrites en remplaçant le solvant (toluène au lieu d'éthanol permettant par Dean-Stark d'enlever l'eau de notre milieu) ^[12], pour obtenir l'imine pure **158** avec un rendement quantitatif. Puis dans les conditions de méthylation déjà optimisées nous obtenons le précurseur souhaité **159** pur avec un rendement global de 26%. Ce rendement faible provient de l'hydrolyse de l'hydrazone. Cependant contrairement aux groupements protecteurs précédents, il est possible d'inverser les étapes, permettant d'obtenir un bien meilleur rendement global de 75% pour un produit pur **159** (Schéma II.11).

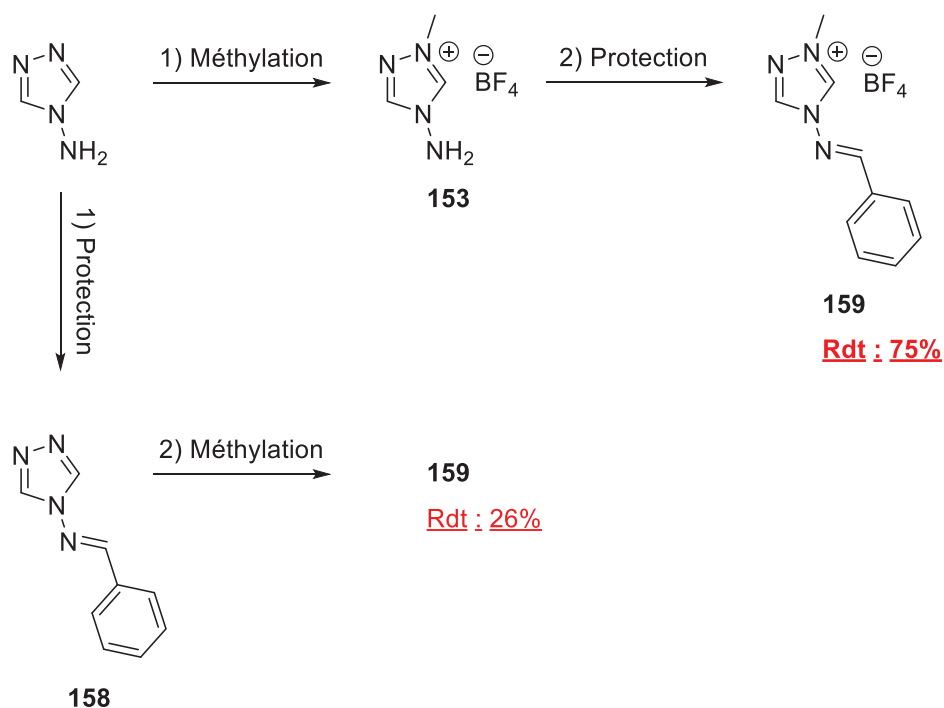


Schéma II.11 Synthèse du précurseur permettant l'accès au NHC-Borane correspondant

Ce précurseur est donc facile d'accès en méthylant d'abord l'azote cyclique puis en protégeant la fonction amine. Nous avons ensuite entrepris la réaction menant au carbène-Borane souhaité. Nous avons étudié les deux voies possibles à savoir la voie 1 : ajout de l'agent de boration puis ajout de la base pour la formation du carbène et la voie inverse 2. Nous n'observons cependant que des produits de dégradation avec la voie 1 tandis que pour la voie 2, nous avons pu isoler après purification un seul composé avec un très faible rendement (5%). Après analyse par RMN ^1H et ^{11}B , nous pensons qu'il s'agit du NHC-Borane **160** avec la fonction imine réduite (Schéma II.12).

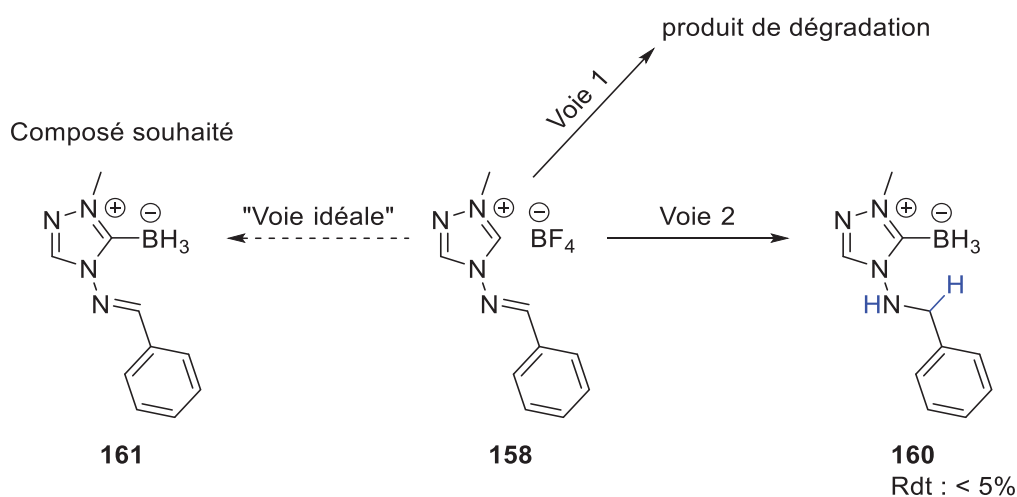


Schéma II.12 Formation d'un composé autre que celui attendu par réduction de l'imine

Il est possible que le $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ réduise l'imine formant ainsi l'amine secondaire. Ceci expliquerait les résultats obtenus par la voie 1. En effet, l'ajout du borane en premier impliquerait donc la réduction de l'imine pour former l'amine secondaire ; cette amine pourrait donc être déprotonée lors de l'ajout de KHMDS ce qui induirait la dégradation du précurseur et la formation de sous-produits, ce qui est bien

observé lors de la voie 1. Nous n'avons pas poussé l'étude plus loin. Il est possible d'imaginer que pour la voie 2, nous avons bien formé le NHC-Borane mais qu'il y ait une réduction intermoléculaire ou intramoléculaire du borane sur l'imine. Cela étant, la RMN ^{11}B de ce composé est un quadruplet bien défini caractéristique d'un NHC-BH₃, il est donc plus probable que ce soit l'agent BH₃•Me₂S qui réduise directement l'imine. Il serait intéressant de voir si par ajout contrôlé de l'agent borane, ce phénomène est minimisé et s'il est possible d'obtenir le composé **161** souhaité.

En l'état, le composé **160** n'est obtenu que comme un sous-produit (3% de rendement), de plus, il n'est pas possible de déprotéger cette amine secondaire sans dégrader la liaison C-B. Ce précurseur n'est donc pas utilisable en vue de l'obtention de **150**.

II.1.c.ii.4 Protection avec le bis(triméthylsilyl)amine

Pour finir, nous avons utilisé deux groupements triméthylsilyles pour protéger l'amine primaire du 4-amino-triazole. De la même manière que décrit précédemment pour les autres groupements protecteurs, nous avons d'abord protégé l'amine puis méthyliée. Selon une procédure développée par Kresze ^[13], en solubilisant l'amine dans le HMDS à reflux, nous avons pu obtenir le produit **162** protégé avec un rendement de 90% (Schéma II.13).

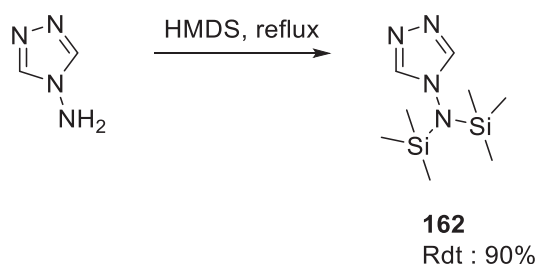


Schéma II.13 Protection de l'amine avec un groupement silylé

Nous avons ensuite procédé à la méthylation dans les conditions déjà optimisées avec le groupement *t*-Boc (-40°C dans l'ACN). Nous obtenons quantitativement deux composés : le produit de méthylation doublement protégé **163** et le produit déprotégé méthyliée **153**. Les rapports molaires sont quasiment identiques à ceux obtenus avec les groupements *t*-Boc à savoir 90/10 en faveur de **163** (Schéma II.14). Nous retrouvons donc des problèmes récurrents sur la méthylation de ces composés.

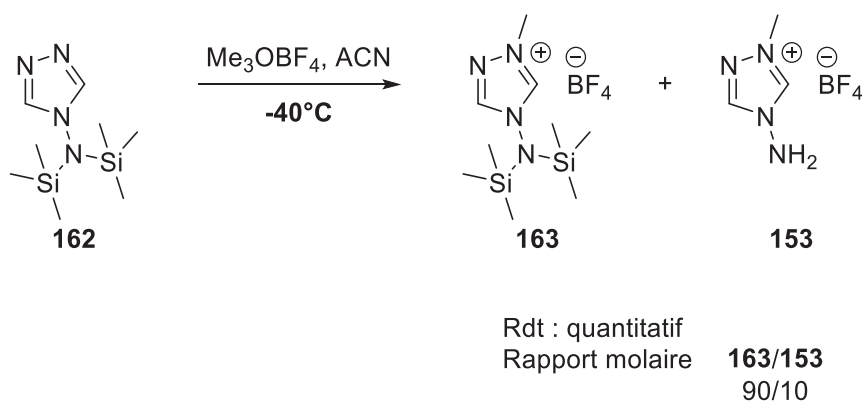
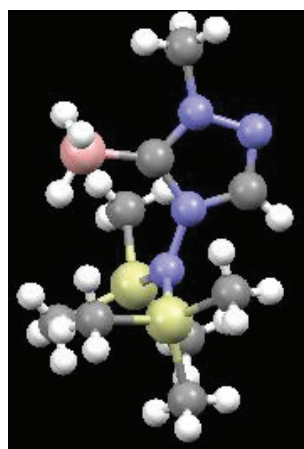
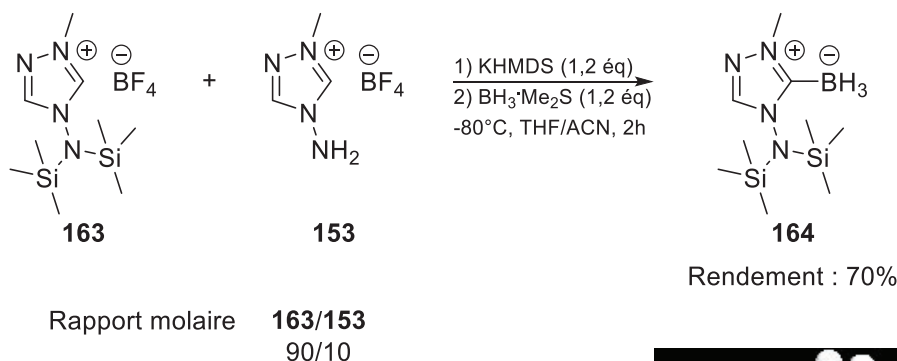


Schéma II.14 Méthylation du composé 162 en vue de la formation du NHC-Borane correspondant

Enfin, nous avons testé les conditions optimisées pour le groupement protecteur benzyle ; en formant tout d'abord le carbène à -80°C puis en additionnant le $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_2\text{S}$ (1,2 équivalents). Il s'avère que pour ce groupement protecteur, le produit obtenu par analyses RMN ^1H et ^{11}B du brut réactionnel est en proportions majoritaires. Après purification et analyse, nous obtenons le composé attendu **164** avec un rendement de 70%. La structure a été confirmée par DRX (Schéma II.15).



Structure R-X

Schéma II.15 Formation d'un nouveau NHC-Borane protégé avec sa structure R-X

Pour la première fois, nous avons pu trouver un groupement protecteur compatible avec les conditions de formation du carbène-Borane avec un rendement satisfaisant (70%).

Nous avons ensuite entrepris la déprotection de ce composé. En utilisant, un acide faible comme l'acide formique (17 équivalents) dans le THF/MeOH (1/1) à température ambiante pendant une nuit, il est possible d'obtenir le composé déprotégé **165** (Schéma II.16) dont la structure est conforme aux analyses RMN ^1H , ^{11}B et spectroscopie de masse.

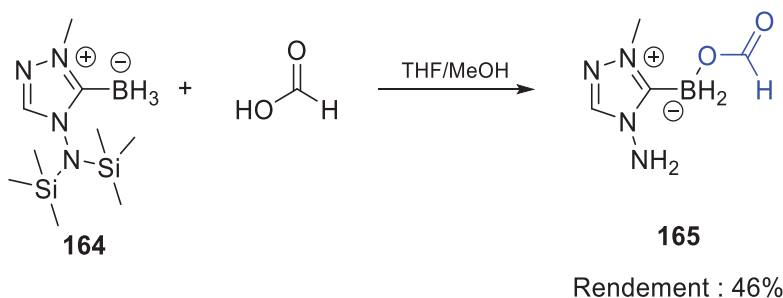


Schéma II.16 Déprotection du NHC-Borane 164 conduisant au composé 165

Nous observons que la déprotection des groupements silylés, tout en gardant la paire de Lewis du NHC-Borane **165** intacte, est possible avec l'acide formique. Un rendement de 46% est obtenu. Cependant, le produit observé n'est pas celui attendu. Dans notre cas, l'acide formique substitue un atome d'hydrogène sur le NHC-Borane. Pour comprendre l'obtention d'un tel produit, nous avons repris les travaux de Curran et Lacôte ^[14] (énoncé dans le chapitre I.1.g.1) sur la réactivité entre un acide et un NHC-Borane. Avec l'acide triflique (acide fort : $pK_A = -14$) TfOH, les auteurs ont rapidement formé l'espèce **33** à partir du NHC-Borane **10** dérivé de l'imidazole (Schéma I.12, qui peut ensuite être engagée dans des substitutions nucléophiles). Cette réactivité est néanmoins plus difficile avec des acides plus faibles comme l'acide cyanoacétique ($pK_A = 2,5$) pour un rendement faible de 24%. Dans notre cas, les rendements sont beaucoup plus élevés, bien que l'acide formique soit un acide faible ($pK_A = 3,77$) et peu activant.

Nous avons envisagé deux voies possibles pour expliquer la formation de ce composé. Soit le système passe d'abord par la déprotection de l'amine puis l'excès d'acide vient déprotoner le NHC-Borane pour former la structure **165** mais cela reviendrait à la réactivité déjà observée. Nous pensons que ce n'est pas ce qui se passe pour la raison évoquée ci-dessous. Il est aussi possible que le système passe par un intermédiaire réactionnel possiblement un silicium hypervalent **166** qui comporterait un H beaucoup plus acide et capable de déprotoner le NHC-Borane, qui plus est aidé par la proximité avec celui-ci formant **167**. Puis le reste d'acide formique présent viendrait déprotéger le composé **167** pour obtenir **165** (Schéma II.17).

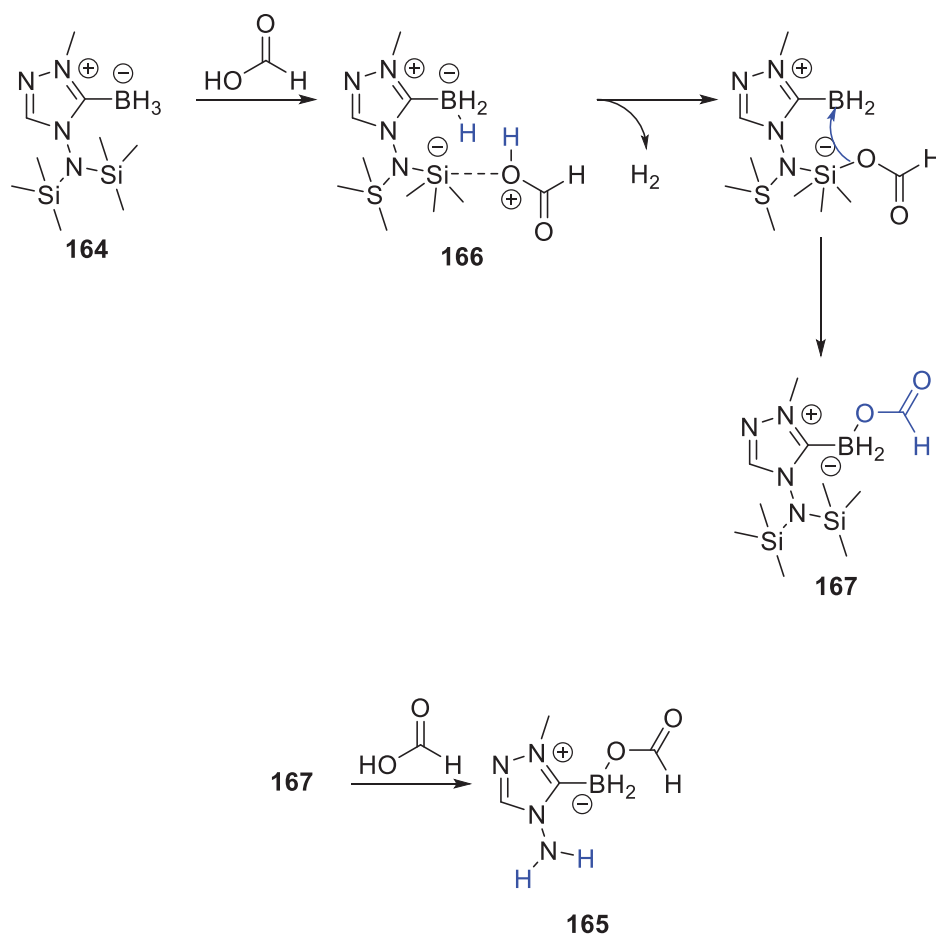


Schéma II.17 Mécanisme possible pour la formation du composé **165**

Notre but étant d'obtenir le composé **150**, nous ne nous sommes pas penchés plus en avant sur cette réactivité, et nous avons cherché une autre méthode de déprotection.

Pour cela, nous avons utilisé plus classiquement le TBAF (2 équivalents) dans le THF. De cette manière, après purification et analyse RMN nous avons pu confirmer la déprotection sélective de l'amine protégée et l'obtention de la cible voulue **150** avec un rendement de 68% (Schéma II.18).

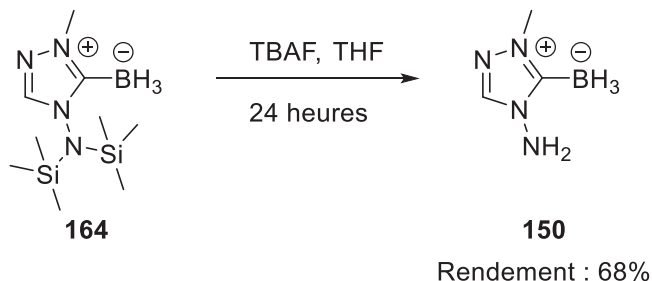


Schéma II.18 Déprotection des groupements silylés menant à la formation du nouveau NHC-Borane ciblé

Ainsi, il a été possible de former le composé ciblé **150** pur en ajoutant une étape de protection et de déprotection à la voie directe. La voie directe menant à la formation d'un mélange du produit souhaité et d'une impureté pour un rendement très faible de 15%, tandis qu'en ajoutant ces étapes de protection/déprotection, nous obtenons la cible pure avec un rendement global de 38%.

Après avoir formé ce NHC-Borane inédit, nous avons voulu comprendre davantage le mécanisme menant à la formation de **165**. Nous avons donc regardé si dans les mêmes conditions (large excès d'acide formique), il était possible de former ce composé à l'aide du NHC-Borane déprotégé **150** en l'absence de silicium. Nous n'avons observé aucune réaction, ni dégradation du NHC-Borane. La formation de **165** semble donc se faire *in-situ* lors de la déprotection du NHC-Borane **164** à l'aide d'une activation avec le silicium. Pour vérifier ces dires, il serait intéressant de suivre la déprotection de **164** avec seulement 2 équivalents d'acide formique par RMN ^{29}Si , ainsi nous pourrions voir les différentes espèces formées dans le milieu réactionnel et mieux comprendre le mécanisme de formation de **165**. Toujours étant, le composé **164** étant obtenu avec des rendements identiques à **150**, il faudrait regarder sa réactivité face à d'autres acides faibles pour la formation de nouvelles structures de NHC-Boranes (Schéma II.19).

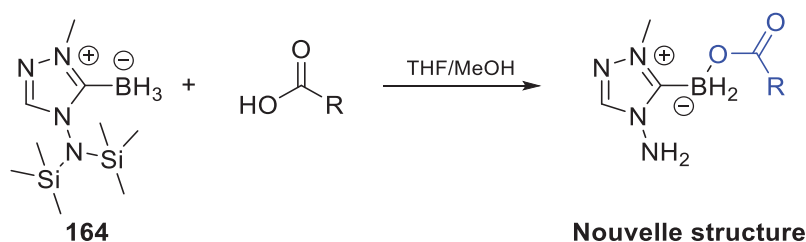


Schéma II.19 Stratégie pour l'obtention de nouveaux NHC-Boranes avec des acides faibles

Finalement, nous avons pu obtenir un nouveau type de NHC-Borane disposant d'une amine fonctionnelle au pied du squelette carbénique. De plus, il a été possible de faire réagir de façon quantitative un acide faible et le NHC-Borane protégé **164**, ceci étant favorisé par la formation d'acide-silylé.

Nous avons ensuite, brièvement, étudié les caractéristiques énergétiques de **150**. Comme pour le composé **149**, nous avons effectué des tests d'hypergolicité (Figure II.8).

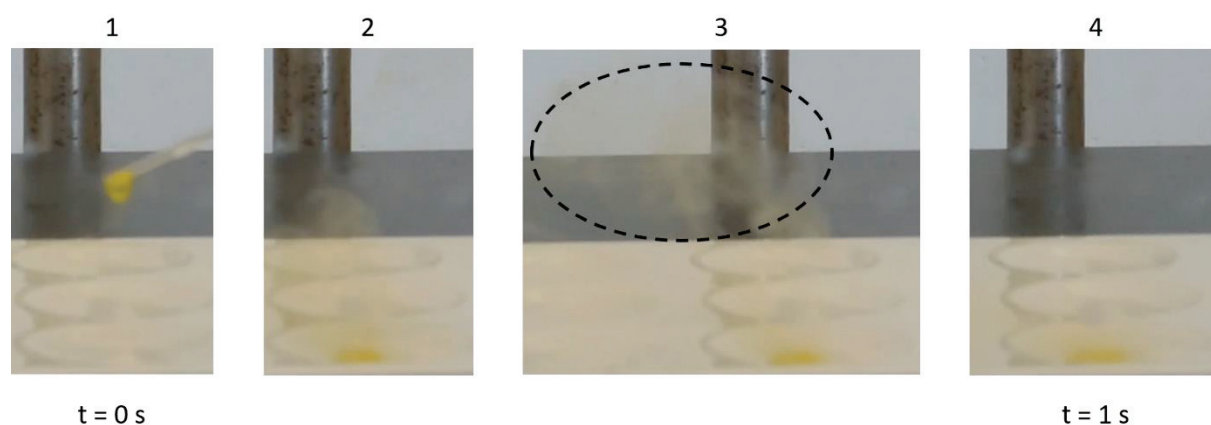


Figure II.8 Clichés pris au cours du temps lors de l'addition d'une goutte d'acide nitrique fumante au composé **150**

Ici, nous n'observons pas une flamme comme c'était le cas pour **149** mais une fumée (clichés 2 et 3) sans résidu solide à la fin de la réaction (cliché 4, $t=1$ s). Cette fumée semble provenir de la réaction de **150** avec l'acide nitrique (et non de celle entre l'oxygène de l'air et l'acide nitrique) ce qui implique une dégradation du composé par oxydation. Il n'est donc pas hypergolique et donc moins sensible aux conditions oxydantes que l'est le NHC-Borane **149**. Ce qui n'en fait donc pas une cible intéressante. Grâce au groupement amine libre, il est possible de développer d'autres structures à partir de ce nouveau NHC-Borane. Nous n'avons par ailleurs pas eu le temps d'étudier les structures **149** ou **165** en tant que réactifs en chimie organique, ce qui pourrait être une piste à explorer dans le futur.

II.2. Usage d'un nouveau NHC-Borane pour la polymérisation

Dans cette partie, nous verrons les travaux menés en collaboration avec les équipes de Curran et Lalevée. La première partie traitera de la synthèse d'un nouveau type de NHC-Borane effectuée par l'équipe de Curran ainsi que l'analyse par photolyse laser éclair des radicaux boryles issus de cette nouvelle structure. Enfin, nous verrons son application en tant que photoamorceur pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) et de l'acétate de vinyle (VAc).

II.2.a. Synthèse d'une nouvelle famille de NHC-Boranes

Les radicaux boryles issus de NHC-Boranes ont été largement étudiés pour leurs propriétés et leurs réactivités (chapitre I.B). Ces radicaux sont à caractère nucléophile. Le remplacement des substituants du carbène par des groupements très électroattracteurs ne change pas la philicité du radical ^[15]. De plus, comme il a été vu, les NHC-Boranes utilisés en chimie radicalaire sont majoritairement des NHC-BH₃ comme l'est la structure minimaliste **10**. Le fluor étant l'atome le plus électronégatif, nos trois équipes ont voulu regarder s'il était possible d'inverser la polarité des radicaux NHC-Boryles en remplaçant les atomes d'hydrogène du bore par des atomes de fluor. Nous avons donc visé la synthèse du composé **168** pour ensuite étudier le caractère du radical formé **169** (Figure II.9).

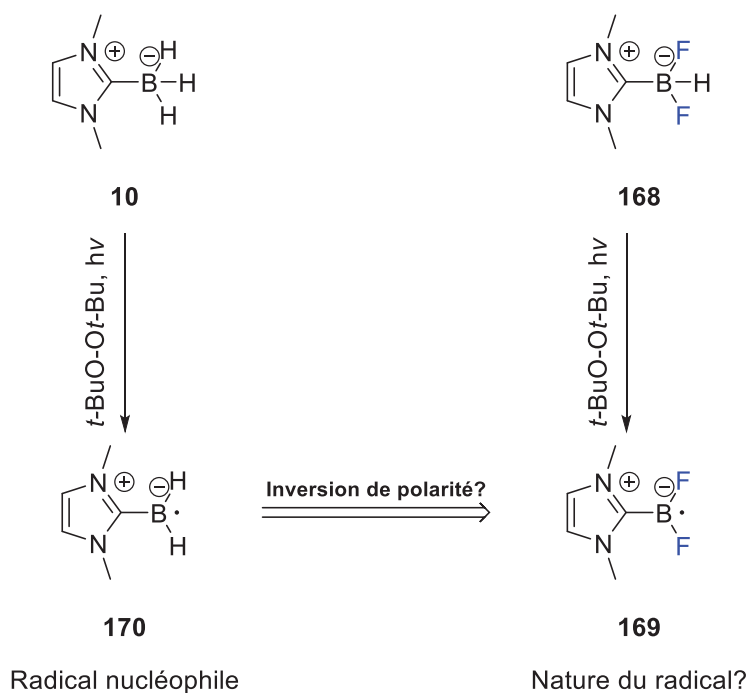


Figure II.9 Stratégie de synthèse pour la génération de radicaux boryles issus de NHC-Boranes moins nucléophiles

Il a donc fallu trouver une méthode pour synthétiser le NHC-Borane **168** ce qui a été fait par le groupe de Curran. La formation de la structure NHC-difluoro-aryle-borane utilisant du selectfluor (évoquée en chapitre I.1.g.4) ^[16] n'a pas été retenue. Celle-ci conduit en effet à la formation d'un mélange difficilement séparable entre les composés **168** et les structures correspondantes NHC-BHF₂ et NHC-BF₃. Pour former la structure voulue avec une bonne sélectivité et une pureté plus élevée, les auteurs ont utilisé l'agent TBAF. Comme pour la première méthode, ils ont d'abord formé l'intermédiaire **171** à l'aide de l'addition du diiode sur le NHC-Borane **10** dans le DCM. Ainsi cela permet de changer la réactivité du NHC-Borane formé et permettre les réactions avec des nucléophiles ^[14]. Puis, ils ont additionné l'agent de fluoration TBAF (2 équivalents) permettant de substituer l'atome d'iode du NHC-Borane par un atome de fluor. Ils obtiennent alors le composé **168** avec un rendement moyen de 30% mais une pureté de 95% (Schéma II.20).

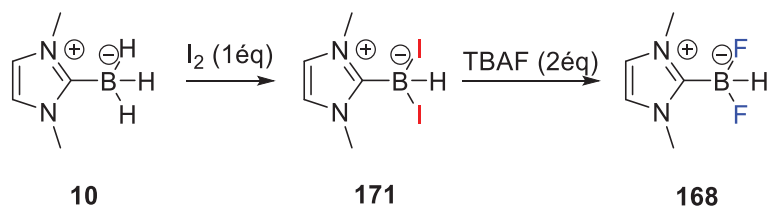
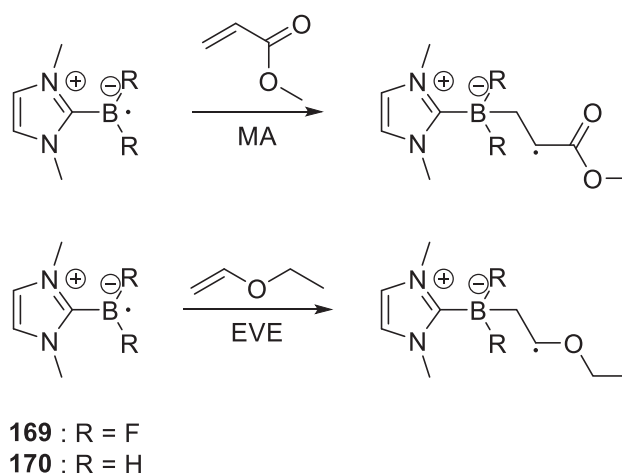


Schéma II.20 Synthèse d'un nouveau NHC-Borane

L'équipe de Lalevée a alors étudié les propriétés du radical issu de **168**. Les auteurs ont tout d'abord calculé les énergies de liaison B-H ainsi que la densité de spin du radical formé (uB3LYP/6-31+G*). L'énergie de liaison B-H du composé **168** est proche de celle de **10** (respectivement 80,3 et 80,8 kcal mol⁻¹), indiquant que les radicaux issus de ces composés ont la même stabilité. Cependant, la densité de spin sur l'atome de bore du radical **170** issu de **10** est bien plus grande que celle sur l'atome de bore du NHC-boryle **169** (58% contre 24%). Ce qui va dans le sens d'une diminution de la nucléophilie puisque le bore a moins de densité électronique à transférer dans l'état de transition.

Lalévée a ensuite étudié l'étape de formation du radical. Pour cela il a mesuré la constante de transfert d'hydrogène de **168** vers tBuO^\bullet permettant la formation du radical **169**. Cette constante est très élevée ($k_H = 0,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mais reste plus faible que celle avec le NHC-Boryle **168** ($k_H = 2,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cet écart ne peut être imputé à la différence d'énergie de liaison ($0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ de différence), ni même à un encombrement stérique étant donné que l'atome de fluor reste un substituant petit comparé à l'hydrogène. Il est donc probable que cette différence vienne de l'effet de polarité des atomes de fluor qui rend le H du NHC-Borane **168** beaucoup moins hydrure, ce qui ralentit la réaction de transfert d'hydrogène avec le radical électrophile tBuO^\bullet .

Enfin, pour déterminer précisément la polarité du radical **169**, les auteurs ont mesuré les constantes d'addition de ce radical sur un alcène électroniquement pauvre (l'acrylate de méthyle : MA) et un, plus riche en électrons (l'éthyl vinyl éther : EVE) et l'a comparé avec celle du radical **170** très nucléophile (Figure II.10).



NHC-Boryle	k_{add} de B^\bullet (MA, $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_{add} de B^\bullet (EVE, $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
169	$<10^5$ ^(a)	$0,24 \times 10^6$
170	38×10^6	$<10^5$ ^(a)

(a) Limite de détection de la photolyse laser éclair à 1×10^5

Figure II.10 Constantes d'addition mesurées par photolyse laser éclair de radicaux NHC-boryles sur une oléfine pauvre ou riche en électrons

Il est observé que le radical **170** s'additionne très rapidement sur des oléfines pauvres ($38 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour MA) mais très lentement sur les alcènes riches (limite de détection pour EVE). Donc **170** est nucléophile. Inversement, le radical **169** s'additionne mal sur un alcène électroniquement déficient (limite de détection pour MA) tandis qu'il s'additionne plus rapidement sur une espèce nucléophile ($0,24 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour EVE). Par ces mesures, nous en concluons que **169** est le premier radical NHC-Boryle à caractère électrophile.

Les radicaux NHC-Boryles ont démontré leur efficacité en tant que co-amorceurs de photopolymérisation de monomères électroniquement pauvres ^[8] (TMPTA, HEMA, HEA). Nous avons alors regardé si avec cette nouvelle polarité induite sur le radical boryle **169**, il était possible de photopolymériser en *bulk* (monomère plus photoamorceur) un monomère électroniquement riche comme l'acétate de vinyle (VAc). A noter que le VAc est un monomère moins riche que l'EVE. Nous

avons aussi étudié son efficacité avec un alcène pauvre comme le MMA afin de comparer les résultats avec ceux obtenus en utilisant le radical **170**.

II.2.b. Usage de **166** dans la photopolymérisation en *bulk*

Nous avons utilisé un système photoamorçeur de type II en UV (365 nm) composé de la benzophénone (BP) qui conduit à un état triplet excité sous UV (Etape 1). Ce dernier arrache un atome d'hydrogène d'un coamorçeur, ici le NHC-Borane (**168** ou **10**, Etape 2) permettant de créer le radical boryle (**169** ou **170**) qui va amorcer la photopolymérisation (Etape 2) des monomères VAc ou MMA (Schéma II.21).

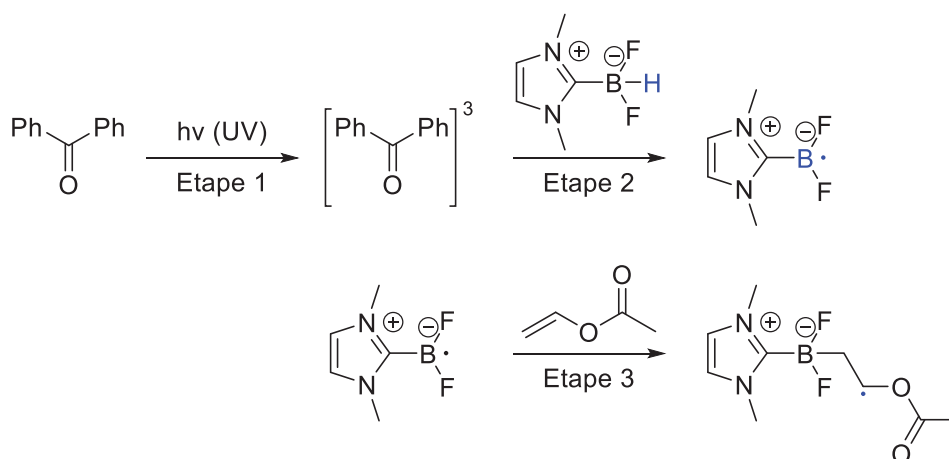


Schéma II.21 Exemple de photoamorçage du VAc à partir du radical NHC-Boryle 167

Toutes les photopolymérisations ont été réalisées avec des pourcentages massiques constants (BP/Monomère = 0,1% et NHC-Borane/Monomère = 3%) quel que soit le monomère ou le NHC-Borane utilisés. Nous avons donc comparé les photopolymérisations en *bulk* du VAc et du MMA avec les NHC-Boranes **10** et **168** (Tableau II.4). A noter que sans NHC-Borane aucune photopolymérisation n'est observée.

Tableau II.4 Impact sur la vitesse de polymérisation et sur la taille des chaînes de polymère observées pour deux NHC-Boranes différents dans le cadre de la photopolymérisation en *bulk* du VAc et du MMA

Entrée	NHC-B	Monomère	Temps (h)	Conversion (%) ^a	M_n (g mol ⁻¹) ^b	M_w (g mol ⁻¹) ^b	\bar{D}^b
1	10	VAc	20	50,7	5500	11800	2,2
2	10	VAc	5	38,8	5900	13200	2,2
3	168	VAc	20	50,1	67300	168800	2,5
4	168	VAc	5	14,5	53100	147400	2,8
5	10	MMA	5	23,8	1900	4000	2,1
6	168	MMA	5	13,3	62100	106100	1,7

(a) Déterminé par gravimétrie

(b) Déterminés par chromatographie d'exclusion stérique

Premièrement, nous observons qu'après 20h d'irradiation en présence de **10** (Entrée 1, Tableau II.4), la conversion en monomère VAc atteint un maximum de 50%. Cela s'explique par la viscosité du milieu (type gel) qui à cette conversion empêche la polymérisation d'avoir encore lieu. Il en est de même pour le composé **168** (Entrée 3). Nous observons cependant une vitesse de réaction plus lente avec le difluoro NHC-Borane puisqu'au bout de 5 heures, la conversion est de seulement 14,5% (Entrée 4) contre 39% pour le composé **10** (Entrée 2). De même, pour la photopolymérisation du MMA, avec le composé **10** (Entrée 5), la conversion est plus élevée au bout de 5h (23,8%) que pour **168** (Entrée 6, 13,3%).

Cependant, nous pouvons noter que les photopolymérisations sont tolérantes envers l'incompatibilité de polarité des deux monomères envers les différents radicaux NHC-Boryles (**169** avec le MMA et **170** avec le VAc). Cette incompatibilité est probablement compensée par la concentration en monomère dans le milieu. Une forte concentration en monomère, comme c'est le cas en *bulk* peut compenser des constantes de vitesse d'addition défavorables. Ainsi, le composé **10** comme **168**, permet de photopolymériser des monomères électroniquement riches (comme le VAc) et électroniquement pauvres (MMA) de manière efficace et avec des conversions finales équivalentes.

Si le NHC-Borane **10** amorce plus rapidement la polymérisation du MMA que **168** (l'addition d'un radical nucléophile est plus favorable), il amorce aussi plus efficacement le VAc! Selon les observations faites lors de l'addition des radicaux **169** et **170** sur l'EVE (partie II.2.a), l'addition du radical NHC-Boryle sur le VAc devrait être plus rapide avec **169** étant donné le caractère électrophile de ce radical et l'environnement riche du monomère. Pour comprendre ce comportement, nous avons regardé de plus près le mécanisme de photopolymérisation de type II. Ce dernier comprend deux étapes (Schéma II.21). Tout d'abord, il y a le transfert d'hydrogène du NHC-Borane vers la BP photoexcitée formant un radical boryle (Etapes 1 et 2). La deuxième étape correspond, quant à elle, à l'addition du radical **169** ou **170** sur le monomère. Il est possible que l'étape cinétiquement déterminante soit le transfert d'hydrogène. En effet, l'état excité triplet de la benzophénone étant une espèce plutôt électrophile, l'étape 1 est d'autant plus efficace et rapide que le NHC-Borane est nucléophile. Pour le NHC-BH₃ issu du triazolilydinene **127**, la constante de vitesse liée à ce transfert d'hydrogène est très élevée ($3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [15]. Il en sera de même pour le radical issu de l'imidazolilydinene **170**. Etant donné les effets polaires défavorables entre la BP photoexcitée et le NHC-Borane **168**, cette étape est plus lente. De plus, les effets cinétiques sont accentués par le fait que le NHC-Borane **168** n'est pas totalement soluble au départ contrairement à **10**, ceci joue bien évidemment sur l'efficacité du photoamorçage du MMA et du VAc avec **168**. Néanmoins cela ne suffit pas à expliquer des différences d'efficacité de photopolymérisation très importantes observées.

Un point plus remarquable est la différence de l'effet des NHC-Boranes **10** et **168** sur la longueur de chaînes polymère (Figure II.11).

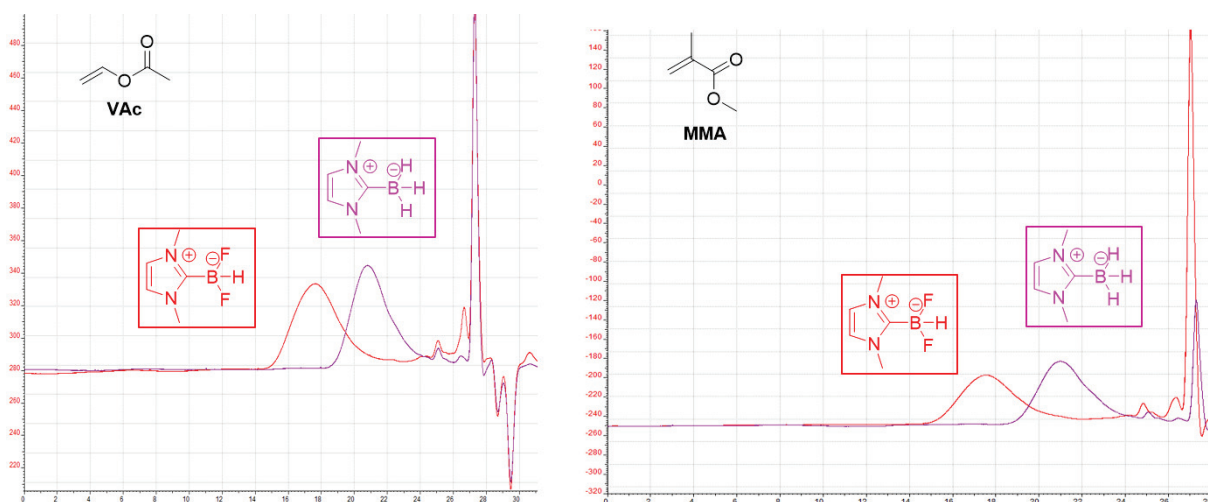
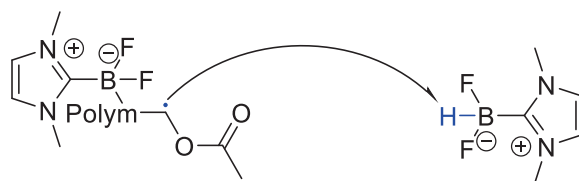


Figure II.11 Chromatogrammes des polymères de VAc et de MMA obtenus par polymérisations en *bulk* avec les NHC-Boranes **10** et **168**

Nous observons des masses molaires moyennes en nombre (M_n) des chaînes beaucoup plus grandes avec le composé **168** qu'avec le composé **10** (de 10 fois plus grande pour le VAc (Entrée 1 contre l'Entrée 3) à 31 fois pour le MMA (Entrée 5 contre l'Entrée 6)). Il en est de même pour les masses molaires moyennes en masse (M_w). Ce résultat ne peut pas être le seul fait de la solubilité réduite de **168** dans les monomères par rapport à **10**, celle-ci entraînant une diminution de la concentration en radical et donc une augmentation de la taille des chaînes. Les liaisons B-H étant relativement faibles dans ces structures ($80,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour **10** contre $80,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour **168**) et au nombre de 3, nous pensons que les NHC-Boranes peuvent aussi jouer le rôle d'agents de transfert (Schéma II.22).

Avec **168**



Avec **10**

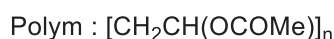
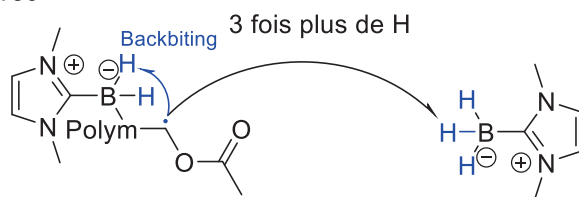
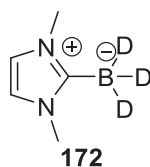


Schéma II.22 Mécanisme de transfert d'hydrogène possible pour les NHC-Boranes **10** et **166**

Le NHC-Borane **10** semble être un bon agent de transfert puisqu'il donne lieu à la formation de chaînes très courtes ($M_n = 5500 \text{ g mol}^{-1}$) avec un polydispersité plus faible ($D = 2,2$) comparé à **168** ($M_n = 67300 \text{ g mol}^{-1}$ et $D = 2,8$). Le composé **168** n'ayant qu'un atome d'hydrogène et des atomes non transférables (la BDE de la liaison B-F est de $137 \text{ kcal mol}^{-1}$) il est moins probable que celui-ci entre dans un processus

de transfert de chaînes contrairement au composé **10** qui comporte trois atomes d'hydrogène. De plus, dans le cas de **10**, la chaîne en croissance peut aussi transférer l'hydrogène de bout de la chaîne de façon inter ou intramoléculaire. Pour regarder l'influence de ces transferts d'hydrogène sur la masse molaire des chaînes, nous avons remplacé les atomes d'hydrogène de **10** par des atomes de deutérium plus difficilement transférables à cause de l'effet isotopique (le rapport des constantes de transfert d'atomes k_H sur k_D étant d'environ 2) (Figure II.12).



Monomère	Temps (h)	Conversion (%)	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	\mathcal{D}
VAc	5	50,5	28700	82100	2,8
MMA	5	30	15500	39700	2,5

Figure II.12 Influence de la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes deutérés sur la taille des chaînes

Nous obtenons avec le composé **172** des résultats intermédiaires, c'est-à-dire des masses molaires plus élevées que pour **10** mais plus faibles que pour **168**. Cette différence notable vient de la plus grande difficulté de transfert des atomes deutérés par rapport aux atomes d'hydrogène. Pour confirmer ces résultats, nous avons effectué des analyses MALDI-TOF (désorption-ionisation laser assistée par matrice) (Figure II.13). A noter que pour faire ces analyses nous avons dû augmenter la concentration en amorceur pour obtenir des degrés de polymérisation ($DP = 8$) suffisamment faibles.

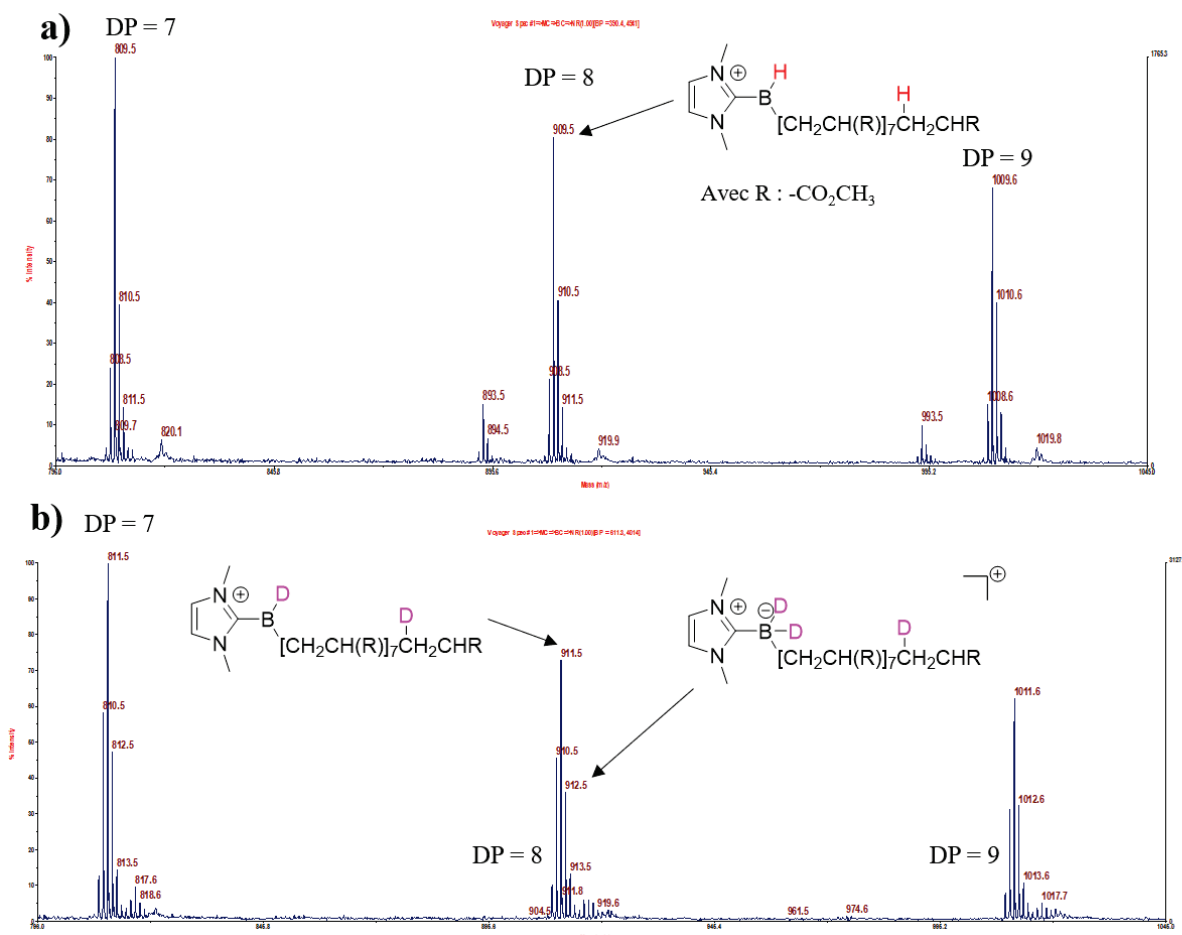


Figure II.13 Chromatogramme MALDI-TOF des chaînes de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) obtenues à partir des NHC-Boranes **10** (a) et **170** (b)

On peut observer sur la Figure II.13 les pics correspondant à l'ionisation de la chaîne de polymère NHC-BH-(PMMA-H)₂ dans le cas de **10** (Figure II.13 a)). Le mécanisme de « backbiting » (Schéma II.22) n'est dans ce cas-là potentiellement pas observé à cause des faibles masses molaires des chaînes synthétisées (masse molaire moyenne de 909,5 g mol⁻¹ pour les chaînes de polymère amorcées par **10**). Pour le composé **172** (Figure II.13 b)), nous confirmons la formation de chaînes NHC-BD₂-PMMA-D, de plus nous observons un pic supplémentaire pouvant correspondre à une ionisation différente de celle par la coupure de B-D rendue plus difficile par l'effet isotopique.

Ainsi, nous avons montré cette partie la première utilisation de NHC-Boranes comme agents de transfert pour la photopolymérisation de différents monomères. De plus, il est possible de moduler la masse molaire des chaînes polymère formées en faisant varier la nature du co-amorceur utilisé (NHC-Borane **10** ou **168**).

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de structures inédites de NHC-Boranes et nous avons pu illustrer leur utilisation (ou utilisation potentielle) comme composés énergétiques, ou comme co-amorceurs ou même agents de transfert en photopolymérisation en *bulk*. Nous étudierons dans le prochain chapitre exclusivement l'intérêt de certains NHC-Boranes pour la photopolymérisation en émulsion.

Références bibliographiques

- [1] S. Huang, X. Qi, T. Liu, K. Wang, W. Zhang, J. Li, Q. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1 – 8.
- [2] X. Li, J. Nan, T. Lu, H. Huo, Y. Zhang, H. Li, F. Nie, H. Yin, F.-X. Chen, *Chinese Chemical Letters*, **2017** <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccl.2017.09.036>
- [3] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2041–2045.
- [4] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3002–3005.
- [5] U. Zoller, *Tetrahedron* **1988**, 44, 7413-7426.
- [6] L.-A. Schaper, X. Wei, P. J. Altmann, K. Ofele, A. Pothig, M. Drees, J. Mink, E. Herdtweck, B. Bechlars, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7031–7044.
- [7]a) Q. Chu, M. M. Brahmi, A. Solovyev, S.-H. Ueng, D. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12937 – 12940.
- [7]b) K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S.-H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11449–11451.
- [7]c) D. M. Lindsay, D. McArthur, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2474–2476.
- [7]d) S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3002–3005.
- [7]e) M. Horn, H. Mayr, E. Lacôte, E. Merling, J. Deaner, S. Wells, T. McFadden, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, 14, 82-85. [7]f) T. Taniguchi, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, 14, 4540–4543.
- [7]g) V. Lamm, X. Pan, T. Taniguchi, D. P. Curran, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 675–680.
- [7]h) T. Liu, L. Chen, Z. Sun, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 11441–11446.
- [8]a) S. Telitel, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, T. Tschamber, N. Blanchard, J.P. Fouassier, M. Lelli, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2013**, 46, 43-48.
- [8]b) M.-A. Tehfe, M. M. Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2010**, 43, 2261-2267.
- [8]c) M.-A. Tehfe, J. Monot, M. M. Brahmi, H. Bonin-Dubarle, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée J.-P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 625–631.
- [8]d) J. Lalevée, S. Telitel, M.A. Tehfe, J.P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5958-5961.
- [8]e) M.-A. Tehfe, J. Monot, M. Malacria, L. Fensterbank, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, Jacques Lalevée, *ACS Macro. Lett.* **2012**, 1, 92-95.
- [9] G. W. Drake. Energetic ionic salts. US 7,745,635 B1. 29 juin 2010
- [10] A. Isidro-Llobet, M. Alvarez, F. Albericio, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2455–2504.
- [11] V. L.M. Sena, R. M. Srivastava, R. O. Silva, V. L.M. Lima, *Il Farmaco* **2003**, 58, 1283-1288.
- [12] Alan R. Katritzky, Kathleen S. Laurenzo, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3978-3982.
- [13] H.-P. Malach, R. Bussas G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 7, 1384-1386.
- [14] A. Solovyev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15072–15080.
- [15] S. Telitel, A.-L. Vallet, D. M. Flanigan, B. Graff, F. Morlet-Savary, T. Rovis, J. Lalevée, E. Lacôte, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13772 –13777.
- [16] S. Nerkar, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2015**, 17, 3394–3397.

Chapitre III : Photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible amorcée par des NHC-Boranes..... 98

III.1. Etude de la photopolymérisation en émulsion.....	98
III.1.a. Principe et caractéristiques d'une polymérisation en émulsion.....	98
III.1.a.i Phase de nucléation.....	99
III.1.a.ii Phase de croissance	100
III.1.a.iii Phase de terminaison	101
III.1.a.iv Polymérisation en microémulsion	102
III.1.a.v Polymérisation en miniémulsion	102
III.1.b. Photopolymérisation en milieu dispersé : état de l'art.....	103
III.1.b.i Rappel des types de photoamorçage et travaux précurseurs	103
III.1.b.ii Photopolymérisation sous irradiation UV : de la microémulsion à l'émulsion.....	104
III.1.b.ii.1 Photopolymérisation en microémulsion	104
III.1.b.ii.2 Photopolymérisation en miniémulsion	108
III.1.b.ii.3 Photopolymérisation en émulsion	112
III.1.b.iii Photopolymérisation en milieux dispersés amorcés dans le domaine visible	119
III.1.b.iii.1 Photopolymérisation par précipitation	119
III.1.b.iii.2 Photopolymérisation en microémulsion.....	120
III.1.b.iii.3 Photopolymérisation en miniémulsion.....	120
III.1.b.iii.4 Photopolymérisation en émulsion	122
III.1.b.iv L'apport des NHC-Boranes à la photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible	124
III.2. Photopolymérisation en émulsion du styrène à l'aide de NHC-Borane	126
III.2.a. Rappels sur les travaux antérieurs	126
III.2.a.i Optimisation du système d'éclairage et du système d'amorçage	126
III.2.a.ii Impact de chaque composé du système de photoamorçage sur le déroulement de la polymérisation	127
III.2.a.iii Influences de différents facteurs (concentration en tensioactif, taux de solide) sur les propriétés des particules de latex formées	129
III.2.b. Vers une meilleure compréhension du mécanisme de la photopolymérisation en émulsion du styrène amorcée par des NHC-Boranes.....	133
III.2.b.i Préambule.....	133
III.2.b.ii Influence du de la solubilité du système d'amorçage.....	134
III.2.b.iii Influence de la concentration du système d'amorçage.....	135
III.2.b.iv Influence de la lumière => ON/OFF	137
III.2.b.v Comparaison entre amorçage thermique et photochimique	138
III.3. Photopolymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle	141
III.3.a. Rappels sur les travaux antérieurs	141

III.3.a.i Influence de la quantité de tensioactif	141
III.3.a.ii Augmentation du taux de solide	143
III.3.b. Amélioration de la compréhension du système d'amorçage dans le cas de la polymérisation du MMA	144
III.3.b.i Influence de la concentration du système d'amorçage	144
III.3.b.ii Influence de chaque composé du système d'amorçage	144
III.3.c. Etude du système disulfure seul.....	149
III.3.c.i Synthèse de polymères à base de méthacrylates plus hydrophobes	150
III.3.c.ii Influence de la quantité de tensioactif	150
III.3.c.iii Influence de la quantité de disulfure.....	151
III.3.c.iv Influence du taux de solide	152
III.3.c.v Comparaison avec un amorçage thermique	153
III.3.c.vi Influence de la lumière ON/OFF	154
III.3.d. Valorisation des systèmes de photoamorçage pour la synthèse de copolymères à base de MMA	155
III.3.d.i Synthèse de copolymères P(St-co-MMA) : système complet vs disulfure seul	155
III.3.d.ii Vers des compositions filmogènes : copolymérisations MMA/ABu	158

Chapitre III : Photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible amorcée par des NHC-Boranes

Ce chapitre sera composé d'une première partie bibliographique sur la polymérisation en émulsion et plus spécifiquement sur les systèmes photoamorçés par irradiation dans le domaine UV-Visible. La deuxième partie portera sur les travaux effectués pendant cette thèse sur la photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible, amorcée par des NHC-Boranes.

III.1. Etude de la photopolymérisation en émulsion

Dans cette partie, les caractéristiques d'une polymérisation en émulsion seront décrites. Nous mentionnerons alors la micro et miniémulsion qui sont deux procédés qui découlent de l'émulsion. Enfin nous regarderons plus spécifiquement les différentes recherches effectuées sur la photopolymérisation en milieu dispersé par irradiation UV-visible.

III.1.a. Principe et caractéristiques d'une polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion est une technique de polymérisation radicalaire utilisée pour des applications comme les cosmétiques, les revêtements, ou les adhésifs ^[1]. Le principe repose sur la polymérisation d'un monomère hydrophobe dans une phase aqueuse. Le système initial est composé d'une phase continue (eau), d'une phase dispersée (monomère), d'un amorceur (le plus souvent hydrosoluble), de tensioactif et éventuellement d'autres additifs tels qu'un tampon pH ou un agent de transfert radicalaire ^[2]. A la fin de la polymérisation, un latex est obtenu, c'est-à-dire une dispersion stable de particules de polymère dans la phase aqueuse.

D'après la théorie de Harkins ^[3], le mécanisme de la polymérisation en émulsion se divise en trois phases : la phase de nucléation représente l'étape I, suivie de la phase de croissance des particules formées (étape II) et enfin la phase de terminaison (étape III) (Figure III.1). La vitesse de polymérisation augmente durant la phase I, elle est constante pendant la phase de croissance et diminue en fin de polymérisation lors de la phase de terminaison.

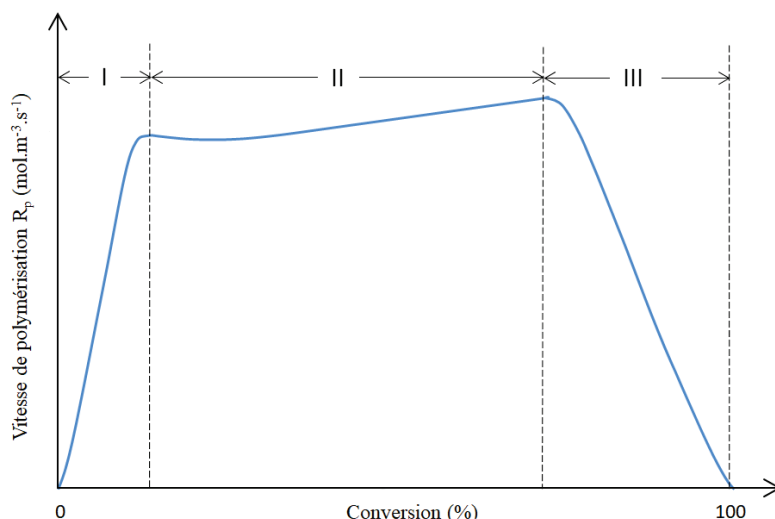


Figure III.1 Vitesse de polymérisation en fonction de la conversion en monomère au cours d'une réaction de polymérisation en émulsion

III.1.a.i Phase de nucléation

L'étape I de la polymérisation correspond à la phase de nucléation. C'est l'étape durant laquelle sont formées les particules de polymère. En effet, à l'état initial, le monomère est dispersé dans la phase continue sous forme de gouttelettes réservoirs (Figure III.2).

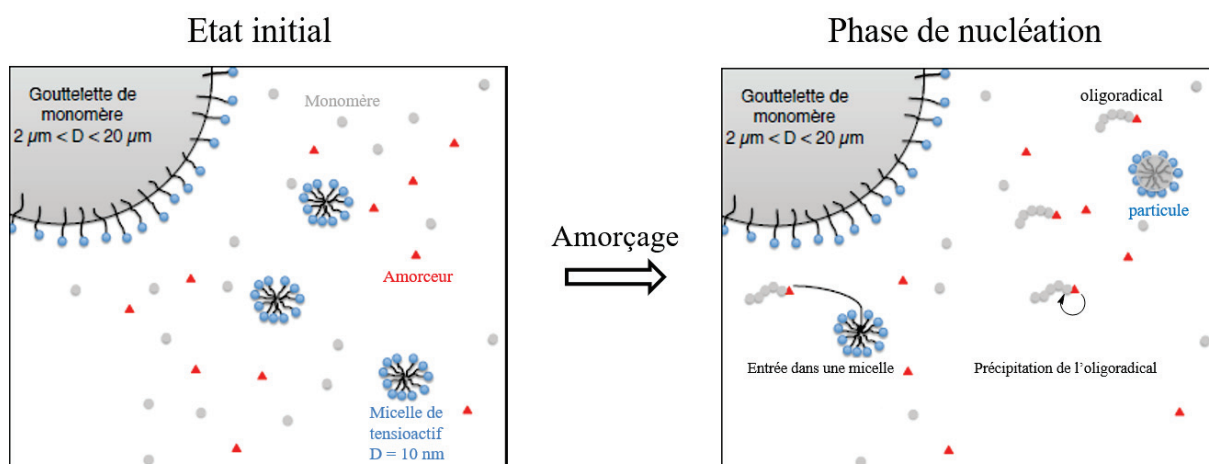


Figure III.2 Etat initial et phase de nucléation lors d'une réaction de polymérisation en émulsion

L'amorçage de la polymérisation a lieu dans la phase aqueuse, il faut donc que le monomère soit partiellement soluble dans l'eau tout comme l'amorceur. Un oligoradical peut alors se former et conduire à une particule selon deux procédés différents qui vont être dictés par la concentration en tensioactif. La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration au-dessus de laquelle il se forme des micelles de tensioactif dans le milieu ; cette valeur dépend du tensioactif utilisé. Ainsi les oligoradicaux vont former des particules via deux modes de nucléation différents : par nucléation homogène en dessous de la CMC (Figure II.3 gauche) ou par nucléation micellaire lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC (Figure III.3 droite).

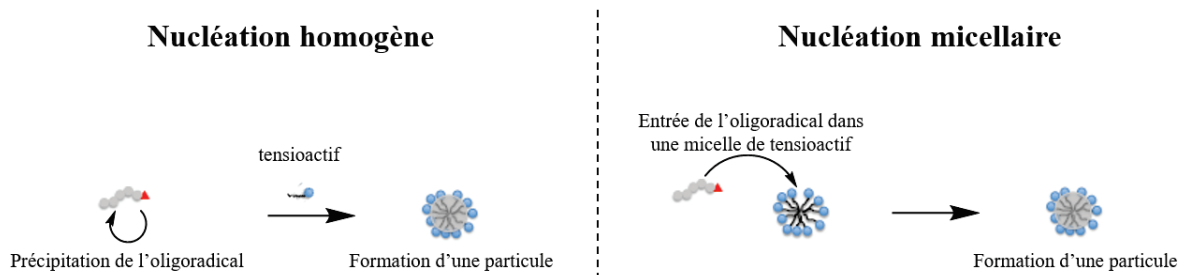


Figure III.3 Phénomène de nucléation lors d'une réaction de polymérisation en émulsion

Dans le premier cas, lors de leur croissance, les oligoradicaux atteignent un degré de polymérisation critique appelé j_{crit} (fonction de la nature du monomère) à partir duquel ils vont précipiter sur eux-mêmes, formant ainsi des particules par nucléation homogène (Figure III.3 gauche). Ce type de nucléation est favorisé pour les monomères ayant une importante solubilité dans l'eau et/ou en absence de micelles. La stabilité des particules est alors assurée par les charges provenant de l'amorceur mais aussi par les charges du tensioactif présent dans le milieu (lorsqu'il y en a). Si au début de la polymérisation, les particules ne sont pas assez stabilisées (c'est à dire que leur densité de charge est insuffisante), elles s'agglomèrent entre elles afin de diminuer la surface totale jusqu'à devenir stables : on parle alors de nucléation coagulative.

Pour la nucléation micellaire (Figure III.3 droite), il faut que la concentration en tensioactif soit supérieure ou égale à la concentration micellaire critique (CMC). La nucléation micellaire correspond alors à l'entrée d'un oligoradical dans une micelle de tensioactif créant de ce fait une particule (Figure III.3 droite).

A la fin de l'étape de nucléation, on considère que le nombre de particules N_p est constant. Il peut être calculé à partir du diamètre moyen des particules et de la conversion du monomère à partir de l'Equation III.1 ci-dessous.

$$N_p = \frac{6 * \tau}{\pi * D_z^3 * d_p}$$

- Avec :
- N_p Le nombre de particules (L_{latex}^{-1})
 - τ Le taux de polymère ($g L_{latex}^{-1}$)
 - D_z Le diamètre moyen des particules (cm)
 - d_p La densité du polymère ($g cm^{-3}$)

Equation III.1 Expression du nombre de particules en fonction du diamètre de celles-ci et de la conversion en monomère

III.1.a.ii Phase de croissance

La deuxième étape de la polymérisation en émulsion est la croissance des particules formées par les deux méthodes de nucléation décrites précédemment. La polymérisation se poursuit ainsi dans les particules formées par l'entrée de nouveaux radicaux dans les particules et par diffusion de molécules de monomère des gouttelettes réservoirs vers les particules de polymère (Figure III.4).

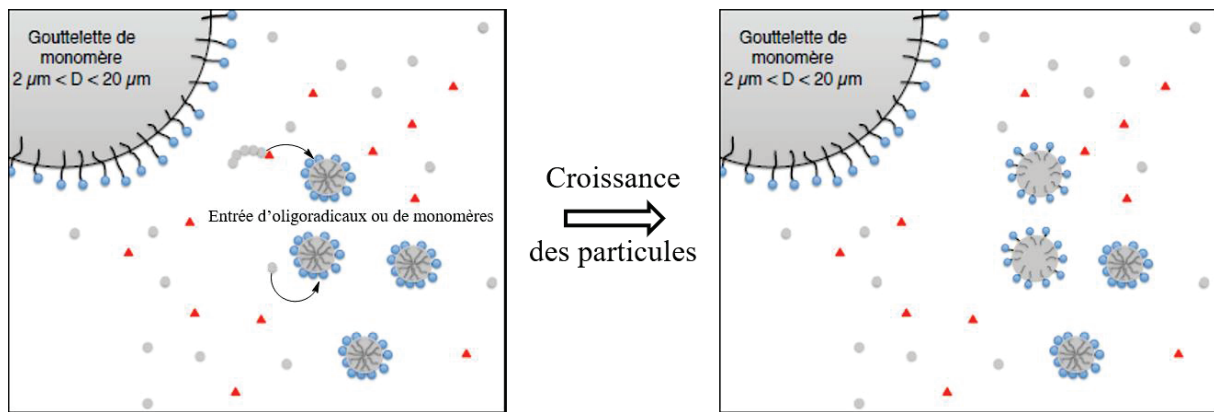


Figure III.4 Croissance des particules de polymère au cours d'un procédé de polymérisation en émulsion

La vitesse de polymérisation est reliée à la concentration en monomère dans les particules et aux nombres de particules dans le milieu à travers l'Equation III.2 :

$$r_p = N_p * k_p * [M]_p * \frac{\tilde{n}}{N_A}$$

Avec :

r_p	Vitesse de polymérisation dans la particule
N_p	Nombre de particules
k_p	Constante de vitesse de propagation dans la particule
$[M]_p$	Concentration de monomère dans la particule
\tilde{n}	Nombre de radicaux par particule
N_A	Nombre d'Avogadro

Equation III.2 Expression de la vitesse de la réaction en fonction du nombre de particules dans le cas d'un procédé de polymérisation en émulsion

Ainsi, selon cette équation, plus le nombre de particules formé est important, plus la vitesse de polymérisation est grande. Le nombre de particules ayant été défini comme constant pendant la phase de croissance, la vitesse de polymérisation ne varie pas. L'étape II s'achève lorsque les gouttelettes de monomère sont épuisées.

III.1.a.iii Phase de terminaison

Enfin, le monomère résiduel présent dans les particules finit de polymériser et les chaînes de polymère en croissance se recombinent entre elles plus rapidement que la croissance de celles-ci. La vitesse de polymérisation diminue alors car la concentration en monomère diminue (Equation III.2). Ainsi sont obtenues des particules stables dispersées dans la phase continue (Figure III.5).

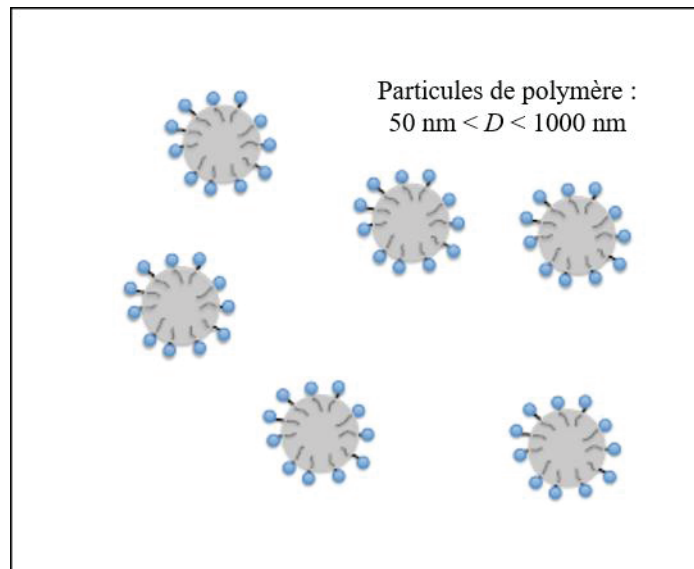


Figure III.5 Représentation des particules de latex obtenues par polymérisation en émulsion

Il existe aussi d'autres types de polymérisation en milieux dispersés menant à des particules de latex, comme la polymérisation en microémulsion ^{[4]-[6]} et en miniémulsion ^{[7]-[9]}. Dans les deux cas, l'idée est de favoriser la nucléation des gouttelettes de monomère en diminuant fortement leur taille par rapport à celle des gouttelettes réservoirs présentes en polymérisation en émulsion (2 µm à 20 µm).

III.1.a.iv Polymérisation en microémulsion

La polymérisation en microémulsion repose sur la formation initiale d'une émulsion thermodynamiquement stable. Elle nécessite une grande quantité de tensioactif et si nécessaire d'un co-stabilisant ^{[4]-[6]}. Ainsi, la totalité du monomère se retrouve confiné dans des gouttelettes stabilisées par le tensioactif, allant de 10 à 50 nm de diamètre. L'amorceur peut être soit hydrosoluble, soit organosoluble. Dans le premier cas, étant donnée la petite taille des gouttelettes et l'importante surface qu'elles développent, les oligoradicaux formés peuvent être captés par les gouttelettes contrairement à la polymérisation en émulsion. Dans le second cas, l'amorceur étant déjà contenu dans les gouttelettes, la polymérisation a lieu directement dans les gouttelettes. Finalement, les particules obtenues sont de tailles équivalentes à celles des gouttelettes initiales puisqu'on a isolé le monomère dans des gouttelettes séparées qui servent de nanoréacteurs.

III.1.a.v Polymérisation en miniémulsion

La polymérisation en miniémulsion repose sur la formation d'une émulsion métastable de petites gouttelettes de monomère, de diamètre de 50 à 300 nm. A la différence de la microémulsion, une miniémulsion est thermodynamiquement instable. Un apport énergétique est nécessaire pour fortement cisailier le système et former des gouttelettes de faibles tailles. Pour cela, il existe différentes méthodes comme les systèmes de *rotor-stator* ^[7], les homogénéisateurs à haute pression, ou bien, à l'échelle du laboratoire, l'usage d'ultrasons ^{[8]-[9]}. Toutes ces techniques apportent l'énergie nécessaire pour la formation de minigouttelettes. L'utilisation d'un co-stabilisant contribue à la stabilité de ces gouttelettes en prévenant le murissement d'Ostwald (c'est à dire la diffusion du monomère des plus petites vers les plus grosses gouttelettes). A nouveau, l'amorceur peut être hydrosoluble ou organosoluble, et idéalement

si toutes les gouttelettes sont nucléées, les particules formées sont la copie des gouttelettes dont elles sont issues.

III.1.b. Photopolymérisation en milieu dispersé : état de l'art

Après avoir vu les principes fondamentaux d'une polymérisation en émulsion, nous verrons dans cette partie les différents travaux utilisant des systèmes de photoamorçage en polymérisation en micro, mini et émulsion, à l'aide d'une source d'irradiation UV, puis uniquement dans le spectre visible.

III.1.b.i Rappel des types de photoamorçage et travaux précurseurs

Comme mentionné dans la partie I.2.B.4, il existe deux types de photoamorçage conduisant à la production de radicaux, le type I et le type II (Schéma III.1). Lalevée et Fouassier ^[10] ont publié un ouvrage reprenant les différents travaux effectués sur ces deux types d'amorçage pour la photopolymérisation radicalaire. La plupart des études décrites dans cet ouvrage ont été conduites en milieu homogène (*bulk* ou dans un solvant où le monomère et le polymère sont solubles).

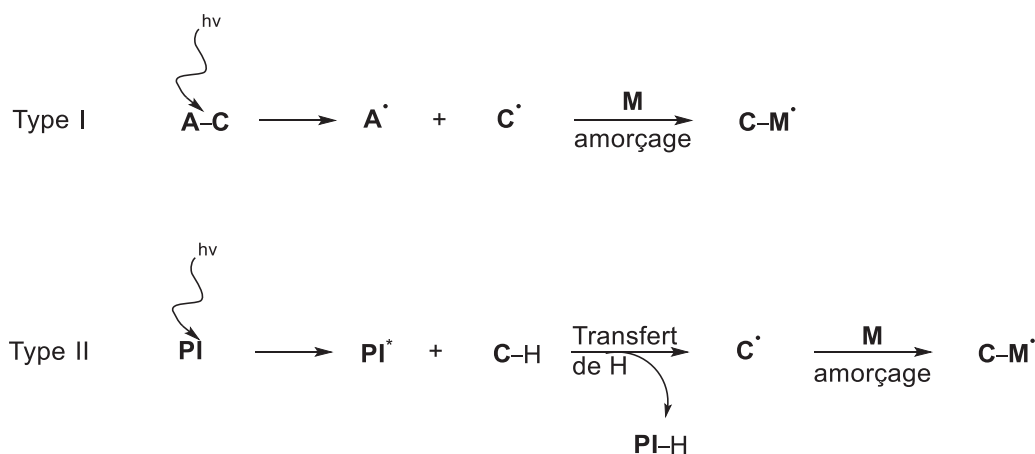


Schéma III.1 Les différents types de photoamorçage radicalaire

Bien que précurseurs, les premiers travaux portant sur le photoamorçage d'une polymérisation en milieu dispersé, n'ont pas été réalisés dans les conditions conventionnelles d'une polymérisation en émulsion, telles que décrites dans la partie précédente. Ils sont pour autant les premiers travaux reliant les domaines de photoamorçage radicalaire et de polymérisation en milieu dispersé. Ces travaux, reportés par Takeishi et al. ^[11] se rapprochent davantage des conditions de polymérisation en microémulsion. Le milieu est composé d'une phase aqueuse contenant des micelles d'azoture de *N*-laurylpyridinium et du monomère styrène, la réaction étant amorcée directement dans les micelles. L'azoture est obtenu au préalable par échange d'anion entre le chlorure de *N*-laurylpyridinium et l'azoture de sodium NaN₃. Une fois isolé, sous irradiation UV, l'azoture forme du diazote et un nitrène à l'état triplet excité qui va permettre l'amorçage de la polymérisation du styrène (Schéma III.2).

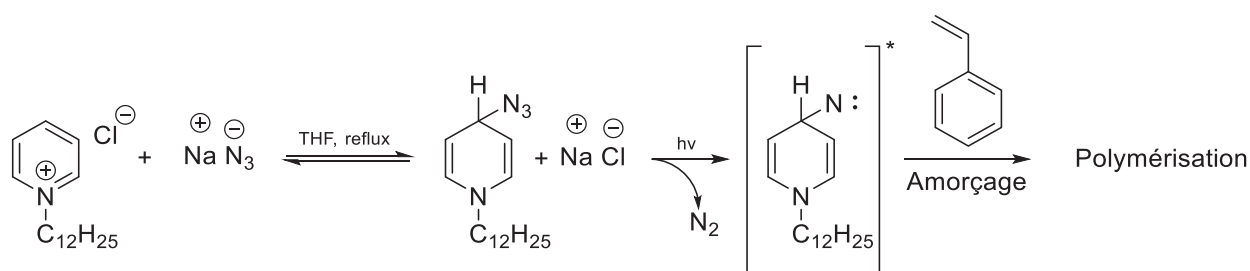


Schéma III.2 Photoamorçage via un azoture lors de la photopolymérisation en microémulsion du styrène

Selon les auteurs, la polymérisation a lieu dans les micelles de *N*-laurylpyridinium du fait de l'affinité du styrène avec le cycle pyridinium. En effet, en utilisant d'autres tensioactifs cationiques, aucun amorçage n'est détecté. De plus, pour trancher entre l'amorçage par l'espèce triplet nitrene ou bien un radical libre, les auteurs ont utilisé deux inhibiteurs distincts : le catéchol utilisé pour piéger les radicaux libres et la 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DDPH) pour piéger les nitrenes à l'état triplet. Ainsi en présence de catéchol à 1% mol par rapport au monomère, la conversion atteint 10.7% en 4h au lieu de 14% sans catéchol ; alors que dans les mêmes conditions pour la DDPH, aucune polymérisation n'est observée. Ils démontrent ainsi que ce sont les espèces nitrenes qui photoamorcent préférentiellement la polymérisation du styrène dans les micelles de *N*-laurylpyridinium. Pour autant les rendements restent faibles (inférieurs à 20%) ce qui conduit à des taux de solide (pourcentage de polymères dispersés dans la phase continue) de l'ordre de 2%. De plus, ce système ne permet pas de polymériser d'autres familles de monomères, le système n'amorçant ni la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) ni celle de l'acétate de vinyle (VAc).

Ces premiers travaux ont permis de montrer la faisabilité et l'usage de photoactivation lors de polymérisations en milieux dispersés. Nous verrons dans les parties suivantes le développement de la photopolymérisation en mini et microémulsion puis en émulsion conventionnelle, sous irradiation UV puis les travaux menés à partir de sources visibles. En effet, la mise en place de ces techniques de polymérisation permet d'améliorer la stabilité des latex formés et d'obtenir des conversions et des taux de solide plus élevés.

III.1.b.ii Photopolymérisation sous irradiation UV : de la microémulsion à l'émulsion

III.1.b.ii.1 Photopolymérisation en microémulsion

La polymérisation en microémulsion est une technique toute indiquée pour des réactions photochimiques. En effet, la petite taille des objets au cours de la réaction de polymérisation permet d'avoir un milieu transparent à quasiment toutes les longueurs d'onde et donc une pénétration de la lumière optimale.

L'un des premiers exemples de microémulsion a été reporté par l'équipe de Fouassier qui a étudié la photopolymérisation du MMA dans l'eau à l'aide de micelles de dodécylsulfate de sodium (SDS, à 61 fois la CMC)^[12]. Pour cela, ils ont utilisé un photoamorçage de type II, le photoamorceur étant un dérivé de thioxanthone **173** et le coamorceur un dérivé d'amine tertiaire **174**. Le mécanisme d'amorçage passe

par un état triplet de **173** qui va ensuite former le radical amorçant la polymérisation par transfert d'atome d'hydrogène avec **174** (Schéma III.3).

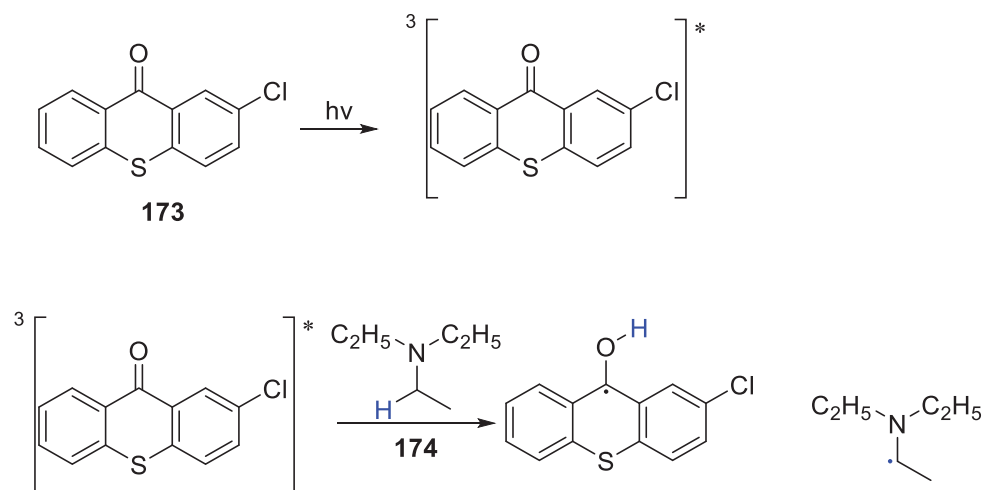


Schéma III.3 Excitation de thioxanthone permettant la formation du radical amorceur lors d'une photopolymérisation en microémulsion sous irradiation UV

Ils ont ensuite étudié le partage des espèces thioxanones en mesurant leur absorbance de ces composés dans différents solvants notamment l'eau, mais aussi dans une solution micellaire de SDS et de MMA. Ainsi, l'absorption étant maximale dans cette dernière solution et minimale dans l'eau, ils en ont déduit que le photoamorçage avait lieu dans les micelles de tensioactif. Ils ont ensuite étudié les différents états d'excitation et de désactivation pouvant opérer lors du photoamorçage. Ils ont montré que dans le cas de la cétone **173**, cet état triplet pouvait être désactivé par le monomère. En étudiant les vitesses de formation et de désactivation de ces états triplets, ils ont constaté que pour les dérivés de thioxanones cette désactivation était toutefois faible devant la formation des radicaux ce qui permet un amorçage suffisamment important pour conduire cette photopolymérisation.

L'équipe de Riess ^[13] a décrit la polymérisation en microémulsion du méthacrylate de cyclohexyle **175**, lequel présente une vitesse de réaction plus élevée que celle du styrène et permet l'obtention de latex stables. Pour permettre la polymérisation, les auteurs ont utilisé en plus des conditions standards pour une émulsion (monomère, tensioactif, eau), un co-tensioactif qui est de façon générale un alcool. Cet exemple montre l'utilité d'un photoamorçage par rapport à un amorçage thermique. En effet, les auteurs déplorent une déstabilisation de leur système micellaire avec des amorceurs de type peroxyde de benzoyle ou persulfate de potassium avec des tailles de particules trop élevées. Ils ont opté pour la DMPA (α,α' -diméthoxydésoxy-benzoïne) **176** qui par irradiation UV subit une coupure de la liaison C-C de façon homolytique pour former les deux radicaux carbonés correspondants. Les radicaux benzoyles vont amorcer la polymérisation tandis que les radicaux benzyles vont se décomposer par β -élimination (Schéma III.4).

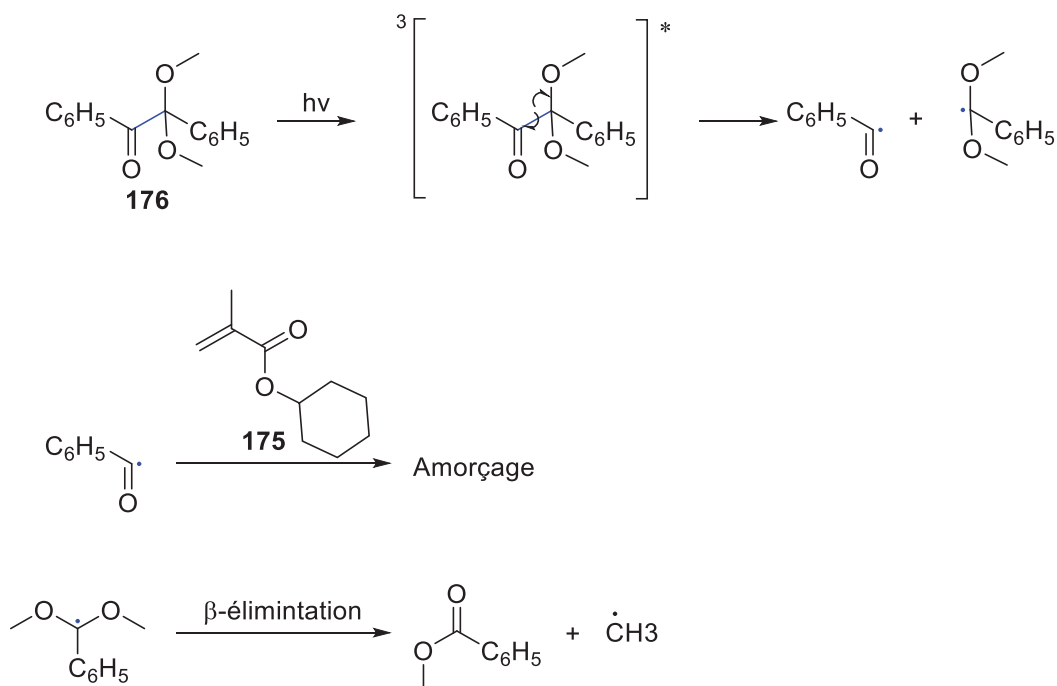


Schéma III.4 Photoamorçage de microémulsion de monomères méthacrylates

Ils obtiennent des latex stables de diamètre compris entre 10 et 35 nm et des conversions proches de 100% ; tout cela pour des temps d'irradiation très faibles (3 à 5 minutes) et dans un réacteur de 100 mL couplé à une lampe au mercure. Les auteurs ont noté que la taille des particules dépendait de la quantité de tensioactif et d'amorceur utilisée, faisant de ce système photochimique un procédé rapide et intéressant.

D'autres exemples de photopolymérisations en microémulsion sont à noter, comme ceux reportés par les groupes de Turro et El-Aasser ^[14] qui ont polymérisé du styrène à partir de di-benzyle cétone pour former des particules de polymère de taille un peu plus élevée, comprise entre 30 et 60 nm. Ils ont notamment étudié l'influence du temps d'irradiation et de l'intensité de la lumière sur différents paramètres de la polymérisation. Pour cela, les auteurs ont utilisé une lampe de mercure équipée en aval d'une solution de chromate de potassium, et d'un système de refroidissement. La lampe est placée à une distance de 4 cm du réacteur de polymérisation afin de limiter au maximum l'effet de la température sur la réaction de polymérisation. La solution de chromate de potassium permet d'obtenir un spectre UV moins large de longueur d'onde de 313 nm (Figure III.6). De plus, en ajoutant ou non un tissu métallique comme filtre, il est possible de diminuer ainsi l'intensité de la lumière incidente. Ainsi, les auteurs ont pu noter qu'en diminuant l'intensité lumineuse de 100% à 16%, la taille des chaînes de polymère augmentait. Pour la taille des particules, ils n'ont pas noté d'influence notable de l'intensité de la lumière, la différence de tailles étant attribuée à des conversions plus hautes pour une intensité maximale. Il est donc possible de moduler les propriétés de la structure d'un polymère en variant simplement l'intensité de la lumière incidente.

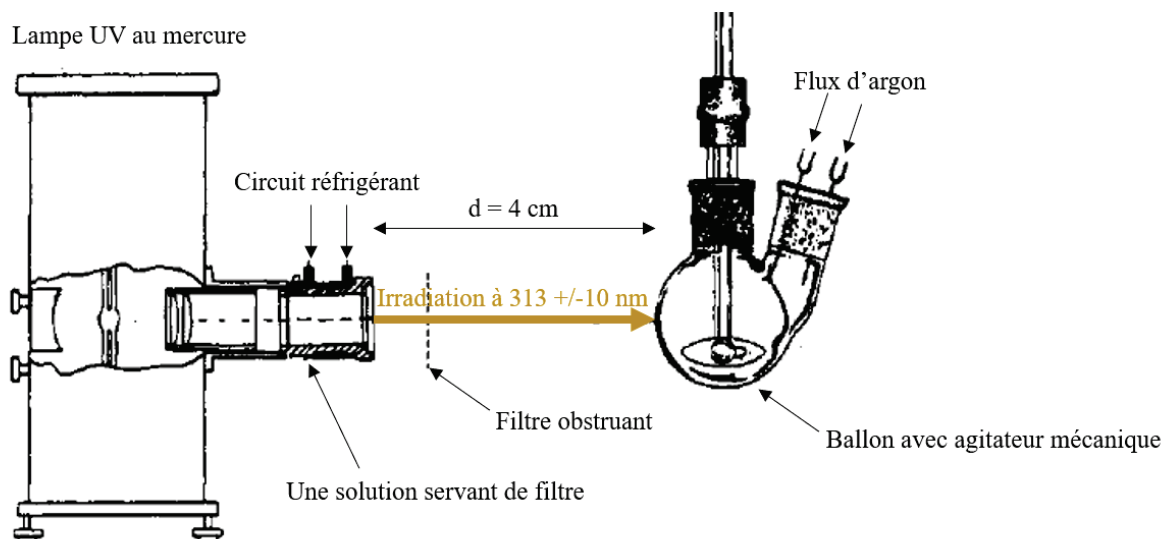
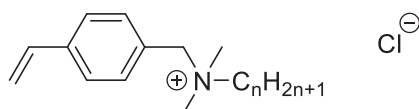


Figure III.6 Montage d'un réacteur de photopolymérisation sous irradiation UV (issu de la référence [14]) utilisé lors de la photopolymérisation en microémulsion du styrène

Les travaux du groupe de Candau ont porté sur un exemple de photopolymérisation en microémulsion inverse ^{[15]a}. Par analogie à la polymérisation en émulsion, ici le solvant utilisé pour la phase continue est organique tandis que le monomère doit être hydrophile et partiellement lipophile. Des particules hydrophiles dispersées dans une phase organique sont alors obtenues. Dans leurs conditions, ils ont utilisé le toluène comme phase continue et le 1,4-bis(2-éthylhexyle) sulfosuccinate de sodium comme tensioactif. Ils comparent deux types de photoamorceur : l'AIBN, de type I, ou un colorant : l'éosine de bleu de méthylène avec de la tri-éthanolamine soit un système de type II, pour polymériser l'acrylamide. Après analyse, ils observent deux populations de particules, l'une de taille élevée (500 nm) et l'autre de taille beaucoup plus faible (30 nm). Les auteurs ne s'attardent pas sur cette différence de population et décrivent davantage les aspects cinétiques. Ils ont par ailleurs étudié la polymérisation d'un surfmer (Figure III.7) : composé jouant à la fois le rôle de monomère (issu du groupement styrène) et de tensioactif à l'aide de la DMPA ^{[15]b, c}.



avec n compris entre 8 et 16

Figure III.7 Composé jouant le rôle de monomère et de tensioactif lors de photopolymérisation en microémulsion

Capek et Fouassier ont montré qu'il était possible de photopolymériser en microémulsion l'acrylate de butyle (ABu) en l'absence de photoamorceur avec seulement une lumière UV (365 nm) ^[16]. Les auteurs suspectent que l'amorçage met en jeu des radicaux issus de la décomposition d'un intermédiaire excité formé par interaction entre l'ABu et le tensioactif SDS. Ces radicaux sont formés à l'intérieur des micelles. La vitesse de polymérisation se retrouve alors liée à la concentration en monomère et en tensioactif utilisés. En effet, plus il y a de monomère plus la probabilité de former l'intermédiaire excité au sein des micelles est grande ; ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en radicaux et donc par une augmentation de la conversion finale. Cela étant, l'hydrophobicité de ces radicaux implique qu'ils ne se diffusent pas dans la phase continue. Dès lors, la conversion du monomère reste

limitée par un effet de confinement des radicaux. Des conversions comprises entre 30 et 77% pour des taux de solide variants de 1% à 10% sont obtenues.

De même, Pişkin et al. ont reporté la photopolymérisation en microémulsion d'un mélange MMA/BMA (Méthacrylate de butyle) de composition 50/50 en l'absence de photoamorceur ^[17] à l'aide de SDS et d'un macro-monomère de poly(*N*-acétyléthylénimine) jouant à la fois le rôle de co-tensioactif et de comonomère. Ce type de composition en monomères peut être intéressante pour des propriétés filmogènes. Ici la photopolymérisation se fait en l'absence de photoamorceur. Ainsi, après polymérisation, la taille des particules varie entre 17 et 200 nm (taille obtenue en absence de SDS), avec des conversions allant de 75 à 85%. De plus, les auteurs ont mis en évidence par spectroscopie infra-rouge et RMN ¹H, l'incorporation du co monomère dans les particules.

En résumé, la photopolymérisation en microémulsion est fortement exploitable mais elle présente plusieurs inconvénients ^[18], les tailles de particules ne sont pas modulables sur une large gamme puisque la polymérisation a lieu dans des gouttelettes de monomère de tailles prédéfinies. De plus, cette technique nécessite une grande quantité de tensioactif (40 à 60 fois la CMC) et ne permet pas d'atteindre des taux de solide élevés, ces derniers n'excédant pas en général les 10% en masse de latex formé.

III.1.b.ii.2 Photopolymérisation en miniémulsion

La photopolymérisation en miniémulsion permet d'accéder à des particules de tailles plus élevées et à des taux de solide plus importants. De plus, elle nécessite une quantité de tensioactif beaucoup plus faible que pour la polymérisation en microémulsion. Il existe plusieurs travaux sur la miniémulsion photoamorcée sous irradiation UV. Le groupe de Chemtob y a contribué en grande partie ^{[19]-[21]}. Les auteurs ont tout d'abord étudié la photopolymérisation en miniémulsion du MMA, de l'ABu ou d'un mélange d'ABu, de MMA et d'acide acrylique (AA) (49,5/49,5/1 en masse) ^{[19]a} en visant un taux de solide constant de 10 %. Pour cela, ils ont utilisé un photoamorceur de type I, le BAPO 177 solubilisé dans les gouttelettes de monomère où aura lieu principalement la polymérisation (Schéma III.5).

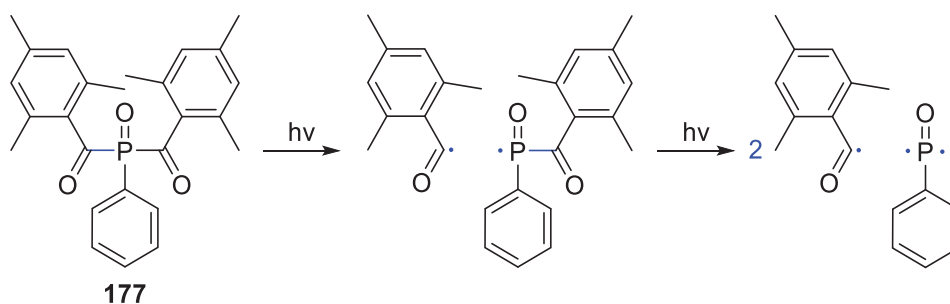


Schéma III.5 Formation de radicaux amorceurs issus de la décomposition sous irradiation UV du BAPO lors de la photopolymérisation en miniémulsion d'un mélange de monomères MMA/ABu/AA

Pour la formation des gouttelettes de miniémulsion, les auteurs ont utilisé la technique des ultrasons. La stabilité des gouttelettes est assurée par l'utilisation conjointe de Dowfax 2A1 (un tensioactif anionique) et d'héxadécane (co-stabilisant appelé aussi hydrophobe). Le co-stabilisant est primordial. Sans lui la stabilité des gouttelettes formées par cisaillement avant la polymérisation n'est pas possible. Ainsi, il est possible de former des gouttelettes d'environ 100 nm de diamètre, qui peuvent être nucléées et devenir le lieu principal de la polymérisation. La réaction est effectuée dans une cellule en quartz de 10 mm de longueur et de largeur afin d'éviter l'absorption UV du verre. Par ailleurs, ils ont suivi l'évolution de

la conversion en monomère au cours du temps en suivant la disparition de la liaison C=C par spectroscopie infrarouge, ainsi que la taille des particules par diffusion dynamique de la lumière (DDL). Ils notent une polymérisation totale pour les monomères MMA, ABu et les copolymères à base de ces deux monomères avec des tailles de particules allant de 51 à 81 nm, provenant de gouttelettes de tailles un peu plus grandes (59 à 89 nm). Cette différence de taille est attribuée à la densité plus élevée du polymère formé par rapport à celle des monomères dont ils sont issus, expliquant de ce fait l'augmentation de la taille des particules à la fin de la polymérisation. L'influence du taux de solide a également été étudiée, ^{[19]a} mettant en évidence une nette diminution de la conversion à mesure qu'augmente le taux de solide : la conversion atteint en effet 70% et 43% pour des taux de solide visés de 20 et 30%, respectivement. Les auteurs pointent ici un problème majeur à prendre en compte dans un procédé de photopolymérisation en milieu dispersé, à savoir les phénomènes optiques de diffraction d'une source lumineuse. En effet, l'opacité du milieu et la taille des objets en présence vont impacter directement l'efficacité de pénétration de la lumière. Pour étudier ces paramètres, ils ont regardé la variation de la transmittance T (correspondant au rapport entre l'intensité lumineuse transmise et l'intensité incidente), en fonction de la taille des gouttelettes et ce pour différentes longueurs d'onde incidentes (Figure III.8).

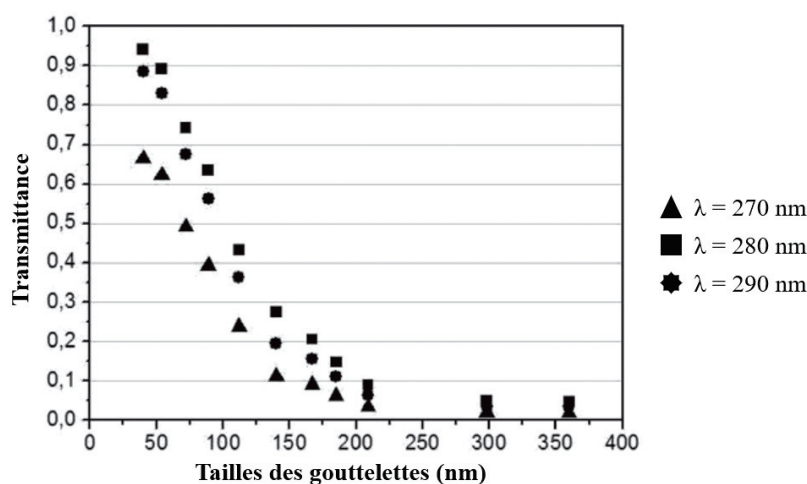


Figure III.8 Effet de la taille des gouttelettes sur la transmittance de la lumière au sein d'une miniémulsion et ce pour différentes longueurs d'ondes incidentes (issu de la référence [19]c)

Premièrement, pour une longueur d'onde fixe, plus la taille des gouttelettes initiales augmente, plus la transmittance diminue. Deuxièmement, pour une même taille d'objet, plus la longueur d'onde est grande, moins elle subira de phénomènes de diffraction. Ils ont observé que pour des tailles supérieures à 100 nm la transmittance était déjà divisée par deux par rapport à la transmittance maximale (c'est-à-dire si toute la lumière traverse le système sans perte dû à la réfraction et à la diffusion). De plus, il faut aussi prendre en compte l'absorbance du photoamorceur qui diminue d'autant plus la pénétration de la lumière dans le système, en la consommant (Figure III.9). En effet, la transmittance est fortement impactée lors de l'ajout du photoamorceur dans les gouttelettes de monomère. Les auteurs ont ainsi mis en évidence qu'il était nécessaire de prendre en compte l'absorbance du photoamorceur lors de la photopolymérisation pour arriver à une conversion totale et former des particules de tailles plus grandes.

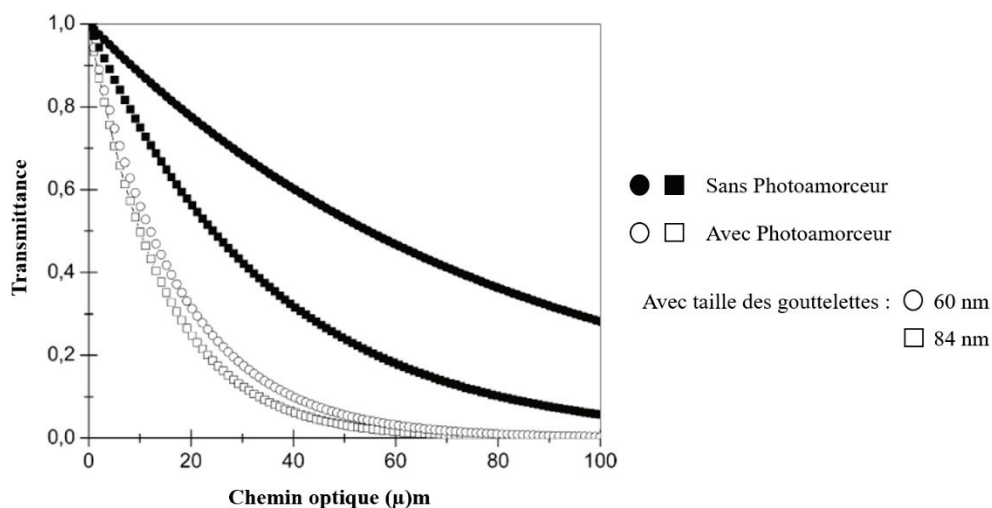


Figure III.9 Impact de la présence d'un photoamorceur sur la transmittance d'une miniémulsion contenant des gouttelettes de monomère de 60 nm (rond) ou de 84 nm (carré) de diamètre (issu de la référence [19]b))

Les auteurs ont ensuite regardé l'influence de la solubilité du photoamorceur utilisé sur la polymérisation du mélange MMA/ABu/AA (49,5/49,5/1 en masse) pour un taux de solide de 17% (Figure III.10).

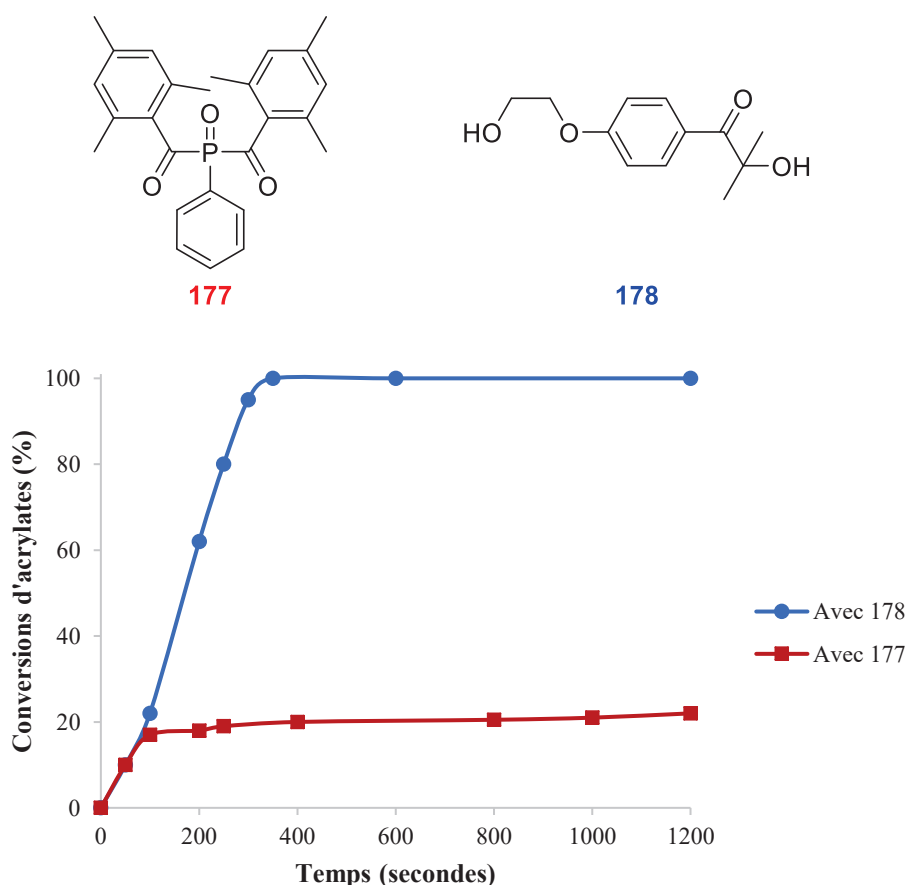


Figure III.10 Impact du photoamorceur utilisé sur l'évolution de la conversion en fonction du temps au cours de la photopolymérisation en miniémulsion d'un mélange d'ABu, de MMA et d'AA

Ils obtiennent des conversions totales pour le photoamorceur soluble dans l'eau **178** mais seulement 20% pour le BAPO **177**. Cette perte d'efficacité pour le composé **177** est selon eux due à des réactions de terminaison trop importantes dans les particules à cause d'une surconcentration locale de radicaux. Pour le photoamorceur **178**, les auteurs notent une augmentation du nombre de particules au cours de la polymérisation. Celle-ci est due à la solubilité de l'amorceur dans l'eau. En effet, la présence de radicaux dans l'eau permet la formation de nouvelles particules par nucléation micellaire ou homogène, ce qui conduit à une augmentation du nombre de particules.

Les auteurs ont par la suite utilisé le photoamorceur **178** dans un réacteur millifluidique, leur permettant de faire des réactions en continu et de conserver une transmittance importante dans le milieu ^[20]. En effet, le montage développé leur permet de s'affranchir du problème de pénétration de la lumière puisque la millifluidique n'augmente pas la largeur de leur réacteur. La transmittance ne s'en voit donc pas impactée. Avec ce réacteur, ils ont ensuite étudié les cinétiques de polymérisation de méthacrylates pour différents photoamorceurs en visant toujours un taux de solide de 17%.

Enfin, la photopolymérisation en miniémulsion sans photoamorceur est possible ^[21]. Mais elle nécessite une énergie plus importante. Pour cela, doivent être utilisées des longueurs d'ondes beaucoup plus faibles dans la gamme des UV-C (280-100 nm). En effet, contrairement à Capek et Fouassier ^[16], ici pour les acrylates, les auteurs proposent le passage par un état triplet permettant la formation du diradical **179** par dimérisation (Etape 1, Schéma III.6). Ce diradical effectuera soit un transfert d'hydrogène pour les acrylates (Etape 2, Schéma III.6) soit un arrachement d'hydrogène sur une unité monomère pour les méthacrylates (Etape 2 bis, Schéma III.6).

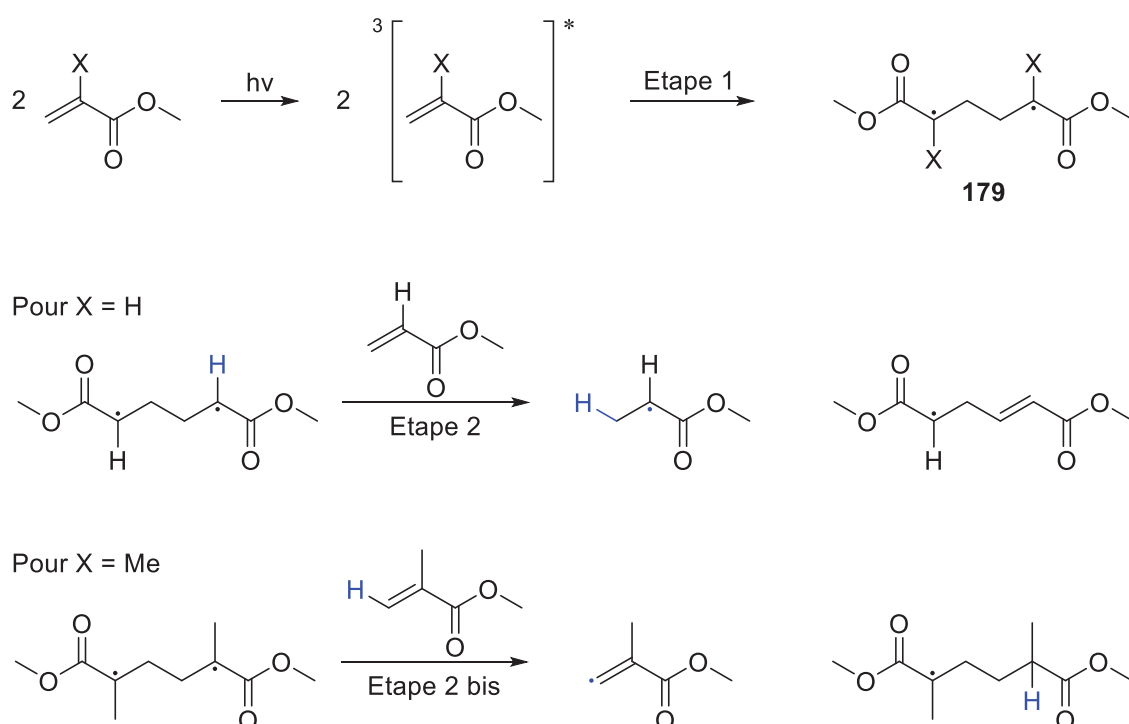


Schéma III.6 Auto-amorçage de méthacrylates et d'acrylates sous irradiation UV-C

Cependant, cette technique de polymérisation nécessite des gouttelettes initiales de petite taille (< 49 nm) puisque les longueurs d'ondes utilisées sont très basses. Les auteurs démontrent aussi la possibilité de photoamorcer des réactions de polymérisation à l'aide de tensioactifs comme le Dowfax 2A1 qui, sous une longueur d'onde supérieure à 300 nm (pour éviter l'auto amorçage du monomère décrit Schéma

III.6), pourra générer par coupure homolytique des radicaux phénoxy et phényle, ces derniers permettant l'amorçage de la photopolymérisation (Schéma III.7).

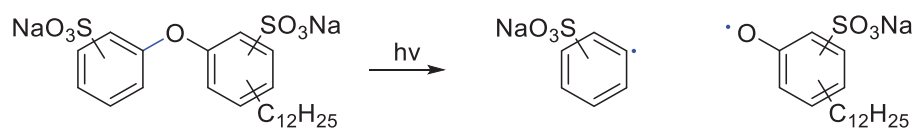


Schéma III.7 Coupure homolytique du tensioactif Dowfax 2A1 jouant aussi le rôle de photoamorceur de type I sous irradiation UV lors de la photopolymérisation en miniémulsion d'acrylates

Ce mécanisme est évidemment moins efficace et plus lent qu'avec un photoamorceur mais permet une polymérisation totale.

En conclusion, la polymérisation en miniémulsion permet d'atteindre de plus haut taux de solide et des tailles de particules plus élevées que la microémulsion pour une concentration plus faible en tensioactif. Néanmoins, la polymérisation en miniémulsion requiert le plus souvent l'utilisation d'un co-stabilisant et nécessite un coût énergétique important pour former les gouttelettes de monomère ^[22].

III.1.b.ii.3 Photopolymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion comme vu précédemment est une technique nécessitant peu de tensioactif (contrairement à la microémulsion) et pas d'énergie autre que celle induite par l'agitation mécanique (par rapport à la miniémulsion).

Turro et al. ont été les premiers à reporter la photopolymérisation en émulsion du styrène en 1980 ^[23]. Ils utilisent typiquement 2 à 3 mL de styrène dans 5 à 6 mL d'eau pour un taux de solide allant de 25 à 30% en masse (pourcentage massique total). Ils emploient le SDS comme tensioactif avec une concentration équivalente à 4 jusqu'à 8 fois la CMC. La photopolymérisation peut se faire à l'aide d'un photoamorceur hydrosoluble **180** ou organosoluble **181** (Figure III.11).

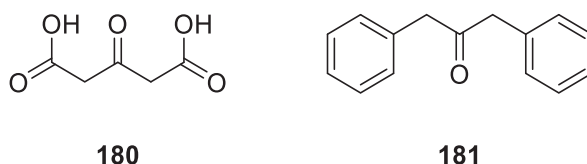


Figure III.11 Structures des photoamorceur hydrosolubles **180** et organosolubles **181** utilisés par Turro et al. pour la photopolymérisation en émulsion du styrène sous irradiation UV

A l'aide de **180**, la photopolymérisation, sous une irradiation avec une longueur d'onde de 313 nm, permet d'obtenir une conversion de 80% pour un temps de polymérisation de 8 h. Tandis que pour le composé **181**, il est nécessaire d'utiliser un champ magnétique. En effet, le photoamorceur étant hydrophobe, les radicaux issus de **181** (Schéma III.8) se forment dans les micelles de SDS et pour éviter la recombinaison de ceux-ci, les auteurs ont montré qu'en utilisant un champ magnétique il était possible d'en désorber dans la phase aqueuse ^{[23]a, d}, permettant ainsi l'amorçage de la photopolymérisation en émulsion.

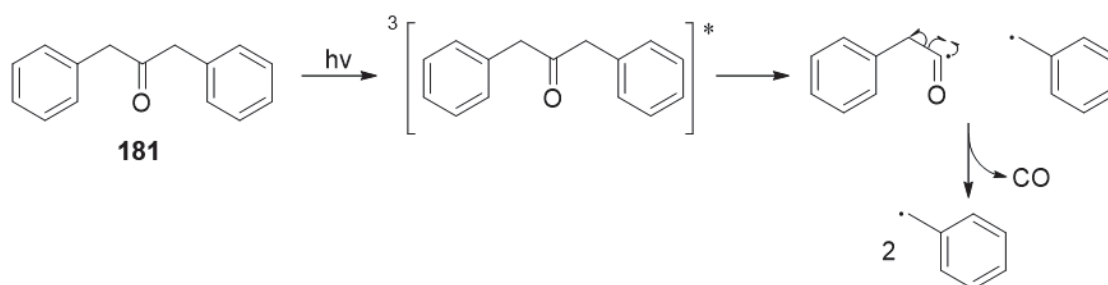


Schéma III.8 Formation de radicaux phényle par photoexcitation puis décarboxylation lors du photoamorçage de la polymérisation en émulsion du styrène et du MMA

Ils démontrent également que l'amorçage est d'autant plus rapide que la décarbonylation est efficace. En effet, le radical carbonyle est plus nucléophile que le radical carboné issu de la carbonylation et ce dernier s'additionnera donc mieux sur des oléfines riches en électrons comme l'est le monomère styrène. De plus, l'hydrophobicité du photoamorçeur impacte grandement la vitesse de polymérisation. En ajoutant des groupements tert-butyle au composé **181**, la polymérisation est fortement ralentie (16% de conversion en 27 h au lieu de 82% en 6 h pour **181**). Grâce à cette méthode, on peut polymériser avec la même efficacité le MMA (75% de conversion avec **181** en 1 h). Enfin, ils comparent les expériences conduites avec les photoamorçeurs **180** et **181** à une polymérisation amorcée par voie thermique avec le persulfate de sodium. Ces trois types de polymérisation sont similaires en ce qui concerne la cinétique et la conversion en monomère mais aussi du point de vue des masses molaires moyennes des chaînes de polymère obtenues.

Les groupes de Fouassier ^[24] et ceux de Encinas ^[25] ont quant à eux, reporté la photopolymérisation en émulsion du MMA sous irradiation UV. Le premier groupe a utilisé des UV-C (254 nm) pour l'auto-amorçage du MMA comme présenté plus haut ^[21] (Schéma III.6) alors que le deuxième a utilisé des cétones comme photoamorçeurs.

L'équipe de Kamachi et Fukae a étudié la photopolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle (VAc) qui est ensuite hydrolysé pour obtenir de l'alcool polyvinylique ^[26]. Les auteurs ont étudié la polymérisation de ce monomère connu pour donner des réactions de transfert de chaînes (au monomère et au polymère) ^[27], rendant difficile l'obtention de hautes masses molaires. Les auteurs s'appuient sur les propriétés de la polymérisation en émulsion, à savoir le confinement de la polymérisation au sein des particules, permettant d'obtenir de plus hautes masses molaires qu'en milieu homogène, tout en conservant une faible viscosité du milieu. Ils espèrent ainsi obtenir de hautes masses molaires en utilisant la même stratégie que le groupe de Chemtob ^[21], à savoir l'usage de poly(éthylène glycol)-1 nonyle phényle éther sulfate de sodium (LWZ) comme tensioactif et photoamorçeur. Le LWZ se coupera de la même manière que vu précédemment avec le Dowfax 2A1 (Schéma III.7) au niveau de la fonction éther pour former un radical phényle et un radical sur l'atome d'oxygène.

Pour démontrer que le LWZ joue bien le rôle de photoamorçeur, les auteurs ont d'abord effectué la photopolymérisation en émulsion en présence de LWZ avec ou sans amorceur. Les résultats obtenus sont similaires en ce qui concerne la conversion et le degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n). De plus, aucune réaction ne démarre en remplaçant le LWZ par le SDS, ce qui prouve que le VAc ne peut pas être auto-amorçé ^[21].

Différents paramètres influençant la longueur des chaînes comme la quantité de LWZ, la température ou encore l'intensité lumineuse du système ont été ensuite examinés. En effet, en éloignant la source lumineuse UV (300-365 nm), la température diminue (0°C au lieu de 5°C). La polymérisation est alors

plus lente mais un degré de polymérisation en nombre DP_n plus grand est atteint (21000 contre 13000, soit des masses molaires moyennes en nombre (M_n) de $1.1 \cdot 10^6$ g mol⁻¹ contre $0.8 \cdot 10^6$). L'augmentation de la masse molaire est attribuée à l'abaissement de la température, impliquant une baisse des réactions de transfert. Ainsi en diminuant la température et en faisant varier la concentration en LWZ, ils arrivent à un DP_n de 26000 pour un taux de conversion de 69% en 10 h et un taux de solide de 31%. Enfin, en utilisant un filtre coupant les longueurs d'onde au-dessus de 365 nm, la polymérisation ne démarre pas, montrant que le photoamorçage issu du tensioactif LWZ n'est possible que pour des longueurs d'ondes plus énergétiques (jusqu'à 313 nm). Ils utilisent alors un photoamorceur soluble dans l'eau et obtiennent un PVAc avec un meilleur DP_n (26700) et un taux de conversion plus élevé (84% en 10 h). Ainsi, le procédé développé par les auteurs permet de former du PVAc de haute masse molaire, n'impliquant pas un amorçage thermique et permettant l'obtention d'alcool polyvinylique après saponification^[28]. A noter qu'un autre groupe a plus récemment étudié en plus le nombre de branchements (ramification d'une chaîne de polymère à la chaîne de polymère principale) des PVAc obtenus en utilisant la même méthode de photopolymérisation^[29].

Le groupe de Robin a reporté la première photopolymérisation en émulsion "contrôlée" du MMA, obtenant un polymère dit mono-fonctionnel qui possède un bout de chaîne actif en fin de polymérisation^[30]. De la même manière que précédemment^{[21], [26]}, le composé **182** va servir à la fois de tensioactif et de photoamorceur, mais également d'agent de contrôle de la polymérisation (Schéma III.9).

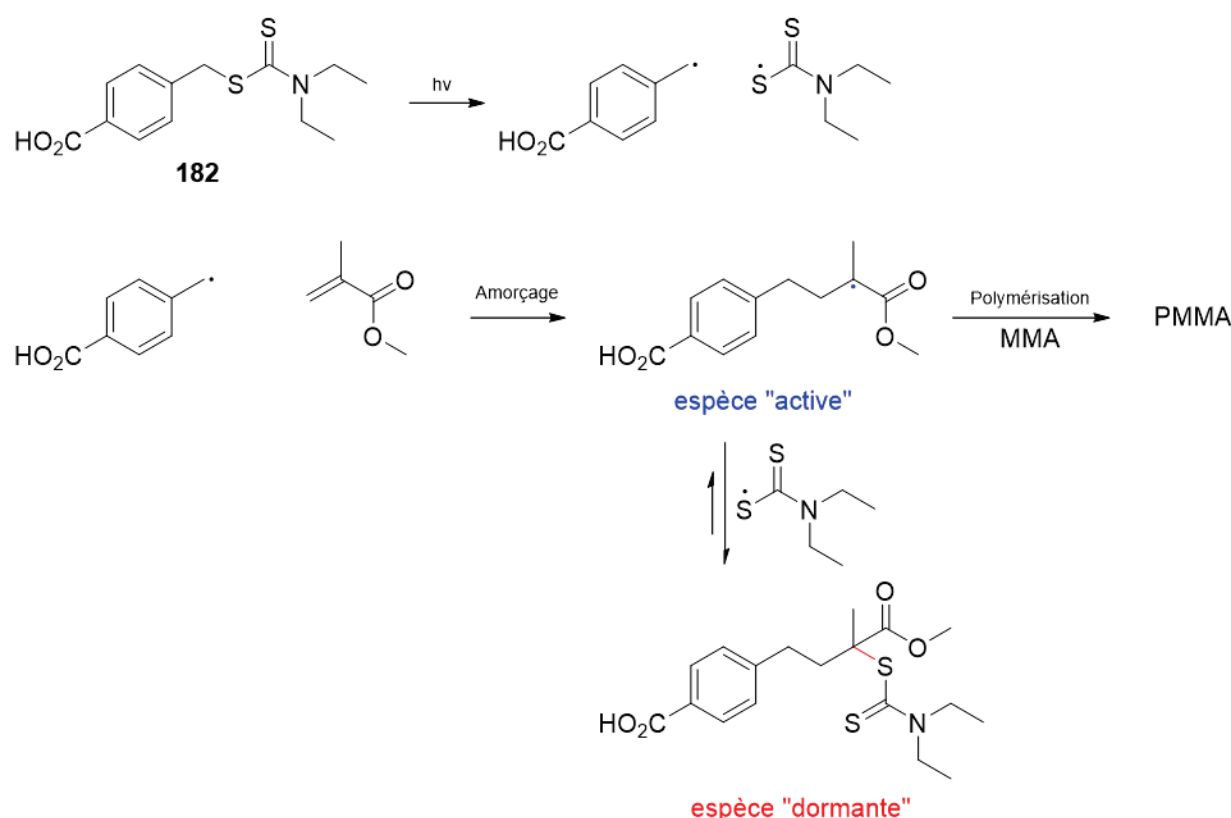


Schéma III.9 Photopolymérisation en émulsion du MMA avec un contrôle de la masse molaire des chaînes de polymère formé à l'aide d'un photoamorceur jouant à la fois le rôle de tensioactif et d'agent de contrôle

Le passage de l'espèce dormante à l'espèce active se fait par coupure homolytique de la liaison C-S sous irradiation UV. Les auteurs décrivent un contrôle de M_n avec une évolution linéaire jusqu'à un taux de conversion proche de 60%. Au-delà de cette conversion, M_n diminue impliquant une perte de contrôle

de la polymérisation. De plus, en ajoutant un autre tensioactif (SDS), ils observent une perte de contrôle totale avec des M_n beaucoup plus élevés (260000 contre 49200 g mol^{-1}). L'explication avancée par les auteurs repose sur la présence de micelles de SDS qui seraient ainsi nucléés par les espèces actives pour former des particules où l'agent de contrôle **182** serait en concentration très faible et ne pourrait donc pas permettre un contrôle de la taille des chaînes.

L'équipe de Yang^[31] a quant à elle comparé deux systèmes de photoamorçage (Figure III.12 haut) avec un système d'amorçage thermique pour la polymérisation du styrène. Les particules de polymère sont stabilisées à l'aide du tensioactif bromure de cétyl triméthyl ammonium (CTAB) et les réactions photochimiques sont réalisées dans une cuve en quartz irradiée à une longueur d'onde de 365 nm. L'amorçage thermique, assuré par l'amorceur KPS, conduit à un latex avec un diamètre de particule moyen D_n de 90 nm (caractérisé par microscopie électronique en transmission (MET)). Pour le photoamorceur organosoluble **183**, un latex avec des particules de tailles plus petites (environ 60 nm de diamètre) est obtenu. Plus surprenant, le photoamorceur hydrophile **184** conduit à des particules de diamètres beaucoup plus faibles, de l'ordre de 28 à 50 nm. Ce dernier latex est transparent contrairement à l'aspect laiteux des deux autres latex (Figure III.12 bas).

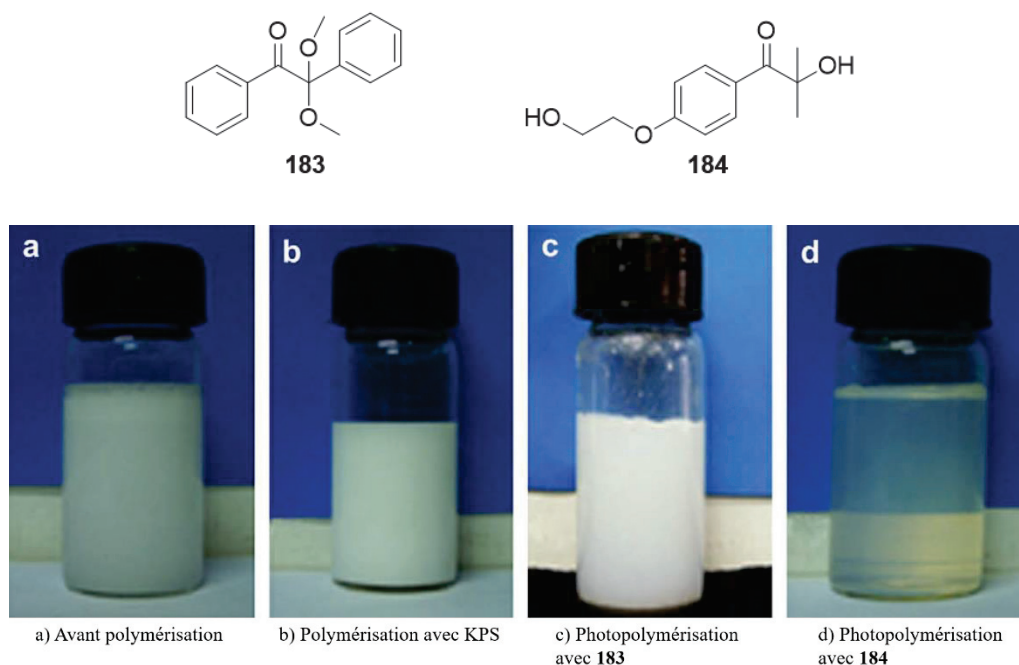


Figure III.12 Aspects des latex de polystyrène obtenus par amorçage thermique (KPS) et par photopolymérisation à partir de deux photoamorceurs différents, l'un hydrophobe **183 et l'autre hydrophile **184****

Premièrement, les auteurs ont étudié les différences entre les deux systèmes de photoamorçage. Avec le composé **183**, la photopolymérisation est plus lente qu'avec **184**. En effet, **184** étant plus hydrophile, il est principalement dissout dans l'eau où le photoamorçage a lieu. Ainsi pour le système **184**, les oligoradicaux sont formés plus rapidement et peuvent à leur tour former des particules. A l'inverse, le composé **183** se trouve en faible proportion dans l'eau. Il se partage entre les micelles et les gouttelettes de monomère et doit continuellement désorber des gouttelettes vers la phase aqueuse pour permettre la formation de radicaux. Les auteurs ont ensuite étudié l'effet de la lumière sur la photopolymérisation. Il s'avère que plus l'intensité lumineuse augmente plus la polymérisation est rapide et plus les particules sont petites. Ceci s'explique par une plus grande concentration de radicaux disponibles formant ainsi plus de particules lors de l'étape de nucléation. Cette dernière observation s'applique donc aussi pour

les différences de taille des particules observées entre les systèmes **183** et **184** : ce dernier formant des radicaux plus rapidement que le système **183**, il est normal d'obtenir des plus petites particules pour **184**. Pour autant, cela n'explique pas des particules aussi petites pour le système hydrophile. Les auteurs décrivent la formation de chaînes de polystyrène co-stabilisantes issues des radicaux avec des groupements hydroxyle provenant du photoamorceur **184** (Schéma III.10, chaîne co-stabilisante). Ce mécanisme permet de mieux comprendre la formation de ces nanoparticules, pour des taux de solide de 10% avec une conversion globale de 90%.

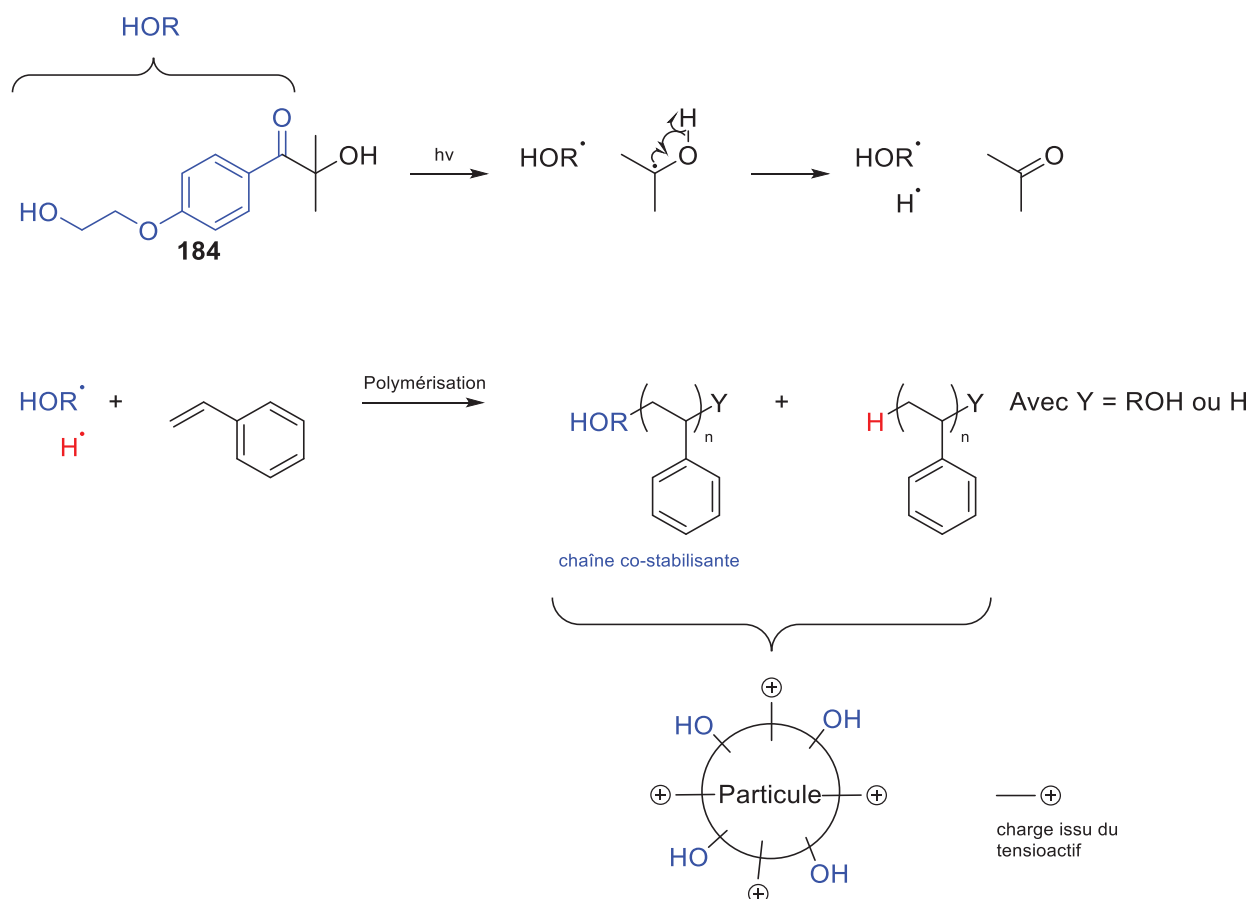


Schéma III.10 Formation *in situ* de chaînes de polystyrène co-stabilisantes favorisant la formation de petites particules en plus du tensioactif déjà présent dans un procédé de photopolymérisation en émulsion sous irradiation UV

De ce fait, les chaînes dites « co-stabilisantes » regrouperont leurs groupements hydroxyles à la surface des particules augmentant leur stabilité tandis que les autres seront plutôt localisées au cœur des particules.

Enfin, différents groupes ont proposé des photopolymérisations en émulsion inverse ^{[32]-[33]}. De même qu'en microémulsion ^{[15]a}, les deux études portent sur la polymérisation de l'acrylamide. Mandal et Ghosh ^[32] utilisent l'acide α -céto-glutarique tandis que Yang et al. ^[33] proposent l'usage de **183** comme photoamorceur. Les deux équipes observent des résultats en désaccord avec le modèle cinétique usuel. Le premier étudie les vitesses de ces photopolymérisations suggérant une photopolymérisation en microsuspension tandis que la deuxième étudie des phénomènes alors jamais évoqués. En effet, dans ce dernier système ^[33], en augmentant la concentration initiale en monomère (de 0,005 mol L⁻¹ courbe 5, Figure III.13 à 2,96 mol L⁻¹ courbe 1, Figure III.13), on observe une forte augmentation de l'absorbance du milieu pour une plage UV allant de 250 à 300 nm.

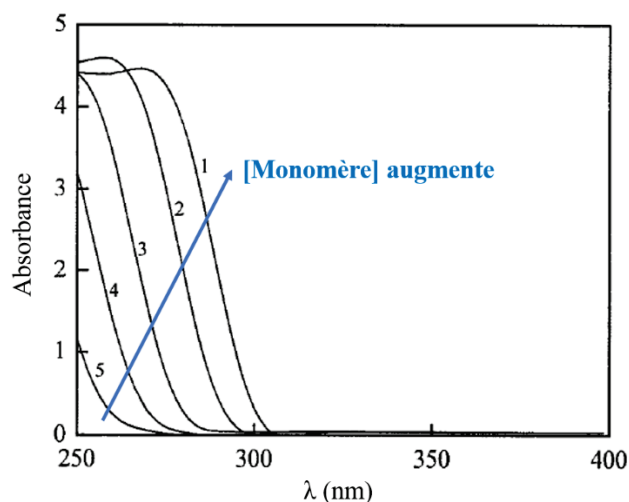


Figure III.13 Influence de la concentration en monomère sur l'absorbance de celui-ci pouvant engendrer un mécanisme d'auto-amorçage du monomère en photopolymérisation en émulsion sous irradiation UV (issue de la publication [33])

De ce fait au plus haute concentration en monomère (courbe 1, Figure III.13), ils observent un auto-amorçage du monomère pour des sources UV-visible large (250-450 nm). Dès lors qu'un filtre UV est installé (coupant les longueurs d'ondes les plus énergétiques en dessous de 300 nm), aucune polymérisation ne se produit en l'absence de leurs photoamorceurs. Ce travail démontre qu'en photopolymérisation UV, il est nécessaire de prendre en compte l'auto-amorçage du monomère, dès lors que la concentration en monomère dans la phase continue est élevée, ou alors qu'il est nécessaire d'utiliser des filtres coupant les UV les plus énergétiques pour pouvoir discriminer le photoamorçage par un photoamorceur de l'auto-amorçage du monomère.

Enfin, Tauer et al. ont proposé un système en flux continu sous une lampe à mercure pour la photopolymérisation du styrène ^[34]. A cause de l'hydrophobicité du photoamorceur **185**, les auteurs utilisent une concentration en tensioactif SDS très élevée, 12 fois la CMC. Ils emploient ce photoamorceur **185** qui permet dans ces conditions de former des particules avec un nombre de radicaux par particule plus élevés que celui prévu par le modèle de Smith et Ewart ^[35]. Ils utilisent le terme de *snowballing* dans la formation de radicaux puisqu'une fois le photoamorçage par **185** effectué (Étape 1, Schéma III.11), le radical issu du phosphoryle peut de nouveau subir une rupture homolytique dans les particules formant de nouveaux radicaux et accélérant la polymérisation (Étape 2, Schéma III.11). Lors de la rupture de la liaison de l'oligoradical **186** par irradiation UV, il va se former un diradical **186a** ou **186b** (Étape 2 par coupure a) ou b), Schéma III.11) et ses radicaux complémentaires. Ainsi, il y a une "surconcentration de radicaux" dans la particule, permettant une vitesse de polymérisation plus rapide qu'en polymérisation en émulsion conventionnelle pour atteindre une conversion totale (pour le styrène 36 secondes en flux sous irradiation UV contre 25 minutes pour un procédé thermique classique dans un réacteur en verre). De plus la formation de **186a** ou de **186b** permet d'obtenir un radical pouvant croître par ses deux extrémités. Les polymères synthétisés ont alors des M_n beaucoup plus élevées (de l'ordre de 10^7 g mol⁻¹). Cette méthode combinant la photopolymérisation et les réactions en flux permet donc l'obtention de chaînes plus grandes que lors de polymérisation en émulsion classique.

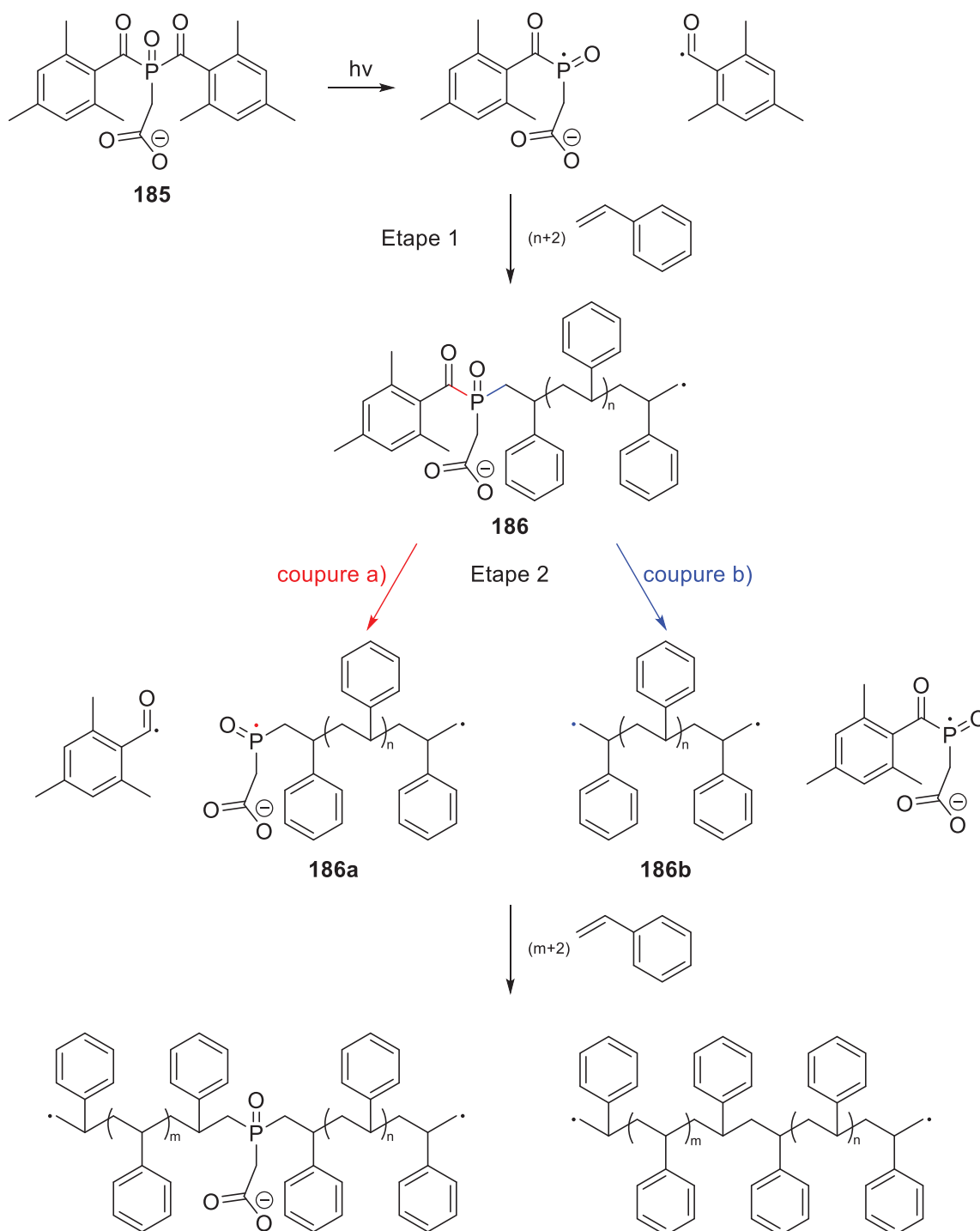


Schéma III.11 Formation de nouveaux radicaux dans une particule par effet de « snowballing »

Les exemples présentés dans cette partie III.1.b.ii.2. montrent qu'il est possible de conduire des photopolymérisations en émulsion. Cependant, l'usage de sources UV peut être une limitation pour effectuer une montée en échelle, hormis usage de réacteur millifluidique ^{[20], [34]}; cela nécessite des équipements chers (réacteur en quartz, équipements de protection UV), d'autant plus que les sources UV sont dangereuses et nocives pour les opérateurs comme pour certains monomères. De plus l'obtention de taille de particules encore plus élevée n'est pas envisageable avec une source UV à cause des phénomènes de diffusion. Pour réduire ces phénomènes, les sources d'irradiation visible ont été

envisagées pour la photopolymérisation en émulsion. Nous verrons les différents travaux décrits dans la littérature dans la section suivante.

III.1.b.iii Photopolymérisation en milieux dispersés amorcés dans le domaine visible

Le rayonnement visible permet comme évoqué précédemment une diminution des phénomènes de diffusion dans un milieu dispersé par rapport aux UV. Par ailleurs, il présente un coût plus faible et est beaucoup moins dangereux. Enfin, il permet de s'affranchir des phénomènes d'auto-amorçage des monomères UV-sensibles [21], [24].

Les premiers travaux de photopolymérisation en émulsion à l'aide d'une source visible [36] ont été conduits par Hudec et al en 1983. A l'aide de particules inorganiques, notamment des particules d'oxyde de zinc, et du 3,6-diazo-1,8-octanediamine servant d'activateur, les auteurs ont montré qu'il était possible de photoamorcer la polymérisation du styrène sous irradiation visible. Le mécanisme de photoamorçage n'a cependant pas été élucidé. La stabilisation des particules est assurée par un tensioactif non ionique, le 1-(2-méthoxy-1-méthyléthoxy)-2-propanol. Toutefois les conversions obtenues sont relativement faibles (< 15%).

Depuis ces premiers travaux, très peu d'études sur la photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible ont été reportées [37]-[46]. Nous avons classé par la suite les différents travaux effectués selon le type de photopolymérisation utilisé.

III.1.b.iii.1 Photopolymérisation par précipitation

L'équipe de Encinas a proposé l'étude de différents photoamorçeurs à base de xanthène (Schéma III.12) pour la photopolymérisation par précipitation [37] de l'acrylamide en conditions basiques (pH = 9,5). Le co-amorceur utilisé est la tri-éthanolamine, déjà utilisé par Candau sous irradiation UV en présence d'éosine-bleu de méthylène comme photoamorçeur [15]^a. Les auteurs utilisent ici un laser Nd:YAG irradiant dans le vert (532 nm).

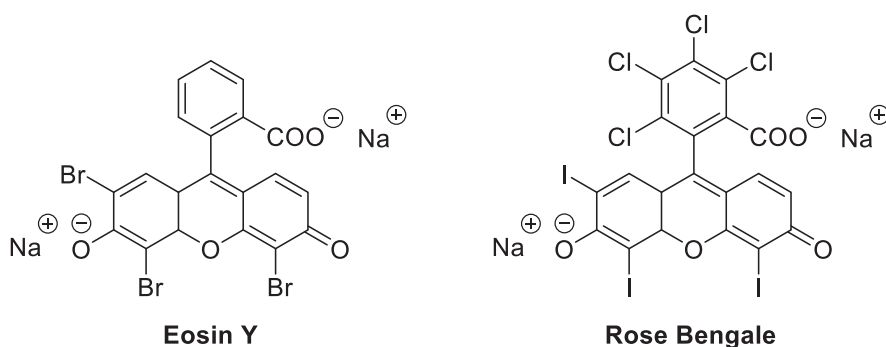


Schéma III.12 Photoamorçeur visible pour la photopolymérisation par précipitation de l'acrylamide

Les auteurs ne s'attardent pas sur les polymères formés mais davantage sur les mécanismes de photoamorçage. Cette étude permet de définir les différents procédés de désactivation des photoamorçeurs issus du xanthène à l'état triplet. A noter que ces systèmes de photoamorçeurs sont totalement solubles dans l'eau.

III.1.b.iii.2 Photopolymérisation en microémulsion

Un exemple de polymérisation en microémulsion par irradiation visible a été proposé par l'équipe de Scranton ^[38] pour la photopolymérisation de l'ABu. les auteurs ont employé une photoréactivité proche de celle présentée par le groupe d'Encinas ^[37]. Ils ont utilisé ici le Rose Bengale comme photoamorceur et ont substitué la tri-éthanolamine par la *N*-méthyldiéthanolamine. A noter que ce système est soluble dans l'eau comme vu précédemment ^[37]. Par analyse RMN, une conversion approximative de 85% a été obtenue avec des particules de 19 nm de diamètre moyen (mesurées par DDL) pour des taux de solide de 9%. Contrairement aux travaux de Candau ^{[15]a} dans l'UV, les latex obtenus sont stables et ne présentent pas de coagulum. Les auteurs ont ensuite étudié l'influence du système d'amorçage sur le degré de polymérisation moyen en nombre, DP_n . En augmentant la concentration de Rose Bengale, tout en gardant la concentration de coamorceur fixe (50 mmol L⁻¹), ils ont observé une diminution de DP_n jusqu'à une valeur asymptotique (passant de 250 pour une concentration de 0.1 mmol L⁻¹ à 100 pour une concentration supérieure à 2 mmol L⁻¹). Afin de diminuer encore d'avantage DP_n , les auteurs ont augmenté la concentration en coamorceur avec une concentration en Rose Bengale fixe égale à 8,84 mmol L⁻¹. Ainsi, des DP_n proches de 90 ont été obtenus pour des concentrations de l'ordre de 5 mol L⁻¹ de *N*-méthyldiéthanolamine. Ils ont donc montré qu'il était d'obtenir des latex stables par photopolymérisation en microémulsion sous irradiation visible.

L'équipe de Tauer a quant à elle étudié la photopolymérisation en émulsion du styrène dans des conditions qui s'apparentent davantage à celles d'une microémulsion ^[39] (30 fois la CMC du tensioactif SDS). Une telle quantité de tensioactif est nécessaire car dans leur cas, le système photoamorceur, de type I, comme l'oxyde de phosphine **185** ou encore le bis(acyle)germanium, est organosoluble. Ces deux composés possèdent des faibles pics d'absorption dans le visible. Des latex avec des taux de solide jusqu'à 20% et des conversions finales de l'ordre de 70%, ont été obtenus, accompagnés toutefois de la formation de coagulum (avec des tailles très élevées de l'ordre du micromètre).

III.1.b.iii.3 Photopolymérisation en miniémulsion

A la lumière de leurs travaux sur des photoPISA « Polymerization-Induced Self-Assembly » à l'aide d'une source de lumière visible ^{[40]-[41]}, le groupe de Boyer a développé un procédé de photopolymérisation radicalaire contrôlée du styrène en miniémulsion ^[42] activé par des longueurs d'ondes dans le bleu (460 nm). La technique de polymérisation PISA est une technique permettant de contrôler la taille des chaînes et la dispersité grâce à un procédé de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT); qui plus est, les chaînes de polymère vont s'auto-assembler au cours de la polymérisation formant des particules de polymère (Figure III.14).

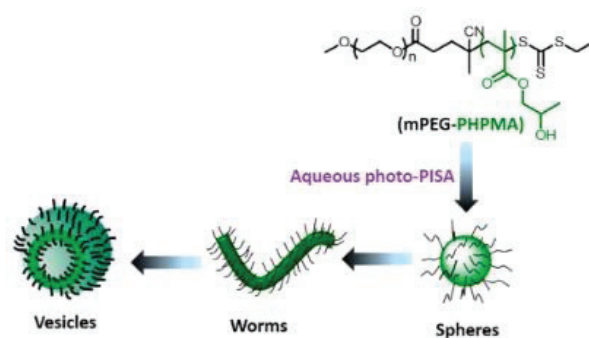


Figure III.14 Exemple de photo-PISA dans l'eau permettant la formation de particules de différentes morphologies lors de la photopolymérisation en miniémulsion du méthacrylate de 2-hydroxypropyle-*co*-éthylène glycol (issu de la référence [41])

Dans ces travaux en miniémulsion, la PISA est associée avec un procédé de photoamorçage par transfert électronique sous irradiation visible (PET). Les auteurs sont ainsi capables de contrôler la masse molaire des chaînes de polystyrène en photopolymérisation en miniémulsion (Schéma III.13). En effet, sans agent RAFT les polymères formés ont une masse molaire M_n de 35600 g mol⁻¹ et une dispersité D de 4,92. Avec l'ajout de seulement 1% en masse (par rapport au monomère) d'agent RAFT (un composé trithiocarbonate) et de photocatalyseur Ir(ppy)₃ (0.01% massique), la polymérisation présente toutes les caractéristiques d'une polymérisation radicalaire contrôlée, les masses molaires évoluant linéairement avec la conversion tout en conservant des distributions étroites de masses molaires tout au long de la polymérisation (pour le polymère final : M_n = 7250 g mol⁻¹ et D = 1,47).

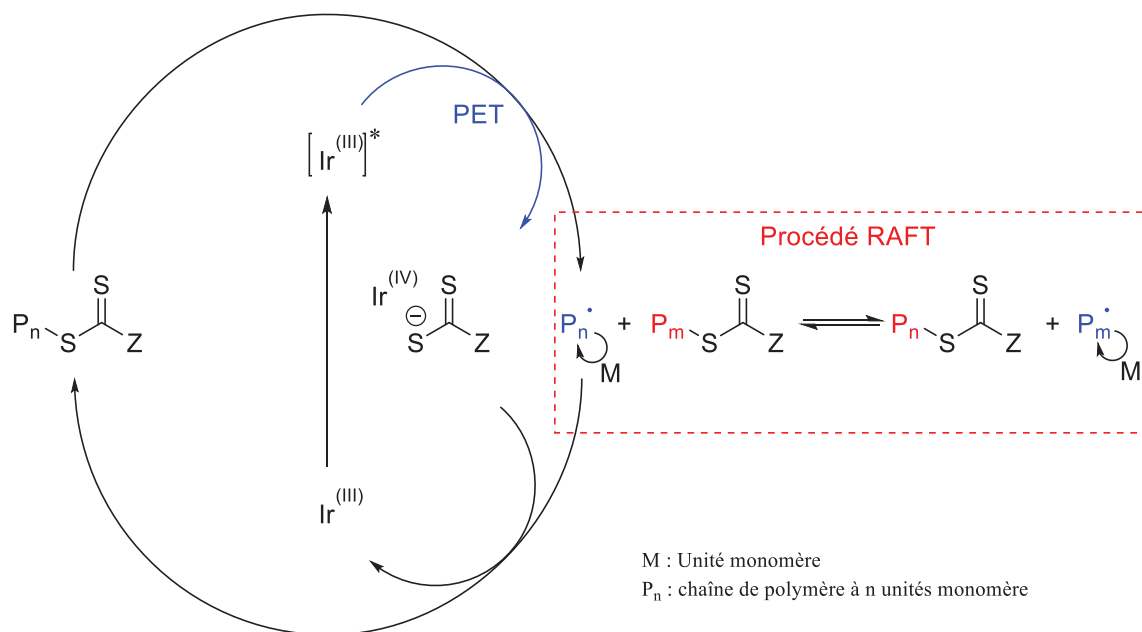


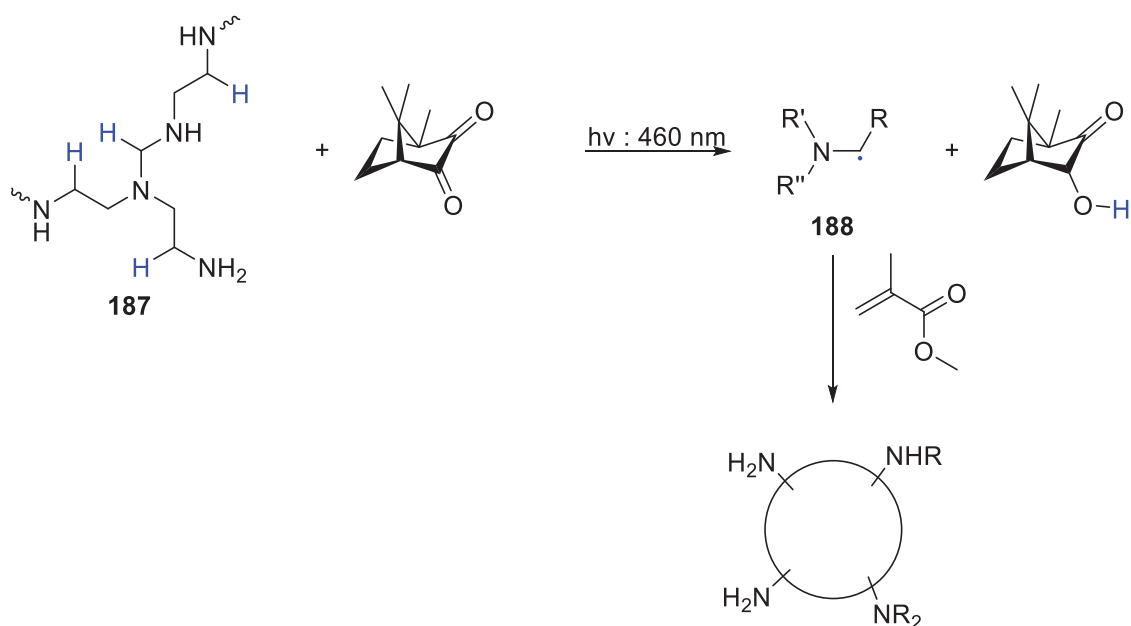
Schéma III.13 Principe de PET-RAFT utilisé pour la photopolymérisation en miniémulsion du styrène par le groupe de Boyer

Les réactions de polymérisation sont toutefois très lentes (jusqu'à 120 heures) pour des conversions maximales de 60%. L'équipement photochimique utilisé est cependant très simple, constitué seulement de LEDs très abordables par rapport à des lampes monochromatiques UV. Les auteurs démontrent par ailleurs que leur photopolymérisation s'arrête spontanément en période de non irradiation (appelé mode OFF) et reprend directement lorsque le milieu est réirradié (mode ON). Ainsi, ils appliquent des modes ON/OFF durant la polymérisation et constatent un parfait contrôle temporel, c'est-à-dire qu'aucun

impact sur la conversion ou le contrôle de leur taille de chaînes n'est observé à la fin de la polymérisation.

III.1.b.iii.4 Photopolymérisation en émulsion

Ratanajanchai et al. ont développé des photopolymérisations en émulsion sans tensioactif sous irradiation visible [43]. Pour cela, ils utilisent un photoamorçage de type II, avec la camphorquinone jouant le rôle de photoamorceur et un polyéthylènimine hyperbranché **187** (PEI, $M_n = 60000 \text{ g mol}^{-1}$ et $D = 12,5$) jouant le rôle de coamorceur, permettant la polymérisation du MMA. Sous irradiation visible proche UV (460 nm), la camphorquinone va effectuer un transfert d'hydrogène avec un atome de carbone en alpha d'un groupement amine pour former l'espèce radicalaire R'R''N-R' **188** qui permet l'amorçage de la polymérisation sur les branches du PEI. Les chaînes de PEI assurent la stabilisation tout en permettant d'obtenir des particules décorées par des groupements amine (Schéma III.14).



Particules de Polystyrène stabilisées par du PEI

Schéma III.14 Photopolymérisation en émulsion du MMA sans tensioactif à l'aide de polyéthylènimine assurant la stabilisation

Les particules obtenues ont des diamètres mesurés par microscopie électronique à transmission (MET) compris entre 100 et 230 nm. Il est cependant nécessaire d'utiliser un rapport massique PEI : MMA de 1 : 4 pour obtenir des conversions de l'ordre de 80%, ce qui peut être contraignant pour l'obtention de matrices polymère sans additifs. Pour un rapport 1 : 10, seulement 60% de conversion sont obtenus. Malgré un rapport massique optimal de PEI : MMA, il n'est pas possible de dépasser 12% de taux de solide. De plus en remplaçant **187** par d'autres polymères contenant des groupements amines (tels que le poly(*N,N*-diméthylaminoéthyle méthacrylate) ou le triméthylate chitosan), les conversions diminuent drastiquement de 67% à 26%.

Enfin, hormis les travaux précurseurs d'Hudec, deux études seulement tentent de décrire les mécanismes opérant lors de photopolymérisations en émulsion amorcée par une source visible [44]-[45]. L'équipe de Li a proposé l'usage d'un système de type II pour photopolymériser le styrène [44] avec comme photoamorceur le composé **189** et la *N*-oxyde octadécylamine, un coamorceur servant aussi de

tensioactif. La formation de radicaux aura donc lieu à l'interface des micelles de *N*-octadécylamine puis à l'interface des particules de polymère formées. Les auteurs ont tout d'abord montré que la *N*-octadécylamine jouait le rôle de photoamorceur de type I sous irradiation UV, obtenant 65% de conversion du styrène. Cela étant, en ajoutant, le composé **189**, il est possible en filtrant les sources potentielles d'UV de la lampe au mercure, de conduire une photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible et d'atteindre une conversion de 76%, la *N*-oxyde octadécylamine jouant cette fois le rôle de coamorceur (Figure III.15). Cependant, les auteurs ne fournissent aucune indication quant à la taille et la stabilité des latex formés par cette méthode, dont le taux de solide serait proche de 40%.

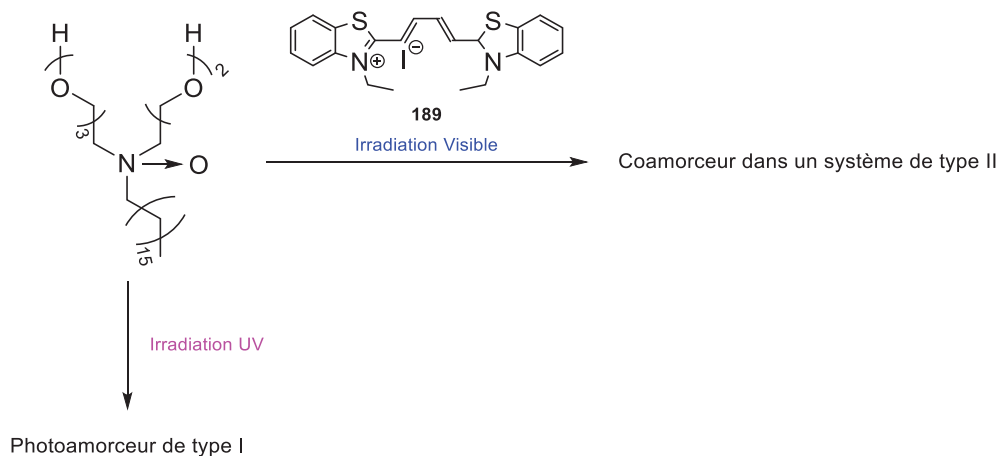


Figure III.15 Passage d'un système de photoamorçage de type I en UV à un type II sous irradiation visible par ajout d'un photoamorceur sensible à la lumière pour la photopolymérisation en émulsion du styrène

Enfin tout récemment, Yamago et al. ont proposé pour la première fois une photopolymérisation en émulsion via une source visible en utilisant un photoamorceur hydrosoluble ^[45]. Il s'agit d'un composé organotellurien **190**, soluble dans l'eau en présence de NaOH et dont la liaison C-Te peut être cassée sous irradiation visible. Ils ont pu ainsi l'utiliser directement comme photoamorceur de type I et comme agent de transfert de chaîne (CTA) ^[46] dans un processus de TERP (polymérisation radicalaire contrôlée par un organotellurien) pour la polymérisation en émulsion du MMA, conduite en présence d'un tensioactif non ionique (Brij 98) (Schéma III.15). De façon standard, ils utilisent également un ditellure permettant un meilleur contrôle de la polymérisation. La source visible est fournie à l'aide de LEDs.

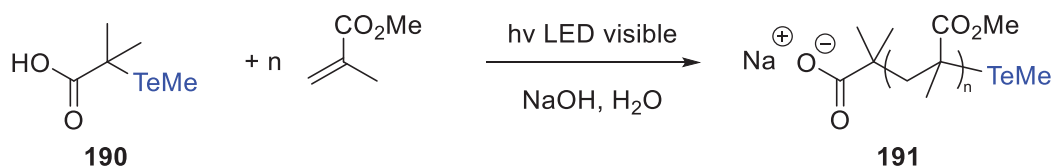


Schéma III.15 PhotoTERP en émulsion du MMA à l'aide d'un agent de transfert de chaîne sous irradiation visible

Les auteurs ont tout d'abord comparé le contrôle de la polymérisation en émulsion entre un amorçage thermique le 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) et un photoamorçage avec ce CTA. Dans les deux cas, ils obtiennent une conversion totale en 9h avec toutefois une meilleure dispersité *D* pour le processus de photoamorçage (1,36 contre 1,43), différence qui peut être attribuée à une diminution de la proportion de chaînes mortes en absence d'amorceur thermique. En effet, le processus de photoamorçage ne requiert aucune autre entité pour l'amorçage que le composé **190** puisque c'est un processus de type I. En amorçage thermique les tailles de particules sont un peu plus grandes que par

photoamorçage (342 nm contre 267 nm mesurées par DDL). De plus, il est nécessaire d'utiliser un photoamorceur hydrophile pour former un latex stable sans coagulum. En effet, en remplaçant la fonction acide de **190** par un ester, le CTA hydrophobe obtenu conduit à un latex moins stable (avec des coagulums observés) ainsi qu'à un moins bon contrôle ($D = 1,73$).

En présence du composé **190**, le contrôle temporel de la polymérisation a pu être démontré en alternant des périodes avec (ON) ou sans (OFF) irradiation. Ce phénomène a été également démontré par le groupe de Boyer ^[42] lors du procédé RAFT décrit précédemment. Globalement, le procédé développé conduit à la formation de latex de PMMA stables avec des diamètres de particule allant jusqu'à 270 nm et des taux de solide de 15%. Enfin, ce procédé permet la synthèse de copolymères à blocs. En effet, l'extrémité réactive portée par le polymère **191** a permis de faire croître un second bloc de poly(tert-butyle méthacrylate) de masse molaire contrôlée (Schéma III.16). La conversion du monomère est totale et s'accompagne d'une augmentation de la taille des particules, dont la distribution reste étroite.

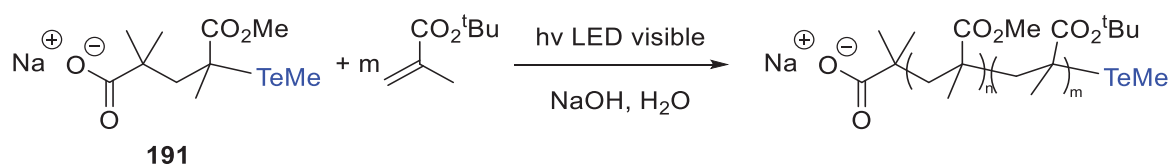


Schéma III.16 Photopolymérisation en émulsion d'un copolymère à l'aide d'un polymère CTA et de méthacrylate de butyle (BuMA)

Ainsi pour la première fois dans la littérature, grâce à un système de photoamorçage hydrophile, ils ont pu former par photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible un latex stable (sans coagulum) avec une conversion totale et ce pour un taux de solide maximum de 15%.

III.1.b.iv L'apport des NHC-Boranes à la photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible

Dès 2013, le laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) et l'IS2M se sont associés dans le cadre de la thèse de Frédéric Le Quémener ^[47] pour tenter d'utiliser les NHC-Boranes en particulier comme systèmes de photoamorçage en polymérisation en émulsion. Ce type de polymérisation en émulsion a été choisi car il représente un enjeu aussi bien académique qu'industriel. Comme nous l'avons détaillé dans la partie I.2.B.iv du chapitre I et développé dans la partie II.1.b.iii.3 du chapitre II, les NHC-Boranes ont prouvé leur efficacité dans la photopolymérisation de type II sous irradiation visible de monomères hydrosolubles (HEMA, HEA) dans l'eau ^[48] et pour la synthèse de résines et d'hydrogels. Forts de ces premiers résultats ^[48], les travaux de thèse de Le Quémener ont permis de développer un système de photoamorçage à base de NHC-Borane pour la polymérisation en émulsion ^[47]. Comme présenté au chapitre II, celui-ci est composé de l'acridine orange **192** servant à photoréduire le disulfure **193** (déprotoné par une base dans l'eau) pour former un radical thiyle qui va à son tour arracher un atome d'hydrogène au NHC-Borane soluble dans l'eau **127** et produire le radical NHC-Borane amorceur ^[50] (Schéma III.17).

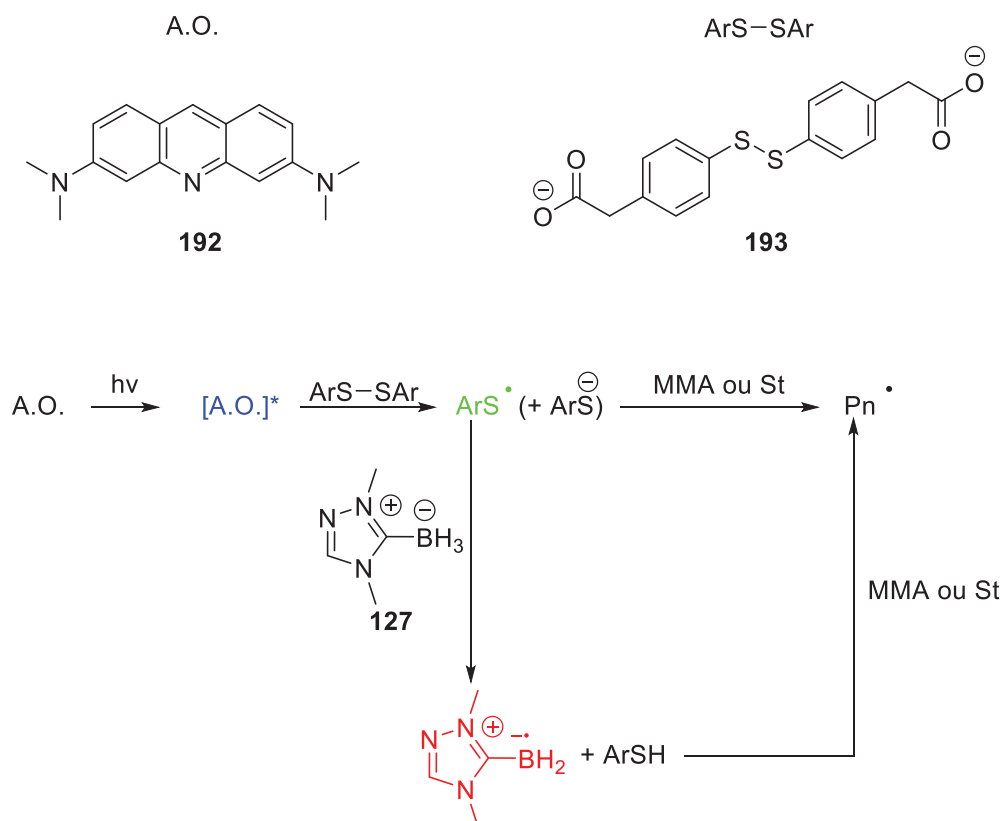


Schéma III.17 Système de photoamorçage tri-composants utilisant un NHC-Borane pour la polymérisation en émulsion du styrène ou du MMA

Photoactivé par une irradiation visible issue de LEDs, ce système a permis de photopolymériser en émulsion les monomères styrène (St) et MMA, en présence de SDS ^[47].

Comme nous avons pu le voir dans les sections précédentes, la littérature contient finalement peu de travaux sur la photopolymérisation en émulsion. L'usage d'une source UV requiert du matériel particulier et la taille des particules est limitée à une centaine de nm du fait de la diffusion. De plus, les taux de solide et les conversions restent faibles. Le choix d'une source d'irradiation visible semble plus adapté à la photopolymérisation en émulsion comme l'a aussi illustré le travail de Yamago et al. ^[45]. Il est ainsi possible d'obtenir des particules de plus de 200 nm de diamètre avec des taux de solide raisonnablement élevés (15%) tout en utilisant un équipement d'irradiation moins nocif, peu cher et facile à mettre en œuvre au laboratoire avec l'usage de LEDs. Cependant hormis cet exemple, développé en parallèle de notre étude, les systèmes introduits jusque là souffrent de différents problèmes tels que la nécessité d'utiliser des tensioactifs particuliers ^[43], le manque d'information sur les caractéristiques colloïdales des latex ^[44] ou encore la présence de coagulum ^[39] et des conversions incomplètes ^[38].

Les sections suivantes vont alors se concentrer à rappeler les principaux résultats des travaux de la thèse de F. Le Quéméner sur lesquels nous nous sommes appuyés pour poursuivre l'étude de ces systèmes et consolider la compréhension des mécanismes lors de la photopolymérisation du styrène et du MMA en présence de NHC-Boranes.

III.2. Photopolymérisation en émulsion du styrène à l'aide de NHC-Borane

III.2.a. Rappels sur les travaux antérieurs

III.2.a.i Optimisation du système d'éclairage et du système d'amorçage

Le réacteur de photopolymérisation en émulsion utilisé durant cette thèse, d'une contenance maximale de 200 mL, a été optimisé par Le Quéméner ^[47]. En effet, dans un souci d'éclairage en tout point du milieu réactionnel, ce dernier a utilisé un système de LEDs plutôt qu'un éclairage ponctuel permettant une meilleure homogénéisation de la pénétration de la lumière dans l'enceinte. Pour ce faire, une guirlande de LEDs (94 LEDs pour une luminosité de 1692 Lumens) est enroulée autour du réacteur (Figure III.16 gauche). Le spectre d'émission de la LED a été mesuré par l'équipe de Lalevée à l'IS2M (Figure III.16 droite) et il a été montré que celle-ci irradie uniquement dans le visible.

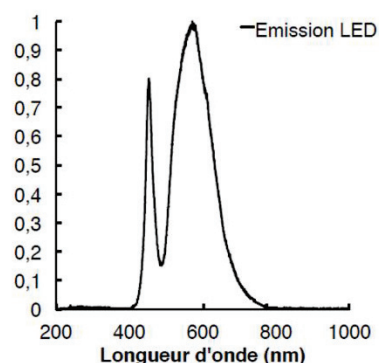


Figure III.16 Réacteur de photopolymérisation en émulsion utilisé par Le Quéméner avec le spectre d'émission d'une LED composant le ruban de LEDs

Une fois la source lumineuse choisie, Le Quéméner a optimisé la solubilité dans l'eau du système d'amorçage en partant des systèmes développés à l'origine en milieu homogène ^[49]. Pour cela, il a utilisé le NHC-Borane **127** déjà décrit pour sa solubilité dans l'eau ^[48] et a synthétisé le disulfure **193** qui grâce à ses groupements carboxyliques est totalement soluble dans l'eau en milieu basique. Le pK_A de cette espèce a été mesuré et est égal à 3,8. En utilisant le carbonate de sodium Na_2CO_3 , la photopolymérisation est totale et un latex stable est obtenu pour un pH final de 8,1. L'usage d'une base forte comme l'hydroxyde de potassium KOH augmente le pH final (11,0). La réaction de polymérisation est plus

lente et n'atteint qu'une conversion de 85%. Au vu de ces résultats, l'auteur a choisi pour le reste de ses travaux de prendre Na_2CO_3 comme base pour la solubilisation totale du coamorceur **192**.

III.2.a.ii Impact de chaque composé du système de photoamorçage sur le déroulement de la polymérisation

Le Quéméner a par la suite étudié en détail l'influence de la composition du système d'amorçage. Pour cela, il a comparé la photopolymérisation amorcée par le système complet avec des expériences de contrôle, c'est-à-dire en enlevant un à un les composés du système d'amorçage pour mieux comprendre leur impact. L'étude a été conduite pour une concentration en tensioactif constante égale à deux fois la CMC et sans faire varier la concentration du système d'amorçage, qui est la suivante : $[\mathbf{127}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $\mathbf{127} : \mathbf{193} = 2$ et $\mathbf{127} : \mathbf{193} = 100$ (ratio molaire). De même le taux de solide est constant et est égal à 20% en masse soit nettement plus haut que dans les précédents travaux de la littérature. L'évolution de la conversion pour ces différents systèmes est présentée sur la Figure III.17.

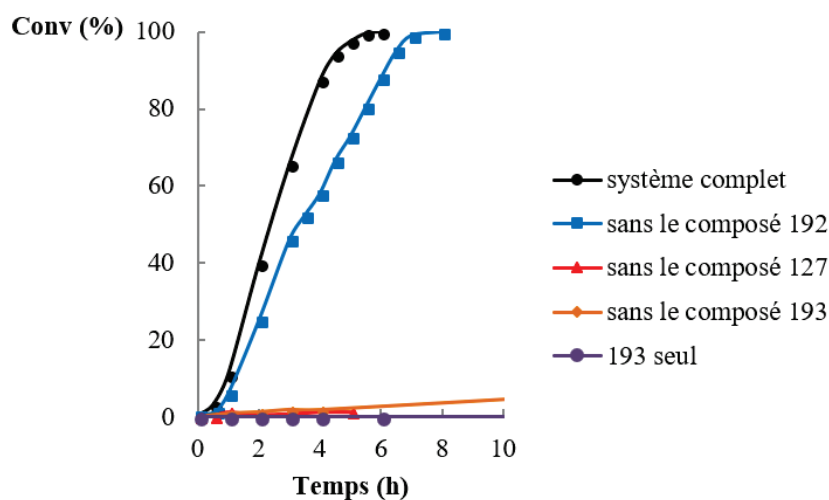


Figure III.17 Influence de la composition du système d'amorçage sur l'évolution de la conversion en fonction du temps lors de la photopolymérisation en émulsion du styrène, avec $[\text{SDS}] = 2\text{CMC}$ et taux de solide = 20% en masse

La photopolymérisation du styrène avec le système complet atteint 100% de conversion en 6 h. (Figure III.17, courbe noire) et conduit à la formation d'un latex stable. En enlevant l'acridine orange **192** à ce système, la polymérisation est plus lente mais totale au bout de 8 h (Figure III.17, courbe bleue). Le photoamorçage de la polymérisation est assuré par la coupure homolytique de la liaison S-S du composé **193**. La polymérisation est plus lente qu'avec le système complet, ceci s'expliquant par le fait que la coupure de la liaison S-S se fait loin de son maximum d'absorption (maximum d'absorption à 244 nm, déterminé dans le cadre de cette thèse). Le groupe de Barner-Kowollik a observé lors de photopolymérisations que leurs photoamorceurs étaient plus efficaces à des longueurs d'ondes beaucoup moins énergétiques que leur maximum d'absorbance ^[51]. Dans leur cas, ils ont examiné qu'avec des photoamorceurs ayant un maximum d'absorbance à 330 nm avec un coefficient d'extinction molaire ϵ de $1,75 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, les polymérisations les plus efficaces étaient obtenues pour une source d'irradiation unique à 405 nm. A cette longueur d'onde, ce coefficient ϵ n'est alors égal qu'à $2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, bien loin du maximum d'absorbance. Dans notre cas, il semble qu'il y ait suffisamment de radicaux thiyles générés dans cette plage de longueurs d'ondes (400 à 800 nm). Pour accentuer ces propos, l'équipe de Lalevée a regardé jusqu'à quelle longueur d'onde il était possible de couper la liaison S-S. Il s'avère que jusqu'à

une longueur d'onde de 470 nm (bien dans le visible) la coupure homolytique S-S est possible. Ainsi la formation d'espèces thiyles via la photoréduction du composé **193** par l'état triplet de l'A.O. semble plus efficace (maximum d'absorbance à 498 nm, cf partie III.2.b.i) que la coupure homolytique du composé **193** sous irradiation visible, expliquant probablement les différences de vitesses observées.

En enlevant le NHC-Borane **127**, la polymérisation n'a toujours pas démarré au bout de 6 h (Figure III.157 courbe rouge). A noter que des résultats similaires ont été observés en utilisant le disulfure seul comme système de photoamorçage (Figure III.17, courbe violette). Nous montrons ainsi que l'espèce thiyle formée ne peut pas amorcer de façon efficace la polymérisation du styrène en émulsion. Durant cette thèse, nous avons essayé de comprendre ce résultat singulier. En effet, ce résultat peut paraître surprenant, au vu des résultats que nous avons obtenus en photopolymérisation en masse (i.e. monomère et amorceur uniquement) avec la version organosoluble de **193**, le diphenyle disulfure **194**. En effet, nous avons obtenu dans ce cas une conversion de 45% au bout de 2,5 h. Cette différence de comportement peut avoir différentes origines. Tout d'abord, le groupe de Ito a mesuré les constantes de vitesse de la réaction d'addition réversible d'un radical thiyle sur différentes oléfines [52]. Pour le styrène, ils ont montré que la constante d'addition d'une espèce thiyle **195** (issue du diphenyle disulfure) était 20 fois plus grande que celle de la β -fragmentation (Schéma III.18). L'addition du thiyle semble donc prévaloir sur la réaction réversible de β -fragmentation. Cela dit, les auteurs notent également l'effet déterminant du solvant dans cette addition réversible. En étudiant l'addition du p-NH₂-C₆H₄-S[•] sur le styrène dans différents solvants, ils observent que plus le solvant est polaire, moins l'addition de cette espèce est rapide (constante d'addition de l'ordre de 10⁵ M⁻¹ s⁻¹ dans le cyclohexane contre 10² dans le DMSO). Par ailleurs, la concentration locale en monomère dans les deux systèmes (8,7 mol L⁻¹ en masse, 4,3 10⁻³ mol L⁻¹ dans la phase aqueuse de l'émulsion) impacte évidemment de manière différente les cinétiques de polymérisation. Ainsi, l'addition réversible d'un thiyle sur du styrène, l'effet du solvant ainsi que la solubilité du styrène dans l'eau, sont autant de paramètres qui peuvent expliquer l'absence de conversion du styrène lorsque la polymérisation en émulsion est conduite sans NHC-Borane.

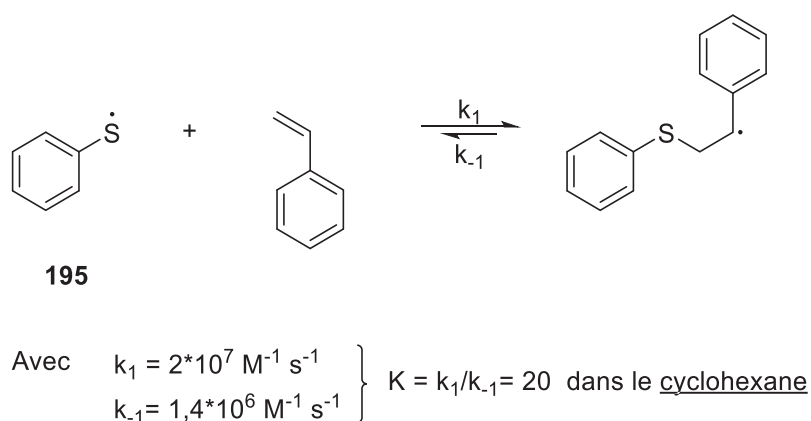


Schéma III.18 Addition réversible d'un thiyle sur une molécule de styrène et constantes de vitesse associées (issu de la référence [52])

Enfin, en enlevant le disulfure **193**, au bout de 6h aucune polymérisation n'est observée (Figure III.17, courbe orange). En effet, la photoréduction du NHC-Borane **127** n'est pas possible avec l'énergie fournie par **192** à l'état de triplet excité.

Pour finir, l'équipe de Lalevée a déterminé par photolyse laser éclair les différentes constantes pour le système complet dans l'eau. Les valeurs trouvées sont en accord avec les observations effectuées. La vitesse d'addition du radical thiyle sur le monomère styrène n'est pas mesurable, car la vitesse est inférieure à la limite de détection de la mesure (k_{add} inférieure à 10⁶ M⁻¹ s⁻¹), tandis que les vitesses de

transfert d'hydrogène du radical thiyle sur **127** ainsi que l'addition du radical boryle sur le styrène sont des étapes rapides (k_H et k_{add} supérieures $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Ainsi, le système complet est le plus efficace pour le photoamorçage d'une polymérisation en émulsion du styrène (Schéma III.19). La présence du photoréducteur **192** est donc primordiale pour assurer un photoamorçage efficace, le système sans acridine orange étant moins rapide et ne fonctionnant plus dès lors que le spectre d'émission de la source est au-delà de 470 nm.

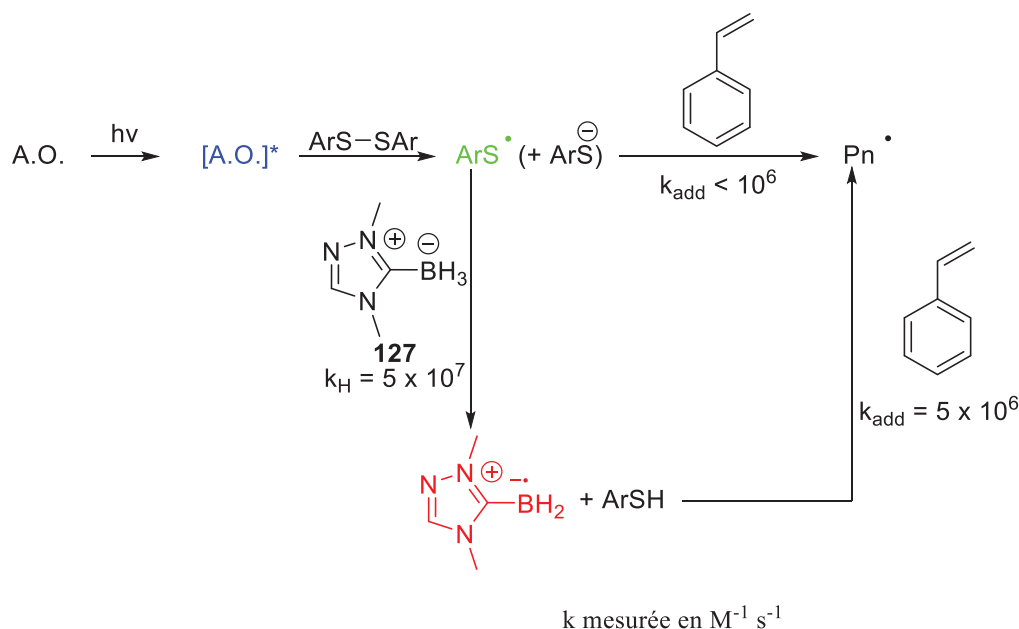


Schéma III.19 Système de photoamorçage le plus efficace pour la polymérisation en émulsion du styrène

III.2.a.iii Influences de différents facteurs (concentration en tensioactif, taux de solide) sur les propriétés des particules de latex formées

Après avoir étudié l'importance de chaque composé du système d'amorçage, Le Quémener a inspecté en premier l'influence de la quantité de tensioactif SDS (Tableau III.1).

Tableau III.1 Impact de la variation de la quantité de SDS sur la cinétique de polymérisation et sur les caractéristiques colloïdales des particules formées à base de styrène

[SDS] (CMC)	Temps (h)	Conversion ^(c) (%)	$D_z^{(a)}$ (nm)	Poly ^(a)	$N_{pz}^{(a)}$ (10^{17} cm^{-3})	$D_n^{(b)}$ (nm)	$D_w/D_n^{(b)}$ (nm)	$N_p^{(b)}$ (10^{17} cm^{-3})
0,50	50	86	330	0,03	0,2	294	1,01	0,2
0,75	16	100	184	0,03	0,5	153	1,03	0,8
1	9	92	183	0,02	0,5	94	1,32	4,0
1,5	8	100	142	0,03	1,2	80	1,24	6,8
2	6	100	112	0,02	2,5	67	1,30	9,9

(a) Mesurés par diffusion dynamique de la lumière

(b) Mesurés par microscopie électronique à transmission

(c) Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

Conditions : [NHC-Borane] = 1 mmol L^{-1} = $2 \times$ [disulfure] = $100 \times$ [A.O.] et taux de solide = 20%_m

Les tailles de particules, les indices de polydispersité (ou distribution de taille) et le nombre de particules ont été déterminés par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) et par Microscopie Electronique à Transmission (MET). Les deux mesures conduisent à des observations différentes. En effet, pour la DDL, la taille (D_z) est toujours plus élevée et la distribution de taille (illustrée par la valeur Poly) plus fine (en DDL plus l'indice est proche de 0 plus la distribution de taille des particules est étroite) que pour la MET, qui donne accès à un diamètre moyen en nombre (D_n) et en masse (D_w) ainsi qu'à un indice de dispersité (D_w/D_n). Ces différences sont liées à la technique d'analyse. En effet, la DDL fournit une analyse globale de l'échantillon mais la détection des petites particules peut être "masquée" par la présence des plus grosses, alors que la MET permet une observation directe des particules, limitée toutefois à une fraction seulement de l'échantillon. Ainsi pour un échantillon avec des tailles de particules très différentes, les différences d'analyses entre la DDL et la MET seront exacerbées. Nous avons fait le choix de considérer essentiellement les analyses MET pour le reste de la discussion.

Comme habituellement observé lors d'une polymérisation en émulsion amorcée thermiquement par exemple, la taille des particules et la vitesse de polymérisation suivent logiquement la variation de la concentration en tensioactif. Pour des concentrations en SDS inférieures à la CMC, des particules de tailles élevées allant jusqu'à 300 nm (0,5 CMC) sont formées, alors que des particules plus petites sont observées lorsque la concentration en SDS augmente (67 nm pour 2 CMC). De la même manière, le nombre de particules N_p diminue avec la diminution de la quantité de tensioactif ($0,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à 0,5 CMC vs $9,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à 2 CMC). En effet, moins il y a de tensioactif dans le milieu réactionnel, plus la surface qu'il est possible de stabiliser est faible, entraînant alors une diminution du nombre de particules.

Les suivis cinétiques réalisés par Le Quémener montrent, quant à eux, une diminution de la vitesse de polymérisation et une augmentation de la taille des particules à mesure que diminue la quantité de tensioactif. En effet, alors qu'une conversion totale est atteinte en 6 h pour une concentration de SDS égale à 2 fois la CMC, après 50 h la conversion n'atteint que 86% à 0.5 CMC. Un tel ralentissement peut s'expliquer par deux mécanismes. Premièrement, comme vu dans l'équation III.2, la vitesse de polymérisation est proportionnelle au nombre de particules, il est donc logique d'avoir des vitesses de polymérisation plus faibles lorsqu'il y a moins de particules dans le milieu, c'est-à-dire, lorsque la quantité de tensioactif est plus faible. De plus, il faut prendre en compte le changement de nucléation qui s'opère en dessous de la CMC. En effet, comme décrit dans la partie III.1.a.i, ici la formation des particules se fait par nucléation homogène (i.e. la nucléation est dictée par la précipitation de l'oligoradical pour former la particule, cette particule étant ensuite stabilisée par les charges de l'amorceur et du tensioactif). Ce retard important vient donc de la faible stabilisation des chaînes et des particules formées via le NHC-Borane (non chargé) par rapport à celle apportée classiquement par des amorceurs comme le KPS qui possèdent des charges anioniques permettant de stabiliser davantage les oligoradicaux en croissance dans l'eau. Ainsi, les particules prennent plus de temps à se former et à se stabiliser, et il y a donc un ralentissement de la polymérisation.

Enfin, il est à noter qu'il existe deux comportements distincts du système au-dessus et en dessous de la CMC (Figure III.18).

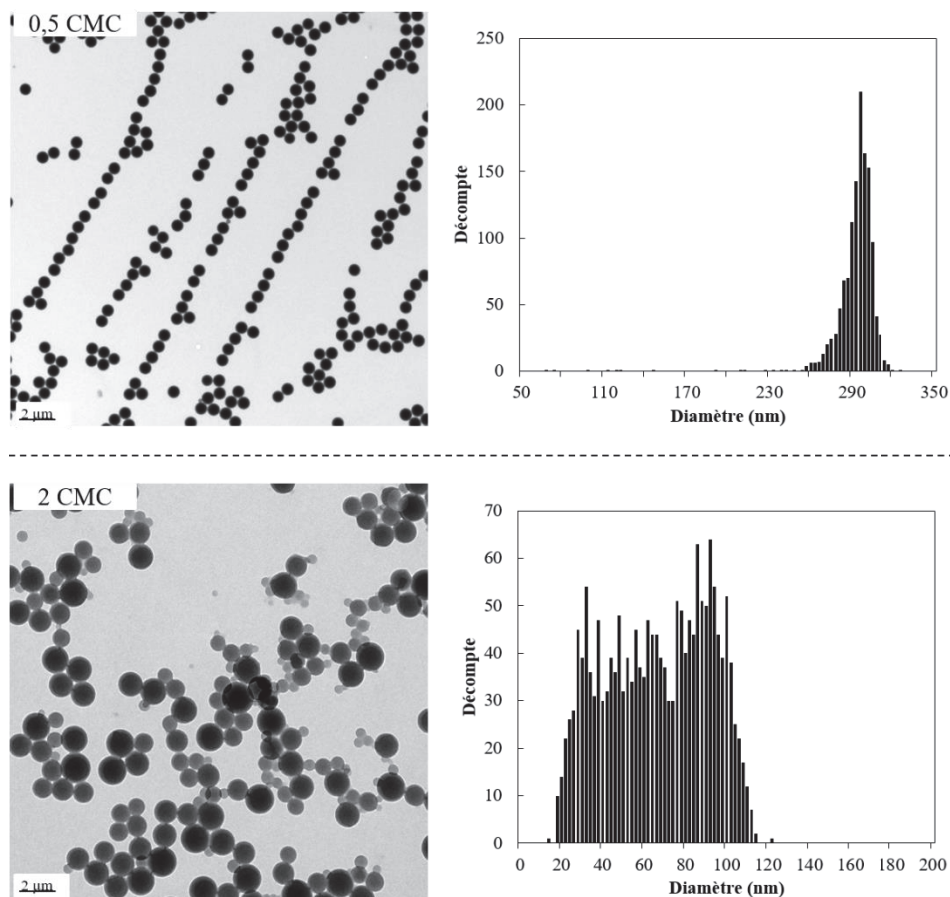


Figure III.18 Clichés de MET et histogrammes associés pour deux concentrations en tensioactif différentes (0,5 CMC en haut vs 2 CMC en bas) lors de la photopolymérisation du styrène amorcée par le système complet (issu de la référence [47])

En effet, en dessous de la CMC, la distribution de taille des particules est très étroite ($D_w/D_n = 1,01$ pour $[SDS] = 0,5$ CMC) alors qu'au-dessus de la CMC la distribution est beaucoup plus large ($D_w/D_n = 1,30$ pour 2 CMC). Cette différence peut s'expliquer par une faible concentration en amorceur dans le milieu, provoquant ainsi une nucléation plus lente, et probablement continue, conduisant à la production régulière de nouvelles particules, situation qui est problématique lorsqu'on se trouve au-dessus de la CMC où la présence de micelles favorise cette nucléation continue. En effet, en dessous de la CMC, le nombre de particules formées est plus faible, la phase de nucléation est donc réduite par rapport à celle au-dessus de la CMC, où la nucléation micellaire est effective tant qu'il y a des micelles de tensioactifs. De plus, la mesure du nombre de particules est dès lors assez critique au-dessus de la CMC, puisqu'elle prend en compte un diamètre moyen. Ce calcul est donc d'autant plus faussé que la polydispersité est élevée.

Des distributions si larges ne sont généralement pas observées lors de la polymérisation en émulsion du styrène conduite avec des amorceurs thermiques ou rédox, pour lesquels la distribution est étroite quelle que soit la concentration de SDS. Dans le cadre de nos travaux, nous avons donc conduit une comparaison systématique entre amorçage thermique et photochimique, détaillée dans la section III.2.b.v.

Comme nous le verrons un peu plus loin (III.2.b.iv), nous avons également tenté de resserrer ces distributions de taille en jouant sur la concentration en amorceur.

Le Quéméner a ensuite étudié la variation du taux de solide. En effet, dans de nombreux domaines d'application ^[1] (comme les cosmétiques, les revêtements ou les adhésifs), les taux de solide requis sont $\geq 30\%$. En maintenant constantes les concentrations de SDS (2 CMC) et du système photoamorceur, il a fait varier le taux de solide de 13% à 31% (Tableau III.2).

Tableau III.2 Evolution de la conversion, de la taille et de la distribution de taille des particules en fonction du taux de solide

Taux de solide (%)	Temps (h)	Conversion (%)	D_n (nm)	D_w/D_n (nm)	N_p (10^{17} cm^{-3})
13	4	97	46	1,52	2,4
20	6	100	67	1,30	9,9
26	10	100	81	1,37	0,9
31	11	100	68	1,71	1,8

Conditions : $[\text{NHC-Borane}] = 1 \text{ mmol L}^{-1} = 2 \times [\text{disulfure}] = 100 \times [\text{A.O.}]$ et quantité de tensioactif = 2 CMC

Chaque polymérisation conduit à l'obtention de latex stables sans coagulum et ce même avec des taux de solide supérieurs à 30%. La vitesse de polymérisation diminue avec l'augmentation du taux de solide. En effet, pour un taux de solide de 13%, la polymérisation est finie au bout de 4 heures contre 11h pour le taux de solide le plus élevé (31%). Cela peut être dû, comme vu précédemment, à la quantité de radicaux formés. Par ailleurs, en augmentant le taux de solide, le monomère à consommer dans le milieu est plus important ce qui peut nécessiter un temps de polymérisation plus long. En effet, le rapport molaire monomère/amorceur diminue quand le taux de solide augmente. Ainsi les vitesses de polymérisation diminuent également.

La taille de particules augmente de 46 à 81 nm entre 13% et 26% de taux de solide. Cette observation est attribuable à la concentration de SDS constante dans le cadre de ces expériences. Ainsi, la surface de stabilisation disponible (issu de la [SDS]) est constante alors que la fraction de phase dispersée à stabiliser augmente avec l'augmentation du taux de solide. Ceci n'est pour autant pas vérifié à un taux de solide de 31% (68 nm de diamètre contre 81 pour un taux de solide de 26%).

De plus, si le diamètre moyen des particules D_n augmente, le nombre de particules est censé diminuer. Pour autant, cet aspect n'est pas vérifié pour le taux de solide de 20% ($9,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ particules contre $2,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour 13%). Toutefois, il est possible que le calcul du nombre de particules ne soit pas très fiable, car la distribution de taille est large quel que soit l'échantillon (1,30 à 1,71). Enfin, pour le taux de solide de 31%, la distribution de taille des particules est encore plus large que pour les autres expériences, de la même manière que pour l'aspect cinétique, le rapport de concentration d'amorceur vis-à-vis du monomère est plus faible à ce taux de solide ($2,4 \times 10^{-4}$) que pour des taux de solides inférieurs ($7,02 \times 10^{-4}$ pour un taux de solide de 13%). Il est possible aussi que la turbidité du milieu, qui augmente avec l'augmentation du taux de solide, joue également un rôle dans la polymérisation ; la source lumineuse pénétrant donc de façon moins efficace dans le milieu ^{[19]c}. Cela peut impliquer une étape de nucléation plus longue et donc une polydispersité plus grande.

En résumé, Le Quéméner a développé un système de photopolymérisation en émulsion innovant amorcé par des NHC-Boranes sous lumière visible, qui permet d'obtenir des latex de polystyrène avec des taux de solide jusque-là non atteints (31%) et des diamètres de particules variables compris entre 50 et 300

nm. Ces dernières particules sont les plus grandes particules stables reportées à ce jour par photopolymérisation en émulsion.

Nous verrons donc dans la partie suivante les études conduites durant cette thèse afin d'approfondir la compréhension des mécanismes mis en jeu dans ce procédé et l'influence des paramètres de synthèse et en particulier la nature du monomère.

III.2.b. Vers une meilleure compréhension du mécanisme de la photopolymérisation en émulsion du styrène amorcée par des NHC-Boranes

III.2.b.i Préambule

Le système de photoamorçage retenu dans cette thèse est identique à celui de Le Quéméner : acridine orange (**192**) comme photoréducteur, et disulfure **193** et NHC-Borane **127** comme photoamorçeurs. De même, le tensioactif SDS servira à la stabilisation des particules en croissance et du latex final. Les rapports de concentrations molaires du système d'amorçage ont été fixés et sont les suivants : **127** : **193** = 2 et **127** : **192** = 100 (sauf indications contraires). Le taux de solide visé sera systématiquement de 20%. Il est à noter que durant cette thèse, le ruban composé de 94 LEDs utilisé par Le Quéméner a été changé pour un système plus lumineux (3133 Lumens) avec de la même manière un spectre large uniquement dans le visible mesuré par l'équipe de Lalevée à l'IS2M (Figure III.19). Il est important de noter que par souci de comparaison, nous avons au préalable reproduit certaines expériences effectuées par Le Quéméner qui sont en tout point comparables avec ses résultats. Cela étant, nous n'avons pas pu déterminer la variation de l'intensité lumineuse émise à l'intérieur du réacteur. D'une part les systèmes de mesure disponibles saturent avec la puissance des LEDs utilisées et d'autre part, nous n'avons pas trouvé à ce jour un moyen de mesure *in situ* performant permettant de déterminer la quantité de lumière émise au sein du réacteur.

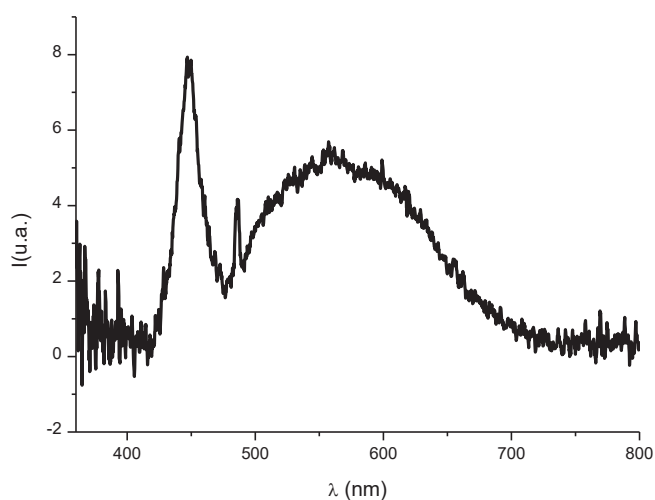


Figure III.19 Spectre d'émission d'une LED du ruban enroulé autour de notre réacteur de photopolymérisation

En complément, nous avons mesuré par spectroscopie UV-Vis l'absorbance des trois composés dans l'eau (Figure III.20).

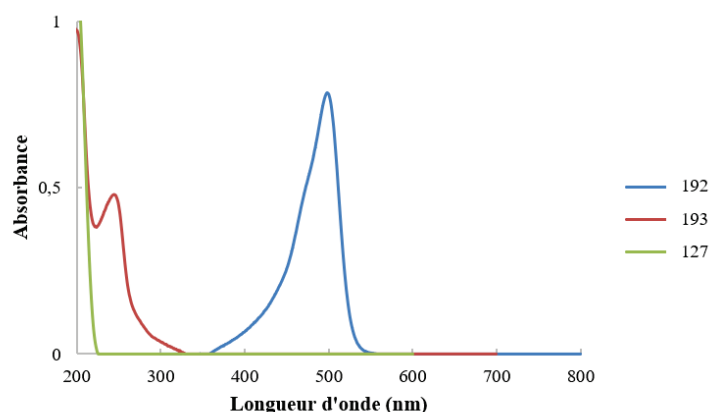


Figure III.20 Spectre d'absorbance des différents constituants du système

Ainsi, le maximum d'absorption pour l'acridine orange **192** est observé pour une longueur d'onde de 498 nm, alors que pour le disulfure **193** le maximum d'absorption se situe à 244 nm, c'est à dire dans les UVs. Enfin, il est à noter que le composé NHC-Borane **127** n'absorbe pas en UV-Visible.

Pour finir, le coefficient de partage du photoréducteur **192** a été mesuré durant cette thèse par spectroscopie UV-Vis. Le rapport des concentrations entre la phase aqueuse et la phase organique est de 167, mettant ainsi en évidence une solubilité bien plus importante de ce composé en milieu aqueux.

III.2.b.ii Influence de la solubilité du système d'amorçage

Comme nous l'avons mentionné plus haut, Le Quéméner a mis au point un système d'amorçage hydrosoluble pour garantir une photopolymérisation en émulsion rapide et efficace. Il ne s'est cependant pas attardé à regarder l'influence de la solubilité du système d'amorçage sur les particules formées. Ainsi, nous avons débuté nos travaux par une étude comparative de l'efficacité du système complet soluble dans l'eau avec sa version organosoluble (Figure III.21).

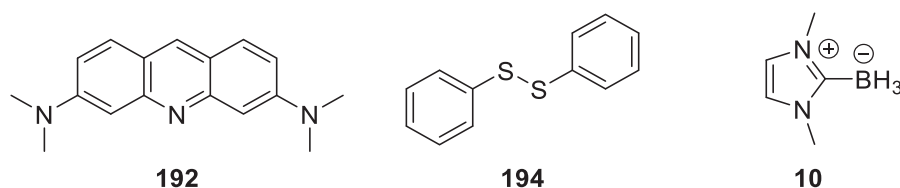


Figure III.21 Système de photoamorçage complet organosoluble pour la photopolymérisation en émulsion du styrène

En remplaçant le disulfure **193** par **194** et le NHC-Borane **127** par **10**, les propriétés de solubilité dans l'eau sont changées. Comme en polymérisation en émulsion, l'amorçage a lieu dans la phase aqueuse, l'utilisation d'un système organosoluble devrait influencer le déroulement de la polymérisation. Les expériences portant sur la comparaison de ces deux systèmes sont rassemblées dans le Tableau III.3. Nous avons regardé principalement l'influence de la nature du système amorceur sur la stabilité des particules de latex formées ainsi que sur la taille et la distribution de taille des particules.

Tableau III.3 Impact du système d'amorçage sur la conversion et la taille des particules lors de la photopolymérisation en émulsion du styrène

Syst. amorceur	[SDS] (CMC)	Temps (h)	Conversion (%)	D_z (nm)	Poly	N_{pz} (10^{17} cm^{-3})
Hydrosoluble	2	6	100	112	0,02	2,5
Organosoluble	2	6	42	93	0,05	0,2
Organosoluble	16,5	4,5	97	66	0,11	1,2

D_z , Poly et N_{pz} mesurées par DDL

Conditions : [NHC-Borane] = 1 mmol L⁻¹ = 2 x [disulfure] = 100 x [A.O.] et taux de solide = 20%_m

Toutes conditions étant égales par ailleurs, l'utilisation du système organosoluble conduit à une conversion de seulement 42% au bout de 6 h au lieu de 100% pour le système hydrosoluble. La taille des particules est un peu plus faible tandis que la polydispersité est plus élevée. En effet, le carbène-Borane **10** étant plus hydrophobe, la diffusion de l'amorceur vers l'eau se fait plus difficilement ce qui implique un photoamorçage plus lent. Il est aussi possible que l'amorçage ait lieu dans les micelles mais qu'il soit très lent car les espèces NHC-Borane et disulfure se retrouvent principalement dans les gouttelettes de monomère, il y a donc une faible proportion de radicaux amorceurs ce qui diminue donc la vitesse de polymérisation. Pour obtenir une conversion totale et un latex stable, nous avons dû augmenter la quantité de tensioactif, équivalent à 16,5 CMC, ce qui est proche des conditions de polymérisation en microémulsion (nous n'avons cependant pas regardé la stabilité initiale de ce type d'émulsion). Ce procédé permet d'obtenir un latex stable avec une conversion quasi-totale en 4h30. De plus, nous observons bien des tailles de particules plus faibles (66 nm contre 112 nm mesuré en DDL), ce qui montre bien une polymérisation possiblement localisée dans les micelles de tensioactif ou des microgouttelettes de monomère (où le disulfure et le NHC-Borane iraient plus facilement). Cela étant, il est possible que la nucléation soit continue au vu de la polydispersité élevée (0,11 mesurée en DDL).

Ce système organosoluble est donc performant pour des taux de solide élevés (proche de la microémulsion), il permet l'obtention de latex stables sans formation de coagulum, contrairement à la plupart des travaux présentant des systèmes de photoamorçage organosoluble en émulsion ^{[38]-[39]}. Cela étant, la quantité de tensioactif à utiliser et la polydispersité sont élevées, et nous n'avons donc pas poursuivi l'étude plus loin.

III.2.b.iii Influence de la concentration du système d'amorçage

Comme mentionné précédemment, l'utilisation du système d'amorçage à base de NHC-Borane amène à une nucléation lente et continue des particules, conduisant notamment à une large distribution de taille au-dessus de la CMC. Dans le but de favoriser la nucléation, nous avons doublé la concentration molaire des amorceurs **127** et **193** pour les concentrations en tensioactif de 0,5 CMC et 2 CMC (Tableau III.4).

Tableau III.4 Effet de la concentration en amorceur en dessous et au-dessus de la CMC lors de la photopolymérisation en émulsion du styrène

[SDS] (CMC)	Temps (h)	Conversion (%)	D_z (nm)	Poly	D_n (nm)	D_w/D_n (nm)	N_p (10^{17} cm^{-3})
0,5	50	75	311	0,01	277	1,01	0,01
2	6	96	109	0,03	91	1,10	0,64

Conditions : [NHC-Borane] = 2 mmol L⁻¹ = 2 x [disulfure] = 100 x [A.O.] et taux de solide = 20%_m

Pour la concentration en tensioactif égale à 0,5 CMC, il n'y a pas d'amélioration sur le plan de la distribution de taille des particules (celle-ci ayant déjà été présentée comme monodisperse). Pour autant, la conversion finale est réduite lorsque les concentrations en NHC-Borane et en disulfure sont doublées (passant de 86% dans les conditions standard à 75% en doublant la concentration d'amorceur). Pour la concentration à 2 CMC, nous observons une légère diminution de la conversion finale (96% au bout de 6h au lieu de 100%), les courbes de conversion en fonction du temps étant identiques jusqu'à 50% de conversion (Figure III.22).

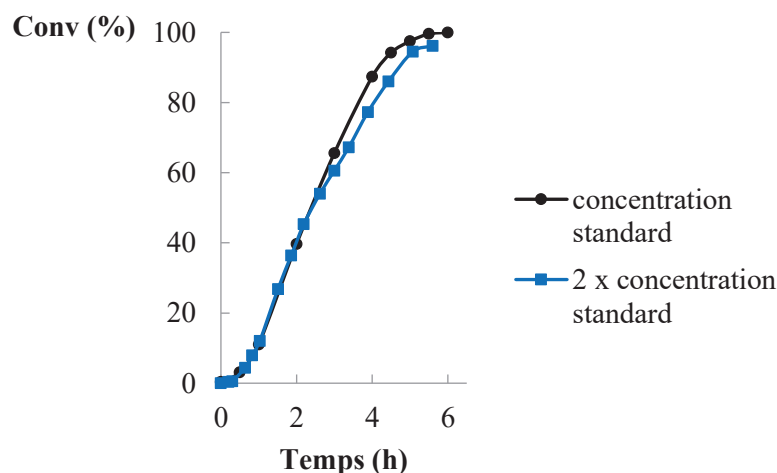


Figure III.22 Dépendance de la conversion en fonction du temps lors de la photopolymérisation en émulsion du styrène pour des concentrations en NHC-Borane et disulfure différentes avec une concentration en tensioactif fixe (égale à 2 CMC) et un taux de solide fixe (20% en masse)

Néanmoins, la distribution de taille des particules à 2 CMC diminue (D_w/D_n passe de 1,30 à 1,10). Toutefois, la taille des particules est plus grande ($D_n = 91$ nm *versus* 67 nm) et le nombre de particules est plus petit ($N_p = 0,64 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ *versus* $9,9 \cdot 10^{17}$ cm⁻³). Il est nécessaire de faire attention quant à l'interprétation de ce dernier paramètre puisque, la polydispersité est plus étroite que dans le cas de Le Quémener. En ce qui concerne les tailles de particules plus grandes, il est possible qu'en fin de polymérisation des phénomènes de coagulation de particules apparaissent. En effet, en augmentant la concentration en amorceur, nous augmentons la formation d'oligoradicaux formés et donc de ce fait la formation de particules à l'instant initial. Les charges du tensioactif ne suffisant pas à la fin de la polymérisation, les particules coaguleraient entre elles pour permettre de diminuer la surface à stabiliser, ce qui engendrerait une augmentation de la taille des particules (Figure III.23).

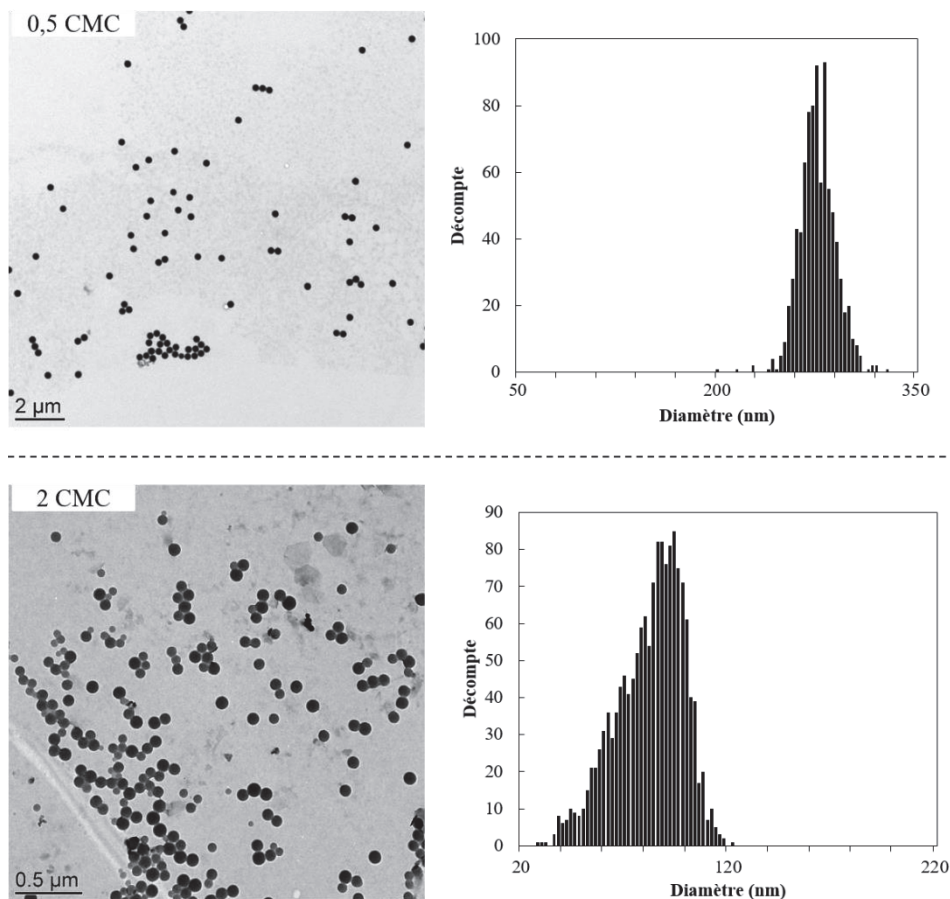


Figure III.23 Effet de la quantité d’amorceur sur la taille et la distribution de taille des particules lors de la photopolymérisation en émulsion du styrène avec le système complet

III.2.b.iv Influence de la lumière => ON/OFF

Nous avons aussi voulu regarder s’il était possible d’avoir un contrôle temporel de la photopolymérisation comme cela a été démontré dans d’autres travaux ^[45]. Pour cela, nous avons effectué une polymérisation du styrène dans les conditions standard : avec la concentration en NHC-Borane égale à 10^{-3} mol L⁻¹ et les mêmes rapports de concentration, $[\text{NHC-Borane}] = 2 \times [\text{disulfure}] = 100 \times [\text{A.O.}]$ avec un taux de solide de 20% et $[\text{SDS}] = 2 \times \text{CMC}$. En appliquant la même méthode de ON/OFF décrite dans la partie bibliographique (ON : faisceau lumineux actif, OFF : aucune lumière), nous avons pu observer un parfait contrôle de la polymérisation au cours du temps (Figure III.24).

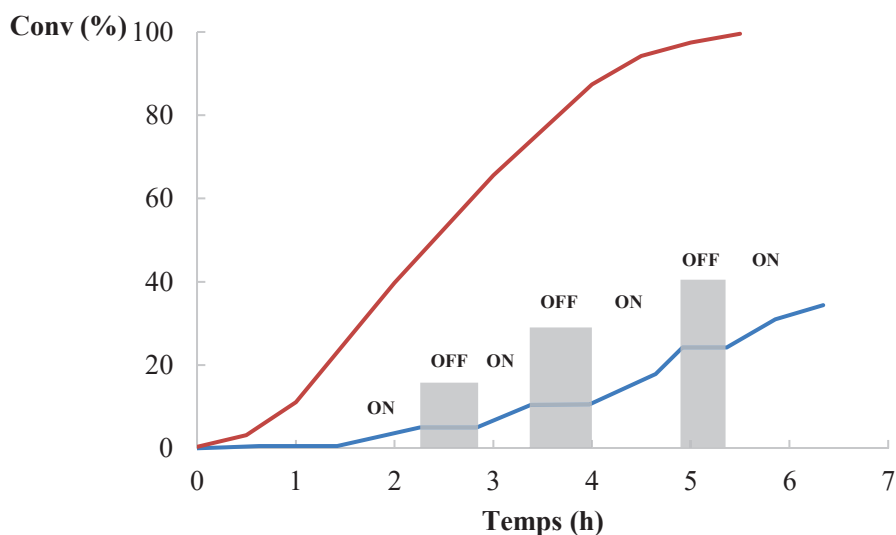


Figure III.24 Impact de l'irradiation sur la photopolymérisation du styrène avec des périodes ON et des périodes OFF (courbe bleue) et une période d'irradiation continue tout au long de la polymérisation (courbe rouge)

En effet, dès lors que la source lumineuse est éteinte, aucune polymérisation n'a lieu. Cela étant, en comparant la cinétique d'irradiation continue (Figure III.24 courbe rouge) avec celle obtenue avec des périodes ON/OFF (Figure III.24 courbe bleue), notamment les pentes des courbes, il est possible de percevoir des vitesses de polymérisation plus faibles dans le mode ON/OFF qu'en irradiation continue. Le temps de latence semble être proportionnel au temps durant lequel la source lumineuse est éteinte (mode OFF). Cela se traduit sur la courbe par une pente plus faible (comparé l'intervalle ON compris le temps à 3 heures au mode ON compris entre 4 et 5 heures).

III.2.b.v Comparaison entre amorçage thermique et photochimique

Dans le but de comparer nos conditions d'amorçage avec celles classiquement utilisées en polymérisation en émulsion, nous avons sélectionné un amorceur thermique connu, le persulfate de potassium (KPS), et conduit trois expériences avec différentes concentrations en tensioactif, pour un taux de solide constant de 20% en masse dans le même réacteur à 70°C (Tableau III.5). Ces expériences ont été conduites avec une concentration 4,6 fois plus importante que celle de notre système d'amorçage photochimique (4,6 mmol L⁻¹) ce qui correspond aux conditions habituellement utilisées au laboratoire pour un amorçage thermique.

Tableau III.5 Différences entre amorçage photochimique et amorçage thermique

Système d'amorçage	[SDS] (CMC)	Temps (h) ^(c)	D_n (nm)	D_w/D_n (nm)	M_n (kg mol ⁻¹) ^(d)	\bar{D} ^(d)
Photochimique ^(a)	0,75	16	153	1,03	3400	n.d. ^(e)
Photochimique ^(a)	1	9	94	1,32	2700	n.d. ^(e)
Photochimique ^(a)	2	6	67	1,30	1600	n.d. ^(e)
Thermique ^(b)	0,75	3,5	79	1,06	1200	1,75
Thermique ^(b)	1	0,8	69	1,06	340	2,29
Thermique ^(b)	2	0,6	52	1,06	330	2,07

(a) [NHC-Borane] = 1 mmol L⁻¹ = 2 x [disulfure] = 100 x [A.O.] et taux de solide = 20%_m et T = 25°C

(b) [KPS] = 4,6 mmol L⁻¹ et T = 70°C

(c) Temps nécessaire pour obtenir une conversion totale

(d) Mesurée en chromatographie d'exclusion stérique

(e) Non défini car au-dessus de la limite d'exclusion des colonnes

Les polymérisations amorcées par le KPS sont systématiquement plus rapides que celles amorcées par le système photochimique (de 4 fois à 10 fois plus rapide en fonction de la concentration en tensioactif). En accord avec ces observations, pour une concentration donnée de SDS, la taille des particules est toujours plus petite (Figure III.25), et par conséquent le nombre de particules plus élevé, en présence de KPS.

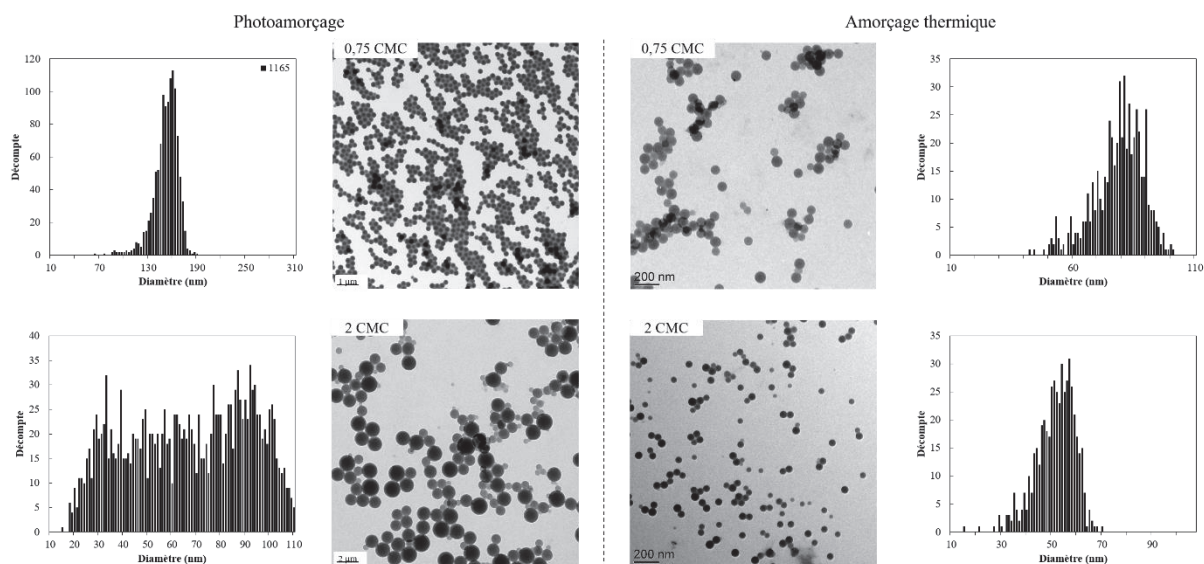


Figure III.25 Images de MET et histogrammes associés des particules de polystyrène formées par amorçage photochimique (à gauche) et thermique (à droite)

De plus, la distribution de taille des particules est plus étroite et ne souffre pas de la discontinuité évoquée précédemment au-dessus et en dessous de la CMC. Ce phénomène est exacerbé au-dessus de la CMC ($D_w/D_n = 1,30$ pour 2 CMC dans le cas de l'amorçage photochimique contre 1,06 pour l'amorçage thermique), ce qui peut être imputé à la moins bonne stabilisation apportée par l'amorceur NHC-Borane qui ne comporte pas de charge, contrairement au KPS. Par ailleurs, nous avons aussi

mesuré la masse molaire des chaînes polymère formées, par chromatographie d'exclusion stérique. Nous observons que la masse molaire moyenne en nombre, M_n , est beaucoup plus importante pour notre système de photoamorçage que pour les polymérisations amorcées thermiquement (Figure III.26), et ce quelle que soit la concentration en tensioactif.

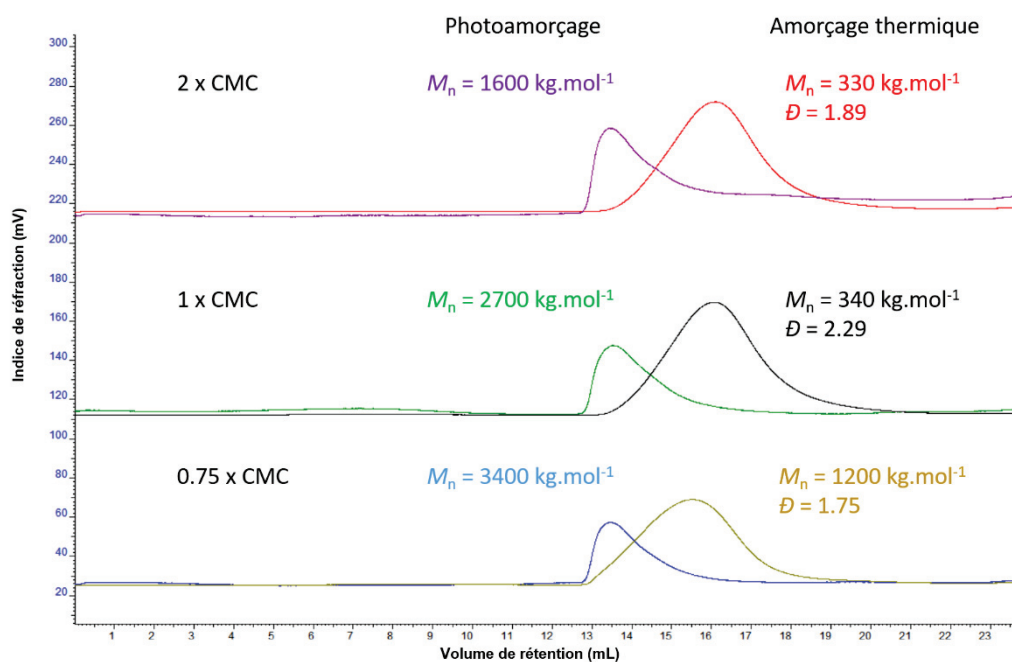


Figure III.26 Courbes de chromatographie d'exclusion stérique des chaînes de polymère obtenues par amorçage photochimique (à gauche) et thermique (à droite) pour différentes concentrations en tensioactif

De plus, on observe pour le système photochimique, les masses molaires mesurées sont supérieures à la limite d'exclusion stérique des colonnes ($2,5 \times 10^3$ kg mol⁻¹). C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas indiqué les valeurs de dispersité qui sont entachées d'erreur (Tableau III.5). Cependant, les deux systèmes diffèrent par leur concentration initiale en amorceur ($[KPS] = 4,6 \times [NHC-Borane]$) et ne sont donc pas tout à fait comparables. Nous avons donc conduit une photopolymérisation à 2 CMC avec une concentration molaire en photoamorceur identique à la concentration en KPS. Nous observons toujours des M_n plus élevés qu'en thermique (470 kg mol⁻¹ en photoamorçage contre 340 en amorçage thermique). La dispersité est quant à elle égale à $1,86$ contre $2,07$ avec le système thermique. Nous n'avons cependant pas regardé plus en profondeur cette différence notable entre les deux procédés qui peut être due aussi bien aux charges apportées par l'amorceur thermique qu'à la pénétration de la lumière dans le réacteur ou encore à la distribution de phase de notre système d'amorçage (le NHC-Borane pouvant être partagé entre la phase aqueuse et la phase organique) différente de l'amorçage thermique (KPS uniquement dans la phase aqueuse).

Il faut néanmoins noter que ces deux systèmes ne fonctionnent pas chimiquement de la même manière, ni dans les mêmes conditions (température de 70°C en thermique alors que la réaction se fait à température ambiante pour le photoamorçage). Plusieurs paramètres restent à développer pour l'obtention d'un système aussi efficace d'un point de vue cinétique que l'amorçage thermique. Le système de photoamorçage est néanmoins très intéressant, que ce soit pour l'aspect du contrôle temporel de la réaction (cf. section III.2.b.iv), que pour son coût énergétique plus faible (usage de LEDs très abordables sans utilisation d'un système de chauffage). L'une des pistes est la création d'un réacteur photochimique permettant une meilleure pénétration de la lumière.

Toutefois, les travaux de Frédéric Le Quémener^[47] ainsi que ceux effectués pendant cette thèse ont déjà permis de montrer la robustesse du système pour l'obtention de latex stables de polystyrène, avec des conversions totales, des taux de solide élevés et des tailles de particules jamais atteintes à ce jour par amorçage photochimique. Afin d'en renforcer l'intérêt, ce système a été transposé à un autre monomère couramment utilisé en polymérisation en émulsion, le méthacrylate de méthyle.

III.3. Photopolymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle

III.3.a. Rappels sur les travaux antérieurs

Le Quémener a conduit une étude préliminaire sur la polymérisation du MMA que nous avons reprise dans cette thèse. En utilisant systématiquement le système complet pour la photopolymérisation en émulsion du MMA, il a étudié l'influence de la quantité de tensioactif puis celle du taux de solide.

III.3.a.i Influence de la quantité de tensioactif

L'influence de la quantité de tensioactif sur la vitesse de polymérisation et son impact sur la taille et la distribution de taille des particules ont été étudiés en utilisant une concentration en système amorceur similaire à celle utilisée pour le styrène ($[\text{NHC-Borane}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$) (Tableau III.6).

Tableau III.6 Influence de la quantité de tensioactif sur la photopolymérisation en émulsion du MMA avec le système complet

[SDS] (CMC)	Temps (h)	Conversion (%)	$D_z^{(a)}$ (nm)	Poly ^(a)	$N_{pz}^{(a)}$ (10^{17} cm^{-3})	$D_n^{(b)}$ (nm)	$D_w/D_n^{(b)}$ (nm)	$N_p^{(b)}$ (10^{17} cm^{-3})
0,25	7,5	89	154	0,05	0,8	128	1,17	1,4
0,5	5	100	110	0,06	2,6	66	1,45	12,0
1	4,0	100	90	0,09	4,9	54	1,37	20,5
1,5	2,5	100	72	0,10	9,0	34	1,50	86,7
2	2,3	100	60	0,08	15,9	35	1,37	78,0

(a) Mesurés par DDL

(b) Mesurés par MET

Conditions : $[\text{NHC-Borane}] = 1 \text{ mmol L}^{-1} = 2 \times [\text{disulfure}] = 100 \times [\text{A.O.}]$, taux de solide = 20%, pH = 11

Les tendances observées avec le MMA sont similaires à celles du styrène. La taille des particules diminue pendant que la vitesse de polymérisation augmente lorsque la concentration en SDS augmente. De même, toutes les polymérisations (à l'exception de celle effectuée à 0,25 CMC) mènent à des conversions totales et à l'obtention de latex stables. Tout comme précédemment, le diamètre des particules mesuré par DDL est plus élevé que celui déterminé par MET.

Cependant, il existe des différences notables entre les deux monomères. La vitesse de polymérisation est plus faible pour le styrène que le MMA. En effet, il faut 6 h pour arriver à conversion totale (pour $[\text{SDS}] = 2 \text{ CMC}$) contre seulement 2,3 h dans le cas du MMA. De plus les tailles de particules mesurées par MET (ou cryo-MET) et DDL sont toujours plus grandes lors de la polymérisation du styrène (294 nm pour 0,5 CMC et 67 nm pour 2 CMC en MET) que celles obtenues pour le MMA (66 nm pour 0,5

CMC et 35 nm pour 2 CMC). Enfin, en ce qui concerne la distribution de taille des particules, elle reste large en analyse MET et ce quelle que soit la quantité de tensioactif (1,17 à 0,25 CMC et 1,37 à 2 CMC, Figure III.27) contrairement au styrène qui conduit à des distributions étroites en dessous de la CMC (1,03 à 0,5 CMC). Pour rappel pour le styrène, les distributions larges au-dessus de la CMC ont été attribuées à la production lente de radicaux amorceur, conduisant à une nucléation lente.

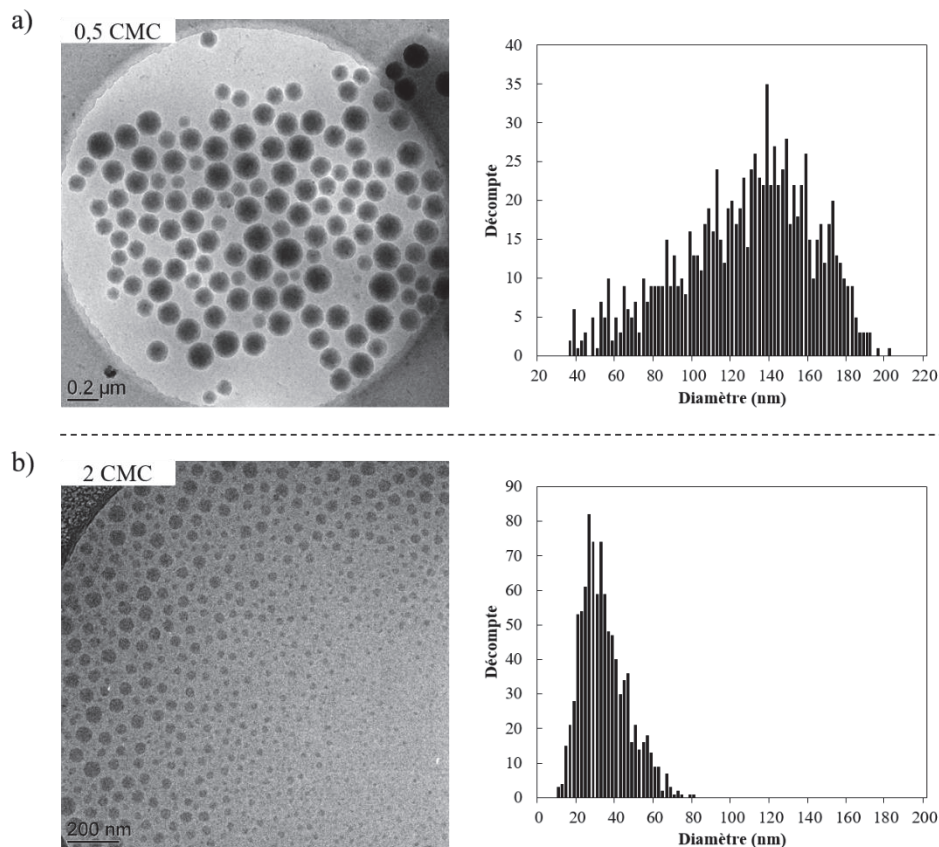


Figure III.27 Clichés de cryo-MET et histogrammes associés pour la photopolymérisation en émulsion du MMA pour deux concentrations en tensioactif différentes : a) 0,5 CMC et b) 2 CMC

Nous pensons que toutes ces divergences peuvent s'expliquer par la grande différence de solubilité dans l'eau entre les deux monomères. En effet, le MMA est un monomère beaucoup plus hydrophile que le styrène (solubilités respectives dans l'eau de 15 g L^{-1} et $0,3 \text{ g L}^{-1}$ à 20°C).

Ainsi d'un point de vue cinétique, la photopolymérisation est vraisemblablement plus rapide pour le MMA du fait d'une concentration en monomère dans l'eau plus élevée. Cela permet en effet une phase de nucléation plus rapide étant donné que l'amorçage se fait dans l'eau. De plus, le nombre de particules formées est quatre à douze fois plus grand pour le MMA ($N_p = 78 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour 2 CMC) que pour le styrène ($N_p = 9,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ce qui corrèle bien avec l'équation III.2, qui relie la vitesse de polymérisation au nombre de particules. En effet, la phase de nucléation permet de former les particules, puis la polymérisation s'effectue dans les particules. Ainsi, selon cette équation, plus le nombre de particules formées est important plus la vitesse de polymérisation est grande. De plus, la constante de vitesse de propagation pour le MMA est supérieure à celle du styrène ($k_p(\text{MMA}) = 323 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_p(\text{styrène}) = 86 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 25°C en *bulk*), jouant donc en faveur d'une cinétique plus rapide pour le MMA que pour le styrène.

La différence de solubilité des deux monomères peut également expliquer les différences observées sur les distributions de taille en dessous de la CMC. En effet, le MMA étant beaucoup plus soluble dans l'eau, la nucléation homogène est plus efficace en dessous de la CMC que lors de la polymérisation du styrène. Les oligoradicaux de PMMA ainsi formés conduisent toutefois à une nucléation continue du fait de la formation lente des radicaux amorceurs. Cela explique que Le Quémener obtienne des distributions larges dans le cas du MMA quelle que soit la concentration en tensioactif.

De la même manière que pour le styrène, nous avons tenté de resserrer ces distributions de taille. Par la suite, il a regardé l'influence du taux de solide sur différents facteurs.

III.3.a.ii Augmentation du taux de solide

L'influence du taux de solide (de 20 à 31%) a ensuite été étudiée, pour une concentration de SDS de 2 CMC (Tableau III.7).

Tableau III.7 Impact du taux de solide sur la vitesse de polymérisation, la taille, la distribution de taille et le nombre de particules lors de la photopolymérisation en émulsion du MMA avec le système d'amorçage complet

Taux de solide (%)	Temps (h)	Conversion (%)	D_z (nm)	Poly	D_n (nm)	D_w/D_n (nm)	N_p (10^{18} cm^{-3})
20	2,25	100	60	0,08	35	1,37	7,4
26	2,3	100	74	0,12	30	1,62	15,9
31	3	100	86	0,11	40	1,49	7,9

Conditions : [NHC-Borane] = 1 mmol L⁻¹ = 2 x [disulfure] = 100 x [A.O.], [SDS] = 2 CMC

D_z et Poly mesurées par DDL

D_n , D_w/D_n et N_p mesurées par cryo-MET

De la même manière que pour le styrène, les conversions sont totales et les latex sont stables quel que soit le taux de solide. De plus, les polymérisations sont plus lentes à mesure qu'augmente le taux de solide visé, c'est à dire la quantité initiale de MMA. Les diamètres D_z des particules mesurés en DDL suivent la tendance expliquée plus haut lors de l'étude similaire menée avec le styrène (partie III.2.a.iii). En cryo-MET, comme déjà montré, les particules sont de bien plus petites tailles. Cela étant, les particules présentent quasiment la même taille finale, et ce quelle que soit la quantité de monomère initiale. Les valeurs du nombre de particules sont toutefois données à titre indicatif puisqu'ici la polydispersité est très large. Nous discuterons dans la partie ci-dessous (partie III.3.b.ii) les mécanismes pouvant expliquer ces observations.

En conclusion, on voit que le système complet fonctionne aussi bien avec le MMA qu'avec le styrène, et conduit à des taux de solide élevés (jusqu'à 31%). La distribution de taille des particules est toutefois large dans tous les cas, plus que pour le styrène et même pour des concentrations en tensioactif inférieures à la CMC. À la suite de ces premiers résultats et à la lumière de notre analyse sur les différences notables entre les monomères avec ce système d'amorçage, nous avons entrepris dans cette thèse une étude plus systématique de la photopolymérisation en émulsion du MMA pour permettre d'élucider certains comportements singuliers.

III.3.b. Amélioration de la compréhension du système d'amorçage dans le cas de la polymérisation du MMA

III.3.b.i Influence de la concentration du système d'amorçage

Dans cette partie, nous avons fait varier la concentration en amorceur pour voir si comme dans le cas du styrène, il était possible d'améliorer la distribution de taille des particules en augmentant la concentration initiale des composés **127** ([NHC-Borane] = 1 mmol L⁻¹) et **193** ([disulfure] = 0,5 mmol L⁻¹) tout en gardant la concentration en **192** (i.e. A.O.) identique. En se plaçant à une concentration en SDS égale à 2 fois la CMC et un taux de solide de 20%, nous avons alors multiplié par 5 la concentration des deux composés. Nous observons une cinétique avec un profil quasi identique à celui observé dans les conditions standards (Figure III.28). A noter toutefois une légère diminution de la conversion finale pour 5 fois la concentration initiale en amorceur (96% au lieu de 100% au bout de 6h).

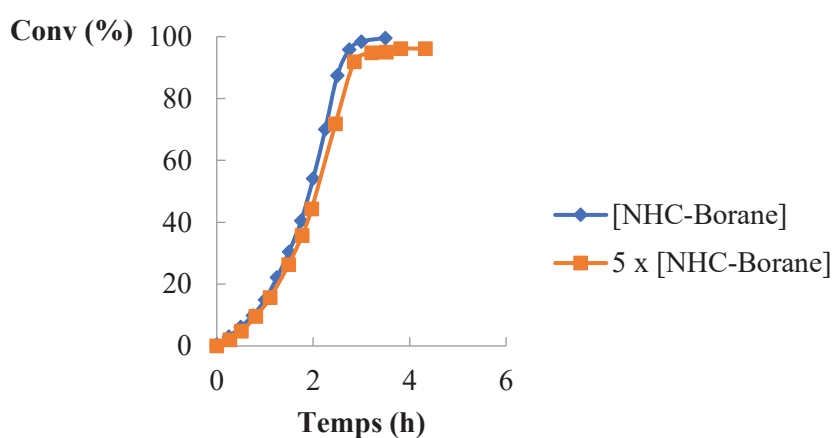


Figure III.28 Courbes de conversion du MMA en fonction du temps pour deux concentrations différentes en système d'amorçage.

Par ailleurs, on note une diminution de la taille des particules ($D_n = 29$ nm contre 35 nm) et une augmentation de la distribution de taille ($D_w/D_n = 1,47$ contre 1,37). Il n'y a donc pas d'amélioration de la polydispersité, ce qui appuie l'hypothèse d'une nucléation différente entre le styrène et le MMA ou un mécanisme d'amorçage différent.

III.3.b.ii Influence de chaque composé du système d'amorçage

Pour essayer de tirer au clair ces distributions larges et ces tailles de particules très faibles, nous avons alors étudié l'utilité de chaque composant du système de photoamorçage (Tableau III.8 et Figure III.29). Toute l'étude a été menée à une concentration en tensioactif équivalente à la CMC avec un taux de solide de 20%. Les rapports de concentrations molaires du système d'amorçage ont été quant à eux fixés (sauf indications contraires) et sont les suivants : **127** : **193** = 2 et **127** : **192** = 100.

Tableau III.8 Influence de la composition du système d'amorçage sur l'évolution de la conversion en fonction du temps lors de la photopolymérisation en émulsion du MMA

Système d'amorçage	Temps (h)	Conversion (%)
Système complet	3,5	100
Sans A.O. 192	5,5	94
Sans disulfure 193	5,5	18
Sans NHC-Borane 127	1,75	100
193 disulfure seul	1,5	100

Conditions : $[127] = 1 \text{ mmol L}^{-1} = 2 \times [193] = 100 \times [192]$, $[\text{SDS}] = 1 \text{ CMC}$, taux de solide = 20%_m

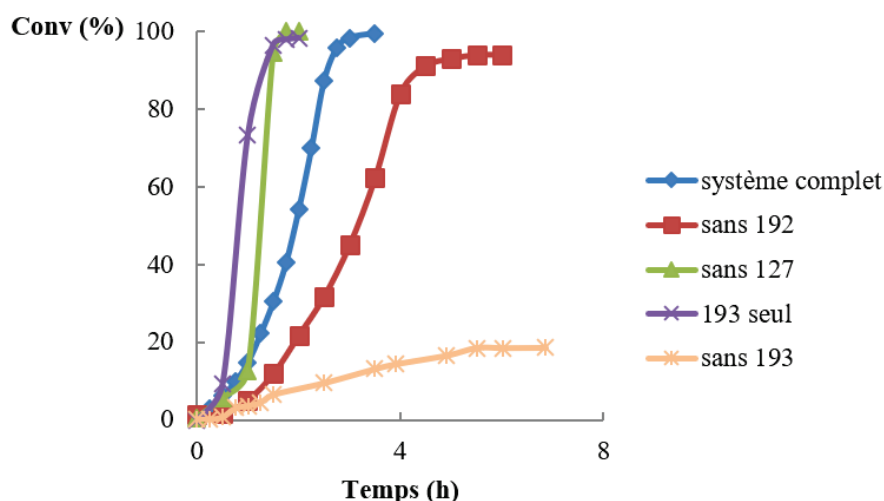


Figure III.29 Influence des composants du système d'amorçage sur l'évolution de la conversion en fonction du temps lors de la photopolymérisation en émulsion du MMA

En enlevant le photoréducteur **192** (l'AO), comme remarqué dans la photopolymérisation du styrène, la coupure homolytique de la liaison S-S du disulfure **193** est possible mais reste moins efficace sous irradiation visible que sa photoréduction par l'état triplet de **192**. Le photoamorçage est moins rapide ce qui entraîne une vitesse de polymérisation plus lente que pour le système complet (5,5 h, courbe rouge, Figure III.29 contre 3,5 heures courbe bleue, Figure III.29). De même, lorsque le disulfure **193** n'est pas présent, la photoréduction du carbène-borane ne pouvant se faire à ce niveau d'énergie, l'amorçage n'est pas efficace (18% de conversion après 5,5 h). Ce faible amorçage peut être dû à la photoréduction du MMA par l'acridine orange **192**. Toutefois, cette réaction n'étant pas favorisée, la conversion est limitée.

Chose plus surprenante, dès lors que le NHC-Borane **127** est retiré du système, la photopolymérisation est bien plus rapide et il est possible d'atteindre 100% de conversion en moins de 2 h. Le mécanisme de photoamorçage est dans ce cas différent et fait intervenir la formation de radicaux thiyles (Schéma III.20).



Schéma III.20 Système de photoamorçage n'utilisant pas de NHC-Borane et étant plus efficace que le système complet, conduisant à l'obtention d'un latex de PMMA stable

Ce résultat est surprenant puisque les mesures par photolyse laser éclair dans l'eau (réalisées à l'IS2M par J. Lalevée), montre que l'addition réversible d'un radical thiyle sur le MMA est moins rapide ($k_{\text{add}} < 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que les deux étapes de transfert d'hydrogène ($k_{\text{H}} = 5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et d'addition d'un radical boryle sur le MMA ($k_{\text{add}} = 2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cette observation est d'autant plus étonnante que les travaux précurseurs sur la photopolymérisation d'acrylates (HEA, TMPTA) et de méthacrylates (HEMA), dans des conditions laminaires^[50] ou dans l'eau (HEA et HEMA)^[48], montrent que l'ajout d'un NHC-Borane rend le système d'amorçage plus efficace que lorsqu'il n'y a que le disulfure et l'acridine orange. Cependant, contrairement à ces expériences^{[48], [50]}, le milieu de polymérisation n'est ici pas homogène puisque nous travaillons en milieu dispersé avec la phase continue qui est l'eau et la phase organique qui se retrouve sous forme de gouttelettes où réside le MMA, et en présence de micelles. De ce fait, il est possible que cette différence notable de réactivité provienne du partage de l'espèce NHC-Borane **127** entre les différentes phases du système, ce dernier étant amphiphile. Ainsi, l'étape d'amorçage dans le cadre du système complet serait ralentie par l'étape de transfert d'hydrogène du radical thiyle sur le NHC-Borane, ce dernier n'étant pas en totalité dans l'eau au début de la polymérisation. Pour rappel, l'espèce thiyle avait montré son inefficacité à polymériser en émulsion le styrène. Dans le cadre du MMA, cet amorçage est selon nous rendu possible par une plus grande solubilité du monomère et d'un k_p plus élevé que pour le cas du styrène.

Enfin, en utilisant seulement le disulfure **193** en tant que photoamorceur de type I, nous avons observé une polymérisation encore plus rapide (100% de conversion après 1,5 h) qu'avec la combinaison photoréducteur **192**/ disulfure **193** (1,75 h). Le mécanisme met alors en jeu la rupture homolytique de la liaison S-S formant ainsi deux radicaux thiyles (Schéma III.21) contrairement à la photoréduction du composé **193** par l'acridine orange **192** qui conduit à la formation d'un seul radical (Schéma III.20). Ceci explique potentiellement la cinétique plus rapide observée avec le disulfure seul alors que la coupure homolytique du disulfure **193** est moins favorable que la photoréduction du disulfure par **192**.

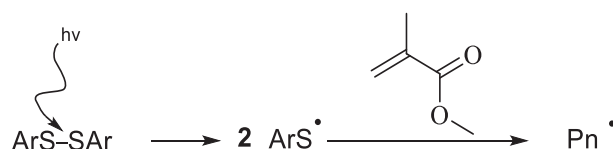


Schéma III.21 Photoamorçage de type I mis en jeu lors de la polymérisation en émulsion du MMA en présence de disulfure seul.

Afin de permettre une comparaison plus juste des 2 systèmes ([**192+193**] versus [**193** seul]), et de démontrer que la formation des radicaux thiyles est plus efficace par photoréduction de **193** par **192** que la coupure homolytique de la liaison S-S, nous avons effectué une expérience avec le disulfure seul en divisant la concentration de ce composé par deux. La polymérisation est nettement ralentie (conversion totale atteinte au bout de 3 h au lieu de 1,5 h) mais elle reste cependant plus rapide que la polymérisation avec le système complet quoique plus lente que pour le système [**192+193**] (1,75 h). Ainsi, nous avons prouvé que le système le plus efficace est le système [**192+193**].

Nous nous sommes ensuite attardés sur l'influence des quatre systèmes d'amorçage (système complet [**127+192+193**], sans NHC-Borane (**127**) soit [**192+193**], sans A.O. **192**, et disulfure seul **193**) sur la taille des particules formées et leur distribution (Tableau III.9).

Tableau III.9 Influence du système d'amorçage sur la taille et la distribution de taille des particules sur la photopolymérisation en émulsion du MMA

Système d'amorçage	Temps (h)	Conversion (%)	D_n (nm)	D_w/D_n (nm)	N_p (10^{17} cm^{-3})
Système complet	3,5	100	35	1,37	2
Sans A.O. 192	5,5	94	30	2,62	11,6
Sans NHC-Borane 127	1,75	100	36	1,59	6,7
193 disulfure seul	1,5	100	86	1,14	0,5

Conditions : $[127] = 1 \text{ mmol L}^{-1} = 2 \times [193] = 100 \times [192]$, $[\text{SDS}] = 1 \text{ CMC}$, taux de solide = 20%
 D_n , D_w/D_n et N_p mesurées par cryo-MET

Tout comme le système complet, le système **[192+193]** (sans le NHC-Borane **127**) conduit à des particules de petites tailles (36 nm contre 35 nm pour le système complet). La distribution de taille est cependant plus large ($D_w/D_n = 1,59$ pour le système **[192+193]** contre 1,37 pour le système complet). Pour autant, ces différences sont moindres comparées à celles de ces deux systèmes avec le système disulfure seul **193**. Le disulfure seul permet d'obtenir des tailles de particule plus grandes (86 nm) mais aussi une distribution de taille plus étroite (1,14 au lieu de 1,37 Figure III.30). Enfin, le système sans A.O. est le plus lent des quatres d'un point de vue cinétique et c'est aussi celui qui conduit aux particules les plus petites (30 nm) et à la distribution la plus large ($D_w/D_n = 2,62$).

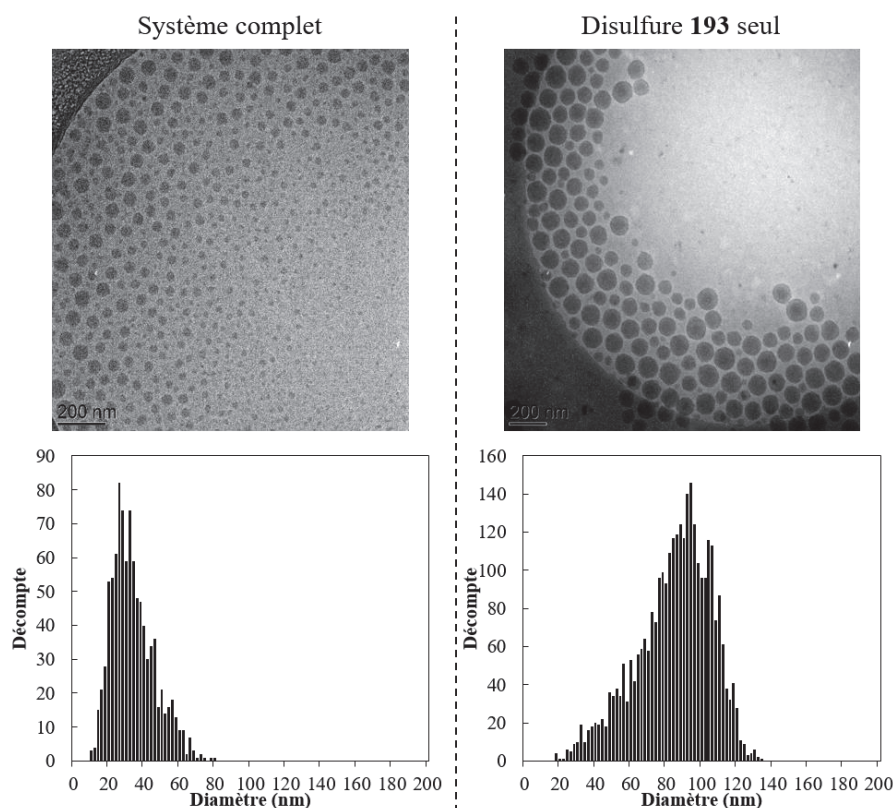


Figure III.30 Clichés de cryo-MET et histogrammes associés de latex de PMMA obtenus en utilisant deux systèmes d'amorçage différents : à gauche le système comprenant le NHC-Borane, le disulfure et l'acridine orange et à droite, le système composé seulement du disulfure

Il est possible que les différences notables de tailles et de distribution de taille, entre le système [192+193] (sans NHC-Borane) et le système disulfure seul, proviennent des mécanismes de formation du radical thiyle que ce soit via le système [192+193] (Schéma III.22) ou le système disulfure seul (Schéma III.21).

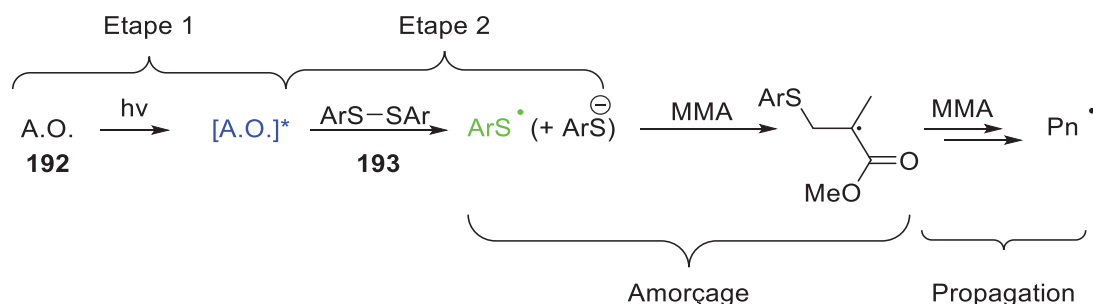


Schéma III.22 Système de photoamorçage n'utilisant pas de NHC-Borane et étant plus efficace que le système complet dans l'obtention d'un latex stable issu de MMA

En effet, pour le système [192+193], la lumière est d'abord absorbée par le photoréducteur **192** qui va passer à un état excité (Etape 1) qui va venir photoréduire la liaison S-S du composé **193** permettant de former les radicaux thiyles (Etape 2) qui viendront amorcer la réaction de polymérisation. Ces deux étapes (Etapes 1 et 2) permettant la formation du radical thiyle sont probablement les étapes clés entre la différence de taille et de distribution de taille des particules observées entre le système [192+193] et le disulfure seul. Nous avons d'abord regardé si le thiolate généré lors de l'étape 2 (Schéma III.22) avec le système [192+193] contrairement au mécanisme avec le système disulfure seul avait une influence sur la polymérisation. Pour cela, avant la photopolymérisation du MMA avec le système disulfure seul, nous avons introduit une quantité de thiol équivalente à celle générée lors de la formation du thiyle (Etape 2, schéma III.22). Les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes qu'avec le système disulfure seul. Ceci exclut donc l'influence du thiolate initialement présent lors de l'étape d'amorçage de la polymérisation. Faute d'autres informations significatives, nous ne pouvons conclure quant aux causes conduisant aux différences observées en cryo-MET entre le système disulfure et le système [192+193].

Par ailleurs, en différenciant le système disulfure seul du système sans A.O. **192** (Tableau III.9), nous observons qu'il y a de grandes différences tant d'un point de vue cinétique qu'aux niveaux des analyses cryo-MET. Ici, l'espèce thiyle est générée de la même manière dans les deux systèmes (Schéma III.21 et Schéma III.23). La différence se fait donc lors de l'étape d'amorçage : dans le système disulfure seul, ce sont les radicaux thiyles qui amorcent alors que dans le cas du système sans A.O., ce sont les radicaux NHC-Boryles.

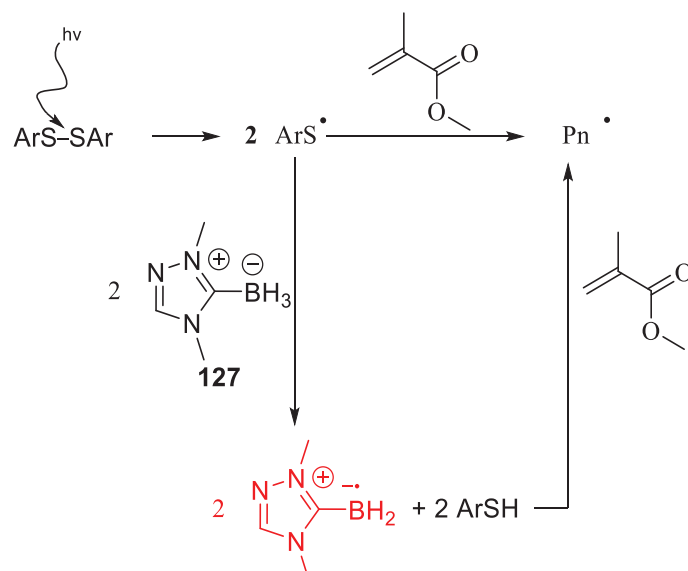


Schéma III.23 Système de photoamorçage n'utilisant pas d'acridine orange pour l'obtention d'un latex stable issu de MMA

La compréhension de ces deux systèmes passe par la connaissance du devenir de ces radicaux que ce soit vis-à-vis de leurs réactivités avec le monomère, leurs facilités à stabiliser ou non les oligoradicaux, ou encore leur facilité à rentrer dans les particules de polymère en croissance après addition de quelque unité monomère.

Par conséquent, la distribution plus étroite, les tailles de particules plus grandes ainsi que la vitesse de polymérisation plus rapide avec le système disulfure seul résident dans les deux paramètres évoqués : la manière dont le radical est formé ainsi que les étapes d'amorçages et de propagation.

Ainsi, nous avons montré que le système d'amorçage [192+193] (c'est-à-dire sans le NHC-Borane) est le plus efficace en ce qui concerne la vitesse de polymérisation pour le MMA. Pour autant, le système disulfure seul permet l'obtention de particules plus grandes et surtout une meilleure distribution de taille des particules. De plus, ce système est plus simple mécaniquement parlant (2 étapes) et n'est constitué que d'un seul composé. Nous avons donc choisi d'étudier ce système plus en détail dans les prochaines parties.

III.3.c. Etude du système disulfure seul

De la même manière que pour le système complet, nous étudierons ici l'influence de la concentration du système d'amorçage, de la quantité de tensioactif et du taux de solide sur la photopolymérisation du MMA. Mais auparavant, nous avons cherché à mieux comprendre pourquoi il n'était pas possible d'amorcer la polymérisation du styrène avec le disulfure seul. Pour cela, nous avons étudié dans un premier temps l'influence de l'hydrophobicité du méthacrylate sur la polymérisation afin de voir si la solubilité du monomère pouvait expliquer les différences de comportements observés.

III.3.c.i Synthèse de polymères à base de méthacrylates plus hydrophobes

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle l'hydrophobicité du styrène était seule responsable de l'incapacité du système disulfure seul à amorcer sa polymérisation, nous avons remplacé le MMA par des méthacrylates de nature plus hydrophobe et dont la solubilité dans l'eau se rapproche de celle du styrène.

Pour cela, nous avons utilisé le méthacrylate de butyle (BuMA) et le méthacrylate de 2-éthylhexyle (EHMA), qui présentent tous les deux des solubilités dans l'eau bien plus faibles que celle du MMA ; le premier ayant une solubilité supérieure au styrène ($0,8 \text{ g L}^{-1}$ contre $0,3 \text{ g L}^{-1}$) alors que le deuxième possède une solubilité plus faible ($0,06 \text{ g L}^{-1}$). Pour ces deux monomères, nous avons étudié la cinétique de polymérisation en gardant constant le taux de solide (20%) et la quantité de tensioactif égale à 2 CMC (Figure III.31).

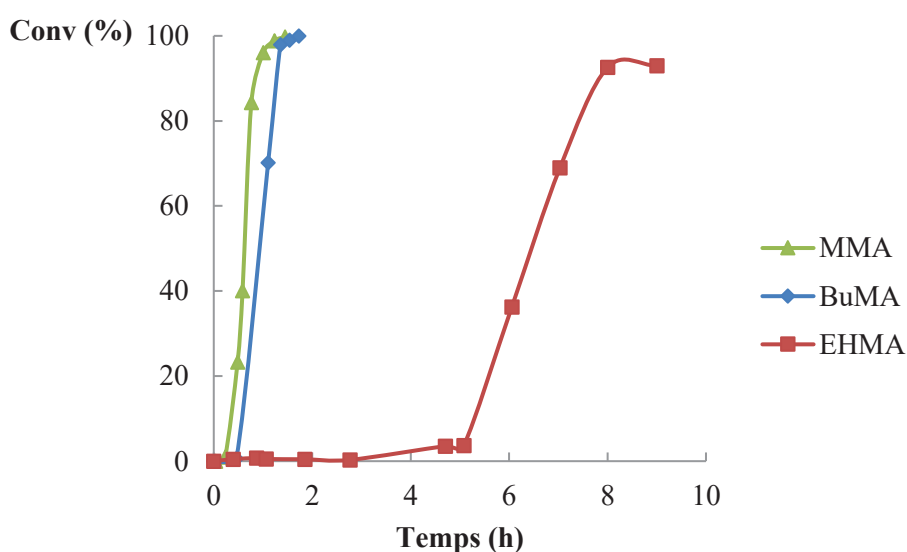


Figure III.31 Influence de la nature du monomère (plus ou moins hydrophobe) sur la cinétique de polymérisation avec le système de photoamorçage disulfure seul 193

Moins le monomère est soluble dans l'eau, plus la polymérisation est lente. Cependant, même avec le EHMA, plus hydrophobe que le styrène, la polymérisation en émulsion a lieu (93% au bout de 9 h), et un latex stable est obtenu. Ce résultat implique que dans le cas du styrène, indépendamment de sa solubilité, le rapport des vitesses d'addition/fragmentation n'est pas en faveur de l'addition du thiyle sur le styrène en émulsion. Pour ce qui est des tailles de particules, plus l'hydrophobicité du monomère est importante, plus la taille des particules augmente (90 nm pour le EHMA contre 87 nm pour le BuMA et 70 nm pour le MMA), sans pour autant jouer significativement sur la distribution de taille (1,23 pour le EHMA contre 1,13 pour le BuMA).

III.3.c.ii Influence de la quantité de tensioactif

Nous avons ensuite regardé l'influence de la quantité de tensioactif en dessous et au-dessus de la CMC sur la photopolymérisation en émulsion du MMA, en visant un taux de solide de 20% et en utilisant une quantité de disulfure constante et égale à $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (Tableau III.10).

Tableau III.10 Impact de la concentration en SDS sur la vitesse de polymérisation, la taille, la distribution de taille et le nombre de particules dans le cas du MMA amorcé par le disulfure seul

[SDS] (CMC)	Temps (h) ^(a)	D_z (nm)	Poly	D_n (nm)	D_w/D_n (nm)	N_p (10^{17} cm^{-3})
0,75	3,6	127	0,028	99	1,23	3,4
1	1,5	114	0,03	86	1,14	5,1
2	1,45	100	0,03	70	1,15	9,3

(a) Temps nécessaire pour obtenir une conversion totale
 Conditions : [disulfure] = 0,5 mmol L⁻¹, taux de solide = 20%
 D_z et Poly mesurées par DDL
 D_n , D_w/D_n et N_p mesurées par cryo-MET

En augmentant la quantité de tensioactif, le temps de polymérisation nécessaire pour arriver à une conversion totale diminue (3,6 h pour 0,75 CMC contre 1,45 h pour 2 CMC), de même que la taille des particules, déterminée par DDL ou cryo-MET. Les mêmes observations ont déjà été effectuées plus haut dans le cas du styrène et du MMA avec le système complet. Plus il y a de tensioactif dans le milieu, plus la taille des particules diminue et plus le nombre de particules stabilisées augmente ($9,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour 2 CMC contre $3,37 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour 0,75 CMC). De même l'augmentation du nombre de particules formées conduit à une vitesse de polymérisation plus grande selon l'équation III.2. Enfin, en matière de distribution de taille des particules, il n'y a pas de changement notable en dessous et au-dessus de la CMC. Néanmoins, le disulfure seul conduit à des distributions beaucoup plus étroites que le système complet ($D_w/D_n = 1,15$ à 2 CMC pour le disulfure seul contre 1,37 pour le système complet).

Nous avons alors voulu vérifier si l'augmentation de la concentration du système d'amorçage permettait de diminuer dans le cas présent la distribution de taille des particules contrairement aux résultats obtenus avec le système complet présentés plus haut (partie III.3.b.i).

III.3.c.iii Influence de la quantité de disulfure

De la même manière que pour le système complet, nous nous sommes penchés sur l'influence de la concentration en disulfure **193** sur la polymérisation du MMA. Pour cela, nous avons visé un taux de solide de 20% pour une quantité de tensioactif équivalente à 2 CMC, se plaçant ainsi à une concentration en tensioactif similaire à l'étude effectuée sur le styrène. La concentration standard ([standard]) de disulfure étant égale comme précédemment à 0,5 mmol L⁻¹ (Tableau III.11).

Tableau III.11 Impact de la concentration du système d'amorçage sur la vitesse de polymérisation, la taille et la distribution de taille des particules lors de la photopolymérisation du MMA avec le système disulfure seul

[Disulfure]	Temps (h) ^(a)	D_z (nm)	Poly	D_n (nm)	D_w/D_n (nm)
0,5 x [Standard]	2,3	116	0,04	74	1,23
[Standard]	1,45	100	0,03	70	1,15
5 x [Standard]	1	93	0,12	76	1,08

(a) Temps nécessaire pour obtenir une conversion totale
 Conditions : [disulfure] = 0,5 mmol L⁻¹, [SDS] = 2 CMC, taux de solide = 20%
 D_z et Poly mesurées par DDL
 D_n , D_w/D_n et N_p mesurées par cryo-MET

Contrairement au système complet étudié précédemment, nous observons ici une influence plus marquée de la concentration en système amorceur sur le temps de polymérisation et la distribution de taille des particules. En effet, plus la quantité d'amorceur augmente, plus la distribution est étroite (au regard des résultats en cryo-MET) et plus la polymérisation est rapide (1 heure pour 5 x [standard] contre 2,3 heures pour 0,5 x [standard]).

Par ailleurs, plus la quantité d'amorceur augmente plus l'étape de nucléation est rapide conduisant à une distribution plus étroite. En DDL, nous voyons une légère diminution de la taille des particules avec l'augmentation de la concentration en amorceur (116 à 93 nm), alors que la variation de taille des particules est moins marquée en cryo-MET (entre 70 et 76 nm).

III.3.c.iv Influence du taux de solide

Nous avons ensuite voulu augmenter le taux de solide avec ce système simple. En visant un taux de solide de 41% et en utilisant une concentration en SDS équivalente à 2 CMC, nous avons conservé un rapport molaire entre le monomère et le disulfure identique (5×10^3) à celui utilisé jusque-là pour des taux de solide de 20%. Nous avons d'abord comparé l'aspect cinétique (Figure III.32).

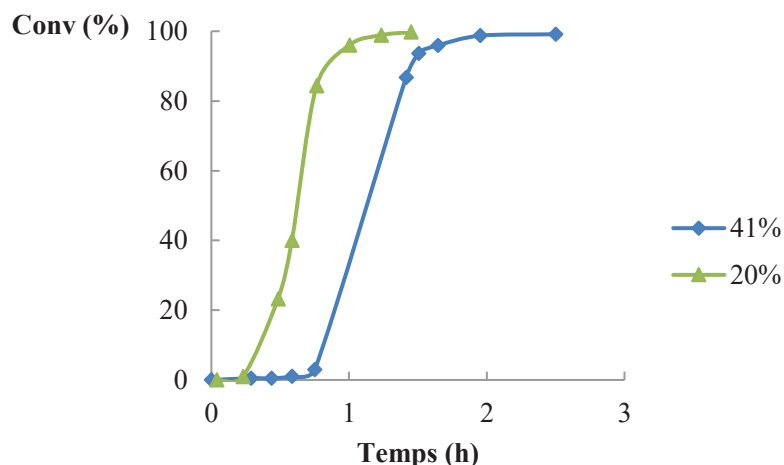


Figure III.32 Evolution de la conversion en fonction du temps lors de la photopolymérisation en émulsion du MMA pour deux quantités différentes de monomère. Le rapport MMA/disulfure et la concentration en tensioactif ont été quant à eux fixés respectivement à 5×10^3 et 2 CMC

En effet, en gardant le même rapport monomère/amorceur dans ces deux expériences, nous nous assurons d'avoir au mieux un même nombre de radicaux formés par unité monomère. Cela étant, nous pouvons constater que la polymérisation met 2,5 h pour atteindre une conversion totale pour un taux de solide de 41% alors qu'elle met seulement 1,45 h pour un taux de solide de 20%. De plus, il existe une période d'inhibition importante pour ce taux de solide élevé que nous n'observons pas à 20%. Il semblerait que la turbidité soit un facteur clé pour le photoamorçage, comme déjà évoqué par le groupe de Chemtob en miniémulsion^{[9]a}. Même dans le visible, les phénomènes de diffusion de la lumière sont plus présents avec des taux aussi élevés (augmentant le nombre de gouttelettes de monomère à l'état initial, celles-ci ayant des tailles allant jusqu'à 20 μm). Cela étant, des particules stables de 109 nm avec une distribution équivalente au taux de solide référence de 20% (1,14) ont été obtenues (Figure III.33).

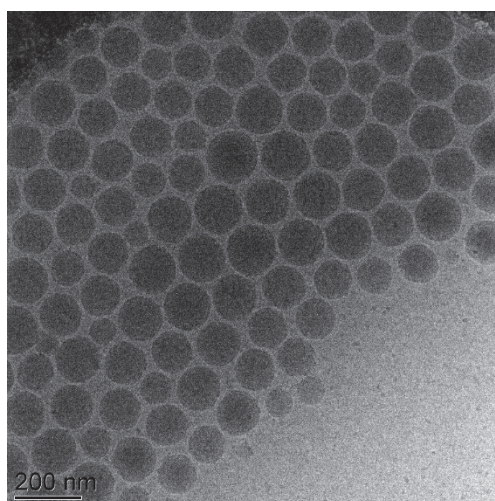


Figure III.33 Cliché cryo-MET des particules de PMMA obtenues avec le système disulfure seul pour 41% de taux de solide

Nous avons pu ainsi augmenter le taux de solide jusqu'à 41% tout en gardant la stabilité des particules formées et une conversion totale. Ce résultat est une première en photopolymérisation en émulsion montrant qu'il est possible d'aller vers des taux de solide très élevés en vue d'applications industrielles.

III.3.c.v Comparaison avec un amorçage thermique

Comme dans le cas du styrène mais cette fois avec le système disulfure seul, nous avons regardé les différences entre le système disulfure seul **193** et un amorçage thermique avec le KPS pour trois concentrations différentes de SDS, tout en gardant un taux de solide constant de 20% (Tableau III.12).

Tableau III.12 Comparaison entre un amorçage thermique et un photoamorçage (disulfure seul) pour la polymérisation du MMA en émulsion

Système d'amorçage	[SDS] (CMC)	Temps (h) ^(c)	D_n (nm) ^(d)	D_w/D_n (nm) ^(d)	M_n (kg mol ⁻¹) ^(e)	\bar{D} ^(e)
Photochimique ^(a)	0,75	3,6	99	1,23	580	2,10
Photochimique ^(a)	1	1,5	86	1,14	260	2,30
Photochimique ^(a)	2	1,45	70	1,15	1090	1,72
Thermique ^(b)	0,75	0,19	76	1,35	540	2,35
Thermique ^(b)	1	0,19	72	1,09	540	2,31
Thermique ^(b)	2	0,2	64	1,05	600	2,33

(a) [disulfure] = 0,5 mmol L⁻¹, taux de solide = 20% et T = 25°C

(b) [KPS] = 4,6 mmol L⁻¹ et T = 70°C

(c) Temps nécessaire pour obtenir une conversion totale

(d) Mesurées par cryo-MET

(e) Mesurées en chromatographie d'exclusion stérique

Les polymérisations amorcées thermiquement sont toujours plus rapides (7 à 18 fois) qu'avec notre système disulfure seul. La distribution de taille des particules est légèrement plus étroite pour notre

système en dessous de la CMC, en raison peut-être d'une nucléation homogène plus efficace dans le cas de notre amorceur. Le disulfure est une espèce chargée mais est composé d'un cycle aromatique hydrophobe tandis que le KPS est chargé et ne possède pas de parties hydrophobes. Cette différence de solubilité, peut expliquer qu'avec notre amorceur **193**, la nucléation ait lieu plus rapidement (les oligoradicaux étant plus hydrophobes qu'avec l'amorçage thermique) ce qui explique une distribution plus étroite.

Nous avons également regardé l'effet sur les masses molaires et leur dispersité entre un amorçage thermique et notre système de photoamorceur (Tableau III.12). Pour le système thermique, il n'y a quasiment pas d'influence du tensioactif sur les masses molaires (entre 540 et 600 kg mol⁻¹) et sur la dispersité (entre 2,31 et 2,33).

En ce qui concerne notre système de photoamorçage, il est difficile d'émettre une tendance puisque nous sommes en limite de détection de l'appareil pour certains échantillons. Nous avons juste vérifié qu'à 2 CMC, lorsque nous avons multiplié la concentration de disulfure par 5, les M_n et D étaient dans la même gamme que l'amorçage thermique (des chaînes de $M_n = 540$ kg mol⁻¹ avec $D = 2,35$).

III.3.c.vi Influence de la lumière ON/OFF

Enfin, comme pour le styrène, nous avons voulu mettre en évidence le contrôle temporel de la photopolymérisation, avec un taux de solide de 20% et une concentration en tensioactif de 2 CMC. Nous avons appliqué la méthode ON/OFF décrite dans la partie III.3.c. Des résultats similaires ont été obtenus (Figure III.34) puisqu'il est effectivement possible de stopper et relancer la polymérisation en jouant sur l'éclairage du réacteur.

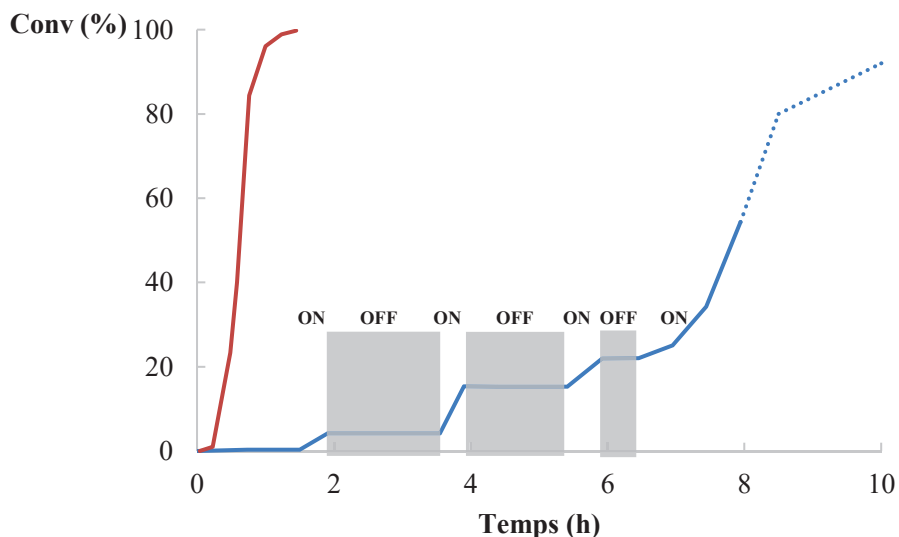


Figure III.34 Impact de l'irradiation sur la photopolymérisation du MMA avec des périodes ON et des périodes OFF (courbe bleue) et une période d'irradiation continue tout au long de la polymérisation (courbe rouge)

Après une nuit, la polymérisation atteint une conversion totale et le latex est stable au cours du temps. Il n'y a pas de présence de coagulum apparent. Les tailles de particules mesurées en DDL et cryo-MET sont identiques à celle sans mode ON/OFF (107 nm contre 100 nm en DDL et 69 nm contre 70 nm en

cryo-MET). Nous avons par ailleurs regardé l'évolution de la taille des particules dans le milieu pendant la polymérisation en mode ON/OFF (Figure III.35).

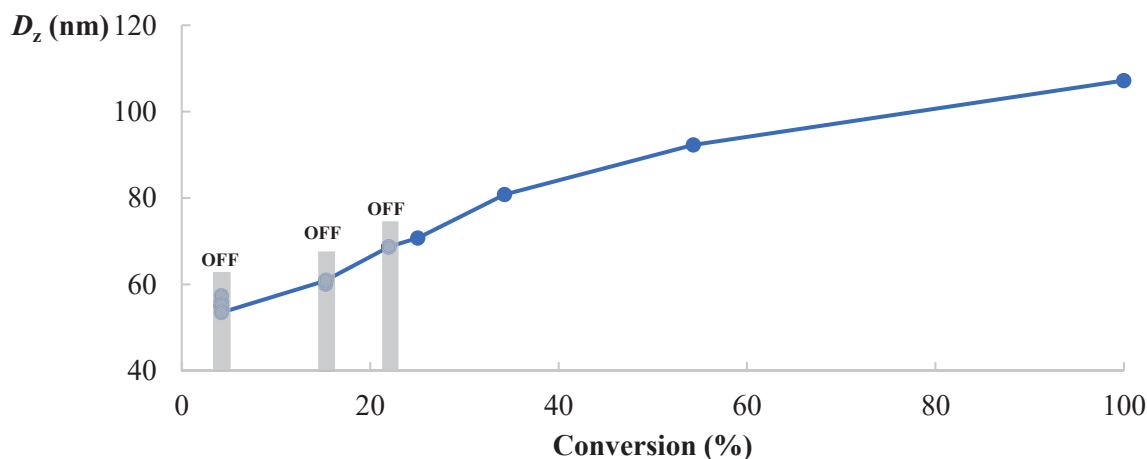


Figure III.35 Influence de l'irradiation au cours de la polymérisation sur la stabilité des particules formées au cours de la polymérisation

Nous pouvons constater qu'il n'y a pas de problème de stabilité des particules pendant les périodes OFF (zone en gris sur la Figure III.35). Elles gardent la même taille et ce même pour des conversions très faibles (4,5%, première zone de OFF sur la Figure III.35). Cependant, nous avons observé une distribution de taille plus large à la fin de la polymérisation qu'avec la polymérisation irradiée en continue (0,07 contre 0,03 en DDL et 1,37 contre 1,14 en cryo-MET) allant de pair avec un nombre de particules plus élevé ($9,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ contre $9,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mesuré par cryo-MET). Il est possible qu'il y ait une re-nucléation lorsque nous réactivons la source lumineuse, se traduisant par un nombre de particules plus important et une distribution de tailles plus large.

Ainsi, nous avons pu développer deux systèmes de photoamorçage efficaces pour la polymérisation en émulsion du MMA, permettant l'obtention de latex stables avec des taux de solide pouvant atteindre 40%. L'un est basé sur la combinaison NHCB/disulfure/AO, l'autre sur l'utilisation du disulfure seul. Nous avons pu étudier plus précisément les différences entre ces deux systèmes en matière de mécanisme. A la différence du styrène et avec les LEDs visibles, nous préconisons donc l'usage du système d'amorçage disulfure seul **193** pour la photopolymérisation en émulsion de méthacrylates qui permet l'obtention de tailles de particules modulables avec des distributions de taille plus étroites que celles observées avec le système complet. Nous allons étudier dans la partie suivante la synthèse de copolymères de styrène et de MMA en utilisant ces deux systèmes d'amorçage. Puis dans une dernière partie le système disulfure seul sera utilisé pour la formation de latex filmogènes.

III.3.d. Valorisation des systèmes de photoamorçage pour la synthèse de copolymères à base de MMA

III.3.d.i Synthèse de copolymères P(St-co-MMA) : système complet vs disulfure seul

Pour valoriser nos deux systèmes, nous avons regardé s'il était possible de synthétiser des copolymères à base de styrène et de MMA, ces deux monomères ayant déjà été largement étudiés en homopolymérisation, et si oui quel système permettait d'obtenir les meilleurs résultats en matière de

cinétique et de tailles des particules. Pour cela, nous avons fait varier de façon décroissante le rapport massique MMA/St, tout en gardant une concentration en tensioactif égale à 2 CMC et un taux de solide de 20% en masse. Ainsi, nous avons pu observer l'efficacité de nos deux systèmes ainsi que leur influence sur les particules formées (Tableau III.13).

Tableau III.13 Copolymérisation du MMA et du St à différentes compositions massiques avec le système d'amorçage complet et le système disulfure seul

Amorceur	MMA (%m)	Temps (h) ^(a)	D_n (nm) ^(b)	D_w/D_n (nm) ^(b)	N_p (10^{17} cm^{-3}) ^(b)
Disulfure seul ^(c)	80	2	74	1,12	0,8
	20	2,5	74	1,05	0,9
	10	22 ^(e)	77	1,11	0,8
Système complet ^(d)	80	5,2	45	1,46	3,5
	20	5,2	63	1,18	1,4
	10	7,8	70	1,20	1,0

- (a) Temps nécessaire pour obtenir une conversion totale
 (b) Mesurées par cryo-MET
 (c) Conditions : [disulfure] = 0,5 mmol L⁻¹, [SDS] = 2 CMC, taux de solide = 20%
 (d) Conditions : [NHC-Borane] = 1 mmol L⁻¹ = 2 x [disulfure] = 100 x [A.O.], [SDS] = 2 CMC, taux de solide = 20%
 (e) Polymérisation totale à 7,4 h à 35% et terminée sûrement dans la nuit avant 22h

Pour des pourcentages massiques allant de 80 à 10% en MMA, il est possible d'accéder à des latex stables avec des conversions totales quel que soit le système d'amorçage. Par ailleurs, la polymérisation amorcée par le disulfure seul est très ralentie à 10%_m de MMA (90%_m de styrène) puisqu'il faut une nuit pour compléter la polymérisation tandis qu'il ne faut que 7,8 heures pour le système complet. Pour autant, nous notons qu'à partir de 20% en MMA, le système disulfure seul est plus rapide que le système complet (2,5 h pour le premier système contre 5,2 h pour le deuxième, courbe rouge des deux séries Figure III.36).

En regardant plus attentivement les cinétiques de copolymérisation du système disulfure seul, il est donc possible de voir un retard très important pour la composition 10/90 MMA/St (courbe verte, Figure III.36 gauche), signe qu'il y a un changement de comportement aux alentours de cette composition.

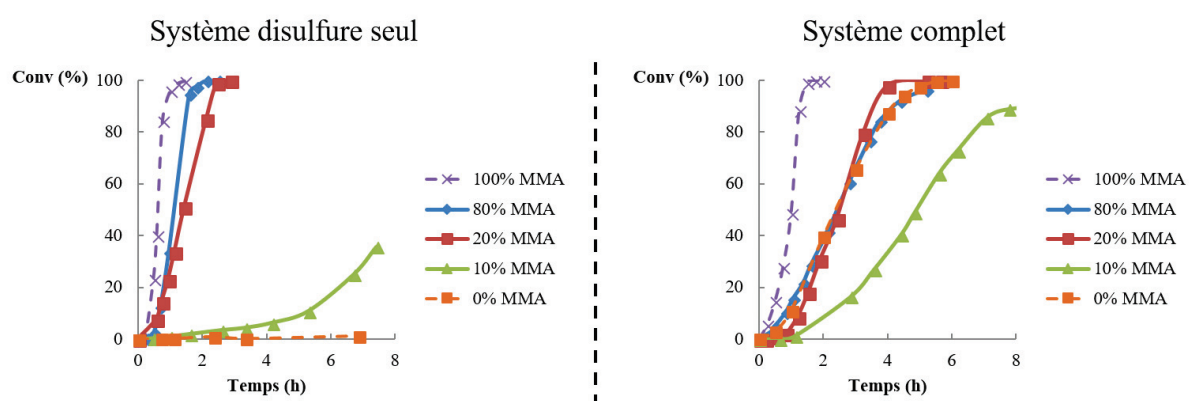
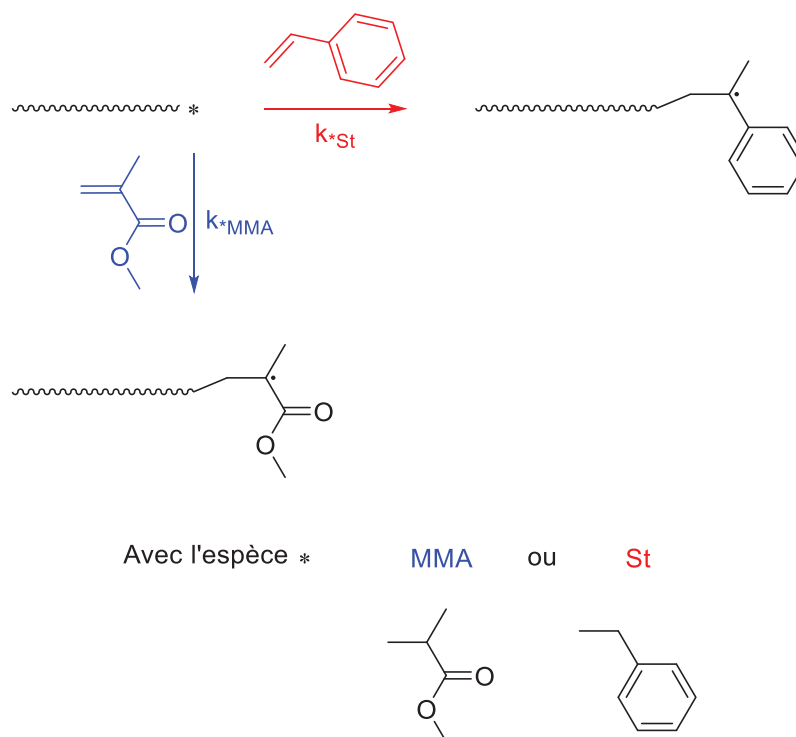


Figure III.36 Conversion en fonction du temps lors de la copolymérisation de MMA/St, pour des pourcentages massiques décroissants en MMA, photoamorcée par le disulfure seul à gauche et par le système complet à droite (avec un taux de solide égale à 20%_m et une quantité de SDS équivalente à 2 CMC)

L'étape clé dans une polymérisation en émulsion est l'étape de nucléation, qui conduit à l'étape de croissance des particules. Au-dessus de 10%*m* en MMA, le thiyle aura suffisamment de monomère MMA pour amorcer efficacement la polymérisation, et ainsi permettre une étape de nucléation rapide. En dessous de ce taux, il y aura une nucléation lente, l'étape d'amorçage étant peu efficace du fait de la faible proportion en MMA dans l'eau durant l'étape de nucléation. Le système se comporte alors plutôt comme le styrène seul.

Les mêmes observations sont valables pour le système complet. En effet, en-dessous de 10%*m* en MMA, l'espèce thiyle ne pouvant plus s'additionner de façon rapide sur le MMA, il va par transfert d'hydrogène de **127**, former le radical boryle qui va pouvoir amorcer efficacement la polymérisation (courbe verte, Figure III.36 à droite). De ce fait, nous notons deux comportements : au-dessus de 10%*m* en MMA, la copolymérisation sera amorcée plus efficacement par le système disulfure seul alors qu'en-dessous de 10%*m*, cela se fera par le système complet via les radicaux boryles.

Un autre aspect, non évoqué jusqu'à présent concerne le rapport de réactivité entre les chaînes styréniques et les chaînes de PMMA (Schéma III.24).



Rapport de réactivité : si * = MMA

$$r_{\text{MMA}} = k_{\text{MMA-MMA}} / k_{\text{MMA-St}}$$

Schéma III.24 Mécanisme de propagation d'une chaîne de polymère en croissance terminant par une unité monomère MMA lors de la copolymérisation du MMA et styrène corrélé aux rapports de réactivité d'un premier monomère vis-à-vis du deuxième

Les rapports de réactivité, lors de la copolymérisation en émulsion du MMA et du styrène sont quasiment identiques ($r_{\text{St}} = 0,44$ et $r_{\text{MMA}} = 0,46$)^[53], ce qui indique qu'il n'y a pas de préférence d'addition lors de la propagation d'une chaîne en croissance terminée par un motif MMA ou un motif styrène sur un monomère dans le cas de la copolymérisation de ces deux monomères en émulsion.

En ce qui concerne les particules formées, les tendances sont différentes selon le système utilisé. Pour le système complet, moins il y a de MMA, plus la distribution de taille est étroite ($D_w/D_n = 1,46$ pour 80% de MMA contre 1,20 pour 10%) et plus les tailles sont grandes (45 nm pour 80% contre 70 nm pour 10%). Alors que pour le système disulfure seul, les variations sont très faibles que ce soit pour la distribution de taille (D_w/D_n compris entre 1,05 et 1,12) que les tailles de particules (comprises entre 74 et 77 nm). Cela dénote une nouvelle fois une différence mécanistique entre les deux systèmes, et une réactivité différente lors de l'amorçage des chaînes que ce soit entre le radical thiyle ou le radical NHC-Boryle et les monomères MMA et styrène.

Nous verrons dans la dernière partie de ce chapitre, une application concrète de notre système d'amorçage à base de disulfure seul qui est un système particulièrement simple qui pourrait trouver des retombées industrielles.

III.3.d.ii Vers des compositions filmogènes : copolymérisations MMA/ABu

Quelle que soit la composition initiale, la copolymérisation du styrène et du MMA conduit à des particules de latex présentant une température de transition vitreuse élevée (proche de 100°C). C'est un système d'étude intéressant, mais pour augmenter le potentiel du système de photoamorçage disulfure seul, nous avons entrepris de copolymériser des monomères conduisant à des latex filmogènes. Pour cela, nous avons utilisé une composition massique de 40/60 en MMA/ABu, classiquement utilisée pour l'obtention de films, tout en visant un taux de solide de 20%_m pour une quantité de tensioactif égale à 2 CMC. Le latex obtenu est stable, la conversion plafonnant cependant à 85% (Figure III.37).

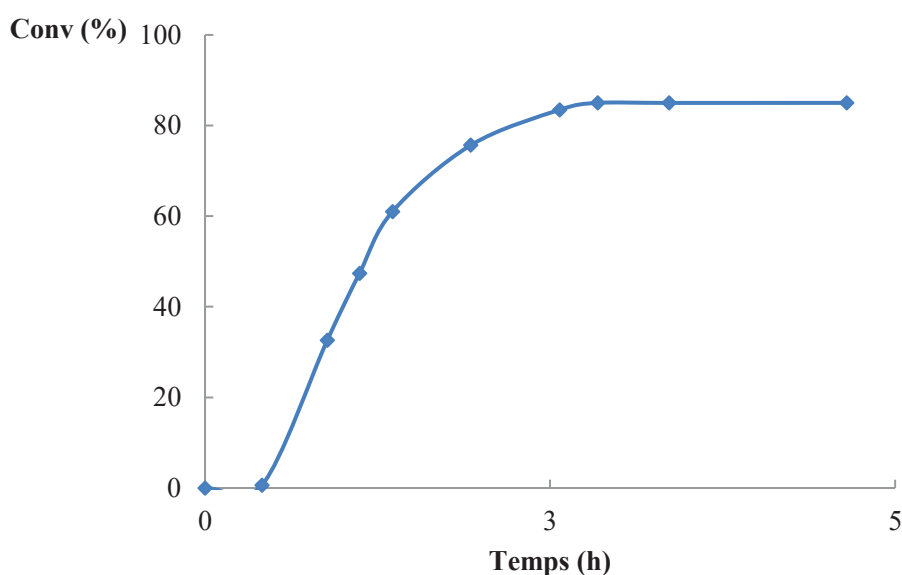


Figure III.37 Copolymérisation en émulsion du MMA et de l'ABu pour un rapport massique de 40/60 avec le système disulfure seul conduisant à un latex avec des propriétés filmogènes

Faute de temps, nous n'avons pas élucidé pourquoi la conversion n'était pas totale car même si le monomère ABu est connu pour faire des réactions de transfert et de terminaison importantes, la polymérisation en amorçage thermique fonctionne très bien avec des conversions totales. L'homopolymérisation de l'ABu avec le système complet ou le système disulfure seul mène dans les

deux cas à une déstabilisation du latex avec des conversions plutôt faibles de l'ordre de 35% au bout de 3 heures. Ces systèmes mériteraient une étude plus approfondie.

Les particules de ce copolymère sont plus grandes que celles obtenues à l'issue de la polymérisation du MMA (80 nm contre 70 nm) avec une distribution de taille un peu plus large (1,25 contre 1,15). Nous avons pu obtenir après séchage un film transparent (Figure III.38).



Figure III.38 Photographie d'un film obtenu après séchage d'un latex de P(MMA-co-ABu) synthétisé par photopolymérisation en émulsion d'un mélange MMA/ABu (40/60) amorcée par le système d'amorçage disulfure seul

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que les NHC-Boranes étaient des photoamorceurs efficaces pour la polymérisation en émulsion sous lumière visible de différents monomères (styrène et MMA) et de mélanges de monomères. Nous avons détaillé l'étude de deux systèmes de photoamorçage, à savoir : le système complet (NHC-Borane, disulfure et A.O.), et dans le cas du MMA le système disulfure seul. Ces deux systèmes mènent à des latex stables avec des conversions totales tant en homopolymérisation qu'en copolymérisation. Des grandes différences sont observées en matière de réactivité, de vitesse de polymérisation et de nucléation entre les deux systèmes amorceurs étudiés. Le système disulfure seul a montré une meilleure efficacité pour l'homopolymérisation et la copolymérisation de monomères à base de méthacrylates ce qui peut être exploité pour la formation de films pouvant trouver des applications dans le domaine des revêtements. Ces compositions filmogènes ainsi que l'efficacité du système disulfure seul pour la photopolymérisation en émulsion Pickering seront développées dans le Chapitre IV.

En ce qui concerne les mécanismes de nucléation, nos travaux ont permis de comprendre que l'hydrophobicité des monomères était un point clé. Cela dit, il serait nécessaire d'étudier le partage des espèces du système d'amorçage et les différents mécanismes de génération d'espèces radicalaires afin d'éclaircir davantage les étapes de nucléation et de propagation mises en jeu. Ainsi nous aurions une meilleure compréhension quant à l'efficacité des différents systèmes d'amorçage impliqués dans nos travaux.

De même, il serait intéressant de développer des réacteurs, où il serait possible de minimiser les effets de diffusion de la lumière pour avoir une pénétration du faisceau incident optimal. Ainsi de la même manière que pour les procédés thermiques, accélérer la vitesse de polymérisation avec l'augmentation du taux de solide. Cela permettrait également de montrer la possibilité du contrôle spatial, inhérent aux réactions photochimiques, lors de la photopolymérisation avec notre système, ce qui représenteraient un atout supplémentaire si l'on veut obtenir par exemple des latex multipopulés avec des distributions de taille des particules contrôlées (en éclairant en un point afin de faire croître les particules tandis que dans les endroits non éclairés les particules resteraient de tailles identiques). En effet, en synthétisant des latex avec des particules de tailles significativement différentes, il est possible d'augmenter le taux de solide sans augmentation notable de la viscosité ce qui présente un intérêt d'un point de vue industriel pour l'élaboration de latex à très haut taux de solide.

Références bibliographiques

- [1] J.-C. Daniel, C. Pichot, *Les latex synthétiques: élaboration, propriétés, applications*, Éditions Tec & Doc, Paris, **2006**.
- [2] *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers* (Eds.: P. A. Lovell, M. S. El-Aasser), Wiley, Chichester, 1997.
- [3] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1428-1444.
- [4] M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 441-466.
- [5] F. Candau, M. Pabon, J.-Y. Anquetil, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, 153, 47-59.
- [6] I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 82, 253-273.
- [7] U. El-Jaby, M. Cunningham, T. Enright, T. F.L. Mckenna, *Macromol. React. Eng.* **2008**, 2, 350-360.
- [8] M. S. El-Aasser, E. D. Sudol, *JCT Research* **2004**, 1, 21-31.
- [9] K. Landfester, J. Eisenblätter, R. Rothe, *JCT Research* **2004**, 1, 65-68.
- [10] a) J. P. Fouassier, J. Lalevée in *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012
- [10] b) J. Lalevée, J.-P. Fouassier in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Wiley, Hoboken, 2015.
- [11] M. Takeishi, H. Yoshida, S. Niino, S. Hayama, *Macromol. Chem.* **1978**, 179, 1387-1391.
- [12] J.-P. Fouassier, D.-J. Lougnot, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 34, 477-488.
- [13] C. Schaubert, G. Riess, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 725-735.
- [14] P. L. Kuo, N. J. Turro, C. M. Tseng, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *Macromolecules* **1987**, 20, 1216- 1221.
- [15] a) M. T. Carver, U. Dreyer, R. Knoesel, F. Candau, R. M. Fitch, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1989**, 27, 2161-2177.
- [15] b) D. Cochin, F. Candau, R. Zana, *Macromolecules* **1993**, 26, 5755-5764.
- [15] c) D. Cochin, R. Zana, F. Candau, *Macromolecules* **1993**, 26, 5765-5771.
- [16] I. Capek, J. P. Fouassier, *Eur. Polym. J.* **1997**, 33, 173-181.
- [17] G. David, F. Özer, B. C. Simionescu, H. Zareie, E. Pişkin, *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 73-78.
- [18] *Microemulsion Polymerization*, C.-S. Chern in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2002**.
- [19] a) A. Chemtob, B. Kunstler, C. Croutxé-Barghorn, S. Fouchard, *Colloid Polym. Sci.* **2010**, 288, 579-587.
- [19] b) P. A. Hoijemberg, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, J. Poly, A. M. Braun, *Macromolecules* **2011**, 44, 8727-8738.
- [19] c) F. Jasinski, E. Lobry, A. Chemtob, C. Croutxe-Barghorn, A. Criqui, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1669-1676.
- [19] d) F. Jasinski, E. Lobry, L. Lefevre, A. Chemtob, C. Croutxe-Barghorn, X. Allonas, A. Criqui, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, 52, 1843-1853.
- [19] e) E. Lobry, F. Jasinski, M. Penconi, A. Chemtob, C. Croutxe-Barghorn, E. Oliveros, A. M. Braun, A. Criqui, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1201-1211.
- [20] E. Lobry, F. Jasinski, M. Penconi, A. Chemtob, C. Croutxe-Barghorn, E. Oliveros, A. M. Braun, A. Criqui, *RSC Adv.* **2014**, 4, 43756-43759.
- [21] P. A. Hoijemberg, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 2417-2422.
- [22] J. M. Asua, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39, 1797-1826.

- [23]a) N. J. Turro, M.-F. Chow, C.-J. Chung, G. C. Weed, B. Kraeutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4843–4845.
- [23]b) N. J. Turro, M.-F. Chow, C.-J. Chung, C.-H. Tung, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7391-7393.
- [23]c) N. J. Turro, M. F. Chow, C. J. Chung, C. H. Tung, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1572–1577.
- [23]d) N. J. Turro, K. S. Arora, *J. Am. Macromolecules* **1986**, 19, 42-46.
- [24] A. Merlin, J.-P. Fouassier, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1981**, 19, 2357-2359.
- [25] M. V. Encinas, E. A. Lissi, A. E. Olea, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, 21, 2157-2159.
- [26] T. Yamamoto, S. Seki, R. Fukae, O. Sangen, M. Kamachi, *Polym. J.* **1990**, 22, 567-571.
- [27] H. Y. Erbil, *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers*; CRC Press: Boca Raton, Fa, **2000**.
- [28] I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae, *J. polym. Sci.* **1966**, C15, 75-91.
- [29] S. Mah, D. Koo, H. Jeon, S. Kwon, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 2425-2431.
- [30] J. Kwak, P. Lacroix-Desmazes, J. J. Robin, B. Boutevin, N. Torres, *Polymer* **2003**, 44, 5119-5130.
- [31] X. Hu, J. Zhang, W. Yang, *Polymer* **2009**, 50, 141-147.
- [32] S. K. Ghosh, B. M. Mandal, *Polymer* **1993**, 34, 4287-4290.
- [33] L. Liu, W. Yang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 846-852.
- [34] P. Laurino, H. F. Hernandez, J. Bräuer, K. Krüger, H. Grützmacher, K. Tauer, P. H. Seeberger, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 1770-1774.
- [35] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 592–599.
- [36]a) D. Mikulasova, V. Chrastova, P. Citovicky, I. Hudec, *Chem. Zvesti* **1983**, 37, 475–483.
- [36]b) I. Hudec, D. Mikulasova, P. Citovicky, V. Chrastova, *Chem. Zvesti* **1983**, 37, 485-494.
- [37] M. V. Encinas, A. M. Rufs, S. G. Bertolotti, C. M. Previtali, *Polymer* **2009**, 50, 2762-2767.
- [38] K. Jain, J. Klier, A. B. Scranton, *Polymer* **2005**, 46, 11273-11278.
- [39] K. Krüger, K. Tauer, Y. Yagci, N. Moszner, *Macromolecules* **2011**, 44, 9539-9549.
- [40] J. Yeow, J. Xu, C. Boyer, *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 984-990.
- [41] J. Tan, H. Sun, M. Yu, B. S. Sumerlin, L. Zhang, *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 1249-1253.
- [42] K. Jung, J. Xu, P. B. Zetterlund, C. Boyer, *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 1139-1143.
- [43] M. Ratanajanchai, D. Tanwilai, P. Sunintaboon, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 409, 25-31.
- [44] K. Shen, Y. Jiang, Z. Liu, D. Qi, H. Wang, Y. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 1990-1996.
- [45] W. Fan, M. Tosaka, S. Yamago, M. F. Cunningham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 962-966.
- [46] S. Yamago, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5051–5068.
- [47] Le Quémener, F. « Utilisation de NHC-Boranes pour la synthèse de nanoparticules et l’amorçage de photopolymérisation en émulsion », Thèse de doctorat en chimie, Villeurbanne, Université Claude Bernard Lyon 1, 2016, 200 p.
- [48] S. Telitel, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, T. Tschamber, N. Blanchard, J.P. Fouassier, M. Lelli, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2013**, 46, 43-48.
- [49]a) M.-A. Tehfe, M. M. Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2010**, 43, 2261-2267.
- [49]b) M.-A. Tehfe, J. Monot, M. M. Brahmi, H. Bonin-Dubarle, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée J.-P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 625–631.
- [50] J. Lalevée, S. Telitel, M.A. Tehfe, J.P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5958-5961.
- [51] D. E. Fast, A. Lauer, J. P. Menzel, A.-M. Kelterer, G. Gescheidt, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2017**, 50, 1815–1823.
- [52] O. Ito, *Res. Chem. Intermed.* **1995**, 21, 69-93.
- [53] J. M. Goldwasser, A. Rudin, *J. Polym. Chem. Science Part A* **1982**, 20, 1993-2006.

Chapitre IV : Photopolymérisation en émulsion Pickering avec l’usage de dioxyde de cérium	165
IV.1. Etude de la polymérisation en émulsion Pickering	165
IV.1.a. Emulsion de Pickering.....	165
IV.1.b. De la polymérisation en miniémulsion Pickering au concept de la polymérisation en émulsion Pickering	166
IV.1.c. Etat de l’art de la polymérisation en émulsion Pickering	167
IV.1.c.i Particules organiques.....	167
IV.1.c.i.1 Oxyde de graphène	167
IV.1.c.i.2 Nanocristaux d’amidon	169
IV.1.c.ii Particules inorganiques.....	170
IV.1.c.ii.1 La silice	171
IV.1.c.ii.2 La Laponite	176
IV.1.d. Cas du dioxyde de cérium	180
IV.2. Synthèse de particules hybrides à base de dioxyde de cérium par photopolymérisation en émulsion Pickering	185
IV.2.a. Etude physicochimique de l’interaction entre le disulfure 193 et les nanoparticules de CeO ₂	186
IV.2.b. Synthèse de particules hybrides à base de MMA.....	190
IV.2.c. Copolymérisations MMA/ABu (40/60 en masse)	193

Chapitre IV : Photopolymérisation en émulsion Pickering avec l'usage de dioxyde de cérium

Nous avons présenté dans le chapitre précédent, la polymérisation en émulsion et plus spécialement notre système de photoamorçage. Dans la majorité des cas, le latex formé en polymérisation en émulsion est stabilisé à l'aide d'un tensioactif. Toutefois, ce tensioactif n'apporte aucune propriétés intéressantes au matériau et peut même affecter les propriétés du film formé après évaporation de l'eau. Pour remédier à cela, nous verrons dans ce chapitre une méthode dans laquelle le tensioactif est remplacé par des nanoparticules qui peuvent être organiques ou inorganiques. Par ce biais, il est possible de former des particules de latex stables et dans le meilleur des cas de combiner les propriétés du polymère avec celles des particules ayant servi à la stabilisation du système. Ce principe est connu sous le nom de la stabilisation Pickering. Nous verrons dans ce chapitre les caractéristiques de ce type de polymérisation ainsi qu'un état de l'art, pour finalement utiliser notre système de photoamorçage pour la photopolymérisation dite en émulsion Pickering.

IV.1. Etude de la polymérisation en émulsion Pickering

IV.1.a. Emulsion de Pickering

Percival Spencer Umfreville Pickering ^[1] a démontré que des particules pouvaient agir comme des tensioactifs et ainsi stabiliser des émulsions de type huile dans eau. Il a repris les travaux pionniers de Ramsden ^[2]. Le principe fondateur est la formation et la stabilisation d'émulsions de type huile dans eau (ou eau dans huile) à l'aide de particules solides en lieu et place des tensioactifs moléculaires habituellement utilisés (Figure IV.1).

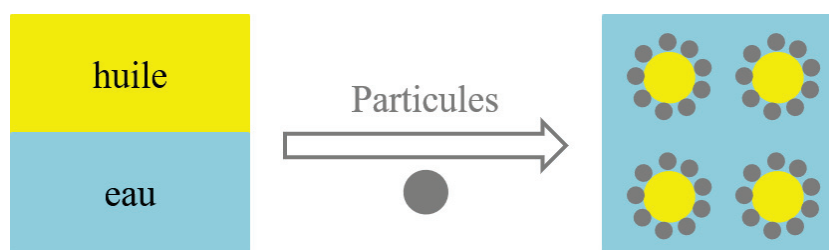


Figure IV.1 Principe d'une émulsion de Pickering

Ces émulsions sont nommées « émulsions de Pickering ». Les particules utilisées pour la stabilisation de ce type d'émulsion peuvent être de nature organique (comme le graphène, la cellulose) ou inorganique (oxyde de fer, de titane, nanoparticules d'or, feuillets d'argile etc.) et présenter différentes formes et/ou tailles.

La stabilisation d'émulsions par des particules solides est guidée par les propriétés de mouillage de ces dernières à l'interface liquide/liquide. Binks ^[2] a mis en évidence l'importance de la mouillabilité des nanoparticules en expliquant que si celles-ci sont complètement mouillées par l'une ou l'autre des deux phases en contact, elles ne seront alors plus capables de stabiliser l'interface. Si on désigne par θ l'angle de contact des particules à la surface des gouttelettes, un angle θ inférieur à 90° (cas généralement obtenu

pour des particules hydrophiles), conduira à des émulsions huile dans l'eau. Inversement, si θ est supérieur à 90° , on aboutit à des émulsions eau dans huile. Enfin si l'angle de contact est égal à 90° , le système atteindra la stabilisation optimale (Figure IV.2).

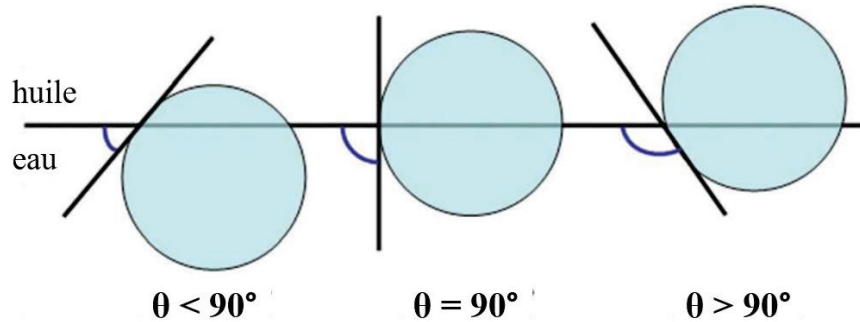


Figure IV.2 Position d'une particule sphérique à l'interface huile-eau pour un angle de contact θ inférieur à 90° (à gauche), égal à 90° (au milieu) ou supérieur à 90°

De plus Binks [3] a montré que l'énergie nécessaire pour déplacer les particules de l'interface eau-huile était d'autant plus grande que ces dernières étaient petites. Les particules sont de ce fait fortement ancrées aux interfaces, contrairement aux tensioactifs capables de rapidement s'adsorber et/ou se désorber.

Ainsi, depuis le début du 20^{ème} siècle, et plus particulièrement ces 30 dernières années, les émulsions de Pickering ont été largement étudiées [4] (Figure IV.3).

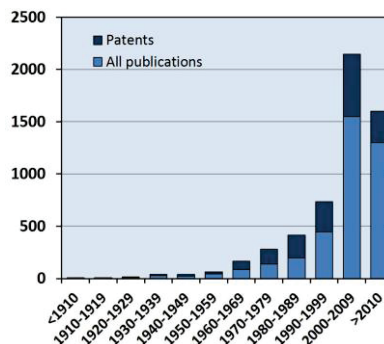


Figure IV.3 Données issues de Scifinder sur le nombre de recherches effectuées jusqu'à 2014 contenant les termes « Pickering emulsion » ou « particules stabilized emulsion » (issu de la référence [4])

Ce type d'émulsion est très utilisé dans différents domaines notamment agricole, pharmaceutique ou encore cosmétique [5]-[8].

Cela étant, nous ne nous intéresserons pas davantage aux émulsions de Pickering. Nous verrons dans la partie suivante comment ce type de stabilisation a été mise à profit pour synthétiser des particules hybrides par polymérisation en miniémulsion puis par polymérisation en émulsion conventionnelle.

IV.1.b. De la polymérisation en miniémulsion Pickering au concept de la polymérisation en émulsion Pickering

Les premiers travaux permettant de former un latex en s'appuyant sur le concept de stabilisation Pickering décrit précédemment, ont été conduits en miniémulsion. Toutefois, contrairement au cas

précédent, il ne s'agit plus seulement ici de stabiliser une émulsion à partir de deux phases non compatibles (huile/eau, i.e. monomère/eau dans le cas présent) mais également de stabiliser une dispersion de particules de polymère formée par polymérisation de l'émulsion. Les premières études ont tout d'abord consisté à montrer qu'il était possible de stabiliser des gouttelettes de monomère à l'aide de particules inorganiques ^{[9]-[10]}. Pour cela, les chercheurs ont effectué une étape de pré-émulsification, via la mise en présence du monomère hydrophobe, de l'eau et des particules inorganiques suivie d'un apport énergétique pour fortement cisailier le système et atteindre des gouttelettes de faible taille qui sont stabilisées par les particules inorganiques. Cette étape de pré-émulsification se retrouve aussi lors de la préparation d'une miniémulsion en présence de tensioactif (décrite dans la partie III.1.a.v), bien que les concepts mis en jeu ici soient différents. Dès lors, en présence d'un amorceur (qui peut être soit introduit dans l'eau, soit solubilisé dans les gouttelettes), il est possible de polymériser les gouttelettes stabilisées par les particules inorganiques menant ainsi à des particules de polymère décorées en surface par les nanoparticules ayant servi à les stabiliser. Les particules finales sont considérées comme hybrides (c'est-à-dire composées d'une partie organique et l'autre inorganique) ce qui en fait des particules d'intérêt pour de nombreuses applications. Ce procédé est appelé polymérisation en miniémulsion Pickering. De nombreux travaux ont utilisé cette technique à l'aide de différentes particules inorganiques ou organiques comme des plaquettes d'argile (telle que la Laponite), ^[11] des feuillettes d'oxyde de graphène ^[14], des nanoparticules de silice ^[12], de dioxyde titane ^[13], ou encore d'oxyde de cérium ^[15]. Ce dernier cas sera détaillé plus bas dans la partie IV.1.d.

Les chercheurs se sont ensuite intéressés à la polymérisation en émulsion à l'aide de la stabilisation Pickering. Dans les conditions d'une telle polymérisation (détaillées dans la partie III.1.a), les gouttelettes de monomère ne sont pas nucléées du fait de leur grande taille et jouent juste le rôle de « réservoir ». L'étape initiale de formation de l'émulsion importe donc peu en polymérisation en émulsion conventionnelle. Par ailleurs, par analogie avec la stabilisation d'émulsions de Pickering, des particules solides inorganiques ou organiques peuvent aider à la formation et à la stabilisation des particules de polymère formées au cours de la polymérisation, en s'adsorbant à leur surface. A noter que l'un des avantages de polymérisation en émulsion Pickering par rapport à la polymérisation de miniémulsions Pickering est qu'elle ne nécessite pas d'équipement spécifique puisqu'elle ne fait intervenir d'étapes préliminaires de pré-émulsification. Pour créer un point d'ancrage solide entre les deux familles de particules et permettre aux particules inorganiques de se placer à la surface des particules de latex et ainsi assurer leur stabilité, il est souvent nécessaire d'ajouter certains additifs (co-monomère, amorceur spécifique) ou encore de jouer sur différents paramètres comme le pH. Dans la prochaine section, nous décrirons les principaux travaux sur la polymérisation en émulsion Pickering.

IV.1.c. Etat de l'art de la polymérisation en émulsion Pickering

Il existe deux types de particules stabilisantes : organiques et inorganiques. Nous nous intéresserons tout d'abord aux premières en vue de la synthèse de latex stables.

IV.1.c.i Particules organiques

IV.1.c.i.1 Oxyde de graphène

Il existe plusieurs études sur la polymérisation en émulsion Pickering utilisant l'oxyde de graphène (OG) ^{[16]-[22]}. Le groupe de Ge et Fang a reporté par exemple la synthèse de latex de polystyrène stabilisés par des feuillettes d'OG ^[16]. Comme les autres exemples présentés par la suite, le graphène seul ne peut pas

stabiliser des particules en émulsion, et il est donc nécessaire de l'oxyder. Les feuillets d'OG comportent des groupements acides carboxyliques sur la tranche alors que les plans sont composés de groupements aromatiques hydrophobes [24] ainsi que des fonctions COOH et époxy, et présentent donc un caractère amphiphile ce qui leur confère également une bonne dispersibilité dans l'eau [23]. L'hydrophobicité du graphène peut donc être modulée en fonction du degré d'oxydation et du pH (par le biais des fonctions OH) [25], la coexistence de ces groupements hydrophiles et hydrophobes conférant des propriétés tensioactives à l'ensemble.

Ge et Fang ont reporté la polymérisation en émulsion Pickering du styrène stabilisée par des feuillets d'OG [16] à température ambiante en présence du couple redox KPS/thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Ils ont observé qu'il fallait obligatoirement un pH compris entre 2 et 9 pour obtenir des particules stables. Dans le cas inverse, les émulsions sont instables et ne mènent pas à un latex. De plus, le pH impacte directement la morphologie des particules obtenues.

En microscopie électronique à balayage (MEB), la formation de particules de forme irrégulière a pu être observée à $\text{pH} = 2$ (Figure IV.4 a), alors qu'à $\text{pH} = 3$ les particules sont de forme plutôt sphérique (Figure IV.4 b). La forme des particules est encore plus irrégulière à $\text{pH} > 3$ (Figure IV.4 c-d).

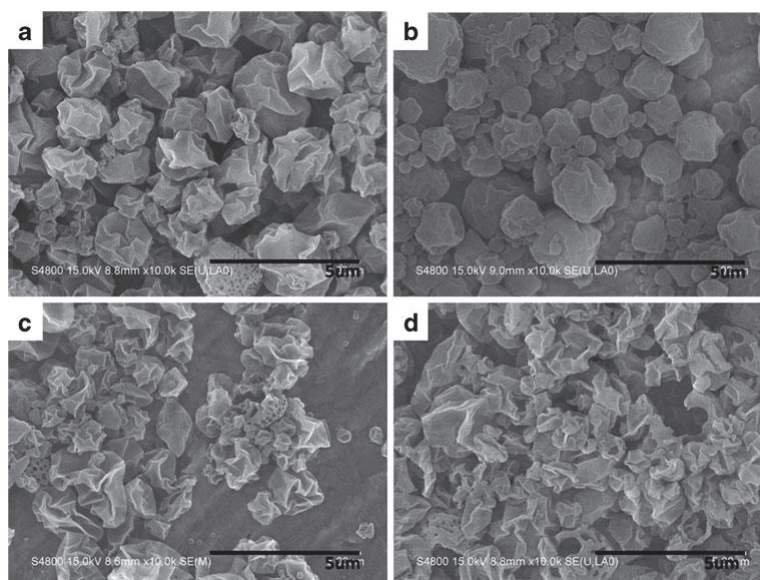


Figure IV.4 Clichés MEB montrant l'influence du pH sur la morphologie des particules hybrides obtenues avec des feuillets d'oxyde de graphène comme stabilisant : (a) $\text{pH} = 2$, (b) $\text{pH} = 3$, (c) $\text{pH} = 4$ et (d) $\text{pH} = 5$ (issus de la référence [16])

Les auteurs attribuent cette morphologie particulière des particules à la séparation de phase entre les feuillets d'OG et les chaînes de polystyrène durant la polymérisation. En effet, selon eux, les premiers radicaux formés dans l'eau sont captés par les plaquettes d'OG à la surface desquelles la polymérisation se poursuit par absorption puis consommation de molécules de styrène. Enfin, les auteurs ont étudié l'effet de la concentration en OG sur la taille des particules à $\text{pH} 3$. Le diamètre des particules diminue avec la quantité d'OG, ce qui est analogue à l'effet du tensioactif en polymérisation en émulsion conventionnelle.

Par polymérisation en émulsion Pickering toujours en présence de feuillets d'OG, le groupe d'Arzac [18] a reporté la formation de nanoparticules hybrides de composition filmogène (ABu/MMA 50/50 masse).

IV.1.c.i.2 Nanocristaux d'amidon

Le groupe de Thielemans a fonctionnalisé des nanocristaux d'amidon (NA)^{[26]a} pour les utiliser comme stabilisants lors de la polymérisation en émulsion Pickering du méthacrylate de butyle (BMA). En partant d'amidon de maïs, des nanocristaux ont été obtenus par hydrolyse acide en utilisant soit de l'acide sulfurique^{[26]b} soit de l'acide chlorhydrique^[27]. Les plaquettes obtenues par les deux méthodes ont des tailles proches (58 nm avec H₂SO₄ et 51 nm pour HCl) mais des potentiels de surface différents. Ce dernier renseigne sur la présence de charges à la surface des particules et l'existence de forces de répulsion entre les particules. Plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue, plus la densité de charge est grande et plus les particules sont stables en suspension. Le potentiel zêta est très différent entre les deux méthodes d'hydrolyse (-32 mV avec l'acide sulfurique contre -2 mV avec l'acide chlorhydrique). Les deux types de particules ont donc des charges surfaciques négatives, mais la densité de charge est plus élevée dans le cas des particules hydrolysées à l'acide sulfurique.

Les auteurs ont ensuite regardé l'influence de différents paramètres sur la polymérisation^{[26]a}. Aucun latex stable n'a été obtenu en l'absence du co-monomère poly(éthylène glycol) méthacrylate (0,03 pourcent en masse par rapport au monomère). Ce co-monomère induit une modification de la mouillabilité des nanocristaux et favorise leur adsorption à la surface des particules de polymère en croissance. En effet, ce co-monomère est connu pour s'adsorber à la surface de l'amidon. Les auteurs ayant déjà travaillé sur la polymérisation en miniémulsion avec des NA^[28], ils décrivent leur nouveau procédé^{[26]a} comme une polymérisation en émulsion car il ne nécessite pas de pré-émulsification et l'amorceur est hydrophile (*i.e.* l'amorçage n'aura pas lieu dans les gouttelettes de monomère). En effet, le poly(éthylène glycol) méthacrylate se trouvant à la surface des NA, il va durant la polymérisation réagir avec les chaînes de polymère en croissance permettant un ancrage fort des NA à la surface des particules de polymère.

Avec ces conditions optimisées, les auteurs ont ensuite étudié l'influence de la taille des nanocristaux hydrolysés (Figure IV.5). Les particules obtenues sont de forme sphérique et on peut distinguer les « plaquettes » d'amidon entourant les particules de polymère. Les particules obtenues sont beaucoup plus petites avec les nanocristaux issus de l'hydrolyse par HCl qu'avec ceux préparés avec H₂SO₄. La différence est d'autant plus marquée que la quantité de nanocristaux est faible (405 nm pour le premier contre 825 nm pour 2%_m de NA en fonction du monomère). Par ailleurs, plus la quantité de nanocristaux est élevée, plus la taille des particules diminue (825 nm pour 2%_m contre 295 nm pour 12%_m de NA hydrolysés par H₂SO₄).

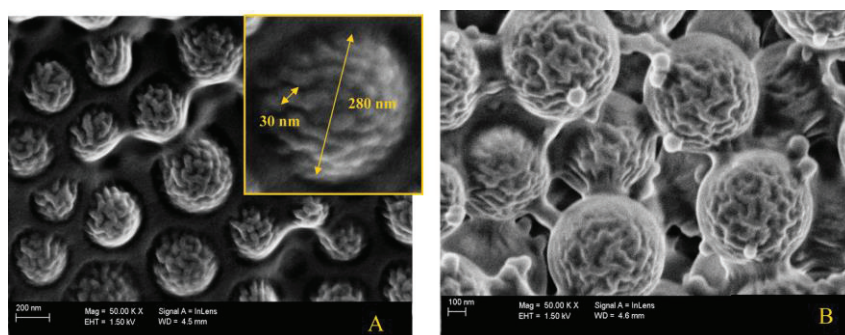


Figure IV.5 Clichés de cryo-MEB des nanoparticules hybrides formées en présence de nanocristaux d'amidon hydrolysés par (A) H₂SO₄ et (B) HCl (issu de la référence [26]a)

Enfin, les auteurs ont comparé les propriétés des films issus des latex hybrides obtenus par polymérisation en émulsion Pickering avec ceux obtenus par addition post-synthèse de nanocristaux

d'amidon à une suspension de particules de latex. Les propriétés mécaniques sont meilleures dans le premier cas. De plus, les films issus des latex composites sont transparents même pour des teneurs en nanocristaux élevées (Figure IV.6).

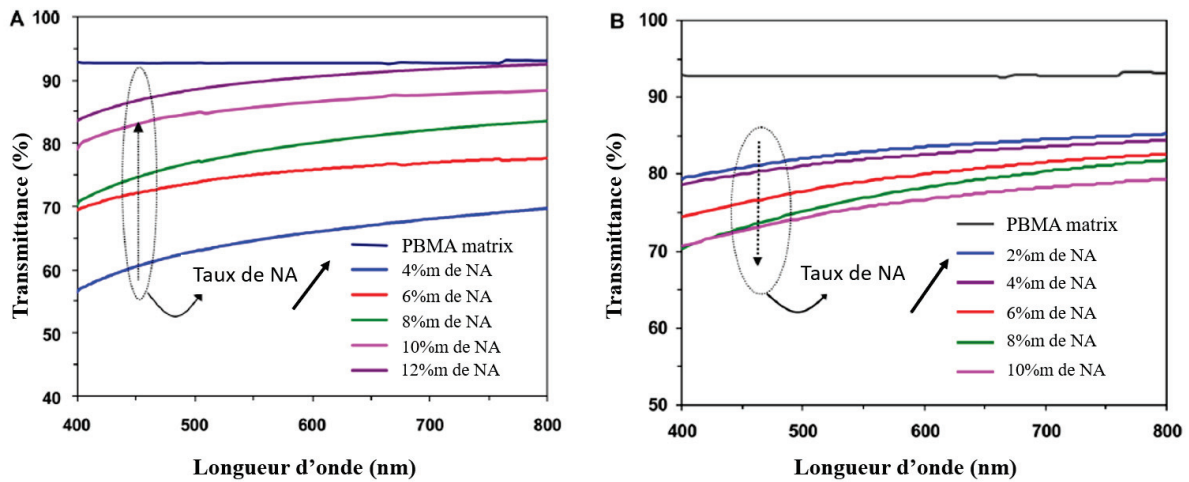


Figure IV.6 Evolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de deux films nanocomposites issus de latex obtenus par A) polymérisation en émulsion Pickering et B) mélange physique (post-synthèse) entre des nanocristaux d'amidon et des particules de polymère préformées (issus de la référence [26]a)

De plus, contrairement aux films formés à partir des mélanges physiques pour lesquels la transmittance diminue avec la teneur en nanoparticules (Figure IV.6, gauche), les films issus des latex composites voient leur transmittance augmenter avec la concentration en NA (Figure IV.6, droite). Ainsi, le film contenant 12% de NA présente la même transmittance à 700 nm que la matrice. Comme mentionné plus haut, le stabilisant, quelle que soit sa nature (tensioactif ou particule), altère de façon plus ou moins importante les propriétés du polymère. Dans cet exemple, la diminution des propriétés de transmittance du film de polymère formé est faible. Cela s'explique par une amélioration du degré de dispersion des nanocristaux d'amidon dans la matrice polymère grâce au procédé de polymérisation en émulsion Pickering. Ce résultat met donc en avant l'intérêt de ce type de procédé pour l'obtention de matériaux plus performants.

Ces premiers exemples ont montré la possibilité de former des particules organique-organique par polymérisation en émulsion Pickering. Nous allons nous intéresser dans la partie suivante à la formation de particules hybrides de type organique-inorganique par utilisation de sols inorganiques comme stabilisants.

IV.1.c.ii Particules inorganiques

Contrairement aux particules stabilisantes de type organique, il existe de nombreux travaux sur la polymérisation en émulsion Pickering utilisant des particules inorganiques. En effet, les applications sont nombreuses et effectuer des polymérisations en émulsion Pickering à l'aide de particules inorganiques est un moyen facile pour l'obtention de particules hybrides.

IV.1.c.ii.1 La silice

Armes et coll. ont été les premiers à avoir décrit l'utilisation de nanoparticules de silice pour ce type de polymérisation [29]. Ils ont utilisé des dérivés de la vinyl-N-pyridine comme co-monomères auxiliaires. En effet, ces monomères à caractère basique interagissent avec la surface des nanoparticules de silice (sol acide) ce qui permet aux chaînes de polymère en croissance de croître au voisinage des particules de silice pour former des particules composites stabilisées par les particules inorganiques. Pour que ces interactions acido-basiques soient fortes, il est nécessaire de se placer en milieu basique (pH = 10).

En présence des nanoparticules de silice (37%*m*), la polymérisation en émulsion Pickering de la vinyl-4-pyridine mène à un latex stable, ce qui n'est pas le cas en absence du sol inorganique. Les particules ont été observées par MET (Figure IV.7). La morphologie obtenue est de type « currant bun », c'est-à-dire que les particules de silice ne sont pas complètement encapsulées dans les particules de latex mais affleurent à leur surface (points noirs visibles au milieu des particules de la Figure IV.7).

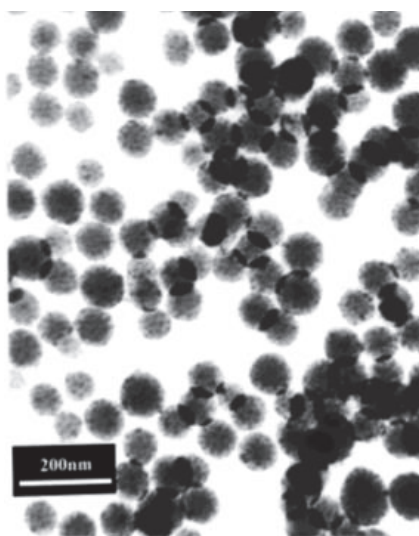


Figure IV.7 Cliché MET des nanoparticules hybrides à base de silice et de poly(vinyl-4-pyridine) obtenues par polymérisation en émulsion Pickering (issu de [29]b)

Les auteurs ont ensuite étudié l'influence de la nature du monomère (vinyl-2-pyridine vs vinyl-4-pyridine) sur la stabilité des particules formées. Les latex obtenus à partir de la vinyl-2-pyridine ne sont pas très stables et contiennent une proportion importante de coagulum. De plus les auteurs ont noté qu'il était plus difficile de redisperser les particules obtenues après les avoir isolées par centrifugation. Selon eux, cette différence notable vient de la plus grande basicité de la vinyl-4-pyridine (ce qui permettrait une meilleure interaction avec les particules de silice). De plus, l'encombrement stérique de la vinyl-2-pyridine est peut-être en défaveur de son adsorption à la surface des particules (Schéma IV.1).

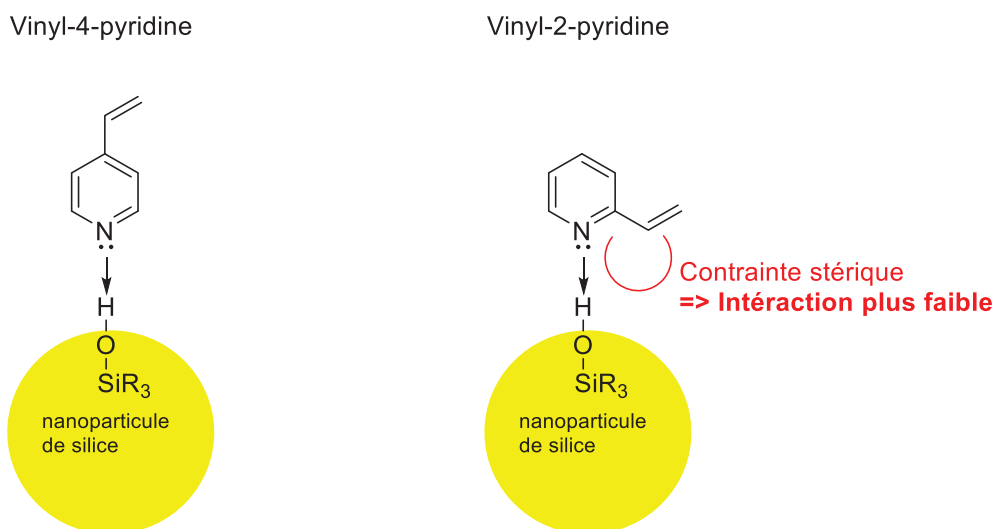


Schéma IV.1 Influence de la nature du monomère vinylique sur son interaction avec des nanoparticules de silice

Par RMN du solide, Titman et Armes ^[30] ont par la suite confirmé que l'interaction permettant la formation de particules composites résidait dans l'existence de liaisons hydrogènes fortes entre la fonction pyridine et la surface de la silice. Ils ont ensuite entrepris de polymériser du MMA et du styrène en présence de vinyl-4-pyridine comme comonomère auxiliaire ^{[29]b}. Ils ont montré que 10%*m* du monomère vinylique étaient nécessaires pour obtenir des latex stables. Les particules obtenues par polymérisation du MMA ou du styrène en l'absence de vinyl-4-pyridine sont instables, confirmant le rôle essentiel du monomère auxiliaire. Ce dernier s'adsorbe à la surface des nanoparticules de silice comme l'indiquent les mesures de potentiel zêta et favorise leur interaction avec les particules de latex en croissance.

Forts de ces observations, ils ont ensuite utilisé le 2-(di-éthylamino)-éthyle méthacrylate (DEAEMA) comme co-monomère auxiliaire ^{[29]a}. En effet, ce dernier est plus basique que les deux premiers monomères (pK_A de l'ordre de 10-11) et contrairement à la vinyl-2-pyridine, il ne semble pas y avoir de contrainte stérique avec la surface inorganique. Les latex obtenus en présence de 76%*m* de silice sont stables (pas de présence de coagulum). Pour autant, par imagerie MET, les auteurs n'ont pas pu mettre en évidence la formation de particules hybrides contrairement aux deux autres monomères.

L'équipe de Wu a quant à elle utilisé le vinyl-1-imidazole comme co-monomère auxiliaire ^[31]. De la même manière que la vinyl-N-pyridine, ce monomère s'adsorbe à la surface des particules de silice par interaction acido-basique, et permet de former en présence de MMA des nanoparticules hybrides de morphologie « framboise » (Figure IV.8).

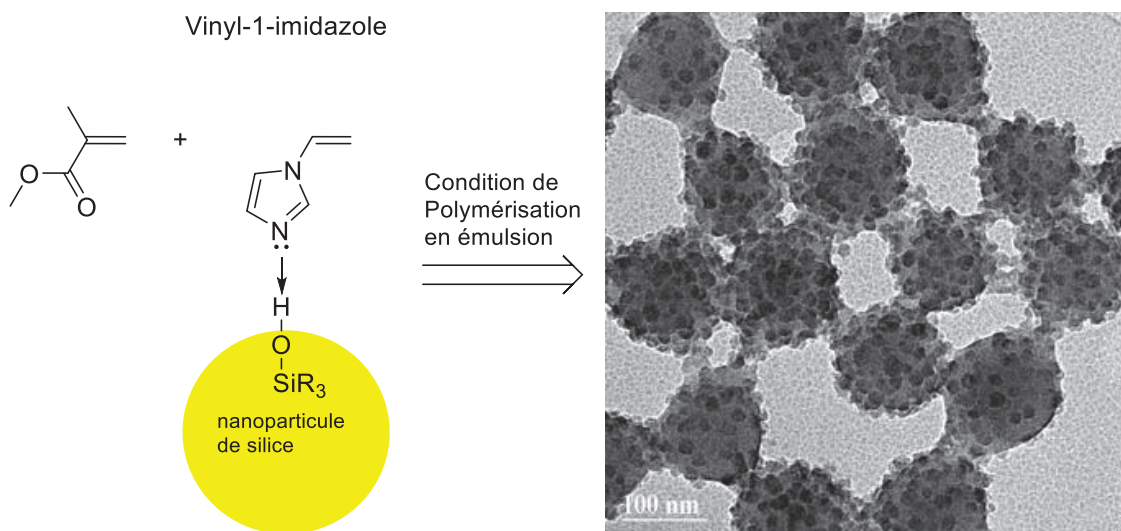


Figure IV.8 Cliché MET des nanoparticules de type framboise, formées par polymérisation en émulsion Pickering du MMA à l'aide du vinyl-1-imidazole (issu de la référence [31])

Les auteurs ont ensuite fait varier le pH, le taux de vinyl-1-imidazole et celui du sol de silice, ainsi que la température. Premièrement, ils ont pu démontrer qu'il était nécessaire de travailler à un pH supérieur à 8 et avec un taux minimum de monomère vinylique de 10%_m par rapport au MMA pour promouvoir une polymérisation totale et la formation d'un latex stable. Par ailleurs, plus la température augmente, plus les particules flocculent et moins il y a de nanoparticules de silice présentes à la surface des particules de polymère à la fin de la polymérisation. Ils expliquent ce comportement par la solubilité partielle dans l'eau du monomère vinylique qui augmente avec la température. De ce fait, la surface du sol de silice se retrouve en défaut de fonctions vinyliques. Ainsi, les particules de polymère sont plus difficilement stabilisées par les nanoparticules inorganiques ce qui entraîne des phénomènes de floculation. A l'aide de ces différentes observations, ils ont pu obtenir des particules hybrides stables allant de 120 à 350 nm avec des taux de silice compris entre 5 à 47% en masse. Ceci montre la robustesse de leur système.

Le même groupe a par ailleurs étudié l'influence de la taille des particules inorganiques utilisées sur la stabilisation des particules formées lors de la polymérisation du MMA ^[32]. Pour cela ils ont utilisé un autre système mettant en jeu un co-monomère cationique **196** et un amorceur thermique qui comporte des charges négatives, le persulfate d'ammonium (APS) (Figure IV.9).

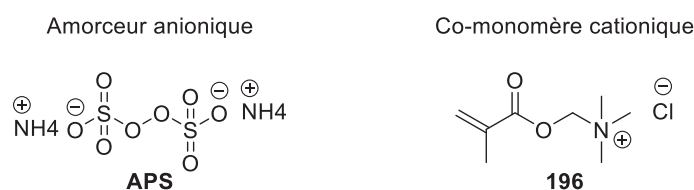


Figure IV.9 Amorceur anionique et co-monomère cationique utilisé pour la polymérisation en émulsion Pickering du MMA

Pour une même masse de particules inorganiques, ils ont fait varier la taille des nanoparticules de silice. Si celle-ci est comprise entre 10 et 20 nm, des latex stables sont obtenus, et ce même après six mois, tandis que pour des particules de taille plus faible (6 nm) et plus grande (40 nm), les latex formés ne sont pas stables et s'accompagnent de la formation de coagulum. La composition du coagulum a été déterminée en calcinant le résidu solide à 800°C. Pour les nanoparticules de silice de 6 nm, le coagulum contient 85 %_m de silice alors que pour les particules de 40 nm, seuls 20 % sont présents. Cette

différence notable s'explique par le fait que dans le cas des particules de 6 nm, il y a dans le milieu de polymérisation trop de particules de silice qui ne servent donc pas à la stabilisation et peuvent déstabiliser le latex. Alors que dans le cas des particules plus grandes, il n'y en a pas assez pour venir stabiliser les particules de polymère ce qui déstabilise également les particules hybrides formées. Ces expériences démontrent le rôle clé de la taille des nanoparticules inorganiques utilisées pour assurer la formation de latex stables.

Enfin, les auteurs ont observé de façon inattendue qu'en utilisant des concentrations initiales d'amorceur (APS) plus élevées, la taille des particules ne variait pas. En effet, une augmentation de la concentration en amorceur conduit généralement à la formation d'une quantité plus importante d'oligoradicaux et donc à la production de plus de particules pendant l'étape de nucléation, ou autrement dit à des particules de plus petites tailles. Toutefois, l'augmentation de la concentration en APS conduit aussi à une forte diminution de la teneur massique en nanoparticules de silice dans les particules hybrides (58,6 %m avec 0,5 %m d'amorceur, contre 28,2 %m avec 1,4 %m d'amorceur), ce qui peut être attribué aux répulsions électrostatiques existantes entre les charges à la surface de la silice et celles de l'amorceur anionique. Ainsi à cause de ces répulsions électrostatiques, le nombre de particules de silice stabilisant une particule de polymère formée diminue et le nombre de particules ne varie pas.

Pour limiter les répulsions électrostatiques et ainsi augmenter l'efficacité d'agrégation des nanoparticules de silice à la surface des particules de latex, Armes a utilisé l'amorceur cationique 2,2'-azobis(isobutyramidine) dihydrochlorure (AIBA) lors de la polymérisation de la vinyl-2-pyridine et de la vinyl-4-pyridine ^[33]. Grâce à cela, les phénomènes de répulsion électrostatique entre les particules de polymère formées et les nanoparticules inorganiques sont réduits. En effet, jusque-là, l'efficacité d'agrégation des particules de silice (qui est calculé en déterminant le pourcentage de particules de silice effectivement ancrées à la surface des particules de latex par rapport à la quantité initiale introduite) était comprise entre 19 et 60% (soit respectivement, 71 et 40% de silice libre à la fin de la polymérisation). L'utilisation de l'AIBA a permis d'atteindre des meilleurs taux (79%). De plus en gardant l'AIBA comme amorceur, et en utilisant un agent de réticulation comme le divinylbenzène, l'efficacité d'incorporation du sol de silice dans les particules de polymère a atteint 92% (Figure IV.10).

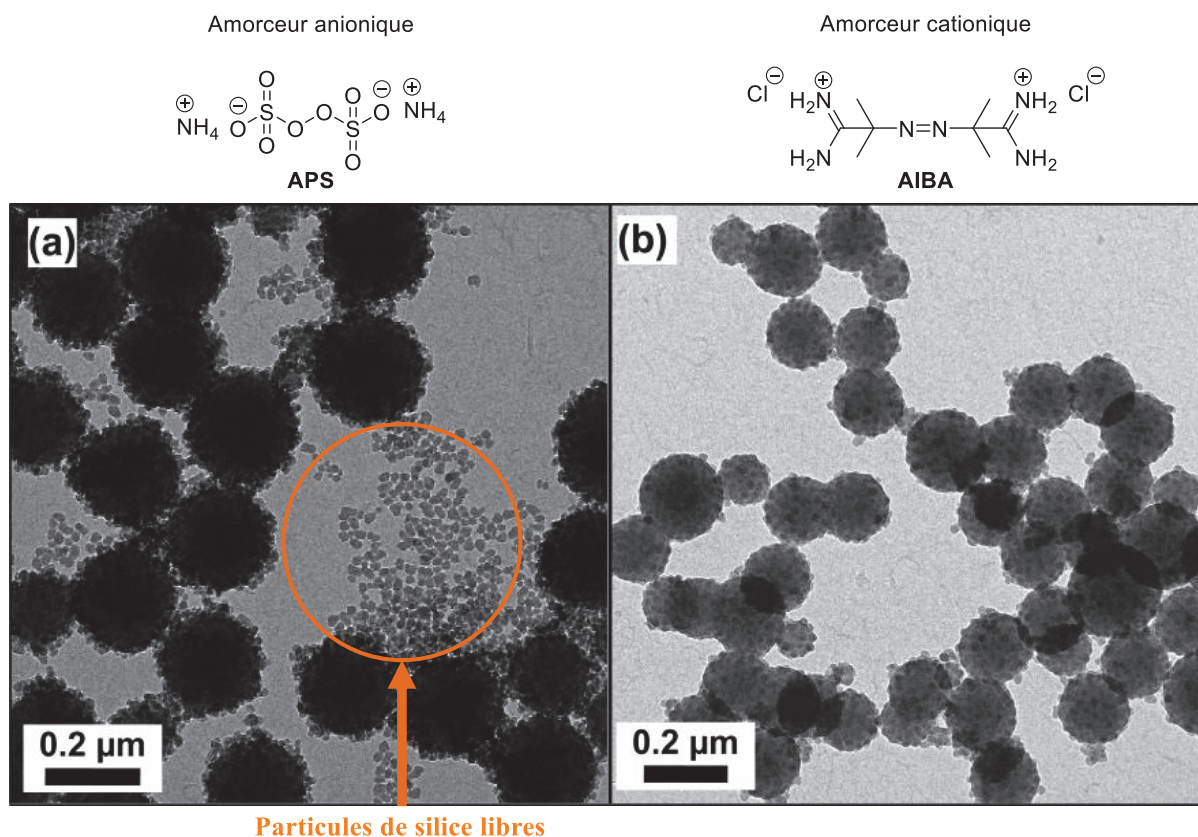


Figure IV.10 Clichés MET (issu de la référence [33]) des particules de poly(vinyl-2-pyridine) obtenues par polymérisation en émulsion Pickering avec (a) un amorceur anionique et (b) un amorceur cationique et le divinylbenzène, comme agent de réticulation

Ces résultats s'expliquent par la forte attraction entre les charges négatives à la surface des particules de silice et les charges cationiques de l'amorceur. De cette manière, les auteurs ont pu obtenir une couverture importante (92%) des particules de polymère par les nanoparticules inorganiques, que ce soit lors de l'homopolymérisation de la vinyl-2-pyridine et de la vinyl-4-pyridine que lors de la synthèse de copolymères de vinyl-N-pyridine et de styrène, MMA, BMA ou ABu. En exploitant ces propriétés remarquables d'agrégation des nanoparticules de silice sur les particules de latex en présence d'AIBA (Figure IV.10), ils ont même pu synthétiser des particules hybrides à base de polystyrène ou de copolymères de styrène et d'ABu, et ce sans utiliser la vinyl-N-pyridine [34].

Il existe d'autres exemples utilisant d'autres amorceurs ou co-monomères auxiliaires permettant une agrégation optimale entre les parties inorganiques et organiques lors de la polymérisation en émulsion Pickering. Certains ont proposé la stabilisation des particules par l'interaction entre un macromonomère à base de poly(éthylène glycol) méthacrylate (PEGMA, Figure IV.11 gauche) [35] pour homopolymériser le MMA ou copolymériser du MMA avec du styrène, à l'aide des interactions de la partie PEG avec la silice.

PEGMA : Macromonomère

HEMA : comonomère

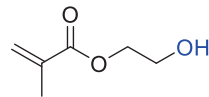
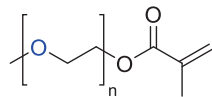


Figure IV.11 Exemple de molécules permettant une interaction forte entre les particules de polymère et les particules inorganiques lors d'une polymérisation en émulsion Pickering

De même, le groupe de Zhang a utilisé le méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) (Figure IV.11 droite) comme co-monomère auxiliaire ^[36] pour la polymérisation en émulsion Pickering du MMA, en démontrant que sans particules de silice le système n'atteint pas une conversion totale. Par des mesures de tension de surface et de conductivité ionique, ils ont pu déterminer la localisation du HEMA à la surface des nanoparticules inorganiques traduisant une forte interaction entre ces deux entités. Enfin les groupes de Bon ^[37] et de Fouconnier ^[38] ont étudié différents aspects thermodynamiques et cinétiques de la formation de particules hybrides à base de silice.

La formation de ces particules hybrides stabilisées par les nanoparticules de silice a trouvé bon nombre d'applications. Pour exemple, Fujii et Nakamura ont formé des films adhésifs à partir de particules hybrides de poly(acrylate de butyle)-silice ^[39].

IV.1.c.ii.2 La Laponite

La Laponite est une argile synthétique qui fait partie de la famille des smectites. Elle présente une structure cristalline composée de feuillets ^[40] (Figure IV.12).

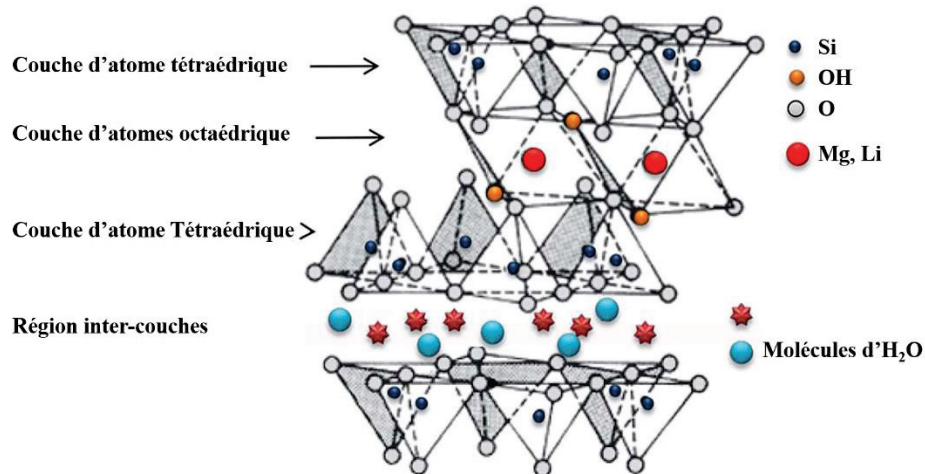


Figure IV.12 Structure cristalline d'un feuillet de Laponite (issu de la référence [40])

Chaque feuillet est composé d'une couche d'atomes de silicium en position tétraédrique entourée de deux couches d'atomes de magnésium en position octaédrique. Une partie des atomes de magnésium sont remplacés par des atomes de lithium monovalents ce qui induit un déficit de charge compensé par des cations sodium localisés dans l'espace interlamellaire afin de conserver l'électroneutralité. La présence de charges à la surface des feuillets permet d'assurer une bonne dispersion dans l'eau et la formation de suspensions colloïdales par répulsion électrostatique.

Les premiers travaux sur l'utilisation de la Laponite comme stabilisant en polymérisation en émulsion Pickering ont été reportés par Sheibat-Othman et al. [41]. Tout comme pour les nanoparticules de silice [35], les plaquettes de Laponite ont été fonctionnalisées par un macromonomère : le PEGMA (Figure IV.11 gauche). La partie poly(éthylène glycol) interagit avec la surface des feuillets de Laponite par des interactions de type ion-dipôle permettant au PEGMA de s'adsorber. Ainsi des latex stables à base de polystyrène [41]^b ou de copolymères de styrène et d'ABu ont pu être préparés [41]^a. Les auteurs ont alors fait varier différents paramètres comme la concentration en monomère ou en argile et étudié leur influence sur la vitesse de polymérisation, la taille et la morphologie des particules formées par DLS et MET.

Du point de vue cinétique, plus la concentration de Laponite-PEGMA augmente, plus les particules formées sont petites (à taux de solide constant, pour 5 %m de Laponite-PEGMA les particules font 220 nm contre 98 nm pour 13 %m) et plus la vitesse de polymérisation augmente. Ces évolutions sont similaires à celles généralement observées dans le cas des tensioactifs en polymérisation en émulsion conventionnelle. En ce qui concerne la morphologie, les particules hybrides sont sphériques, et composées d'un cœur organique (le polymère) entouré de feuillets de Laponite qui forment une « carapace » tout autour des particules de latex (Figure IV.13).

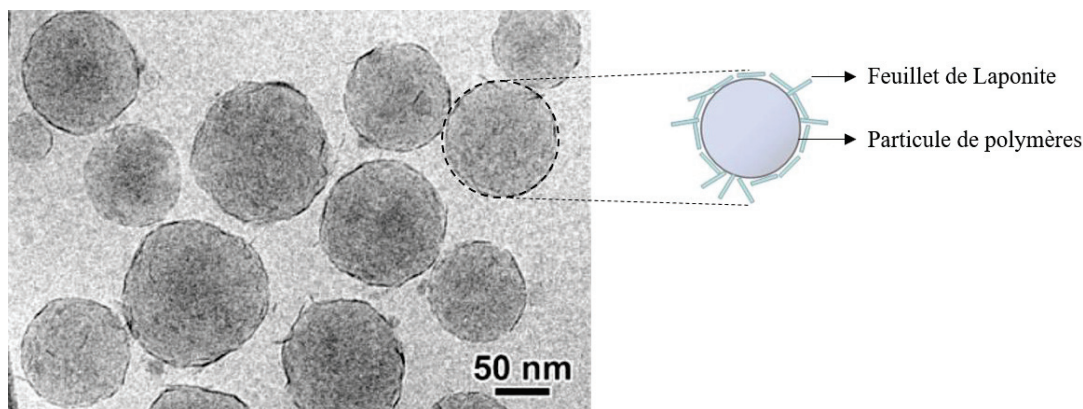


Figure IV.13 Cliché cryo-MET de particules hybrides à base de styrène et d'ABu (taux de solide 17% m) stabilisées par des plaquettes de Laponite (13% m) (issu de la référence [41]a)

Toutefois, si la concentration en monomère est trop élevée par rapport aux particules inorganiques disponibles, le latex se déstabilise. Des latex stables de composition filmogène ont pu être obtenus jusqu'à des taux de solide de 35%, le latex n'étant plus stable pour des valeurs supérieures.

Dans la même période, l'équipe de Bon a synthétisé par polymérisation en émulsion Pickering différents copolymères à base de MMA et d'ABu, de styrène et d'ABu ou encore de styrène et de méthacrylate de 2-éthylhexyle (EHMA) [42] en vue de la formation de films. Les auteurs ont conduit une étude visant à déterminer quel (couple de) monomère(s) était le plus à même de polymériser en présence de Laponite. En sachant que le sol de Laponite forme un gel en milieu acide, il est nécessaire de travailler en milieu basique (8 à 10). La solubilité des monomères à ce pH est donc un élément clé dans la formation de particules hybrides stables. En effet, pour le MMA, monomère assez soluble dans l'eau, l'homopolymérisation en présence de Laponite ne mène pas à des latex stables, en raison de phénomènes de microcoagulation (conduisant à la déstabilisation des particules). Cela proviendrait de l'hydrolyse en milieu basique du MMA favorisée par la solubilité du monomère et du bon groupe partant qu'est le groupement *o*-méthyle (Schéma IV.2). Ce phénomène a aussi été observé pour des monomères vinyliques comme l'acétate de vinyle.

Hydrolyse par catalyse-basique

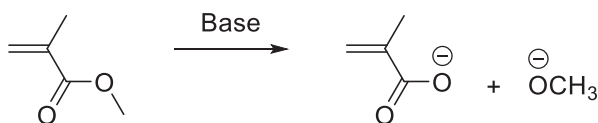


Schéma IV.2 Mécanisme d'hydrolyse du MMA en milieu basique en présence de Laponite

Ce phénomène n'est pas observé lors de l'homopolymérisation du BMA ou du EHMA et dans les deux cas, des latex stables ont été obtenus sans formation de coagulum. En effet, ces deux monomères sont à la fois moins solubles dans l'eau et possèdent des groupes partants plus encombrés que le *o*-méthyle ce qui les rend moins sensibles à l'hydrolyse.

Les auteurs ont alors essayé de copolymériser le MMA et l'ABu, toujours dans le but de former des films. Ils obtiennent des latex stables pour une concentration en monomère très faible (3,8 %m de monomère par rapport à l'eau). De plus, il est nécessaire de minimiser la proportion du monomère le plus hydrophile (le MMA), les nanoparticules hybrides stables étant obtenues pour un rapport massique inférieur à 0,67 entre le MMA et l'ABu. Ils ont alors remplacé le MMA par du styrène, ce qui a permis d'augmenter le taux de solide à 30% pour des copolymères contenant 40% en masse de styrène. Ainsi, ils confirment le fait qu'il est difficile de former des particules hybrides à partir de monomères susceptibles de s'hydrolyser en milieu basique.

Enfin l'ABu a été remplacé par le EHMA beaucoup plus hydrophobe, tout en gardant les mêmes proportions entre le styrène et le méthacrylate. L'adhésion entre les particules de polymère et la Laponite est toutefois moins forte menant à des particules de polymère instables (Figure IV.14 a)). Ces expériences démontrent ainsi que les interactions de surface entre particules inorganiques et particules de polymère diminuent d'autant plus que le polymère est hydrophobe. Pour stabiliser ce type de latex, les auteurs utilisent non pas du PEGMA^[41] mais un co-monomère hydrophile, à savoir l'acrylate de méthyle (AM). De cette manière, une bonne interaction entre les plaquettes de Laponite et les particules de latex est obtenue (Figure IV.14 b)).

Toutes ces expériences mettent en évidence la difficulté de polymériser des monomères hydrophobes ainsi que des monomères trop sensibles aux conditions basiques lors de l'usage de la Laponite pour l'élaboration de particules hybrides.

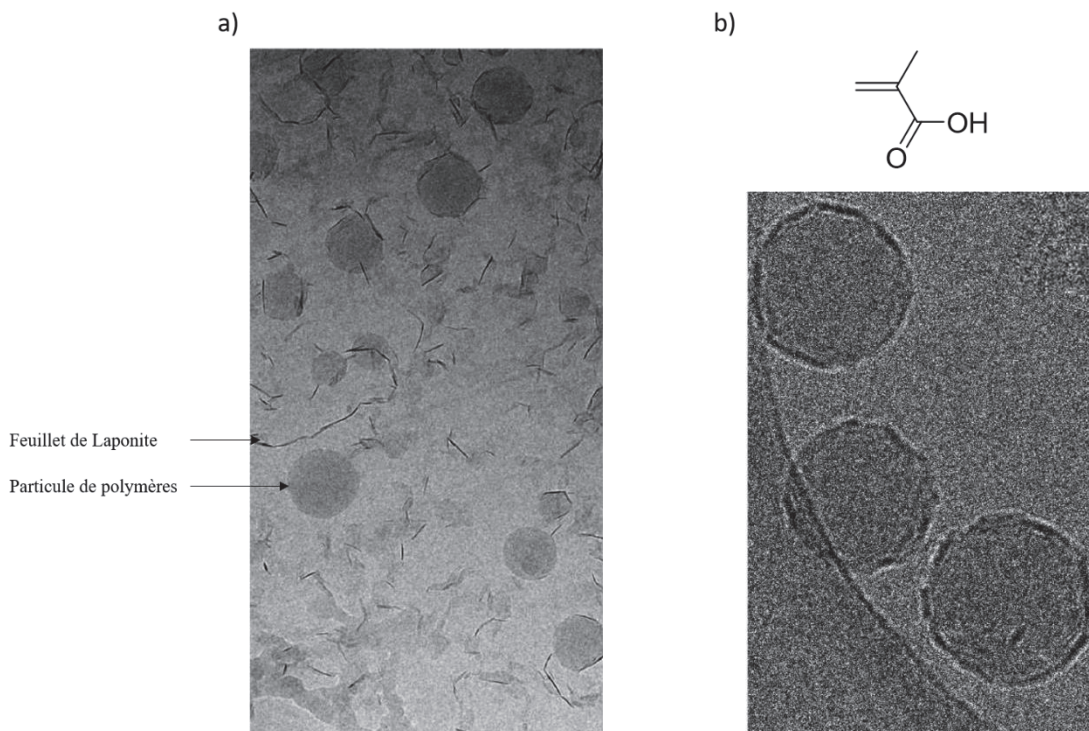


Figure IV.14 Copolymérisation en émulsion Pickering du styrène et de l'EHMA a) en l'absence d'autre additif ou b) avec l'usage d'un co-monomère hydrophile l'acrylate de méthyle (issu de la référence [42])

Plus récemment, Brunier et al. ont étudié l'influence de la composition des feuillets de Laponite sur la polymérisation en émulsion Pickering du styrène en l'absence de tout co-monomère auxiliaire [43]. En effet, selon la composition du sol de Laponite utilisé, les propriétés physico-chimiques changent et permettent une bonne adsorption des feuillets de Laponite à la surface des particules de polymère en croissance.

Enfin, Delafresnaye et al. ont reporté la polymérisation en émulsion du chlorure de vinylidène en présence de Laponite [44]. Le poly(chlorure de vinylidène) (PVDC) est connu pour ses propriétés barrière par rapport à l'oxygène et à la vapeur d'eau mais ce monomère est difficile à polymériser en émulsion à cause de sa forte cristallinité. Ainsi, il doit être copolymérisé avec de l'acrylate de méthyle afin de former des films tout en préservant les propriétés inhérentes au PVDC. Dans ce type de polymérisation, l'interaction entre la Laponite et les particules de polymère est donc favorisée par l'ajout du monomère acrylique de nature plutôt hydrophile, comme nous l'avons vu dans les exemples précédents. La copolymérisation en émulsion Pickering du VDC et de l'AM conduit à la formation de latex stables avec une faible quantité de coagulum (<3%) et des taux de solide relativement élevés (30 %m) pour des teneurs en VDC inférieures à 90 %m. Pour les teneurs supérieures à 90 %m, les auteurs ont observé la formation d'une plus grande quantité de coagulum (environ 10% pour un rapport 93/7). Il est possible que la quantité de monomère acrylate ajoutée ne permette pas de garantir une interaction suffisante avec les plaquettes de Laponite. Une autre hypothèse est que la cristallinité du PVDC, à des taux aussi élevés, conduit à la formation de domaines cristallins pendant la phase de nucléation, déstabilisant les particules en formation.

Toujours étant, les auteurs obtiennent des particules hybrides visualisées par MET et ce même pour les fortes teneurs en VDC. Il est intéressant de noter que ce type de copolymère ne peut pas, en temps normal, être visualisé par MET du fait de sa faible transition vitreuse (18°C) et du fait qu'il est sensible aux électrons et se décompose sous le faisceau. Dans le cas présent, les particules de Laponite étant en

surface des particules de latex, elles limitent la détérioration du PVDC ce qui permet donc de les observer. Cela étant, les latex formés par cette méthode et avec des compositions supérieures à 90% en VDC ne permettent pas la formation de films alors qu'à des taux identiques, ceux formés par polymérisation en émulsion avec des tensioactifs permettent l'obtention de films. Dans le cas des particules hybrides, les feuillets de Laponite empêchent l'inter-diffusion des chaînes de polymère ce qui limite la coalescence des particules empêchant la formation de films. Cet exemple illustre bien l'intérêt des particules inorganiques qui peuvent soit conférer des propriétés au matériaux polymère formé (protection au faisceau d'électrons) mais aussi affecter leurs propriétés en empêchant par exemple la formation de films.

En résumé, dans cette section IV.1.b, nous avons pu voir la formation de particules hybrides à l'aide de différents types de particules inorganiques. Il a été montré pour tous ces exemples qu'il était toujours nécessaire de fonctionnaliser ces dernières pour promouvoir une bonne interaction entre les particules de polymère en croissance et la surface des particules minérales, sans quoi aucun latex stable ne peut être formé. Il existe par ailleurs bien d'autres systèmes utilisant par exemple du dioxyde de titane ^[45] ou encore de l'oxyde de fer ^[46]. Nous allons nous intéresser à présent en détail au dioxyde de cérium (CeO₂), que nous avons sélectionné pour les études réalisées durant cette thèse. Des travaux effectués au laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) par Zgheib et al. ^[15], ^[47] ont porté notamment sur la formation de particules hybrides à base de CeO₂ par polymérisation en émulsion Pickering. Les résultats de ces travaux sont décrits dans la section suivante.

IV.1.d. Cas du dioxyde de cérium

Les nanoparticules de dioxyde de cérium ont été longuement étudiées pour leurs propriétés très intéressantes en catalyse, leur fort pouvoir abrasif ou encore leur capacité à absorber les rayons UV ^[48]-^[53]. Le CeO₂ est donc depuis longtemps très utilisé dans l'industrie du verre (polissage de tous types de surfaces ^[54], agent anti-brunissement, opacifiant ^[55], etc), dans les pots catalytiques d'automobile ^[56] ou encore dans le domaine des vernis protecteurs pour bois ^[57]-^[60].

Plusieurs études ont été effectuées au laboratoire C2P2. Les travaux de thèse de Nancy Zgheib ont porté sur la polymérisation en miniémulsion ^[15] et en émulsion Pickering ^[47] stabilisée par des nanoparticules de CeO₂. Ici, nous nous focaliserons sur les travaux en émulsion, puisque nous nous sommes inspirés de ces travaux pour les photopolymérisations reportées dans la section suivante. L'étude a été conduite avec un sol acide commercial de dioxyde de cérium (CeO₂) dispersé dans l'eau fourni par la société Rhodia-Solvay (Tableau IV.1).

Tableau IV.1 Caractéristiques du sol acide de CeO₂ utilisé lors de la thèse de Zgheib pour la polymérisation en émulsion Pickering

Taux de solide (%) ^(a)	20,17
Diamètre des particules D_z (nm) ^(b)	8
Poly ^(b)	0,09
Surface spécifique BET (m ² g ⁻¹)	218,6
pH	1
Densité apparente du cluster (g cm ⁻³)	2,6
Potentiel zêta (mV) ^(b)	+45

(a) Mesuré par gravimétrie

(b) Mesurés par DDL

Les nanoparticules de CeO₂ se trouvent sous la forme d'agrégats de particules monocristallines de 2 nm de diamètre (observées en cryo-MET). La taille de ces clusters a été mesurée par DDL et est d'environ 8 nm. De plus, la surface est chargée positivement comme l'attestent les mesures de potentiel zêta (+45 mV à pH = 1).

Pour permettre la stabilisation des particules de polymère par les nanoparticules de CeO₂, de la même manière que pour les autres systèmes décrits précédemment, Zgheib et al. ont utilisé un co-monomère auxiliaire : l'acide méthacrylique (AMA). A pH acide ce dernier interagit avec la surface des nanoparticules de CeO₂ et forme des liaisons de complexation comme représenté sur le Schéma IV.3.

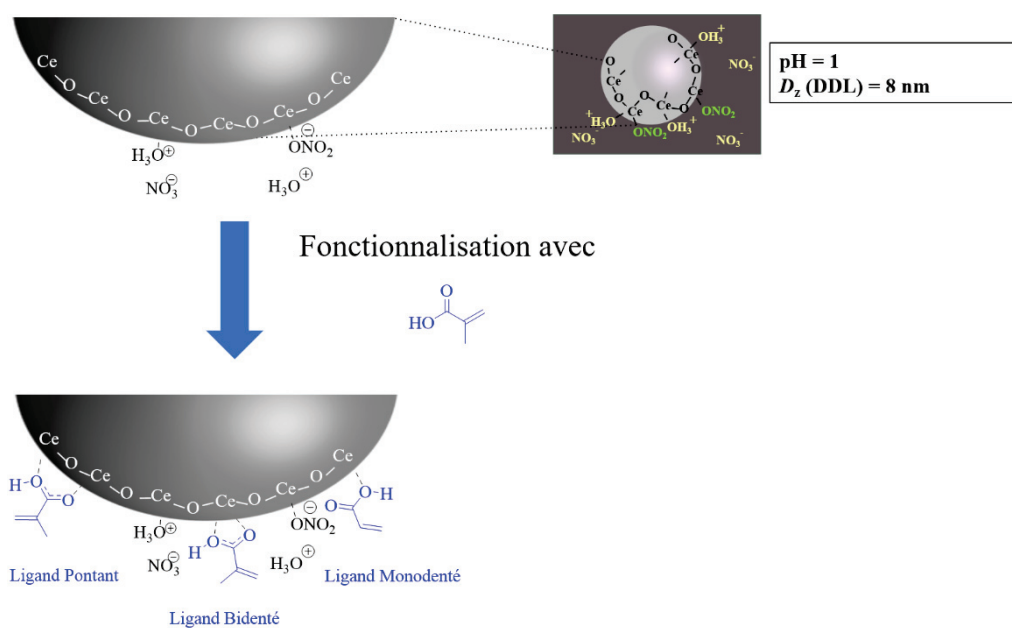


Schéma IV.3 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de CeO₂ par l'AMA à pH acide

L'AMA peut ainsi jouer le rôle de ligand et se greffer à la surface des particules de CeO_2 en formant des complexes monodentés, bidentés ou encore pontants. La fonction méthacrylate permet durant la polymérisation d'ancrer les chaînes de polymère à la surface du dioxyde de cérium par copolymérisation. En effet, les chaînes polymère vont pouvoir se greffer à la surface des nanoparticules de CeO_2 au début de la polymérisation et leur conférer ainsi un caractère hydrophobe favorisant leur adsorption à la surface des particules de latex.

La quantité d'AMA à ajouter dans le milieu ne doit pas être trop élevée afin de ne pas déstabiliser le sol d'oxyde de cérium. En effet, à partir d'une certaine concentration, les auteurs ont observé que les nanoparticules de CeO_2 s'agrégeaient jusqu'à précipiter dans le milieu (Figure IV.15).

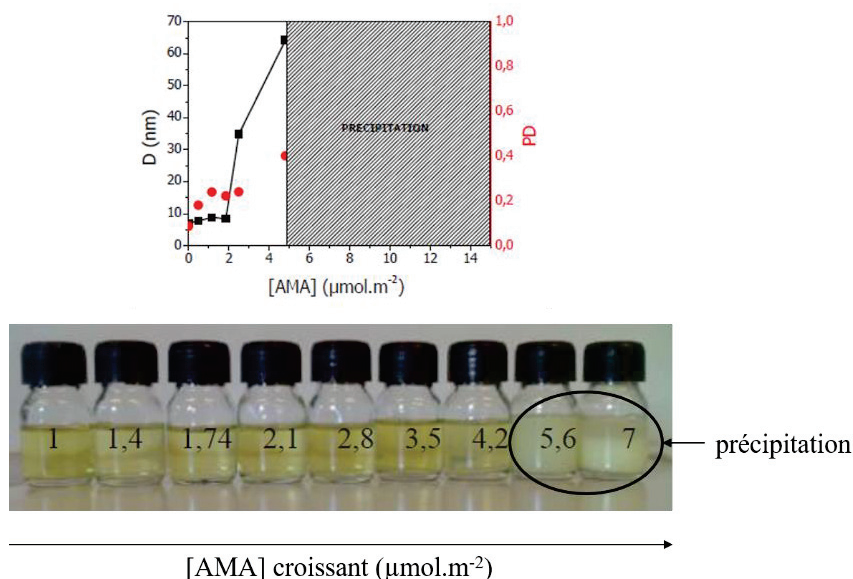


Figure IV.15 Influence de la concentration en monomère auxiliaire (AMA), exprimée en μmol par unité de surface, sur la stabilité du sol de CeO_2 . Ce dernier se déstabilise au-delà d'une certaine concentration (schémas issus de la référence [47])

Le phénomène d'agrégation se traduit visuellement par une augmentation de la turbidité de la suspension comme on peut l'observer sur les photographies de la Figure IV.15. Les analyses DDL confirment que la taille des nanoparticules augmente avec la concentration en AMA. Au-delà d'une certaine concentration de l'ordre de $5 \mu\text{mol m}^{-2}$, le sol se déstabilise et les particules précipitent. La présence d'AMA à la surface des particules de CeO_2 a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT). Les analyses UV du surnageant obtenu après avoir séparé les nanoparticules par centrifugation, ont révélé la présence d'AMA libre en solution quelles que soient les concentrations utilisées. Ainsi, ce dernier se partage entre la surface des nanoparticules de CeO_2 et la phase aqueuse. La concentration maximale pour laquelle le sol de cérium ne s'agrège pas est de $1,9 \mu\text{mol m}^{-2}$. D'autre part, les auteurs ont tracé l'isotherme d'adsorption de l'AMA sur le sol de CeO_2 . Ils ont pu ainsi montrer que c'était cette même concentration qui donnait le meilleur rapport entre l'AMA adsorbé ($0,38 \mu\text{mol m}^{-2}$) à la surface inorganique et l'AMA libre en solution. La concentration en AMA de $1,9 \mu\text{mol m}^{-2}$ a donc été choisie pour la suite des études.

Les auteurs ont tout d'abord étudié l'homopolymérisation en émulsion Pickering du MMA, amorcée par l'AIBA : un amorceur cationique (196, Figure IV.9). Pour toutes les polymérisations, la conversion est totale (Figure IV.16 a)). Cependant, les mesures DDL ont mis en évidence une déstabilisation des particules formées (Figure IV.16 b)), pour une teneur massique en CeO_2 par rapport au MMA comprise

entre 0 et 30%*m*, et ce à partir d'une certaine conversion (60% à 15%*m* et en fin de polymérisation vers 90% pour 20%*m*). Il est donc nécessaire d'augmenter le taux de CeO₂ jusqu'à 35%*m* pour qu'il n'y ait pas de déstabilisation à forte conversion.

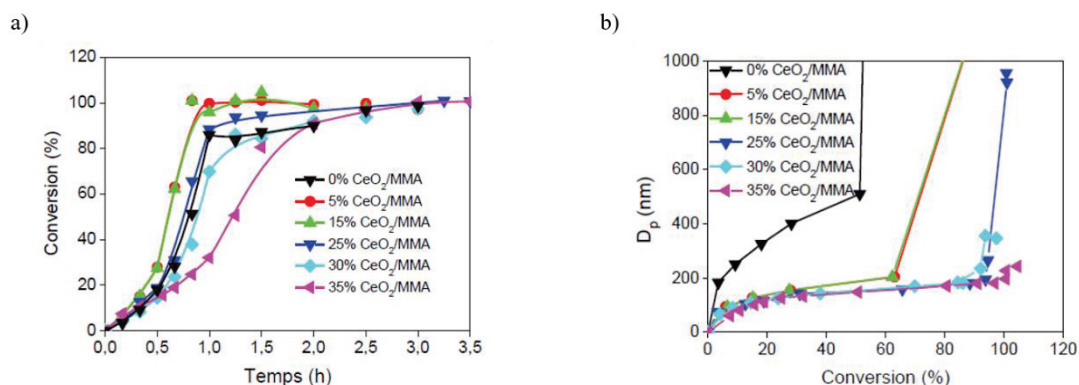


Figure IV.16 a) Evolution de la conversion en fonction du temps et b) évolution du diamètre des particules en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en émulsion Pickering du MMA en présence de différentes teneurs en CeO₂ pour une même concentration en AMA ([AMA] = 1,9 μmol m⁻²) (issu de la référence [47])

En ce qui concerne la vitesse de la polymérisation, elle diminue avec l'augmentation du taux de CeO₂/MMA (Figure IV.16 a)). Pour mieux comprendre ce comportement surprenant, les auteurs ont regardé l'influence de la concentration en AMA. Ils ont observé que pour une concentration en CeO₂ fixée, plus la concentration en AMA est élevée, plus la polymérisation est ralentie. Alors que dans les mêmes conditions mais en l'absence des nanoparticules de CeO₂, l'AMA n'a aucune influence sur la cinétique de la réaction. Il semble donc que l'AMA complexé sur la surface des nanoparticules inorganiques joue un rôle sur la vitesse de polymérisation. Cependant ce dernier point n'a pas été clairement élucidé.

Les auteurs ont par la suite étendu l'étude à d'autres polymères tels que le polystyrène et le poly(acrylate de butyle) ainsi qu'à des copolymères filmogènes à base de MMA et d'ABu (40/60 exprimé en %*m*) ou de styrène et d'ABu (30/70) pour une concentration en CeO₂ constante égale à 10%*m* (Figure IV.17).

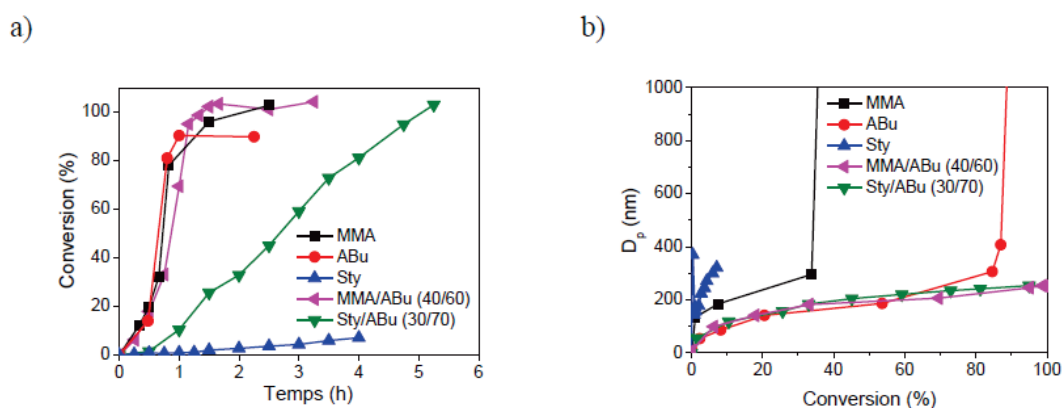


Figure IV.17 Evolution a) de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre des particules en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en émulsion Pickering de différents monomères en présence de 10%*m* de CeO₂ et de 1.9 μmol m⁻² d'AMA (issu de la référence [47])

Dans le cas du styrène, la polymérisation est inhibée (5% après 4h). Les auteurs proposent plusieurs hypothèses pour expliquer ce résultat. Tout d'abord, le monomère étant très hydrophobe comparé aux

autres monomères, l'affinité entre les particules de CeO_2 et le polymère est probablement moins importante. Selon cette hypothèse, il y aurait donc moins de radicaux issus du styrène au voisinage des nanoparticules de CeO_2 , ce qui pourrait expliquer une phase de nucléation inhibée. Pour contourner ce problème, les auteurs ont copolymérisé le styrène avec l'ABu dont l'homopolymérisation est rapide (courbe rouge, Figure IV.17 a)). De plus l'ABu permet d'obtenir un latex plus stable que dans le cas du MMA. En effet, celui-ci se déstabilise à une conversion plus élevée de 80% au lieu de 30% pour le MMA. Ainsi, en copolymérisant le styrène et l'ABu, il est possible de s'affranchir du problème de nucléation observé pour le styrène. Pour autant, malgré l'obtention d'un latex stable au cours du temps, la polymérisation est ralentie (courbe verte, Figure IV.17 a)). Zgheib et al. ont alors étudié l'influence de la concentration en CeO_2 sur la copolymérisation du système styrène-ABu. En augmentant le taux de dioxyde de cérium, la vitesse de polymérisation diminue ce qui conduit à des rendements faibles tout comme pour le MMA seul (60% de conversion après 5h pour un taux de 15% en CeO_2 /monomères). Enfin, ils ont joué sur le rapport massique entre les deux monomères. A 10% en CeO_2 /monomères, pour des rapports massiques styrène/ABu supérieurs ou égaux à 50/50, la polymérisation n'est plus totale et le latex se déstabilise. Tous ces phénomènes lors de copolymérisation ne sont observés qu'en présence de styrène. Ces résultats confirment donc que le styrène inhibe la polymérisation.

Pour la copolymérisation du MMA/ABu (40/60), la polymérisation est rapide, conduisant à la formation d'un latex stable en fin de réaction (Figures IV.17 a) et IV.17 b)). Cette différence notable de stabilité a été attribuée aux propriétés du polymère formé. En effet, les auteurs ont montré que le potentiel zêta des particules hybrides à base de PMMA était plus faible que celui des particules de copolymère et ont attribué cette différence à la plus grande hydrophobicité du copolymère par rapport à celle de l'homopolymère. Ainsi, dans le cas du PMMA, les chaînes de polymère auraient plus d'affinité pour la surface du sol de CeO_2 . Les particules inorganiques seraient alors plus « mouillées » par le polymère et se trouveraient donc davantage enterrées au sein des particules de latex (comme représenté sur la Figure IV.18 gauche). Ceci se traduit donc par une diminution du potentiel zêta comme cela a été observé expérimentalement. Le potentiel zêta, bien que plus faible en valeur absolue pour les particules de PMMA que pour les particules de copolymère, est toujours positif, ce qui montre bien que les nanoparticules inorganiques sont localisées en surface.

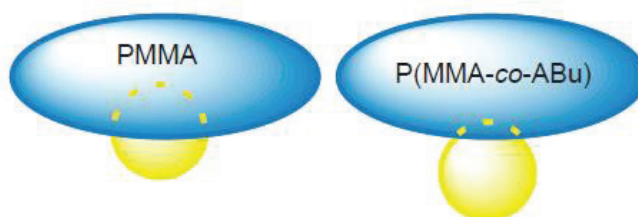


Figure IV.18 Représentation schématique de la disposition des nanoparticules de CeO_2 à la surface des particules de polymère en fonction de la nature chimique de ce dernier (issu de la référence [47])

Il est nécessaire d'expliquer que pour éviter les phénomènes de coagulation des particules, il faut que la portée des forces de répulsion électrostatique soit suffisante. Ainsi, dans le cas des latex de PMMA, il y a moins de charges en surface apportées par les nanoparticules de CeO_2 que dans le cas des latex de copolymère et il est donc nécessaire d'augmenter le taux CeO_2 /MMA jusqu'à 35% pour obtenir un latex stable. Pour ce qui est des particules à base de P(MMA-co-ABu), qui est plus hydrophobe comme mentionné plus haut, il y a moins d'affinité entre ce dernier et les nanoparticules de CeO_2 . Cela se traduit par une expulsion du sol inorganique vers la surface (Figure IV.18 droite), d'où un potentiel zêta plus élevé. Il est donc possible en jouant sur la composition du mélange de monomères d'obtenir des latex stables et ce même pour une faible teneur en CeO_2 /monomère (seulement 10%) contrairement aux cas

des homopolymères. Ainsi, cette composition en monomère apporte de la stabilité aux particules. Les mêmes observations sur l'effet de l'augmentation du taux de CeO_2 /monomères ont été effectuées pour les copolymères que pour le PMMA.

En conclusion, les travaux de N. Zgheib ont montré la possibilité de former des particules hybrides stables par polymérisation en émulsion Pickering du MMA ou de mélanges MMA/ABu (40/60) et styrène/ABu (30/70) en utilisant l'AMA comme co-monomère auxiliaire. Ce dernier réagit avec les nanoparticules de CeO_2 ce qui permet aux chaînes de polymère en croissance de se lier chimiquement à leur surface. Rendue partiellement hydrophobes, ces dernières viennent s'adsorber à la surface des particules de latex contribuant ainsi à leur stabilité. Compte tenu des interactions possibles entre les composés carboxylés et la surface des nanoparticules de CeO_2 , nous avons choisi de remplacer l'AMA utilisé dans la thèse de Nancy Zgheib par le disulfure **193** qui dispose de deux fonctions carboxyliques. Ce composé pourra ainsi jouer un double rôle : celui de photoamorceur et d'agent de couplage, permettant ainsi la formation de particules hybrides à base de CeO_2 par photopolymérisation en émulsion Pickering de différents monomères. Les résultats de ces expériences sont présentés dans la section suivante.

IV.2. Synthèse de particules hybrides à base de dioxyde de cérium par photopolymérisation en émulsion Pickering

Au vu des résultats prometteurs de notre système disulfure seul pour la photopolymérisation en émulsion du MMA ainsi que pour la formation de films (copolymérisation du mélange MMA/ABu de composition 40/60 en masse), nous avons envisagé l'usage de ce composé avec un sol de dioxyde de cérium pour la photopolymérisation en émulsion Pickering. En effet, le composé **193** présenté plus haut possède des groupements acides carboxyliques, et il est donc possible que de la même manière que l'AMA, ce composé crée des interactions fortes avec la surface du CeO_2 (Schéma IV.4).

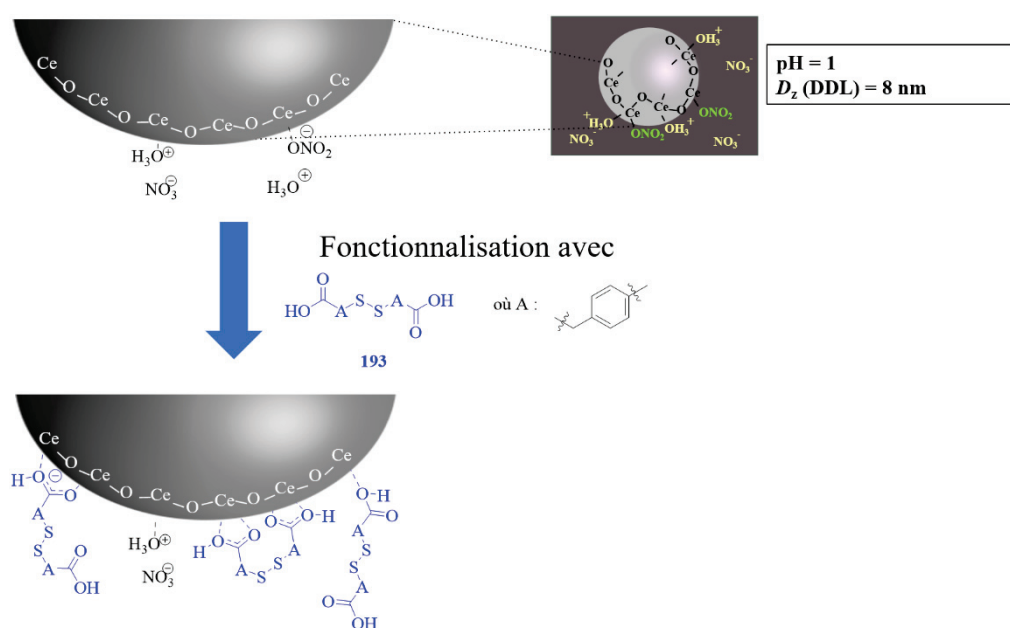


Schéma IV.4 Schéma illustrant l'hypothèse de mécanisme d'interaction du composé **193** avec la surface des particules de CeO_2 en suspension dans l'eau en milieu acide

Si ces interactions fortes sont permises, le composé **193** pourra jouer deux rôles. Le premier sera de fonctionnaliser la surface des nanoparticules de CeO₂ et le deuxième de photoamorcer la polymérisation comme décrit dans le chapitre III. Nous avons donc tout d'abord caractérisé l'interaction entre le disulfure **193** et la surface des nanoparticules de CeO₂ par différentes techniques puis nous avons utilisé les complexes résultants pour amorcer la photopolymérisation en émulsion du MMA puis d'un mélange de MMA et d'acrylate de butyle en l'absence de tensioactif, afin de former des particules composites et des films.

IV.2.a. Etude physicochimique de l'interaction entre le disulfure **193** et les nanoparticules de CeO₂

Le sol de cérium utilisé dans notre étude est le même que celui utilisé dans la thèse de Nancy Zgheib. Il nous a été gracieusement fourni par Solvay. Pour l'étude qui suit ainsi que pour le reste du chapitre, nous raisonnerons en concentration de fonctions carboxyliques et non en concentration de disulfure, tout en sachant que $[\text{COOH}] = 2 \times [\text{disulfure}]$. De plus, nous exprimerons la concentration en groupements COOH par rapport à la surface totale des nanoparticules de CeO₂ disponible dans le milieu, c'est à dire en $\mu\text{mol m}^{-2}$.

Dans un premier temps, nous avons voulu confirmer qualitativement la présence du composé **193** à la surface des nanoparticules de CeO₂. Pour cela, nous avons comparé le spectre IRFT du sol inorganique seul avec celui du sol complexé pour une concentration initiale en fonctions carboxyliques de 1 mmol L⁻¹ (Figure IV.19). De même que dans la thèse de Zgheib, nous avons centrifugé le sol modifié par **193** puis caractérisé le culot après séchage à l'étuve afin de mettre en évidence la présence de disulfure adsorbé.

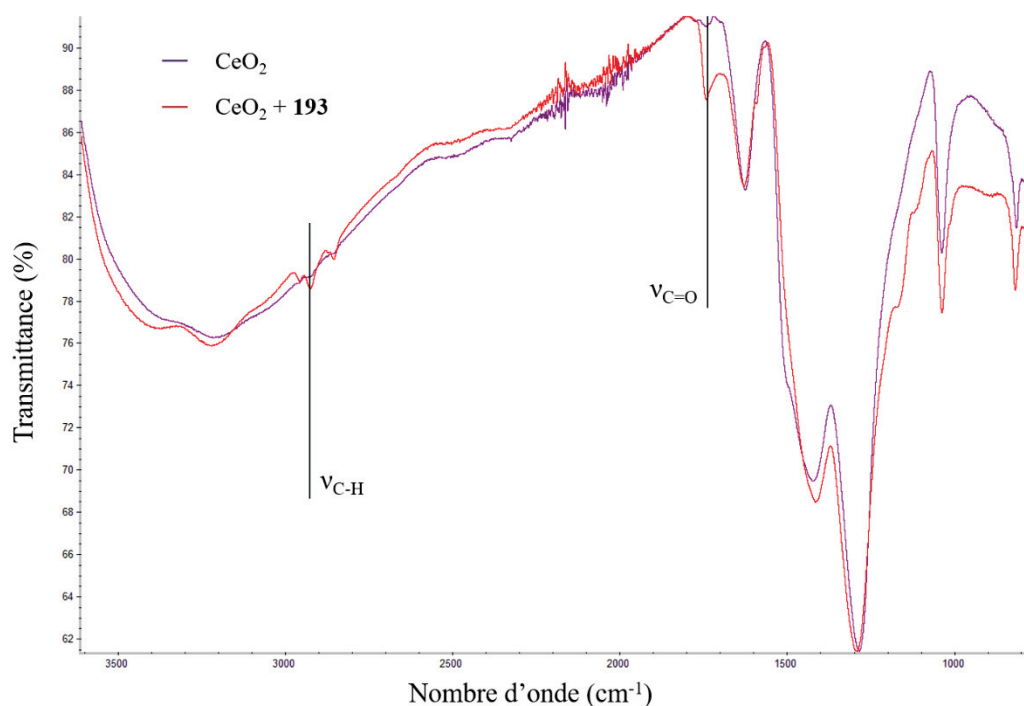


Figure IV.19 Spectres infrarouges du sol de CeO₂ (en violet) et du sol de CeO₂ complexé par 0,5 mmol L⁻¹ de disulfure **193** après centrifugation permettant d'éliminer le disulfure libre

Les spectres sont relativement semblables à l'exception de deux différences notables. La première est l'apparition dans le spectre du sol complexé par le disulfure, d'une bande à 1740 cm^{-1} attribuée à la double liaison C=O de l'acide carboxylique, et la deuxième différence est la bande située à 2924 cm^{-1} qui correspond aux liaisons C-H. Ces résultats indiquent qu'il y a donc bien une affinité entre les groupements carboxyliques de **193** et la surface des nanoparticules de CeO_2 .

Afin de vérifier si le disulfure était adsorbé en totalité à la surface des nanoparticules de CeO_2 ou non, dans la gamme de concentrations étudiées, nous avons centrifugé à $60\,000\text{ tours min}^{-1}$ l'échantillon le plus concentré en fonctions carboxyliques ($0,45\ \mu\text{mol m}^{-2}$) et le surnageant a été analysé par spectroscopie d'absorption UV-Vis. Nous n'avons observé aucun signal correspondant à l'absorbance du disulfure. Ce résultat montre donc que pour des concentrations inférieures ou égales à $0,45\ \mu\text{mol m}^{-2}$ (lesquelles correspondent aux concentrations utilisées lors de la polymérisation comme nous le verrons plus bas) tout le disulfure est adsorbé à la surface des nanoparticules de CeO_2 .

Cependant au pH du sol de CeO_2 (égal à 1), le disulfure n'est que peu soluble ($\text{pK}_a = 3,8$). De plus, lorsqu'il est mis directement en contact avec le CeO_2 , une partie des nanoparticules précipitent. Ainsi la présence de disulfure greffé (de nature plutôt hydrophobe) induit l'agrégation des nanoparticules de CeO_2 . En effet, les charges surfaciques de ces particules vont être écrantées par le disulfure, ce qui va les déstabiliser et provoquer la précipitation des particules inorganiques.

Dès lors pour éviter cela, nous avons toujours dispersé le disulfure dans de l'eau déionisée par sonication puis ajouté le dioxyde de cérium à cette solution. Cela étant pour des concentrations en $[\text{COOH}]$ supérieures à 2 mmol L^{-1} (c'est à dire $0,250\ \mu\text{mol m}^{-2}$), nous observons un précipité qui se forme après une dizaine de minutes sous agitation. Par ailleurs, ce phénomène s'amplifie si le milieu est soumis aux ultrasons après ajout du dioxyde de cérium. Nous avons alors voulu quantifier la perte de nanoparticules de dioxyde de cérium pour ainsi connaître la concentration exacte du sol inorganique lors des polymérisations à venir.

Pour cela, nous avons préparé différents mélanges avec un pourcentage massique en CeO_2 dans l'eau constant et égal à 5 %, tout en faisant varier la concentration surfacique en disulfure de $0,036\ \mu\text{mol m}^{-2}$ à $0,45\ \mu\text{mol m}^{-2}$. A noter que le pourcentage massique CeO_2/eau utilisé ici sera le même lors de la polymérisation en émulsion Pickering (partie IV.2.b et IV.2.c). Nous avons donc au préalable mélangé le disulfure et l'eau puis placé cette solution au bain à ultrasons pendant 10 min, avant d'ajouter lentement la suspension de dioxyde de cérium. La dispersion est ensuite laissée 45 min sous agitation mécanique (temps correspondant au temps de dégazage de la phase continue (eau, disulfure, CeO_2) en polymérisation en émulsion Pickering). Bien que le temps ait une influence sur la stabilité des dispersions formées, nous n'avons pas effectué d'étude de vieillissement de ces échantillons. Nous avons alors effectué différentes observations macroscopiques mais aussi étudié la taille des particules par DDL. Ces données sont rassemblées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 Etude de la stabilité des nanoparticules de CeO₂ après 45 minutes en solution avec des concentrations variables en disulfure dans l'eau pour un pourcentage massique en CeO₂/eau constant égal à 5%_m

Entrée	[COOH] (μmol m ⁻²)	[COOH] (mmol L ⁻¹)	Précipité ^(a)	D _z (nm) ^(b)	%Intensité du D _z mesurée ^(b)
1	0,036	0,3	Non	8,8	92
2	0,092	0,7	Non	9,4	93
3	0,252	3,0	Oui	12,8	92
4	0,352	4,2	Oui	21,0	81
5	0,450	5,3	Oui	21,3	86

(a) Observé macroscopiquement

(b) Diamètre moyen majoritaire mesuré par DDL

D'un point de vue macroscopique, nous pouvons voir différentes variations selon la concentration en disulfure (Figure IV.20).

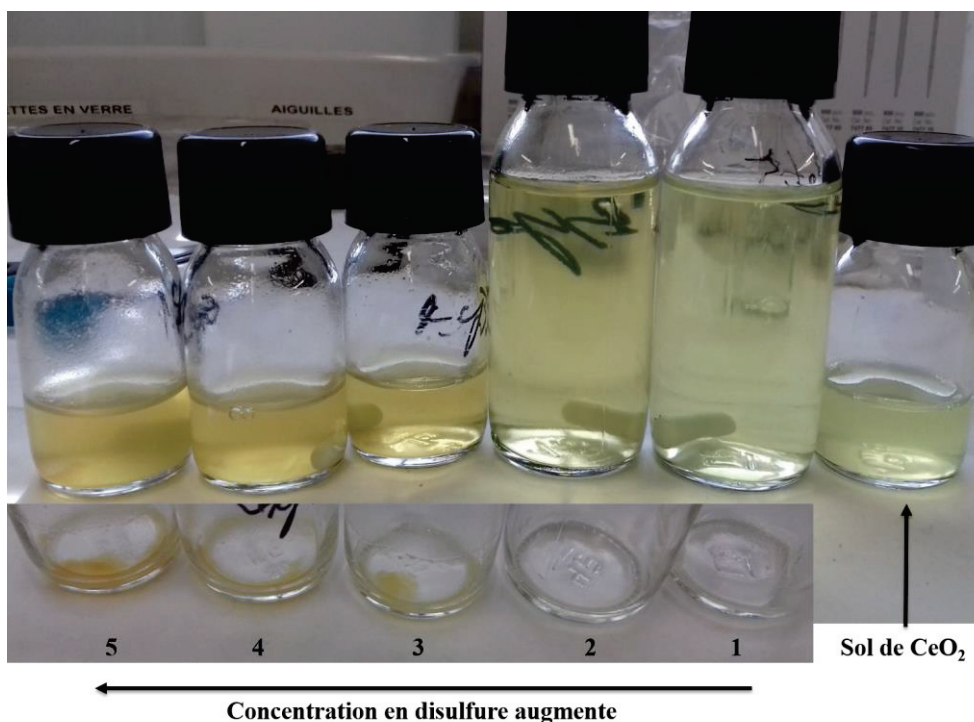


Figure IV.20 Etude macroscopique de la stabilité du sol de CeO₂ pour différentes concentrations en disulfure et pour une concentration en CeO₂ fixe

Nous n'observons aucun précipité pour les échantillons les moins concentrés 1 et 2 ni de changement de couleur. Cependant, les échantillons 3 à 5 présentent des précipités (Figure IV.20 bas, le cliché du bas représentant les pilluliers une fois vidés de la solution ce qui permet une meilleure observation de la présence ou non d'un dépôt). De plus, la couleur de ces échantillons est passée du jaune (sol de CeO₂, Figure IV.20) à une couleur plus orangée. Les échantillons 4 et 5 sont d'ailleurs moins transparents que les autres, ce qui semble indiquer la présence de particules de tailles plus importantes pour ces deux derniers échantillons. Toutes ces observations montrent qu'il y a eu une déstabilisation des nanoparticules inorganiques, visible à l'œil nu, pour les concentrations supérieures ou égales à 0,252 μmol m⁻².

Les échantillons ont été ensuite caractérisés par DDL (Tableau IV.2). La taille initiale des nanoparticules de CeO_2 est de 7,9 nm. Nous pouvons noter que plus la concentration en COOH augmente, plus le diamètre moyen D_z du sol de CeO_2 augmente (8,8 nm pour $0,036 \mu\text{mol m}^{-2}$ contre 21,3 pour $0,450 \mu\text{mol m}^{-2}$). De plus, les analyses DDL ont mis en évidence la présence d'une population de plus grande taille variant de 7% à 23% du total des particules mesurées et ce quel que soit l'échantillon. Ces particules, lesquelles mesurent entre 200 et 500 nm de diamètre, correspondent à des agrégats de nanoparticules n'ayant pas encore précipité dans la solution. Quelle que soit la quantité de disulfure **193** utilisée lors de nos polymérisations, il y aura donc toujours une partie des nanoparticules de CeO_2 dispersées sous forme d'agrégats ; une partie stable et une partie précipitée qui ne pourra donc pas participer à la stabilisation des particules de polymère lors de la réaction de polymérisation.

Nous avons par la suite cherché à quantifier la fraction stable de nanoparticules complexées par **193**. Pour cela, les échantillons ont été centrifugés à une vitesse suffisamment élevée pour permettre aux agrégats de déposer au fond du tube tout en conservant les particules de CeO_2 non agrégées, stables en suspension (Figure IV.21).

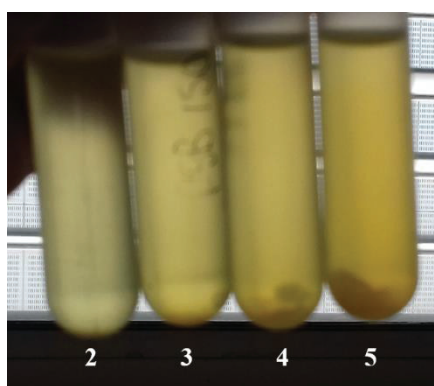


Figure IV.21 Observation des échantillons 2 à 5 après centrifugation à $10000 \text{ tours min}^{-1}$ pendant 15 min

Nous observons un dépôt de plus en plus important à mesure que la concentration en COOH augmente, ce qui est en accord avec les deux études précédentes. Le surnageant a été collecté et séché à l'étuve. Ainsi, en tenant compte des concentrations initiales de CeO_2 , nous avons pu déterminer le pourcentage de CeO_2 stable disponible après 45 min d'agitation en présence du disulfure (Figure IV.22).

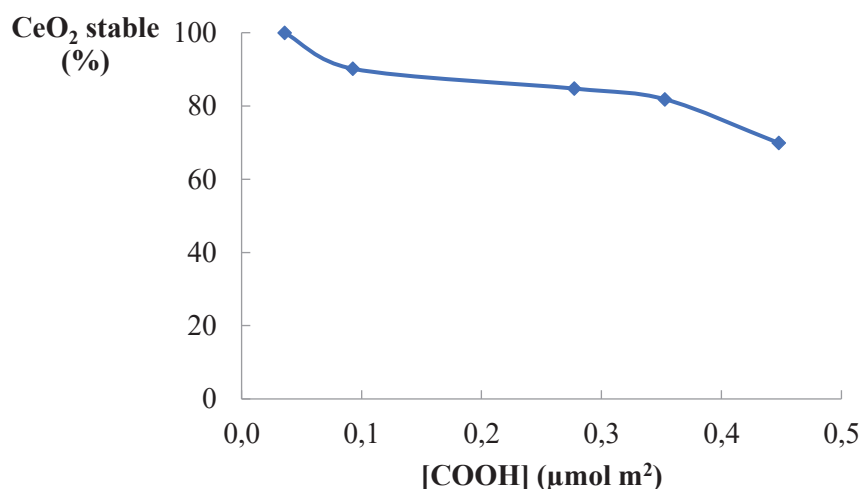


Figure IV.22 Pourcentage de nanoparticules stables restantes au bout de 45 mins lors de leurs mises en contact avec différentes concentrations de disulfure

Pour la plus faible concentration ($0,036 \mu\text{mol m}^{-2}$), l'ensemble des particules reste globalement stable. La fraction de CeO_2 stable en suspension diminue ensuite quand on augmente la concentration en disulfure jusqu'à atteindre 70% pour l'échantillon 5 ($0,450 \mu\text{mol m}^{-2}$). Il est donc important de garder à l'esprit que lors de nos polymérisations la quantité de nanoparticules effectivement dispersées dans l'eau est inférieure à la quantité initialement introduite. Toutefois, par souci de simplicité, nous indiquerons par la suite la quantité introduite et non la valeur réelle prenant en compte la précipitation du sol de CeO_2 .

Forts de ces informations sur l'interaction entre la surface des nanoparticules de CeO_2 et le disulfure **193** dans la gamme de concentrations qui sera utilisée pour la polymérisation, nous allons décrire dans la partie suivante, les résultats obtenus dans le cas du MMA.

IV.2.b. Synthèse de particules hybrides à base de MMA

En capitalisant sur la forte interaction entre le disulfure et la surface des nanoparticules de CeO_2 , nous avons tout d'abord étudié la polymérisation du MMA, monomère qui fonctionne le mieux avec le système disulfure seul en photopolymérisation en émulsion classique avec le SDS comme tensioactif (partie III.3.c). Nous avons tout d'abord regardé s'il était possible d'obtenir un latex stable en l'absence de tensioactif et de CeO_2 , afin de mieux comprendre le rôle des nanoparticules CeO_2 sur le déroulement de la polymérisation (Figure IV.23). Il est important de noter que les photopolymérisations en émulsion Pickering décrites dans ce chapitre ont été conduites au pH du sol, c'est à dire à $\text{pH} = 1,0$ contrairement aux polymérisations en présence de SDS décrites au chapitre III ou à la réaction sans CeO_2 ni SDS, qui ont, elles, été effectuées à $\text{pH} = 8,1$.

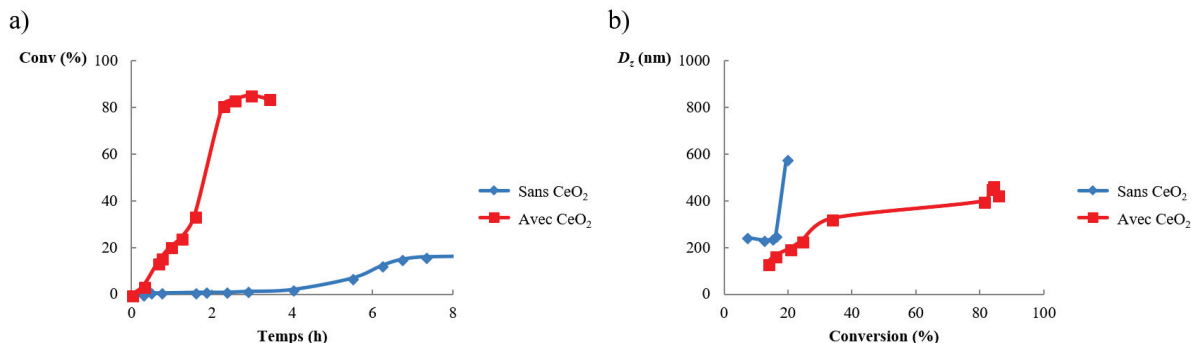


Figure IV.23 Photopolymérisation en émulsion du MMA en l'absence de tensioactif. Influence de la présence de CeO_2 sur a) la vitesse de polymérisation et b) la stabilité des particules de latex formées

Sans dioxyde de cérium et pour une concentration en composé **193** égale à celle utilisée dans les conditions de la polymérisation en émulsion classique ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ soit une concentration en fonctions acide carboxylique de 1 mmol L^{-1}), la conversion plafonne à 20% au bout de 8 h (courbe bleue, Figure IV.23 a)). De plus, nous observons beaucoup de dépôt dans le réacteur. L'augmentation de viscosité du milieu a d'ailleurs provoqué la rupture de la pâle d'agitation en verre. Ces observations sont par ailleurs cohérentes avec les mesures de tailles (D_z) en DDL qui indiquent des diamètres de particules supérieurs à 600 nm après 8h de polymérisation, signe d'une déstabilisation des particules de latex formées. A l'inverse, la polymérisation effectuée en présence du sol de dioxyde de cérium avec une teneur en CeO_2/MMA de 21,7% (courbe rouge, Figure IV.23 a)) et une teneur en CeO_2/eau de 5% est rapide et atteint un maximum de conversion de 83% au bout de seulement 2,5 h. Le latex obtenu est stable et

la taille des particules mesurée par DDL est d'environ 450 nm. Toutefois, le latex se déstabilise au cours du temps comme le montre l'augmentation du diamètre des particules (courbe rouge, Figure IV.23 b)). Des résultats analogues ont été obtenus par Zgheib et al. lors de la synthèse de latex de PMMA par polymérisation en émulsion Pickering en présence de nanoparticules de CeO₂ et d'acide méthacrylique [47].

Nous avons ensuite étudié l'effet de la quantité de disulfure pour une teneur en CeO₂/MMA constante, égale à 21,7%, sur le profil de conversion en fonction du temps et la stabilité des particules hybrides en fonction de la conversion (Tableau IV.3 et Figure IV.24). Nous considérerons dans la suite la concentration en fonction carboxylique du disulfure. La concentration est exprimée dans le tableau IV.3 en mmol L⁻¹ et par rapport à la surface de CeO₂ disponible dans le milieu, c'est à dire en μmol m⁻². La concentration utilisée dans les expériences décrites précédemment (avec et sans CeO₂) était de 1 mmol L⁻¹ ce qui correspond à 0,0811 μmol m⁻² de COOH (Entrée 2, Tableau IV.3, la concentration étant définie dans les deux unités).

Tableau IV.3 Influence de la concentration en COOH de 193 sur la photopolymérisation en émulsion Pickering du MMA avec un taux en CeO₂/MMA égal à 21,7%

Entrée	[COOH] (μmol m ⁻²)	[COOH] (mmol L ⁻¹)	Temps (h)	Conversion (%)	D _z (nm)
6	0,0422	0,5	4,5	77	1168
7	0,0811	1,0	2,5	83	454
8	0,167	2,0	5,2	97	1148
9	0,252	3,0	5,5	92	400
10	0,352	4,2	3,1	94	714

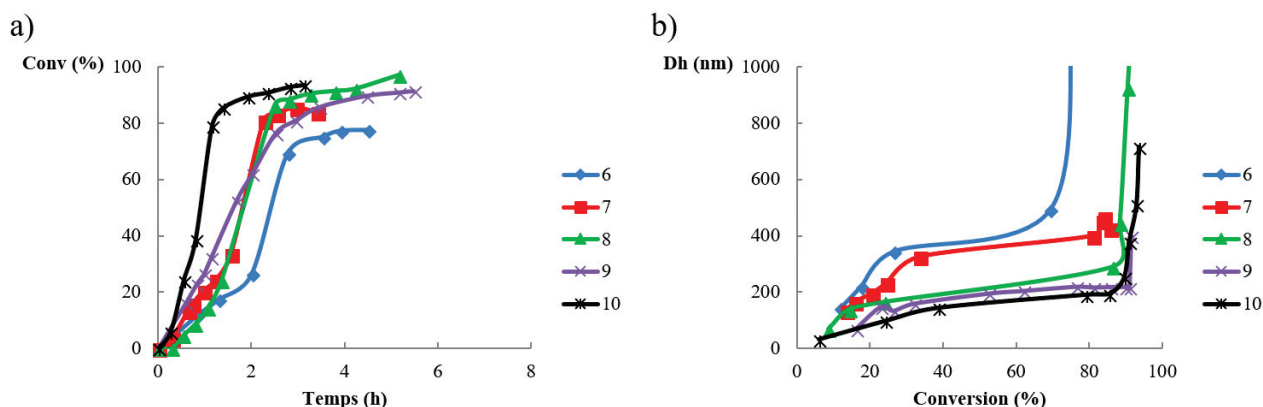


Figure IV.24 Influence de la concentration en disulfure sur l'évolution : a) de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre des particules en fonction de la conversion au cours de la photopolymérisation en émulsion Pickering du MMA stabilisée par des nanoparticules de CeO₂

D'un point de vue cinétique, de façon générale, plus on augmente la concentration en disulfure plus la polymérisation est rapide. En ce qui concerne l'allure des courbes de conversion, la polymérisation avec la [COOH] la plus faible (Entrée 6, Tableau IV.3) présente un point d'inflexion notable vers 2 h (courbe bleue, Figure IV.24 a)). Ce point d'inflexion s'atténue à mesure que la concentration en disulfure augmente (courbes rouge et verte, Figure IV.24 a)), pour finalement disparaître à partir de 0,252 μmol m⁻² (courbes violette et noire, Figure IV.24 a)). La conversion finale augmente quant à elle avec la

concentration en disulfure (de 77% pour l'Entrée 6 à 97% pour l'Entrée 8) même si elle est un peu plus faible pour les entrées 9 et 10 que pour l'entrée 8.

Par ailleurs, nous avons suivi par DDL l'évolution de la taille des particules hybrides formées en fonction de la conversion. Pour des conversions comprises entre 0 et 60%, la taille des particules est d'autant plus faible que la concentration en COOH augmente et diminue de 400 à 200 nm quand la concentration en disulfure augmente de 0,04 à 0,35 $\mu\text{mol m}^{-2}$ (Entrées 6 à 10 et Figure IV.24 b). Toutefois, dans tous les cas, les particules se déstabilisent à partir d'une certaine conversion avec la formation de coagulum que nous n'avons pas quantifié. La conversion à laquelle le latex se déstabilise dépend de la concentration en disulfure. Elle est de 70% pour une concentration en COOH de 0,0422 $\mu\text{mol m}^{-2}$ et de 90% pour 0,252 $\mu\text{mol m}^{-2}$. D'après Zgheib et al ^[47], ce phénomène de déstabilisation décrit dans la partie bibliographique, s'explique par une importante affinité des chaînes de PMMA en croissance pour la surface des nanoparticules de CeO₂, conduisant ces dernières à s'enterrer dans les particules de latex, et donc à la déstabilisation des particules hybrides formées (Figure IV.18).

Pour mieux comprendre les résultats observés, il est important de noter que plus nous augmentons la concentration de disulfure **193**, plus le nombre de fonctions COOH par unité de surface des nanoparticules de CeO₂ augmente également, ce qui va favoriser l'interaction entre le CeO₂ et les particules de polymère. En effet, malgré le fait qu'une fraction des nanoparticules de dioxyde de cérium se déstabilise pour des concentrations en disulfure supérieures ou égales à 0,092 $\mu\text{mol m}^{-2}$, cf. partie IV.2.a, le taux de couverture augmente avec la concentration en disulfure **193** puisque nous avons montré (partie IV.2.a) que ce dernier se trouvait uniquement à la surface des nanoparticules au début de la polymérisation. La présence d'une plus grande concentration d'amorceur permet donc d'assurer la création d'une interface plus importante et par conséquent la stabilisation d'un plus grand nombre de particules. Cette hypothèse est vérifiée puisque plus la concentration en disulfure augmente, plus les particules de polymères sont petites (400 nm pour l'entrée 6 et 218 nm pour l'entrée 9). Ainsi, la vitesse de polymérisation est plus élevée ce qui se traduit par une conversion finale plus élevée et une disparition progressive du point d'inflexion (Courbe 6 *versus* 9, Figure IV.24 a)). Par ailleurs, les particules se déstabilisent à des conversions de plus en plus élevées jusqu'à former un latex quasiment stable (jusqu'à 90% de conversion) pour des concentrations supérieures ou égales à 0,252 $\mu\text{mol m}^{-2}$. En effet, à ces concentrations, les fonctions carboxyliques fonctionnalisent suffisamment la surface des nanoparticules de CeO₂ pour éviter le phénomène de coagulation des particules hybrides formées jusqu'à des conversions élevées (90%).

Ces premiers résultats sont très prometteurs. En effet, notre système d'amorçage simple (disulfure seul **193**) fonctionne même une fois complexé à la surface de nanoparticules de CeO₂. De plus, nous avons pu synthétiser des particules hybrides composées d'un cœur polymère entouré de nanoparticules de CeO₂ en l'absence de tensioactif, les particules inorganiques jouant le rôle de stabilisant. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les mécanismes d'adsorption entre le système de Zgheib et le notre sont aussi différents. Dans le cas de Zgheib, les oligoradicaux vont venir grâce à leur addition sur l'AMA s'adsorber sur les nanoparticules de CeO₂; alors que dans notre cas, la photopolymérisation démarre à la surface des nanoparticules par addition d'un radical thiyle sur le monomère, la chaîne en formation étant de ce fait déjà ancrée à la surface du sol inorganique. Enfin, contrairement au système de Zgheib, il est remarquable de noter que notre système de photoamorçage et d'agent de fonctionnalisation **193** est utilisé pour des concentrations beaucoup plus faibles que celles de l'AMA (0,252 $\mu\text{mol m}^{-2}$ *versus* 1,9 $\mu\text{mol m}^{-2}$). Toutefois, les latex finaux ne sont pas stables. Pour y remédier, il semble nécessaire d'augmenter le taux de CeO₂ (comme mentionné par Zgheib, partie IV.1.d). Toutefois, faute de temps, ces expériences n'ont pas pu être réalisées. Nous nous sommes en revanche intéressés à des mélanges de monomères à base de MMA et d'ABu de rapport massique 40/60 afin de former des films.

IV.2.c. Copolymérisations MMA/ABu (40/60 en masse)

Par souci de comparaison avec la photopolymérisation en émulsion Pickering du MMA, nous avons d'abord utilisé un taux de CeO_2 /monomères identique de 21,7%. Tout comme précédemment, nous avons étudié l'influence de la concentration en disulfure sur la cinétique de la réaction et le diamètre des particules (Tableau IV.4 et Figure IV.25).

Tableau IV.4 Influence de la concentration en COOH du composé 193 (introduit dans l'eau ou dans le mélange de monomères) sur la photopolymérisation en émulsion Pickering du mélange MMA/ABu (40/60 en masse)

Entrée	Phase initiale	[COOH] ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	[COOH] (mmol L^{-1})	Temps (h)	Conversion (%)	D_z (nm)	N_{pz} (10^{16} cm^{-1})
11	Eau	0,0885	1,1	7	92	≤ 600	0,14
12	Eau	0,167	2,0	5,5	97	278	1,5
13	Eau	0,252	3,0	5,5	98	229	2,8
13'	Mélange de monomère	0,252	3,0	4,6	94	221	2,8
14	Eau	0,337	4,0	4,6	100	218	3,4

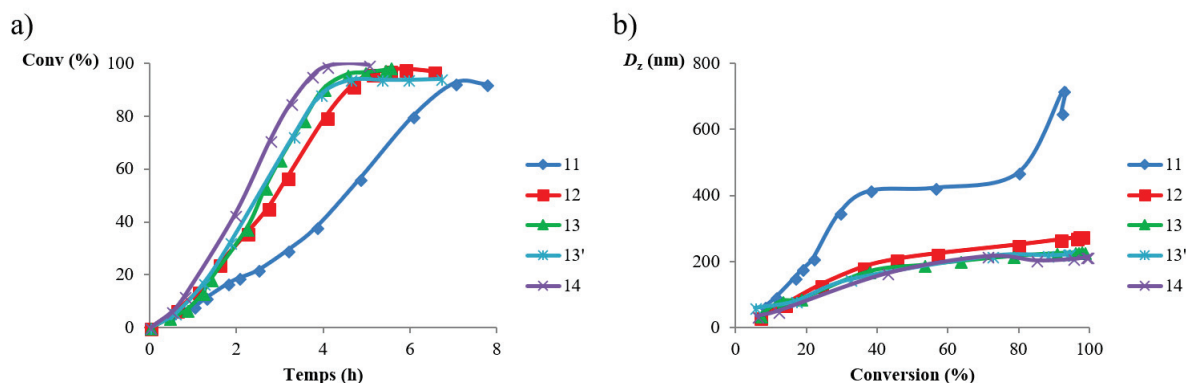


Figure IV.25 Photopolymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu (40/60 en masse) en l'absence de tensioactif. Influence de la concentration en disulfure sur l'évolution : a) de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre des particules en fonction de la conversion avec $[\text{CeO}_2] = 21,7\%$ / mélange de monomères

Pour la concentration en disulfure la plus faible (Entrée 11, Tableau IV.4), la réaction de polymérisation est lente et la conversion n'est pas totale (92%) au bout de 7 h. De plus, les particules sont de tailles relativement élevées (400 nm entre 40 et 80% de conversion) et leur diamètre continue à augmenter en fin de réaction indiquant que le latex n'est pas stable. En effet, tout comme dans le cas de l'homopolymérisation du MMA, la quantité de disulfure est insuffisante pour permettre aux particules de CeO_2 de jouer le rôle de stabilisant.

La vitesse de polymérisation et la conversion finale augmentent avec la concentration en disulfure (Tableau IV.4 et Figure IV.25 a). En ce qui concerne la taille des particules, elle diminue avec la concentration en disulfure (de 278 nm pour l'Entrée 12 à 218 nm pour l'Entrée 14), ou autrement dit le nombre de particules augmente. De plus, hormis la concentration la plus faible en disulfure (0,0885 $\mu\text{mol m}^{-2}$, entrée 11), tous les latex formés sont stables et leur taille n'augmente pas en fin de polymérisation comme nous l'avons observé dans le cas du MMA. En effet, comme expliqué plus haut (cf. section IV.1.d), les chaînes de copolymère P(MMA-co-ABu) sont plus hydrophobes, ce qui permet d'éviter aux nanoparticules de CeO_2 de s'enterrer dans les particules de latex (cf. Figure IV.18). Cela

permet aussi d'obtenir des particules de polymère stables pour des concentrations en disulfure plus faibles que dans le cas du MMA.

Comme nous l'avons présenté lors de l'étude sur les interactions entre le disulfure et le sol de CeO₂ (partie IV.2.a.), hormis pour l'entrée 11, les nanoparticules de CeO₂ s'agrègent en présence de **193** et une partie du sol précipite (jusqu'à 30% en masse pour 0,450 μmol m⁻² de fonctions COOH). Ainsi, nous avons voulu voir s'il était possible de solubiliser le disulfure dans le mélange de monomères MMA-ABu afin de limiter ce phénomène de déstabilisation. Nous avons testé cette approche pour une polymérisation conduite dans les mêmes conditions que l'Entrée 13 (Entrée 13', Figure IV.25), c'est à dire pour une concentration de 0,252 μmol m⁻² qui entraîne une précipitation partielle du sol si le disulfure est placé dans l'eau.

Excepté le léger écart de conversion finale entre les deux systèmes (94% lorsque le disulfure est introduit en phase organique contre 98% lorsqu'il est introduit dans l'eau), nous n'avons observé aucune différence notable. Cela peut être dû à la solubilité très faible du disulfure dans le monomère, celui-ci se partageant préférentiellement dans l'eau avant le début de la polymérisation. De plus, dans le cas du disulfure préalablement solubilisé dans la phase organique, la polymérisation n'a pas démarré dans les gouttelettes de monomère, auquel cas il y aurait eu une différence importante de taille des objets. Compte tenu des résultats similaires obtenus entre les deux expériences, nous pouvons conclure que le précipité formé en phase aqueuse lorsque le disulfure est introduit dans le sol de CeO₂ ne joue pas de rôle majeur sur le déroulement de la polymérisation. Nous pouvons donc affirmer que la photopolymérisation en émulsion Pickering est un procédé robuste qui ne dépend pas de la phase dans laquelle le disulfure est initialement introduit.

La morphologie des particules a ensuite été caractérisée par cryo-MET (Tableau IV.5 et Figure IV.26).

Tableau IV.5 Mesures de D_n , D_w/D_n et N_p par cryo-MET pour la photopolymérisation en émulsion Pickering de MMA/ABu pour différentes concentrations en fonctions carboxyliques du disulfure

Entrée	[COOH] (μmol m ⁻²)	[COOH] (mmol L ⁻¹)	D_n (nm)	D_w/D_n	N_p (10 ¹⁶ cm ⁻¹)
12	0,167	2,0	271	1,14	1,7
13	0,252	3,0	226	1,09	0,3
13'	0,252	3,0	259	1,20	0,2
14	0,337	4,0	194	1,11	0,5

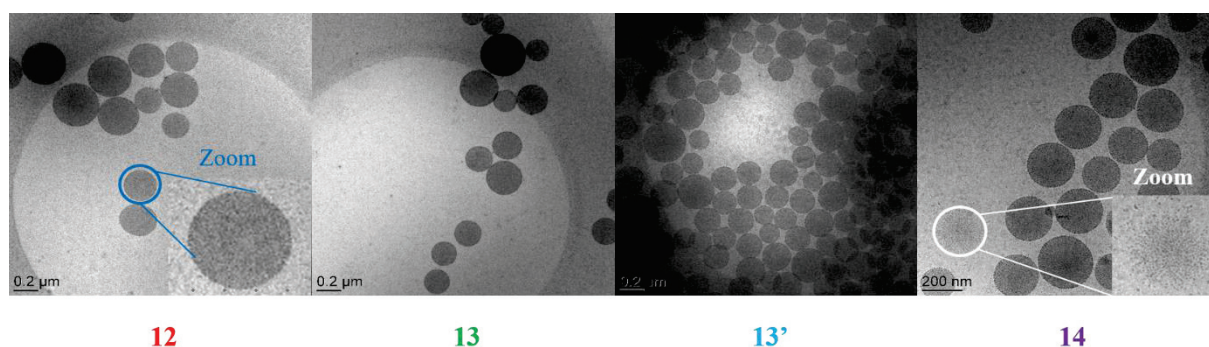


Figure IV.26 Clichés cryo-MET des particules hybrides obtenues par photopolymérisation en émulsion Pickering d'un mélange MMA/ABu en présence de 21% de CeO₂/monomères et de quantités croissantes de disulfure

Nous pouvons observer sur le zoom du cliché 12 de la Figure IV.26, la présence des nanoparticules de CeO₂ tout autour des particules de polymère. Les clichés de cryo-MET corroborent les analyses DDL : les diamètres de particules sont similaires pour une concentration en disulfure donnée, et plus la concentration en disulfure est élevée, plus les particules sont petites ($D_n = 271$ nm pour l'entrée 12 contre 194 pour l'entrée 14). En ce qui concerne la distribution de taille des particules, elle reste quasi-identique quelle que soit la concentration en disulfure utilisé lorsqu'il est solubilisé dans l'eau. Lorsque le disulfure est placé en phase organique, les particules de latex sont légèrement plus grosses et l'indice de polydispersité plus élevé (Entrée 13', Tableau IV.5). Il est possible que la fonctionnalisation soit moins efficace dans ce cas, ce qui conduirait à une augmentation de la taille des particules. Enfin, nous pouvons aussi observer la présence de nanoparticules de CeO₂ libres (zoom du cliché 14, Figure IV.26) et ce quelle que soit la concentration de disulfure. Afin de quantifier la proportion de CeO₂ libre, nous avons centrifugé le latex final à une vitesse où les nanoparticules inorganiques ne déposent pas et nous avons mesuré le taux de solide du surnageant. Le pourcentage de CeO₂ libre par rapport à la quantité initialement introduite est de 17% pour la plus faible concentration en disulfure (entrée 12). Ce pourcentage diminue quand on augmente la concentration en photoamorceur et n'est plus que de 13% pour 0,337 $\mu\text{mol m}^{-2}$ de fonctions carboxyliques. En effet, plus il y a de disulfure en solution, plus les nanoparticules de cérium sont fonctionnalisées et plus elles contribuent à la stabilisation des particules de latex.

Pour finir, nous avons déterminé la quantité minimale de CeO₂ (exprimée en pourcentage massique par rapport au mélange de monomères), permettant la formation d'un latex stable. Pour cela, nous avons fixé la concentration surfacique en disulfure à 0,252 $\mu\text{mol m}^{-2}$ et nous avons fait varier la concentration en CeO₂ (Tableau IV.6 et Figure IV.27).

Tableau IV.6 Influence de la teneur en CeO₂/monomères sur la conversion et la taille des particules formées lors de la photopolymérisation en émulsion Pickering de mélange MMA/ABu (40/60 en masse)

Entrée	CeO ₂ /monomère (%m)	Temps (h)	Conversion (%)	D_z (nm)	N_{pz} (10^{16} cm^{-1})
15	10	6,3	90	500	0,3
16	15	7	91	330	0,9
13	21,7	5,5	98	229	2,8

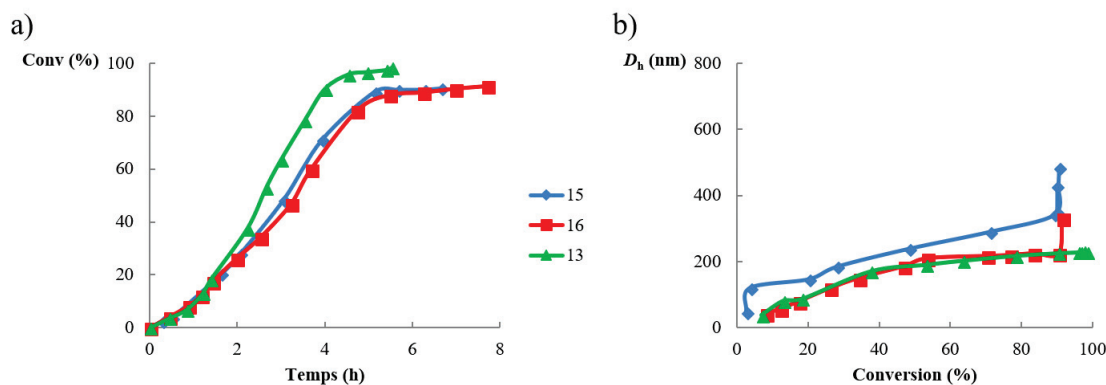


Figure IV.27 Influence de la teneur en CeO₂/monomères sur l'évolution : a) de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre des particules en fonction de la conversion au cours de la photopolymérisation en émulsion Pickering d'un mélange MMA/ABu (40/60 en masse). [COOH] = 0,25 $\mu\text{mol m}^{-2}$

En abaissant le taux de CeO₂/monomères à 10 %m (courbe 15, Figure IV.27), la conversion obtenue et la vitesse de polymérisation sont plus faibles que pour le taux de 21,7%_m utilisé dans les études précédentes (90 % de conversion après 6,3 h au lieu de 98% au bout de 5,5 h pour 21,7 %_m de CeO₂). De plus, les particules sont plus grosses et se déstabilisent en fin de polymérisation (300 nm avant déstabilisation à 70%). En augmentant à 15 %_m, nous n'observons pas de variation d'un point de vue cinétique et de conversion maximale atteinte. Les particules sont plus petites (230 nm à 90 %) mais se déstabilisent après 90 % de conversion. Il est donc nécessaire de travailler à une teneur en CeO₂/monomères de 21,7 %_m avec une concentration minimale de COOH, issu de **193**, de 0,25 μmol m⁻² pour obtenir un latex stable. Ce résultat est différent des travaux de Zgheib et al.,^[47] puisque dans le cas des copolymères, seulement 10 %_m de CeO₂/monomères étaient nécessaires pour la formation de latex stables. Ces résultats et différences avec le système déjà connu de Zgheib nécessitent des études complémentaires.

Pour finir, nous avons formé des films à partir des suspensions de particules de latex hybrides (Figure IV.28) et étudié brièvement leurs propriétés.

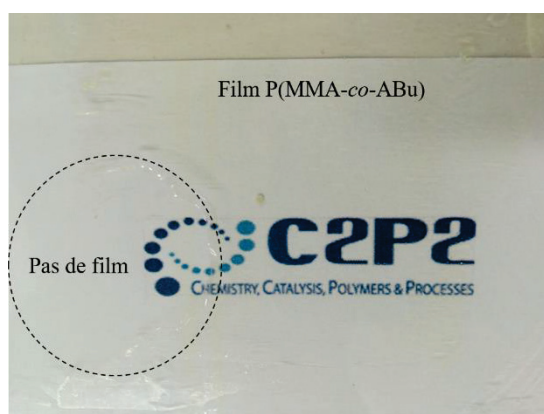


Figure IV.28 Photographie d'un film obtenu après séchage d'un latex de P(MMA-co-ABu) synthétisé par photopolymérisation en émulsion Pickering d'un mélange MMA/ABu (40/60 en masse) amorcée par le disulfure seul dans les conditions de l'entrée 13 (Tableau IV.4)

Macroscopiquement, nous pouvons voir que le film obtenu après filmification du latex issu de la photopolymérisation en émulsion Pickering et stabilisé par les nanoparticules de CeO₂ garde les mêmes propriétés de transparence que celui issu d'un latex stabilisé par le SDS (partie III.3.d.ii, Figure III.38). Par ailleurs, par analyse UV nous avons pu confirmer que le matériau obtenu présente des propriétés anti-UV^{[50], [53]} caractéristiques du dioxyde de cérium. En effet, nous pouvons constater sur la Figure IV.29 que le matériau formé à partir du latex issu de la photopolymérisation en émulsion Pickering absorbe complètement les UV (courbe bleue) tandis que celui formé à partir du latex synthétisé en présence de SDS (courbe rouge, cf. chapitre III) n'absorbe pas en UV-visible.

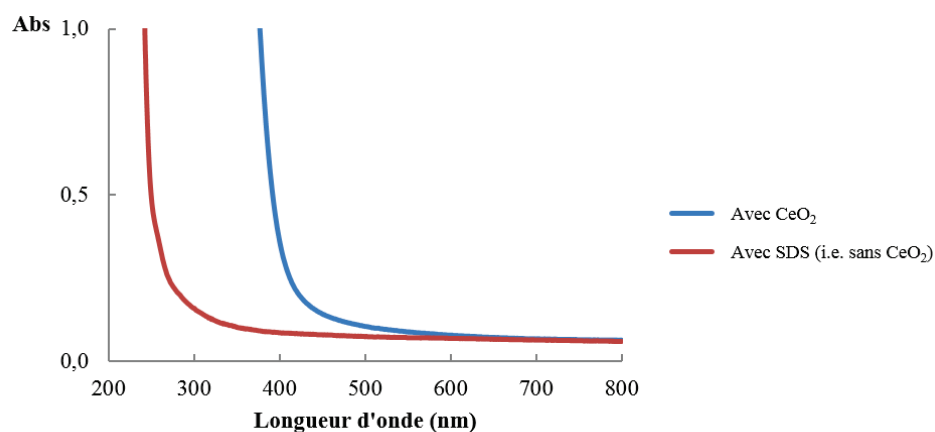


Figure IV.29 Spectres d'absorption UV-visible d'un film de P(MMA-co-ABu) issu d'un latex formé par photopolymérisation en émulsion Pickering (courbe bleue, dans les conditions de l'entrée 13) ou par photopolymérisation en émulsion conventionnelle en présence de SDS (courbe rouge, cf. chapitre III.3.d.ii)

En conclusion, nous avons reporté dans ce travail le premier exemple de formation d'un film de polymère hybride anti-UV par photopolymérisation en émulsion Pickering. L'obtention de ce type de matériau est possible dans notre cas grâce à l'utilisation d'une source de lumière irradiant dans le visible, sans quoi en UV les nanoparticules de dioxyde de cérium absorberaient la quasi-totalité de la lumière incidente rendant la photopolymérisation impossible ou avec des rendements faibles.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons tiré profit de la complexation du disulfure à la surface de nanoparticules de dioxyde de cérium pour former des latex hybrides par photopolymérisation en émulsion Pickering sous irradiation visible. Nous avons observé que le disulfure **193**, bien que seulement partiellement soluble dans l'eau, pouvait interagir fortement avec la surface du CeO₂ grâce à la présence de fonctions carboxyliques. De plus, bien que cette interaction puisse (au delà d'une certaine concentration en disulfure) conduire à la précipitation partielle du sol inorganique, nous avons montré qu'il était possible de photopolymériser le MMA et de former des particules hybrides PMMA/CeO₂. Les particules de latex se déstabilisent néanmoins à forte conversion, suggérant que les particules de CeO₂ s'entèrent progressivement à l'intérieur des particules de polymère. La stabilité finale des particules de latex doit toutefois pouvoir être améliorée en augmentant la concentration de CeO₂. Nous avons par ailleurs pu former des latex stables de P(MMA-*co*-ABu), quelle que soit la conversion. Ces derniers ont permis la formation de films présentant des propriétés anti-UV grâce à la présence des nanoparticules de CeO₂.

Le système de photopolymérisation en émulsion Pickering décrit dans ce chapitre est ultra minimaliste puisqu'il ne nécessite qu'un seul composé jouant le double rôle de photoamorceur et d'agent de fonctionnalisation du sol inorganique. Il est d'autant plus intéressant que la concentration en disulfure nécessaire à l'obtention d'un latex stable est beaucoup plus faible que la quantité d'AMA utilisée dans la thèse de Nancy Zgheib ^[47]. Il s'agit à notre connaissance du premier exemple de synthèse de particules hybrides par photopolymérisation en émulsion Pickering reporté dans la littérature.

Dans l'avenir, il serait intéressant de synthétiser d'autres disulfures afin de moduler la mouillabilité des nanoparticules de CeO₂, et évidemment d'étendre ce système de polymérisation à d'autres particules inorganiques telles que des nanoparticules de silice ou des feuillets d'argile.

Références bibliographiques

- [1] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, 91, 2001-2021.
- [2] W. Ramsden, *Proc. Roy. Soc. London* **1903**, 72, 156-164.
- [3]a) B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, *Langmuir* **2001**, 17, 4708-4710.
- [3]b) B. P. Binks, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, 21-41.
- [4] M. Rayner, D. Marku, M. Eriksson, M. Sjoee, P. Dejmeck, M. Wahlgren, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, 458, 48-62.
- [5] J. Fowler, Syngenta Participations AG (WO) 2008.
- [6] H. Gers-Barlag, A. Müller, Emulsifier-free finely disperse systems of the oil-in-water and water-in-oil type US6709662 2004.
- [7] S. Stiller, H. Gers-Barlag, M. Lergenmueller, F. Pflucker, J. Schultz, K. P. Wittern, R. Daniels, *Colloids Surf. A.* **2004**, 232, 261-267.
- [8] H. Barthel, B. P. Binks, A. Dyab, P. Fletcher, Multiple emulsions US0175317 2003.
- [9] S. A. F. Bon, In *Particle-Stabilized Emulsions and Colloids : Formation and Applications*. Royal Society of Chemistry, **2015**, 65-92.
- [10] Velev, O. D.; Furusawa, K.; Nagayama, K. *Langmuir* **1996**, 12, 2374-84.
- [11] S. Cauvin, P. J. Colver, S. A. F. Bon, *Macromolecules* **2005**, 38, 7887-7889.
- [12]a) F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2001**, 17, 5775-5780.
- [12]b) Schrade, A.; Mikhalevich, V.; Landfester, K.; Ziener, U. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 4735-4746.
- [13] Zhao, Y.; Wang, H.; Song, X.; Du, Q. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 2517-2529.
- [14]a) Sun, J.; Bi, H. *Mater. Lett.* **2012**, 81, 48-51.
- [14]b) S. Che Man, S. Thickett, M. Whittaker, P. Zetterlund, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2013**, 51, 47-58.
- [14]c) S. H. Che Man, N. Y. Mohd Yusof, M. R. Whittaker, S. C. Thickett, P. B. Zetterlund, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, 51, 5153-5162.
- [14]d) S. H. Che Man, D. Ly, M. R. Whittaker, S. C. Thickett, P. B. Zetterlund, *Polymer* **2014**, 55, 3490-3497.
- [14]e) S. C. Thickett, N. Wood, Y. H. Ng, P. B. Zetterlund, *Nanoscale* **2014**, 6, 8590-8594.
- [15] N. Zgheib, J. L. Putaux, A. Thill, F. D'Agosto, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, *Langmuir* **2012**, 28, 6163-6174.
- [16] P. Xie, X. Ge, B. Fang, Z. Li, Y. Liang, C. Yang, *Colloid Polym. Sci.* **2013**, 291, 1631-1639.
- [17]a) L. Zhang, T. Shi, S. Wu, H. Zhou, *Colloid and Polymer Science* **2013**, 291, 2061-2068.
- [17]b) L. Zhang, T. Shi, S. Wu, H. Zhou, *High Performance Polymers* **2014**, 26, 156-165.
- [18] A. Arzac, G. P. Leal, R. Fajgar, R. Tomovska, *Particle & Particle Systems Characterization* **2014**, 31, 143-151.
- [19] S. C. Thickett, P. B. Zetterlund, *ACS Macro Letters* **2013**, 2, 630-634.
- [20] M. Hassan, K. R. Reddy, E. Haque, A. I. Minett, V. G. Gomes, *Journal of colloid and interface science* **2013**, 410, 43-51.
- [21] G. Yin, Z. Zheng, H. Wang, Q. Du, H. Zhang, *Journal of colloid and interface science* **2013**, 394, 192-8.
- [22] N. Yeole, S. N. Kutcherlapati, T. Jana, *Journal of colloid and interface science* **2015**, 443, 137-42.
- [23]a) D. Li, R. B. Kaner, *Science* **2008**, 320, 1170-1171.
- [23]b) S. Park, R. S. Ruoff, *Nature Nanotechnol.* **2009**, 4, 217-224.
- [24]a) A. Lerf, H. Y. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4477-4482.

- [24]b) D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nature Nanotechnol.* **2008**, 3, 101–105.
- [25]a) T. Nakajima, Y. Matsuo, *Carbon* **1994**, 32, 469–475.
- [25]b) W. W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadermann, S. Park, M. A. Shaibat, Y. Ishii, D. X. Yang, A. Velamakanni, S. J. An, M. Stoller, J. H. An, D. M. Chen, R. S. Ruoff, *Science* **2008**, 321, 1815–1817.
- [26]a) S. Bel Haaj, W. Thielemans, A. Magnin, S. Boufi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 8263–8273.
- [26]b) W. Thielemans, M. N. Belgacem, A. Dufresne, *Langmuir* **2006**, 22, 4804–4810.
- [27] J.-L. Putaux, S. Molina-Boisseau, T. Momaur, A. Dufresne, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1198–1202.
- [28] S. BelHaaj, A. Ben Mabrouk, W. Thielemans, S. Boufi, S., *Soft Matter* **2013**, 9, 1975–1984.
- [29]a) C. Barthet, A. J. Hickey, D. B. Cairns, S. P. Armes, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 408–410.
- [29]b) M. J. Percy, C. Barthet, J. C. Lobb, M. A. Khan, S. F. Lascelles, M. Vamvakaki, and S. P. Armes, *Langmuir* **2000**, 16, 6913–6920.
- [29]c) M. J. Percy, J. I. Amalvy, C. Barthet, S. P. Armes, S. J. Greaves, J. F. Watts, H. Wiese, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 697–702.
- [30] G. K. Agarwal, J. J. Titman, M. J. Percy, S. P. Armes, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 12497–12502.
- [31] M. Chen, L. Wu, S. Zhou, B. You, *Macromolecules* **2004**, 37, 9613–9619.
- [32] M. Chen, S. Zhou, B. You, L. Wu, *Macromolecules* **2005**, 38, 6411–6417.
- [33] D. Dupin, A. Schmid, J. A. Balmer, S. P. Armes, *Langmuir* **2007**, 23, 11812–11818.
- [34]a) A. Schmid, S. P. Armes, C. A. P. Leite, F. Galembeck, *Langmuir* **2009**, 25, 2486–2494.
- [34]b) A. Schmid, P. Scherl, S. P. Armes, C. A. P. Leite, F. Galembeck, *Macromolecules* **2009**, 42, 3721–3728.
- [34]c) A. Schmid, J. Tonnar, S. P. Armes, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3331–3336.
- [35] N. Sheibat-Othman, E. Bourgeat-Lami, *Langmuir* **2009**, 25, 10121–10133.
- [36] C.-L. Yu, J.-S. Kang, F.-A. Zhang, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2009**, 46, 870–875.
- [37] B. Fouconnier, A. Román-Guerrero, F. López-Serrano, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2016**, 53, 403–412.
- [38] A. Lotierzo, S. A. F. Bon, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 5100–5111.
- [39] Y. Yamamoto, S. Fujii, K. Shitajima, K. Fujiwara, S. Hikasa, Y. Nakamura, *Polymer* **2015**, 70, 77–87.
- [40] M. Ghadiri, W. Chrzanowski, R. Rohanizadeh, *RSC Adv.* **2015**, 5, 29467–29481.
- [41]a) E. Bourgeat-Lami, T. Rodrigues Guimarañes, A. M. Cenacchi Pereira, Gizelda M. Alves, J. C. Moreira, J.-L. Putaux, A. Martins Dos Santos, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 1874.
- [41]b) N. Sheibat-Othman, A.-M. Cenacchi-Pereira, A. Martins Dos Santos, E. Bourgeat-Lami, *Journal of polymer science part A* **2011**, 49, 4771–4784.
- [42] R. F. A. Teixeira, H. S. McKenzie, A. A. Boyd, S. A. F. Bon, *Macromolecules*, **2011**, 44, 7415–7422.
- [43] B. Brunier, N. Sheibat-Othman, M. Chinguir, Y. Chevalier, E. Bourgeat-Lami, *Langmuir* **2016**, 32, 6046–6057.
- [44] L. Delafresnaye, P.-Y. Dugas, P.-E. Dufils, I. Chaduc, J. Vinas, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, *Polymer Chemistry* **2017**, 8, 6217–6232.
- [45] Y. Liu, X. Chen, R. Wang, J.H. Xin, *Materials Letters* **2006**, 60, 3731–3734.
- [46] K. Li, P.-Y. Dugas, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, *Macromolecules* **2016**, 49, 7609–7624.
- [47] Zgheib, N. « Élaboration de particules de latex composites à base d’oxyde de cérium par polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé », Thèse de doctorat en chimie, Villeurbanne, Université Claude Bernard Lyon 1, 2011, 268 p.

- [48] M. Flytzani-Stephanopoulos, T. Zhu, Y. Li, *Catal. Today* **2000**, 62, 145–158.
- [49] P. Patsalas, S. Logothetidis, C. Metaxa, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 466–468.
- [50] R. D. Robinson, J. E. Spanier, F. Zhang, S. W. Chan, I. P. Herman, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 1936–1941.
- [51] D. Fauchadour, T. Jeanson, J.-N. Bousseau, B. Echalié, Proceedings of the 1st Nano and Hybrid Coatings Conference, Paint Research Association 2005, Paper 19.
- [52] Ouzaouit, K. « Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium », Thèse de doctorat en chimie, La garde, Université du Sud Toulon Var, Toulon, 2007, 183 p.
- [53] Truffault, J. « Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires », Thèse de doctorat en chimie, Université d'Orléans, 2010, 202 p.
- [54] S.-K. Kim, U. Paik, S.-G. Oh, Y.-K. Park, T. Katoh, J.-G. Park, *J. Appl. Phys.* **2003**, 42, 1227–1230.
- [55] S. Yabe, T. Sato, *J. Solid State Chem.* **2003**, 171, 7-11.
- [56] F. Cavani, C. Comuzzi, G. Dolcetti, E. Etienne, R. G. Finke, G. Selleri, F. Trifirò, A. Trovarelli, A., *J. Catalysis* **1996**, 160, 317–321.
- [57] N. Pattamasattayasonthi, K. Chaochanchaikul, V. Rosarpitak, N. Sombatsompop, *J. Vinyl Addit. Technol.* **2011**, 17, 9–16.
- [58] J.-N. Bousseau, D. Fauchadour, B. Tolla, B. Compositions based on aqueous paints, particularly lacquers or varnishes, and aqueous colloidal dispersions of cerium. WO2003099942A1, 2003.
- [59] J.-F. Berret, M. Morvan, A. Sehgal, Aqueous transparent or semitransparent coating compositions containing a colloidal dispersion of cerium. WO2006072743A2, 2006.
- [60] M. Berkei, U. Nolte, T. Sawitowski, Using CeO₂ for stabilization of organic polymers against free radicals. EP1832624A1, 2007.

Conclusion générale

L'ensemble des travaux conduits durant cette thèse visait à augmenter le spectre d'utilisation des NHC-Boranes. Les NHC-Boranes et leurs radicaux ont déjà été longuement étudiés, cependant nous avons pu démontrer que ces composés pouvaient aussi être exploités pour leurs propriétés énergétiques ou en tant que photoamorceurs de polymérisation en émulsion.

Sur la base de travaux préliminaires de la littérature sur l'étude du potentiel des NHC-Boranes en propulsion, nous avons pu identifier des nouvelles structures. Le premier composé synthétisé, à base de tétrazole, a montré des propriétés hypergoliques et des niveaux d'énergies intéressants. Nos travaux sur le pouvoir réducteur de NHC-Boranes, en fonction du NHC dont ils sont issus, ont pu clairement montrer l'importance du squelette du carbène sur la différence de réactivité d'un NHC-Borane à un autre. Ce nouveau composé s'est aussi révélé être un composé de choix comme photoamorceur de polymérisation radicalaire. En ce qui concerne, le deuxième composé, il s'agit d'un NHC-Borane inédit dont il faudrait encore explorer les propriétés. Il pourrait ainsi induire de nouvelles réactivités ou être greffé sur des supports. Enfin, nous avons aussi étudié un nouveau NHC-Borane possédant des groupements fluorés sur l'atome de bore, qui est à notre connaissance le premier NHC-Borane électrophile jamais synthétisé à ce jour. Nous avons pu effectuer des photopolymérisations en *bulk* avec ce composé. Ainsi, à la différence des NHC-Boranes déjà étudiés comme photoamorceur, ce nouveau composé permet d'accéder à des masses molaires beaucoup plus grandes puisqu'il ne peut effectuer de transferts d'atomes d'hydrogène avec les chaînes de polymère en croissance.

Par ailleurs, nous avons confirmé le potentiel des NHC-Boranes en tant que photoamorceurs de polymérisation en émulsion, ceux-ci ayant déjà été étudiés comme photoamorceurs en *bulk* et en milieu dispersé. Nous avons pu valoriser deux systèmes de photoamorçage efficaces en polymérisation en émulsion sous irradiation visible. Nous avons synthétisé des homopolymères et des copolymères à base de méthacrylate de méthyle et de styrène permettant une étude mécanistique. Ce travail a permis de démontrer que le NHC-Borane était un composant clé du système permettant d'amorcer la photopolymérisation du styrène, tandis que pour la famille des méthacrylates, la réaction pouvait être amorcée par le seul disulfure. A l'aide de ces deux systèmes, nous avons par ailleurs obtenu des latex stables avec des taux de solide (13 à 40%*m*), des quantités de tensioactif (0,5 à 2 CMC) et des concentrations en amorceur ($0,5 \times 10^{-3}$ à 5×10^{-3} mol L⁻¹) variables. En outre, nous avons pu lever certains verrous sur ces différents systèmes d'amorçage bien qu'une étude complémentaire permettrait de comprendre pleinement ces disparités. Il n'empêche que ces deux systèmes sont les premiers à délivrer une gamme de particules aussi large (30 nm à 300 nm) par photopolymérisation en émulsion visible. De plus, nous avons réaffirmé l'intérêt de ces systèmes de photoamorçage en formant des polymères de compositions filmogènes importants pour l'industrie. Il serait par ailleurs intéressant de concevoir un réacteur photochimique adapté, ce qui est une perspective pour la suite du projet. Ainsi la pénétration de la lumière au sein de ce réacteur pourrait être optimisée ce qui permettrait d'accéder à des procédés utilisables industriellement.

Enfin, en tirant profit d'études sur la polymérisation en émulsion Pickering avec un sol de dioxyde de cérium, nous avons tout d'abord effectué une étude préliminaire sur l'interaction physicochimique unique formée entre le disulfure (choisi dans le cadre de la photopolymérisation en émulsion) et la surface des nanoparticules de dioxyde de cérium. A partir de cette étude, nous avons réalisé, avec notre système d'amorçage disulfure seul, des photopolymérisations en émulsion Pickering à l'aide de dioxyde de cérium. Celles-ci permettent de former des particules hybrides où les nanoparticules inorganiques se

situent à la surface des particules de polymère (vérifiée par cryo-MET). Nous avons pu observer que la stabilité du latex formé dépendait de la composition du polymère, du taux de dioxyde de cérium mais aussi de la concentration en disulfure. La synthèse de latex de copolymères issus de méthacrylates et d'acrylates a permis d'aboutir à la formation de latex stables pour des taux de dioxyde de cérium par rapport aux monomères de 21,7%. Par ailleurs, à partir de ces latex nous avons pu former des films présentant des propriétés anti-UV. Ce système est à ce jour le premier à permettre l'obtention de particules hybrides par photopolymérisation en émulsion Pickering sous irradiation visible. Il serait intéressant d'étudier plus en détail l'influence du taux de dioxyde de cérium sur la stabilité des particules dans le cas du PMMA. Par ailleurs, la synthèse de nouveaux disulfures plus sensibles dans le visible élargirait potentiellement les possibilités en photopolymérisation en émulsion Pickering. De plus, nous pourrions introduire un NHC-Borane au système pour regarder l'impact sur la polymérisation et la stabilité des particules hybrides.

Chapitre V : Matériels & méthodes.....	208
V.1. Techniques de caractérisation.....	208
V.1.a. Spectrophotométrie UV-Visible	208
V.1.b. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	208
V.1.c. Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier	208
V.1.d. Spectrométrie de masse (HRMS) directe par ionisation ESI.....	208
V.1.e. Diffraction des rayons X (DRX).....	209
V.1.f. Diffusion dynamique de la lumière	209
V.1.g. Microscopie électronique en transmission (MET) à température ambiante	209
V.1.h. Microscopie électronique en transmission cryogénique (Cryo-MET).....	210
V.1.i. Gravimétrie.....	210
V.1.j. Bombe calorimétrique	211
V.1.k. Test hypergolique	211
V.2. Protocoles expérimentaux.....	212
V.2.a. Produits chimiques et autres réactifs.....	212
V.2.b. Synthèses des NHC-Boranes et protocoles décrits dans le chapitre II	212
V.2.b.i Synthèse du 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-Borane 149.....	212
V.2.b.ii Synthèse du mélange de composés 155' et 155''	214
V.2.b.iii Synthèse du composé 157	215
V.2.b.iv Synthèse du composé 160.....	216
V.2.b.v Synthèse du composé 164.....	219
V.2.b.vi Synthèse du composé 165.....	221
V.2.b.vii Synthèse du composé 150	222
V.2.b.viii Synthèse du NHC-Borane 10	224
V.2.b.ix Synthèse du NHC-Borane 127	225
V.2.b.x Procédure pour la réduction de 4-bromobenzaldéhyde	227
V.2.b.xi Procédure de la photopolymérisation en <i>bulk</i> du MMA ou du VAc	229
V.2.c. Synthèses et protocoles décrits dans le chapitre III	230
V.2.c.i Procédure pour déterminer le coefficient de partage de l'acridine orange	230
V.2.c.ii Synthèse du disulfure 193.....	230
V.2.c.iii Procédure pour la photopolymérisation en émulsion d'un monomère	232
V.2.c.iii.1 Mode opératoire pour la photopolymérisation avec le système complet.....	232
V.2.c.iii.2 Mode opératoire pour la photopolymérisation avec le système disulfure seul 193	232
V.2.c.iv Formation de films.....	233
V.2.d. Protocoles décrits dans le chapitre IV.....	233

V.2.d.i Procédure sur l'étude d'adsorption du disulfure 193 avec la surface des nanoparticules de CeO ₂	233
V.2.d.ii Procédure pour les photopolymérisations en émulsion Pickering décrites dans le chapitre IV	233

Chapitre V : Matériels & méthodes

V.1. Techniques de caractérisation

V.1.a. Spectrophotométrie UV-Visible

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil Agilent technologies Cary 100 à double faisceau, muni du système d'acquisition de données Cary WinUV. Il permet un balayage répétitif des spectres entre 180 et 900 nm, programmable en fonction du temps, et des mesures de la densité optique ou de ses dérivées à une longueur d'onde donnée. Les mesures ont été réalisées avec des cellules en quartz de trajet optique 10 mm (modèle 100-QS de la marque Hellma). La dilution des composés dans l'acétonitrile (ACN) a permis l'obtention des spectres UV présentés. Pour mesurer l'absorbance des films, il a fallu les placer sur une des faces de la cuve en quartz vide.

V.1.b. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les analyses RMN ont été effectuées au centre commun de RMN (UCBL) et au laboratoire « Master Analyse et Contrôle » de l'UCBL, tous deux situés sur le campus de la Doua. Les échantillons ont été placés dans des tubes de diamètre 5 mm et les spectromètres qui ont été utilisés sont des Bruker Avance II 300 (300 MHz). Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport au TMS.

V.1.c. Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouges (IR) ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier (IRFT) de type Spectrum 100, distribué par Perkin Elmer. Les mesures ont été réalisées sur un système de réflexion totale atténuée (ATR) de marque Specac - distribué par Eurolabo - composé d'une platine ATR Diamant MkII reposant sur une unité optique Golden Gate équipée de lentilles KRS-5 (bromure de thallium). Le couple de serrage de la platine est calibré à 50 N à l'aide d'une clé dynamométrique. Chaque spectre est le résultat de huit scans de 4000 à 450 cm^{-1} à la vitesse de 0,20 cm s^{-1} . La résolution par défaut est de 4 cm^{-1} .

V.1.d. Spectrométrie de masse (HRMS) directe par ionisation ESI

Des analyses de spectrométrie de masse par introduction directe ont été effectuées au Centre commun de spectrométrie de masse de l'Université Lyon 1 (UMR 5086). Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre de masse haute résolution hybride de type Quadripôle – Temps de vol (MicrOTOF QII, Bruker) qui fonctionne sur une gamme de masses allant de 50 à 20 000 m/z . Les composés ont été ionisés par *electrospray* (ESI).

V.1.e. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses DRX ont été effectuées au Centre de diffractométrie situé sur le campus de l'Université Lyon 1. Un diffractomètre Gemini à géométrie kappa, fourni par Agilent Technologies a été utilisé. Il est équipé d'un détecteur CCD Atlas et utilise la radiation du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ou celle du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Le logiciel CrysAlisPro sert à collecter les intensités, à indexer les réflexions, à affiner les paramètres de maille, à appliquer la correction de Lorentz-Polarisation, à intégrer les pics et à déterminer le fond continu (background).

Le logiciel Diamond a été utilisé pour produire les représentations tridimensionnelles, dans lesquelles les atomes autres que l'hydrogène sont représentés par des ellipsoïdes à 50 % de probabilité.

V.1.f. Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DDL) est une technique de mesure du rayon hydrodynamique ($R_H = 2 \times D_z$) de particules nanométriques en solution. Les mesures ont été réalisées sur un Zetasizer NanoZS.

Pour éviter les phénomènes de diffusion multiples, l'échantillon est suffisamment dilué avec de l'eau ultra pure et placé dans une cuve en polystyrène. Il est alors soumis à un rayonnement laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$, He-Ne 5 mW). Un détecteur placé à 173° de la source lumineuse permet de collecter l'intensité des rayonnements diffusés par les particules. La variation d'intensité est due à l'oscillation des particules autour d'un point d'équilibre provoqué par le mouvement brownien. Ainsi, la vitesse de ce mouvement dépend d'un coefficient de diffusion D . A partir de ce coefficient, il est possible de remonter au diamètre des particules par l'équation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{k_B * T}{6 * \pi * \eta * D}$$

Avec :

R_h	Le rayon hydrodynamique de la particule (m)
k_B	La constante de Boltzmann (J K^{-1})
T	La température (K)
η	La viscosité du milieu (Pa s)
D	Le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

V.1.g. Microscopie électronique en transmission (MET) à température ambiante

Les latex de polystyrène observés par MET sont dilués dans l'eau déionisée jusqu'à atteindre une concentration comprise entre 1 et 2 %m puis déposés sur une grille de cuivre recouverte d'un film carbone puis séchées à l'air libre. L'acquisition des images MET est réalisée avec un microscope Phillips CM 120 sous une tension d'accélération de 80 à 120 kV équipé d'une caméra GATAN Orius200 (2048

x 2048 pixels). Les images sont ensuite analysées à l'aide du logiciel ImageJ [2]. Entre 200 et 1000 diamètres de particules sont mesurés ce qui permet ensuite par traitement excel de calculer les D_n et D_w/D_n ainsi que de former les histogrammes présentés.

V.1.h. Microscopie électronique en transmission cryogénique (Cryo-MET)

Les latex de PMMA observés par Cryo-MET sont dilués dans l'eau déionisée jusqu'à atteindre une concentration comprise entre 1 et 3 %mass après dépôt sur une grille en cuivre recouvert d'un film carbone à trous est tremper dans l'éthane liquide pour emprisonner les particules dans une pellicule de glace. La grille est montée sur un porte échantillon cryo GATAN 626 pour l'insertion dans le Phillips CM 120. Les observations sont faites à 120 kV. Les images sont ensuite traitées de la même manière qu'en MET.

V.1.i. Gravimétrie

La méthode de gravimétrie donne accès à la conversion globale massique d'une réaction de polymérisation. Elle a été utilisée pour effectuer le suivi de la conversion en fonction du temps pour les polymérisations en émulsion (Chapitres III et IV). Son principe repose sur la volatilité de l'eau et du (des) monomère(s) engagé(s) contrairement au polymère, solide, obtenu. Le prélèvement du milieu réactionnel est pesé précisément ($m_{\text{prélèvement}}$) dans une coupelle en aluminium. Les composés volatils sont d'abord pré-éaporés sous hotte à température ambiante puis le solide est séché jusqu'à masse constante à l'étuve à 90°C. La pesée de la masse de l'extrait sec obtenu (m_{sec}) permet, en tenant compte de la contribution des composés non volatils (τ_{NV}), de remonter à la conversion selon l'équation :

$$\text{Conversion} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = \frac{\frac{m_{\text{sec}}}{m_{\text{prélèvement}}} - \tau_{\text{NV}}}{\tau_{\text{solide}}}$$

Avec :

m_0	La masse initiale de monomère (g)
m_t	La masse à l'instant t de monomère (g)
$m_{\text{prélèvement}}$	La masse du prélèvement (g)
m_{sec}	La masse du prélèvement séché (g)
τ_{NV}	Le taux de solide des composés non volatils hormis le polymère
τ_{solide}	Le taux de solide théorique du polymère pour une conversion de 100%

V.1.j. Bombe calorimétrique

Les mesures de chaleur de combustion (permettant de revenir aux enthalpies standards de formation associées) ont été effectuées au moyen d'un calorimètre de combustion en bombe statique : Parr 6200 Automatic Isotherm Bomb Calorimeter [2] dont la précision est de l'ordre de 0,1%.



Figure V. 1 Calorimètre de combustion Parr 6200 (issu de la référence [2])

Les échantillons sont brûlés sous 30 bar de dioxygène pur dans une bombe de la même marque, modèle 1108. Cette dernière a un volume de 342 mL et peut supporter jusqu'à 40 bar de pression ainsi que le dégagement de 8000 cal_{IT} (1 cal_{IT} = 4,1868 J) par essai. Par contre, le modèle 1108 n'est pas prévu pour supporter la combustion d'échantillons contenant plus de quelques pourcents d'halogènes ; déroger à cette recommandation endommagerait prématurément la bombe, ce qui pourrait poser des problèmes de sécurité, en plus de fausser les résultats.

La mise à feu de l'échantillon est assurée par la combustion d'une longueur variable de 10 cm d'un fil fusible en alliage de nickel (Parr 45C10), dégageant 1400 cal_{IT} g⁻¹. La bombe est placée dans un seau contenant 2 kg d'eau permutée, pesée au moyen d'une balance avec une précision d'affichage de 0,1 g.

L'énergie calorifique mesurée en bombe calorimétrique est généralement exprimée en joules (J), unité dérivée du système international. Les données du calorimètre Parr utilisent la définition de la calorie des tables de vapeur internationales de 1956 (1 cal_{IT} = 4,1868 J).

Par souci de reproductibilité et de précision, il est important d'effectuer à minima trois mesures concordantes et dans un intervalle de température extérieur très proche.

V.1.k. Test hypergolique

Une goutte d'acide nitrique fumant est déposée sur le NHC-Borane correspondant. Cet ajout est filmé à l'aide d'un appareil photo classique.

V.2. Protocoles expérimentaux

V.2.a. Produits chimiques et autres réactifs

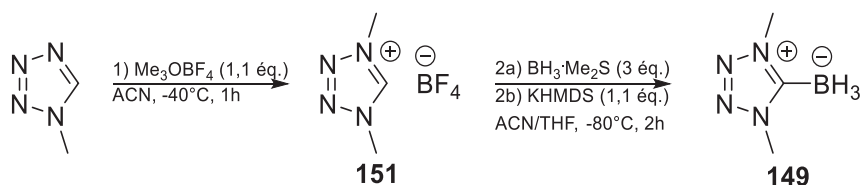
Les synthèses de NHC-Borane ont effectuées au LHCEP, tandis que les polymérisations ont été faites au C2P2.

Au LHCEP, l'eau permutée, utilisée dans les manipulations, est générée au laboratoire, à partir d'eau de ville passant au travers d'un système de filtres et d'une résine échangeuse d'ions (Aquadem de Veolia Water). La résine est remplacée quand la conductivité de l'eau permutée atteint une valeur maximale de 8 μ S. Les gaz utilisés sont fournis par la société Air Liquide de pureté scientifique. Au C2P2, l'eau utilisée lors des polymérisations est déionisée (Purelab Classic UV, Elga LabWater).

Tous les autres produits chimiques, y compris les solvants deutérés, proviennent des fournisseurs Sigma-Aldrich, Acros Organics, Fluka, TCI Europe ou Carlo Erba. Ils ont été utilisés sans purification préalable, sauf indication particulière. Le sol de CeO₂ utilisé dans le chapitre IV provient de la société Solvay.

V.2.b. Synthèses des NHC-Boranes et protocoles décrits dans le chapitre II

V.2.b.i Synthèse du 1,3-di-méthyle-tétrazol-2-ylidène-Borane **149**



149 a été préparé en deux étapes de synthèse. Le précurseur **151** a été synthétisé comme décrit dans la littérature ^[3]. Une solution de $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (0,9 mL, 9 mmol) a été premièrement additionnée à une solution du sel de tétrazolium **151** (0,6 g, 3 mmol) dans le THF (2,5 mL) et l'acétonitrile (2,5 mL). A cette solution est ajoutée au goutte-à-goutte une solution de KHMDS (1 mol L⁻¹ dans le THF, 3 mL, 3 mmol). La réaction est laissée sous agitation à -80°C pendant 1h, puis le milieu réactionnel est laissé de -80°C à température ambiante pendant encore 1 h. Le milieu est alors évaporé sous vide. Le produit **149** est obtenu après purification sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} = 99:1$) sous la forme d'un solide blanc (0,11 g, 29%).

Point d'ébullition : $70,1^\circ\text{C}$

RMN ¹H (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 4,12$ (s, 6H, NMe), $1,04$ (q, $J = 91,00$ Hz, 3H, BH_3) ppm.

RMN ¹¹B (96,3 MHz, CDCl_3) : $\delta = -37,9$ (q, $J = 90,07$ Hz) ppm.

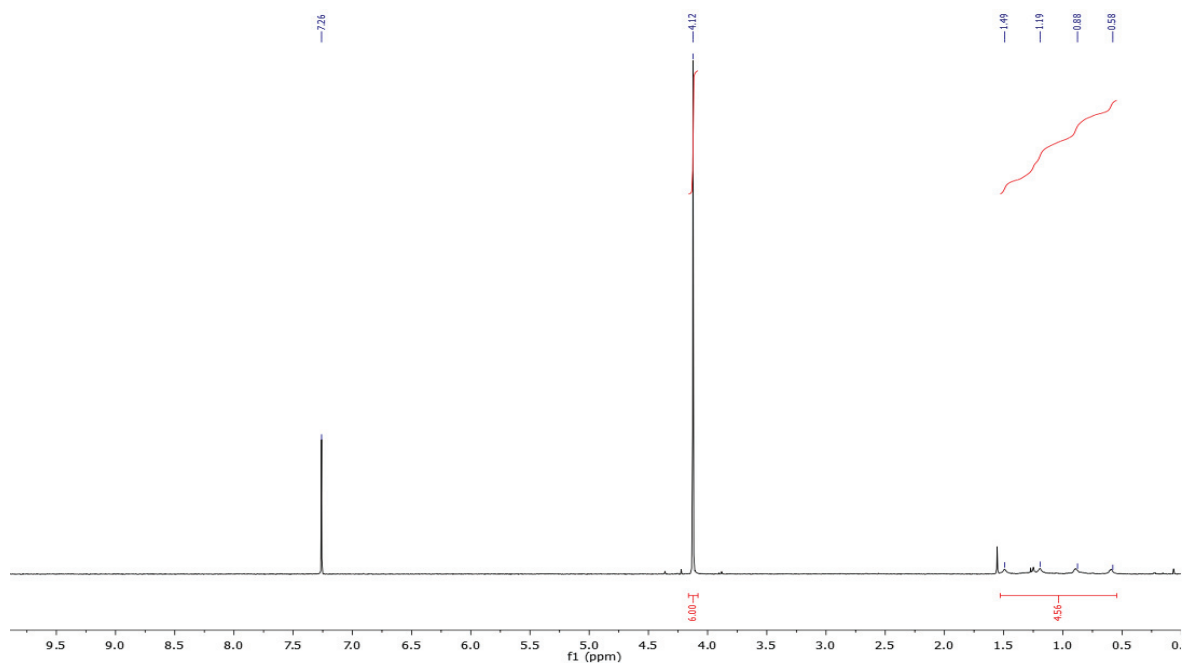


Figure V.2 Spectre RMN ^1H du composé 149 dans CDCl_3

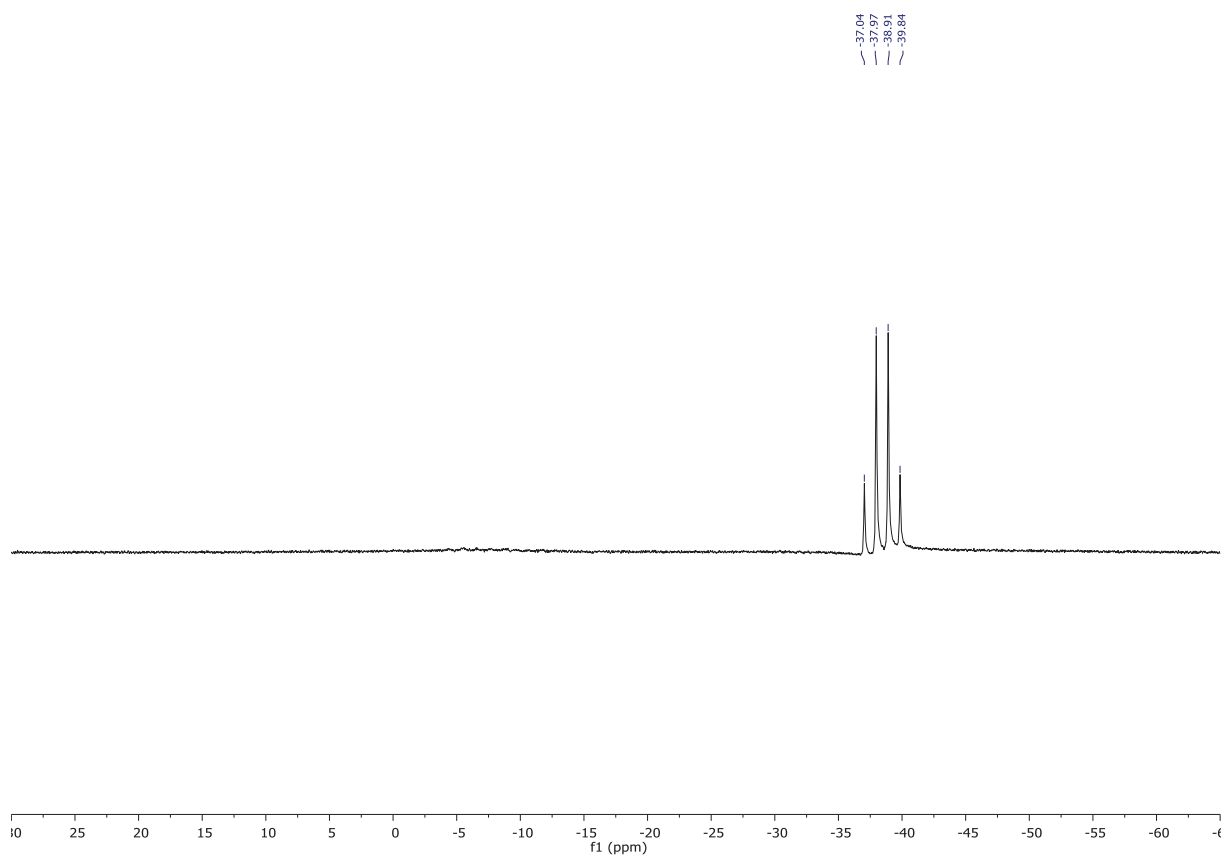
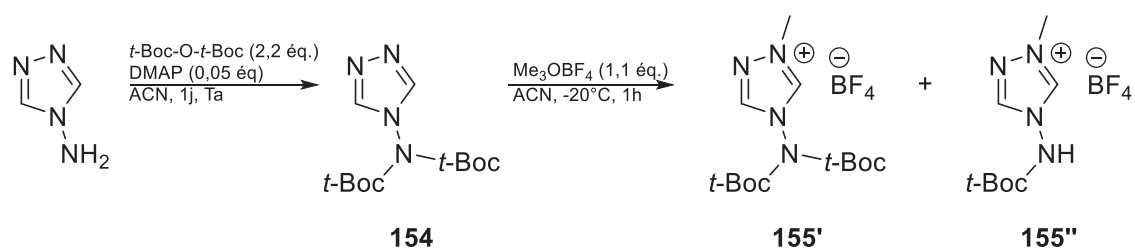


Figure V.3 Spectre RMN ^{11}B du composé 149 dans CDCl_3

V.2.b.ii Synthèse du mélange de composés **155'** et **155''**



Le mélange de **155'** et **155''** est obtenu en deux étapes. Le précurseur **154** a été synthétisé par la voie suivante. Le 4-amino-4H-1,2,4-triazole (0,1 g, 1 mmol) est ajouté à une solution de dicarbonate de di-tert-butyle (0,55 g, 2,2 mmol) et de DMAP (7 mg, 0,05 mmol) dans l'acétonitrile (ACN) (5 mL) à 0°C. La réaction est laissée toute une nuit de 0°C à température ambiante. Le milieu réactionnel est évaporé sous vide pour donner le solide blanc **154** (0,32 g, 1 mmol). **154** est alors ajouté à une solution de tétrafluoroborate de triméthylxonium (0,19 g, 1,2 mmol) sous argon dans l'ACN (5 mL) à -20°C. La réaction est laissée sous agitation à -20°C pendant 1 h. Le milieu est alors évaporé sous vide pour donner le mélange solide blanc de **155'** (0,38 g, 87%) et de **155''** (42 mg, 13%).

Caractérisation pour **155'** :

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) : δ = 10,53 (s, 1H, HN=N), 9,53 (s, 1H, HN=N), 4,20 (s, 3H, CH₃N), 1,49 (s, 18H, *t*-BocN) ppm.

HRMS (ESI) : 387,1 [M+H]⁺

Caractérisation pour **155''** :

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) : δ = 10,51 (s, 6H, HN=N), 9,56 (s, 1H, HN=N), 4,10 (s, 3H, CH₃N), 1,48 (s, 18H, *t*-BocN) ppm.

HRMS (ESI) : 287,1 [M+H]⁺

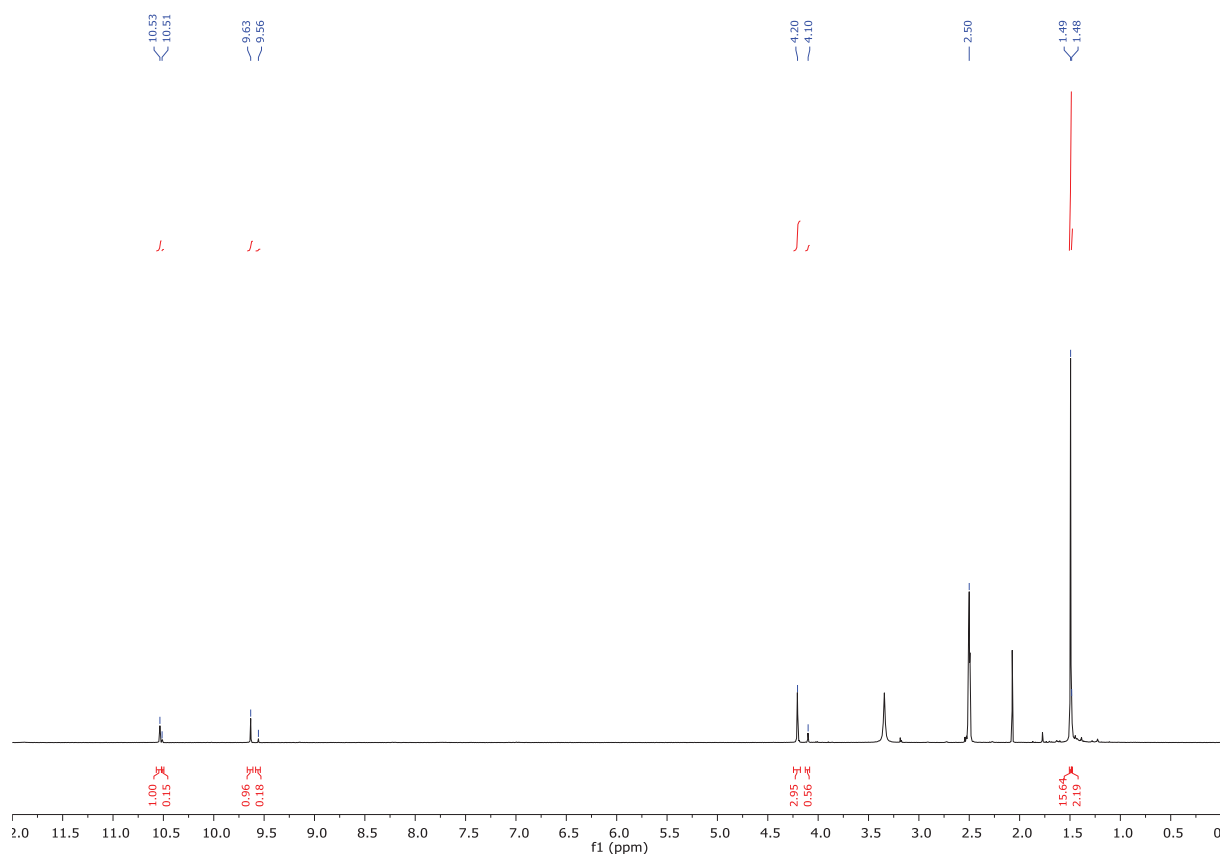
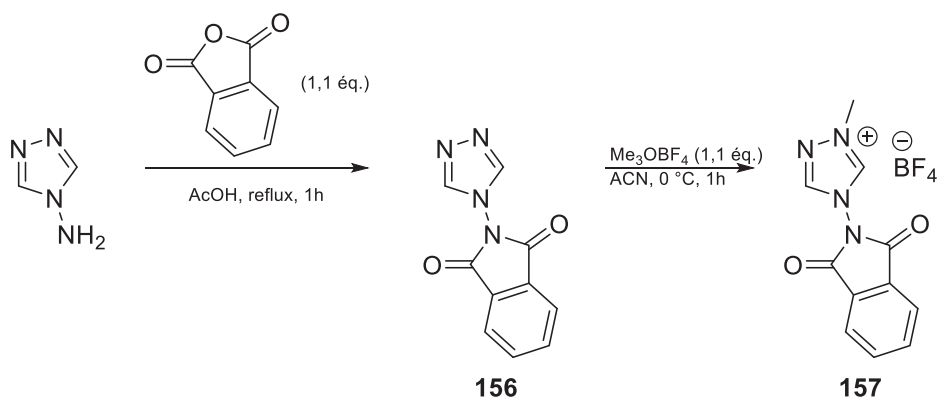


Figure V.4 Spectre RMN ^1H du mélange **155'** et **155''** dans DMSO-d_6

V.2.b.iii Synthèse du composé **157**



Le composé **157** a été préparé en deux étapes de synthèse. Le précurseur **156** a été synthétisé comme décrit dans la littérature ^[4]. **156** (0,66 g, 3 mmol) est ajouté à une solution de tétrafluoroborate de triméthylxonium (0,5 g, 3,3 mmol) sous argon dans l'ACN (10 mL) à -20°C . La réaction est laissée sous agitation à 0°C pendant 1 h. Le milieu est alors évaporé sous vide. Le produit **157** est alors obtenu sous la forme d'un solide blanc (0,73 g, 75%).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d_6) : $\delta = 10,56$ (s, 1H, $\text{HN}=\text{N}$), $9,62$ (s, 1H, $\text{HC}=\text{C}$), $8,20$ (m, 2H, $\text{HC}=\text{C}$), $8,18$ (m, 2H, $\text{HC}=\text{C}$), $4,26$ (s, 3H, CH_3N) ppm.

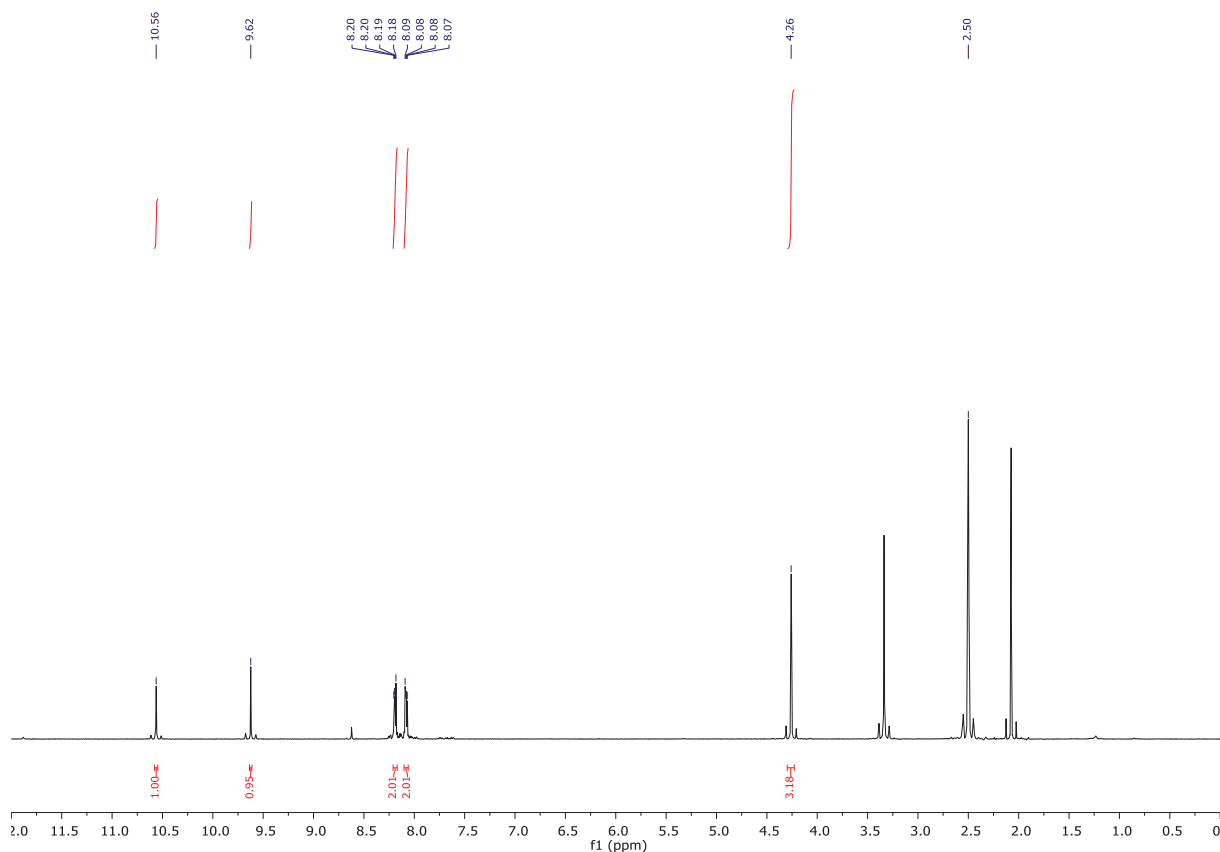
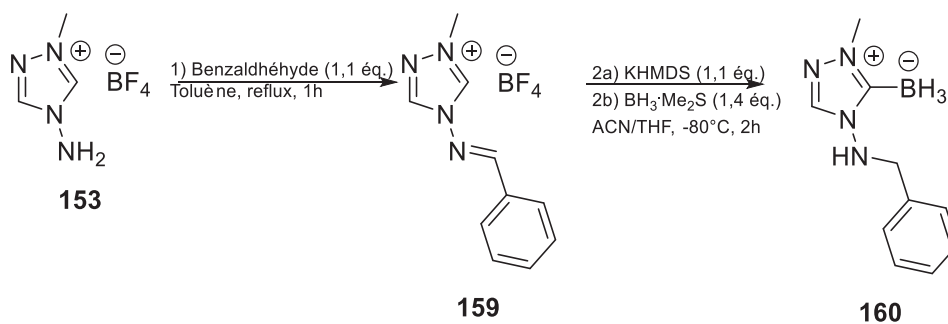


Figure V.5 Spectre RMN ^1H du composé **157** dans DMSO-d_6

V.2.b.iv Synthèse du composé **160**



Le composé **160** est obtenu comme sous-produit à l'issue de deux étapes. Le précurseur **153** (0,45 g, 2,4 mmol) est ajouté à une solution de benzaldéhyde (0,25 mL, 2,5 mmol) dans le toluène (20 mL). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 h à reflux. Le milieu est alors évaporé sous vide pour obtenir le sel blanc **159** (0,5 g, 75%) utilisé sans autre étape de purification dans la deuxième étape. Une solution de KHMDS (1 mol L^{-1} dans le THF, 0,75 mL, 0,75 mmol) a été ajoutée à une solution du sel **159** (0,2 g, 0,7 mmol) dans le THF (7,5 mL) et l'acétonitrile (7,5 mL). A cette solution est ajoutée au goutte-à-goutte une solution de $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (0,1 mL, 0,1 mmol). La réaction est laissée sous agitation à -80°C pendant 1 h, puis le milieu réactionnel est laissé de -80°C à température ambiante pendant encore 1 h. Le milieu est alors évaporé sous vide. Le produit **160** est obtenu après purification sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} = 99:1$) sous la forme d'un solide blanc (5 mg, 3%).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 8,44$ (s, 1H, HN=N), 7,30 (m, 5H, HC=C), 7,02 (t, J = 3,00 Hz, 1H, HN-C), 4,22 (d, J = 3 Hz, 2H, CH $_2$ N), 3,78 (s, 3H, CH $_3$ N), 1,05 (q, J = 90 Hz, 3H, BH $_3$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 128,70$ (CH=C), 55,06 (CH $_2$ N), 38,18 (CH $_3$ N) ppm.

RMN ^{11}B (96,3 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 36,27$ (q, J = 87,49 Hz) ppm.

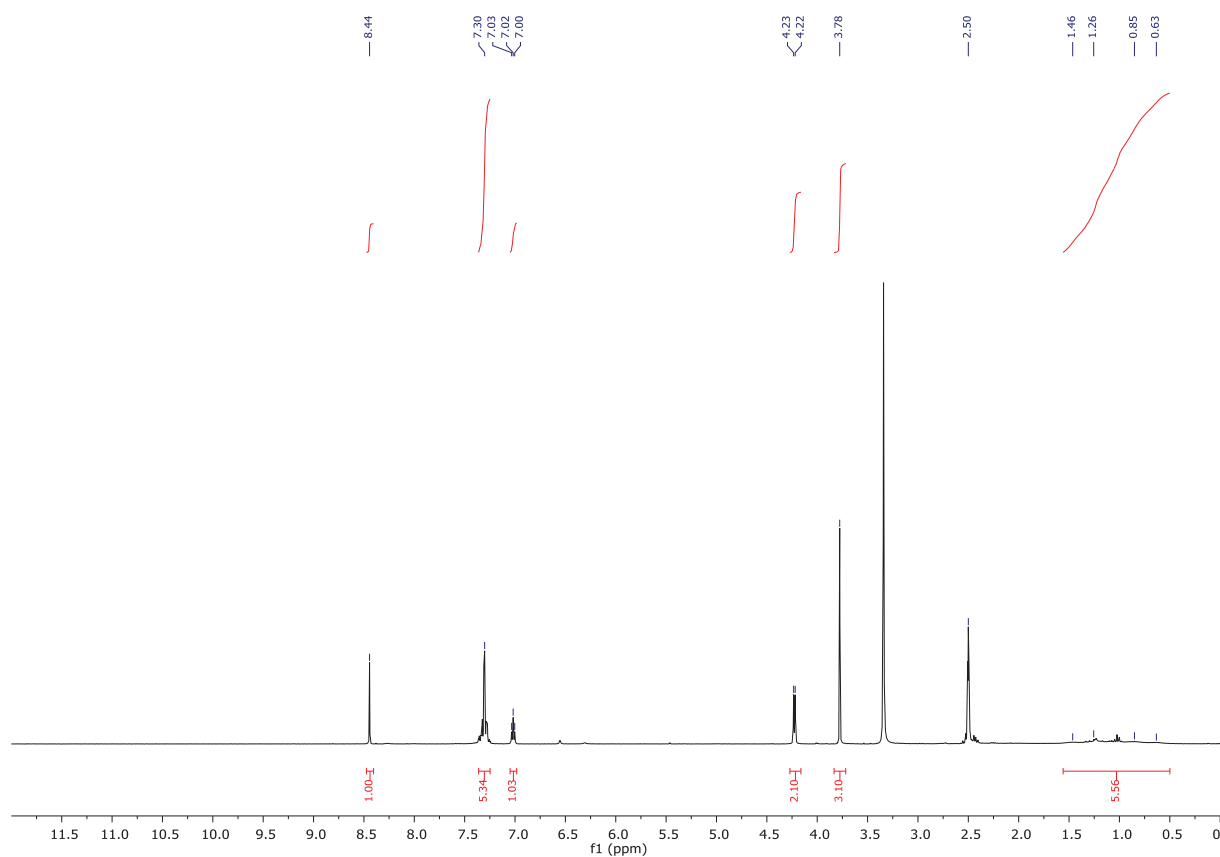


Figure V.6 Spectre RMN ^1H du composé 160 dans DMSO- d_6

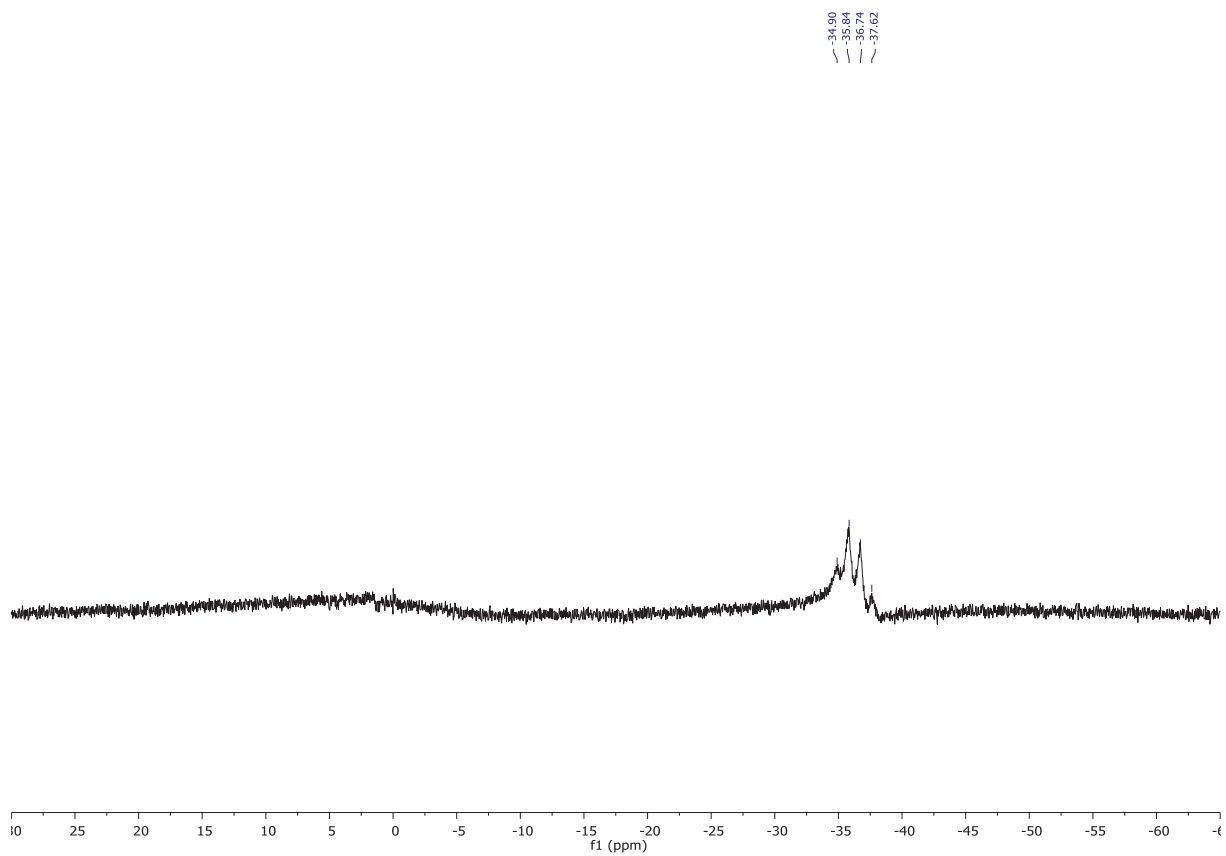


Figure V.7 Spectre RMN ^{11}B du composé 160 dans DMSO- d_6

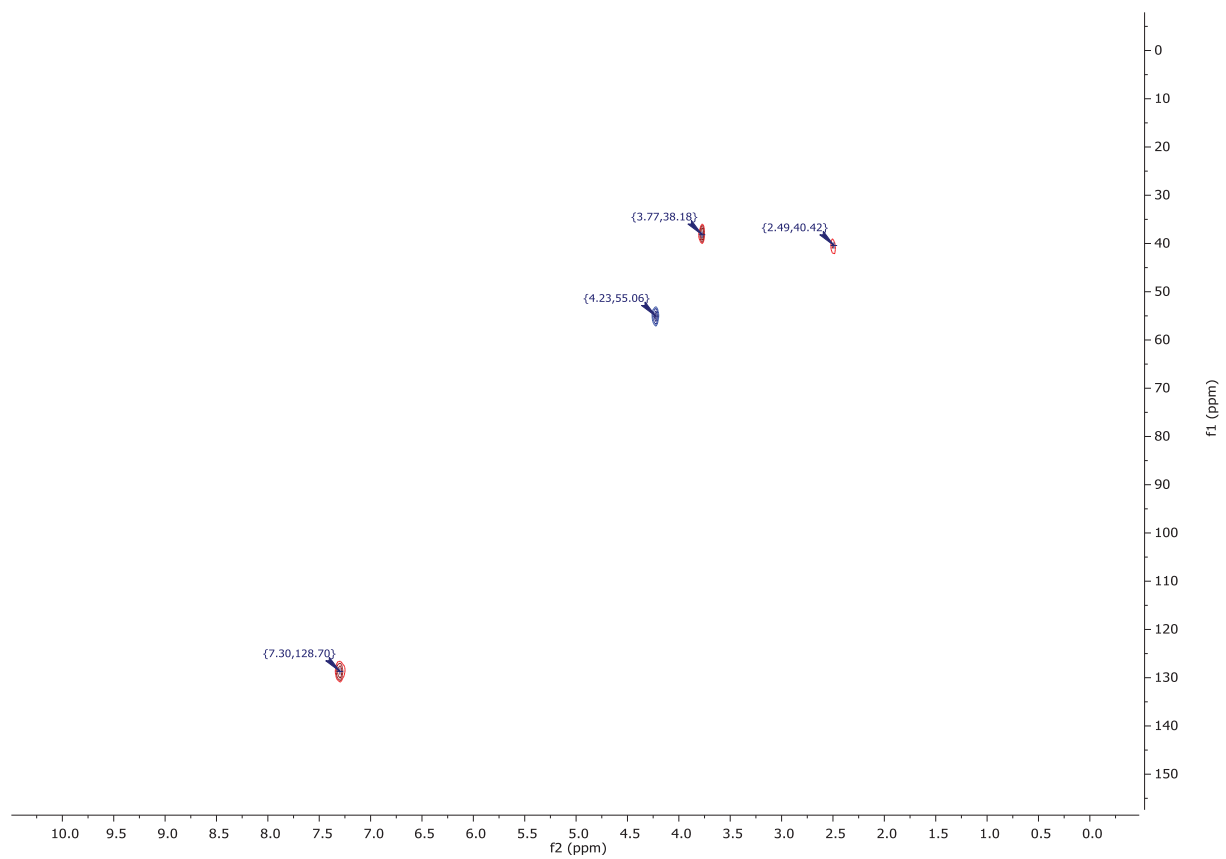
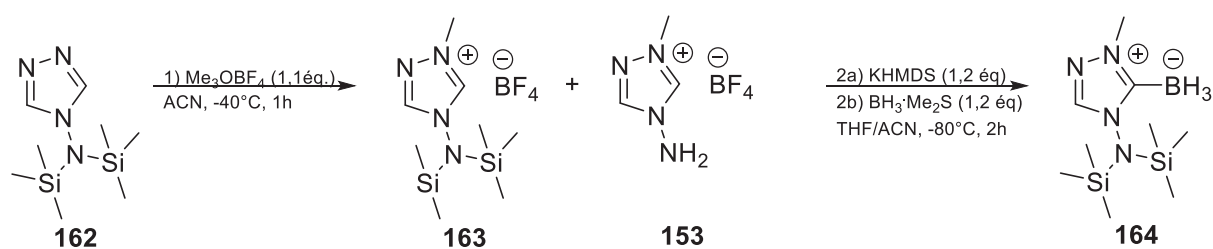


Figure V.8 Spectre RMN HSQC (^1H , ^{13}C) du composé 160 dans DMSO- d_6

V.2.b.v Synthèse du composé 164



Le composé **164** a été préparé en deux étapes de synthèse à partir de **162** (dont la synthèse a été décrite dans la littérature ^[5]).

Le précurseur **162** (0,5 g, 2,1 mmol) est ajouté à une solution de tétrafluoroborate de triméthylxonium (0,35 g, 2,3 mmol) sous argon dans l'ACN (40 mL) à -40°C . Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 h à -40°C . La solution est alors évaporée sous vide pour obtenir le mélange de sels **163** (0,65 g, 90%) et **153** (41 mg, 10%) utilisé sans autre étape de purification dans la deuxième étape. Une solution de KHMDS (1 mol L^{-1} dans le THF, 2,5 mL, 2,5 mmol) a été ajoutée à une solution du mélange de sels [**163**+**153**] (0,7 g, 2,1 mmol) dans le THF (20 mL) et l'acétonitrile (20 mL). A cette solution est ajoutée au goutte-à-goutte une solution de $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (0,3 mL, 3,2 mmol). Le produit **162** est obtenu après purification sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} = 99:1$) sous la forme d'un solide blanc (0,35 g, 70%).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 8,77$ (s, 1H, HN=N), 4,30 (s, 3H, CH_3N), 0,85 (q, $J = 79,00$ Hz, 3H, BH_3), 0,10 (s, 18H, CH_3Si) ppm.

RMN ^{11}B (96,3 MHz, CDCl_3) : $\delta = -35,93$ (q, $J = 87,17$ Hz) ppm.

HRMS (ESI) : 257,1 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$

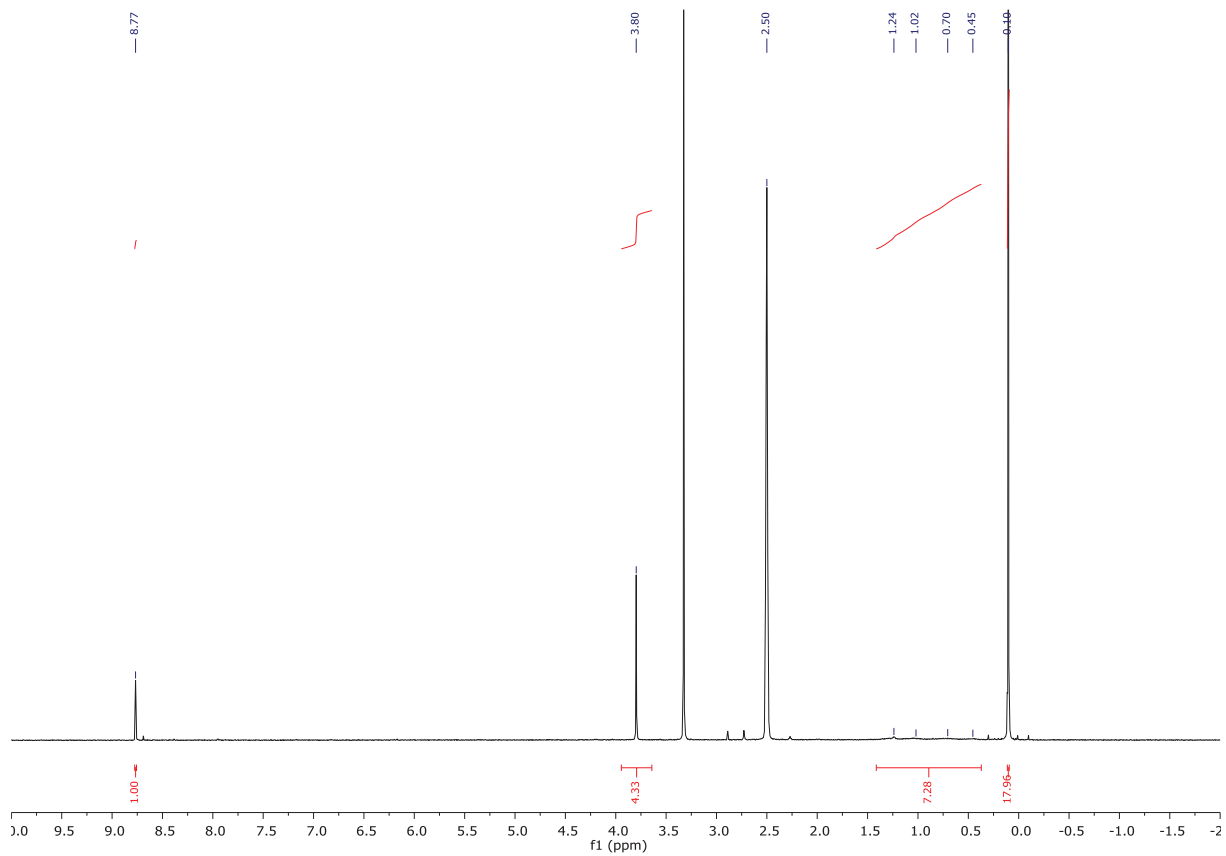


Figure V.9 Spectre RMN ^1H du composé 164 dans le DMSO-d₆

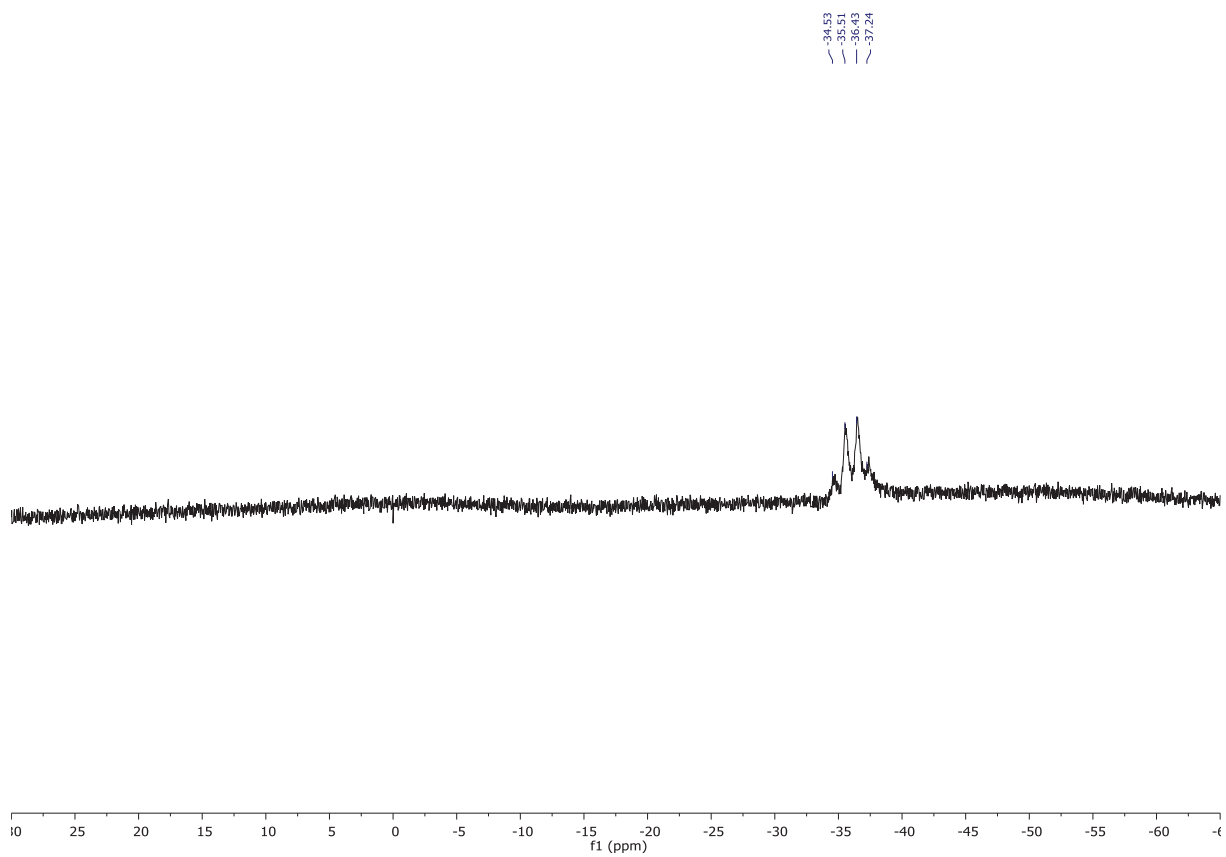
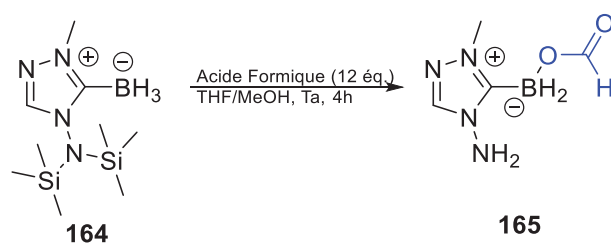


Figure V.10 Spectre RMN ^{13}C du composé 164 dans le DMSO-d₆

V.2.b.vi Synthèse du composé 165



Le composé **165** est obtenu en une étape de synthèse à partir de **164**. L'acide formique (0,5 mL, 13 mmol) est ajouté à **164** (0,20 g, 0,76 mmol) dans le THF (5 mL) et le méthanol (5 mL). La réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 4 h. Le milieu est alors évaporé sous vide. Le produit **165** est obtenu après purification sur gel de silice (CH₂Cl₂:MeOH = 99:1) sous la forme d'un solide blanc (55 mg, 46%).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) : δ = 8,81 (s, 1H, HN=N), 8,11 (s, 1H, CH(=O)O), 6,39 (s, 2H, NH₂N), 3,91 (s, 3H, CH₃N) ppm.

RMN ¹¹B (96,3 MHz, CDCl₃) : δ = -13,83 (t, J = 98,43 Hz) ppm.

HRMS (ESI) : 157,1 [M+H]⁺

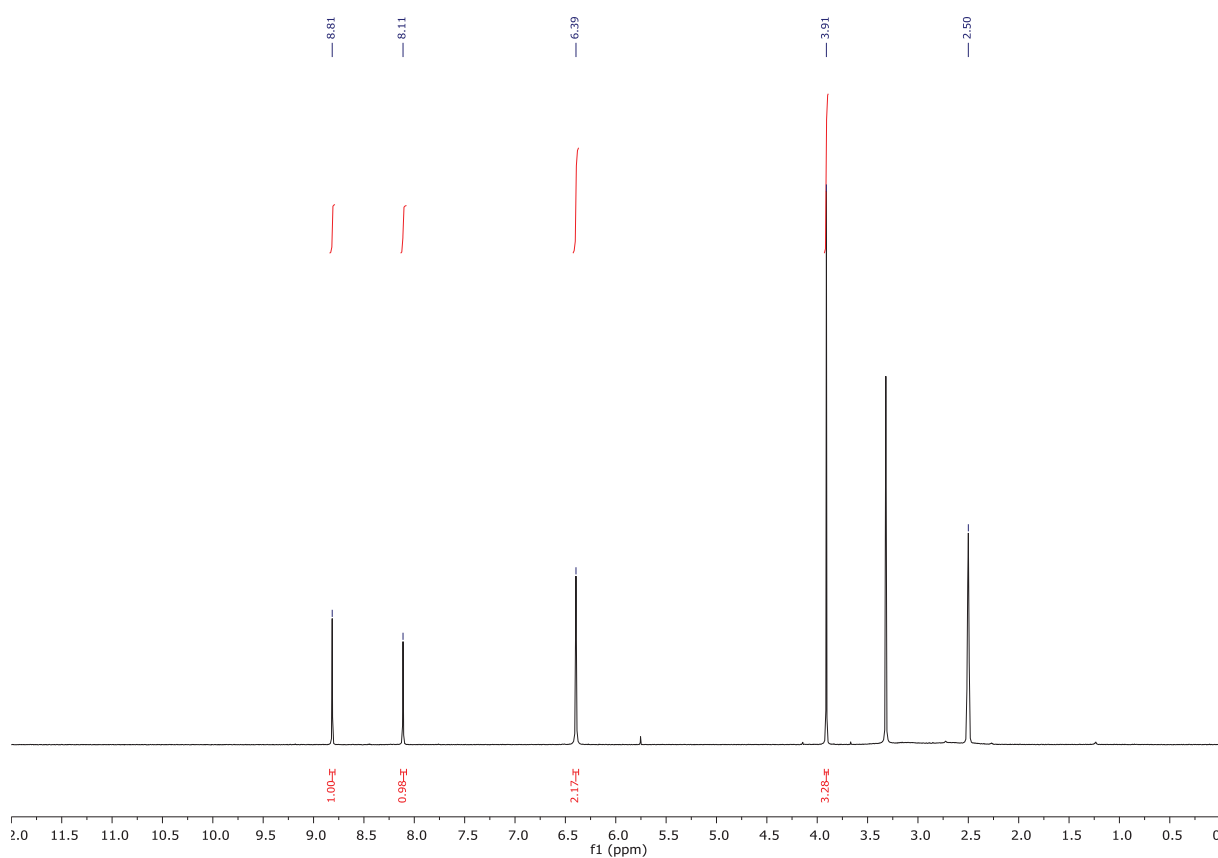


Figure V.11 Spectre RMN ¹H du composé 165 dans DMSO-d₆

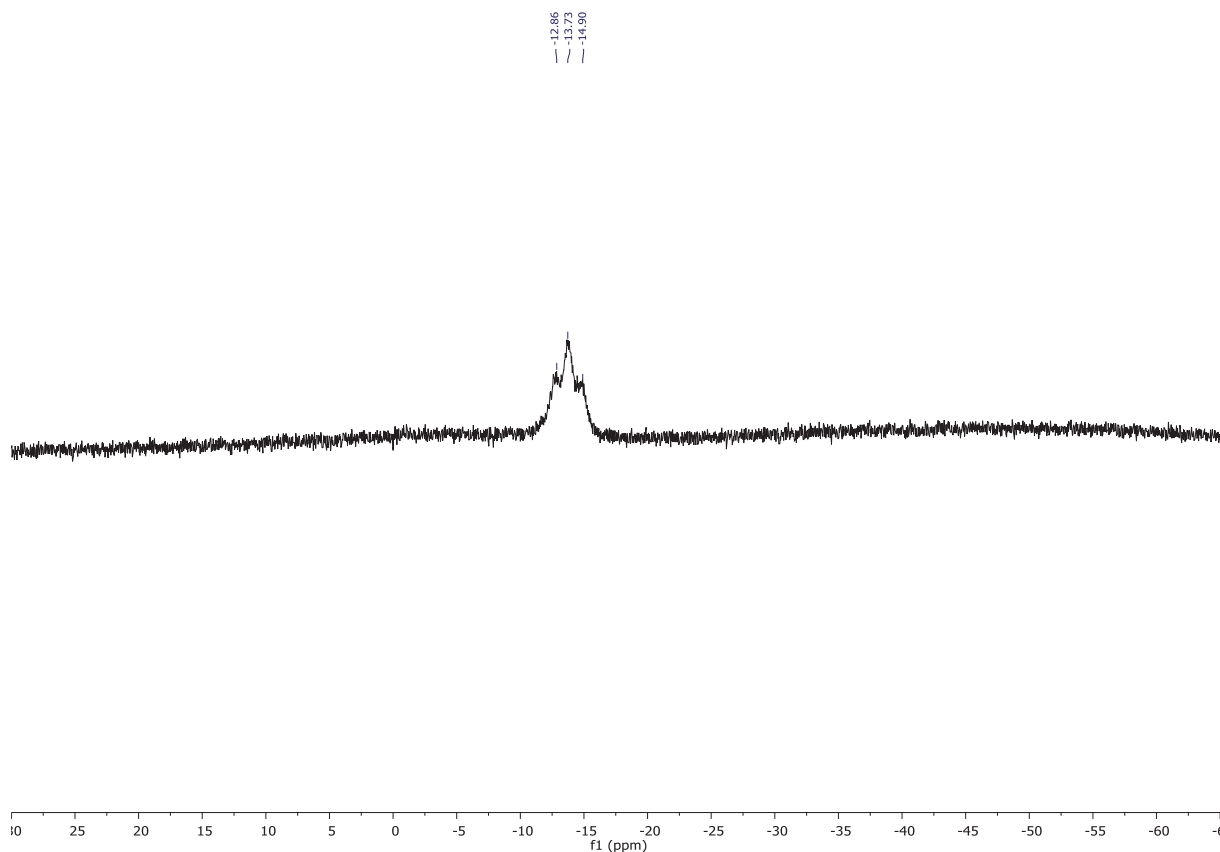
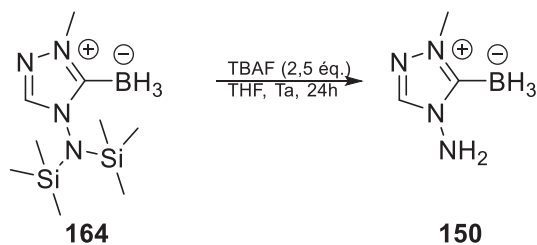


Figure V.12 Spectre RMN ^{11}B du composé **165** dans le DMSO- d_6

V.2.b.vii Synthèse du composé **150**



Le composé **150** est obtenu en une étape de synthèse à partir de **164**. Le TBAF (0,5 mL, 0,5 mmol) est ajouté à **164** (50 mg, 0,2 mmol) dans le tétrahydrofurane (THF) (5 mL). La réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Le milieu est alors évaporé sous vide. Le produit **150** est obtenu après purification sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} = 99:1$) sous la forme d'un solide blanc (15 mg, 67%).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 8,57$ (s, 1H, $\text{HN}=\text{N}$), $5,98$ (s, 2H, NH_2N), $3,70$ (s, 3H, CH_3N), $0,82$ (q, $J = 90,00$ Hz, 3H, BH_3) ppm.

RMN ^{11}B (96,3 MHz, CDCl_3) : $\delta = -36,79$ (q, $J = 86,20$ Hz) ppm.

HRMS (ESI) : $112,1$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$

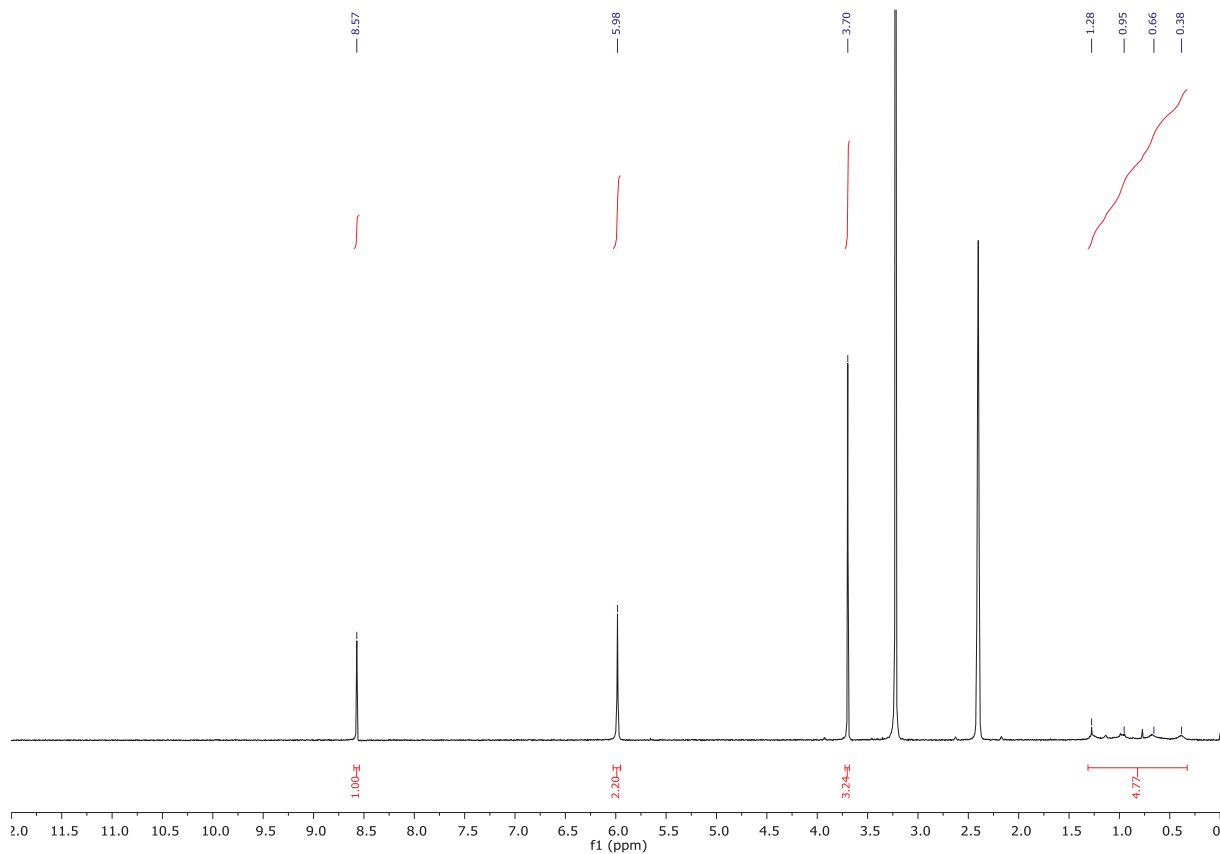


Figure V.13 Spectre RMN ^1H du composé 150 dans le DMSO-d $_6$

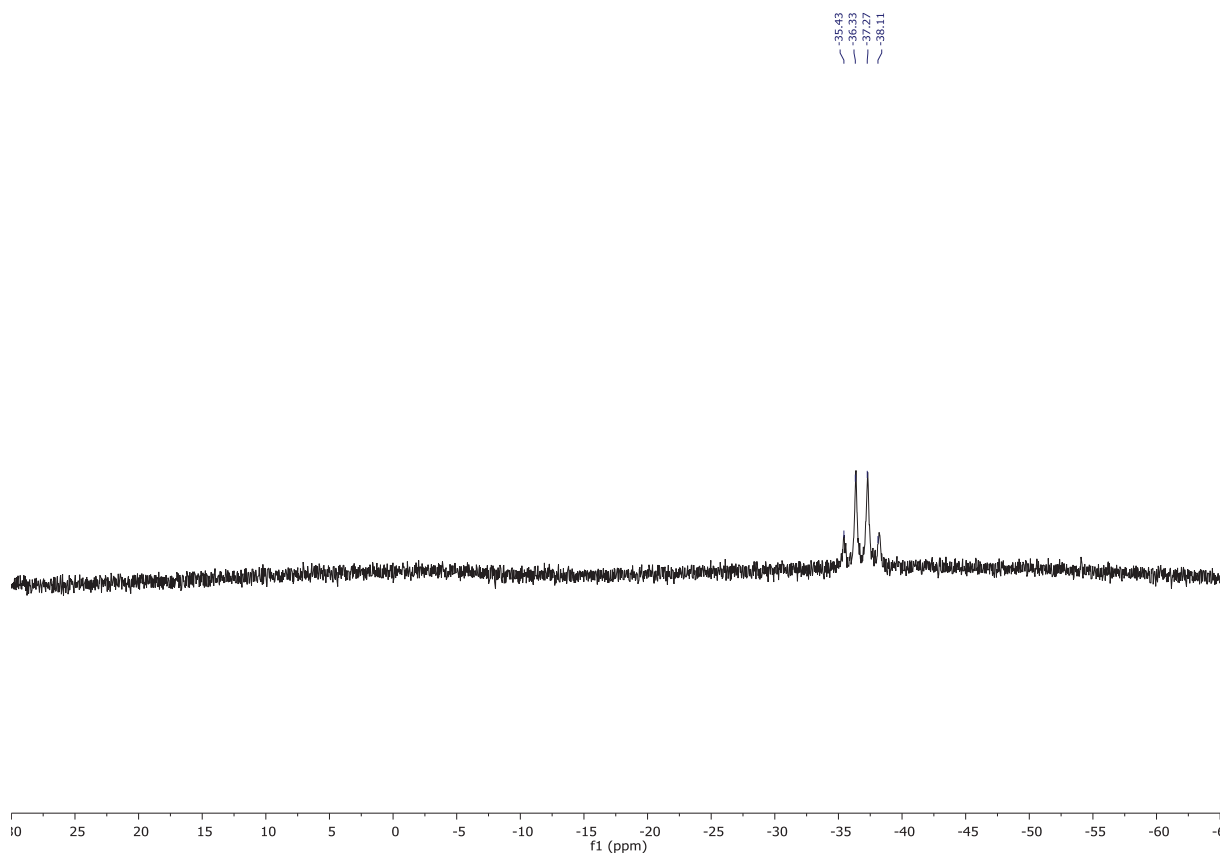
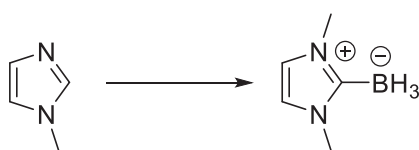


Figure V.14 Spectre RMN ^{11}B du composé 150 dans le DMSO-d $_6$

V.2.b.viii Synthèse du NHC-Borane **10**



10

La synthèse du composé **10** a été réalisée dans les mêmes conditions que décrites dans la littérature [6].

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 7,25$ (s, 2H, HN=N), 3,59 (s, 6H, CH_3N), 0,80 (q, $J = 87,00$ Hz, 3H, BH_3) ppm.

RMN ^{11}B (96,3 MHz, CDCl_3) : $\delta = -36,79$ (q, $J = 89,75$ Hz) ppm.

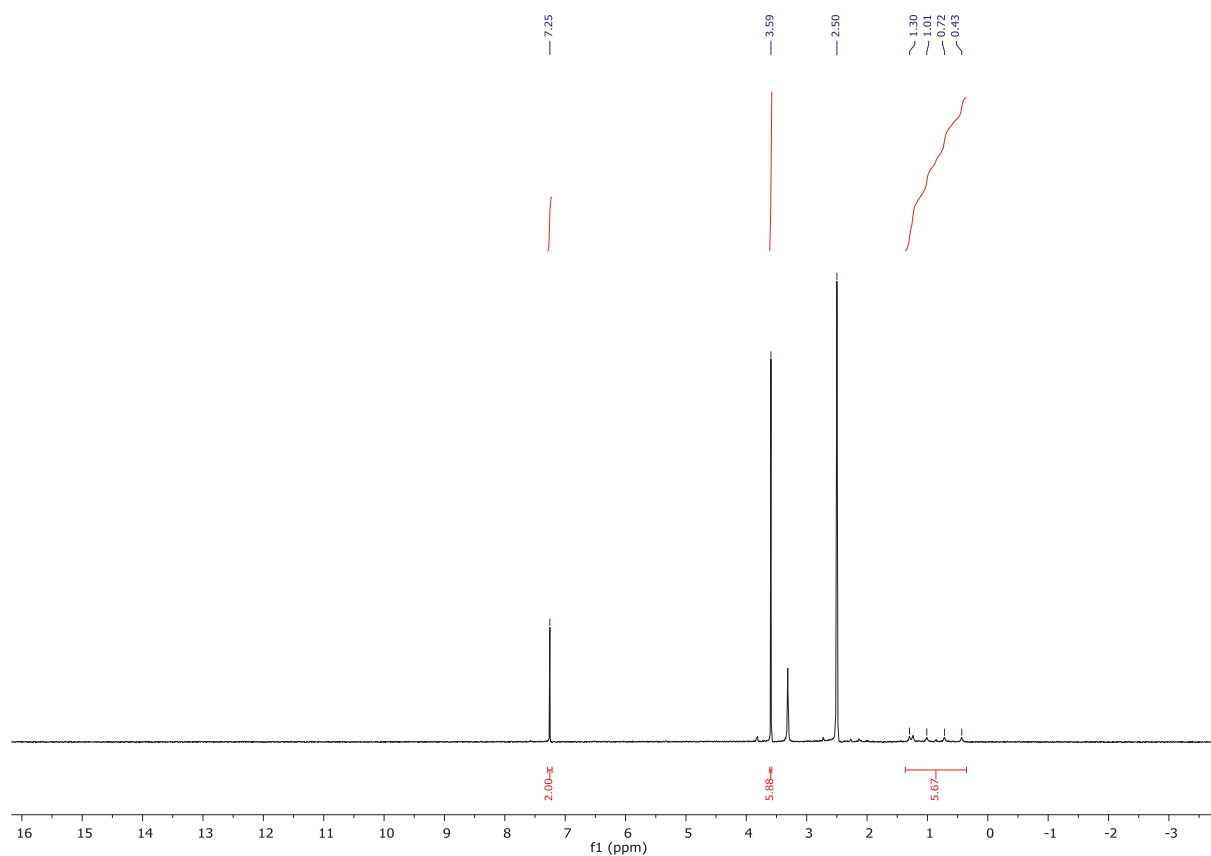


Figure V.15 Spectre RMN ^1H du composé **10** dans le DMSO- d_6

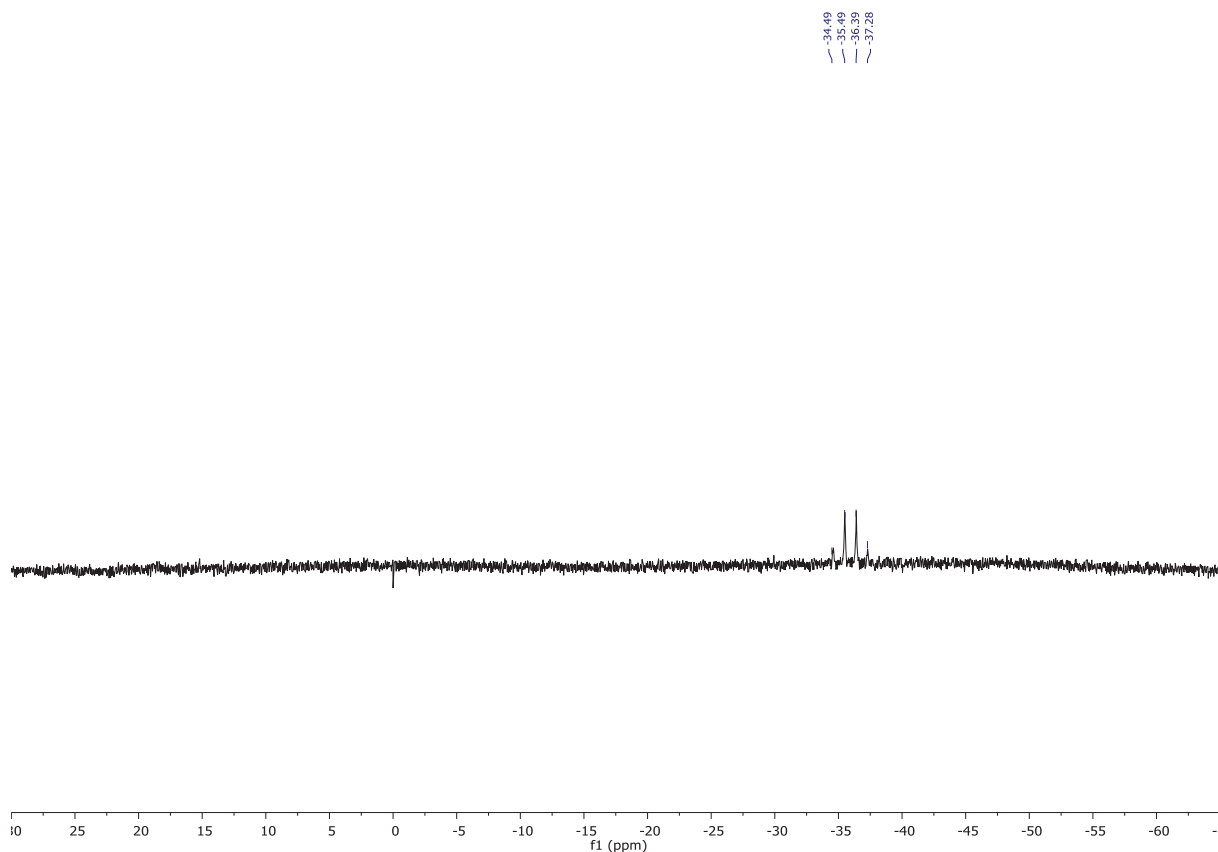
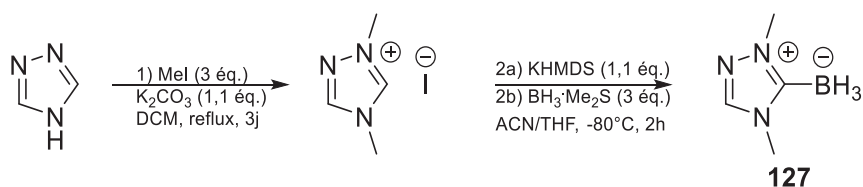


Figure V.16 Spectre RMN ^{11}B du composé **10** dans le DMSO- d_6

V.2.b.ix Synthèse du NHC-Borane **127**



La synthèse du composé **127** a été légèrement modifiée par rapport à la littérature ^[7]. Une solution de KHMDS (1 mol L⁻¹ dans le THF, 105 mL, 105 mmol) a été premièrement additionnée à une solution du sel de 1,2,4-triazolium (21 g, 93 mmol) dans le THF (75 mL) et l'acétonitrile (75 mL). A cette solution est ajoutée au goutte-à-goutte une solution de BH₃•SMe₂ (27 mL, 284 mmol). La réaction est laissée sous agitation à -80°C pendant 1 h, puis le milieu réactionnel est laissé de -80°C à température ambiante pendant encore 1 h. Le milieu est alors évaporé sous vide. Le produit **127** est obtenu après purification sur gel de silice (CH₂Cl₂:MeOH = 99:1) sous la forme d'un solide blanc (7,8 g, 75%).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) : δ = 8,66 (s, 1H, HN=N), 3,82 (s, 3H, CH₃N), 3,62 (s, 3H, CH₃N), 0,89 (q, J = 88,00 Hz, 3H, BH₃) ppm.

RMN ^{11}B (96,3 MHz, CDCl₃) : δ = -36,43 (q, J = 89,75 Hz) ppm.

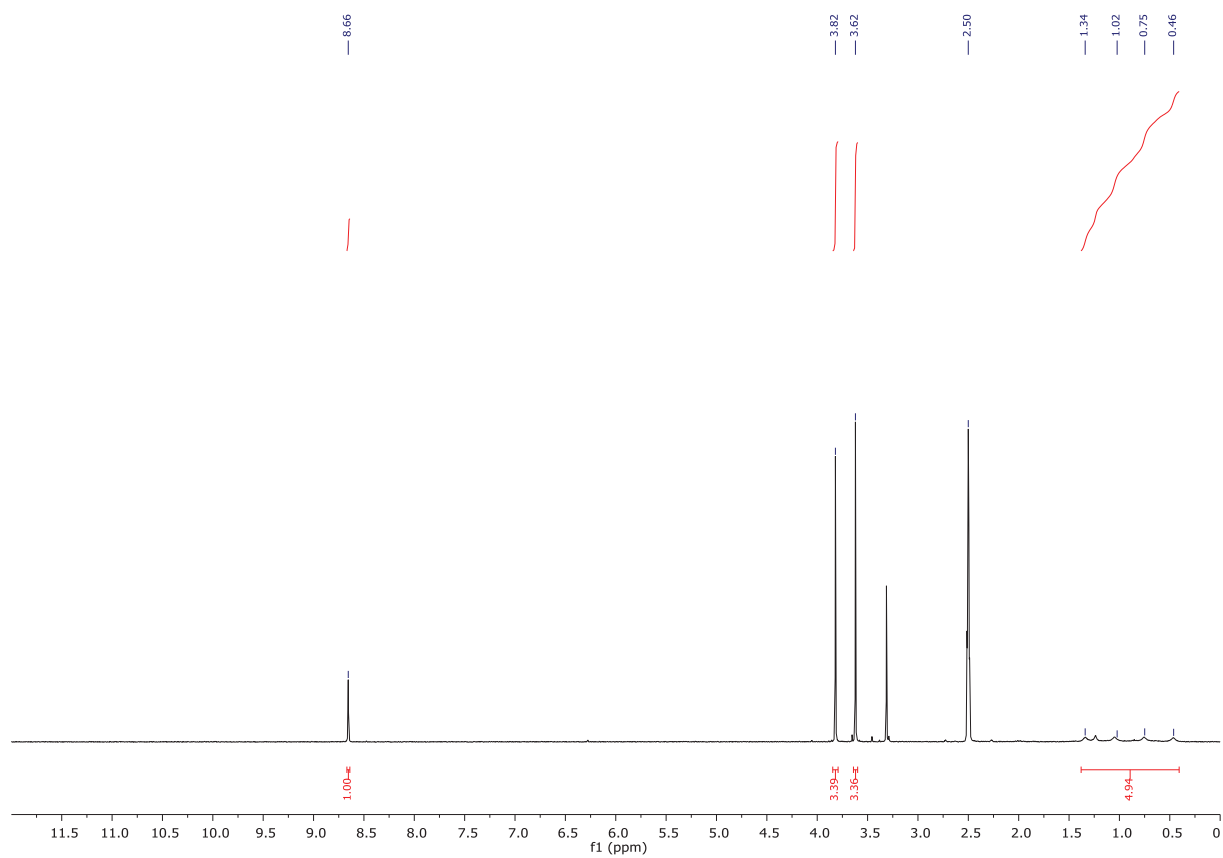


Figure V.17 Spectre RMN ^1H du composé 127 dans le DMSO- d_6

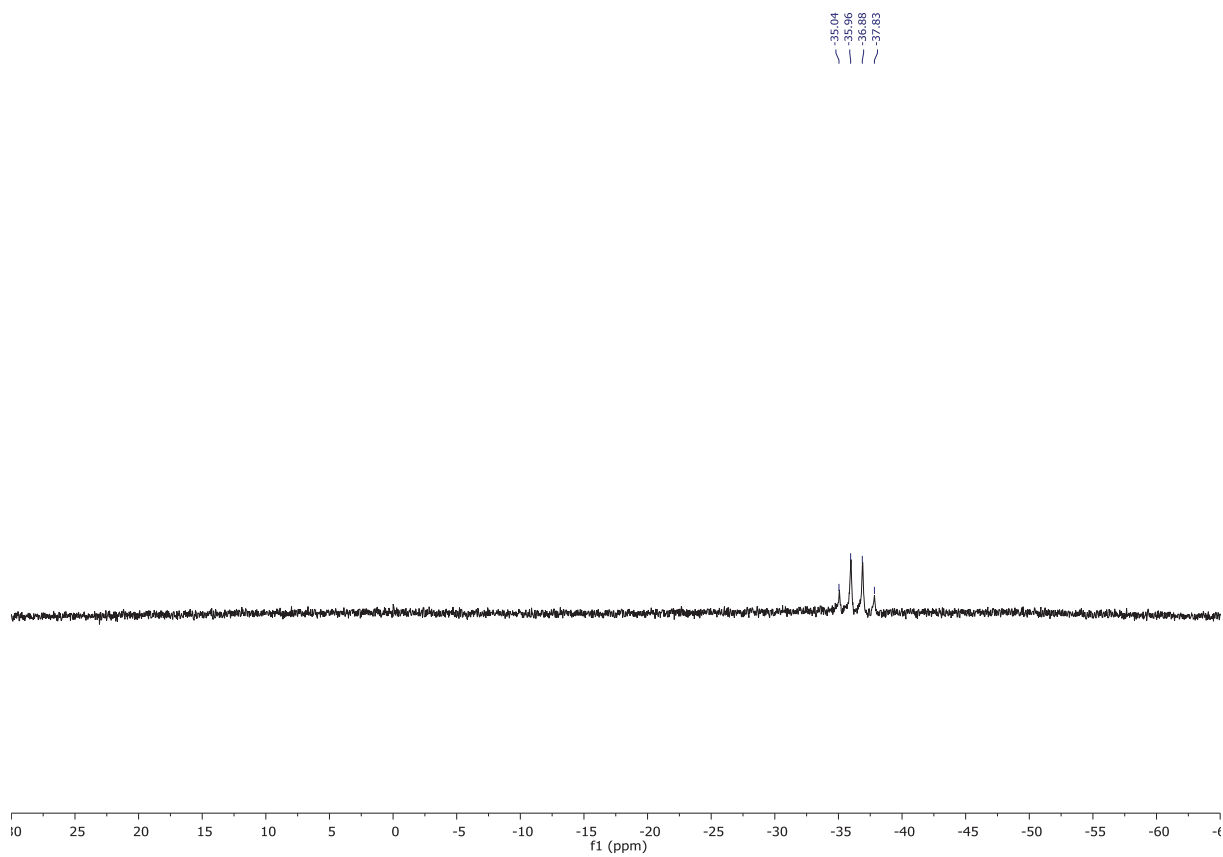
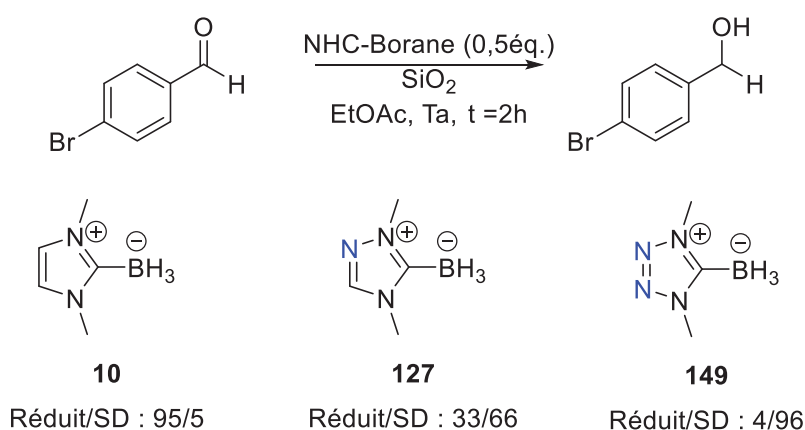


Figure V.18 Spectre RMN ^{11}B du composé 127 dans le DMSO- d_6

V.2.b.x Procédure pour la réduction de 4-bromobenzaldéhyde



SD : substrat de départ

Figure V.19 Réduction du 4-bromobenzaldéhyde avec un NHC-Borane catalysée par la silice

La synthèse et la procédure ont été décrites [8]. Le NHC-Borane correspondant (0,03 g, 0,26 mmol) et le gel de silice (0,05 g) sont ajoutés à une solution de 4-bromobenzaldéhyde (0,1 g, 0,54 mmol) dans l'acétate d'éthyle (EtOAc) (2mL). La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 2 h. Le gel de silice est alors éliminé par filtration avec un coton et le filtrat est évaporé sous vide. Le résidu est alors dissous dans le DMSO deutéré auquel est ajouté un étalon interne, le dichloroéthane (0,026-0,17 g, 26-1,7 mmol). L'échantillon est alors analysé par spectroscopie RMN ^1H , et le rendement a été estimé par intégration du signal du produit par rapport à celui de l'étalon interne.

4-bromobenzaldéhyde :

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) : δ = 9,99 (s, 1H, HC(=O)C), 7,83 (m, 4H, HCC) ppm.

(4-bromophényl)méthanol :

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,49 (d, J = 9,00 Hz, 2H, HCC), 7,28 (d, J = 9,00 Hz, 2H, HCC), 5,26 (t, J = 4,50 Hz, 1H, HOC), 4,47 (d, J = 4,50 Hz, 2H, CH₂O) ppm.

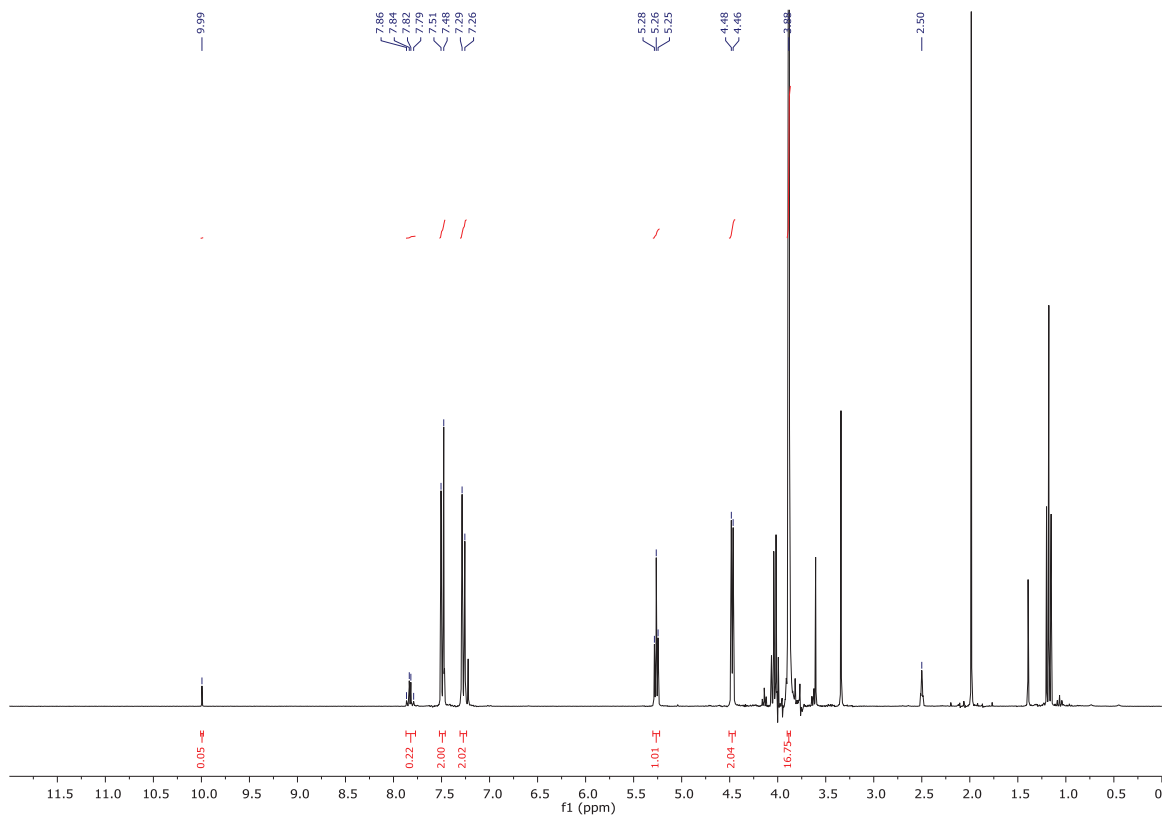


Figure V.20 Spectre RMN ^1H de la réduction du 4-bromobenzaldéhyde avec le composé 10 dans le DMSO- d_6

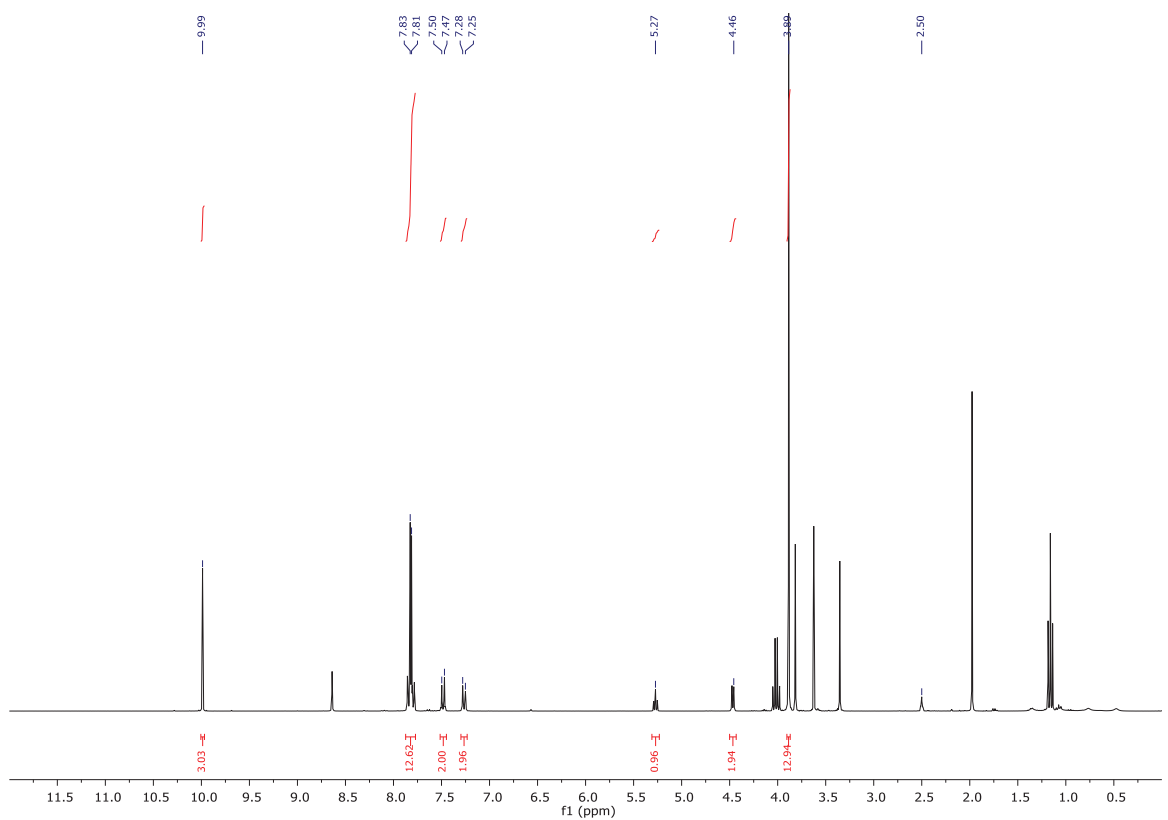


Figure V.21 Spectre RMN ^1H de la réduction du 4-bromobenzaldéhyde avec le composé 127 dans le DMSO- d_6

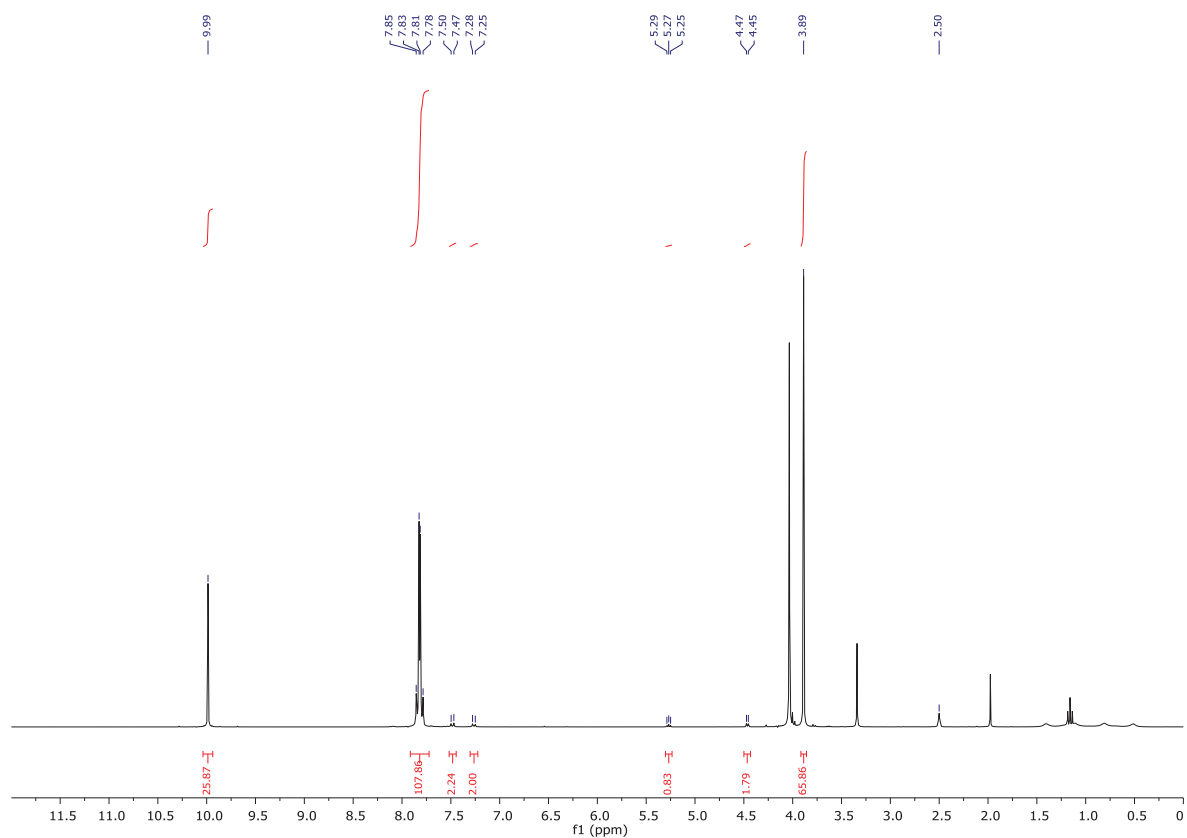


Figure V.22 Spectre RMN ^1H de la réduction du 4-bromobenzaldéhyde avec le composé 149 dans le DMSO- d_6

V.2.b.xi Procédure de la photopolymérisation en *bulk* du MMA ou du VAc

La polymérisation a été effectuée dans un tube en quartz de 10 mL sous agitation et flux d'azote (Figure V.23). La source d'irradiation est une LED monochromatique avec un spectre d'émission à 365 nm.

La benzophénone (2,1 mg, 0,014 mmol) et le NHC-Borane (60 mg, 0,55 mmol) correspondant sont ajoutés au monomère (0,2 g, 2,3 mmol). La solution est alors dégazée 5 min puis la source d'irradiation est mise en route, indiquant le début de la réaction (t_0).

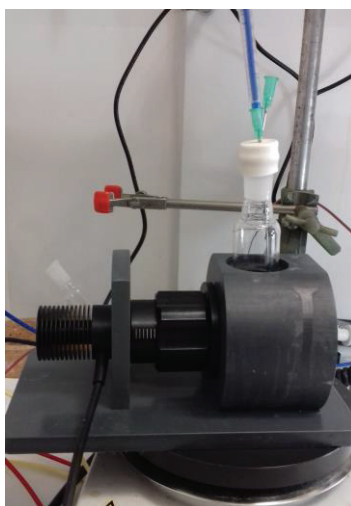


Figure V.23 Montage de la photopolymérisation en émulsion *bulk* présenté dans le chapitre II

V.2.c. Synthèses et protocoles décrits dans le chapitre III

V.2.c.i Procédure pour déterminer le coefficient de partage de l'acridine orange

Le coefficient de partage de l'acridine orange entre l'eau et le styrène a été déterminé par spectrophotométrie UV-visible. Pour cela, une calibration de l'acridine orange dans l'eau a d'abord été effectuée. Puis à une concentration d'acridine orange dans l'eau connue a été ajouté du styrène, les deux solvants ayant été mis dans les mêmes proportions décrites que lors d'une photopolymérisation en émulsion. Ainsi, après agitation et décantation, l'absorbance de la phase aqueuse a été mesurée. Grâce à l'étalonnage et la connaissance de la concentration en acridine orange initiale, le coefficient de partage a pu être déterminé.

V.2.c.ii Synthèse du disulfure 193

L'acide 4-mercaptophényle acétique (2 g, 12 mmol) est introduit dans un ballon tricol connecté à un piège contenant de l'eau de Javel et sous flux d'argon. Le DMSO (17 mL, 0,5 mol) y est ajouté, et la réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 16 h. Le produit est alors précipité par ajout d'eau déionisée et extrait du mélange pour obtenir **193** (3,55 g, 88%) sous forme de solide blanc.

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) : 12,39 (s, HOC(=O)), 7,47 (d, $J = 9,00$ Hz, 4H, *o*-CHC aromatique), 7,27 (d, $J = 9,00$ Hz, 4H, *m*-CHC aromatique), 3,56 (s, 4H, CH₂C) ppm.

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) : 172,5 (COOH), 134,8 (*C_q* aromatique), 134,0 (*C_q* aromatique), 130,6 (CH aromatique), 127,5 (CH aromatique) ppm.

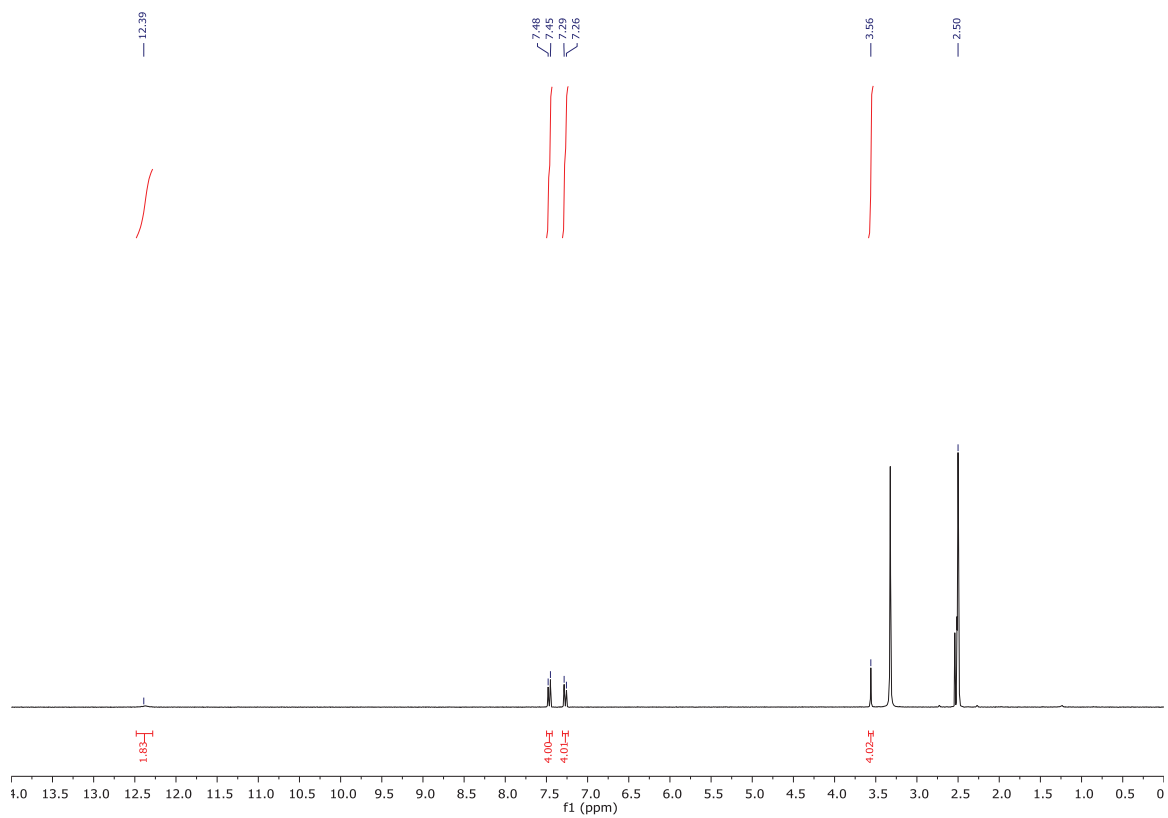


Figure V.24 Spectre RMN ^1H du composé 193 dans le DMSO- d_6

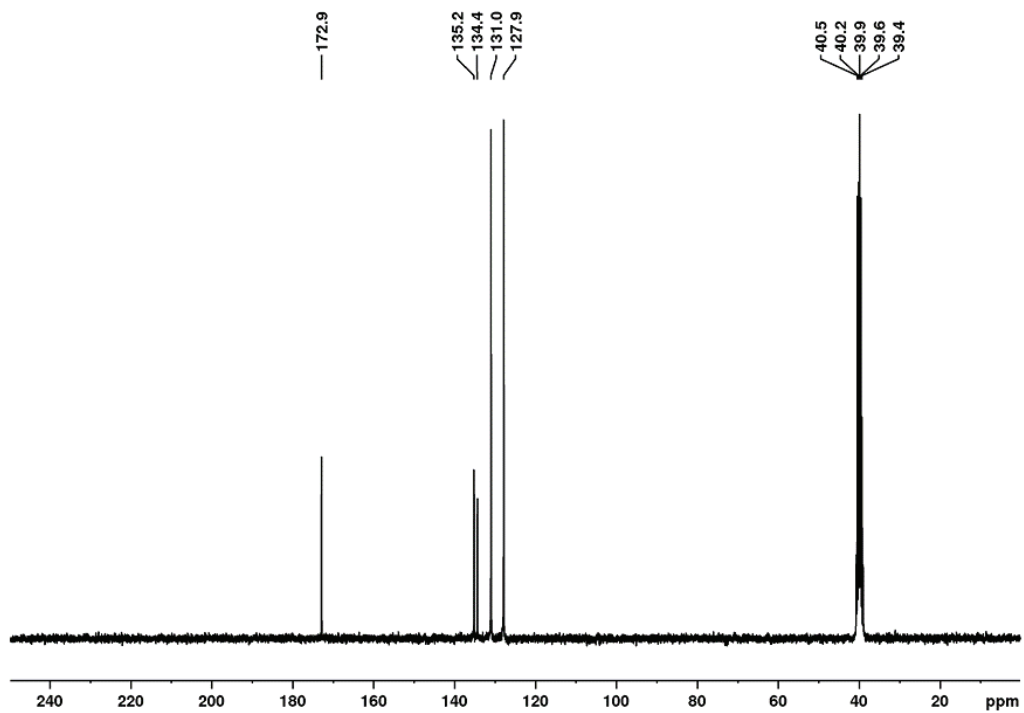


Figure V.25 Spectre RMN ^{13}C du composé 193 dans le DMSO- d_6

V.2.c.iii Procédure pour la photopolymérisation en émulsion d'un monomère

Toutes les polymérisations en émulsion ont été réalisées sous atmosphère inerte d'azote dans un réacteur à double enveloppe de 250 mL. Le milieu est agité à l'aide d'une pale d'agitation en forme d'ancre actionnée par un bloc d'agitation mécanique réglé à 350 tours min^{-1} . Les prélèvements sont effectués à l'aide d'un puisard en pied de réacteur. Le système d'éclairage est assuré par un ruban de LED (78W, 3133 Lumens) recouvrant le réacteur (Figure V.26 a)). Le spectre d'émission de la LED a été mesuré par l'équipe de J. Lalevée à l'IS2M (Figure V.26 b)).

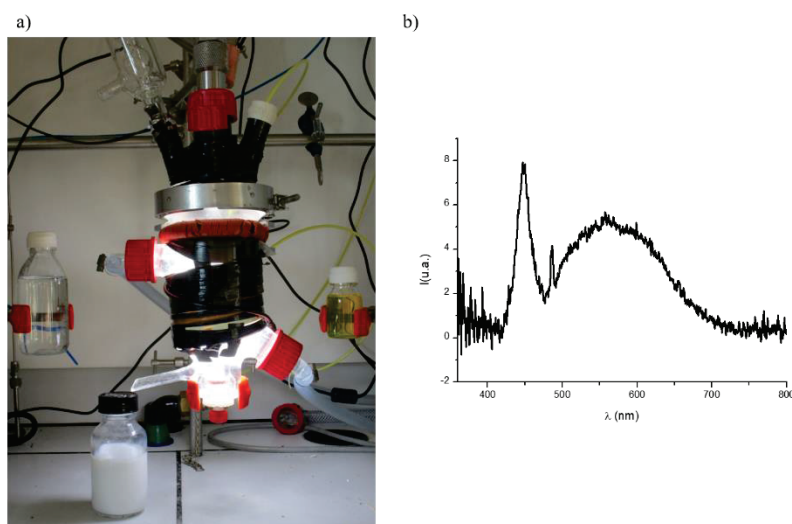


Figure V.26 a) Réacteur de photopolymérisation en émulsion utilisé, b) Spectre d'émission du ruban de LED autour du réacteur

V.2.c.iii.1 Mode opératoire pour la photopolymérisation avec le système complet

La phase continue est formée de la manière suivante. Le NHC-Borane **127** (0,111 g, 0,1 mmol), le disulfure **193** (0,176 g, 0,05 mmol), le Na_2CO_3 (0,107 g, 0,1 mmol) et le SDS sont dissous dans 100 mL d'eau ultra pure. La solution est agitée et dégazée sous azote pendant 45 min puis canulée dans le réacteur double enveloppe.

La phase dispersée est formée par la méthode suivante. L'acridine orange **192** (8,8 mg, 0,03 mmol) est dissous dans une fiole de monomère (25 mL). 1 mL de cette solution est alors dilué dans le monomère (quantité définie par le taux de solide visé lors de la polymérisation). La phase dispersée est alors dégazée pendant 5 min puis canulée dans le réacteur double enveloppe où la phase continue se trouve.

Ce milieu est mis sous agitation puis la source lumineuse est allumée, définissant le t_0 .

V.2.c.iii.2 Mode opératoire pour la photopolymérisation avec le système disulfure seul 193

La phase continue est formée de la manière suivante. Le disulfure **193** (0,176 g, 0,05 mmol), le Na_2CO_3 (0,107 g, 0,1 mmol) et le SDS sont dissous dans 100 mL d'eau ultra pure. La solution est agitée et dégazée sous azote pendant 45 min puis canulée dans le réacteur double enveloppe.

La phase dispersée contenant le monomère est dégazée pendant 5 min puis canulée dans le réacteur double enveloppe où la phase continue se trouve.

Ce milieu est mis sous agitation puis la source lumineuse est allumée, définissant le t_0 .

V.2.c.iv Formation de films

Quelques millilitres du latex choisi sont déposés sur une lame de verre. Ce fluide est alors aplati à l'aide d'un applicateur de film Erichsen (Mod.288). Il est alors séché sous atmosphère ambiante pour former le film d'épaisseur voulu (150 ou 300 μm).

V.2.d. Protocoles décrits dans le chapitre IV

V.2.d.i Procédure sur l'étude d'adsorption du disulfure 193 avec la surface des nanoparticules de CeO_2

Les échantillons permettant l'étude d'adsorption sont préparés de la manière suivante. Le disulfure (3,6 – 9,3 mg) est d'abord dissout dans de l'eau déionisé (6,13 – 30,56 g). Cette solution est alors passé au bain à ultrason pendant 5 minutes, puis est ajouté le dioxyde de cérium (4,13 – 20,67 g). Les solutions sont alors laissées sous agitation pendant 45 minutes. La taille de particules de chaque échantillon est alors mesurée par DDL. Chaque solution (5 mL) est alors passée à la centrifugeuse à 10000 tours min^{-1} pendant 15 minutes. Le surnageant est ensuite mis à l'étuve pour pouvoir déterminer le taux de solide de CeO_2 final pour chaque échantillon.

V.2.d.ii Procédure pour les photopolymérisations en émulsion Pickering décrites dans le chapitre IV

La phase continue est préparée de la manière suivante. Le disulfure **193** est ajouté à 100 mL d'eau ultra pure. Cette solution est alors mise au bac à ultrasons sous agitation pendant 5 min. Le sol de dioxyde de cérium est alors ajouté goutte-à-goutte à cette solution. La dispersion obtenue est ensuite dégazée sous agitation pendant 45 min ; elle est enfin canulée dans le réacteur double enveloppe.

La phase dispersée contenant le(s) monomère(s) est dégazée pendant 5 min puis canulée dans le réacteur double enveloppe où la phase continue se trouve. Ce milieu est alors mis sous agitation puis la source lumineuse est allumée, définissant le t_0 .

Références bibliographiques

- [1] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nat. Methods* **2012**, 9, 671–675.
- [2] <http://www.parrinst.com>
- [3] L.-A. Schaper, X. Wei, P. J. Altmann, K. Ofele, A. Pothig, M. Drees, J. Mink, E. Herdtweck, B. Bechlars, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7031–7044.
- [4] V. L.M. Sena, R. M. Srivastava, R. O. Silva, V. L.M. Lima, *Il Farmaco* **2003**, 58, 1283-1288.
- [5] H.-P. Malach, R. Bussas G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 7, 1384-1386.
- [6] S. Gardner, T. Kawamoto, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 9794-9797.
- [7] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3002–3005.
- [8] T. Taniguchi, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, 14, 4540–4543.

Résumé

Etude et synthèse de nouveaux NHC-Boranes pour leurs propriétés énergétiques et leurs rôles en tant que photoamorceur pour la photopolymérisation en émulsion.

Depuis la première synthèse de Carbène N-Hétérocycliques Boranes (NHC-Borane) stable en 1993, une vaste étude sur leurs structures, propriétés et réactivités a débuté dans le milieu des années 2000. Les domaines d'applications de ces composés comportant une paire de Lewis vont de la synthèse organique (agent réducteur, hydroboration de liaisons multiples) en passant par la chimie radicalaire (remplacement de l'hydruure de tributylétain) ou même en tant qu'amorceur ou co-amorceur de polymérisation.

L'objet de cette thèse a été d'étendre l'application des NHC-Boranes dans deux domaines précis. Le premier porte sur les propriétés hypergoliques amenées par leurs structures inédites. Le second est une étude complémentaire sur l'amorçage de réactions de photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible et une évolution du système pour l'obtention de particules hybrides.

Grâce à la connaissance des structures polyazotées, nous avons choisi de synthétiser de nouvelles cibles qui ont montré des propriétés énergétiques intéressantes pour l'usage potentiel de NHC-Boranes dans un domaine jusque-là peu représenté : la propulsion solide. L'étude a permis de mettre en évidence des différences de réactivités en lien direct avec le squelette du carbène pontant utilisé. De plus, un nouveau type de carbène-Borane pouvant être utilisé dans différents domaines (photopolymérisation, synthèse organique) a vu le jour.

Nous avons aussi amélioré la compréhension du système de photoamorçage déjà proposé en polymérisation en émulsion dans le visible. Des points clés sur la conception du réacteur ont aussi été élucidés. Nous avons aussi pu remplacer le tensioactif utilisé pour proposer la première photopolymérisation en émulsion Pickering. Il en résulte des latex stables, composés de particules hybrides et pouvant former des films potentiellement anti-UV.

Study and synthesis of new NHC-Boranes used as hypergolic fuels and as co-initiators for the emulsion photopolymerization

Back in 1993, the first N-Heterocyclic Carbene Borane (NHC-Borane) was synthesized, but the investigation on their structures, properties and reactivities had to wait 10 more years. Their fields of application range from organic chemistry (as reductants or hydroborations) passing through radical chemistry (as replacement of tributyltin hydride) to initiators or co-initiators of photopolymerization.

The aim of this PhD was to expand the scope of NHC-Boranes applications mainly in two different fields. The first one is looking forward new hypergolic fuels for spatial propulsion. The other one aspires to elucidate better some mechanistic issues for the visible light emulsion photopolymerization and to develop photoinitiators to access hybrid nanoparticles.

Thanks to our knowledge of polynitrogen systems, we could design and synthesize new NHC-Boranes. Those have showed to be relevant as new hypergolic fuels for propulsion owing to their energetic properties. We highlight the link between the carbene structure of these structures and their reactivity. Plus, we managed to synthesize a new kind of NHC-Borane which might be used in different fields (photopolymerization, organic synthesis).

We also deepened our understanding of the visible-light induced emulsion photopolymerization. We finally replace the surfactant used in the emulsion photopolymerization by an inorganic sol to introduce the first Pickering emulsion photopolymerization. Stable latexes of hybrid particles have been generated which can be used as sunscreen films.